



Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemática
Pós Graduação em Física

William Renan Basso Bassoli

**Produção E Processamentos De Ligas $\text{Fe}_{1+x}\text{Ni}_{1-x}$
Nanoestruturadas**

Orientador: Prof. Dr. Valderes Drago

Florianópolis - SC

27 de Novembro de 2020

William Renan Basso Bassoli

**Produção E Processamentos De Ligas $\text{Fe}_{1+x}\text{Ni}_{1-x}$
Nanoestruturadas**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Valderes Drago.

Florianópolis - SC
27 de Novembro de 2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Basso Bassoli, William Renan
Produção E Processamentos De Ligas $\text{Fe}_{1+x}\text{Ni}_{1-x}$
Nanoestruturadas / William Renan Basso Bassoli ;
orientador, Valderes Drago , 2020.
124 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Física. 2. Materiais Nanoestruturados. 3. Precipitação
química. 4. Liga FeNi. 5. Electroless. I. , Valderes Drago.
II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Física. III. Título.

William Renan Basso Bassoli

Produção E Processamentos De Ligas $Fe_{1+x}Ni_{1-x}$ Nanoestruturadas

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Aloisio Nelmo Klein, Dr.
Instituição UFSC/EMC

Prof^a Cristiani Campos Plá Cid, Dra.
Instituição UFSC/FSC

Prof^a Deise Schafer, Dra.
Instituição UFSC/FSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Física.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Valderes Drago, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2020.

Agradecimentos

Esta Dissertação é resultado de muita dedicação, conhecimento adquirido e colaborações que não poderia deixar de agradecer:

- Gostaria de agradecer ao meu pai Júnior, minha mãe Soli, minha irmã Dimy, meu tio Celio e meu tio Gi pelo apoio e pela ajuda ao longo desse período me tranquilizando e me ajudando no que podem;
- Aos meus companheiros Dr. Albuquerque, Preto Zé e Yashimahara pelo incentivo e pelas lições passadas a mim;
- Aos meus colegas do LabMöss Ian, Rafa e Lis bem como aos amigos do LabMat Leandro Evangelista e Daniel Schaefer;
- Ao meu amigo Victor pela troca de experiência o qual me ajudou enormemente nessa etapa;
- Aos colegas do Mössbauer Racing Team pelos momentos de descontração;
- Aos meus amigos João Eduardo e Rafael Trautwein que, mesmo longe, foram de grande ajuda;
- Ao Prof. Dr Valderes Drago, sou grato pela orientação;
- A todos os funcionários do CFM;
- A Prof. Dra. Tatiane de Andrade Maranhão do Laboratório de Espectrometria Atômica e Laboratório de Análise de Resíduos (LEMA-LARES UFSC) pelas medidas de AAS;
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo apoio financeiro.
- Agradeço aos membros da banca examinadora, pela disponibilidade de participar e pelas contribuições.

Crie condições à sua volta para que o ambiente retribua com alegria seus esforços por um mundo melhor.

RESUMO

A liga de ferro e níquel em sua estequiometria próximo de 50-50 exibe, em especial, duas fases cristalinas distintas, taenita e tetrataenita, ambas ferromagnéticas. A primeira apresenta estrutura fcc (cúbica de face centrada) com os átomos de ferro e níquel aleatoriamente distribuídos nos sítios da rede cristalina. Já a tetrataenita apresenta rede cristalina tetragonal onde os planos de átomos de ferro estão intercalados com planos de átomos de níquel; e apresenta valores altos de magnetização remanente e coercividade sendo uma boa opção para ímãs de alta performance. Contudo, a fase fct-tetrataenita (tetragonal de face centrada) é observada na natureza apenas em amostras meteoríticas. Trabalhos recentes desenvolveram diversas rotas de síntese para a obtenção desta fase porém sempre aparecendo consorciada com a taenita e em pequenas quantidades.

