UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

MARIA APARECIDA ROCHA

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA NA SÍNTESE DO ESPINÉLIO $Fe_{1+x}Al_{2-x}O_4$

Este exemplar compreende a redação final da Dissertação de Mestrado defendida pela aluna Maria Aparecida Rocha.

Maringá, 05 de maio de 2003.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior – presidente

Prof. Dr. Valderes Drago

Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Maringá-PR., Maio de 2003.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Maria Aparecida Rocha

Caracterização Estrutural e Magnética na Síntese do Espinélio $Fe_{1+X}Al_{2-X}O_4$

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

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior

Maringá – PR, abril/2003

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Maria Aparecida Rocha

Caracterização Estrutural e Magnética na Síntese do Espinélio $Fe_{1+X}Al_{2-X}O_4$

Maringá – PR, abril/2003

Abstract

Ceramic compounds of the type $Fe_{1+x}Al_{2-x}O_4$ were synthesized by arc-melting and high-energy ball-milling, in the nominal concentration range of $0 \leq x \leq 2.0$. The as-melted and as-milled samples were annealed for 24h in inert atmosphere, in temperatures of 1000^0C and 500^0C. All the samples were characterized by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. For the as-melted samples, the results revealed the formation of spinel and wustite phases, in proportions which depend on x. Thermal annealings show modest effect on recrystallization, with exception to the case of $x = 2.0$, when the sample annealed at 1000^0C is completely transformed in wustite. With respect to mechanically synthesized samples, it was observed that milling for 24h is able to induce only a partial transformation of the precursors in a spinel phase, independently of the sample nominal concentration. However, for $x \geq 1.0$, the annealing at 1000^0C produces effective single phase samples with the spinel structure.

Resumo

Compostos cerâmicos do tipo $Fe_{1+X}Al_{2-X}O_4$ foram preparados por fusão em forno a arco e por mecanosíntese em moinho de bolas de alta energia, no intervalo de composições nominais de $0 \leq x \leq 2.0$. As amostras como-fundidas e aquelas sintetizadas mecanicamente foram tratadas termicamente por 24h em atmosfera inerte, nas temperaturas de 1.000^0C e 500^0C. Pré-tratados e tratados, os compostos foram caracterizados por difratometria de raios-X e espectroscopia Mössbauer. Os resultados revelam que as amostras fundidas no forno a arco apresentam a formação de espinélio e wustita, em proporções que dependem de x. Nestas amostras, os tratamentos térmicos provocam efeito pouco significativo em termos de recristalização, à exceção do caso em que $x = 2.0$, quando o composto tratado a 1000^0C, converte-se integralmente em wustita. Quanto às amostras produzidas mecanicamente, verifica-se que a moagem transforma em espinélio, para qualquer das concentrações nominais, apenas parte da pré-mistura dos precursores. Entretanto, para $x \geq 1.0$, o tratamento térmico a 1000^0C produz amostras efetivamente monofásicas e com a estrutura do espinélio.

A toda minha família, em especial à minha mãe e ao meu filho.

Não tema crescer lentamente;

Tema apenas em ficar parado.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por estar sempre presente dando coragem para não desistir nos momentos de dificuldades;

Ao Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior pela paciência, dedicação e transmissão de conhecimento durante toda esta jornada, em que orientou e principalmente incentivou para a conclusão deste trabalho;

A toda minha família, em especial a minhas tias Nena e Maria, meu tio Ademar, minha avó Armelinda, minhas primas Mychele e Marli, meu padrasto Marcolino que é como um pai e a Cláudio;

Aos meus colegas de laboratório Luiz, Célia, Shallimar, Enio, Nivaldo, Amaury, Arquimedes pela colaboração, onde, nunca souberam dizer não ao pedido de ajuda;

Aos colegas da graduação Oscar, Newller, Alcir, Vladimir, Carlos, Evaristo, enfim a todos;

À minha grande amiga Ana Luíza, pelo companheirismo e apoio;

à minha mãe Elsa, sem a qual não teria chegado até aqui, pois foi, sempre, a pessoa que me incentivou e esteve presente em todos os momentos;

Ao meu filho Gustavo que mesmo pequeno, soube ter paciência quando estive ausente e sempre teve uma palavra de carinho para que me sentisse melhor;

Ao meu pai Milton e meu avó José que, infelizmente, não estão mais ao nosso lado;

A todos que me ajudaram e foram grandes amigos quando estive em Porto Alegre, em especial a Airton, Volmir, Eder, Jules, Lucas, Prof. João Batista, Prof. Marcos Vasconcellos, Ângelo, Otelo e todos as outras pessoas que colaboraram e me receberam bem;

Aos professores José Carlos, Medina, Luiz Evangelista e todos os outros que contribuíram para o meu aprendizado;

Enfim, meus agradecimentos a todos que contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho;

Conteúdo

1 Introdução 1

2 Revisão Bibliográfica – Elementos para uma Leitura fundamentada 5

2.1 Os Espinélios 5

2.2 Ferritas 7

2.3 Hercinita 9

2.4 Magnetita 11

2.5 Wustita 13

2.6 Diagrama de Fase FeO-Fe_2O_3 16

2.7 Um Estudo do Sistema $Fe_{3-X}Al_XO_4$ 18

2.8 A Síntese Mecânica em Moinho de Bolas de Alta-Energia 19

2.9 Síntese Mecânica e Processamento de Espinélios 20

3 O Efeito Mössbauer 22

3.1 A Absorção Ressonante 22

3.1.2 A Largura Natural de Linha 23

3.1.3 A Energia de Recuo 24

3.1.4 O Fator f 26

3.2 A Interação Hiperfinas 28

3.2.1 A Interação Hiperfina Elétrica 30
3.2.2 O Deslocamento Isomérico 32
3.2.3 O Desdobramento Quadrupolar 35
3.2.4 A Interação Magnética Hiperfina 40
3.2.5 Interação Magnética e Desdobramento Quadrupolar Combinados 43

4 Descrição Experimental 45

4.1 Introdução 59
4.2 Preparação das Amostras 45
4.2.1 Fusão a Arco 45
4.2.2 Síntese Mecânica 47
4.3 Técnicas de Análise 48

5 Resultados 51

5.1 Introdução 51
5.2 Difratometria de raios-X 51
5.3 A Espectroscopia Mössbauer 72

6 Análise e Discussão dos Resultados 90

7 Conclusão 102

8 Referências 104

Capítulo 1

Introdução e Justificativa do Trabalho

A pesquisa na área de materiais voltados para aplicações tecnológicas, invariavelmente, reúne a investigação sobre as propriedades de interesse de um determinado material com o método de fabricação em si deste material. Este é, seguramente, o caso representado por ligas ou compostos produzidos por síntese mecânica em moinho de bolas de alta energia (*high-energy ball-milling*).

Por tratar-se de um processo capaz de produzir materiais metaestáveis, metálicos ou cerâmicos, amorfos ou nanoestruturados e, ainda, em quantidades grandes o suficiente para atrair a atenção da indústria de transformação, a mecanosíntese (*mechanical alloying*) e os produtos por ela gerados constituem atualmente um foco de intensa investigação experimental.

Neste processo de síntese (a ser descrito com mais detalhe à frente), pós precursores (i.e., os reagentes) são pré-misturados em proporções estequiométricas e, a seguir, moídos em atmosfera inerte ou reativa, objetivando-se produzir um composto ou liga, factível ou não por outro método de síntese. Na seqüência, é usual caracterizar o material produzido, estruturalmente e magneticamente. A outra possibilidade explorada é, partindo de um composto, normalmente de equilíbrio, preparado por métodos "convencionais" e bem cristalizado, submetê-lo à moagem com a finalidade de reduzir o tamanho de partícula. Correlacionar as propriedades do produto obtido com as condições da síntese mecânica, também integra o ritual da metodologia neste tipo de estudo.

No presente, já é bastante grande o número de sistemas estudados quanto à síntese e às propriedades físicas e químicas correlatas. A referência 1 apresenta uma excelente revisão sobre o tema e oferece um ótimo levantamento dos sistemas investigados. No tocante à preparação propriamente dita, de um composto ou liga, podemos classificar simplificadamente os sistemas já abordados em três grupos: (i) metal-metal, (ii) metal-cerâmica ou (iii) mistura de óxidos. Evidentemente, nem sempre o objetivo é máximar a homogeneidade química ou produzir um

composto perfeitamente monofásico. Eventualmente, deseja-se a produção de compósitos, com (nano)precipitados de um material em matriz de outro.

Entre outros materiais de importância tecnológica, espinélios ou, em particular, ferritas têm sido preparados ou processados através de rotinas que envolvem moagem mecânica ou mecanosíntese [2]. Ferritas são extensivamente empregadas em aplicações eletromagnéticas de alta-frequência ou, mesmo, como material magnético permanente [3,6]. Posto que, invariavelmente, o método de síntese de um material é determinante para as propriedades elétricas e magnéticas, as ferritas produzidas mecanicamente trazem potencialmente novas características a serem exploradas. A moagem pode, por exemplo, alterar o grau de inversão [ver definição na seção 2] ou deslocar temperaturas de transição magnética (i.e., temperaturas de Néel, Curie ou Morin) [4,5], quando comparado com os compostos *bulk* preparados por métodos cerâmicos tradicionais. Além disto, propriedades como magnetização de saturação e coercividade em materiais magnéticos permanentes podem também ser modificadas quando o composto tem o tamanho de partícula reduzido à escala nanométrica, o que é ordinariamente obtido por moagem de alta energia.

Processos como os acima apontados, especificamente de preparação de compósitos por moagem em moinho de bolas de alta energia, têm merecido nos últimos anos grande dedicação por parte da área de Materiais do DFI/UEM. Já existem trabalhos submetidos e aceitos para publicação em revistas internacionais [7-8], uma dissertação concluída além do presente trabalho [9] e outros quatro trabalhos de pós-graduação em andamento (dois mestrados e dois doutorados), vinculados à PG em Física do DFI/UEM, e contando com colaboração do grupo de Espectroscopia Mössbauer do IF-UFRGS, através do PROCAD (CAPES). O grupo local tem trabalhado, essencialmente, com compósitos onde ferro ou hematita são incorporados por moagem em diferentes sesquióxidos como, por exemplo, alumina, cromia, európia e gadolínia. Em alguns casos, amostras nominalmente idênticas têm sido preparadas também por fusão em forno a arco, visando produzir um padrão de comparação obtido por outro método de síntese.

Como forma de ampliar a abrangência dos estudos do grupo, decidiu-se pela abertura de uma nova frente de investigação que é a preparação e caracterização de espinélios de ferro. Interessa-nos investigar o processo de preparação em si, isto é, identificar os parâmetros de moagem determinantes no processo de síntese de compostos com a estrutura de espinélio e, mais importante, estudar extensivamente as propriedades do material produzido.

Neste sentido, no presente trabalho através da mistura dos pós precursores da hematita, alumina e ferro (bcc), preparamos e caracterizamos estrutural e magneticamente espinélios do tipo $Fe_{1+X}Al_{2-X}O_4$, produzidos por (i) fusão em forno a arco e por (ii) síntese mecânica. Trata-se, assim, de um estudo extensivo cuja meta inicial é preparar, pelos dois métodos, compostos monofásicos e caracterizá-los de modo a identificar a(s) fase (s) reagida (s), na fusão e na moagem, para várias concentrações nominais do sistema.

A escolha deste particular sistema como objeto de estudo justifica-se pelos seguintes fatores: (i) envolve, nos limites de concentração, dois compostos extremamente importantes para a tecnologia cerâmica e para o estudo de compósitos, pelas propriedades elétricas, magnéticas e de transporte (i. e., a hercinita - $FeAl_2O_4$ - e a magnetita - Fe_3O_4); (ii) o sistema transita magneticamente quando vai de x = 0 até x = 2. Isto é um fato conhecido pois a hercinita é paramagnética e a magnetita é ferrimagnética. Assim sendo, é possível acompanhar a transição magnética através de técnicas apropriadas de caracterização e obter informações importantes sobre o magnetismo do sistema espinélio; (iii) ambos os compostos dos extremos de concentração têm sido caracterizados pelo grupo de Materiais em amostras produzidas por outros métodos e sendo, portanto bem conhecidos;o sistema possui reportado um modelo de distribuição catiônica, o que agrega à investigação um proveitoso conhecimento prévio [10]; (iv) o sistema contém uma sonda nuclear extremamente adequada à identificação e caracterização de fases pela espectroscopia Mössbauer no Fe^{57}, técnica esta disponível localmente.

Por tratar-se do primeiro trabalho conduzido por nosso grupo de pesquisa em sistemas do tipo espinélio, um número bastante grande de amostras foi inicialmente caracterizado, com a intenção de formar um quadro exploratório que nos permitisse identificar as variáveis que influenciam a formação de fase(s) através dos processos empregados. Veremos, adiante, que várias fases, precursoras ou reagidas, foram identificadas nos compostos pós-preparação. Por este motivo, no capítulo 2 incluímos informações que julgamos ser importantes na compreensão do presente trabalho: (a) descrevemos cristalograficamente e em relação a propriedades hiperfinas, as fases que eventualmente foram examinadas na presente investigação. Ou seja, apresentamos os parâmetros cristalográficos e de espectroscopia Mössbauer de óxidos de ferro e de ferro-alumínio, reportados previamente na literatura, e que podem constituir comparações valiosas na análise de nossos resultados; (b) comentamos sucintamente um trabalho, possivelmente único, de investigação conduzida por outros autores no sistema $Fe_{1+X}Al_{2-X}O_4$; (c) apresentamos o diagrama

de fases de equilíbrio do sistema FeO-Fe_2O_3, o qual servirá de referência para uma análise termodinâmica na reação do espinélio de ferro-alumínio aqui estudado; e, (d) resumimos algumas informações e particularidades sobre moinhos de bolas e moagem de alta energia.

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

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

Os resultados obtidos nos compósitos $Fe_{1+X}Al_{2-X}O4$ são apresentados no capítulo 5, particularizados por técnica de análise.

No capítulo 6, conduzimos uma discussão dos resultados obtidos pelas técnicas de análise, para todas amostras preparadas pelos (2) diferentes processos de síntese.

Finalmente, as principais conclusões do presente trabalho são arroladas no capítulo 7, juntamente com as perspectivas futuras de investigação.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica – Elementos para uma Leitura Fundamentada.

Como apontado na Introdução, neste capítulo aportaremos, com base na literatura, uma sucinta descrição estrutural e magnética das fases que eventualmente foram formadas nas amostras preparadas. Começaremos traçando um perfil das propriedades dos espinélios e, a seguir, abordaremos os casos particulares das ferritas, da hercinita e da magnetita. Embora não sendo um espinélio, a wustita também será abordada pois foi, repetidamente, identificada nos compostos estudados no presente trabalho. Além disto, tópicos como a síntese e processamento mecânico, em geral e aplicados à preparação de espinélios, também serão tratados.

2.1 Os Espinélios

Compostos do tipo espinélio possuem formula estrutural do tipo AB_2O_4 e são de grande importância na tecnologia cerâmica. O protótipo desta estrutura é o espinélio mineral $MgAl_2O_4$ (Figura 2.1), que é típico de uma extensa gama de compostos, nos quais o magnésio pode ser substituído por outros íons bivalentes de tamanho aproximadamente igual, tais como Fe^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} e Mn^{2+}. Pode haver, também, uma extensa substituição isomórfica do alumínio por íons trivalentes de tamanho comparável como Fe^{3+}, Cr^{3+} e, eventualmente, Mn^{3+} [11].

O espinélio apresenta uma estrutura cúbica de faces centradas, com oito fórmulas por célula unitária, e os íons O^{2-} limitando sua proximidade uns dos outros, de tal forma que há espaços nos interstícios para os cátions. Entre os 32 oxigênios por célula unitária, há dois tipos de interstícios: 64 pequenos, com 4 oxigênios igualmente adjacentes (i.e, sítios tetraedrais), e 32 posições octaedrais ligeiramente maiores, cada uma com seis íons oxigênio (i.e., sítios octaedrais) ao redor, como representado na Figura 2.2. Os cátions estão localizados nas posições intersticiais existentes, mas restam posições vazias, pois a estrutura do espinélio ($R_8^{2+} R_{16}^{3+} O_{32}$) pode ter

somente 24 cátions por célula unitária [11]. Além disto, os cátions não estão localizados aleatoriamente entre todas as 96 posições possíveis. Existem, na verdade, duas situações específicas para ocupação dos cátions, com algumas gradações intermediárias.

Em um espinélio "normal", todos os íons R^{2+} estão nas posições tetraédricas e todos os íons R^{3+} estão nas posições octaédricas. Em um espinélio "invertido", todos os R^{2+} estão nas posições octaédricas e os íons R^{3+} estão distribuídos, igualmente, entre os 2 tipos de posições[11 ,12].

A forma como os cátions se distribuem nos sítios intersticiais é determinante para as propriedades magnéticas do espinélio.

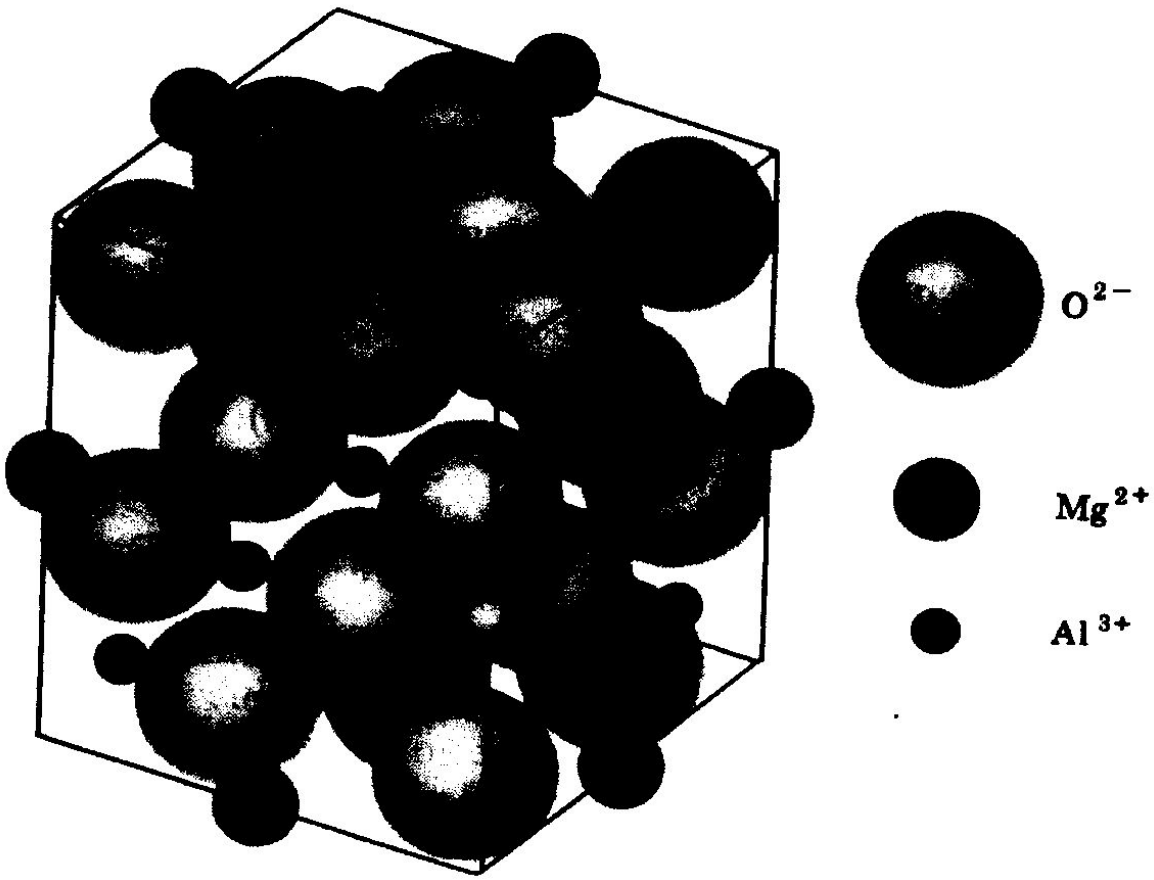


Figura 2.1 Estrutura cristalina do espinélio $MgAl_2O_4$; os íons Mg^{2+} ocupam sítios tetraédricos, cada um dos quais é circundado por quatro íons de oxigênio; os Al^{3+} ocupam sítios octaédricos cada um dos quais circundado por seis íons de oxigênio. Este agrupamento se refere a um espinélio normal ; [12].

2.2 Ferritas

A fórmula usual das ferritas é $MOFe_2O_3$, onde M é um cátion divalente, normalmente o Zn, Cd, Fe, Ni, Cu, Co ou Mg e a estrutura cristalina das mesmas é do tipo **espinélio** indicada na Figura 2.1. No entanto, se a ferrita como acima representada é um espinélio, o termo, é mais usado para denotar o α-Fe, isto é, soluções sólidas de ferro bcc. O valor desta distinção torna-se significativo quando, como resultado da livre utilização do termo, as granadas e outros materiais cerâmicos não-espinélios são incluídos entre as ferritas [6, 11].

Do ponto de vista do magnetismo, as ferritas apresentam propriedades que variam em função de M e do processo de preparação do composto. Mudanças devido a cátions diferentes podem, por exemplo, ser ilustradas pelos compostos $ZnFe_2O_4$ e $NiFe_2O_4$. Na ferrita de zinco, o oxigênio diamagnético e os íons zinco são essencialmente diluentes dos íons Fe^{3+} . Embora os íons de ferro sejam magnéticos, eles estão tão separados que não podem interagir espontaneamente, de modo a apresentar características ferromagnéticas. Assim, cada um age independentemente e somente uma fase paramagnética é observada.(Figura 2.3a).

Na estrutura de espinélio invertido $NiFe_2O_4$, os campos magnéticos dos átomos isolados interagem nas posições tetraédricas e octaédricas, favorecendo uma orientação oposta. Embora haja um cancelamento parcial, há um momento magnético resultante e portanto, a ocorrência de ferromagnetismo (Figura 2.3 (b)).

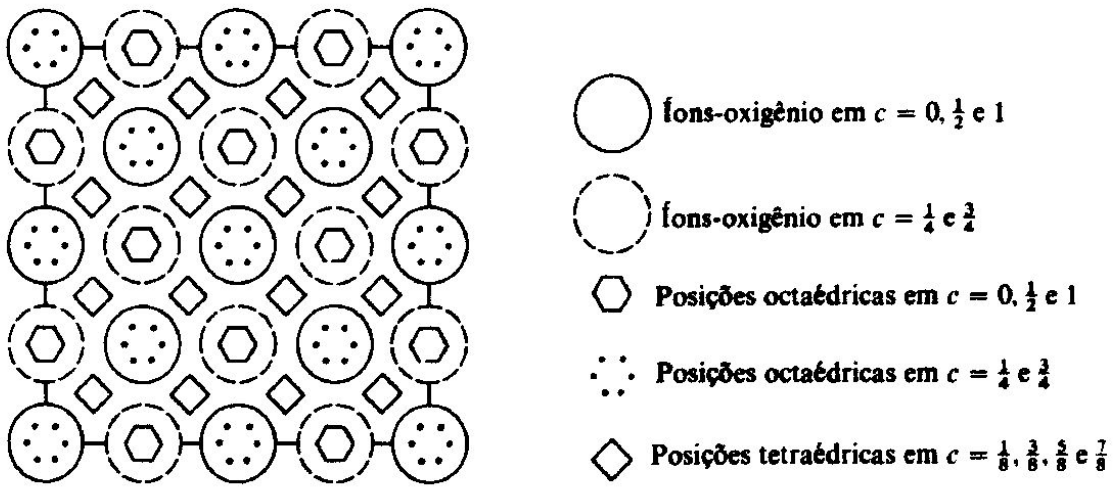


Figura 2.2 – Representação bidimensional do espinélio, onde somente metade das posições octaédricas e 1/8 das tetraédricas são ocupadas [11].

Em mais uma questão de denominação historicamente determinada, é interessante apresentar que o termo "ferrimagnético", inicialmente, foi usado para descrever a ordem magnética do tipo existente em ferritas. Por extensão, o termo acabou por se aplicar a quase todos os compostos para os quais alguns íons apresentam momentos desbalançado e antiparalelos entre si. Muitos materiais ferrimagnéticos, em particular as cerâmicas, são condutores pobres de corrente elétrica, uma qualidade que pode ser aproveitada nas aplicações em certos dispositivos.

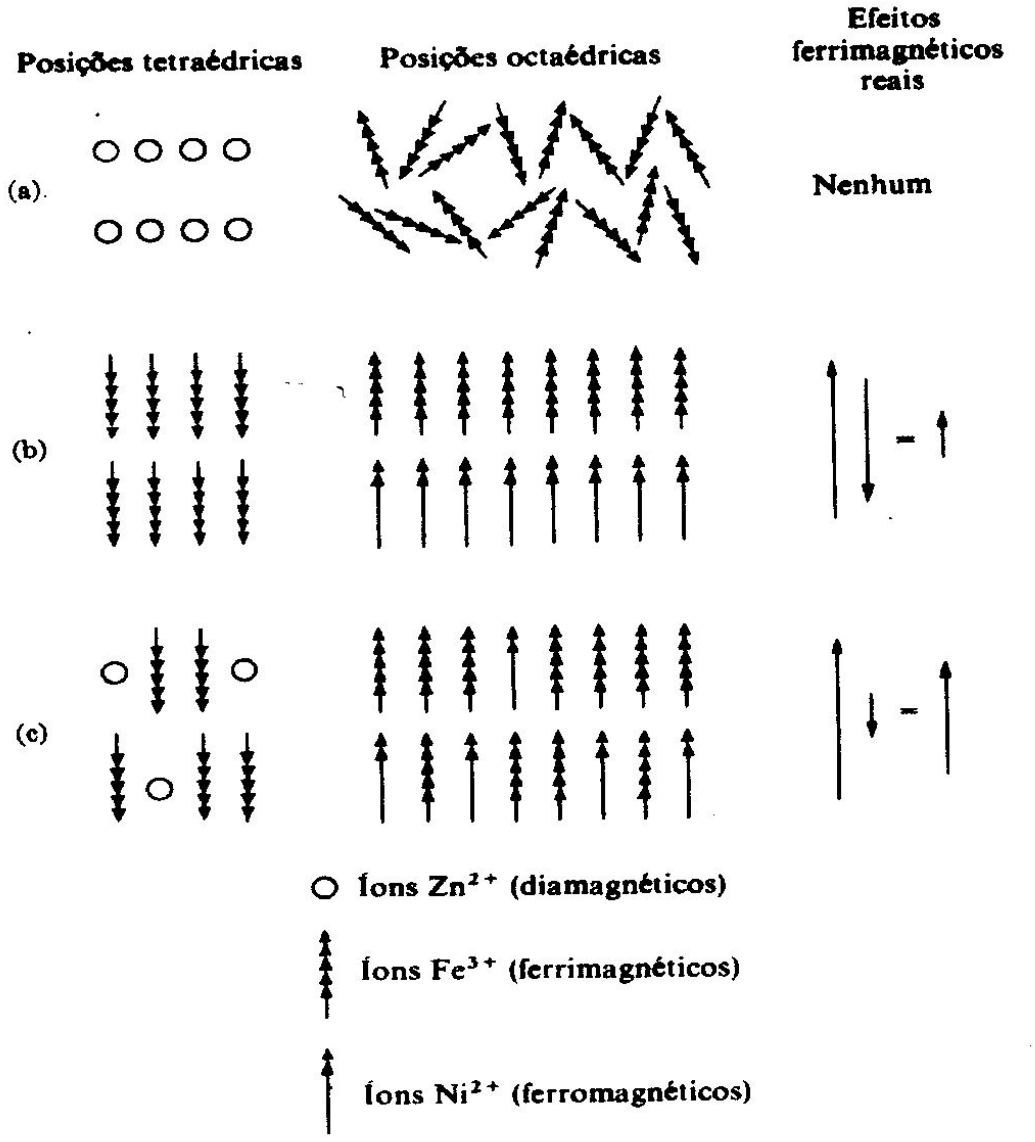


Figura 2.3 Esquema dos magnetos cerâmicos: (a) espinélio de zinco, $ZnFe_2O_4$, normal, com comportamento paramagnético. (b) espinélio de níquel, $NiFe_2O_4$, invertido, com comportamento ferrimagnético. (c) espinélio misto $(Zn, Ni)Fe_2O_4$, com comportamento mais fortemente ferromagnético do que aquele do $NiFe_2O_4$ [11]

2.3 Hercinita ($FeAl_2O_4$)

A hercinita é um espinélio bastante conhecido e estudado [13, 14,15]. No estado idealmente "normal", teria apenas íons Fe^{+2} nos sítios A (octaedral) e íons Al^{+3} nos sítios B (tetaedral). Porém, uma pequena diferença entre as energias dos sítios causa uma inversão parcial na distribuição dos cátions, representada por $Fe_{1-x}Al_x(Fe_xAl_{2-x})O_4$, onde x representa o grau de inversão e pode ter valores entre 0 (estado "normal") e 1 (estado "inverso"). A inversão origina uma variedade de vizinhanças para o ferro em ambos os sítios [8].

As caracterizações por espectroscopia Mössbauer têm produzido diferentes resultados e interpretações para amostras de hercinita normalmente preparadas por diferentes processos [9]. A seguir apresentaremos alguns resultados reportados da literatura com valores de desdobramento quadrupolares (QS) e deslocamento isomérico (IS) que são parâmetros importantes de identificação obtidos nas medidas de espectroscopia Mössbauer. Para melhor compreensão desses parâmetros ver Capítulo 3.

Mizoguchi[14] preparou amostras de $FeAl_2O_4$ por combustão numa atmosfera com mistura de H_2 e CO_2 e observou, na temperatura de 20°C, um singleto com deslocamento isomérico IS = 1.08mm/s. O autor atribuiu este sítio aos íons de ferro no estado divalente de carga e que ocupam somente o sítio A explicando, assim, a inexistência de um desdobramento quadrupolar .

Rossiter [16] preparou o espinélio calcinando uma mistura de Al_2O_3 – Fe_2O_3 em atmosfera de CO-CO_2 obtendo, com a caracterização em temperatura ambiente, um dubleto assimétrico com IS=1.18 mm/s e QS=1.60 mm/s. Observou, também, uma grande variação no QS quando reduzida a temperatura a 77K, onde encontrou valores de IS=1.38 mm/s e QS=2.81 mm/s.

O resultados obtidos por Yagnik e Mathur [17], mostram duas componentes à temperatura ambiente com IS=0.87 mm/s , QS=1.39 mm/s e IS=1.29 mm/s e QS=2.76 mm/s, as quais foram atribuídos, respectivamente, aos íons de Fe^{2+} nos sítios A e B. Por comparação das áreas subespectrais, os autores determinaram o grau de inversão no espinélio, apontando que diferenças neste grau podem ocorrer, dependendo do método de preparação da hercinita.

Larsson et al. [15] prepararam $FeAl_2O_4$ e obtiveram quatro subespectros característicos da ocupação de íons Fe^{2+}, para uma série de amostras submetidas a diferentes condições de

tratamento. A Figura 2.4 mostra os espectros Mössbauer dos resultados obtidos por estes autores. Os dois dubletos com desdobramentos quadrupolares maiores (QS =2.87 – 2.96 mm/s e QS= 2.18 –2.50 mm/s) foram atribuídos a íons ferrosos nos sítios tetraedrais. Já os dois dubletos menores (QS= 1.21 – 1.48 mm/s e QS= 1.59 – 1.96 mm/s), foram atribuídos a íons ferrosos nos sítios octaedrais. Como apontado pelos autores, até mais de quatro dubletos poderiam ser esperados no caso de uma amostra "desordenada", quando a variedade de configurações na vizinhança do ferro é alta.

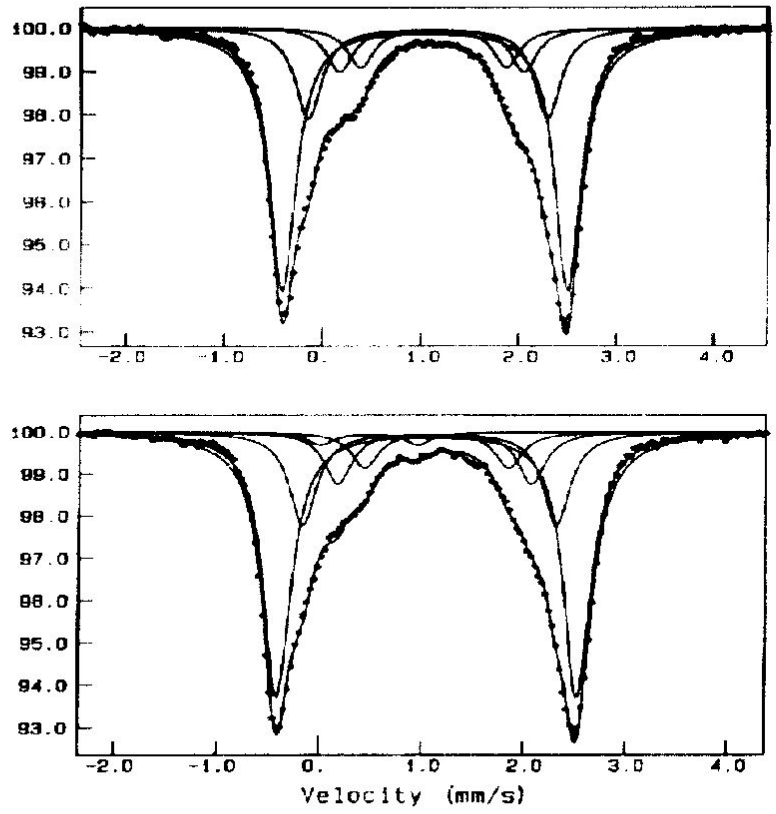


Figura 2.4 Espectro Mössbauer do $FeAl_2O_4$ medido a 77K [15]

Paesano Jr et al. [8] obtiveram o espinélio $FeAl_2O_4$ através do processo de fusão em forno a arco, misturando pós de alumina, hematita e ferro. Os autores utilizaram uma distribuição de desdobramento quadrupolares, para o ajuste da hercinita, o que justificaram pela presença de íons Fe^{2+} em muitas vizinhanças diferentes. Obtiveram, também, um singleto que atribuíram a ferro (bcc) nanoprecipitado.

2.4 Magnetita (Fe_3O_4)

A magnetita é uma ferrita tendo, portanto, uma estrutura do tipo espinélio e sendo ferrimagnética à temperatura ambiente [18]. Em torno de 550°C (Temperatura de Curie) ela transita da ordem magnética para a paramagnética. A magnetita pode ser representada como $Fe^{3+}\downarrow(Fe^{3+}\uparrow\ Fe^{2+}\uparrow)O_4$, explicitando a existência de dois sítios, um tetraedral (sítio A), que é populado por íons Fe^{3+}, e outro octaedral (sítio B), populado por íons Fe^{3+} e Fe^{2+}. Nos sítios octaedrais, os elétrons fazem rápidas trocas entre os íons Fe^{3+} e Fe^{2+} e este deslocamento é responsável pela alta condutividade da magnetita.[19,21]. Este processo de saltos dos elétrons (*hoping*) foi objeto de várias investigações, utilizando-se a espectroscopia Mössbauer [19, 20].

Apesar do caráter iônico, a magnetita é um bom condutor elétrico, especificamente acima da temperatura de 120K, conhecida como temperatura de Verwey. Abaixo desta temperatura, ocorre um rearranjo ordenado dos íons Fe^{3+} e Fe^{2+} no sítio B, em função de uma distorção na estrutura do cristal, de simetria cúbica para ortorrômbica (o que inibi o deslocamento dos elétrons). Isto foi primeiramente verificado por Verwey, o qual percebeu a existência de uma mudança drástica na condutividade e sugeriu que esta mudança está associada com a distorção da simetria cristalina.

Sendo a magnetita um dos compostos mais estudados da literatura, são inúmeros os resultados de caracterização deste óxido. Entre os que caracterizam a magnetita por espectroscopia Mössbauer, comentamos os que seguem:

G. Dehe et al. [10] prepararam Fe_3O_4 por técnica de precipitação, encontrando valores de 494 kOe e 462 kOe para os campos hiperfinos dos sítios A e B, respectivamente.

L. Haggstrom et al. [21] estudaram amostras de magnetita policristalinas extraídas de minas de ferro em temperaturas acima da transição de Verwey. Observaram dois sextetos, atribuídos aos sítios A e B, com um certo alargamento nas linhas do sítio B em relação ao sítio A. Concluíram que este alargamento é causado pela presença de duas componentes não resolvidas, que surgem da diferença magnética dipolar e da interação elétrica quadrupolar nos íons de ferro do sítio B. Obtiveram, na temperatura 310 K, valores de 489 kOe para o sítio A, 457 kOe e 446 kOe para o sítio B. Os resultados que obtiveram da análise de espectroscopia Mössbauer para diferentes temperaturas são mostrados na Figura 2.5.

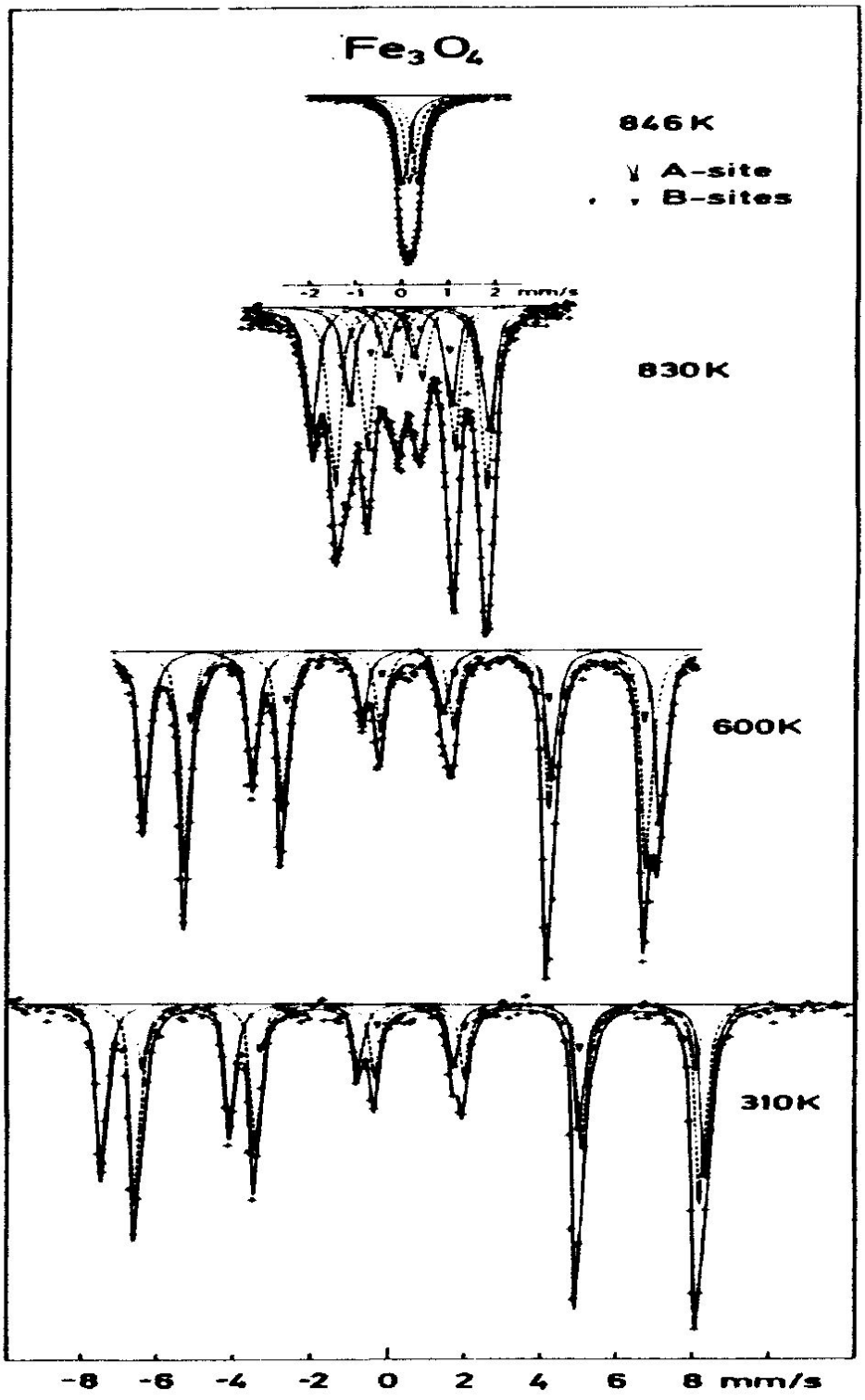


Figura 2.5 Espectros Mössbauer da magnetita obtidos em diferentes temperaturas [21]

R. Bauminger et al. [22] em suas investigações confirmaram o processo de pulo entre os elétrons, encontrando em temperatura ambiente campos de 491kOe e 453kOe, correspondentes a íons Fe^{3+} do sítio A e íons (Fe^{3+} + Fe^{2+}) do sítio B, respectivamente.