Neste estudo, produzimos a liga taenita na forma de pó nanoestruturado ferromagnético via precipitação química ultra-rápida dos metais de transição utilizando hidrazina hidrato como agente redutor no método conhecido como *electroless*. Neste método, a razão estequiométrica da liga precipitada é controlada diretamente pela concentração molar dos sais utilizados nos banhos. Tal liga foi caracterizada via difração de raios - X como taenita com tamanho médio de cristalito de 10 nm. A taenita nanoestruturada foi usada como material precursor em diversos tratamentos térmicos para cristalizar a fase química e magneticamente ordenada tetrataenita. Realizamos também medidas de microscopia eletrônica de varredura as quais mostraram partículas quase esféricas com uma fração coalescida e diâmetro médio de 120 nm. Magnetometria de amostra vibrante apresentou um típico comportamento ferromagnético. A espectroscopia de absorção atômica exibiu concentrações atômicas médias de 54.8 at. % de Fe e 45.2 at. % de Ni.

Foram realizadas três rotas térmicas para transformar a fase fcc-taenita nanoestruturada na fct-tetrataenita: (i) tratamento térmico de longa duração por 2, 3 e 4 meses; (ii) tratamento térmico em fluxo de hidrogênio em três temperaturas distintas (360 °C, 400 °C e 420 °C) por 2 horas e (iii) um protocolo baseado na nitretação com ureia seguida da denitretação (hidrogenação). O tratamento térmico de longa duração das amostras mostrou a presença significativa de magnetita de níquel, evidenciando a contaminação por oxigênio o que prejudicou o objetivo proposto. O segundo tratamento com fluxo de hidrogênio apresentou a fase fcc-taenita com um significativo estreitamento nas linhas no difratograma de raios - X e um aumento na coercividade e na magnetização remanente e de saturação para este conjunto de amostras. No protocolo baseado em nitretação seguida da hidrogenação conseguimos inserir os átomos de nitrogênio na amostra e a denitretação foi capaz de removê-los. Entretanto, análises de DRX mostraram somente a fase taenita com um pequeno aumento no seu tamanho de cristalito e diminuição de sua microdeformação, ambos esperados devido ao tratamento térmico; estes perfis devem ser repetidos com maior acurácia. Análise magnética desta amostra mostrou uma diminuição da magnetização de saturação levantando a hipótese de existir uma fração da fase tetrataenita na amostra.

Palavras-chave: Nanopartículas, liga Fe-Ni, taenita, tetrataenita, precipitação química.

ABSTRACT

The iron and nickel alloy in stoichiometry around 50-50 exhibits, in particular, two distinct crystalline phases, taenite and tetrataenite, both ferromagnetic. The first has a fcc structure (face-centered cubic) with the atoms of iron and nickel randomly distributed in the sites of the crystal lattice. Tetrataenite, on the other hand, exhibit a face-centered tetragonal lattice, where the planes of iron atoms are interspersed with planes of nickel atom; and presents high values of remanent magnetization and coercivity being a good option for high performance magnets. However, in nature the fct-tetrataenite (face-centered tetragonal) phase is observed only in meteorites samples. Recent work has developed several synthesis routes to achieve this phase, but always appearing in association with taenite and in small quantities.

In this study, we produced the taenite alloy in the form of nanostructured ferromagnetic powder by ultra-rapid chemical precipitation of transition metals using hydrazine hydrate as a reducing agent in the method known as electroless deposition. In this method, the stoichiometric ratio of the precipitated alloy is controlled directly by the molar concentration of the salts used in the baths. Such an alloy was characterized by X - ray diffraction as taenite with an average crystallite size of 10 nm. Nanostructured taenite was used as precursor material in several heat treatments to crystallize the chemical and magnetically ordered tetrataenite phase. We also performed scanning electron microscopy measurements that showed quasi-spherical particles with a coalesced fraction and an average diameter of 120 nm; vibrant sample magnetometry showing a typical ferromagnetic behavior and atomic absorption spectroscopy showing average atomic concentrations of 54.8 at. % Fe and 45.2 at. % of Ni.