2.5 Wustita ($Fe_{1-x}O$)

A wustita, representada pela fórmula não-estequiometrica $Fe_{1-x}O$, tem estrutura cúbica do tipo NaCl (Figura 2.6) e é estável entre os limites de composição de $Fe_{0.95}O$ até aproximadamente $Fe_{0.89}O$ [19]. Por apresentar uma estrutura "defeituosa" (i.e., com vacâncias catiônicas), o equilíbrio das cargas é mantido através de uma certa quantidade de ferro trivalente (Figura 2.7). Para o balanço da eletroneutralidade, a cada posição vazia de cátion precisam existir dois íons Fe^{3+} distribuídos na rede [19].

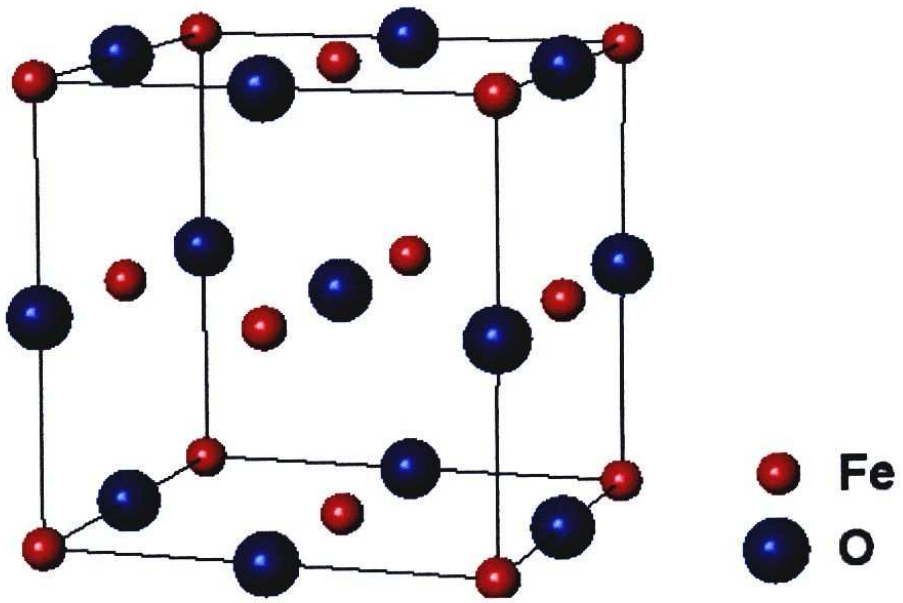


Figura 2. 6 Estrutura da wustita [26]

A fase $Fe_{1-x}O$ não é estável em temperatura ambiente, mas pode ser obtida em condição metaestável por um rápido resfriamento, a partir da região de equilíbrio até a temperatura ambiente[19].

Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{3+}
O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}	□	O^{2-}
Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{3+}	O^{2-}	Fe^{2+}
O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}
Fe^{3+}	O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{2+}
O^{2-}	□	O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}
Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{3+}	O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{2+}

Figura 2.7 Representação bidimensional da estruturas defeituosa da wustita. A relação ferro-oxigênio varia com a pressão de oxigênio no momento da cristalização da fase, o que determina o numero de vacâncias atiônicas [12].

Do ponto de vista do magnetismo, a wustita apresenta uma transição de fase - paramagnética $\Rightarrow$ antiferromagnética, em temperaturas abaixo de $T_N \sim 210K$. A temperatura exata desta transição depende da composição específica da fase, ou seja, depende do valor de x em $Fe_{1-x}O$ [26]. 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 apropriada proporção de ions Fe^{3+} para alcançar a eletroneutralidade, a espectroscopia Mössbauer reflete o arranjo do tipo $Fe^{2+}_{1-3x} Fe^{3+}_{2x} \square_x O_4$ com que a wustita pode ser representada [19]. Por isto, em geral, os espectros Mössbauer mostram um aparente desdobramento quadrupolar Fe^{2+}, com uma assimetria devido ao Fe^{3+} [19, 23]. Embora a simetria da rede seja cristalograficamente cúbica, as simetrias dos sítios são menores que a cúbica devido às vacâncias e aos cátions férricos, daí gerando um gradiente de campo elétrico na região nuclear.

D. J. Elias e J. W. Linnet [24] 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 iguais a IS = 0.76mm/s e QS = 0.73 mm/s ,para o sítio I, e IS = 0.88mm/s e QS = 0.50 mm/s, para o sítio II . Os cátions dos sítios II, que são os

sítios octaedrais, evidenciam troca de elétron entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+}, segundo os autores. Os cátions do sítio I, são considerados íons Fe^{3+} no sítios tetraedrais, que trocaram de posição com os íons Fe^{2+} dos sítios octaedrais.

D. P. Johnson [25], por outro lado, descreve dois desdobramentos quadrupolares provenientes dos íons Fe^{2+} e também um singleto proveniente dos íons Fe^{3+}. Os resultados foram baseados em dados obtidos em temperaturas entre 203K e 297K para $0.905<x<0.935$ [24]. Os parâmetros determinados para o sítio I são: IS = 0.91mm/s e QS = 0.46 mm/s, e para o sítio II : IS = 0.86mm/s e QS= 0.78 mm/s .

C. A . McCammon [26] preparou Fe_xO ($x>0.95$) por um sistema de alta-pressão, com objetivo de estudar a variação na temperatura de Néel. Encontrou, de fato, que a temperatura de Néel depende da concentração de ferro, ou seja, depende de x. Os espectros Mössbauer obtidos pelo autor para $Fe_{0.978}O$, em função da temperatura, estão apresentados na Figura 2.8.

Verificamos, assim, que existem diferentes resultados e interpretações com relação aos espectros da wustita.

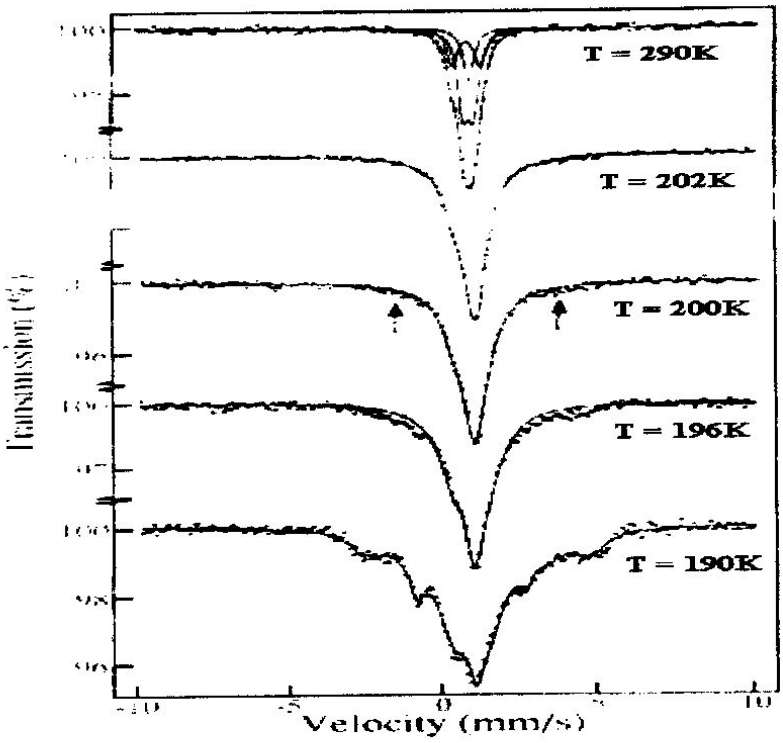


Figura 2.8 Espectros Mössbauer de $Fe_{0.978}O$, obtidos em diferentes temperatura [26]

2.6 Diagrama de fase FeO-Fe_2O_3

Como apontado na Introdução, o diagrama de fases de equilíbrio do sistema FeO-Fe_2O_3 é apresentado (Figura 2.9), pois ajuda a compreender alguns dos resultados obtidos no presente trabalho, embora não contenha o alumínio em nenhum ponto do eixo de concentração. Pode-se observar no diagrama que, um deslocamento para a direita no eixo x significa uma maior oxidação do ferro. De acordo com o diagrama, vai-se estequiométricamente de FeO até $FeO_{1.5}$, ou, dizendo de outra forma, desde a wustita (FeO) até a hematita (Fe_2O_3). Percebe-se, no diagrama, a presença dos três óxidos de ferro, wustita, hematita e magnetita, em suas regiões de equilíbrio, além da possível presença do ferro puro junto com a magnetita, numa região-bifásica à esquerda do eixo x, para temperaturas $T < 580^0C$. Segmentos de reta isobáricos mostram a pressão parcial de oxigênio necessária a cada condição particular de equilíbrio termo-químico. Constata-se, ainda, como a wustita é um composto estável apenas para temperaturas $T > 580^0C$ e como o intervalo concentracional para estabilidade desta fase aumenta com a temperatura. A magnetita e a hematita, diversamente, revelam-se compostos "linhas", ao menos para temperaturas menores que, aproximadamente, 1000^0C.

Para a presente investigação, o ideal é que houvesse um diagrama tridimensional, em que o terceiro eixo representasse a concentração relativa de alumínio, dentro da concentração catiônica total. Isto, evidentemente não ocorre aqui e, até onde pudemos pesquisar na literatura, não existe reportado tal diagrama. Ainda assim, como veremos no capítulo da discussão dos resultados, este diagrama nos será extremamente útil.

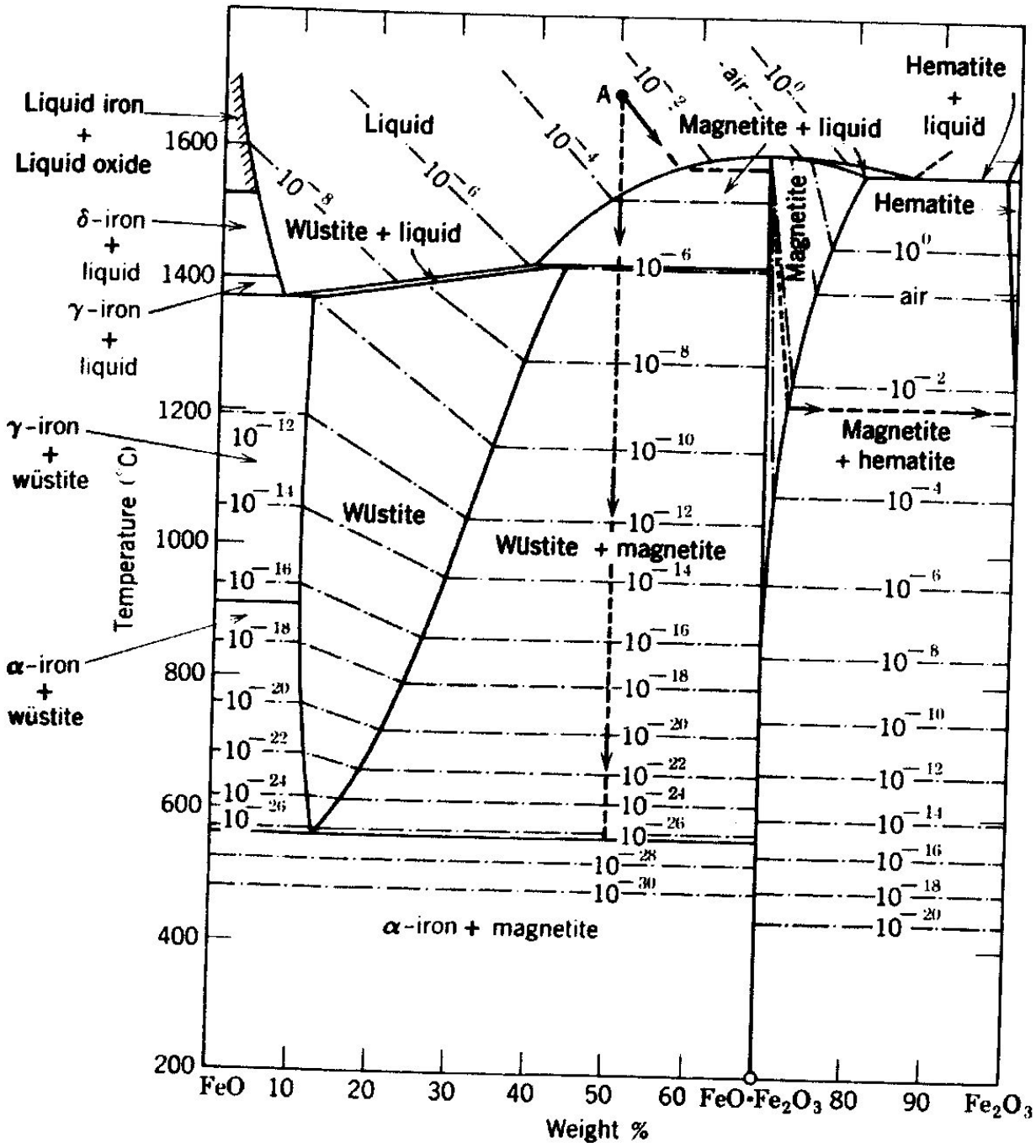


Figura 2.9 Diagrama de fases de equilíbrio do sistema FeO-Fe_2O_3 [27]

2.7 Um Estudo Do Sistema $Fe_{3-x}Al_xO_4$

Até onde pudemos perceber, o único trabalho encontrado na literatura que investiga sistematicamente, o mesmo sistema proposto nesta dissertação é o de G. Dehe et al. [10]. Embora o método de preparação da estrutura não seja o mesmo por nós utilizado, o trabalho é de importância para uma análise comparativa com os nossos resultados.

O autores determinaram um modelo de distribuição de cátions para o sistema spinel $Fe_{3-x}Al_xO_4$ com $0 \leq X \leq 2.0$, em amostras preparadas por método de precipitação química.

O modelo de distribuição de cátions, proposto pelos autores, para a ocupação dos sítios, pelos íons de Fe^{2+}, Fe^{3+} e Al^{3+}, em função do valor de x é mostrado na Figura 2.10. Para tal proposta, utilizaram-se medidas de Mössbauer realizadas em temperaturas entre 77K e 647K e, também, foram feitas medidas com campo externo aplicado (13kOe).

Para x = 0, o que corresponde a magnetita, obtiveram campos de 494 kOe e 462 kOe para os sítios A e B, respectivamente. Os espectros para x = 0.05 e 0.1 resultaram similares ao da magnetita, ou seja, obtivera-se dois campos magnéticos com valores próximos aos anteriores. Para valores de x > 0.3, os resultados mostram mais que dois campos magnéticos, conseqüentes da ocupação dos íons nos sítios tetraedrais e octaedrais.

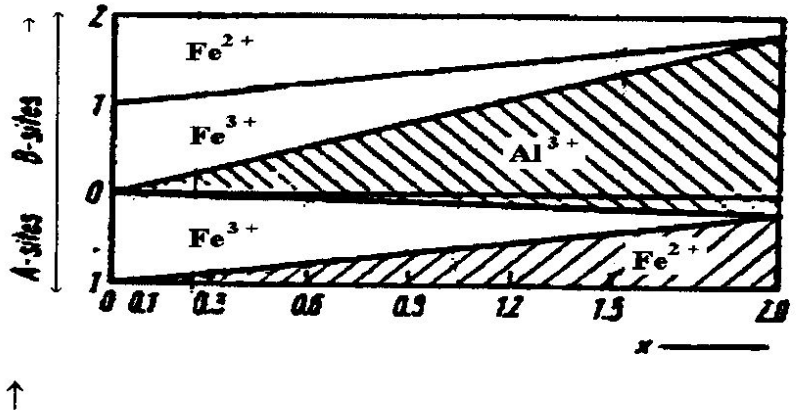


Figura 2.10: Modelo de distribuição de cátions

2.8 A Síntese Mecânica em Moinhos de Bolas

É um processo de produção de ligas ou compostos em pó com microestruturas reduzidas, onde a ligação é induzida por colisões de alta energia entre os materiais utilizados e esferas duras. Esta técnica de moagem é realizada em moinho de bolas (*Ball Miller*).

Por ser um processo novo, particularmente ainda não são completamente compreendidos os mecanismos responsáveis pela formação de fases e estruturas resultantes da moagem. Sabe-se, no entanto, que além da redução do tamanho de partícula, conseqüência normal de qualquer processo de moagem, o processo é capaz de amalgamar substâncias diferentes, colocadas juntas no interior do moinho, misturando-as em nível atômico. Esta síntese mecânica é capaz de produzir compostos de equilíbrio ou, mesmo, metaestáveis. Isto, por que o processo de choque entre as duras esferas ou nas paredes do recipiente que compõem o moinho, pode adicionar ou remover energia livre do material sob impacto. Em outras palavras, o sistema sob moagem pode ou não, dependendo de inúmeras variáveis, ser conduzido ao equilíbrio. O estudo de sistemas fora do equilíbrio é, assim, uma grande possibilidade gerada pelo processo de síntese mecânica. A isto, some-se a eventual produção de nanoestruturas, cuja obtenção é determinada pela capacidade do moinho transferir energia ao composto sob moagem. Aqui reside uma grande vantagem dos sistemas ditos de "alta-energia" quando comparados com os moinhos tradicionais ou de "baixa-energia".

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

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

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

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

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

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

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

2.9 Síntese Mecânica e Processamento de Espinélios

Como o objetivo maior deste trabalho é a formação de um particular composto (i.e., $Fe_{1+x}Al_{2-x}O_4$) através da síntese mecânica e sua caracterização estrutural, apresentaremos sucintamente alguns trabalhos reportados na literatura sobre estruturas do tipo espinélio preparadas em moinhos de bolas.

A desordem estrutural provocada pela moagem na ferrita de magnésio foi estudada por Sepelák et al. [28], particularmente com relação aos aspectos da inversão dos cátions de ferro e

da nanoestruturação do óxido, utilizando a espectroscopia Mössbauer.

Kong et al [29] prepararam o espinélio $MgAl_2O_4$ por mecanosíntese dos óxidos precursores MgO e Al_2O_3 , seguida de tratamento térmico. Os autores concluem que a moagem pré-tratamento favorece a formação do espinélio.

Ehrhardt et al. [30] moeram o pó granulado de $ZnFe_2O_4$ em baixa-energia e alta-energia conduzindo a formação de uma única fase nanoestruturada. Observaram então, um aumento do parâmetro de inversão, na transformação da estrutura do espinel normal para a estrutura do espinel inversa. Além da transformação estrutural, observaram uma transformação magnética de antiferromagnética para ferrimagnética, com o tempo de moagem estendido.

Jiang et al. [31] também estudaram a formação da ferrita de zinco por mecanosíntese, partindo da mistura dos pós cristalinos de Fe_2O_3 e ZnO. Utilizando a espectroscopia Mössbauer para caracterização do material produzido, encontraram uma fase paramagnética com grande desdobramento quadrupolar em temperatura ambiente, indicando uma alta concentração de defeitos induzidos pela moagem.

Chinnasamy et al. [32] obtiveram diferentes tamanhos de grão sintetizando a ferrita de níquel, variando o tempo de moagem realizada em moinho de bolas de alta-energia. Com isso, estudaram o efeito do tamanho de grão nas propriedades magnéticas e na temperatura de Néel do espinélio $NiFe_2O_4$.

Mozaffari e Amighian [33] prepararam pós de ferrita de Ni-Al, partindo da mistura dos óxidos Al_2O_3 , Ni_2O_3 e Fe_2O_3. A simples moagem resultou em uma amostra contendo várias fases, a qual converteu-se em uma única fase ($NiAlFeO_4$) após o tratamento térmico.

Ding et al. [35] prepararam o composto $(Fe_xCo_{1-x})Fe_2O_4$ com $0 \leq x \leq 1$, partindo da síntese mecânica dos pós de Fe_3O_4 e Co_3O_4. Da síntese resultou uma estrutura desordenada a qual, após um tratamento térmico, restou ordenada.

Shi et al. [34] prepararam a ferrita de Co ($CoFe_2O_4$), usando $FeCl_3$, $CoCl_2$ e NaOH, utilizando primeiramente o método de precipitação e, depois, sintetizando mecanicamente em moinho de bolas.

Stewart et al. [36]trabalharam com pós de CuO e Fe_2O_3, investigando as fases produzidas no moinho de bolas. Fizeram tratamentos térmicos em várias temperaturas, obtendo em 1000K o espinélio $CuFe_2O_4$.

Capitulo 3

3.1 O Efeito Mössbauer

3.1.1 A Absorção Ressonante

Um núcleo emissor que se encontra num estado excitado efetua uma transição para o estado fundamental (menor energia), podendo fazê-lo emitindo um fóton de radiação γ e liberando o excesso de energia (E= hν). Esta energia, em condições especiais, pode ser absorvida por um núcleo não excitado, do mesmo tipo que o primeiro (mesmo número atômico Z) e de massa A, que efetua uma transição para um estado excitado idêntico àquele em que em que se encontrava o núcleo emissor, como representado na figura 3.1

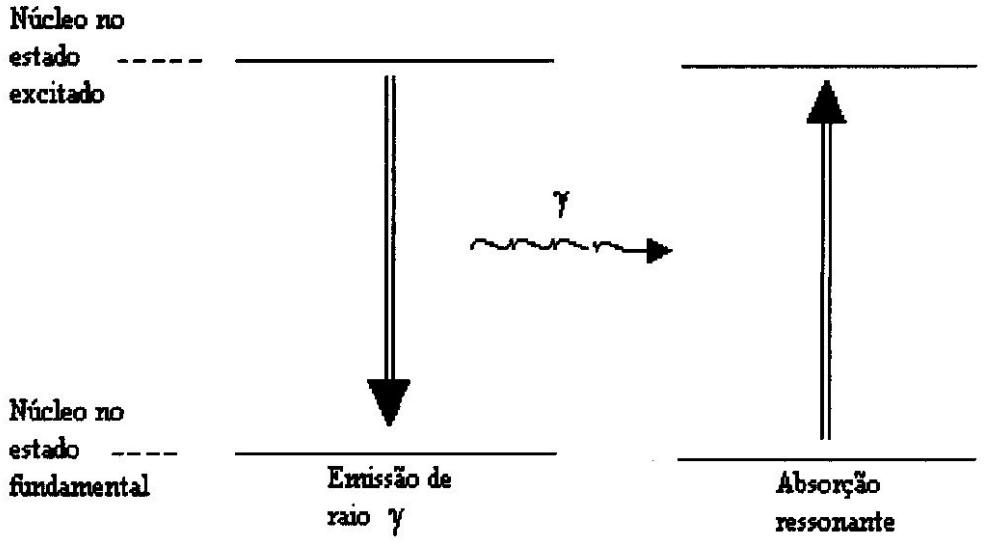


Figura 3.1 – Esquema representativo da absorção nuclear ressonante

O processo de absorção ressonante de fótons emitidos em transições nucleares só pode ser observado sob certas condições, devendo-se levar em conta a existência de alguns fatores como a largura de linha e a energia de recuo do átomo.

3.1.2 A Largura Natural de Linha

De acordo com o princípio de incerteza da Heisenberg, não é possível conhecer, simultaneamente e com precisão menor que $\hbar$ (onde $\hbar$ é a constante de Planck) a energia ou o tempo de meia vida de um estado excitado. Assim, a incerteza na energia, caracterizada pela largura de linha Γ de uma emissão radioativa, e a incerteza no tempo, caracterizada pelo tempo de meia vida τ do nível excitado, estão relacionadas através da relação:

$$\Gamma\tau = \hbar \qquad 3.1$$

onde $\hbar = h/2\pi$.

Dessa forma, segue-se que os estados nucleares excitados não tem uma energia perfeitamente definida, pois suas energias se distribuem sobre um intervalo de largura Γ. Um tratamento mais aprofundado mostra que, na verdade, a equação 3.1 é satisfeita exatamente com a condição de que Γ seja a largura à meia altura da distribuição de energia do estado indicado na Figura 3.2. Assim, um núcleo ao decair apresenta um espectro de emissão, ou de absorção, cuja largura de linha depende do tempo que o núcleo leva na transação de acordo com a relação anterior (3.1).

Teoricamente, a intensidade de emissão em função da energia de transição é dada pela Lei de Breit-Wigner [37, 38]:

$$I(E) = \frac{\Gamma/2\pi}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \qquad 3.2$$

onde E_0 é a diferença de energia entre os níveis excitado e fundamental e é o valor mais provável de emissão.(ver Figura 3.2)

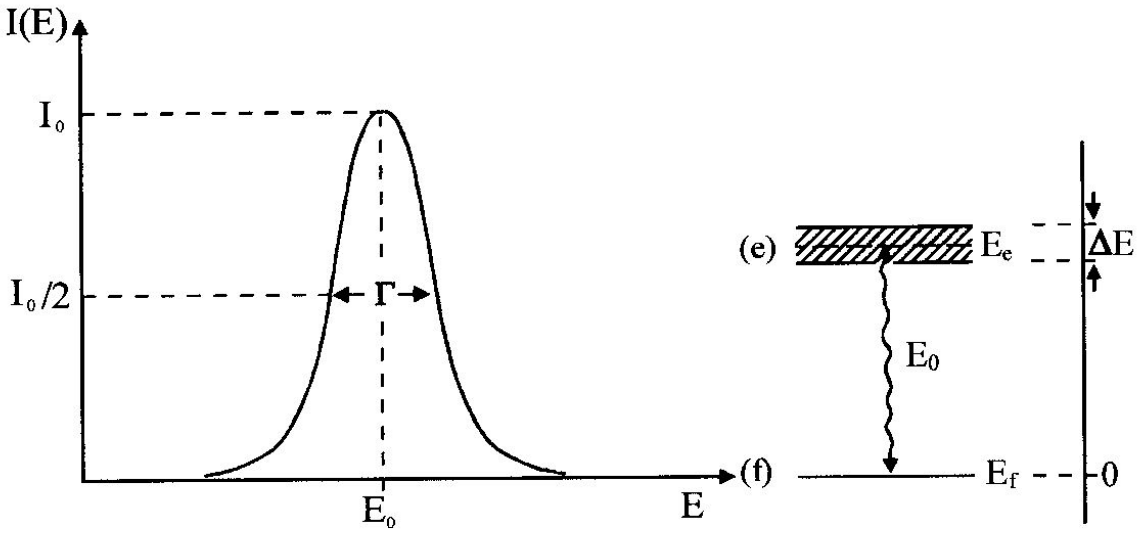


Figura 3.2 - Intensidade de emissão I(E), como uma função da energia de transição E. Γ é à largura de linha à meia altura da curva lorentziana representada.

3.1.3 A Energia de Recuo

Um átomo livre de massa M ao emitir ou absorver um fóton γ, sofre um recuo (Figura 3.3), previsto pelo princípio da conservação do momento e com energia dada por:

$$E_R = \frac{E_\gamma}{2Mc^2} \cong \frac{E_0^2}{2Mc^2} \qquad 3.3$$

onde E_γ é a energia do raio-γ , c é a velocidade da luz e E_0 é a energia de transição.

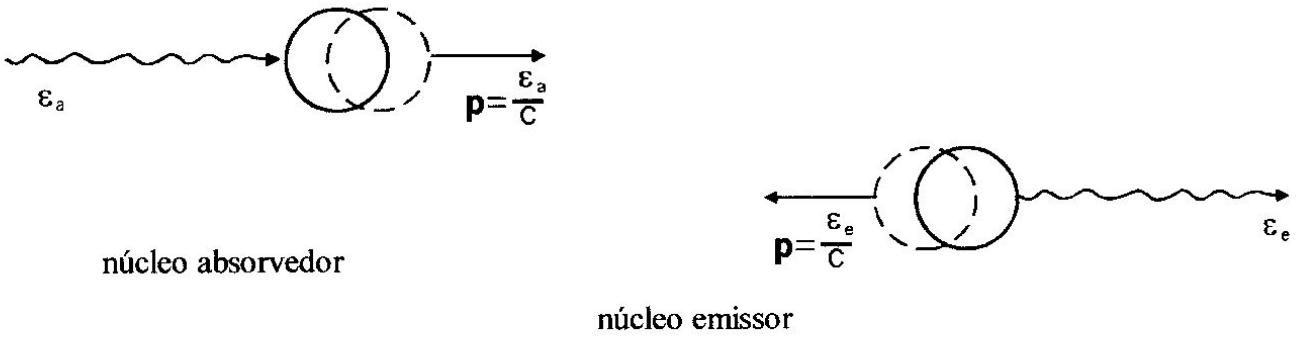


Figura 3.3 – Representação esquemática do recuo nos processos de emissão e absorção.

Quando o átomo sofre recuo, ocorre um deslocamento na centróide da linha de emissão de E_0 para $E_0 - E_R$ (Figura 3.4). Por outro lado, para ocorrer a absorção ressonante, a energia de recuo do átomo a ser atingido pelo fóton deve ser compensada, o que faz deslocar a centróide da curva de emissão para $E_0 + E_R$ (Figura 3.4).

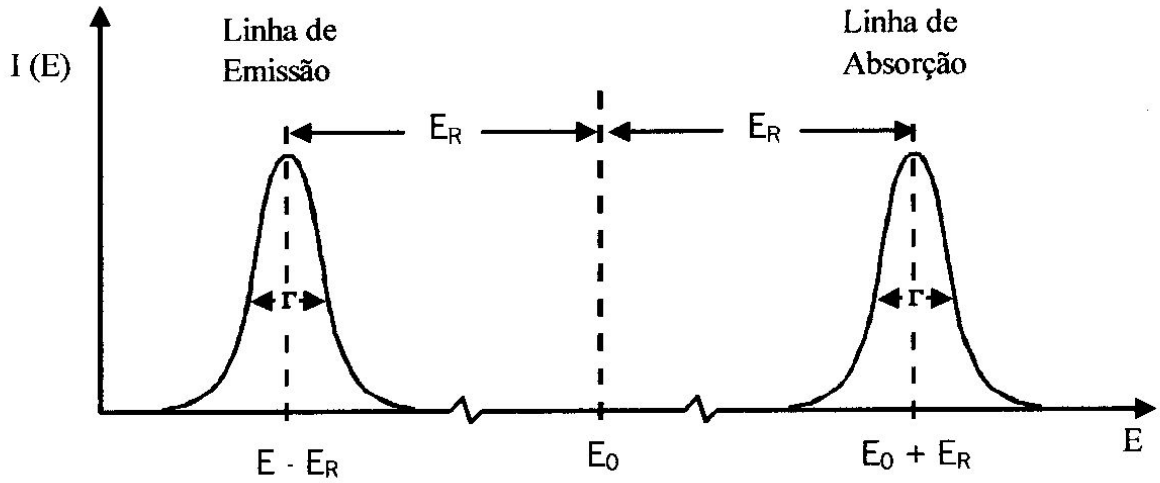


Figura 3.4 – Efeito do recuo causado pela emissão e absorção de raios-γ em núcleos isolados. As linhas estão separadas por $2E_R$.

O fenômeno de ressonância só poderá ocorrer se houver superposição das linhas de emissão e absorção, isto é, se existirem valores de energia comuns aos processos de emissão e de absorção. No entanto, como universalmente $E_R >> \Gamma$ para átomos que se encontram "livres", não teremos ressonância quando emissores ou absorvedores se encontrarem no estado gasoso ou

líquido. Além disto, mesmo em uma rede cristalina, onde os átomos se encontram "rigidamente" ligados, estes também podem sofrer recuo, transferindo energia para a rede através de fônons.

Sabe-se que, quando um raio γ é emitido por um núcleo Mössbauer excitado, e que se encontra numa rede cristalina, a energia de recuo é constituída de duas partes [37, 38]:

$$E_R = E_{translação} + E_{vibração} \qquad 3.4$$

onde $E_{translação}$ é a energia transferida através domomento linear do cristal como um todo e é avaliada pela equação (3.3) onde M, agora, é a massa do cristal e $E_{vibração}$ é a energia vibracional da rede. Devido à grande massa do cristal quando comparada à massa de um único núcleo, a energia de recuo é várias ordens de grandeza menor que Γ e pode ser desprezada. Desta maneira, a maior parte da energia de recuo, quando este ocorre efetivamente, é convertida em energia vibracional da rede. Portanto, o decaimento do átomo Mössbauer que está na rede, devido ao recuo, dissipa $E_{vibracional}$ por aquecimento dos átomos vizinhos. A energia de recuo causará uma mudança na energia vibracional dos átomos na rede por múltiplos inteiros da energia do fônon $h\omega_E$ (ω_E é a freqüência de Einstein), isto é, $0h\omega_E, \pm 1h\omega_E, \pm 2h\omega_E$, etc...

A absorção nuclear ressonante a zero-fônon é o que chamamos de efeito Mössbauere e esse é um evento probabilístico, i. é. Portanto, temos que considerar uma probabilidade **f** de não haver excitação da rede (i.e.,energia de transferência $= 0h\omega_E$ ou processo a zero-fônon), durante o processo de emissão e absorção.

3.1.4 O Fator -f

A probabilidade de emissão sem perda de energia por recuo de núcleos pertencentes a átomos ligados em um sólido é dada pelo fator-**f** que pode ser expresso como [38]

$$f = \exp(-E_R/E_{vib}) \qquad 3.5$$

Se $E_R/E_{vib} << 1$, uma fração muito grande dos raios-γ serão emitidos (ou absorvidos) sem recuo, sendo este fato a base do Efeito Mössbauer.

Se considerarmos que cada átomo do sólido vibra, em torno de sua posição de equilibro, como um oscilador harmônico, podemos escrever :

$$f = \exp(-4\pi^2/\lambda^2 \langle x^2 \rangle) \qquad 3.6$$

onde λ é o comprimento de onda do raio-γ emitido e $\langle x^2 \rangle$ é o deslocamento quadrático médio de vibração do núcleo emissor no sólido, na direção de emissão do raio-γ.

Podemos ver que, quanto menor for $\langle x^2 \rangle$ maior será o fator-**f** , o que significa que se os átomos cujos núcleos emitem raios-γ estão rigidamente ligados no sólido, um grande número destes raios-γ será emitido sem recuo.

O fator **f** pode ainda ser expresso no limite de baixas temperaturas, usando o modelo de Debye, quando os átomos encontram-se fortemente ligados na rede cristalográfica por [37, 38]:

$$f = \exp\left[\frac{E_R}{k_B \Theta_D} \left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2}{\Theta_D} T^2 \right) \right] \quad \text{para } T << \Theta_D \qquad 3.7$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e Θ_D a temperatura de Debye.

Pela equação 3.7, podemos observar que:

- **f** aumenta se a energia de recuo diminui, isto é, com a diminuição da energia de transição E_γ ;
- **f** aumenta com o decréscimo da temperatura;
- **f** aumenta com o aumento da temperatura de Debye, que pode ser considerada como uma medida da energia de ligação entre o átomo Mössbauer e a rede;

3.2 As Interações Hiperfinas

Sabe-se que os núcleos possuem cargas elétricas intrínsecas e que possuem, também, vários tipos de momentos nucleares que interagem com os campos elétricos e magnéticos produzidos pela sua vizinhança eletrônica. Estas interações causam perturbações nos níveis energéticos nucleares ou degenerescências, o que ocasiona, mesmo na ausência de recuo, a não-superposição total natural das linhas de emissão e absorção. Isto porque núcleos emissores e absorvedores podem encontrar-se em sólidos diferentes, com as vizinhanças dos núcleos afetando diferentemente as posições, na escala de energia, das linhas de emissão e absorção. Por isto, costuma-se imprimir à fonte diferentes velocidades em relação ao absorvedor para que, através do efeito Doppler, a linha de emissão, ou seu centróide, execute um movimento de varredura permitindo, assim, uma superposição das linhas de emissão e absorção.

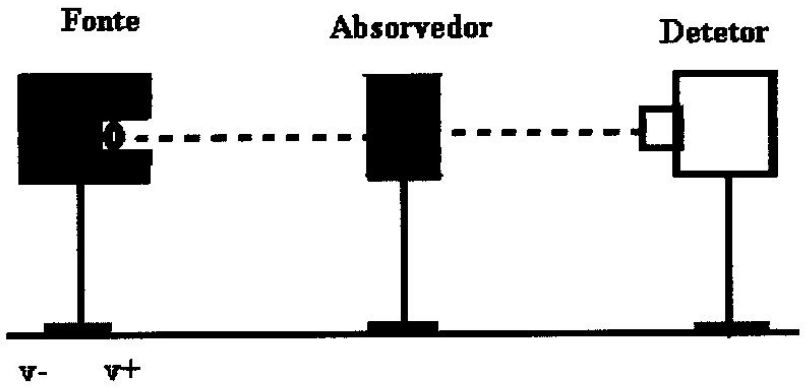
Um raio-γ emitido por uma fonte que se move com uma velocidade **v**, na direção e na mesma linha do absorvente, terá sua energia acrescida ou diminuída, devido ao efeito Doppler. Assim, a energia do raio-γ emitido pode ser aumentada ou diminuída, através do ajuste da velocidade da fonte, de forma que a condição de ressonância possa ser satisfeita ($\Gamma > 2E_R$). Também pode-se mover o absorvedor mas, por conveniência experimental, opta-se normalmente por mover-se a fonte.

Um esquema ilustrativo deste experimento e de como a energia da linha de emissão é variada de forma a fazer uma varredura na linha de absorção pode ser visto na Figura 3.5(a). O espectro de transmissão obtido esta representado na Figura 3.5(b).