Three thermal routes were carried out to transform the nanostructured fcc-taenite phase into fct-tetrataenite phase in the samples: (i) long-term heat treatment for 2, 3 and 4 months; (ii) heat treatment in hydrogen flow at three different temperatures (360 °C, 400 °C and 420 °C) for 2 hours and (iii) a protocol based on nitriding the sample with urea followed by its hydrogenation. The long-term heat treatment of the samples showed a significant presence of nickel magnetite, showing oxygen contamination, which jeopardized the proposed objective. The second treatment with hydrogen flow presented the fcc-taenite phase with a significant narrowing of the lines in the X-ray diffractogram and an increase in coercivity and in saturation and remanent magnetizations for this set of samples. In the protocol based on nitriding followed by hydrogenation of the sample, we were able to insert nitrogen atoms into the sample and remove them thereafter. However, XRD analyzes showed only the taenite phase with a small increase in the crystallite size and a decrease in the microstrain, both expected due to the heat treatment; these profiles must be repeated with better accuracy. Magnetic analysis of this sample showed a decrease in the saturation magnetization, raising the hypothesis that there is a fraction of the tetrataenite phase in the sample.

Keywords: Nanoparticles, Fe-Ni alloys, taenite, tetrataenite, chemical precipitation.

Lista de Figuras

2.1	Modelo bidimensional de um material nanoestruturado. Os átomos no centro dos cristais são indicados de círculos escuros. A região de fronteira está indicada com círculos claros. Adaptado de [1].	24
2.2	Diagrama de fases proposto por C. W. Yang e colaboradores em 1996. Adaptado de [2].	27
2.3	Abordagens Top-Down e Bottom-Up. Adaptado de [3].	29
2.4	Magnetização de saturação (σ) em função da percentagem atômica de Ni para materiais na forma de partículas ultrafinas preparadas por evaporação dos metais em atmosfera de N_2 em ligas Fe_xNi_{1-x} à pressão de 1 Torr (\square) e 10 Torr (\circ), além da amostra bulk (\triangle). Adaptado de [4].	30
2.5	curta	35
2.6	Ilustração da rede cristalina fct (linhas em preto) e bct (linhas em verde) onde os átomos de Fe estão representados em cinza e os átomos de Ni em vermelho. Adaptado de [5].	36
2.7	Perfil de DRX para a liga FeNi comercial (linha azul); liga Fe_2Ni_2N (linha verde) após a retirada desses átomos de nitrogênio; liga FeNiN (linha vermelha) também após a retirada dos átomos de nitrogênio da rede. Adaptado de [6].	37
2.8	Diagrama conceitual da produção da fase $L1_0$ proposto por Goto e colaboradores [6]. As esferas em cinza representam os átomos de Fe, átomos de Ni representados na cor vermelha e N na cor azul. Átomos identificados de cinza e vermelho indicam que o Fe e Ni estão aleatoriamente distribuídos na rede.	42
2.9	Agentes redutores	44
2.10	Gráfico da taxa de deposição de Fe (\square) e Ni (\circ) sobre placas de Cu ativadas com Pd em função do pH do banho de deposição na proporção volumétrica de 100 ml de água bi-destilada e deionizada com 2 ml de hidrazina. Adaptado de [7].	46
3.1	Esquema de montagem do forno cilíndrico para minimizar gradientes de temperatura.	53

3.2	Representação do espalhamento entre os feixes de raio - X com os planos interatômicos de uma estrutura cristalina qualquer, adaptado de [8].	56
3.3	Funcionamento do difratômetro de raios - X nas duas configurações possíveis.	56
3.4	Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura. Adaptado de [9].	60
3.5	Curva característica de DSC mostrando os picos de transição de primeira e segunda ordem, disponível em [10].	64
3.6	Perfis de difração de raios - X para as amostras recém feitas. Nas amostras TT02, TT02B, TT02C e TT05 foi utilizada água como solvente. TT03 e TT03B utilizou-se glicerol como solvente, alterando a ordem da adição do redutor. TT04 e TT04B utilizou-se etilenoglicol como solvente, também diferenciando ambas pela ordem de adição do redutor no meio. Os picos referente a fase fcc - taenita estão marcados com a seta verde.	65
4.1	Perfis DRX das ligas FeNi recém feitas. Todas as amostras foram identificadas com a fase fcc - taenita. Nenhuma fase óxido foi identificada.	68
4.2	Refinamento Rietveld da liga FeNiaq03.	69
4.3	Espectro EDS da amostra FeNiaq01	72
4.4	Espectro EDS da amostra FeNiaq02. (a) e (b) representam duas regiões distintas da amostra.	73
4.5	Espectro EDS da amostra FeNiaq03. (a) e (b) representam duas regiões distintas da amostra.	74
4.6	Imagem MEV da amostra FeNiaq02 e seu histograma de tamanho de partícula, ajustado por uma curva Gaussiana.	75
4.7	Imagem MEV da amostra FeNiaq03 e seu histograma de tamanho médio de partícula, ajustado por uma curva Gaussiana	76
4.8	Curvas VSM das amostras FeNiaq01 (preto), FeNiaq02 (vermelho) e FeNiaq03 (verde) como preparadas. A magnetização de saturação foi estimada com a Lei de Aproximação da Magnetização de Saturação (“Law of Approach”) [11].	77
4.9	Perfil de raios - X das amostras tratadas termicamente por 2, 3 e 4 meses. Identificada a fase fcc - taenita (marcada com a seta verde) consorciada com $Fe_{2.6}Ni_{0.4}O_4$ (picos marcados com “*”).	79
4.10	VSM das amostras FeNiaq01 e FeNiaq02 após o tratamento térmico.	81
4.11	Valores da magnetização de saturação, remanência e coercividade das amostras antes e depois do tratamento térmico de longa duração.	82
4.12	Perfis de difração de raios - X para as amostras hidrogenadas (a partir da FeNiaq03) por 2 horas em diferentes temperaturas.	83
4.13	Curvas VSM das amostras hidrogenadas a diferentes temperaturas.	84