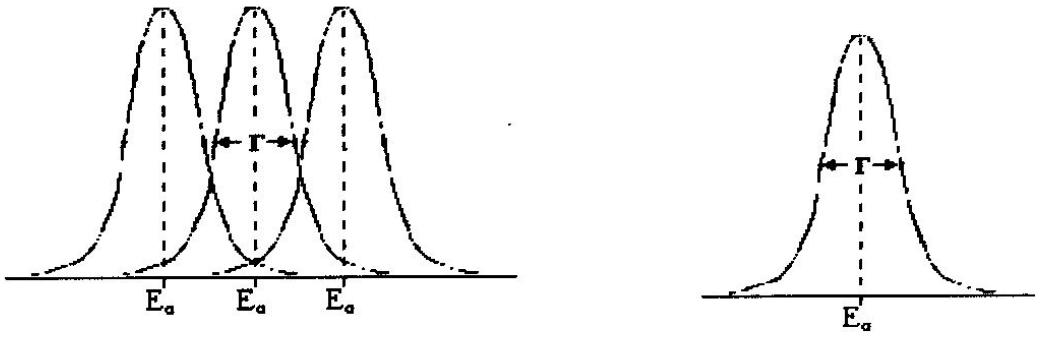
Mas analisemos com maior detalhe as interações do núcleo com a vizinhança, que comumente são denominada interações hiperfinas nucleares. Para a espectroscopia Mössbauer as interações relevantes são:

- Deslocamento Isomérico ou Interação Elétrica monopolar;
- Desdobramento Quadrupolar ou Interação Elétrica Quadrupolar;

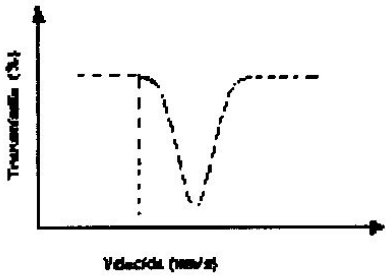
Interação magnética dipolar;



(a)



(b)



(c)

Figura 3.5 – Arranjo experimental para observação do efeito Mössbauer, na geometria de transmissão (a); Varredura da linha de emissão, de modo a incorrer em superposição com a linha de absorção, e espectro de transmissão (b). Espectro de transmissão resultante (c).

3.2.1 A Interação Hiperfina Elétrica

A energia total da interação eletrostática entre o núcleo com a carga Ze e as cargas elétricas ao seu redor pode ser expressa por [38]:

$$E_{el} = \int \rho_n(r) V(r) d\tau \qquad 3.9$$

onde ρ_n é a densidade de carga nuclear em um ponto com coordenadas r = (x_1 , x_2 ,x_3) e V(r) é o potencial coulumbiano no ponto r = (x_1 , x_2 , x_3) causado por todas as outras cargas que envolvem o núcleo, $d\tau = d\,x_1 \,.\, dx_2 \,.\, dx_3$ representa o elemento de volume.

O centro das coordenadas do sistema coincidem com o centro de simetria das cargas nucleares.

Fazendo uma expansão em torno de V(r) em uma Série de Taylor em torno do ponto r = 0, obtem-se:

$$V(r) = V_0 + \sum_{i=1}^{3} \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \ldots \qquad 3.10$$

substituindo 3.9 em 3.10 temos :

$$E_{el} = V_0 \int \rho_n(r) d\tau + \sum_{i=1}^{3} \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 . \int \rho_n(r) x_i d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 . \int \rho_n(r) x_i x_j d\tau + \ldots \qquad 3.11$$

O primeiro termo de (3.11) torna-se eZV_0 com $eZ = \int \rho_n(r)\, d\tau$, e representa a interação eletrostática entre o núcleo, considerado como um ponto com todas as cargas oa seu redor. O segundo termo representa a interação elétrica de dipolo, o qual não existe devido a simetria do núcleo. O terceiro termo representa a interação quadrupolar, que é o que resta a nível de interesse sobre as interações elétricas, pois termos de ordem-ímpar e ordem-par superiores ao termo de terceira ordem da eq. (3.3) não são de interesse para espectroscopia Mössbauer porque provocam pequenas variações nos níveis de enrgia, que a E.M. é incapaz de enxergar .

A quantidade $(\partial^2 V/\partial x_i \partial x_j)_0 = V_{ij}$ forma um tensor (3x3) de segundo-grau, podendo escolher o sistema de coordenada tal que todos os elementos do tensor se anulem, menos os da diagonal, V_{ii} (sistema principal eixo). Pode-se escrever então para o terceiro termo:

$$E = \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{3} V_{ii} \cdot \int \rho_n(r) x_i^2 d\tau = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3} V_{ii} \cdot \int \rho_n(r)\left(x_i^2 - \frac{r^2}{3}\right) d\tau + \frac{1}{6}\sum_{i=1}^{3} Vii \int \rho_n(r) r^2 d\tau \qquad 3.12$$

com $r^{2=} = \sum_{i=1}^{3} x_i^2$

Os elementos da diagonal no sistema de eixos principal são determinados por:

$$Q_{ii} = \int \rho_n(r)(3x_i^2 - r^2) d\tau \qquad 3.13$$

Tendo no ponto $r = (x_1, x_2, x_3) = 0$ (centro de simetria do núcleo)

$$(\Delta V)_0 = \left(\sum_{i=1}^{3} V_{ii}\right)_0 = 4\pi e |\Psi(0)|^2 \qquad 3.14$$

onde $\rho_e = -e|\Psi(0)|^2$ é a densidade de carga exercida pelos elétrons da vizinhança do núcleo.

Substituindo 3.15 em 3.12 obte-se:

$$E = \frac{2}{3}\pi e|\Psi(0)|^2 \int \rho_n(r) r^2 d\tau + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3} V_{ii} \cdot \int \rho_n(r)\left(x_i^2 - \frac{r^2}{3}\right) d\tau \equiv E_I + E_Q \qquad 3.15$$

O primeiro termo de (3.16) representa a interação monopolar elétrica, que causa um deslocamento do nível nuclear e da origem ao deslocamento isomérico δ.

O segundo termo de (3.16) representa a interação elétrica quadrupolar e faz desdobrar os níveis de energia nuclear e resulta no deslocamento quadrupolar ΔE_Q.

3.2.2 O Deslocamento Isomérico

A interação elétrica monopolar resulta da interação eletrostática coulombiana entre a carga nuclear, que se encontra em um volume finito, e os elétrons s que penetram com facilidade na região nuclear [37]. Elétrons com momento angular não-nulo (elétrons-p, d, f) não possuem esta mesma facilidade. Este tipo de interação produz deslocamento de diferentes magnitudes dos níveis energéticos nucleares do estado excitado e do estado fundamental, como representado pela Figura 3.6

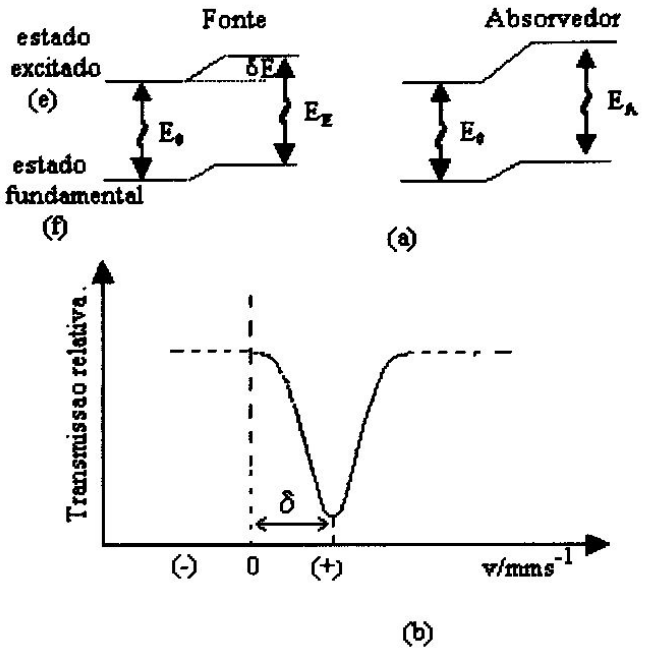


Figura 3.6 – Origem do deslocamento isomérico. (a) interação elétrica monopolar entre a carga nuclear e os elétrons s no núcleo, que desvia os níveis energéticos sem mudar a degenerscência ; (b) o espectro esquemático Mössbauer resultante.

Considerando o primeiro termo de (3.16)

$$E_I = \frac{2}{3}\pi e|\Psi(0)|^2 \int \rho_n(r) r^2 d\tau$$

e substituindo

$$\int \rho_n(r) r^2 d\tau \equiv \langle r^2 \rangle . Ze \qquad 3.16$$

onde $\langle r^2 \rangle$ é o valor quadrático médio do raio nuclear e $\int \rho_n(r) d\tau$ é a carga nuclear Zé. Obtem-se então a energia de interação, pelo qual o nível de energia de um estado nuclear é modificado devido as interações coulumbiana [37, 38].

$$E_I = \frac{2}{3}\pi Ze^2 |\Psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \equiv \delta E \qquad 3.17$$

Como o volume nuclear e, conseqüentemente, a quantidade $\langle r^2 \rangle$ é diferente em cada estado de excitação, o deslocamento eletrostático δE também será diferente para cada estado nuclear. Desta forma a diferença de energia entre os níveis fundamental e excitado de um núcleo sera igual:

$$\Delta E = E_e - E_f = (\delta E)_e - (\delta E)_f = \frac{2}{3}\pi Ze^2 |\Psi(0)|^2 \left[\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f \right] \qquad 3.18$$

Na prática nunca observa-se as quantidades $\Delta E_{Emissor}$ e $\Delta E_{Absorvedor}$ separadamente, mas apenas a diferença entre estas quantidades. Então a expressão geral para a diferença do deslocamento eletrostático, chamado deslocamento isomérico (δ), entre a fonte e o absorvedor é:

$$\delta = (\Delta E)_A - (\Delta E)_E = \frac{2}{3}\pi Ze^2 \left[|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_E^2 \right] \left[\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f \right] \qquad 3.19$$

onde $(\Delta E)_A$ e $(\Delta E)_E$ referem-se às variações de energia entre os níveis do estado fundamental e excitado, $|\psi(0)|^2$ é a densidade eletrônica na região nuclear e $< r^2 >$ o valor quadrático médio do raio nuclear.

Considerando o núcleo atômico com simetria esférica, raio R e densidade de carga constante $\rho_n(r) = 3Ze/4\pi R^3$, teremos para $< r^2 >$ a seguinte expressão:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Ze} \int \rho_n(r) r^2 \, d\tau = \frac{3}{4\pi R^3} \int r^2 \, d\tau \qquad 3.20$$

Substituindo $d\tau$ por um elemento de volume em coordenadas esféricas, $r^2 dr sen\theta d\theta d\varphi$, e integrando, teremos:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3}{5} R^2 \qquad 3.21$$

Podemos reescrever a expressão 3.19 como:

$$\delta = \frac{2}{5}\pi Z e^2 \left[|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_E^2 \right] . \left(R_e^2 - R_f^2 \right) \qquad 3.22$$

Se fizermos $R_e - R_f = \delta R$ e $R_e - R_f = 2R$, fica

$$\delta = \frac{4}{5}\pi Z e^2 R^2 \left\{ |\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_E^2 \right\} \left(\frac{\delta R}{R} \right) \qquad 3.23$$

Assim, δ é uma medida de densidade eletrônica no absorvedor. Isto significa que importante informações químicas podem ser obtidas a partir de sua determinação.

3.2.3 **Desdobramento Quadrupolar**

Um núcleo pode apresentar uma distribuição de cargas com simetria esférica ou, então, uma distribuição distorcida ou não-simétrica. Uma medida da distorção é dada pelo momento de quadrupolo elétrico $\overleftrightarrow{Q}$, que é um tensor (3x3) de segunda ordem, com elementos dados por [38]:

$$Q_{ij} = \int \rho_n(r)\left(x_i x_j - \delta_{ij} r^2 \right) dV \qquad 3.24$$

onde ρ_n é densidade de carga, x_i x_j são coordenadas cartesianas e δ_{ij} o delta de Kronecker.
Se escolhermos x_i, x_j como coordenadas retangulares no sistema principal de eixos, os elementos fora da diagonal, Q_{ij}, serão zero. E, ainda, se escolhermos o eixo z como eixo de orientação

preferencial (eixo de quantização), definiremos o momento de quadrupolo elétrico da distribuição nuclear de carga de simetria cilíndrica como [38]:

$$Q=\frac{1}{e}\int\rho_n(r)\left(3z^2-r^2\right)dV=\int\rho_n(r)r^2\left(3\cos^2\theta-1\right)dV \qquad 3.25$$

onde θ é o ângulo entre o eixo de simetria e o vetor r.

Para um núcleo com distribuição de carga esférica, Q é zero. Isto ocorre como apontado acima, sempre que I = 0 ou ½ (I é o número quântico de spin nuclear), quando não é possível observar momento quadrupolar.

Do Eletromagnetismo Clássico, sabemos que uma distribuição de cargas que tenha momento de quadrupolo associado interage com um gradiente de campo elétrico.(G.C.E.). Toda informação sobre a estrutura molecular e eletrônica de um átomo Mössbauer pode ser tirada da medida de energia de interação quadrupolar originada da mudança do (G.C.E.). Portanto, para uma distribuição nuclear de carga que não seja simétrica, e considerando a existência de gradiente de campo elétrico na região nuclear, ocorrerá uma interação cujo efeito é o desdobramento parcial dos níveis energético nucleares.

O Hamiltoniano desta interação é [37,38]:

$$H_Q=\overleftrightarrow{Q}.\overleftrightarrow{\nabla E} \qquad 3.26$$

onde $\overleftrightarrow{Q}$ é o tensor momento quadrupolo elétrico e $\vec{\nabla}\vec{E}=-\nabla\nabla V$ é o tensor gradiente do campo elétrico.

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

$$GCE = \vec{\nabla}\vec{E} = -\vec{\nabla}\vec{\nabla}V = \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix} \qquad 3.27$$

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

Apenas cinco componentes são independentes devido a forma simétrica do tensor, ou seja $V_{ij} = V_{ji}$, e devido a equação de Laplace que requer que G.C.E. seja um tensor nulo, $\left(\sum_i V_{ii} = 0\right)$ com i = x, y, z.

Expressando $\vec{\nabla}\vec{E}$ no sistema principal de eixos, os elementos da diagonal desaparecem, e então tem-se dois parâmetros independentes. Para tal escolhe-se V_{zz} (algumas vezes denominado como eq (e = carga do próton)) e η (parâmetro de assimetria) onde definimos

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \ , \qquad 3.28$$

$$\text{Fazendo-se} \quad |V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}| \quad \Rightarrow \quad 0 \leq \eta \leq 1 \qquad 3.29$$

O estudo da origem do G.C.E. é um problema de estado-sólido e física atômica. As duas fontes fundamentais que podem contribuir para o G.C.E., são as cargas de íons distantes que estão em volta do átomo em simetria não cúbica e a distribuição anisotrópica de elétrons que ocupam as camadas de valência do próprio átomo. Se a estrutura cristalina é conhecida com grande

precisão e se uma carga iônica pode ser nomeada para os sítios da rede, então o valor do G.C.E. para o sitio atômico pode ser obtido por um cálculo eletrostático direto.

O Hamiltoniano de interação quadrupolar, agora pode ser escrito como função de V_{zz} e η[38]:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}\left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta\left(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2\right)}{2}\right] \qquad 3.30$$

onde I é o número quântico de spin nuclear e $\hat{I}$ é operador spin nuclear em que $\hat{I}_\pm = \hat{I}_x \pm \hat{I}_y$ e $\hat{I}_x$, $\hat{I}_y$, $\hat{I}_z$ são operadores da projeção do spin nuclear no sistema principal de eixos.

Os autovalores do Hamiltoniano são dados por:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}\left[3m_I^2 - I(I+1)\right]\cdot\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \qquad 3.31$$

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

A interação elétrica quadrupolar causa um desdobramento dos (2I + 1) níveis de energia degenerados de um estado nuclear com número de spin quântico $I > ½$ em subestados $| I, \pm m_I \rangle$. Citando, como um exemplo o efeito da interação quadrupolar elétrica no ^{57}Fe com I = 3/2 e subestados $| 3/2, \pm 3/2 \rangle$ e $| 3/2, \pm 1/2 \rangle$ e usando a equação 3.31 vemos que as energias de perturbações E_Q ($\pm m_I$) para os subestados no caso de um campo elétrico simetria axial ($\eta = 0$) são:

$$E_Q(\pm 3/2) = \frac{3eQV_{zz}}{12} \qquad para\ I=3/2,\ m_I = \pm 3/2$$

$$E_Q(\pm 1/2) = \frac{-3eQV_{zz}}{12} \qquad para\ I=3/2,\ m_I = \pm 1/2 \qquad 3.32$$

De acordo com 3.32, comprovamos que a magnitude da variação de energia é a mesma para ambos os subestados.

Então a diferença de energia ΔE_Q entre os dois subestados é:

$$\Delta E_Q = E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2) = \frac{eQV_{zz}}{2} \qquad 3.33$$

O diagrama da Figura 3.7 mostra o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar para o ^{57}Fe.

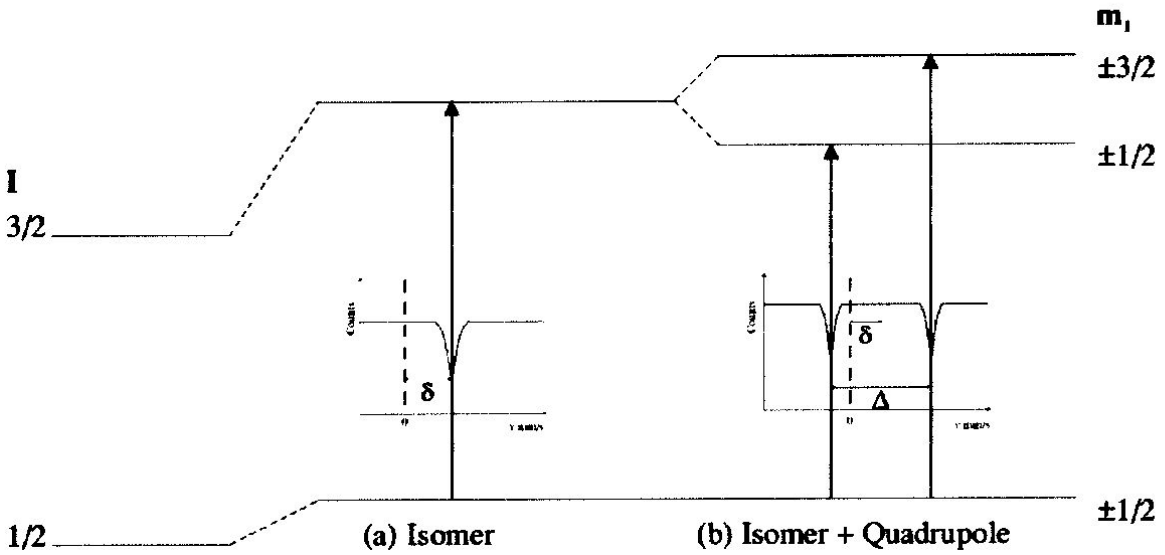


Figura 3.7 – Representação para o ^{57}Fe com I = 3/2 no estado excitado e I = 1/2 no estado fundamental. (a) deslocamento isomérico, (b) deslocamento isomérico + desdobramento quadrupolar (o nível I = 3/2 é desdobrado em dois subníveis $|\ I, \pm m_I\rangle$ pela interação elétrica quadrupolar).

A distância Δ entre as duas linhas de ressonância (Figura 3.7) corresponde a diferença de energia ΔE_Q da equação 3.33 e é chamado de desdobramento quadrupolar.

3.2.4 A Interação Magnética Hiperfina

Um núcleo atômico com spin $I > 0$ possui um momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$. Este interage com o campo magnético eventualmente existente na região nuclear, $\vec{H}$, originado pela vizinhança eletrônica. Esta interação é chamada de interação dipolar magnética ou efeito Zeeman nuclear.

Existem vários fatores que contribuem para o campo magnético hiperfino, dentre os quais os mais importantes são[37, 38]:

1- Campo de contato de Fermi H^c ,o qual se origina de uma densidade de s-elétrons de spin-up e spin-down no núcleo como uma conseqüência da polarização do spin;

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

3 - A contribuição H^d, chamada Campo de Spin Dipolar, originado do spin eletrônico do átomo em consideração;

Então, somando todas contribuições, temos:

$$H_{hiperf} = H^c + H^L + H^d$$

Se houver um campo magnético externo aplicado, o campo afetivo na região nuclear será dado por:

$$H_{eff} = H_{hip} + H_{ext}$$

O Hamiltoniano que descreve a interação magnética, na ausência de um campo magnético externo, é dado por[38]:

$$\hat{H} = -\hat{\vec{\mu}}.\hat{\vec{H}} = -g_N \beta_N \hat{\vec{I}}.\hat{\vec{H}} \qquad 3.34$$

onde g_N é o fator nuclear de Landé doravante definido simplesmente por g, e $\beta_N = \hbar/2$ Mc (M massa do núcleo) é o magnéton nuclear de Bohr.

Os autovalores do Hamiltoniano são dados por:

$$E_M(m_I) = -\mu H m_{Ii} \setminus I = -g\mu_N \beta_N H m_I \qquad 3.35$$

A conseqüência desta interação é o desdobramento dos estados nucleares em (2I + 1) subestados, igualmente espaçados e não degenerados $|1, m_I\rangle$, os quais são caracterizados pelo sinal e pela magnitude do número quântico spin magnético nuclear m_I.

A Figura3.8 mostra o efeito desta interação para o ^{57}Fe, onde o nível I = 3/2 é desdobrado em quatro subestados e o estado fundamental I =1/2 em dois subestados .

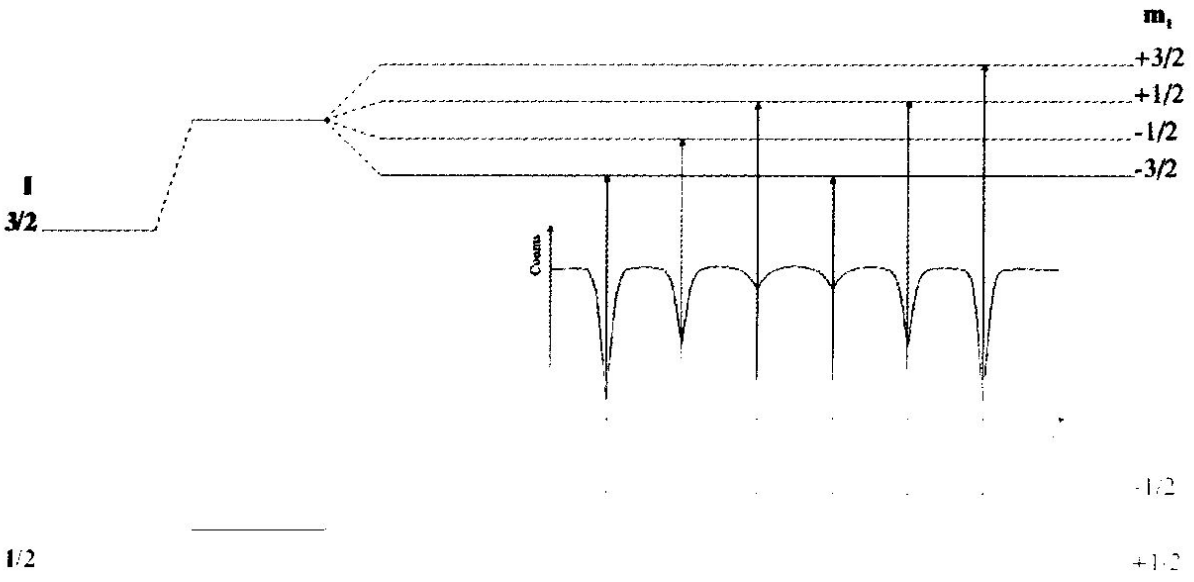


Figura 3.8 - Diagramas de níveis nucleares sob efeito da interação magnética e espectro Mössbauer resultante.

Pode-se observar que existem apenas seis transições possíveis entre os subníveis do estado fundamental e excitado. Estas possíveis transições são encontradas utilizando as regras de seleção: $\Delta I = 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$. A cada transição permitida está associada uma probabilidade de ocorrência P(I, m), resultando em linhas de diferentes intensidades, conforme o espectro esquemático está mostrando na Figura 3.8.

As probabilidades são dadas por [39]:

$$P(\pm 1/2, \pm 1/2) = \text{sen}^2\,\theta \qquad 3.36\ (a)$$

$$P(\pm 1/2, \mp 1/2) = 1/4\,(1+\cos^2\theta) \qquad 3.36\ (b)$$

$$P(\pm 3/2, \pm 1/2) = 3/4\,(1+\cos^2\theta) \qquad 3.36\ (c)$$

onde, θ é o ângulo entre a direção dos raios γ e a direção do campo magnético H_{hiperf}.

É fácil verificar de 3.36 (a) que, se a direção dos raios γ for paralela a direção do campo hiperfino, as linhas referentes as transições $(\pm 1/2, \pm 1/2)$ não aparecerão no espectro enquanto que as linhas referentes as transições $(\pm 1/2, \pm 1/2)$ terão intensidades relativas igual a 1 e as intensidades das linhas referentes as transições $(\pm 3/2, \pm 1/2)$ terão intensidades igual a 3. Outro caso, ocorre quando $\theta = 90^o$ isto é, a direção dos raios γ é perpendicular á direção de H_{hiperf}. As intensidades relativas então, são 3:4:1:14:3.

Como geralmente o absorvente é policristalino e os domínios não estão orientados numa só direção, mas em todas direções. Portanto, as razões entre as intensidades são obtidas por uma média sobre todas direções, resultando em intensidades relativas 3:2:1:1:2:3.

3.2.5 A Interação Magnética e o Desdobramento Quadrupolar Combinados

O caso da interação magnética pura ao lado do deslocamento isomérico (o qual esta sempre presente) raramente é encontrado em aplicações do Efeito Mössbauer. O ferro metálico é uma exceção.

Freqüentemente, o estado nuclear é perturbado pelos três tipos de interações hiperfinas - deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e interação magnética. O diagrama de níveis energéticos nucleares pode ser construído por um tratamento de perturbação para $E_M << E_Q$ ou $E_Q << E_M$.

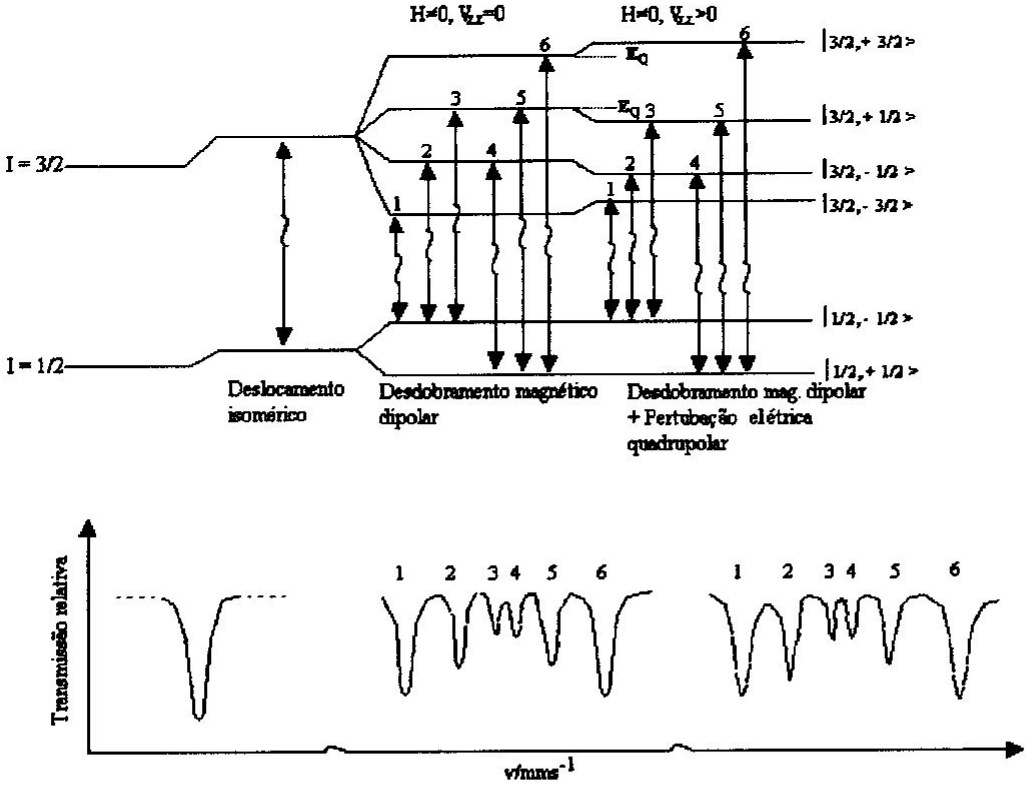


Figura 3.9 – Diagrama de níveis energéticos modificados pela interação quadrupolar combinada com a magnética

Pela Figura 3.9 os subníveis $|3/2, \pm 3/2\rangle$ são desviados por uma quantia $E_Q(\pm m_I) = \Delta/2$ para uma energia maior, e os subníveis $|3/2, \pm 1/2\rangle$ desviados para uma energia menor, desde que V_{zz} seja positivo. A direção do deslocamento de energia é revertida se V_{zz} for negativo, o que possibilita a determinação do sinal de V_{zz}.

Em geral, não há soluções analíticas para o hamiltoniano das interações combinadas, mas existe um número de casos especiais de particular interesse que possuem soluções simples.
Para calcular os auto-valores de energia do Hamiltoniano da interação combinada utilizamos alguns casos particulares de simetria [37, 40]. Dois casos mais comumente tratados, são apresentados a seguir.

1-Tensor gradiente de campo elétrico axialmente simétrico ($\eta = 0$) com eixo de simetría paralelo à $H_{efetivo}$.

Considerando o estado I = 3/2, temos como autovalores de energia:

$$E = -g\mu_N H m_I + (-1)^{m_I + \frac{1}{2}} eV_{zz}Q/4 \qquad 3.37$$

onde g é a razão giromagnética ou fator nuclear de Landé

2- O tensor gradiente de campo elétrico axialmente simétrico ($\eta = 0$) com eixo principal faz então ângulo θ com $H_{efetivo}$ e $|eV_{zz}|/|g\mu_N H| << 1$, assumindo que a interação quadrupolar é muito pequena comparada com a magnética. Os autovalores são considerando (^{57}Fe, I = 3/2):

$$E = -g\mu_N H_{efetivo} m_I + (-1)^{|m_I| + \frac{1}{2}} eV_{zz}Q/8\left(3\cos^2\theta - 1\right) \qquad 3.38$$

Capítulo 4

DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

4.1 Introdução

Este capítulo descreve os procedimentos de preparação das amostras, especificando as concentrações das mesmas e os tratamentos térmicos realizados. Além disto, são apresentadas sucintamente as técnicas de análise utilizadas, isto é, a difratometria de raios-X e a espectroscopia Mössbauer, e as condições em que foram aplicadas no presente trabalho.

4.2 Preparação das amostras

Compostos cerâmicos do tipo $Fe_{1+x}Al_{2-x}O_4$ foram preparados por fusão em forno a arco e por mecanosíntese em moinho de bolas de alta energia. Na preparação das amostras foram utilizados os óxidos hematita (99.9%) e alumina (99.9%), e o ferro metálico (99.9%), perfazendo as composições totais nominais de x = 0, 05,1.0,1.5, 175 e 2.

4.2.1 Fusão a arco

Neste processo, inicialmente os pós foram pesados de acordo com as composições nominais prescritas e, então, misturados manualmente. Logo após, o material resultante foi prensado, obtendo-se pastilhas de 1cm de diâmetro e com 2 gramas, aproximadamente. Em seguida, as amostras foram fundidas por meio de um arco voltaico, em atmosfera de argônio, com corrente i ≅170A, proporcionada por uma fonte de solda, com onda retificada (parte do sistema é resfriado com fluxo de água). O desenho esquemático do forno está apresentado na Figura 4.1.

Para cada amostra, foram feitas 3 fusões com o objetivo de obter-se um composto mais homogêneo.

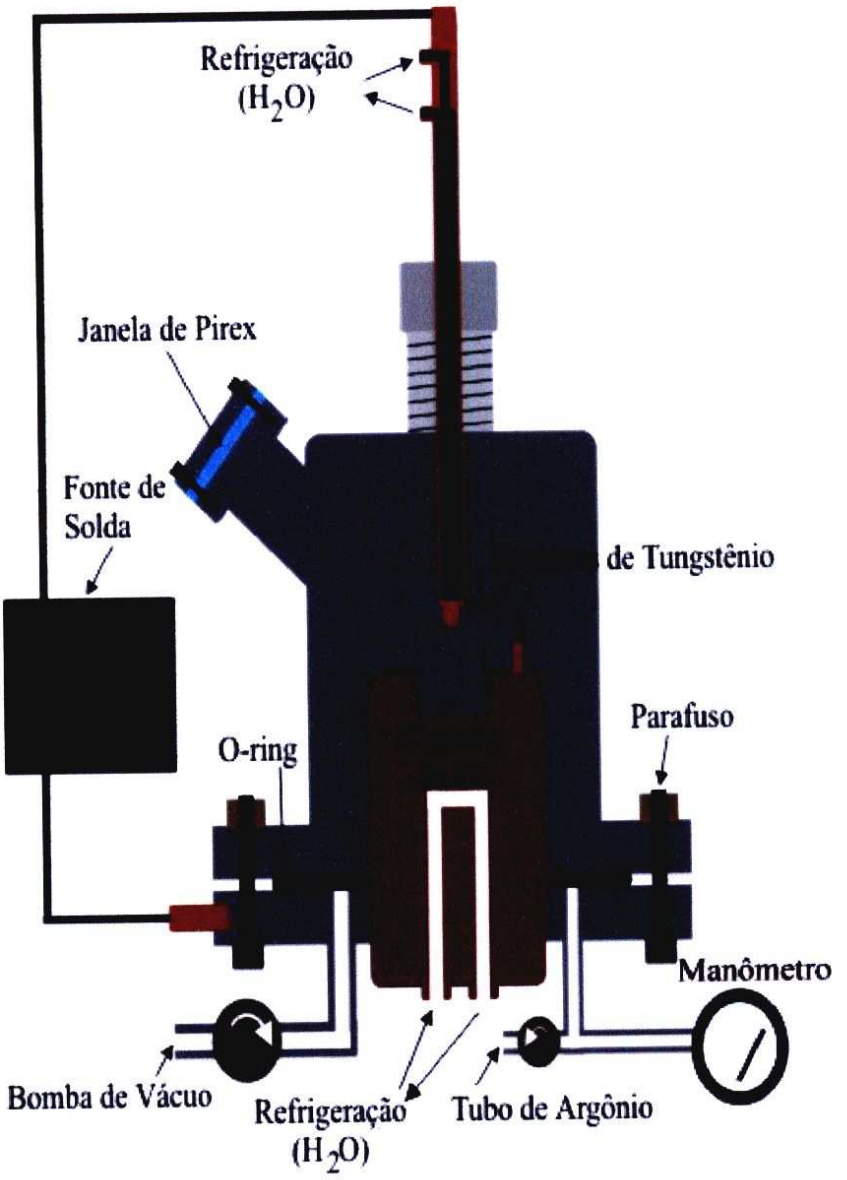


Figura 4.1 Desenho esquemático Forno a Arco

As amostras como-fundidas foram repartidas, cada uma, em 3 partes aproximadamente iguais, 2/3 de cada destinadas ao tratamento térmico feito por 24h em atmosfera de argônio e nas temperaturas de 1000°C (1/3) e 500°C (1/3). Ao cabo do tratamento térmico, as amostras foram tiradas do forno e procederam a um resfriamento natural, com duração média de 5 minutos. Antes de serem encaminhadas para as análises, as amostras como-fundidas e como tratadas foram moídas e peneiradas em malha de 270 mesh.

4.2.2 Síntese mecânica

Como no procedimento anterior, os pós precursores também foram misturados em razões estequiométricas pré-determinadas. Foram, a seguir, colocados no cadinho (aço inoxidável) do moinho juntamente com 7 esferas (aço inoxidável), em uma razão massa das bolas/massa de amostra de ~ 10:1. O procedimento foi executado em atmosfera de argônio e o tempo de moagem foi de 24h, para todas as amostras

O moinho utilizado neste trabalho para a preparação das amostras foi um moinho do tipo planetário, marca Fritsch modelo *pulverisette* 6, com controle de tempo e energia de moagem (Figura 4.2).

Figura 4.2 Moinho de Bolas utilizado na síntese mecânica

4.3 Técnicas de Análise

Abaixo estão apresentados alguns detalhes das técnicas de análise utilizadas. Todas as medidas referentes a estas técnicas foram realizadas em temperatura ambiente.

Difratometria de Raios-X:

Utilizou-se um difratômetro automatizado SIEMENS, operando na geometria convencional (θ -2θ), com radiação Kα do cobre (λ_1 = 1.5406Å e λ_2 = 1.54439Å).

Espectroscopia Mossbauer:

As medidas foram obtidas utilizando-se uma fonte de ^{57}Co incorporada numa matriz de Rh, fornecida pela Ritverc GmbH- V. G. Khlopin Radium Institute – Rússia, cuja intensidade inicial era de 25mCi . A matriz de Rh é utilizada devido à simetria cúbica de sua rede cristalina, a qual não origina campo magnético, permitindo a emissão de uma só linha (singleto), isto é, sem haver desdobramentos quadrupolar ou magnético.

O isótopo ^{57}Co do cobalto tem meia-vida suficientemente longa, 270 dias, e sua desintegração gama é eficiente em popular o primeiro estado excitado nuclear (nível Mössbauer de 14,4keV) do ^{57}Fe.

A Figura 4.3 mostra o esquema parcial da desintegração do ^{57}Co, o qual se dá através das seguintes etapas:

a) o estado excitado com energia de 136 keV é populado por captura eletrônica (eficiência 99,84%);
b) 9% das desexcitações desse estado resultam em raios gamas de 136 keV e 91%, em raios gama de 123 keV, que populam o primerio estado nuclear excitado.

Devido à alta taxa de conversão interna da transição de 14,4 keV, apenas 10% dos decaimentos nucleares, via primeiro estado excitado, resultam em raios-γ.

A transição de 14,4keV ocorre entre um estado excitado com I = 3/2 e o estado fundamental com I = 1/2. O tempo de vida desse nível é de 97,7 ns.

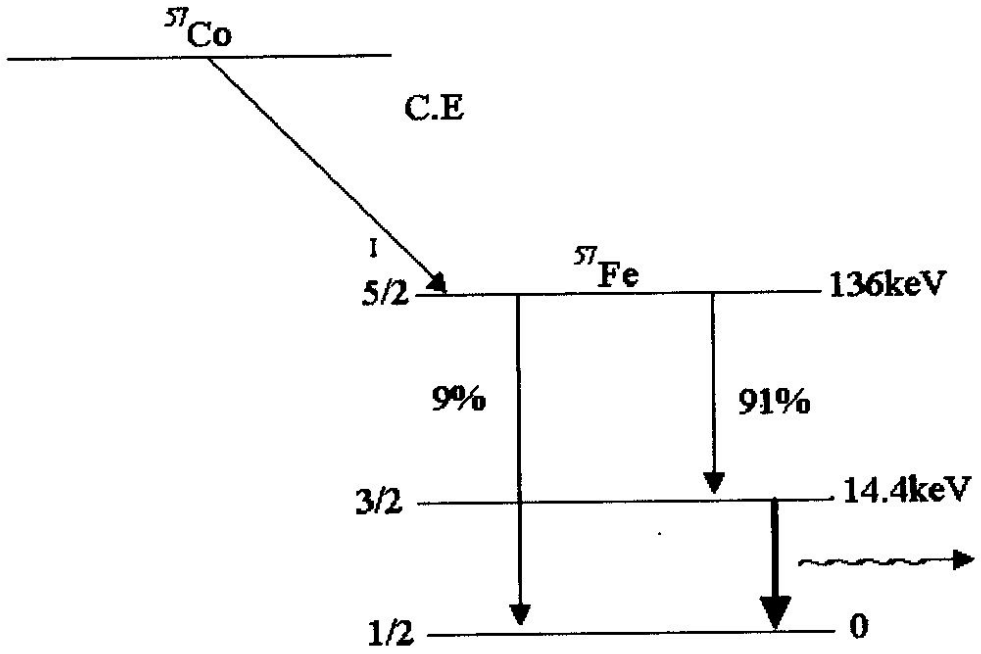


Figura 4.3 - Esquema do decaimento do ^{57}Co, isótopo radioativo precursor do ^{57}Fe, utilizado na fonte do espectrômetro Mössbauer.

O espectrômetro Mössbauer (Figura 4.4) utilizado opera na chamada geometria de transmissão, onde são detectados aqueles raios-γ que, emitidos por uma fonte em movimento (aceleração constante), atravessam o absorvente (amostra).

A fonte está acoplada a um transdutor de velocidade da marca Halder Elektronik GmbH-modelo MA 250, e operou com velocidade triangular obtida a partir de um gerador de onda acoplado ao controlador de transdutor (Halder – Modelo MR 351), que proporciona à fonte um movimento com velocidade que varia linearmente entre os extremos $-V_{máx}$ a $+ V_{máx}$, a cada metade de ciclo.

O detector utilizado para detecção da radiação transmitida foi do tipo contador proporcional, selado e preenchido com uma mistura de gás Kr e CO_2 (Halder – Modelo 454X). Para cada fóton detectado, o detector gera um pulso que passa pelo pré-amplificador (Halder – Modelo PcP5) e, em seguida, passa pelo amplificador (Halder – Modelo 575A). Cada pulso gerado representa uma contagem de um γ transmitido pelo absorvente. Para selecionar um intervalo específico de energia, minimizando as contagens de pulsos provenientes de outras energias que não sejam do nível 14.4keV, utilizou-se um analisador monocanal (EG&G – ORTEC – Modelo 550A).

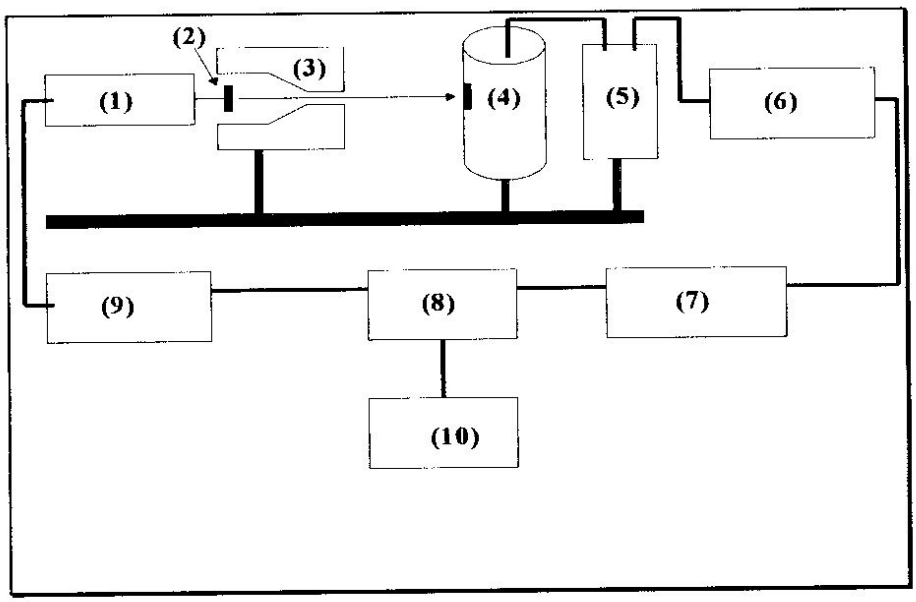


Figura 4.4 – Representação esquemática do espectrômetro Mössbauer utilizado: (1) transdutor de velocidade; (2) fonte radioativa; (3) colimador; (4) detector; (5) pré-amplificador; (6) amplificador; (7) analisador monocanal; (8) analisador multicanal (placa); (9) controlador do transdutor; (10) computador.

As contagens, então, são armazenadas num analisador multicanal (Placa ORTEC – EG&G – Modelo MCS-Plus) de forma que cada canal acumula contagens correspondentes a um determinado intervalo de velocidade da fonte.

Para ajuste dos dados de espectroscopia Mössbauer utilizou-se o código comercial NORMOS, que é executado em ambiente DOS e que aplica para os ajustes o critério dos mínimos quadrados. Este programa possibilita o ajuste individual dos subespectros respectivos à cada sítio e que, somados geram, o espectro resultante. Também permite ajustes através de distribuição histogrâmica no desdobramento quadrupolar e magnético.

Capítulo 5

RESULTADOS

5.1 Introdução

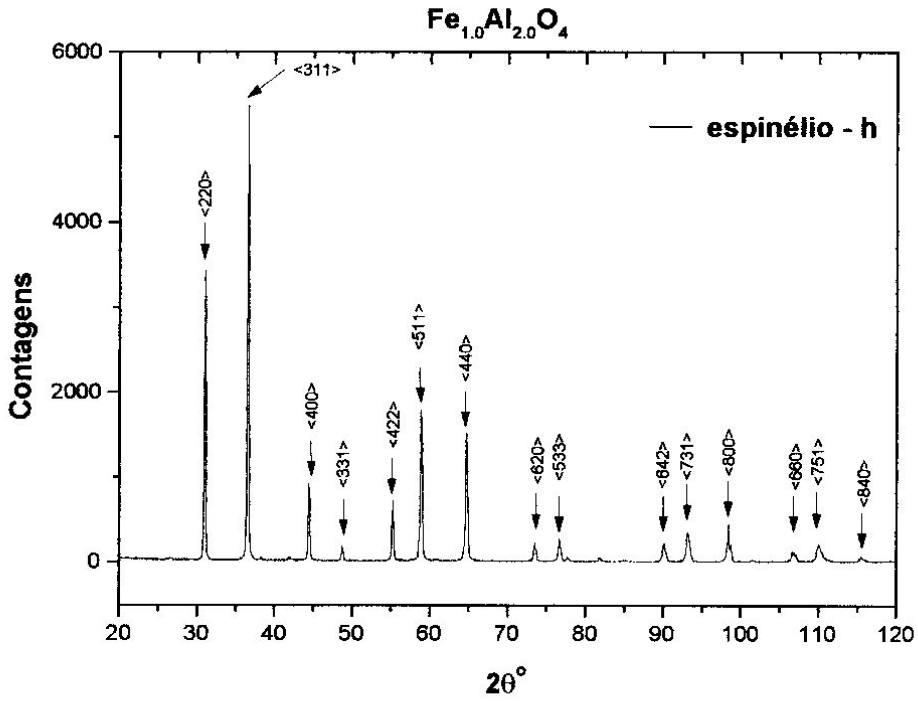
Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos através da caracterização das amostras por difração de raios-X e por espectroscopia Mössbauer. Primeiramente serão dispostos os resultados das amostras preparadas no forno a arco e, em seguida, as preparadas por mecanosíntese isto, para cada técnica de analise.

Com freqüência, classificaremos nos gráficos e tabelas os espinélios identificados com os rótulos "espinélio-h" e "espinélio-m". Esta divisão, embora arbitrária, serve para agregar informação à análise e salientar ao leitor que o espinélio formado possui características estruturais (e.g., parâmetros de rede) e magnéticas (parâmetros hiperfinos) ou mais próximas da hercinita (h) ou da magnetita (m).

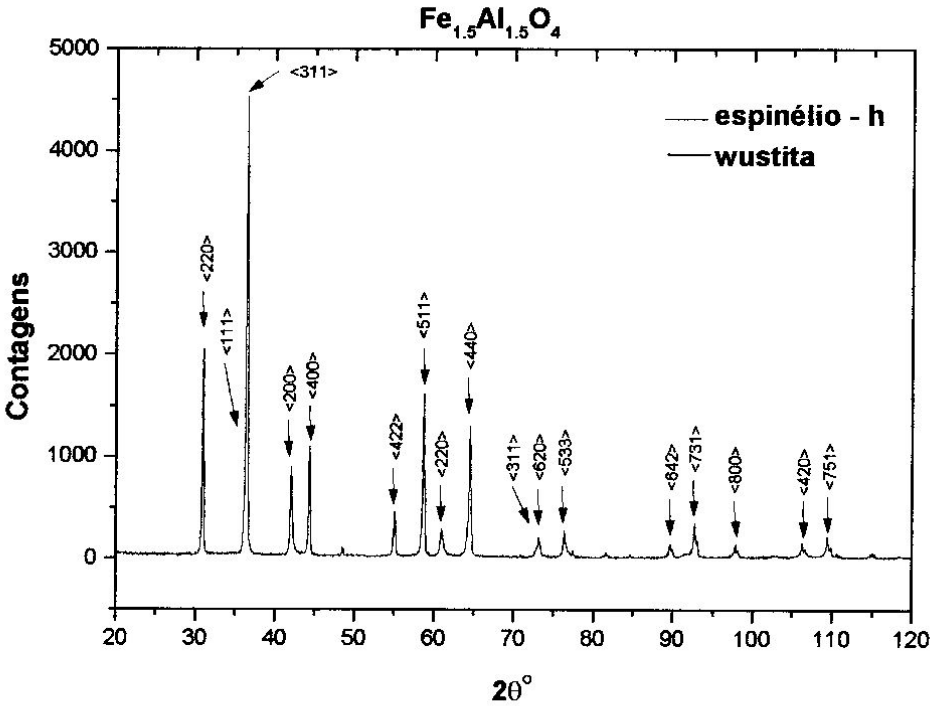
5.2 Difratometria de raios-X

Nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 estão apresentados os difratogramas de raios-X das amostras preparadas no forno a arco, como-fundidas e tratadas em 1000°C e 500°C, respectivamente. Em seguida, estão os resultados das amostras preparadas no moinho de bolas, como-moídas e tratadas termicamente (Figuras 5.4, 5.5 e 5.6). Os picos estão identificados com as fases e seus respectivos índices de Miller. Considerando o conjunto dos resultados, i.é., posição e intensidade dos picos, as fases foram identificadas segundo o arquivo do **J. C.P.D.S.** (1995): Fe_3O_4 (ficha n°19-0629), Fe_2O_3 (ficha n°33-0664), $FeAl_2O_4$ (ficha n°34-0192), α-Fe (ficha n°06-0696), FeO (ficha n°1), α-Al_2O_3 (ficha n°10-0173).

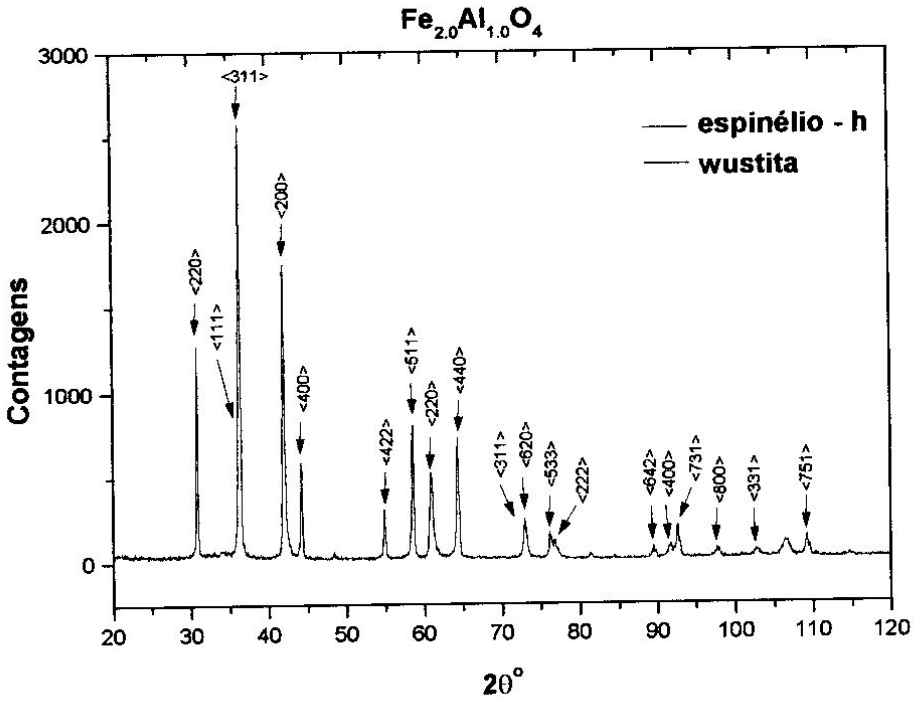
Figura 5.1: Difratogramas das amostras como-fundidas em forno a arco.



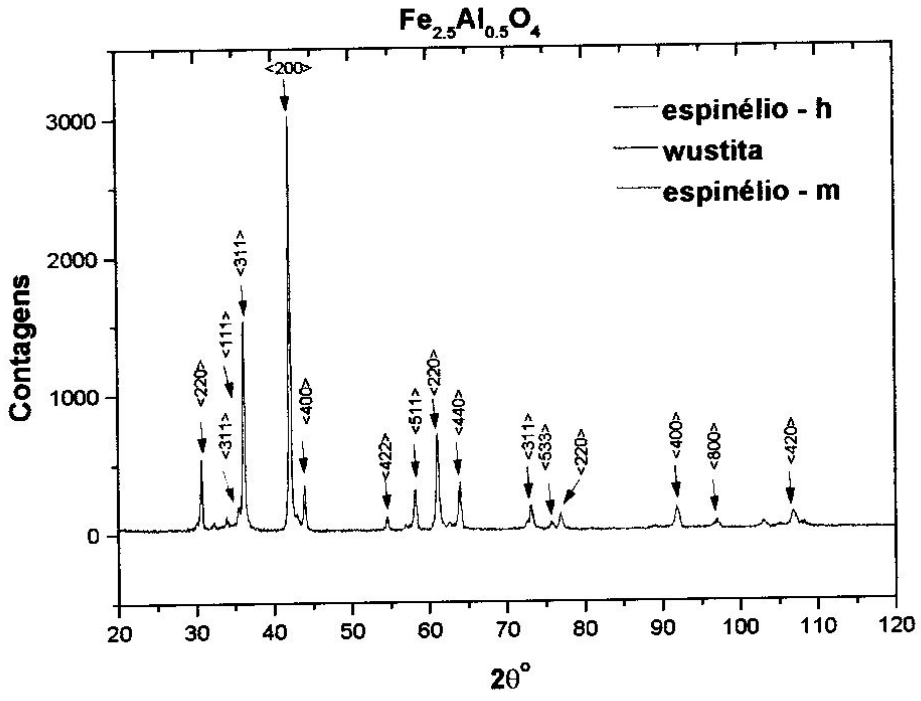
(a)



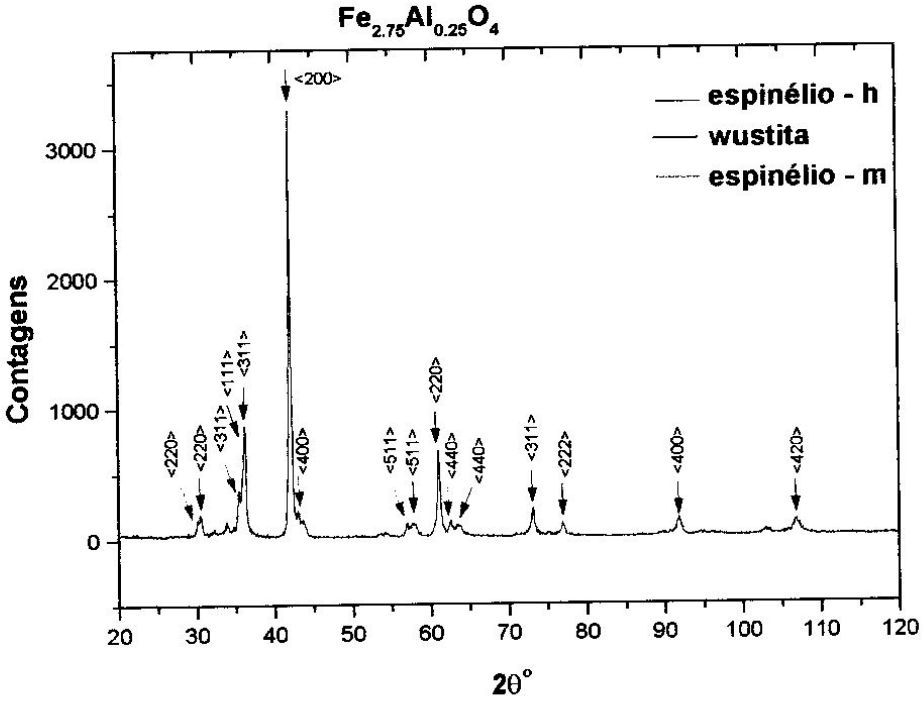
(b)


Fe2.0Al1.0O4
espinélio - h
wustita
Contagens
2θ°
<220>
<111>
<311>
<200>
<400>
<422>
<511>
<220>
<440>
<311>
<620>
<533>
<222>
<642>
<400>
<731>
<800>
<331>
<751>

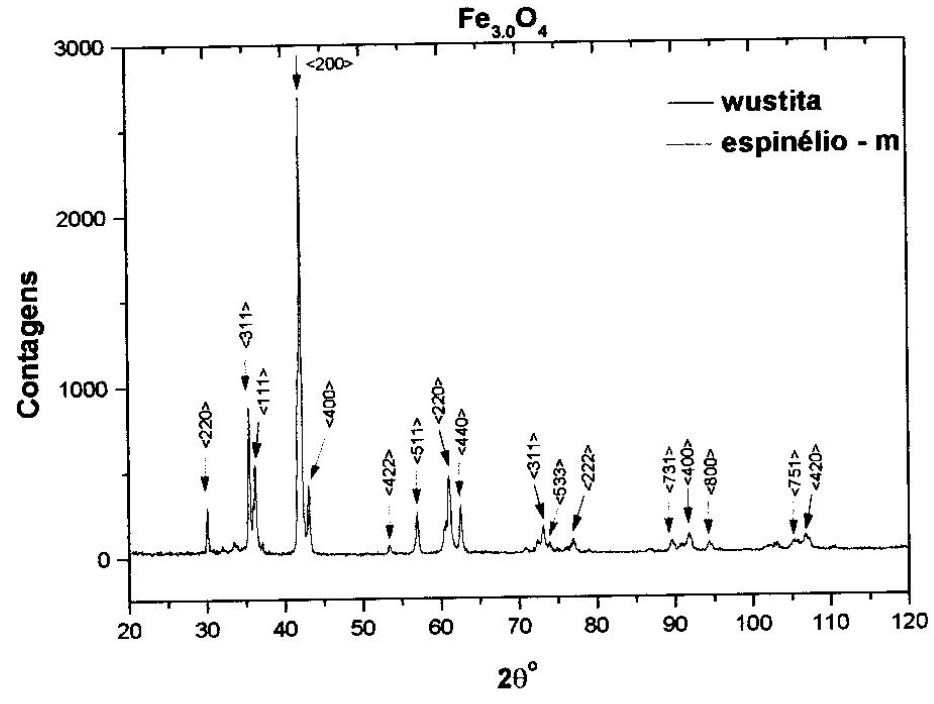
(c)


Fe2.5Al0.5O4
espinélio - h
wustita
espinélio - m
Contagens
2θ°
<200>
<311>
<220>
<111>
<311>
<400>
<422>
<511>
<220>
<440>
<311>
<533>
<220>
<400>
<800>
<420>

(d)

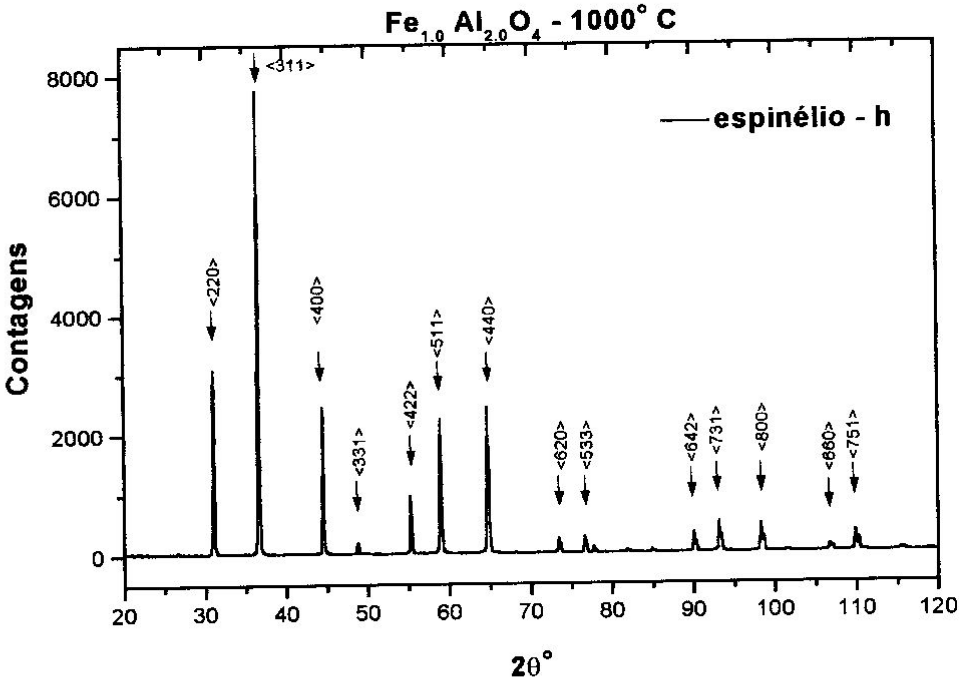

Fe2.75Al0.25O4
espinélio - h
wustita
espinélio - m
Contagens
2θ°
<200>
<220>
<311>
<111>
<400>
<511>
<440>
<222>
<420>

(e)

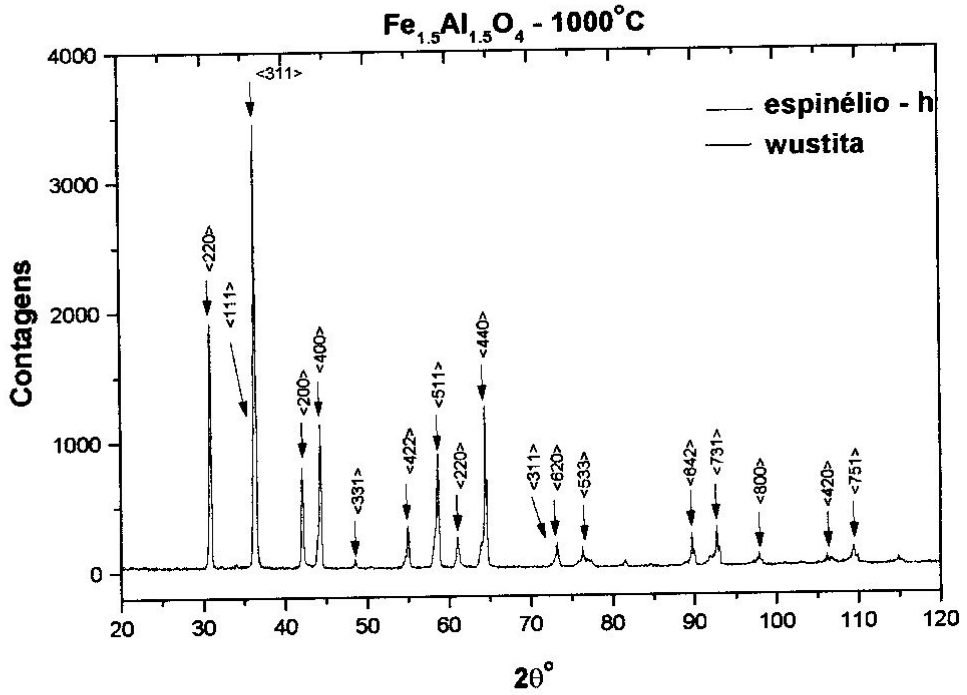

Fe3.0O4
wustita
espinélio - m
Contagens
2θ°
<200>
<220>
<311>
<111>
<400>
<422>
<511>
<440>
<533>
<222>
<731>
<800>
<751>
<420>

(f)

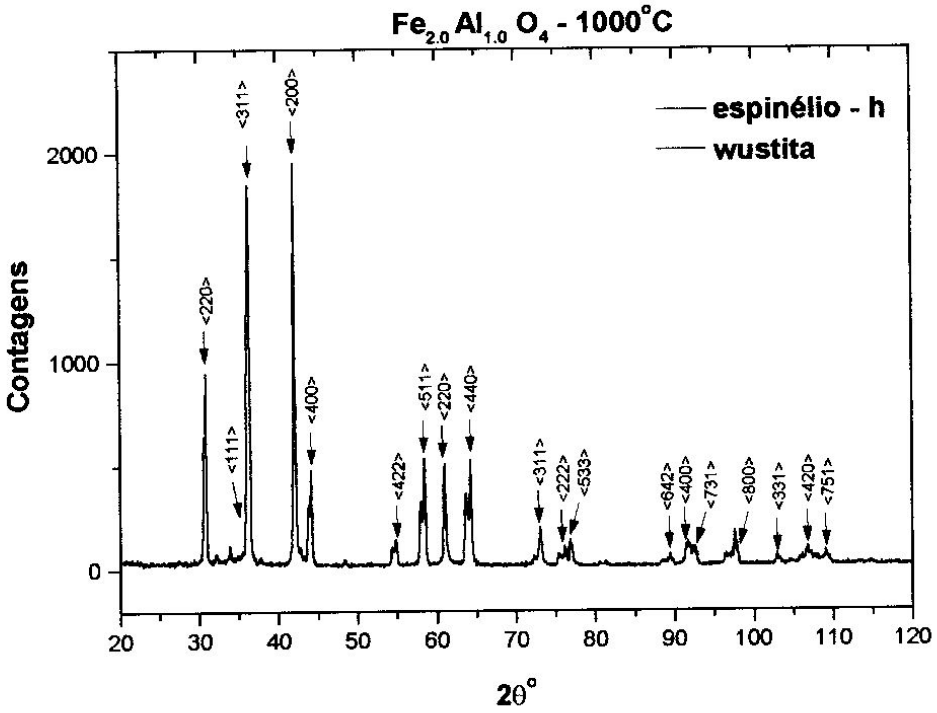
Figura 5.2: Difratograma das amostras fundidas em forno a arco e tratadas na temperatura de 1000°C/24h.



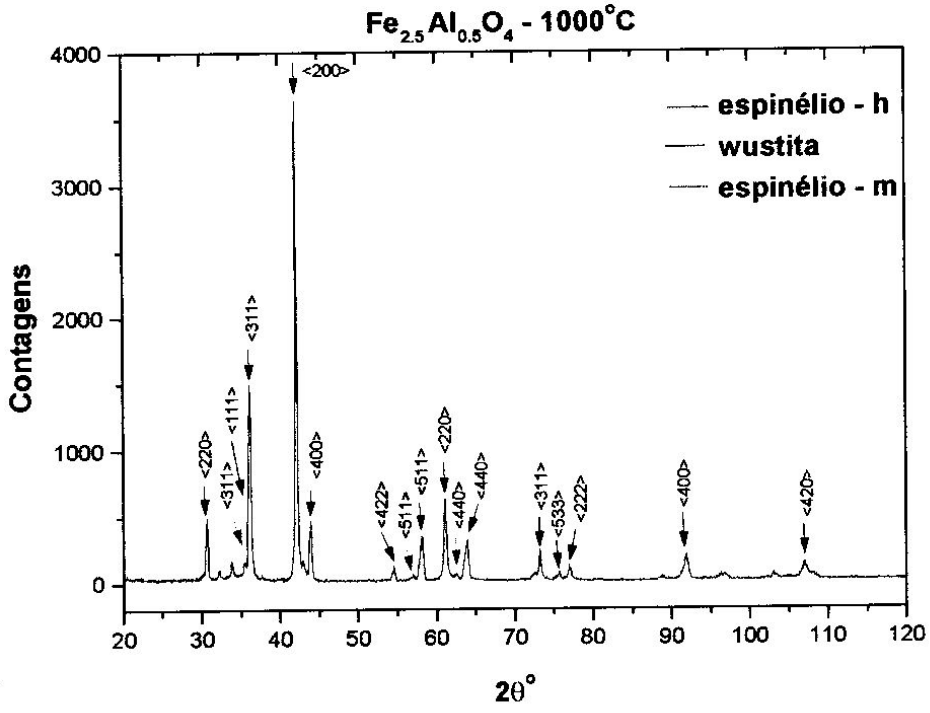
(a)



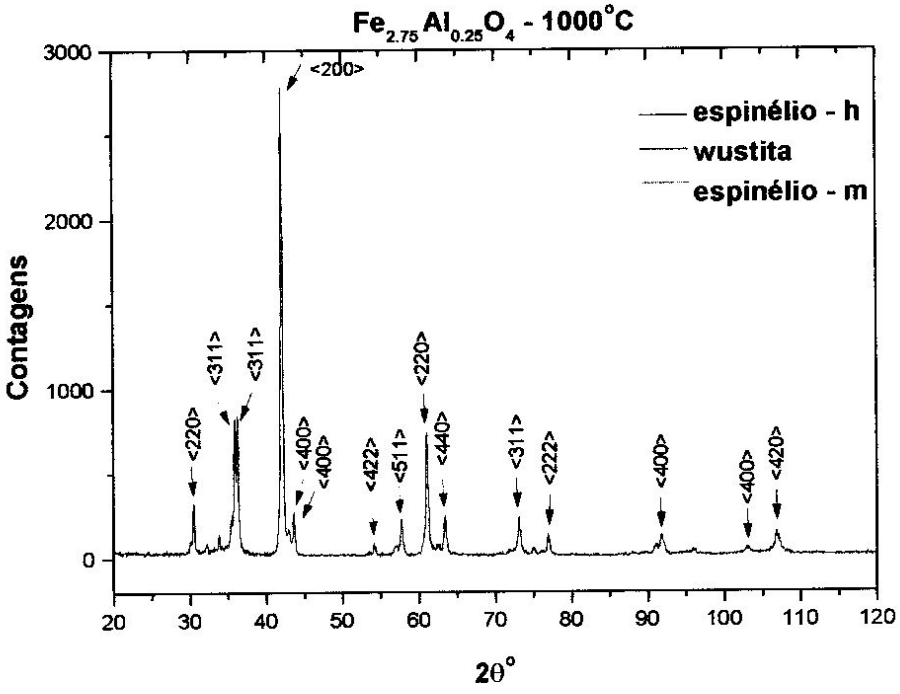
(b)


Fe2.0 Al1.0 O4 - 1000°C
espinélio - h
wustita
Contagens
2θ°
<220>
<111>
<311>
<200>
<400>
<422>
<511>
<220>
<440>
<311>
<222>
<533>
<642>
<400>
<731>
<800>
<331>
<420>
<751>

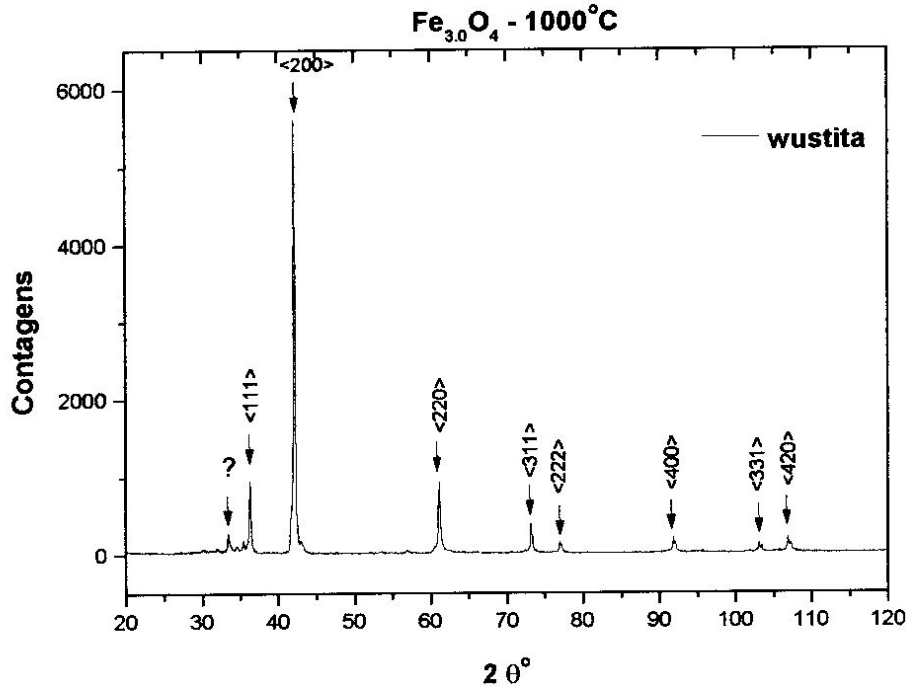
(c)


Fe2.5 Al0.5 O4 - 1000°C
espinélio - h
wustita
espinélio - m
Contagens
2θ°
<220>
<311>
<111>
<311>
<200>
<400>
<422>
<511>
<511>
<220>
<440>
<440>
<311>
<533>
<222>
<400>
<420>

(d)

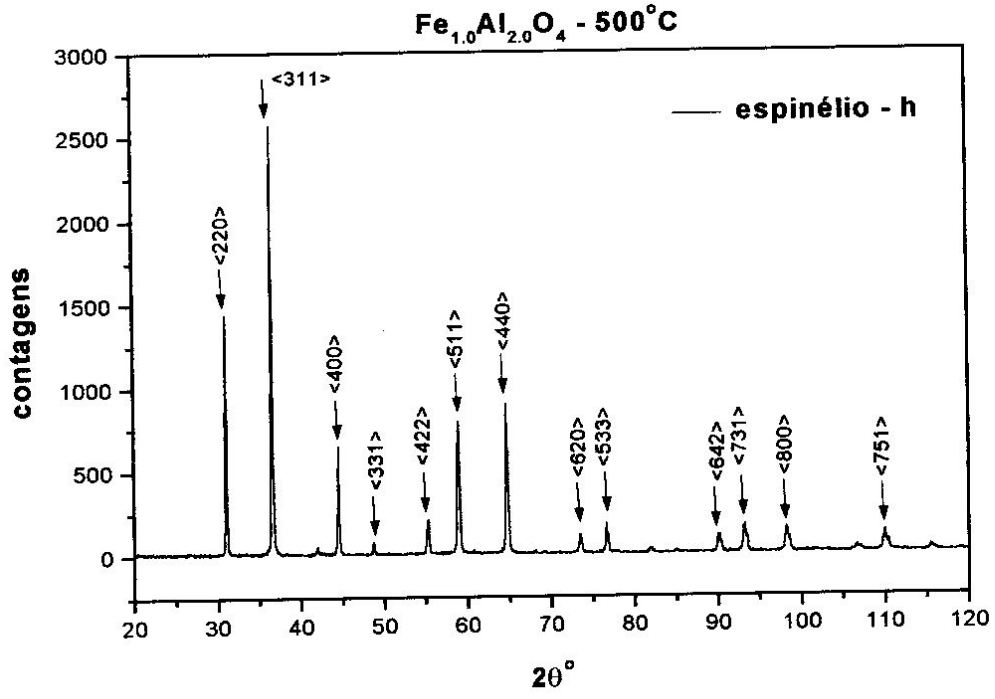

Fe2.75Al0.25O4 - 1000°C
espinélio - h
wustita
espinélio - m
Contagens
2θ°
<200>
<311>
<311>
<220>
<400>
<400>
<422>
<511>
<220>
<440>
<311>
<222>
<400>
<400>
<420>

(e)

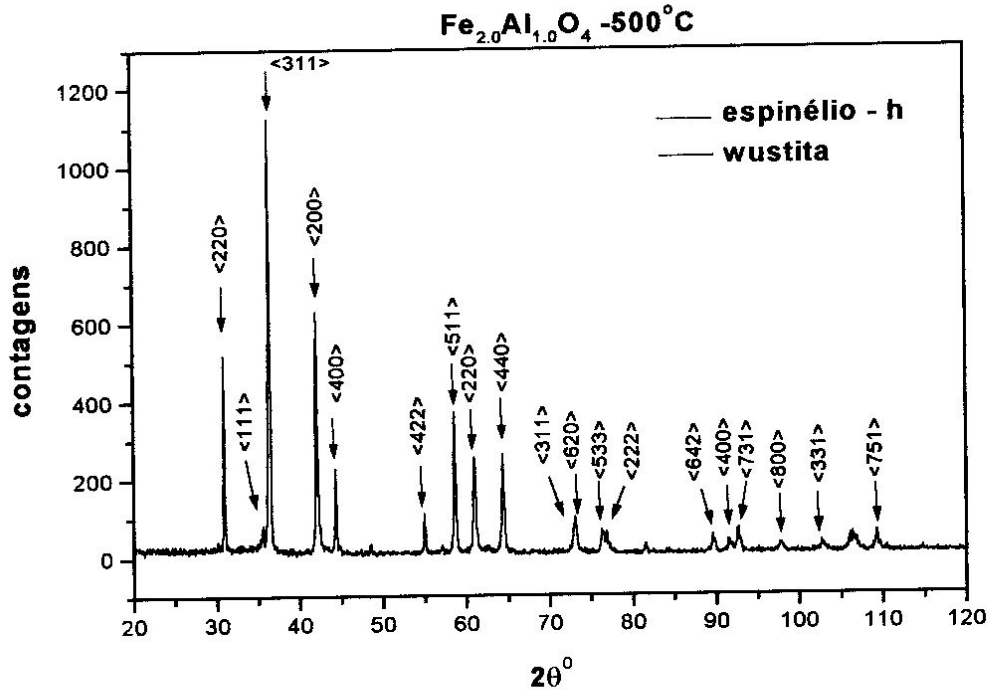

Fe3.0O4 - 1000°C
wustita
Contagens
2 θ°
?
<111>
<200>
<220>
<311>
<222>
<400>
<331>
<420>

(f)

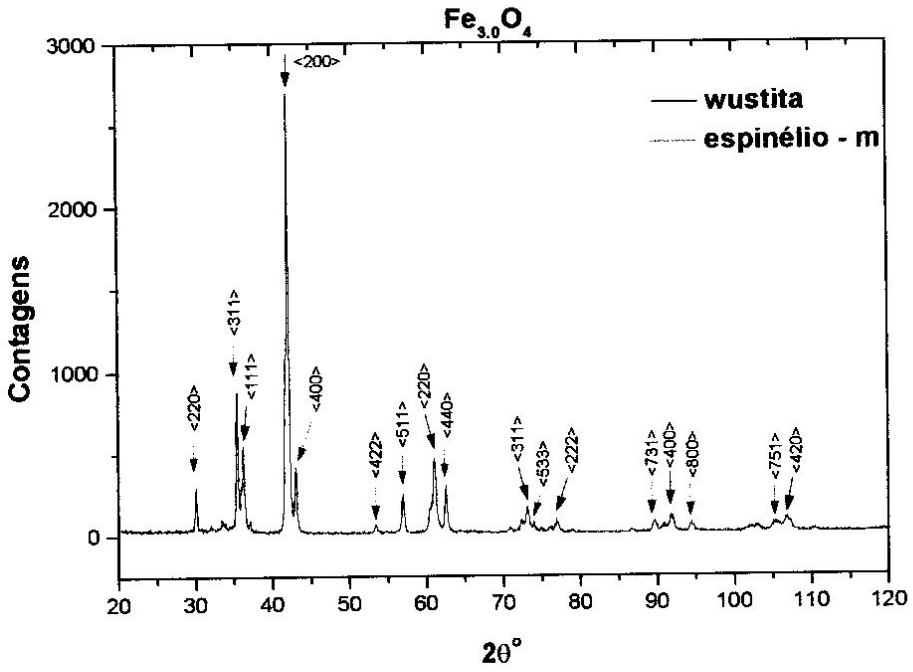
Figura 5.3: Difratograma das amostras fundidas em forno a arco e tratadas em temperatura de 500°C/24h.