4.14	Difratograma de raios - X para a amostra FeNiaq03 nitretada com ureia na proporção molar 1:2 a 300 °C por 2 horas em atmosfera estanque. A fase Fe ₂ Ni ₂ N está marcada com “Δ” ao passo que a fase taenita está identificada com a seta verde.	86
4.15	Curva VSM da amostra FeNiaq03 nitretada com ureia na proporção molar 1:2 em atmosfera estanque a 300 °C por 2 horas.	87
4.16	Perfil de raios - X para a amostra FeNiaq03 após nitretação com ureia na proporção molar 1:2 e hidrogenação a 250 °C por 2 horas em atmosfera estanque.	88
4.17	Curva VSM da amostra FeNiaq03 nitretada com ureia na proporção molar 1:2 a 300 °C por 2 horas e hidrogenada a 250 °C por 2 horas.	89
4.18	Análise DSC com taxa de aquecimento de 20 °C/min para a amostra FeNiaq03 após nitretação em 300 °C por 2 horas e hidrogenação em 250 °C por 2 horas. Processo exotérmico representado para cima.	91
4.19	Fluxograma dos resultados experimentais da amostras tratadas termicamente por longo período (a) e após os tratamentos baseados na hidrogenação e na nitretação seguida da hidrogenação (b).	92
A.1	Micrografia eletrônica de varredura da amostra TT02 como preparada. . .	104
A.2	Curva MxH da amostra TT02 como preparada.	105
A.3	Imagem MEV da amostra TT02B e sua distribuição de tamanho médio de partícula, ajustado por uma curva Gaussiana.	106
A.4	Curva MxH da amostra TT02B como preparada.	107
A.5	Perfil de difração de raios - X da amostra TT02D utilizando borohidreto de sódio como redutor. Os picos da fase fcc - taenita estão marcados com a seta em verde.	108
A.6	Micrografia eletrônica de varredura da amostra TT03 como preparada. . .	108
A.7	Curva MxH da amostra TT03 como preparada.	109
A.8	Imagem MEV da amostra TT03B e sua distribuição de tamanho médio de partícula, ajustado por uma curva Gaussiana.	110
A.9	Curva MxH da amostra TT03B como preparada.	111
A.10	Micrografia eletrônica de varredura da amostra TT04 como preparada. . .	112
A.11	Curva MxH da amostra TT04 como preparada.	112
A.12	Imagem MEV da amostra TT04B e sua distribuição de tamanho médio de partícula, ajustado por duas curvas Gaussianas (distribuição bimodal). . .	113
A.13	Curva MxH da amostra TT04B como preparadas	114