(a)

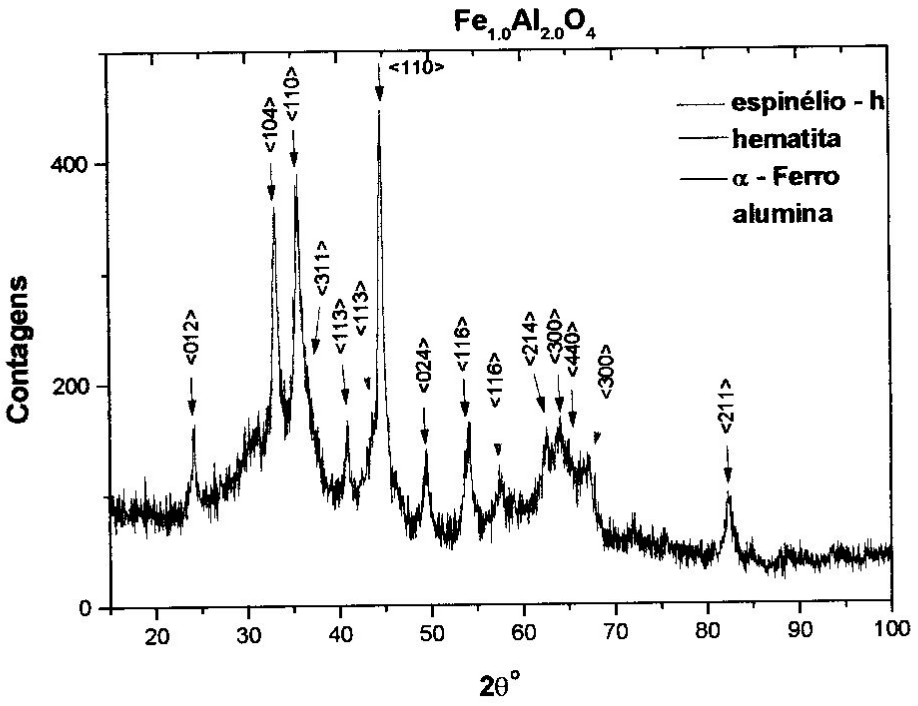


(b)

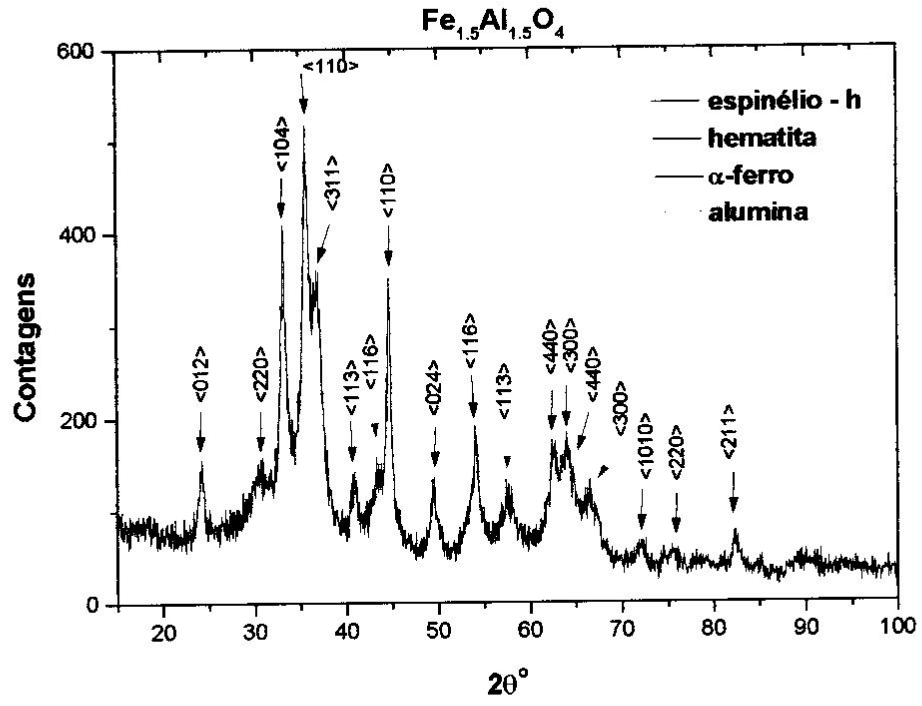

Fe3.0O4
wustita
espinélio - m
Contagens
2θ°
<220>
<311>
<111>
<200>
<400>
<422>
<511>
<220>
<440>
<311>
<533>
<222>
<731>
<400>
<800>
<751>
<420>

(c)

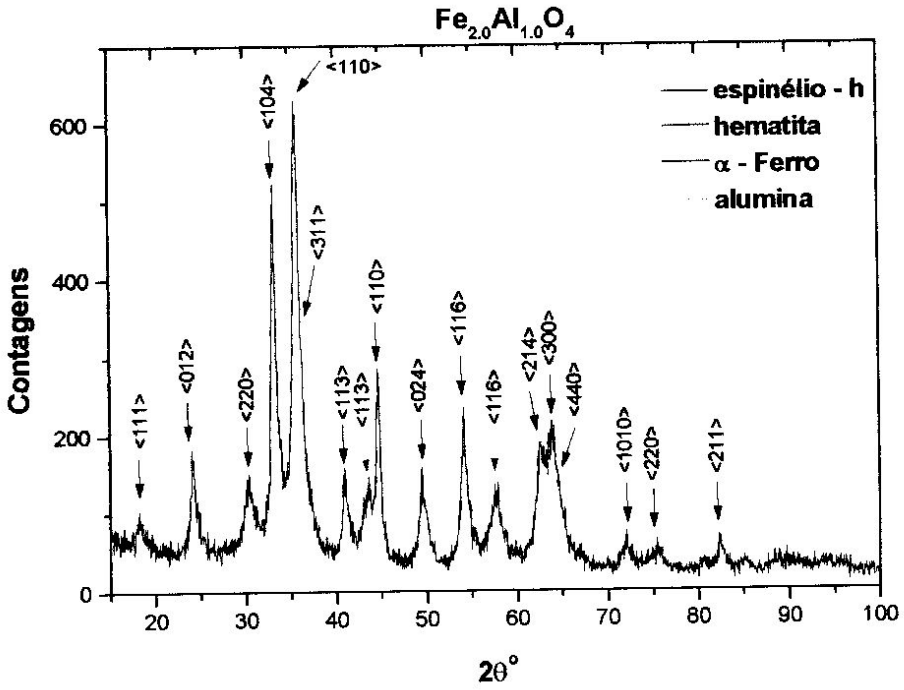
Figura 5.4 : Difratogramas das amostras preparadas no moinho de bolas (como-moídas).



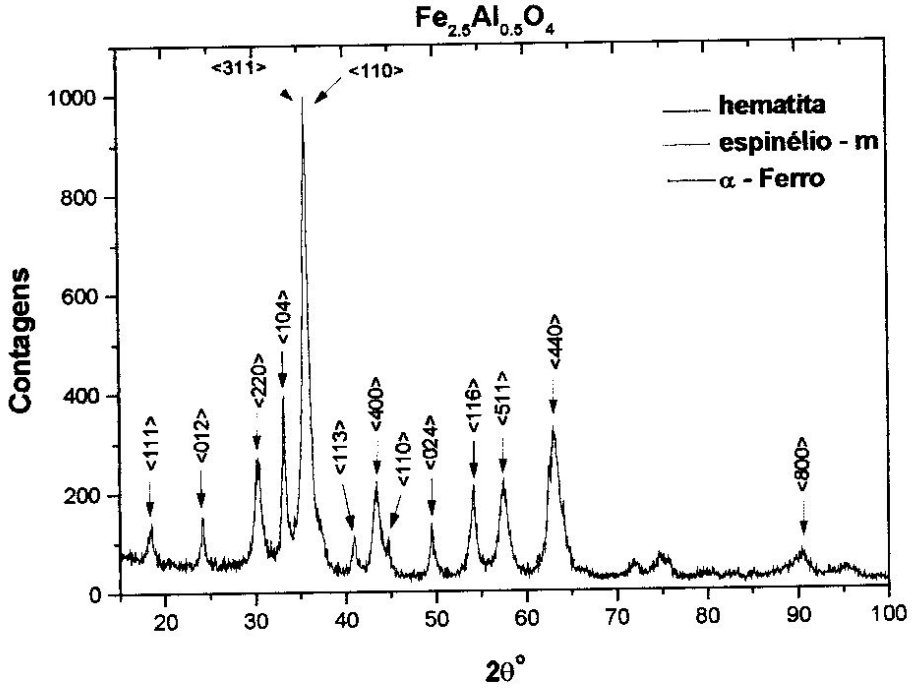
(a)



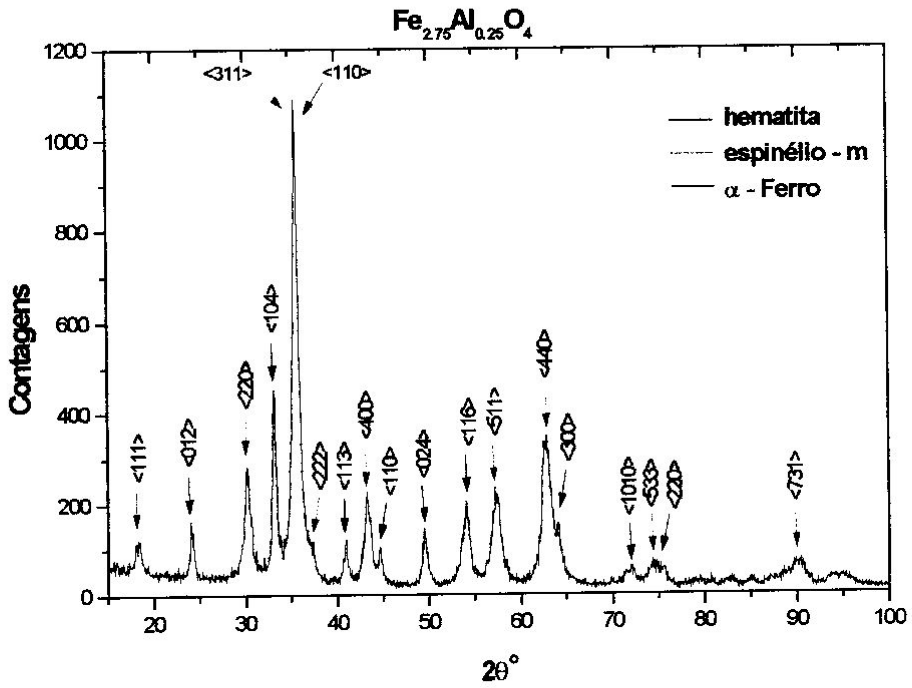
(b)


Fe2.0Al1.0O4
espinélio - h
hematita
α - Ferro
alumina
Contagens
2θ°
<111>
<012>
<220>
<104>
<110>
<311>
<113>
<024>
<116>
<214>
<300>
<440>
<1010>
<211>

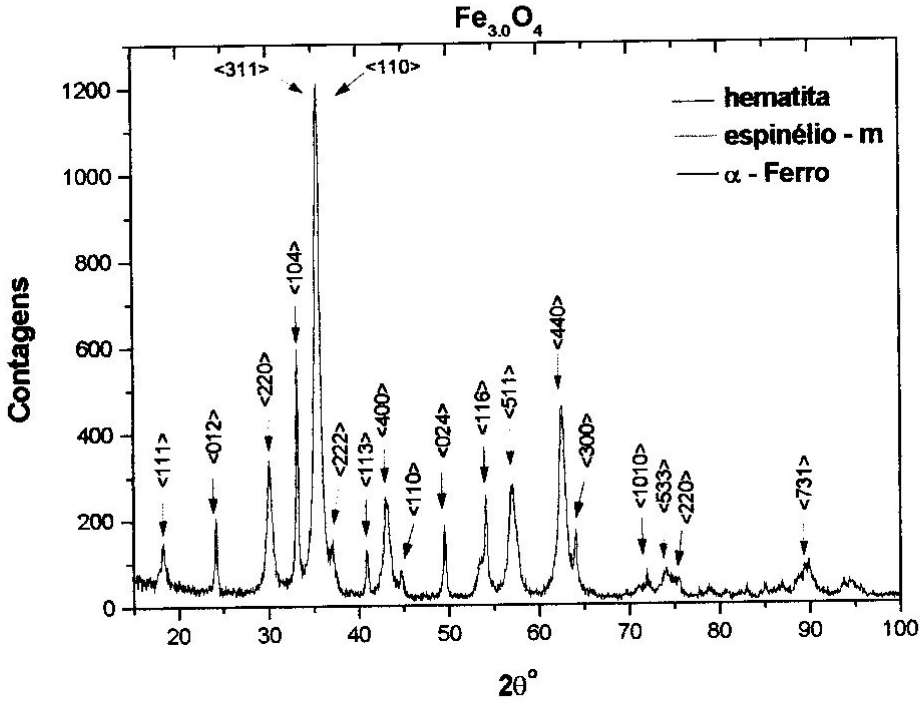
(c)


Fe2.5Al0.5O4
hematita
espinélio - m
α - Ferro
Contagens
2θ°
<311>
<110>
<111>
<012>
<220>
<104>
<113>
<400>
<024>
<116>
<511>
<440>
<800>

(d)

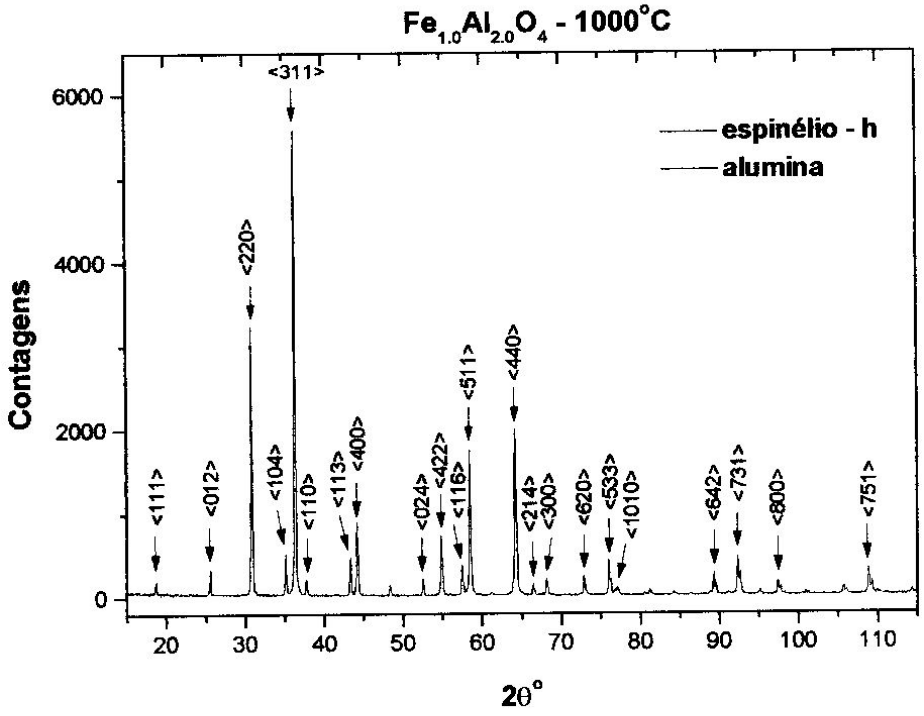

Fe2.75Al0.25O4
Contagens
2θ°
hematita
espinélio - m
α - Ferro
<111>
<012>
<220>
<104>
<311>
<110>
<222>
<113>
<400>
<116>
<024>
<511>
<440>
<300>
<1010>
<533>
<220>
<731>

(e)

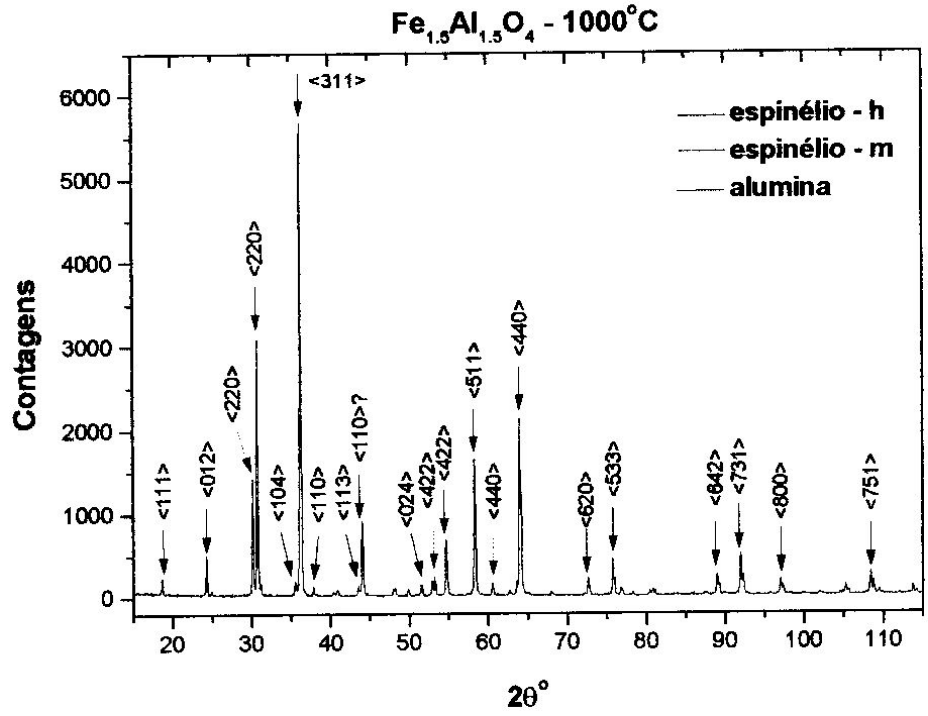

Fe3.0O4
Contagens
2θ°
hematita
espinélio - m
α - Ferro
<111>
<012>
<220>
<104>
<311>
<110>
<222>
<113>
<400>
<116>
<024>
<511>
<440>
<300>
<1010>
<533>
<220>
<731>

(f)

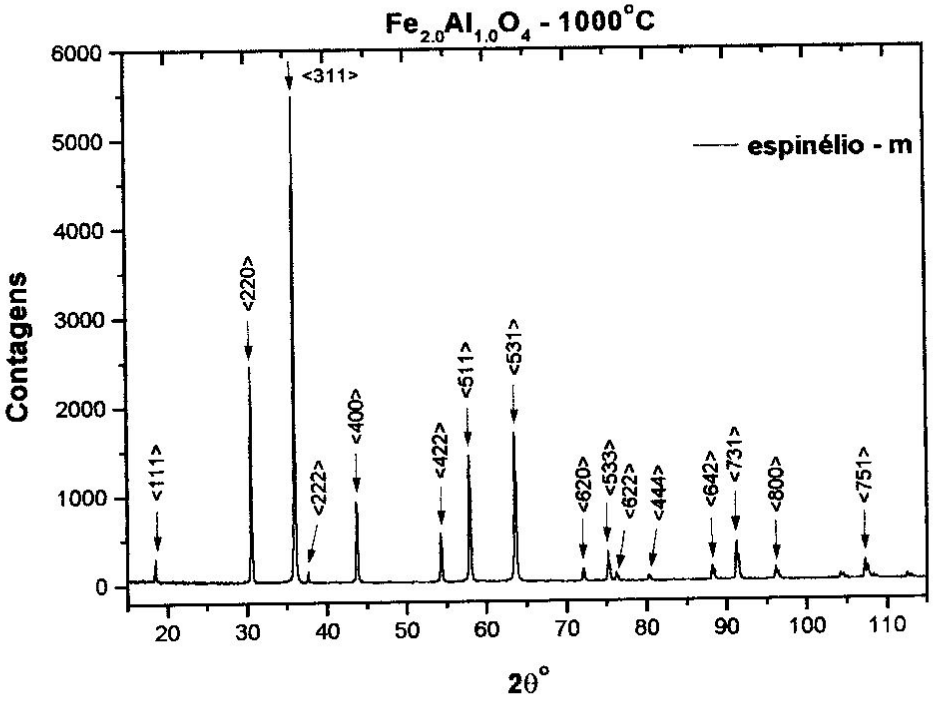
Figura 5.5 : Difratogramas das amostras moídas e tratadas na temperatura de 1000°C/24h.



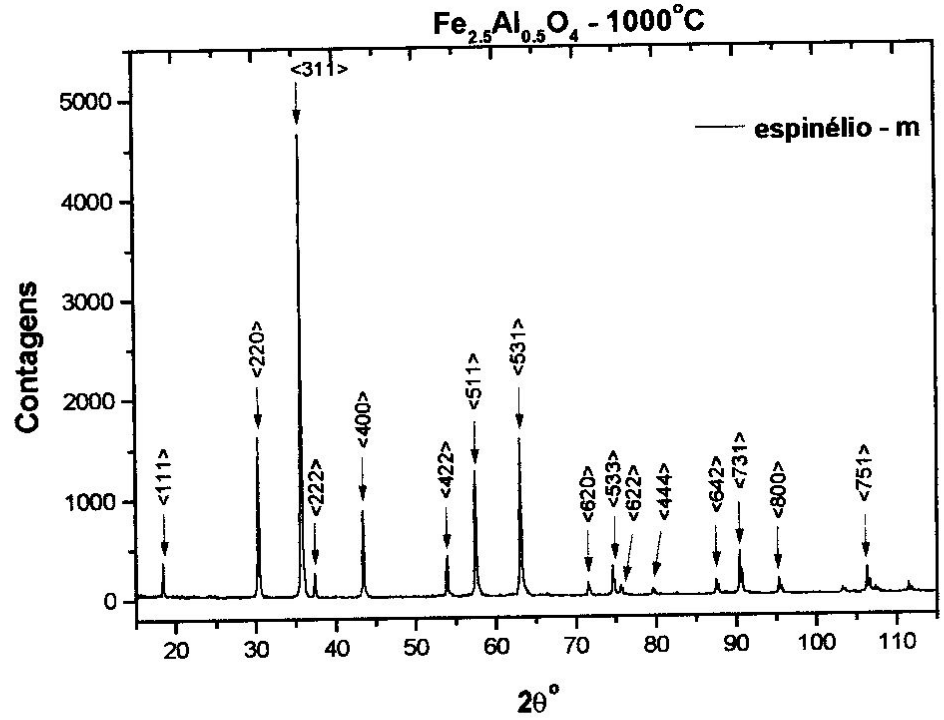
(a)



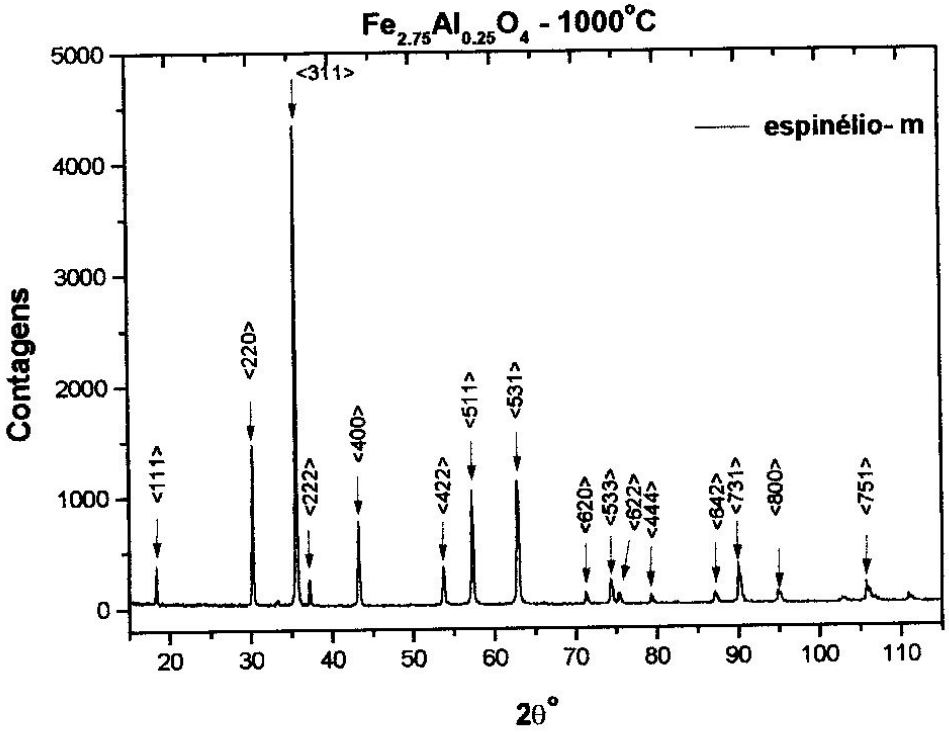
(b)


Fe2.0Al1.0O4 - 1000°C
espinélio - m
Contagens
2θ°
<111>
<220>
<311>
<222>
<400>
<422>
<511>
<531>
<620>
<533>
<622>
<444>
<642>
<731>
<800>
<751>

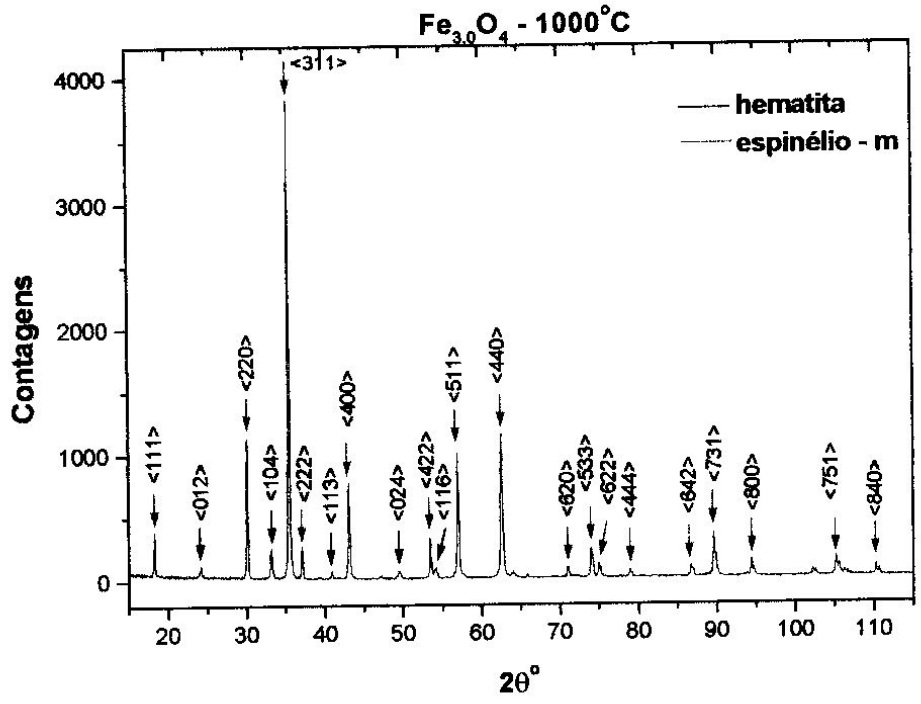
(c)


Fe2.5Al0.5O4 - 1000°C
espinélio - m
Contagens
2θ°
<111>
<220>
<311>
<222>
<400>
<422>
<511>
<531>
<620>
<533>
<622>
<444>
<642>
<731>
<800>
<751>

(d)

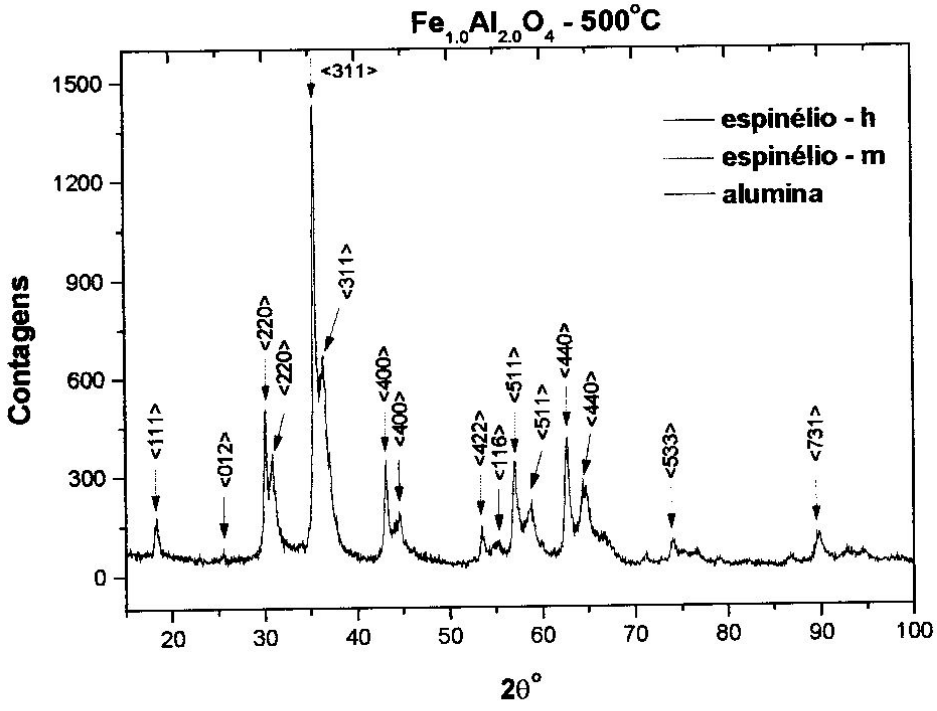

Fe2.75Al0.25O4 - 1000°C
espinélio- m
Contagens
2θ°
<111>
<220>
<311>
<222>
<400>
<422>
<511>
<531>
<620>
<533>
<622>
<444>
<642>
<731>
<800>
<751>

(e)

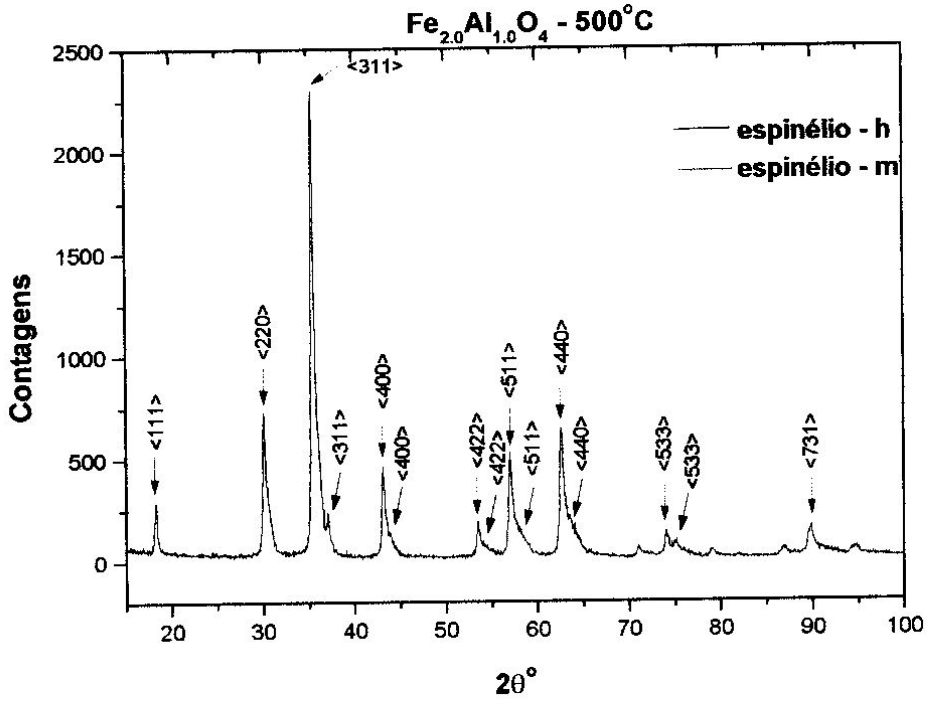

Fe3.0O4 - 1000°C
hematita
espinélio - m
Contagens
2θ°
<111>
<012>
<104>
<220>
<311>
<222>
<113>
<400>
<024>
<422>
<116>
<511>
<440>
<620>
<533>
<622>
<444>
<642>
<731>
<800>
<751>
<840>

(f)

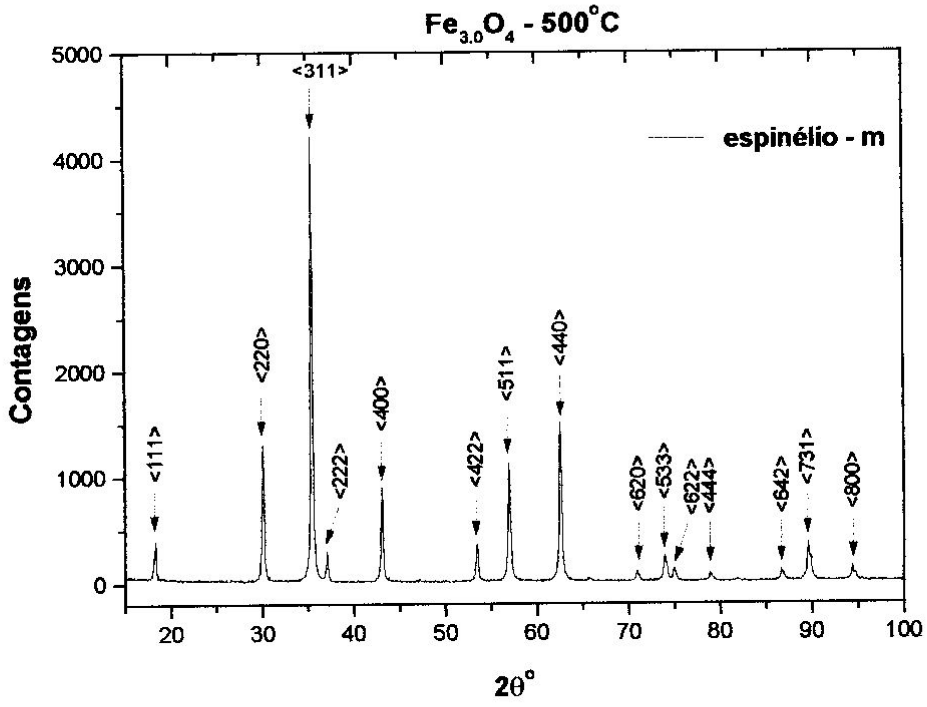
Figura 5.6 : Difratogramas das amostras moídas e tratadas na temperatura de 500°C/24h.



(a)



(b)


Fe3.0O4 - 500°C
espinélio - m
Contagens
2θ°
<111>
<220>
<311>
<222>
<400>
<422>
<511>
<440>
<620>
<533>
<622>
<444>
<642>
<731>
<800>
0
1000
2000
3000
4000
5000
20
30
40
50
60
70
80
90
100

(c)

5.2 A espectroscopia Mössbauer

Nesta seção, apresentam-se os resultados de espectroscopia Mössbauer das amostras preparadas no forno a arco, como-fundidas e tratadas termicamente, e também os resultados das amostras preparadas no moinho de bolas.

Alguns procedimentos específicos foram adotados nas rotinas de ajuste.

Para as amostras preparadas no forno a arco, optou-se por uma distribuição histogrâmica no desdobramento quadrupolar respectivo à contribuição do espinélio-h (hercinita), conforme procedido na referência 8. Nas amostras em que estão presentes, simultaneamente, a hercinita e a wustita, também optou-se por este método de ajuste, isto é, uma distribuição histogrâmica conjunta para ambas as fases, visto que possuem um deslocamento isomérico muito próximo dificultando, assim, o ajuste individual das mesmas. Foi fixado para as distribuições, uma largura de linha $\Gamma = 0.27$mm/s.

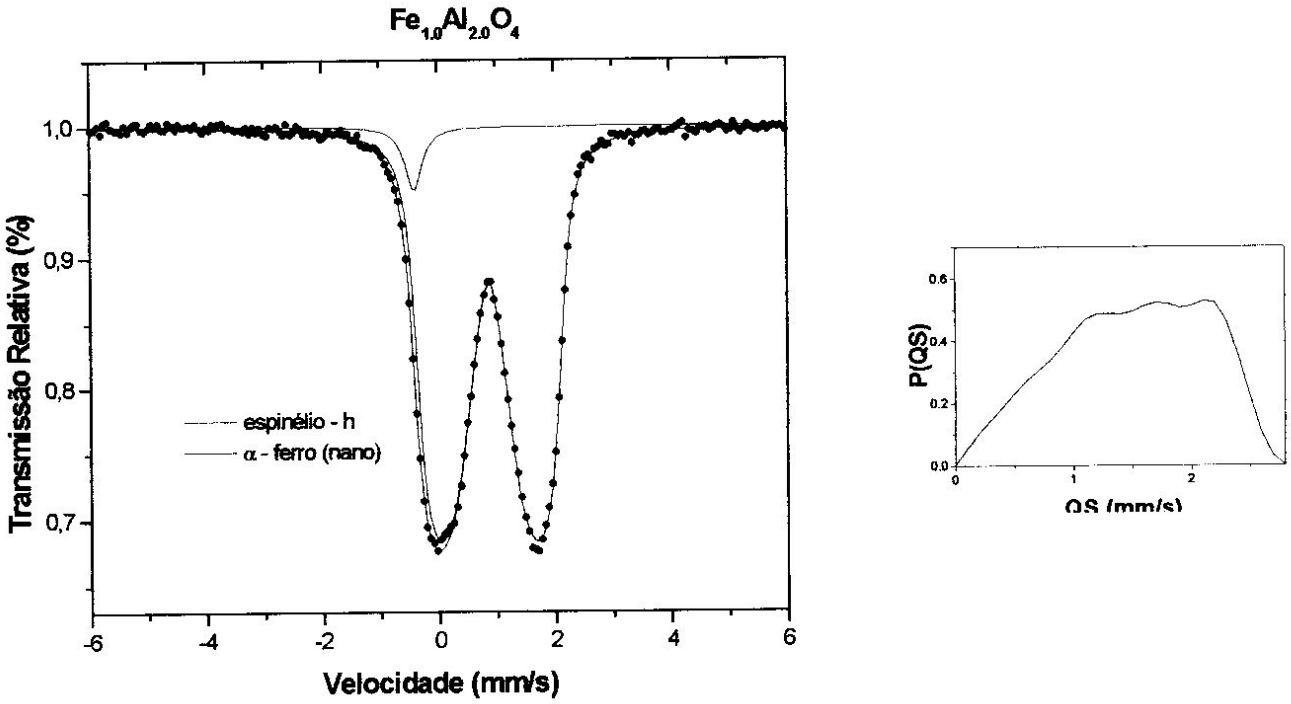
Para a magnetita, reproduziu-se a identificação da literatura para os sítios existentes, isto é, sítio A (octaedral) e sítio B (tetraedral). Nas amostras em que é possível o ajuste separado da wustita, utilizamos dois dubletos, correspondentes aos dois sítios comentados no Capítulo 2, ou seja, sítio I (Fe^{3+}) e sítio II (Fe^{3+} + Fe^{2+}).

Nas amostras como-moídas, o espinélio-h foi ajustado com um dubleto discreto e não com distribuição, por haver um grande número de subespectros, tornando difícil a convergência do ajuste, embora o processo de moagem certamente cause defeitos na estrutura cristalina.