B.1	Perfil de raios - X da amostra FeNiaq03 nitretada com ureia na proporção molar 1:1.5 a 400 °C por 3 horas sob fluxo de gás nitrogênio. Óxido de ferro-níquel foi identificado com “*”, enquanto que os outros picos foram identificados como a fase fcc - taenita (identificados com a seta em verde).	116
B.2	Curva VSM da amostra FeNiaq03 nitretada com ureia com concentração molar 1:1.5 a 400 °C por 3 horas sob fluxo de gás.	117
B.3	Perfil de raios - X da amostra FeNiaq03 nitretada com ureia na proporção molar de 1:1.5 e, posteriormente, hidrogenada a 320 °C por 2 horas sob fluxo de gás hidrogênio. Fase taenita identificada com a seta em verde, óxidos de ferro-níquel foram identificados com “*”, enquanto que os picos identificados com “+” representam a fase Fe-bcc.	118
B.4	Curva VSM da amostra FeNiaq03 nitretada com ureia na proporção molar 1:1.5 e hidrogenada sob fluxo de gás a 320 °C por 2 horas.	119
B.5	Perfil de raios - X para a amostra FeNiaq03 nitretada com ureia na proporção molar de 1:4 a 300 °C por 2 horas em atmosfera estanque. Fase taenita marcada com a seta em verde, Fe ₂ Ni ₂ N marcada com “Δ” e picos não identificados assinalados com “#”.	120
B.6	Curva VSM MxT, Magnetização de saturação Vs temperatura para a amostra recém feita FeNiaq03, hidrogenadas nas três temperaturas escolhidas e as nitreções em proporção molar ureia:liga 2:1 hidrogenada.	122
B.7	Recapitulação dos resultados obtidos após hidrogenação e nitreção para a amostra FeNiaq03.	123

Lista de Tabelas

2.1	Definição das fases do sistema FeNi.	26
2.2	Coeficientes de difusão para os materiais em escala nanométrica e tipo bulk. O termo NS refere-se a material nanoestruturado (tamanho referindo-se à partícula) enquanto que NC é para materiais nanocristalinos (tamanho referindo-se ao cristalito). Adaptado de [12].	32
2.3	Coeficientes de difusão calculados para o Fe bulk em 298 K (25 °C). Adaptado de [13].	33
2.4	Parâmetros de rede para as fases taenita e tetrataenita ³	36
2.5	Valores de magnetização de saturação, remanência, coercividade e temperatura de Curie para materiais nanométricos e do tipo bulk para ligas e meteoritos. Todos os meteoritos apresentam a fase tetrataenita consorciada com a fase taenita em quantidades distintas. Para o caso do ALH-77260A, sua composição apresenta maior quantidade da fase taenita.	38
2.6	Valores de Hc e Mr para a fase L1 ₀ FeNi e as fases Fe ₂ Ni ₂ N e FeNiN após denitretação obtidas por Goto e colaboradores [6].	43
2.7	Potencial químico e faixa de pH útil de cada agente redutor. Adaptado de [14].	45
3.1	Reagentes utilizados nas sínteses e seus fornecedores. * Hidróxido de sódio foi utilizado em solução 20%, cuja molalidade era 5 M.	48
3.2	Especificações das amostras preparadas em meio aquoso e em meio poliol (E.G. e GLI.). A amostra TT02D utilizou borohidreto de sódio como agente redutor.	50
3.3	Especificações das amostras preparadas em meio aquoso utilizadas para os tratamentos térmicos.	51
3.4	Ordem utilizada para os parâmetros de refinamento.	58
4.1	Especificações dos protocolos de síntese para as três amostras FeNiaq01, FeNiaq02 e FeNiaq03.	67
4.2	Dados cristalográficos obtidos a partir do refinamento Rietveld da liga FeNiaq03.	70