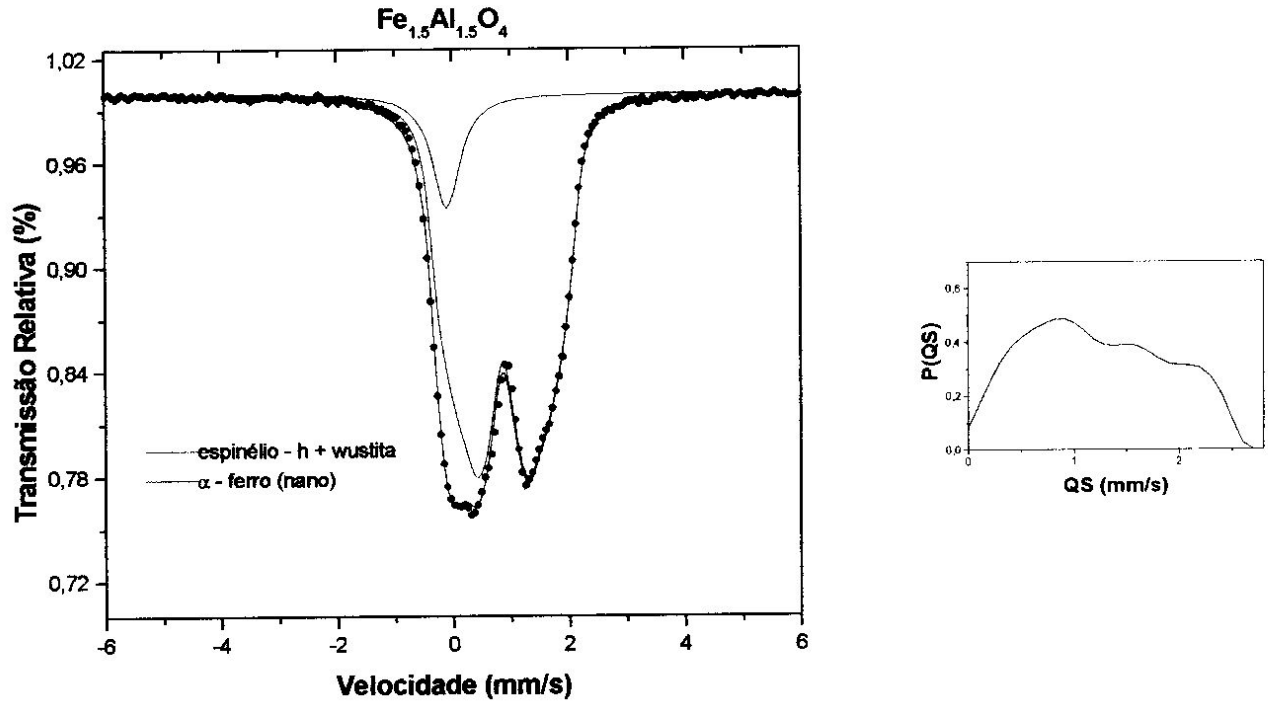
Nas amostras moídas e subseqüentemente tratadas em 1000°C, o ajuste foi realizado utilizando-se, além dos sítios discretos, uma distribuição de campo magnético. Isto, especificamente para o sítio A do espinélio no caso das amostras como-moídas com x = 1.5 e 1.75, e tratadas com x = 1.0, 1.5 e 1.75. Devido a dificuldades operacionais do programa, não foi possível o ajuste com duas distribuições de campos. Como pode ser visto nas Tabelas 5.4 e 5.5, a largura de linha apresentada para o sítio B do espinélio é grande, o que tornaria necessário mais uma distribuição B_{hf} no ajuste. As denominações solução sólida (Fe^{3+}) e α-ferro (nano), encontradas nos gráficos e tabelas dizem respeito às fases $(Al,Fe)_2O_3$ (i.e., ferro dissolvido na alumina) e ferro (b.c.c.) na forma de nanoprecipitados, respectivamente.

Em todas as figuras, são mostrados os subespectros integrantes do espectro total, como resultado dos ajustes realizados.As tabelas que dispõem os parâmetros hiperfinos estarão organizadas de acordo com os métodos de preparação e tratamentos térmicos realizados.

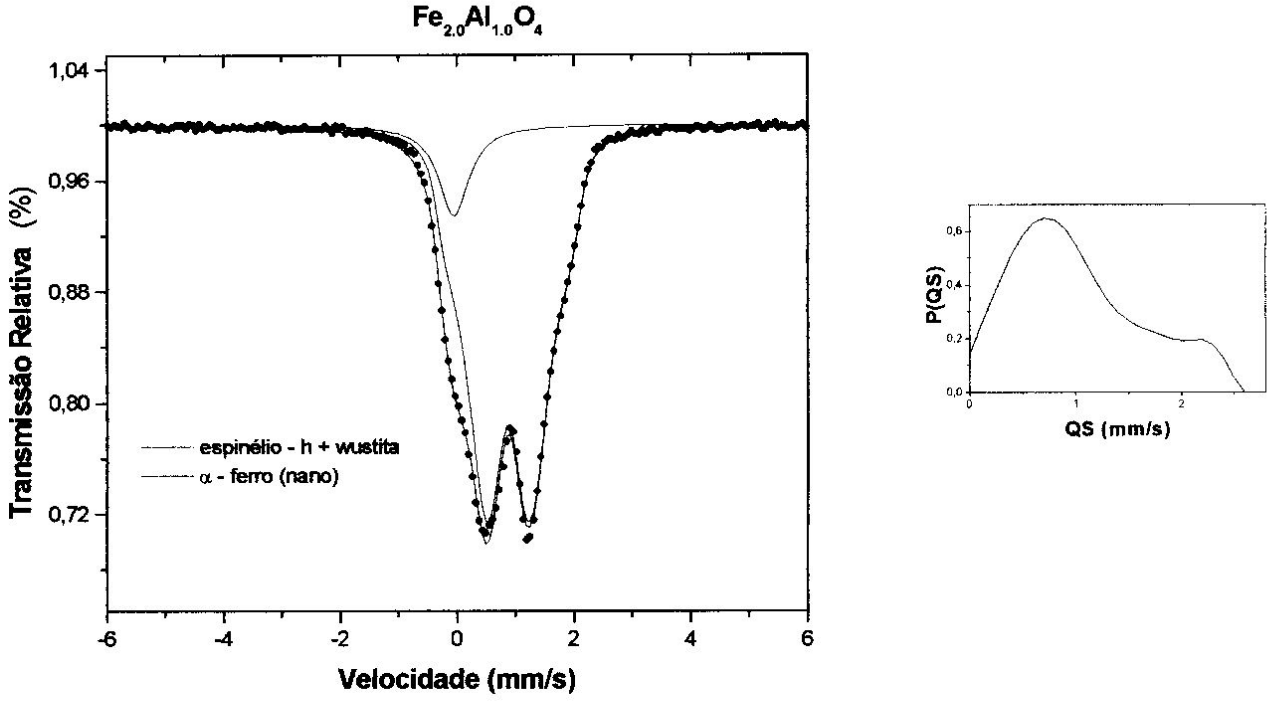
Figura 5.7: Espectros Mössbauer das amostras preparadas no forno a arco (como-fundidas).



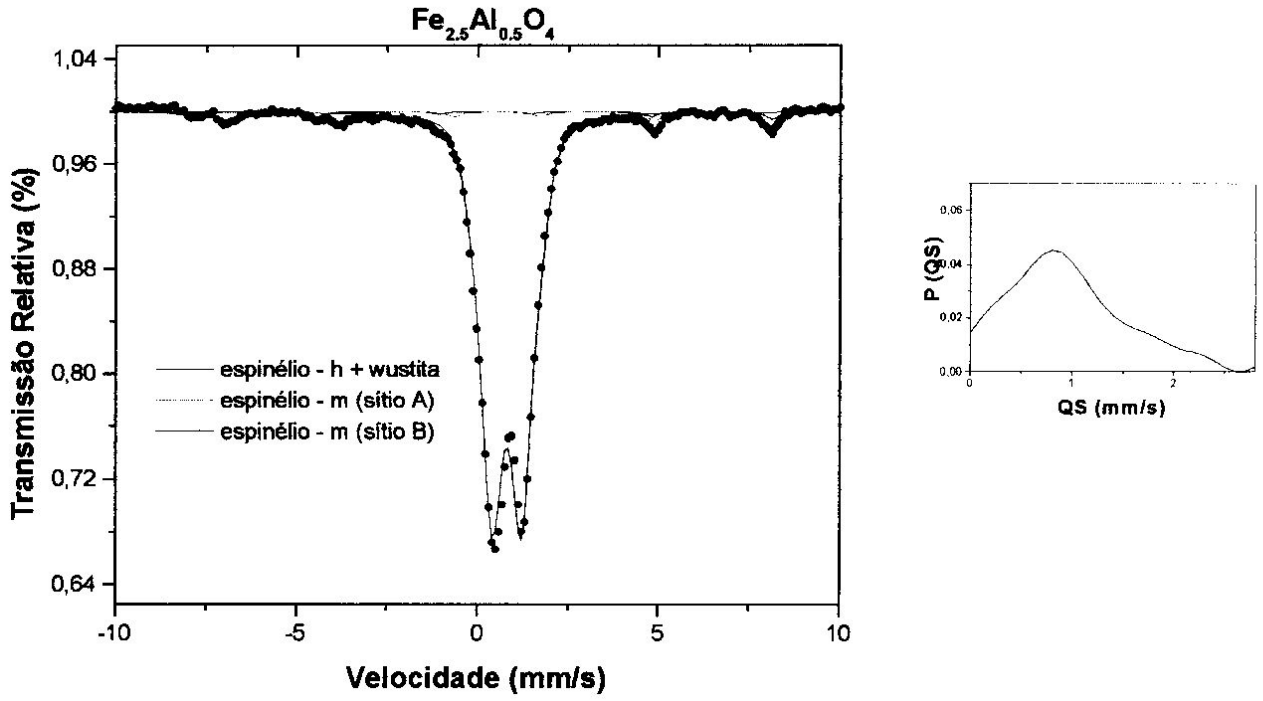
(a)



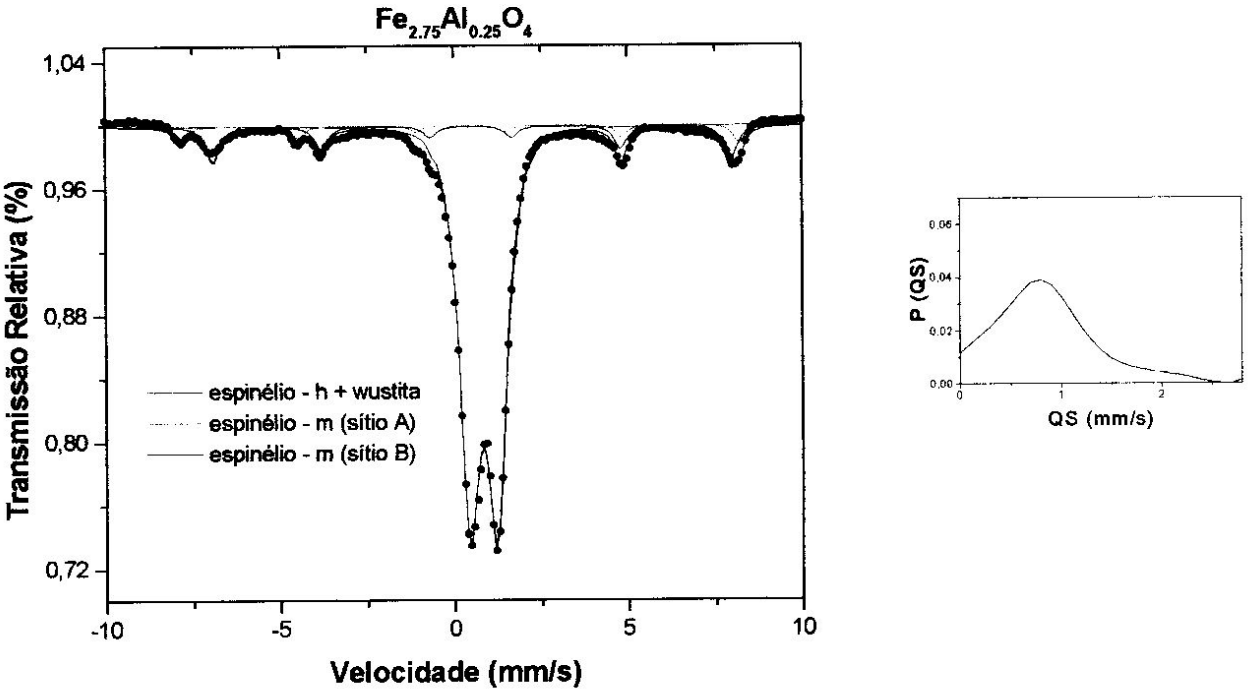
(b)


$Fe_{2.0}Al_{1.0}O_4$
Transmissão Relativa (%)
1,04
0,96
0,88
0,80
0,72
espinélio - h + wustita
α - ferro (nano)
-6
-4
-2
0
2
4
6
Velocidade (mm/s)
P(QS)
0,6
0,4
0,2
0,0
0
1
2
QS (mm/s)

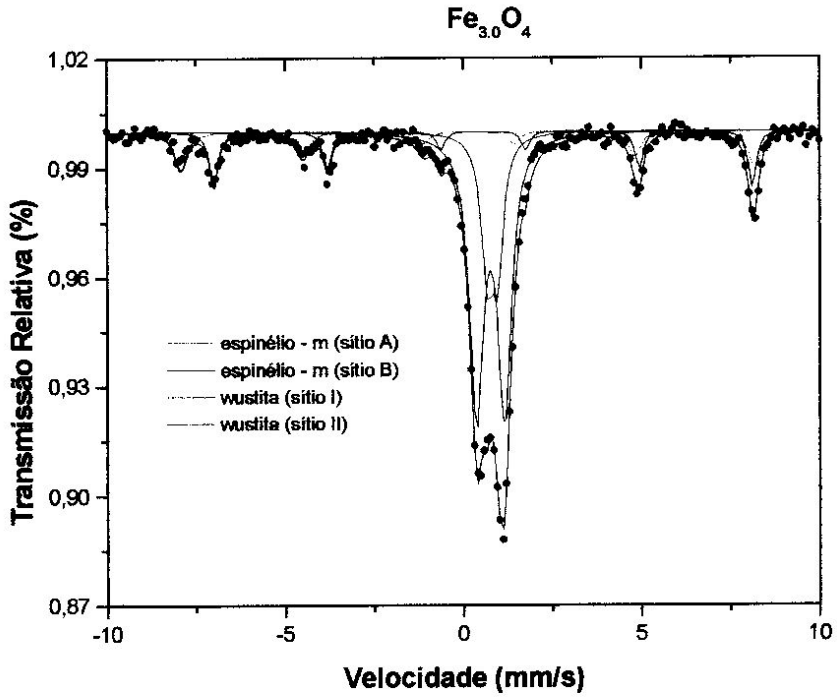
(c)


$Fe_{2.5}Al_{0.5}O_4$
Transmissão Relativa (%)
1,04
0,96
0,88
0,80
0,72
0,64
espinélio - h + wustita
espinélio - m (sítio A)
espinélio - m (sítio B)
-10
-5
0
5
10
Velocidade (mm/s)
P (QS)
0.06
0.04
0.02
0.00
0
1
2
QS (mm/s)

(d)


Fe2.75Al0.25O4
Transmissão Relativa (%)
1,04
0,96
0,88
0,80
0,72
-10
-5
0
5
10
Velocidade (mm/s)
espinélio - h + wustita
espinélio - m (sítio A)
espinélio - m (sítio B)
P (QS)
0.06
0.04
0.02
0.00
0
1
2
QS (mm/s)

(e)


Fe3.0O4
Transmissão Relativa (%)
1,02
0,99
0,96
0,93
0,90
0,87
-10
-5
0
5
10
Velocidade (mm/s)
espinélio - m (sítio A)
espinélio - m (sítio B)
wustita (sítio I)
wustita (sítio II)

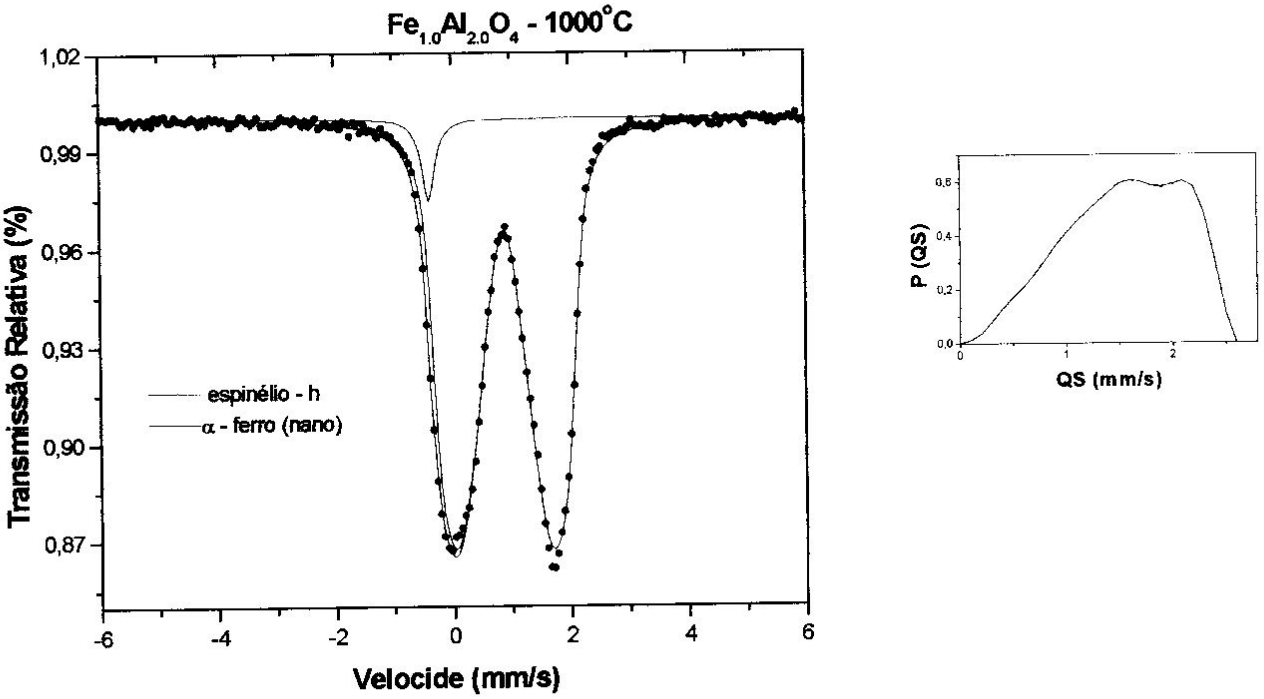
(f)

Concentração	Sitios	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (kOe)	Γ (mm/s)	Área (%)
$Fe_{1.0}Al_{2.0}O_4$	espinélio – h	0.97	1.54 [a]	-	0.27	97.3
	α - ferro (nano)	-0.02	-	-	0.35	2.7
$Fe_{1.5}Al_{1.5}O_4$	espinélio – h + wustita	0.99	1.15 [a]	-	0.27	87.1
	α- ferro (nano)	0	-	-	0.63	12.9
$Fe_{2.0}Al_{1.0}O_4$	espinélio – h + wustita	0.98	0.897 [a]	-	0.29	89.2
	α - ferro (nano)	-0.05	-	-	0.62	10.8
$Fe_{2.5}Al_{0.5}O_4$	espinélio – h + wustita	0.93	0.88 [a]	-	0.27	92.6
	espinélio - m (sítio A)	0.27	-0.01	494	0.40	2.5
	espinélio – m (sítio B)	0.65	0.02	464	0.45	4.9
$Fe_{2.75}Al_{0.25}O_4$	espinélio – h + wustita	0.95	0.80 [a]	-	0.27	82.1
	espinélio - m (sítio A)	0.30	0.01	496	0.40	5.7
	espinélio - m (sítio B)	0.63	0.02	460	0.45	12.2
$Fe_{3.0}O_4$	espinélio - m (sítio A)	0.28	-0.05	500	0.26	8.6
	espinélio - m (sítio B)	0.67	-0.01	468	0.36	16.9
	wustita (sítio I)	0.94	0.31	-	0.40	21.6
	wustita (sítio II)	0.88	0.78	-	0.45	52.9

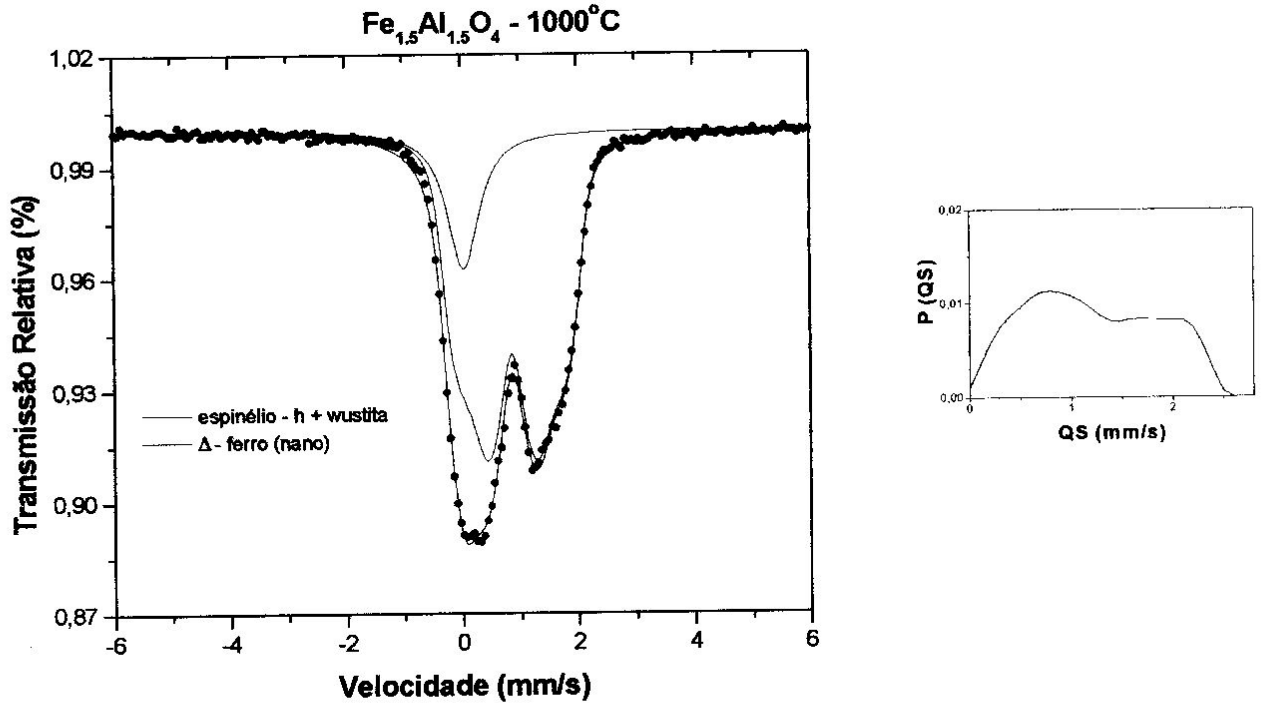
Tabela 5.1 : Parâmetros hiperfinos das amostras preparadas no forno a arco (como-fundidas).

[a] valores médio da distribuição QS;

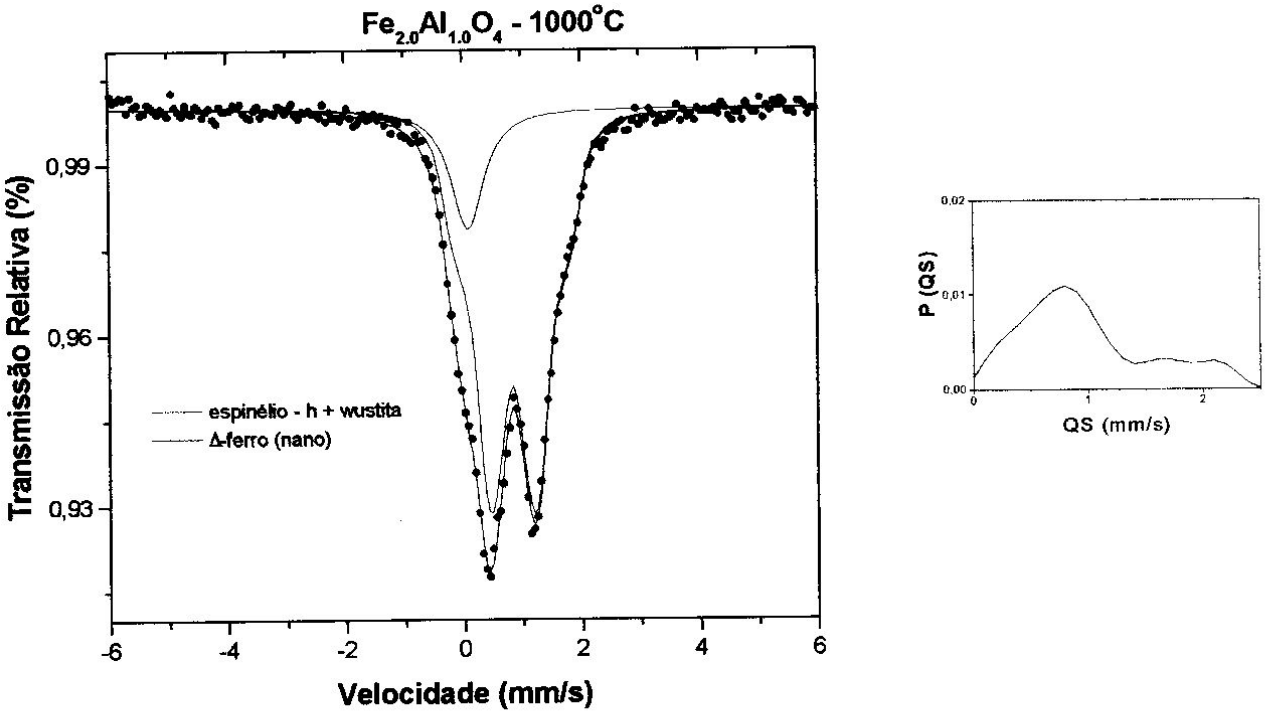
Figura 5.8: Espectros Mössbauer das amostras fundidas no forno a arco e tratadas na temperatura de 1000°C/24h.



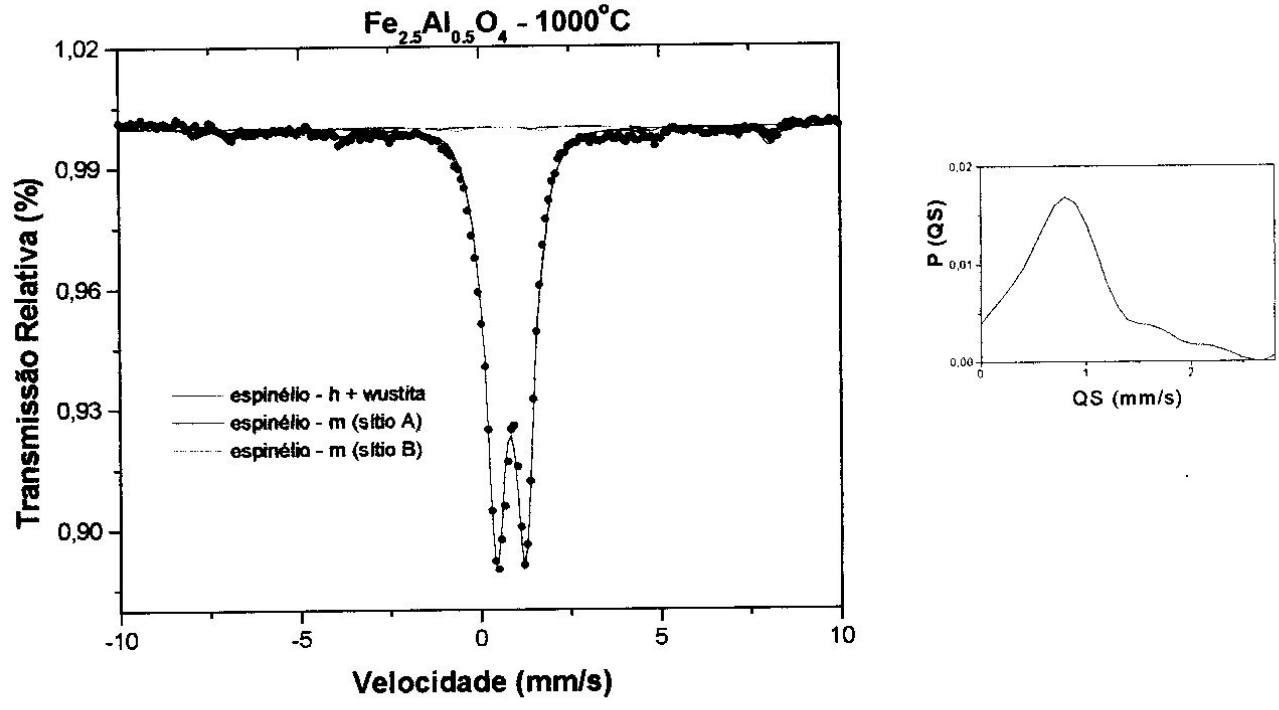
(a)



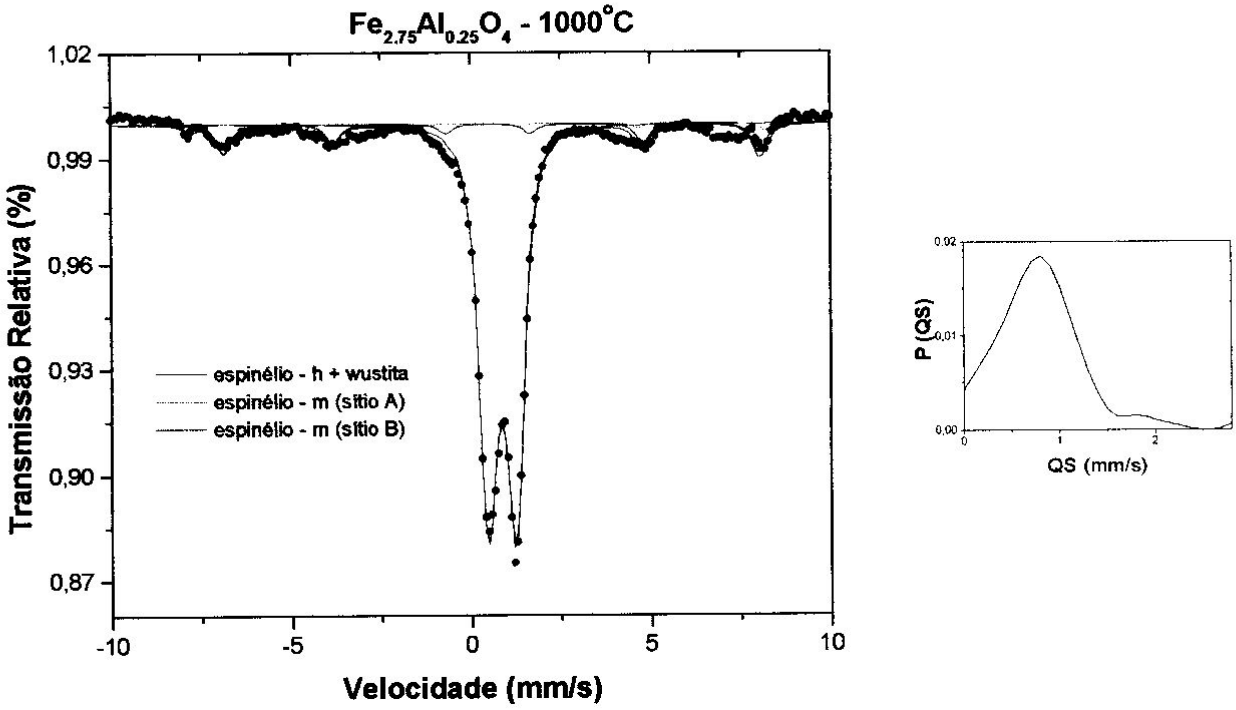
(b)


$Fe_{2.0}Al_{1.0}O_4$ - 1000°C
Transmissão Relativa (%)
0,99
0,96
0,93
espinélio - h + wustita
Δ-ferro (nano)
-6
-4
-2
0
2
4
6
Velocidade (mm/s)
P (QS)
0,02
0,01
0,00
0
1
2
QS (mm/s)

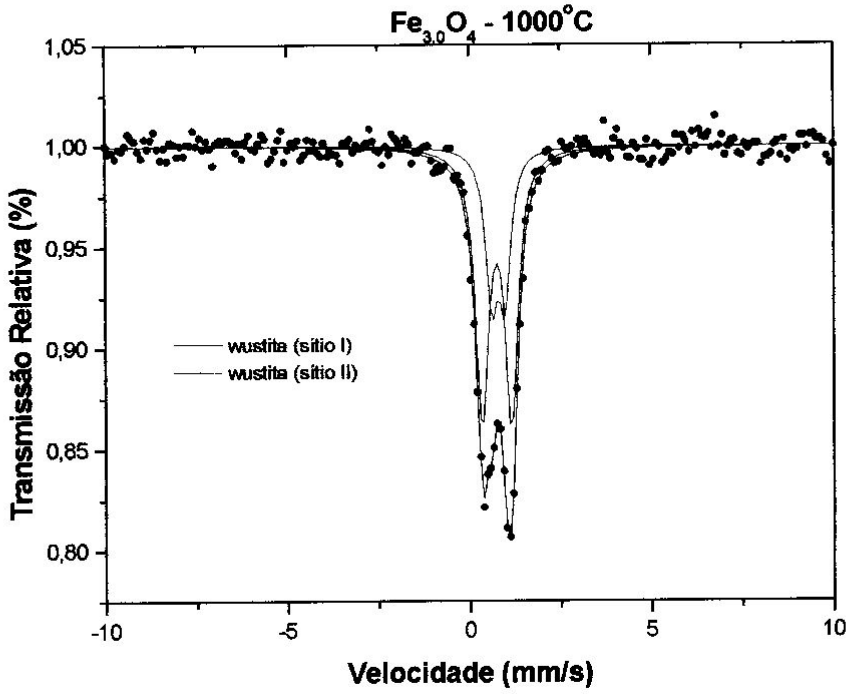
(c)


$Fe_{2.5}Al_{0.5}O_4$ - 1000°C
Transmissão Relativa (%)
1,02
0,99
0,96
0,93
0,90
espinélio - h + wustita
espinélio - m (sítio A)
espinélio - m (sítio B)
-10
-5
0
5
10
Velocidade (mm/s)
P (QS)
0,02
0,01
0,00
0
1
2
QS (mm/s)

(d)


Fe2.75Al0.25O4 - 1000°C
Transmissão Relativa (%)
Velocidade (mm/s)
espinélio - h + wustita
espinélio - m (sítio A)
espinélio - m (sítio B)
P (QS)
QS (mm/s)

(e)


Fe3.0O4 - 1000°C
Transmissão Relativa (%)
Velocidade (mm/s)
wustita (sítio I)
wustita (sítio II)

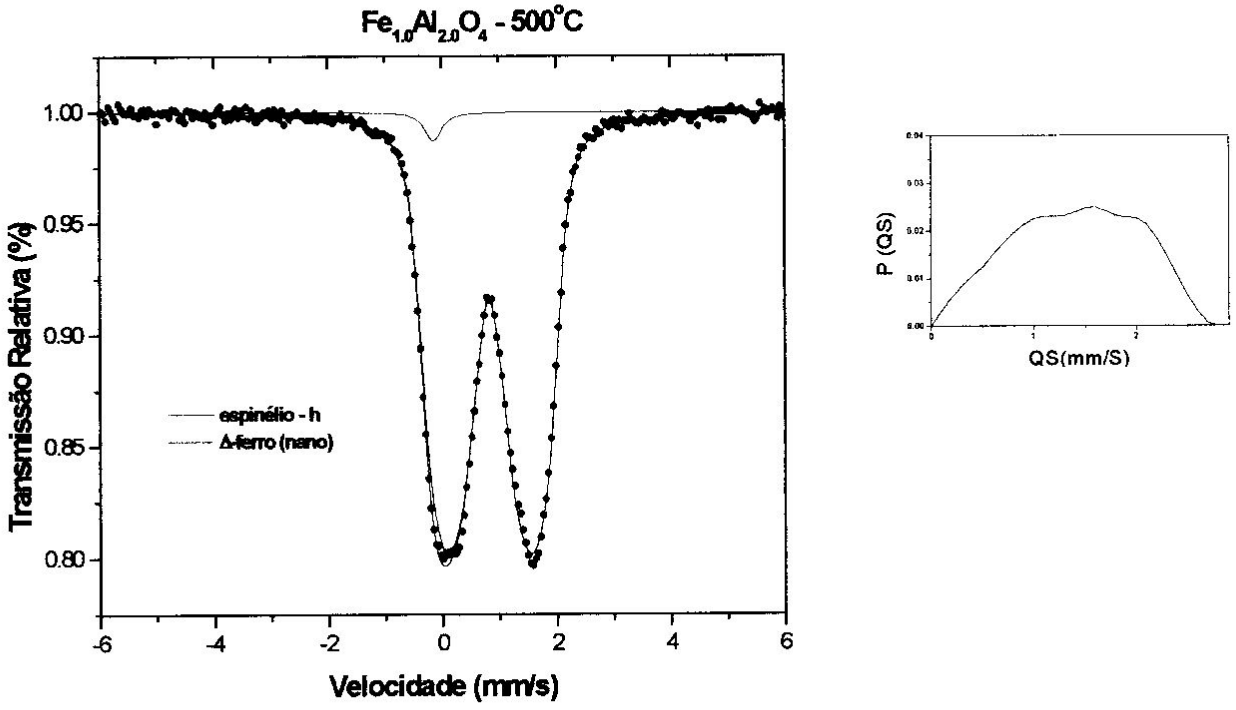
(f)

Concentração	Sitios	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (kOe)	Γ (mm/s)	Área (%)
$Fe_{1.0}Al_{2.0}O_4$	espinélio – h	1.00	1.58 [a]	-	0.27	96.2
	α - ferro (nano)	-0.03	-	-	0.26	3.8
$Fe_{1.5}Al_{1.5}O_4$	espinélio – h + wustita	0.97	1.14 [a]	-	0.27	83.7
	ferro (nano)	-0.09	-	-	0.60	16.3
$Fe_{2.0}Al_{1.0}O_4$	espinélio – h + wustita	0.94	0.86 [a]	-	0.27	84.4
	α - ferro (nano)	-0.02	-	-	0.68	15.6
$Fe_{2.5}Al_{0.5}O_4$	espinélio – h + wustita	0.94	0.83 [a]	-	0.27	92.7
	espinélio - m (sítio A)	0.28	0.01	496	0.40	2.8
	espinélio - m (sítio B)	0.67	0.00	463	0.42	4.5
$Fe_{2.75}Al_{0.25}O_4$	espinélio – h + wustita	0.97	0.78 [a]	-	0.27	85.9
	espinélio - m (sítio A)	0.22	0.01	496	0.40	2.6
	espinélio - m (sítio B)	0.66	0.09	461	0.45	11.5
$Fe_{3.0}O_4$	wustita (sítio I)	0.87	0.80	-	0.42	67.6
	wustita (sítio II)	0.91	0.36	-	0.38	32.4

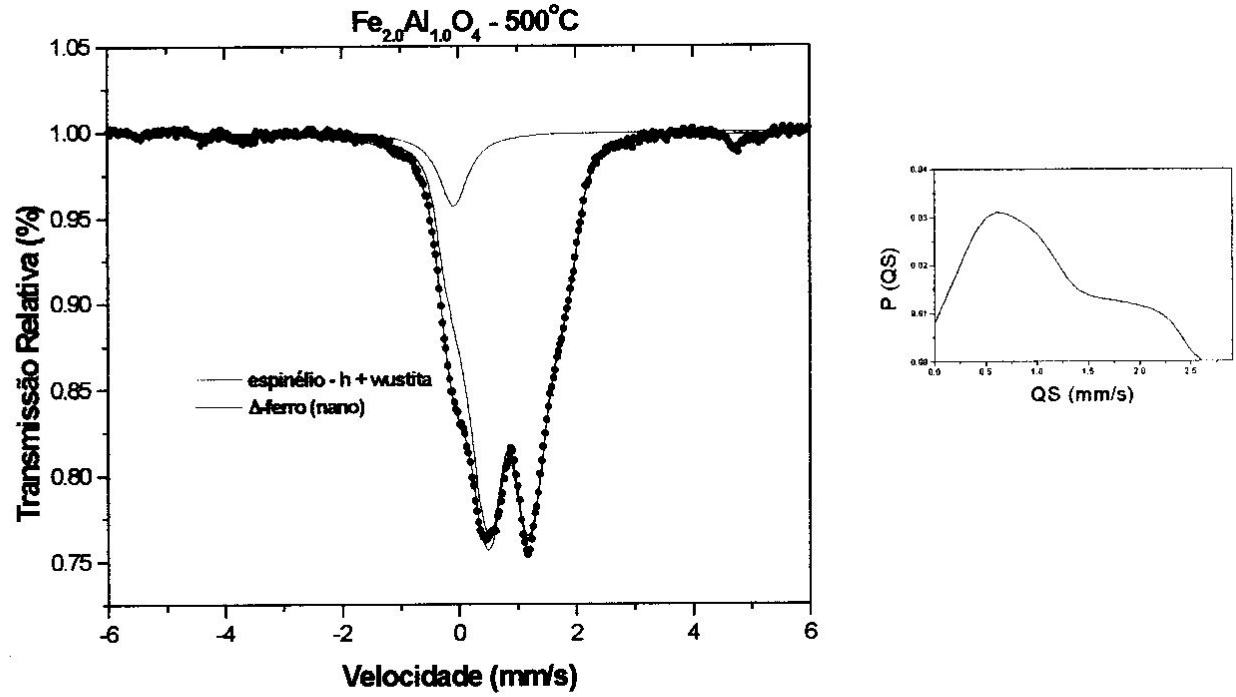
Tabela 5.2: Parâmetros hiperfinos das amostras preparadas no forno a arco e tratadas na temperatura de 1000°C.