4.3	Resultados dos cálculos de tamanho de cristalito e microdeformação obtidos via método Scherrer e Williamson-Hall plot para as amostras FeNiaq01, FeNiaq02 e FeNiaq03.	70
4.4	Análise química para as amostras FeNiaq01, FeNiaq02 e FeNiaq03 realizadas via EDS e AAS.	75
4.5	Resultados das análises das curvas M vs. H (via VSM) para as amostras recém feitas das ligas Fe-Ni, obtidas pelo método de precipitação química. A estequiometria da amostra FeNiaq01 foi obtida via EDS enquanto da FeNiaq02 e FeNiaq03 foi obtida também por AAS.	77
4.6	Dados cristalográficos obtidos a partir do refinamento Rietveld da liga FeNiaq02.	80
4.7	Valores de Ms, Hc e Mr para a amostra FeNiaq03 e suas respectivas frações hidrogenadas em diferentes temperaturas (360 °C, 400 °C e 420 °C) por 2 horas.	85
4.8	Resultado das análises das curvas M x H para a amostra recém feita e nitretada com proporção molar liga:ureia de 1:2.	87
4.9	Resultados dos cálculos de tamanho de cristalito e microdeformação obtidos via método Scherrer e Williamson-Hall plot para as amostras FeNiaq03 recém feita e FeNiaq03 após nitretação a 300 °C por 2 horas e hidrogenação em 250 °C por 2 horas.	89
4.10	Resultado das análises das curvas M x H para a amostra recém feita, após nitretação com proporção molar liga:ureia 1:2 e após o processo de hidrogenação em 250 °C por 2 horas.	90
A.1	Valores de Ms, Hc e Mr para a amostra TT02 como preparada.	105
A.2	Valores de Ms, Hc e Mr para a amostra TT02B.	107
A.3	Especificação da amostra TT02D produzida em meio aquoso utilizando NaBH ₄ como agente redutor.	107
A.4	Valores de Ms, Hc e Mr para a amostra TT03	109
A.5	Valores de Ms, Hc e Mr para a amostra Tt03B.	111
A.6	Valores de Ms, Hc e Mr para a amostra TT04.	113
A.7	Valores de Ms, Hc e Mr para a amostra TT04B.	114

Lista de Abreviaturas e Símbolos

Fe	Ferro
Ni	Níquel
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de ferro tetra hidratado
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de níquel hexa hidratado
$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Hidrazina monohidrato
NaOH	Hidróxido de sódio
NH_4OH	Hidróxido de amônio
NaBH_4	Borohidreto de sódio
bcc	Rede de Bravais cúbica de corpo centrado
fcc	Rede de Bravais cúbica de face centrada
ftc	Rede tetragonal de face centrada
γ	Fase fcc desordenada quimicamente - taenita
γ_1	Fase fcc quimicamente desordenada paramagnética
γ_2	Fase fcc quimicamente desordenada ferromagnética
γ'	Fase fcc quimicamente ordenada rica em Ni
γ''	Fase de face centrada quimicamente ordenada - tetrataenita
α	Fase bcc rica em Fe
Nitretação	Etapas de inserção de nitrogênio na rede
Denitretação/Hidrogenação	...	Etapas em que o nitrogênio é carregado para fora da rede
cm/s	Centímetros por segundo

°C	Graus Célsius
K	Kelvin
Ω	Resistência elétrica - [ohm]
D	Coefficiente de difusão
Å	Ângstrom
at.%	Percentagem atômica
wt.%	Percentagem mássica
Ar	Argônio
a,b,c	Parâmetros de rede
σ	Magnetização de saturação
Ms	Magnetização de saturação
Hc	Campo coercivo ou coercividade
Mr	Magnetização remanente
Tc	Temperatura de Curie
Oe	Oersted
kV	Kilovolt
MeV	Mega eletrôn-volt
M	Molar
PM	Peso molecular
E.G	Etileno glicol
G.L.I	Glicerol
DRX	Difratometria de raios - X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Espectroscopia de raios - X por dispersão de energia
VSM	Magnetometria de amostra vibrante

AAS Espectroscopia de absorção atômica
PPMS Sistema de medidas de propriedades físicas
DSC Calorimetria diferencial de varredura

Conteúdo

Resumo	5
Lista de Abreviaturas e Símbolos	13
1 Introdução	19
Objetivo	22
2 Revisão Bibliográfica	23
2.1 Materiais nanoestruturados	23
2.2 O Sistema Fe-Ni	25
2.3 Propriedades estruturais e magnéticas influenciadas pela síntese	28
2.4 Difusão no sistema FeNi	30
2.5 Superestrutura L1 ₀ - Tetrataenita	34
2.5.1 Dados estruturais e magnéticos	34
2.5.2 Protocolos de síntese	38
2.6 Electroless	43
2.6.1 Parâmetros do Electroless	44
3 Procedimento Experimental	48
3.1 Preparação das amostras	48
3.1.1 Testes iniciais	48
3.1.2 Precipitação química	49
3.2 Tratamento térmico	51
3.2.1 Tratamento de longa duração	51
3.2.2 Protocolo baseado na hidrogenação	54
3.2.3 Protocolo alternado de nitretação-denitretação	54
3.3 Técnicas de Caracterização	55
3.3.1 Difractometria de raios - X	55
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura - MEV	60
3.3.3 Magnetometria de amostra vibrante - VSM	61
3.3.4 Sistema de Medidas de Propriedades Físicas - PPMS	62

3.3.5	Espectrometria de absorção atômica - AAS	62
3.3.6	Análise térmica - Calorimetria diferencial de varredura - DSC	63
3.4	Resultados Preliminares	64
4	Resultados e Discussões	67
4.1	Amostras recém feitas	67
4.1.1	Difratometria de raios - X - DRX	67
4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	75
4.1.3	Magnetometria de Amostra Vibrante - VSM	77
4.2	Amostras após tratamento térmico	78
4.2.1	Tratamento de Longa Duração	78
4.3	Protocolos baseados em hidrogenação e nitretação	82
4.3.1	Tratamento térmico em fluxo de hidrogênio	82
4.4	Nitretação/Denitretação	85
5	Conclusões e Perspectivas	93
5.1	Conclusões	93
5.2	Perspectivas futuras	94
A	Testes Iniciais	104
A.1	TT02	104
A.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	104
A.1.2	Magnetometria de Amostra Vibrante - VSM	105
A.2	TT02B	106
A.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	106
A.2.2	Magnetometria de Amostra Vibrante - VSM	107
A.3	TT02D	107
A.4	TT03	108
A.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	108
A.4.2	Magnetometria de Amostra Vibrante - VSM	109
A.5	TT03B	110
A.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	110
A.5.2	Magnetometria de Amostra Vibrante - VSM	111
A.6	TT04	112
A.6.1	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	112
A.6.2	Magnetometria de Amostra Vibrante - VSM	112
A.7	TT04B	113
A.7.1	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	113
A.7.2	Magnetometria de Amostra Vibrante - VSM	114

B Tratamento baseado na nitreção com ureia	115
B.1 Nitreção com ureia - Proporção molar 1:1.5 sob fluxo de gás nitrogênio .	115
B.2 Nitreção com ureia - Proporção molar 1:4 em atmosfera estanque	119
B.3 Ms Vs Temperatura	120
B.4 Resumo dos valores obtidos	123

Capítulo 1

Introdução

O sistema Fe-Ni apresenta um complexo diagrama de fases e vem sendo estudado e modificado até hoje, tendo suas informações condizentes com dados teóricos e experimentais. Este sistema apresenta um complexo diagrama de fases, sendo objeto de estudos experimentais e teóricos para conseguir elucidar algumas questões como as diversas fases e transformações, sobretudo para concentrações próximas de 50 % at. Fe.

Os materiais nanoestruturados são, em sua essência, heterogêneos. Quando olhamos mais de perto, podemos notar que sua estrutura é composta por cristalitos nanométricos e pela região de fronteira entre eles, chamada de região interfacial [15]. Em escala nanométrica, esta estrutura heterogênea é responsável pelas diversas propriedades físicas observadas nestes materiais, criando uma relação direta entre método de preparação - propriedades apresentadas [4, 16]. Tais propriedades vem sendo estudadas, em âmbito acadêmico ou não, a fim de obter materiais mais baratos e com maior rendimento. Tem sido observado que as propriedades magnéticas dos materiais nanocristalinos também são fortemente influenciadas pelos cristalitos e pela região interfacial. As características estruturais destas duas componentes, tais como o tamanho e a forma dos cristalitos, bem como a fração volumétrica correspondente à região interfacial e a sua concentração de defeitos, são determinantes para as propriedades magnéticas.