[a] valor médio da distribuição QS;

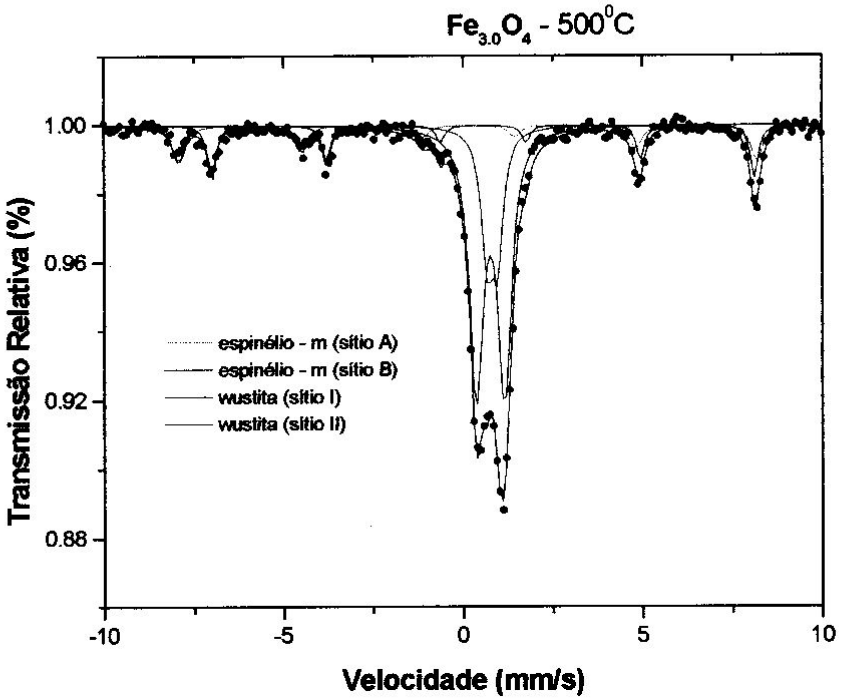
Figura 5.9: Espectros Mössbauer das amostras fundidas no forno a arco e tratadas na temperatura de 500°C/24h.



(a)



(b)



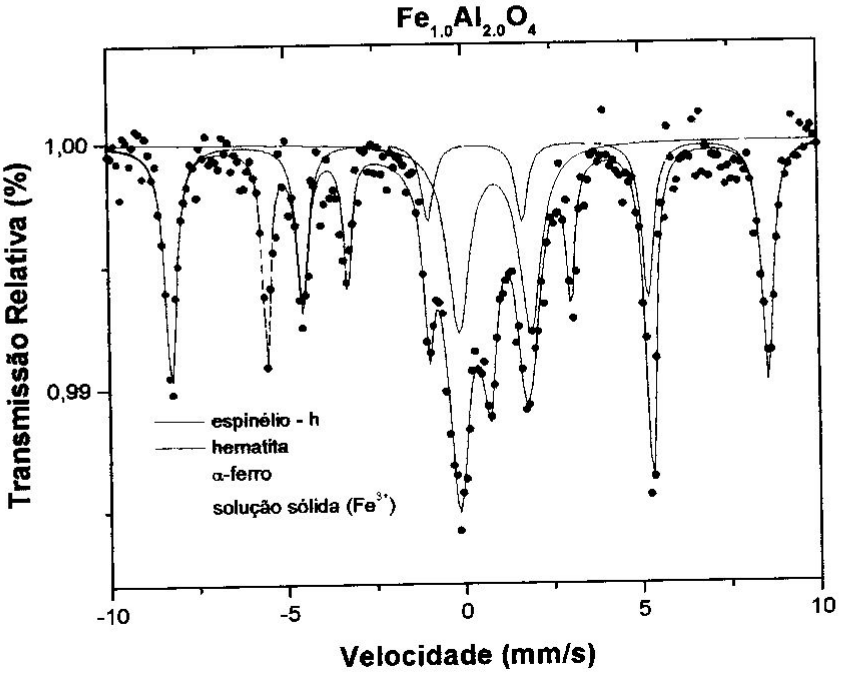
(c)

Concentração	Sitios	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (kOe)	Γ (mm/s)	Área (%)
$Fe_{1.0}Al_{2.0}O_4$	espinélio – h	0.93	1.58 [a]	-	0.27	98.4
	α - ferro (nano)	-0.03	-	-	0.30	1.6
$Fe_{2.0}Al_{1.0}O_4$	espinélio – h + wustita	0.95	0.91 [a]	-	0.27	91.8
	α -ferro (nano)	0.02	-	-	0.59	8.2
$Fe_{3.0}O_4$	espinélio - m (sítio A)	0.28	-0.05	498	0.26	9.7
	espinélio - m (sítio B)	0.67	-0.01	467	0.33	18.3
	wustita (sítio I)	0.92	0.30	-	0.42	21.1
	wustita (sítio II)	0.86	0.76	-	0.45	50.9

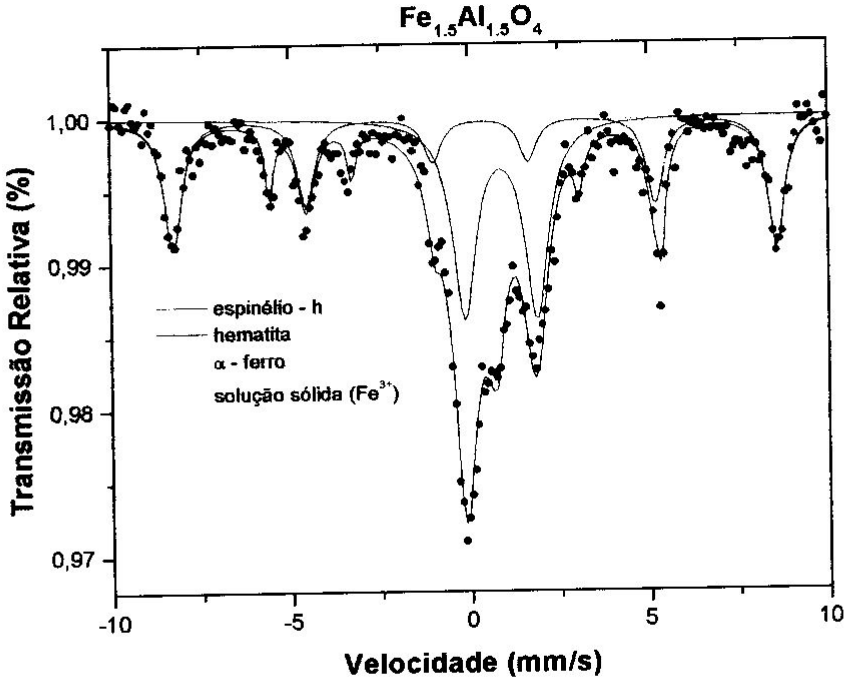
Tabela 5.3 : Parâmetros hiperfinos das amostras preparadas no forno a arco e tratadas na temperatura de 500°C.

[a] valor médio da distribuição QS;

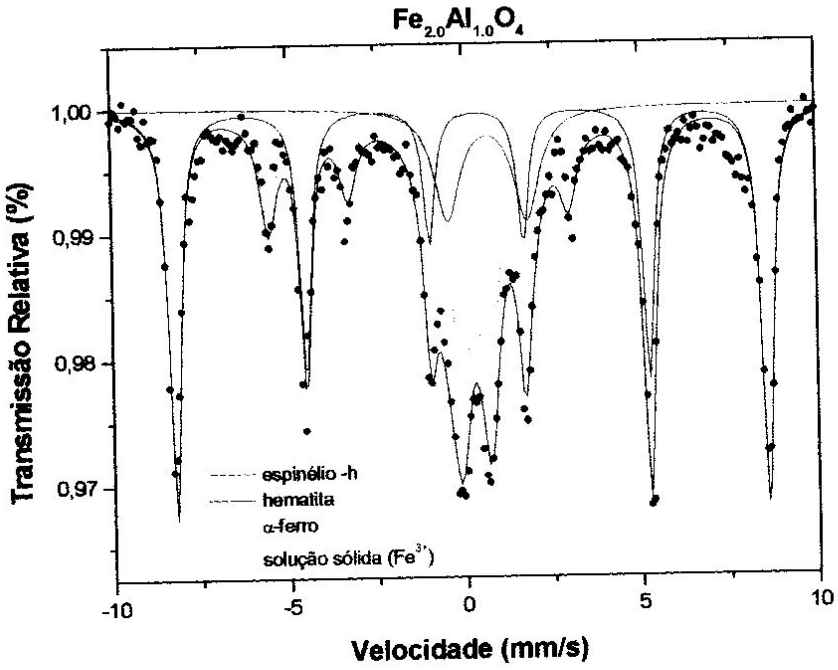
Figura 5.10: Espectros Mössbauer das amostras preparadas no moinho de bolas (como-moídas).



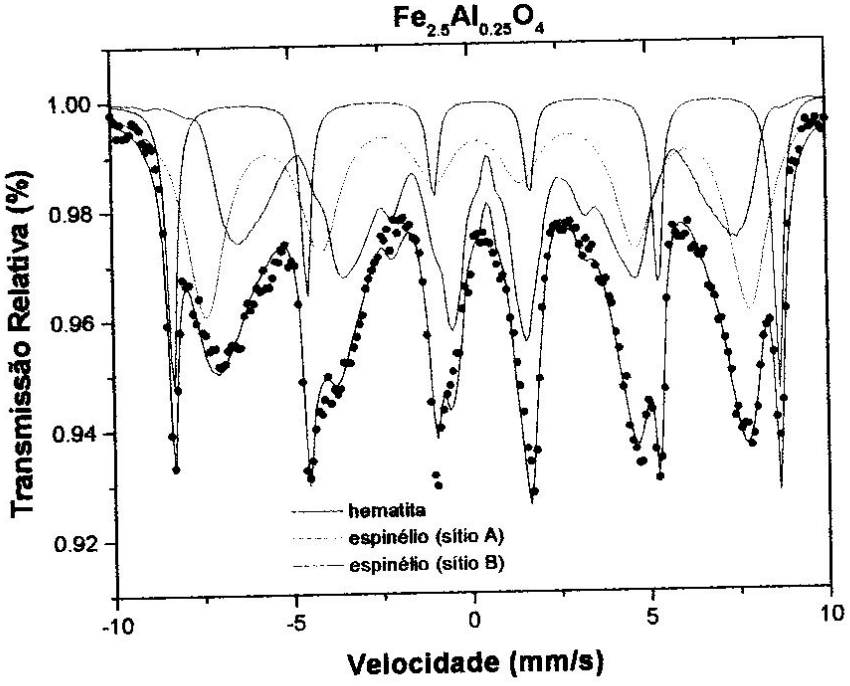
(a)

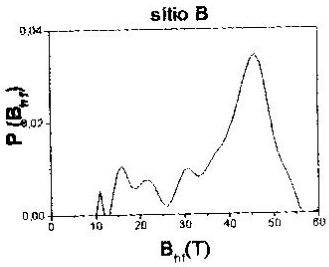


(b)

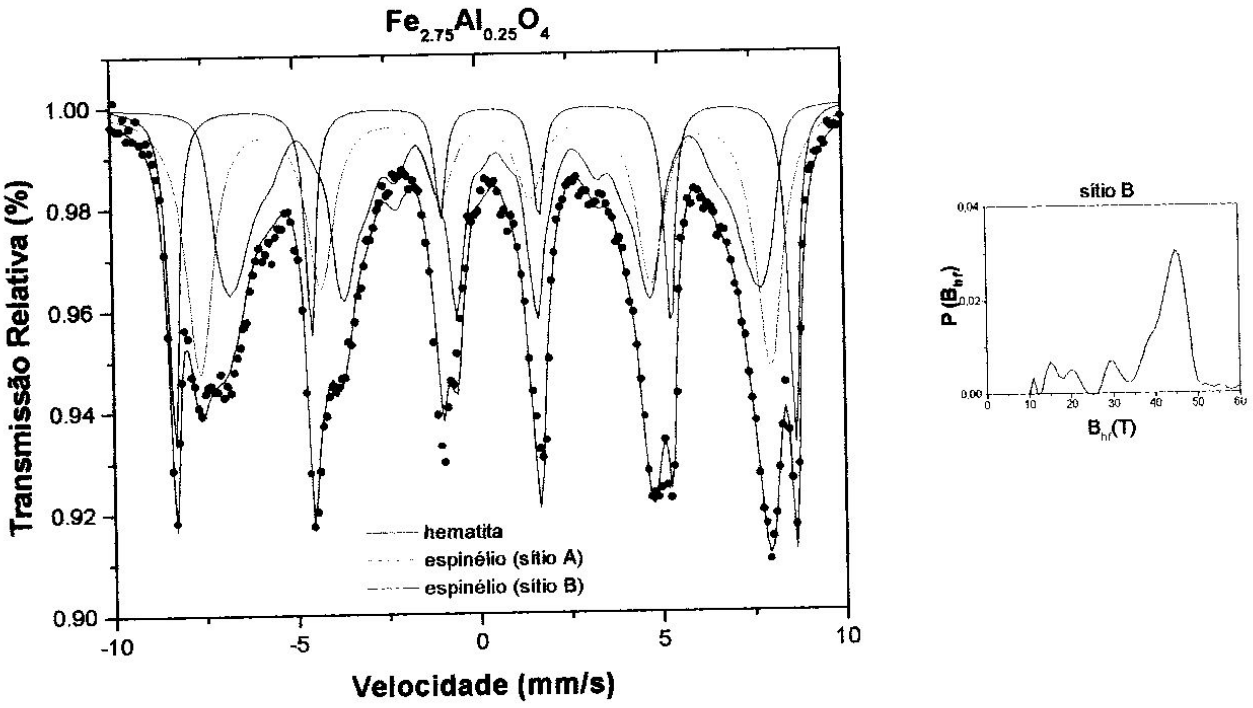

Fe2.0Al1.0O4
Transmissão Relativa (%)
1,00
0,99
0,98
0,97
espinélio -h
hematita
α-ferro
solução sólida (Fe3+)
-10
-5
0
5
10
Velocidade (mm/s)

(c)

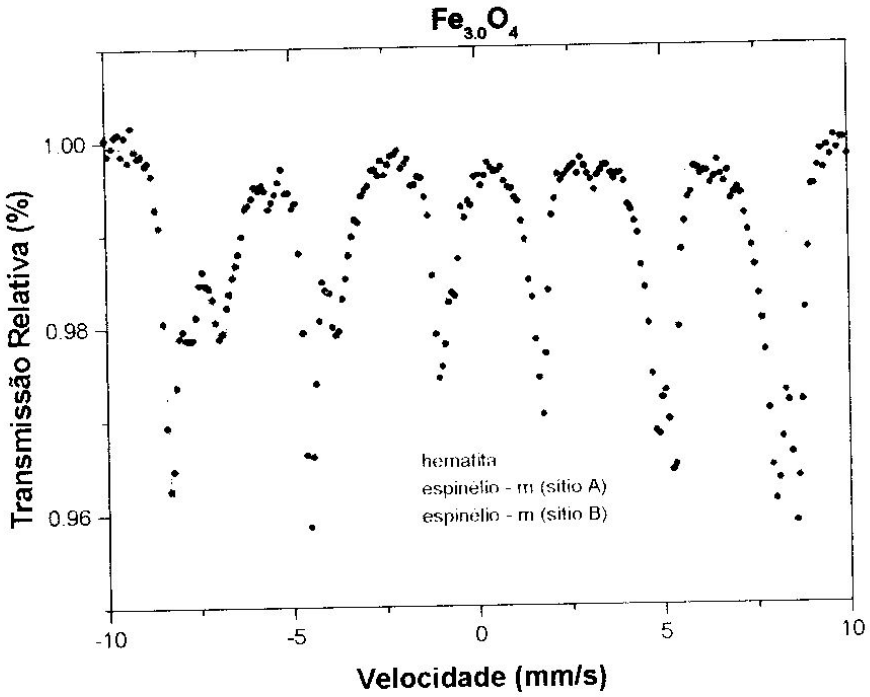

Fe2.5Al0.25O4
Transmissão Relativa (%)
1.00
0.98
0.96
0.94
0.92
hematita
espinélio (sítio A)
espinélio (sítio B)
-10
-5
0
5
10
Velocidade (mm/s)


sítio B
P (Bhf)
0.04
0.02
0.00
0
10
20
30
40
50
60
Bhf(T)

(d)


Fe2.75Al0.25O4
Transmissão Relativa (%)
Velocidade (mm/s)
hematita
espinélio (sítio A)
espinélio (sítio B)
sítio B
P(Bhf)
Bhf(T)

(e)

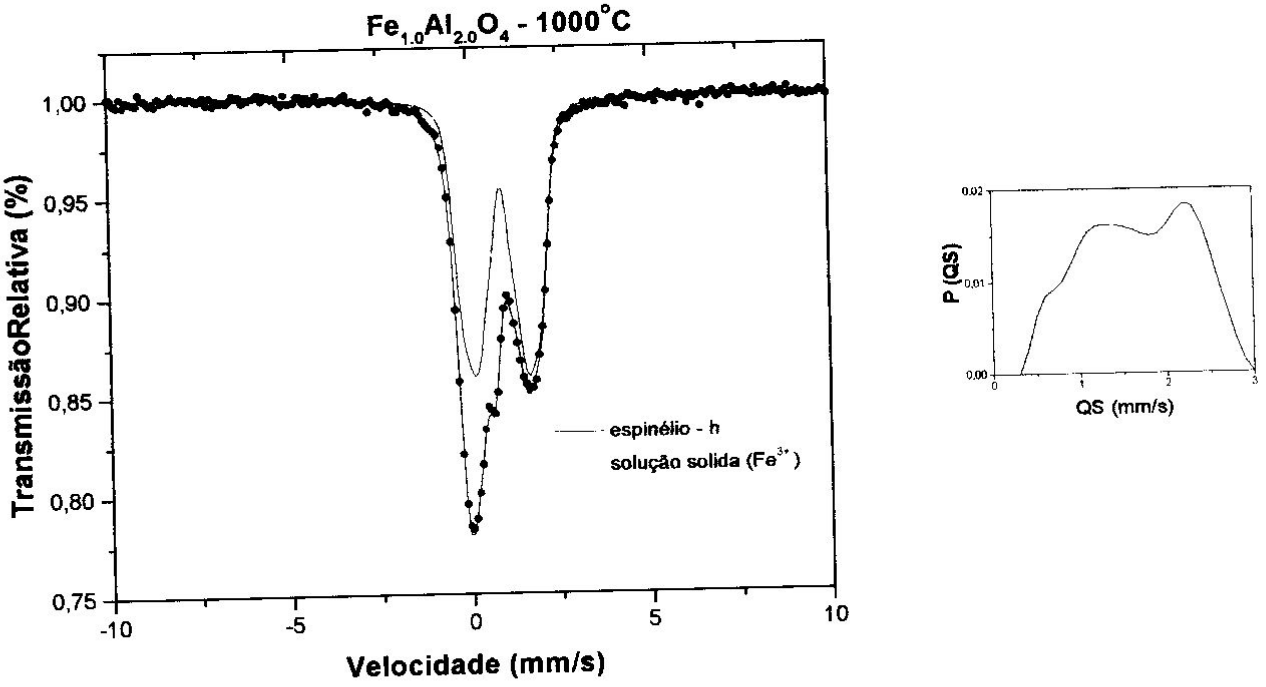

Fe3.0O4
Transmissão Relativa (%)
Velocidade (mm/s)
hematita
espinélio - m (sítio A)
espinélio - m (sítio B)

(f)

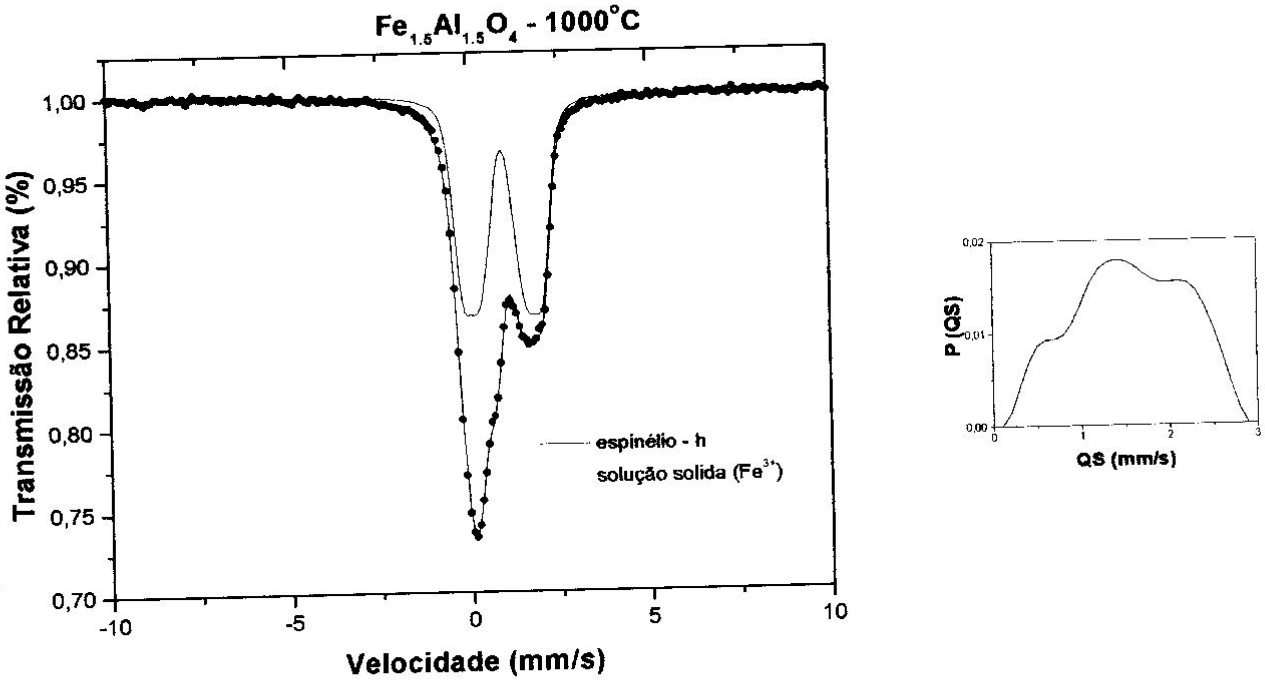
Concentração	Sítios	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (kOe)	Γ (mm/s)	Área (%)
$Fe_{1.0}Al_{2.0}O_4$	hematita	0.37	-0.17	521	0.39	34.2
	α-Fe	0.01	-	336	0.27	20.9
	solução sólida	0.35	0.87	-	0.75	20.1
	espinélio - h	1.0	2.02	-	0.73	24.8
$Fe_{1.5}Al_{1.5}O_4$	hematita	0.36	-0.16	521	0.57	31.4
	α-Fe	0.02	-	338	0.27	8.5
	solução sólida	0.38	0.83	-	0.83	27.9
	espinélio - h	1.01	2.02	-	0.79	32.2
$Fe_{2.0}Al_{1.0}O_4$	hematita	0.39	-0.18	521	0.39	43.9
	α-Fe	-0.02	-	335	0.6	18.2
	solução sólida	0.43	0.81	-	0.73	24.3
	espinélio - h	0.80	2.26	-	0.83	13.6
$Fe_{2.5}Al_{0.5}O_4$	hematita	0.37	-0.20	526	0.32	41.4
	espinélio (sítio A)	0.34	-0.02	471	1.32	13.4
	espinélio (sítio B)	0.60	-0.05	36.61 [b]	0.27	45.2
$Fe_{2.75}Al_{0.25}O_4$	hematita	0.38	-0.19	526	0.33	36.0
	espinélio (sítio A)	0.32	-0.02	483	0.89	17.5
	espinélio (sítio B)	0.61	-0.05	420 [b]	0.30	46.5
$Fe_{3.0}O_4$	hematita	0.37	-0.21	524	0.30	30.0
	espinélio – m (sítio A)	0.29	-0.05	493	0.49	46.7
	espinélio – m (sítio B)	0.64	-0.04	458	0.80	23.3

Tabela 5.4 : Parâmetros hiperfinos das amostras preparadas no moinho de bolas (como-moídas).
[b] valor médio da distribuição B_{hf} ;

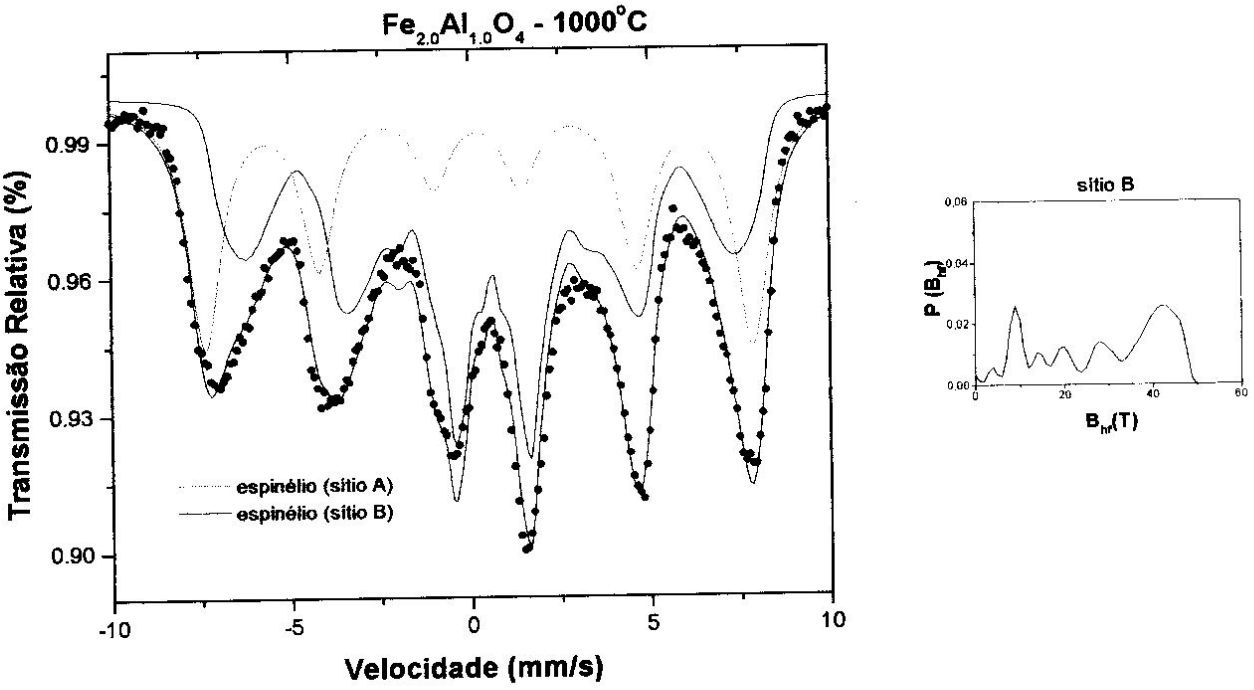
Figura 5.11: Espectros Mössbauer das amostras moídas e tratadas na temperatura 1000 °C/24h.



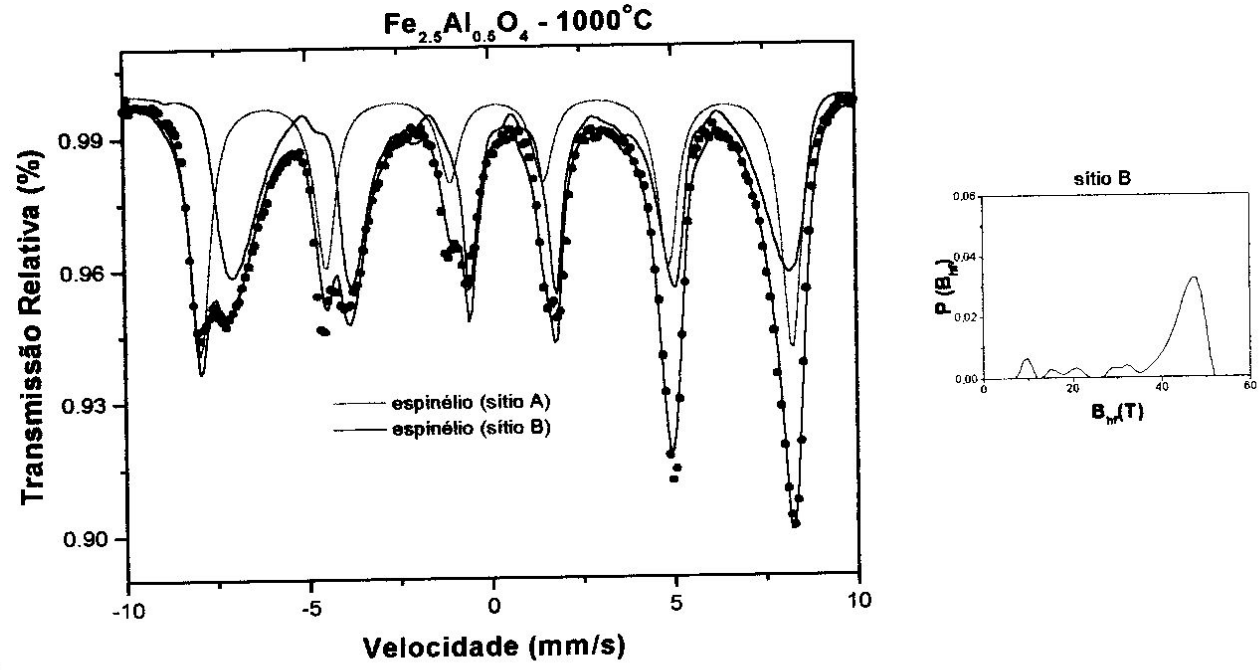
(a)



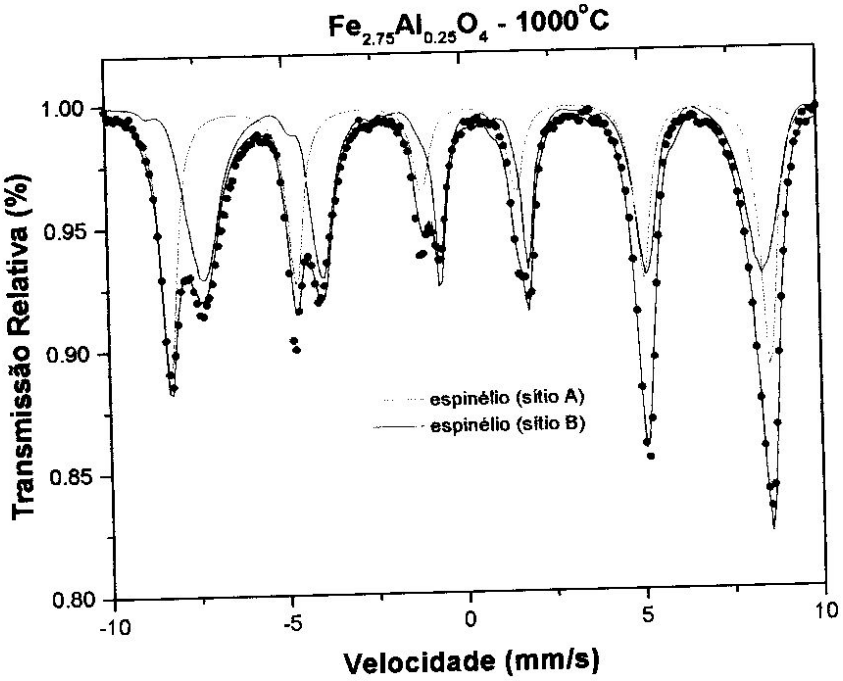
(b)


Fe2.0Al1.0O4 - 1000°C
Transmissão Relativa (%)
0.99
0.96
0.93
0.90
-10
-5
0
5
10
Velocidade (mm/s)
espinélio (sítio A)
espinélio (sítio B)
sítio B
P (Bhf)
0.06
0.04
0.02
0.00
0
20
40
60
Bhf(T)

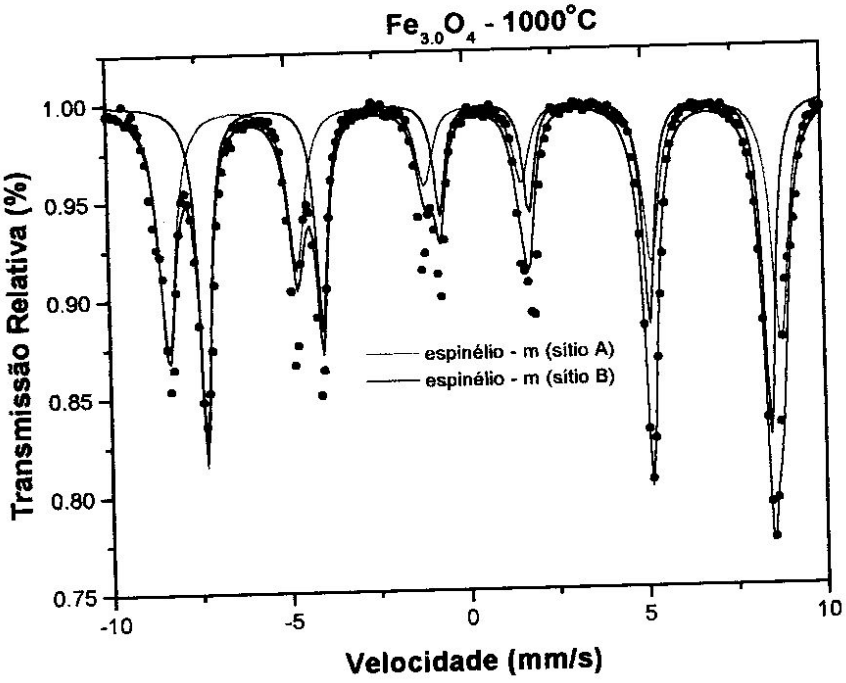
(c)


Fe2.5Al0.5O4 - 1000°C
Transmissão Relativa (%)
0.99
0.96
0.93
0.90
-10
-5
0
5
10
Velocidade (mm/s)
espinélio (sítio A)
espinélio (sítio B)
sítio B
P (Bhf)
0.06
0.04
0.02
0.00
0
20
40
60
Bhf(T)

(d)


Fe2.75Al0.25O4 - 1000°C
Transmissão Relativa (%)
Velocidade (mm/s)
espinélio (sítio A)
espinélio (sítio B)
sítio B
P (Bhf)
Bhf(T)

(e)


Fe3.0O4 - 1000°C
Transmissão Relativa (%)
Velocidade (mm/s)
espinélio - m (sítio A)
espinélio - m (sítio B)

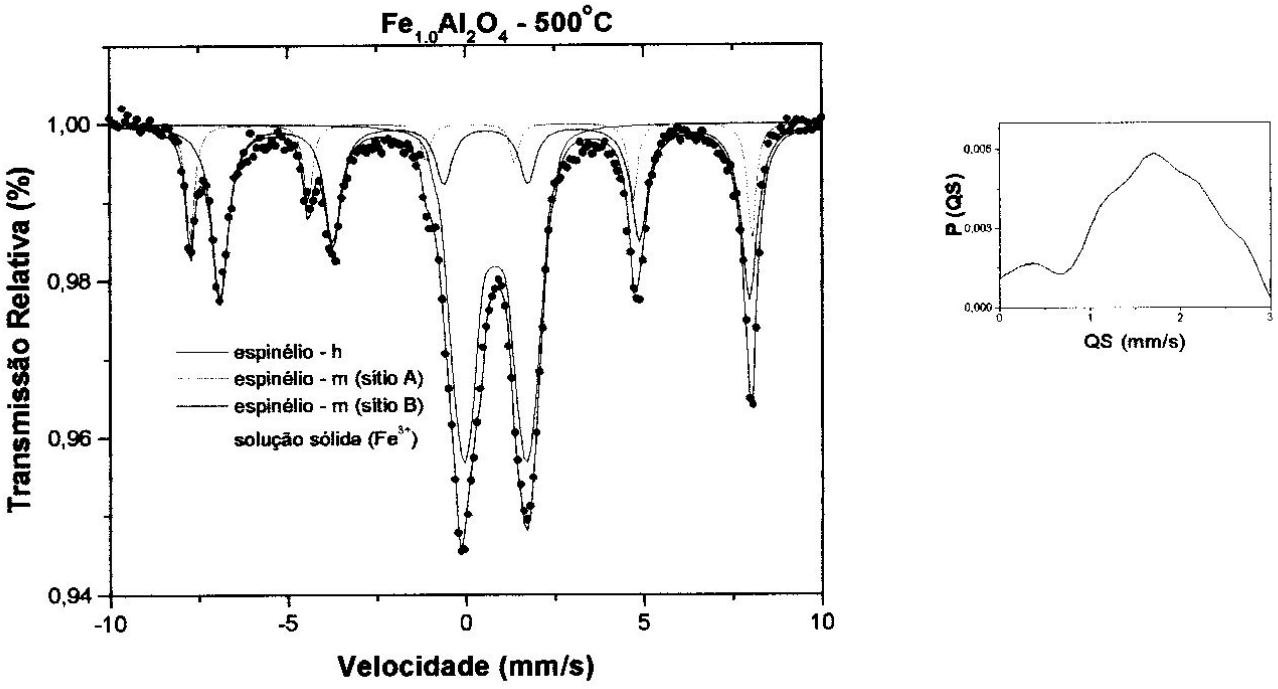
(f)

Concentração	Sítios	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (kOe)	Γ (mm/s)	Área (%)
$FeAl_2O_4$	espinélio – h	1.00	1.56 [a]	-	0.27	69.7
	solução sólida	0.45	0.80	-	0.56	30.3
$Fe_{1.5}Al_{1.5}O_4$	espinélio – h	0.96	1.68 [a]	-	0.27	57.1
	solução sólida	0.55	0.72	-	0.68	42.9
Fe_2AlO_4	espinélio (sítio A)	0.34	0.06	472	1.13	39.3
	espinélio (sítio B)	0.68	-0.05	313 [b]	0.30	60.7
$Fe_{2.5}Al_{0.5}O_4$	espinélio (sítio A)	0.29	-0.03	501	065	43,2
	espinélio (sítio B)	0.71	-0.05	450 [b]	0.27	56.8
$Fe_{2.75}Al_{0.25}O_4$	espinélio (sítio A)	029	-0.03	522	0.53	45.7
	espinélio (sítio B)	0.69	-0.05	482 [b]	0.27	54.3
Fe_3O_4	espinélio – m (sítio A)	0.35	-0.01	521	0.55	37.0
	B espinélio – m (sítio B)	0.68	0.03	489	0.39	63.0

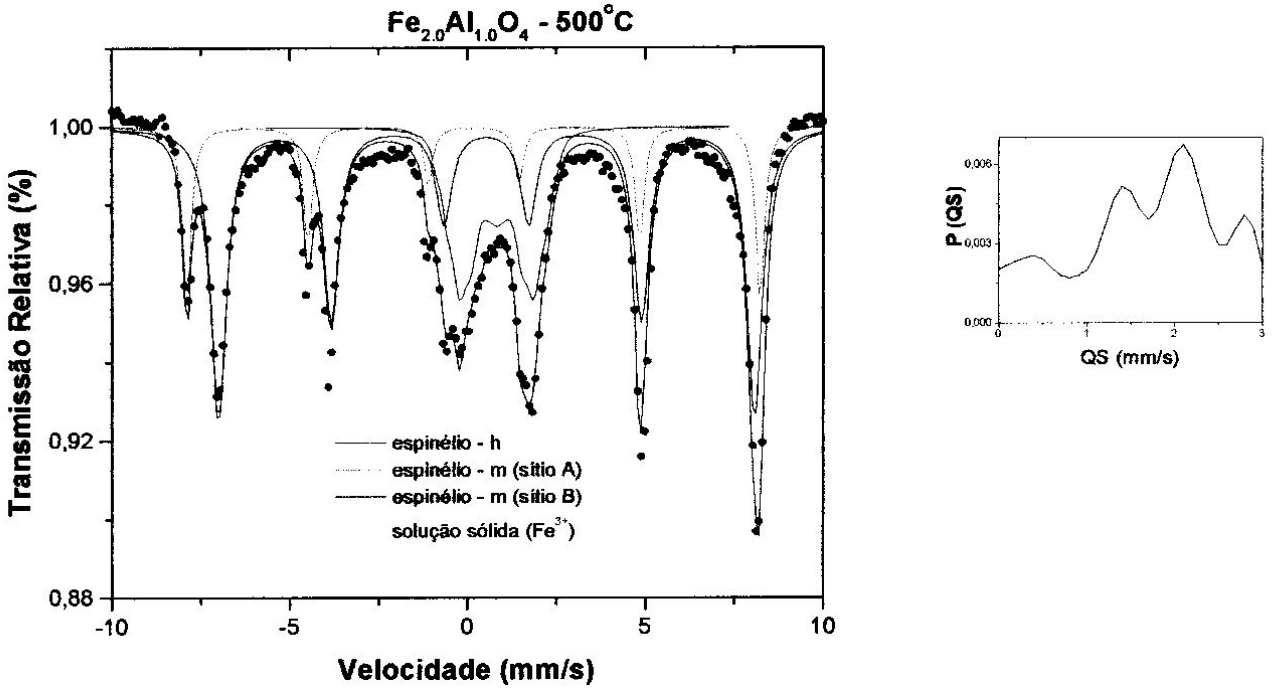
Tabela 5.5: Parâmetros hiperfinos das amostras preparadas no moinho de bolas e tratadas por 24 horas, na temperatura de 1000°C.

[a] valor médio da distribuição QS;
[b] valor médio da distribuição B_{hf};

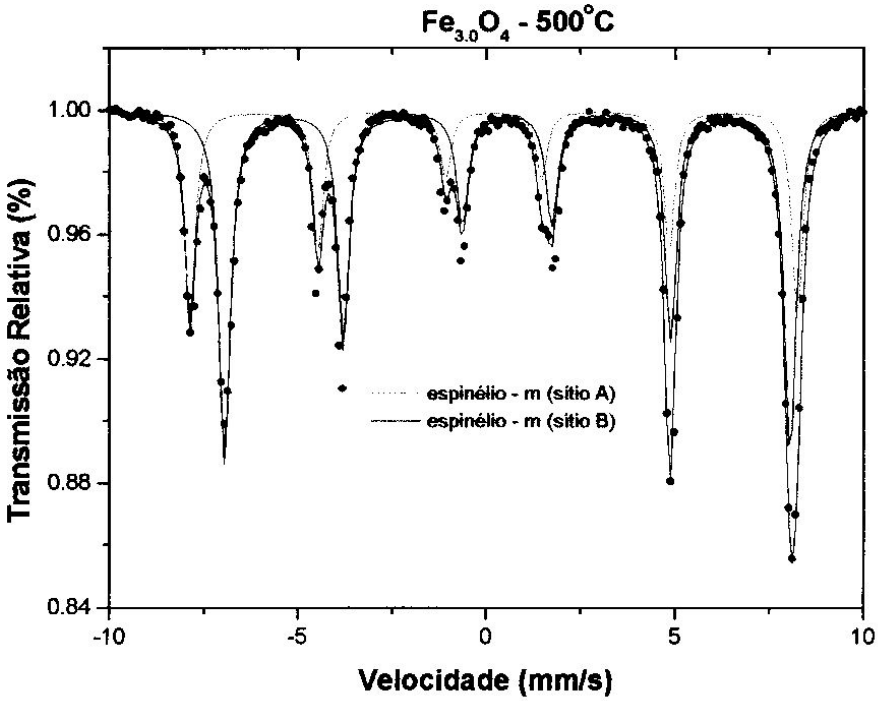
Figura 5.12: Espectros das amostras moídas e tratadas na temperatura 500 °C.



(a)



(b)


$Fe_{3.0}O_4$ - 500°C
Transmissão Relativa (%)
1.00
0.96
0.92
0.88
0.84
-10
-5
0
5
10
Velocidade (mm/s)
espinélio - m (sítio A)
espinélio - m (sítio B)

(c)

Concentração	Sítios	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (kOe)	Γ (mm/s)	Área (%)
$FeAl_2O_4$	espinélio - h	0.94	1.71 [a]	-	0.27	46.7
	espinélio – m (sítio A)	0.27	-0.01	489	0.29	12.7
	espinélio – m (sítio B)	0.66	-0.04	460	0.54	36.2
	dubleto	0.24	0.60	-	0.30	4.4
Fe_2AlO_4	espinélio - h	0.93	1.86 [a]	-	0.27	25.4
	espinélio – m (sítio A)	0.28	-0.07	499	0.29	18.2
	espinélio – m (sítio B)	0.65	0.06	467	0.53	54.5
	solução sólida (Fe^{3+})	0.21	0.60	-	0.30	1.9
Fe_3O_4	espinélio – m (sítio A)	0.30	-0.02	499	0.32	38.7
	espinélio – m (sítio B)	0.66	0.01	465	0.33	61.3

Tabela 5.6 : Parâmetros hiperfinos das amostras preparadas no moinho de bolas e tratadas por 24horas em temperatura de 500°C.

[a] valormédio da distribuição QS;

Capítulo 6

Análise e Discussão dos Resultados

6.1 Amostras Como-Fundidas

O difratograma da figura 5.1(a) (x=0) revela uma amostra monofásica e que apresenta excelente cristalinidade, a julgar pela posição e largura das linhas existentes. As posições de todos os picos indexados estão consistentes com as posições previstas na ficha da hercinita, como consta no JCPDS. Já no difratograma da Figura 5.1(b) (x = 0.5) pode-se perceber, também, a presença das linhas da wustita, mostrando que a substituição parcial do alumínio pelo ferro produz uma amostra como-fundida não mais cristalizada unicamente com a estrutura do espinélio. As duas fases coexistem até x = 1.75, com a wustita aumentando gradativamente a contribuição relativa no espectro, às expensas da hercinita. Em x = 1.5, no entanto, além das duas fases majoritárias, começam a aparecer pequenos picos relativos ao espinélio-m (magnetita). Estes picos tornam-se mais evidentes com x crescente. Em x = 2, finalmente, apenas a presença da wustita e da magnetita podem ser percebidas no digratograma.

Examinando, agora, os espectros Mössbauer ajustados e correspondentes a estas amostras (i.e., como-fundidas), verificamos, particularmente para x = 0, a presença de uma distribuição quadrupolar e de um pequeno singleto. Conforme exposto na seção 2.3, a fusão nesta estequiometria nominal produz a hercinita e a solução sólida α-Fe(Al) nanoestruturado. A primeira fase foi claramente identificada no respectivo difratograma e a segunda, certamente por ser nanoestruturada, só foi revelada pela espectroscopia Mössbauer. Reproduz-se aqui o resultado obtido na referência 8, para amostras identicamente preparadas.

Quando x = 0.5, as mesmas componentes anteriores foram empregadas para o melhor ajuste obtido, porém com duas diferenças. A primeira diz respeito à fração do singleto, maior agora do que quando x = 0 e, outra, refere-se ao perfil da distribuição que apresenta um deslocamento em relação a valores menores de QS. Trata-se, aqui, de uma implicação do procedimento específico de ajuste, pois entendemos ser artificial a fixação de um ou dois dubletos referentes à outra fase óxido presente, isto é, à wustita. Resolvemos, por conseguinte,

liberar e estender os limites da distribuição à(s) componente(s) quadrupolar(es) originadas pela wustita, mesmo que o IS de ambas as fases não seja exatamente o mesmo. Procedendo desta forma, é de se esperar que o perfil da distribuição desloque-se para a região de valores de desdobramento quadrupolar característicos da wustita, ou seja, 0.80-0.36 mm/s. Por sinal, a intensidade do perfil de distribuição próximo a estes valores continua aumentando para x = 1.0.

Na concentração nominal x = 1.5, em consonância com o observado na difratometria de raios-X, vemos um perfil de distribuição do QS que contempla a existência tanto da wustita como da hercinita, bem como dois incipientes sextetos que refletem a presença de traços de magnetita na amostra. Para a amostra $Fe_{2.75}Al_{0.25}O_4$, a tendência revelada pela difração de raios-X se repete, com diminuição na fração de hercinita, revelada pelo achatamento no perfil da distribuição QS na região dos maiores valores de desdobramento quadrupolar, crescimento evidente da wustita e, por fim, com um (pequeno) aumento na quantidade de magnetita formada, revelada pela maior intensidade dos picos dos dois sextetos respectivos. Na última amostra da série (x = 2.0), dada a definição do espectro, foi possível ajustar o mesmo considerando dois dubletos para a wustita, além dos sextetos magnéticos da magnetita. Aqui fazemos valer a interpretação e o procedimento de ajuste mais aceito na literatura para a fase $Fe_{1-X}O$, com um dos sítios sendo atribuído ao Fe^{2+} e ou outro a Fe^{2+}/Fe^{3+}. Os parâmetros hiperfinos e as áreas relativas dos subespectros estão listados na Tabela 5.1. Observando criteriosamente os valores obtidos por ajuste, verifica-se excelente consistência com valores reportados anteriormente para as várias fases identificadas.

6.2 Amostras Fundidas e Tratadas a 1000^0C

Através da figura 5.2 podemos, agora, analisar os resultados de difração de raios-X das amostras fundidas no forno a arco e que foram tratadas na temperatura de 1000^0C, por 24h. Observa-se que o tratamento térmico, até a concentração nominal de x = 1.75, não produz alterações com relação ao tipo de fase resultante, quando comparamos com aquelas formadas apenas com a fusão (i.e., nas amostras como-fundidas). Embora pequenas diferenças entre as intensidades das linhas de difração, seja para uma mesma fase ou relativamente a fases diferentes,

possam ser percebidas quando comparamos amostras (como-fundida e tratada a 1000^0C) de mesma concentração nominal, qualitativamente não há nenhuma transformação mais evidente produzida pelo tratamento térmico. No entanto, para a concentração de x = 2, a amostra tratada apresenta apenas a wustita e não mais a presença da magnetita.

Semelhante resultado é revelado pela espectroscopia Mössbauer a qual, consistentemente com a difração de raios-X, também mostra pequenas variações nas quantidades relativas das fases presentes. Além disto, discretas alterações no perfil das distribuições QS, para as diferentes concentrações nominais, também podem ser aferidas, o que indica alguma reorganização em nível atômico induzida termicamente. Adicionalmente, e como esperado, alguns parâmetros hiperfinos, bem como a largura de linha de determinada componente, também sofreram variações induzidas pelo tratamento térmico. Para a concentração nominal x = 2, por outro lado, a ausência da fase magnetita, presente antes do tratamento térmico, pode facilmente ser confirmada pelo espectro da Figura 5.8(f), para o qual apenas dois dubletos correspondentes à wustita foram empregados no ajuste.

6.3 Amostras Fundidas eTratadas a 500^0C

O tratamento de 500^0 C realizado nas amostras com x = 0, 1.0 e 2.0, não produz alteração nos espectros de raios-X e Mössbauer comparado com as amostras como-fundidas. Talvez uma exceção a considerar, seja para x = 1.0 em que o resultado da espectroscopia Mössbauer mostra uma pequena fração de magnetita antes inexistente e que por apresentar uma área muito pequena, não inclui o ajuste.

• • •

Para realizar uma análise termodinâmica das reações levadas a efeito nas fusões por forno a arco, seria necessário, como apontamos na seção 2.9, ter um diagrama ternário de fases de equilíbrio FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3. Na ausência deste, nos valeremos, como um guia em primeira aproximação, do diagrama binário apresentado Figura 2.9. Inicialmente, quando x = 0, a reação majoritária do espinélio-h (hercinita) e a modesta presença de uma solução sólida Fe(Al), faz crer

que a amostra está na região bifásica (à esquerda e em baixas temperaturas) do diagrama onde coexistem metal e espinélio. De outro lado, a formação de um composto bifásico – i.e., hercinita + espinélio – para todos os outros valores de x sugere, em primeiro lugar, que a amostra cristalizou metaestavelmente em algum ponto (ou seu equivalente no diagrama ternário) da região bifásica central do diagrama. Isto explicar-se-ia pelo rápido resfriamento que se segue após a interrupção da corrente no forno de arco, quando a amostra é resfriada a uma taxa aproximada de centenas de graus por segundo. No entanto, isto exigiria ou um teor de oxigênio final, na amostra, menor do que o nominal inicial, isto é, menor do que o oferecido pela razão 4(O) : 3(Fe), aí implicando em perda de oxigênio no processo de fusão, ou que o espinélio formado, independente da fração nominal de alumínio, tem teor de oxigênio maior que a razão acima apontada, o que é previsto no diagrama nas regiões de altas temperaturas. Neste segundo caso seria, então, possível a formação da wustita sem, necessariamente, haver perda de oxigênio na amostra.

O tratamento térmico a 1000 °C, como vimos, não alterou significativamente a presença de fases, a não ser com relação à amostra x = 2.0. A presença isolada da wustita nesta concentração extrema constitui forte evidência de perda de oxigênio na amostra, em princípio induzida ou pela fusão a arco ou pelo tratamento térmico. Uma estimativa, utilizando-se o diagrama de fases da figura 2.9, que agora vale integralmente pois o único metal presente é o ferro, mostra que a wustita produzida teria fórmula (aproximada) $Fe_{0.88}O$ (ou $FeO_{1.14}$) e não $Fe_{0.75}O$ (ou $FeO_{1.33}$ ou, ainda, Fe_3O_4), como seria o caso sem perda de oxigênio. Neste ponto, podemos especular que a pressão parcial de oxigênio, mantida virtualmente zero durante a fusão ou o tratamento térmico, de fato, diminuiu o grau de oxidação final da amostra preparada.

Abaixo segue as tabelas das fases identificadas na difratometria de Raio-X e espectroscopia Mössbauer das amostras conforme cada composição, para uma melhor compreensão dos resultados obtidos.

Amostra	Fases Identificadas
$Fe_{1.0}Al_{2.0}O_4$	espinélio – h + α-ferro
$Fe_{1.5}Al_{1.5}O_4$	espinélio – h + wustita + α-ferro
$Fe_{2.0}Al_{1.0}O_4$	espinélio - h + wustita + α-ferro
$Fe_{2.5}Al_{0.5}O_4$	espinélio - h + espinélio - m + wustita
$Fe_{2.75}Al_{0.25}O_4$	espinélio - h + espinélio - m + wustita
$Fe_{3.0}O_4$	espinélio - m + wustita

resultado das fases identificadas das amostras como-fundidas

Amostra	Fases Identificadas
$Fe_{1.0}Al_{2.0}O_4$	espinélio - h + α-ferro
$Fe_{1.5}Al_{1.5}O_4$	espinélio - h + wustita + α-ferro
$Fe_{2.0}Al_{1.0}O_4$	espinélio - h + wustita + α-ferro
$Fe_{2.5}Al_{0.5}O_4$	espinélio - h + espinélio - m + wustita
$Fe_{2.75}Al_{0.25}O_4$	espinélio - h + espinélio - m + wustita
$Fe_{3.0}O_4$	wustita

resultado das fases identificadas das amostras tratadas a 1000°C

Amostra	Fases Identificadas
$Fe_{1.0}Al_{2.0}O_4$	espinélio – h + α-ferro
$Fe_{2.0}Al_{1.0}O_4$	espinélio – h + wustita + α-ferro
$Fe_{3.0}O_4$	espinélio - m + wustita +

resultado das fases identificadas das amostras tratadas a 500°C

6.4 Amostras Como-Moídas

Examinando a Figura 5.4, verificamos em primeiro lugar que as linhas de reflexão apresentam um alargamento bastante significativo quando comparadas com as linhas presentes nos difratogramas das amostras fundidas no forno a arco. Ainda assim, na Figura 5.4(a), por exemplo, é possível identificar as três fases precursoras (i.e., α-Fe, hematita e alumina), além de alguns contornos (ombros) que revelam picos incipientes da hercinita (espinélio-h). De qualquer forma, fica aqui evidente que nesta concentração a moagem, nas condições mecânicas e com a duração com que foi realizada, não é capaz de transformar completamente o *blend* original em um só composto com estequiometria igual à concentração nominal inicial da amostra moída. Este resultado não chega a ser inesperado, pois, conforme comentado na seção 2.9, vários sistemas apresentam síntese apenas parcial quando os precursores estequiometricamente misturados são submetidos à moagem.

A situação é bastante semelhante aos casos em que x = 0.5 e 1.0 tendo-se, no entanto, melhor evidenciado alguns picos da hercinita (espinélio-h). A tendência é de uma maior participação da fase espinélio em x = 1.5 e, a partir desta concentração, já não é mais perceptível a sobra de alumina. Também com x crescente, observa-se um gradativo deslocamento dos picos do espinélio em direção aos menores valores de 2θ . Em x = 2.0 as posições dos picos da magnetita coincidirão bastante bem com as posições previstas na ficha do JCPDS. Além do mais, mesmo para a amostra de maior concentração nominal de ferro (Figura 6.6(f)), ainda estarão presentes o ferro e a hematita, como precursores residuais.

Os espectros Mössbauer da série de amostras como-moídas são mostrados na Figura 5.10 Para x = 0 (Figura5.10(a)), verificamos a presença de fases que já foram identificadas na

difratometria de raios-X como, por exemplo, os precursores hematita e α-Fe, e da fase sintetizada mecanicamente, a hercinita (espinélio-h). Os parâmetros hiperfinos destas fases (ver Tabela 5.4), as quais foram igualmente reconhecidas pela Espectroscopia Mössbauer nas amostras (como)fundidas a arco, são consistentes com valores reportados anteriormente na literatura [8]. Linhas execessivamente largas como, por exemplo, as da hematita e hercinita, explicam-se pela existência de desordem introduzida pela moagem nas respectivas estruturas cristalinas. Por outro lado, um dubleto até então não observado neste trabalho para as amostras fundidas, pode ser visto entre os subespectros utilizados no ajuste do espectro em questão. Trata-se de um sítio não magnético, representado pelo dubleto em amarelo na figura, o qual, pelo valor do IS (ver Tabela 5.4), indica uma valência 3+. Atribuímos este sítio ao ferro dissolvido metaestavelmente na alumina, por força do processo de moagem, e cujos parâmetros hiperfinos são compatíveis com aqueles encontrados por outros autores para esta fase [8, 7,13]. A não-formação desta solução sólida nas amostras fundidas deve-se ao fato que, mesmo com a alta taxa de resfriamento das amostras no arrefecimento dentro do forno a arco, os átomos de ferro não chegam a ser "capturados" na estrutura da alumina, como já exaustivamente verificado por Paesano et. al [8,9] Ressalte-se, por outro lado, a ausência do subespectro respectivo à fase solução sólida Fe(Al), formada nas fusões a arco das amostras em que x = 0 , 0.5 e 1.0. Na realidade, não foi possível incluir um singleto e, ao mesmo tempo, obter-se um bom ajuste das amostras como-moídas. Dado a complexidade dos espectros não descartamos, no entanto, a existência de quantidades mínimas desta fase, principalmente para os menores valores de x.

Em quantidades que variam com a concentração nominal da amostra, as mesmas fases são formadas até x = 1.0. Em x = 1.5, dois novos sítios magnéticos surgem em substituição aos dubletos que não mais foram incluídos na configuração de subespectros do melhor ajuste conseguido. As duas novas componentes são atribuídas aos sítios A e B do espinélio-m, onde o maior teor de ferro substituindo o alumínio induziu o desdobramento magnético. Neste sentido, o padrão hercinita, característico do espinélio com mais alumínio cedeu lugar a uma situação mais próxima à da magnetita, onde normalmente dois sítios magnéticos podem ser individualizados. Embora a utilização de um sexteto discreto pra o sítio B e de uma distribuição B_{hf} para o sítio A possa parecer arbitrária, na verdade reflete o fato de que assim procedendo obtém-se um χ^2 significativamente menor. Verifique-se, ainda, que o sexteto respectivo ao ferro *bulk* não está incluído entre os subespectros, apesar de identificada sua presença através do difratograma da

Figura 5.4(d). A inserção de tal subespectro, mesmo com área pequena, não foi possível neste caso, ficando tal contribuição contida artificiosamente na distribuição B_{hf} do sítio A do espinélio. Nenhuma alteração substancial acontece enquanto x cresce a partir daí até 2.0, a não ser uma evidente diminuição nas larguras de linha do espinélio, tanto para o sítio discreto quanto para a distribuição. Isto indica que o tempo de relaxação desta fase está aumentando com o teor de ferro, ou seja, o campo mangético hiperfino está gradativamente congelando com o aumento de x. Além disto, deve-se considerar que uma melhor definição da vizinhança do ferro através da substituição do alumínio. Particularmente para a maior concentração de ferro, os parâmetros hiperfinos da magnetita (espinélio-m) estão de acordo com os obtidos por outros autores [8].

6.5 Amostras Moídas e Tratadas em 1000°C

A Figura 5.5 apresenta os difratogramas da amostras moídas e tratadas termicamente em 1.000°C, a primeira mudança drástica que verificamos quando comparamos com os difratogramas das amostras como-moídas (desconsiderando a melhor estatística do presente caso), é a (muito) maior resolução das linhas. Evidentemente, isto é resultado do tratamento térmico que organiza atomicamente as fases presentes, ordenando e definindo melhor o parâmetro de rede de cada uma. Na composição inicial (i.e., x = 0), pode-se constatar somente a presença das fases espinélio-h e da alumina. As fases precursoras, hematita e α-Fe, aqui não aparecem, como ocorre na amostra isoconcentracional como-moída. Estas fases não serão evidenciadas com o aumento da concentração nominal de ferro das amostras, com exceção do caso em que x = 2.0, quando quantidades traço de hematita, por artefato de preparação, estarão presentes no difratograma (Figura 5.5(f)). Para x = 0.5, não só o espinélio-h mas também o espinélio-m estará presente perfazendo, com a solução sólida de ferro em alumina, três fases presentes ao cabo do processo moagem + tratamento térmico. A partir de $x \geq 1.0$, estaremos formando, essencialmente, apenas a fase espinélio-m, afora a exceção referida anteriormente.

Os espectros Mössbauer desta série mostrados na Figura 5.11 confirmam, fundamentalmente, as evidências da difratometria de raios-X. Quando x = 0 (Figura 5.11(a)), observa-se a presença de duas componentes quadrupolares, uma respectiva à hercinita (espinélio-h) e outra respectiva à solução sólida. $(Al, Fe^{3+})_2O_3$. Qualitativamente, esta situação se repoduz

para x = 0.5 (Figura 5.11(b)), com diferença nas quantidades relativas entre as duas fases paramagnéticas. Os próprios perfis da distribuição QS são semelhantes para x = 0 e x = 0.5. Os parâmetros Mössbauer (ver Tabela 5.5) das duas fases presentes nas duas concentrações iniciais são compatíveis com valores previamente determinados neste trabalho ou, mesmo, por outros autores.

Quando x =1.0 (Figura 5.11(c)), por outro lado, um significativo desdobramento magnético evidencia-se no espectro, este ajustado com duas contribuições, um sexteto discreto para o sítio B, e uma distribuição B_{hf} para o sito A. A mesma estratégia de ajuste pôde ser empregada até x = 1.75. Embora o sexteto do sítio B apresente uma largura de linha excessiva, isto é, característica de sítio que possui distribuição, este alargamento não se compara com o apresentado pelo sítio A, o qual exige a aplicação de distribuição. Isto indica que a vizinhança deste último sítio é muito mais diversificada que a do sítio B. Esta situação se mantém mesmo quando usamos duas contribuições discretas para ambos os sítios, A e B.

6.6 Amostras Moídas e Tratadas em 500°C

Para a menor das duas temperaturas de tratamento térmico, as amostras moídas e tratadas revelam difratogramas com linhas alargadas, relativamente àquelas tratadas em 1000°C. Além disto, diferentes fases restaram presentes em cada temperatura de tratamento, dependendo da concentração nominal da amostra. Para x = 0, por exemplo, além de haver alumina residual, o tratamento em 500°C faz reagir a fase espinélio-m, e em fração significativa, o que não ocorreu através do tratamento a 1000°C. Por outro lado, para x = 1.0, vemos ainda estar presente (Figura 5.12.b) a fase espinélio-h, o que também não ocorreu para 1000°C. Finalmente, na última concentração tratada a 500°C (i.e., x = 2.0), somente as linhas do espinélio-m poderão ser individualizadas no respectivo difratograma (Figura 5.6(c)).

Os espectros Mössbauer destas amostras (ver Figura 5.12) confirmam, até de forma mais evidente, as diferenças e (poucas) semelhanças existentes entre as séries de amostras moídas e tratadas a 500°C e 1000°C. Para x = 0 estão identificados os padrões da hercinita e da magnetita, além de um dubleto correspondente à solução sólida (Fe^{3+}). Embora o perfil da distribuição QS do subespectro do espinélio-h seja diferente do anterior, os parâmetros Mössbauer (Tabela 5.6)

mostram-se comparáveis com resultados das séries anteriores. Ressalte-se, todavia, que os espectros Mössbauer confirmam reações diferentes nas duas temperaturas de tratamento térmico. Particularmente para x = 1.0, os resultados são completamente diversos, como demonstram as presenças da hercinita, da solução sólida e da magnetita, esta última com seus dois sítios bem mais definidos no espectro da amostra tratada na menor temperatura (Figura 5.12(b)). Atente-se que o difratograma desta série, para x = 1.0, não revela a presença da estrutura da alumina. Já quando x = 2.0, em conformidade com a difratometria de raios-X, a amostra está monofásica e, como antes, com os sítios magnéticos característicos do espinélio-m (Figura 5.12(c)).

• • •

A utilização de qualquer diagrama de fases de equilíbrio na interpretação termodinâmica do resultado de um processo de transformação de não-equilíbrio deve, quando muito, ser feita apenas sob rigorosos limites de validade. Portanto, por mais de um motivo, não analisaremos estritamente os resultados das amostras como-moídas à luz do diagrama da figura 2.9. Por outro lado, quanto à cinética de transformação, é possível verificar que, mesmo sobrando precursores (não todos) em todas as concentrações nominais das amostras, sempre existe formação de espinélio. Além do mais, a concentração do espinélio formado "acompanha" a concentração nominal da amostra. Isto é, quanto maior o teor nominal de ferro da amostra, maior o teor de ferro do espinélio formado. Pode-se especular que um tempo maior de moagem seria necessário para a total homogeneidade em nível atômico da amostra. Uma investigação nesta direção será, em breve, conduzida sistematicamente.

O tratamento térmico realizado a 500°C produz amostras ainda longe de serem homogêneas, a exceção feita para x = 2.0, quando apenas o espinélio-m pode ser percebido.

Diferentemente, tratadas a 1000°C por 24h, as amostras moídas reagem no estado sólido mais efetivamente, mas ainda não se tornam monofásicas, ao menos para x = 0 e 0.5, quando, além de espinélio-h, ainda encontramos a presença da alumina com ferro (trivalente) dissolvido. No entanto, para x ≥ 1.0, constata-se a formação de amostras monofásicas, onde apenas o espinélio $Fe_{1+X}Al_{2-X}O_4$ está presente. Não há, aqui, indicativos de perda ou liberação de oxigênio como ocorre nas amostras fundidas a arco, o que reforça a possibilidade de que menos o

tratamento térmico e mais a fusão a arco são os responsáveis pela redução das amostras preparadas.

Também para as amostras preparadas no moinho estão apresentadas as tabelas das fases identificadas.

Amostra	**Fases Identificadas**
$Fe_{1.0}Al_{2.0}O_4$	hematita + solução sólida + espinélio - h + α-ferro
$Fe_{1.5}Al_{1.5}O_4$	hematita + solução sólida + espinélio - h + α-ferro
$Fe_{2.0}Al_{1.0}O_4$	hematita + solução sólida + espinélio - h + α-ferro
$Fe_{2.5}Al_{0.5}O_4$	hematita + espinélio - m
$Fe_{2.75}Al_{0.25}O_4$	hematita + espinélio - m
$Fe_{3.0}O_4$	hematita +espinélio - m

resultado das fases identificadas das amostras como-moídas

Amostra	**Fases Identificadas**
$Fe_{1.0}Al_{2.0}O_4$	espinélio - h + solução sólida
$Fe_{1.5}Al_{1.5}O_4$	espinélio - h + solução sólida
$Fe_{2.0}Al_{1.0}O_4$	espinélio - m
$Fe_{2.5}Al_{0.5}O_4$	espinélio - m
$Fe_{2.75}Al_{0.25}O_4$	espinélio - m
$Fe_{3.0}O_4$	hematita + espinélio - m

resultado das fases identificadas das amostras tratadas a 1000°C

Amostra	**Fases Identificadas**
$Fe_{1.0}Al_{2.0}O_4$	espinélio – h + espinélio – m + solução sólida
$Fe_{2.0}Al_{1.0}O_4$	espinélio – h + espinélio – m + solução sólida
$Fe_{3.0}O_4$	espinélio - m

resultado das fases identificadas amostras tratadas a 500°C

Capítulo 7

Conclusões

O sistema $Fe_{1+X}Al_{2-X}O_4$ fundido em forno a arco cristaliza formando as fases espinélio e wustita, exceptuando-se para x = 0, quando a fase majoritária hercinita coexiste com nanoprecipitados de Fe(Al);

Tratamentos térmicos por 24h na temperatura de 1000^0C provocam pouco efeito em amostras como-fundidas de $Fe_{1+X}Al_{2-X}O_4$, revelando que o sistema encontra-se próximo do equilíbrio termodinâmico após a fusão, à exceção de x = 2.0, caso em que a amostra apresenta significativa transformação, convertendo-se integralmente em wustita ;

A fusão em forno a arco produz amostras que evidenciam perda de oxigênio pela passagem do arco voltaico;

Nas condições em que foi conduzida, a moagem por 24h não é suficiente para, exclusivamente, transformar completamente a pré-mistura dos precursores em um espinélio monofásico $Fe_{1+X}Al_{2-X}O_4$, para qualquer valor de x;

Tratamentos térmicos na temperatura de 1000^0C, durante 24h, produzem soluções sólidas monofásicas do espinélio $Fe_{1+X}Al_{2-X}O_4$, a partir de amostras com $x \geq 1.0$, pré-moídas por 24h;

Não há evidências de perda ou liberação significativa de oxigênio devido ao processo de moagem das amostras;

...

Perspectivas

Por tratar-se de um trabalho que abriu um novo tópico de pesquisa para o grupo de Materiais do DFI/UEM (i.e., preparação e caracterização de espinélios), ainda existem muitas questões a serem abordadas com as necessárias extensão e profundidade. A partir de agora, pretende-se continuar na sistematização de preparação de amostras, em particular as sintetizadas mecanicamente, incluindo outras concentrações do sistema $Fe_{1+X}Al_{2-X}O_4$ e diferentes tempos de moagem e de tratamento térmico. O objetivo é, sempre, determinar as condições adequadas para obtenção do composto com estrutura única, para toda concentração x. Medidas de espectroscopia Mössbauer em baixa temperatura e de magnetização deverão ser incorporadas ao presente corpo de resultados pois, certamente, trarão novas e importantes informações. Pretende-se, também, partindo dos resultados obtidos, determinar a distribuição catiônica e a variação das propriedades magnéticas em função da concentração x. Todos estes pontos, até então não trabalhados em função das limitações de tempo e, presumivelmente, de espaço para o desenvolvimento de uma dissertação de mestrado, serão objeto de futura de investigação.

Referências

[1] C. Suryanarayan
Prog. Mater. Sci. 46, (2001) 1-484

[2] Proceedings of the Seventh International Conference on Ferrites, ICF7 (Bordeaux)
J. Phys. IV 7, (1997) C1-47

[3] Y. Shi, J. Ding, Serene L.H. Jan, Z. Hu
J. Magn. Magn. Mater. 256, (2003) 13-19

[4] H. Ehrhard, SJ. Campebell, M. Hofmann
J. Alloys and Compounds 339, (2002) 255-260

[5] D. Arcos, R. Valenzuela, M. Vázquel and M. Vallet Regi
J. Sol. Sta. Chem. 141, (1998) 10-16

[6] J. Smit, H. P. J. Wijn
Philips Research Laboratories – *N. V. Philips Gloeilampenfabrieken* – Eindhoven, 1959.

[7] L. F. Cótica, S. C. Zanatta, M. A. Rocha, I. A. Santos, A. Paesano Jr., J. B. M. da Cunha, B. Hallouche
Submetido ao J. Appl. Phys.

[8] A. Paesano Jr., C. K. Matsuda, J. B. M. Cunha, M. A. Z. Vasconcellos, B. Hallouche, S. L. Silva
Aceito para publicação no J. Magn. Magn. Mater.

[9] *Síntese e Caracterização de Compostos Fe-Al_2O_3* – Dissertação de Mestrado - Célia K. Matsuda - Universidade Estadual de Maringá - 2001

[10] G. Dehe, B. Seidei, K. Melzer and C. Michalk
Phys. Stat. Sol. 31, 439-447 (1975)

[11] C. Kittel - *Introdução à Física do Estado Sólido* – Editora Guanabara Dois S. A. – 5ª Edição- 1978

[12] Lawrence H. Van Vlack - Propriedades dos Materiais Cerâmicos – EDUSP - 1973

[13] C. Donnet, H. Jaffrezi, G. Marest, N. Moncoffre and J. Tousset.
Nuc. Instr. Meth. B 50, (1990) 410-415

[14] T. Mizoguchi and M. Tanaka
J. Phys. Soc. Japan 18 (9), (1963) 1301

[15] L. Larsson, H. ST. C. O'Neill and Hans Annersten

Eur. J. Mineral 6, (1994) 39-51
[16] M. J. Rossiter
J. Phys. Chem. Solids 2, (1965) 775-779

[17] C. M. Yagni and H. B. Mathur
J. Phys. C 1, (1968) 469-472

[18] C. W. Childs, J. G. Baker-Sherman, N. Z. Soil Bureau and Lower Hutt - *Mössbauer Spectra and Parameters of Standard Samples* - New Zeland – 1984

[19] N. N. Geenwold and T. C. Gibb - *Mössbauer Spectroscopy*

[20] V. P. Romanov, V. D. Checherskii and V. V. Eremenko
Phys. Stat. Sol. 31, (1969), K153

[21] L. Häggström, H. Annersten, T. Ericsson, R. Wäppling, W. Karner and S. Bjarman
Hyp. Interact. 5, 201-214 (1978)

[22] R. Baumonger, S. G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer and E. Segal
Phys. Rev. 122, (1961) 1447

[23] K. Mori, T. Okada, Y. Tanagi, Y. Takada and T. Mizoguchi
Jpn. J. Appl. Phys. 38, (1999) L189-L191

[24] D. J. Elias and J. W. Linnett
Trans. Faraday Soc. 65, (1969) 2673

[25] D.P. Johnson
Sol. Sta. Commun. 7, (1969) 1785

[26] C.A. McCammon
J. Magn. Magn. Mater. 104-107, (1992) 1973-1938

[27] Y-M. Chiang, D. Birnie III, W. D. Kingergy - *Physical Ceramics* – John Wiley - 1997

[28] V. Sepelák, D. Baabe, F. J. Litterst and K. D. Becker
J. Appl. Phys. 88 (10), (2000) 5884-5893

[29] L. B. Kong and J. Ma, H. Huang
Mat. Letters 56, (2002) 238-243

[30] H. Ehrhardt, S. J. Campbell and M. Hofmann
Scrip. Mater. 48, (2003) 1141-1146

[31] J. S. Jiang, X. L. Yang, L. Gao, J. K. Guo, J. K. Guo and J. Z. Jiang
NanoStructured Materials 12, (1999) 143-146

[32] C. N. Chinnasay, A. Narayanasamy, N. Popandian, R. Justin Joseyphus, B. Jeyadevan, K. Tohji and K. Chattopadhyay
J. Magn. Magn. Mater. 238, (2002) 281-287

[33] M. Mozaffari and J. Amighian
J. Magn. Magn. Mater. 260, (2003) 244-249

[34] J. Ding, W. F. Miao, P. G. McCormick and R. Street
J. Alloys and Compounds 282, (1998) 32-36

[35] Y. Shi, J. Ding and H. Yin
J. Alloys and Compounds 308, (2000) 290-295

[36] S. J. Stewart, R. A. Borzi, G. Punte and R. C. Mercader
Phys. Rev. B 57 (9), (1998) 4983-4986

[37] P. Gütlich, R. Link and A. Trautwein - *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry* - Springer Verlag.- Berlim - 1978

[38] G. K. Wertheim - *Mössbauer Effect: Principles and Applications* - New York, Academic Press - 1964

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

[40] T. C. Gibbs - *Principles of Mössbauer Spectroscopy*