As ligas do sistema Fe-Ni estão sendo utilizadas nas indústrias atualmente por apresentarem elevados valores de magnetização de saturação e boas propriedades contra a corrosão. Este sistema também apresenta efeitos interessantes como o invar, elinvar e permalloy, tornando-o de grande importância do ponto de vista científico e tecnológico [17, 18]. Alguns dos métodos de produção da liga Fe-Ni em escala nanométrica sendo utilizados atualmente são mecano-síntese [19–23], evaporação de metais [24, 25] e precipitação química dos sais metálicos [26], cada método sendo capaz de produzir ligas nanoestruturadas com novas propriedades em relação às cristalinas. As ligas de Fe-Ni são encontradas em uma ampla faixa estequiométrica, cada uma com características físicas (resistência à estresse mecânico e capacidade contra corrosão, por exemplo) e magnéticas (ferro- e paramagnética, por exemplo) distintas. É o caso da liga ferromagnética fct-Fe₅₀Ni₅₀ L1₀

conhecida como tetrataenita, encontrada naturalmente em amostras meteoríticas a qual apresenta ordenamento químico entre os planos atômicos de ferro e níquel. A produção desta liga em laboratório se mostra complexa devido as baixas taxas de difusão do Fe e do Ni para temperaturas inferiores a 400 °C, visto que a temperatura de transição ordem-desordem onde a fase L1₀ se transforma na fase fcc-taenita é em 320 °C, esta fase desordenada não possuindo as propriedades magnéticas de alta performance tal como a tetrataenita [12, 27]. A fase tetrataenita pode se tornar um substituto para os ímãs de terras-raras do tipo NdFeB por apresentar baixo custo e altos valores de coercividade e magnetização remanente.

Este estudo possui o objetivo de sintetizar a fase Fe₅₀Ni₅₀ através de redução química dos sais FeCl₂.4H₂O e NiCl₂.6H₂O em meio aquoso e em meio poliol utilizando hidrazina como agente redutor em pH próximo de 12 e em temperatura de aproximadamente 80 °C promovendo a precipitação de forma ultra-rápida da liga e a posteriori, evidenciar a fase L1₀ tetrataenita através de tratamentos térmicos. A liga produzida foi caracterizada por difração de raios - X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção atômica (AAS) e magnetometria de amostra vibrante (VSM).

Uma vez apresentado o objeto de estudo desta pesquisa, vale sumarizar os cinco capítulos que determina a sua organização final.

No capítulo inicial dessa dissertação, apresentamos conceitos sobre materiais nano-estruturados, fazendo uma revisão bibliográfica enfatizando as propriedades magnéticas. Sobre o sistema Fe-Ni, mostramos seu diagrama de fases de equilíbrio e suas propriedades descritas na literatura científica sobre a fase fct - FeNi L1₀. Exibimos dados sobre a difusão neste sistema e exibimos a estrutura L1₀ juntamente com os estudos desenvolvidos para a obtenção desta fase em laboratório. Na última seção deste capítulo foi realizada uma breve revisão sobre a técnica de deposição de metais sem o auxílio de potencial externo, ou método de deposição por electroless, sendo a base para os métodos que foram desenvolvidos para a produção das nossas amostras.

No capítulo seguinte, descrevemos o procedimento experimental para a produção das amostras, bem como as técnicas utilizadas para a caracterização das mesmas. Mostramos os equipamentos utilizados e suas respectivas funcionalidades.

O quarto capítulo dessa dissertação estará voltado aos resultados obtidos e uma discussão sobre os mesmos, divididos em duas partes: na primeira, exibimos e discutimos os resultados para nossas amostras recém feitas; na segunda parte, apresentamos os resultados para as amostras após os processos térmicos realizados na tentativa de produzir a fase tetrataenita de três diferentes formas, a saber:

- Tratamento térmico em tubo selado por longo período (2, 3 e 4 meses) em 310 °C para aumentar a difusividade dos átomos e, portanto, promover a da cristalização da fase fct;

- Redução sob fluxo de hidrogênio em diferentes temperaturas (360 °C, 400 °C e 420 °C) por 2 horas para expandir a rede fcc que, ao resfriar, poderia promover o ordenamento químico da fase fct no material;
- Nitretação da taenita nanoestruturada com ureia, formando uma fase fct-FeNiN, a qual após uma denitretação topotática pode produzir tetrataenita.

Por fim, no último capítulo, estão apresentados as conclusões deste trabalho e as perspectivas futuras.

No apêndice encontram-se os dados obtidos dos testes iniciais realizados para a definição do protocolo (seção A) e também os testes realizados na nitretação com ureia (seção B).

OBJETIVOS

Objetivo Geral

Produção e estudo da liga $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ nanoestruturadas por redução química ultra-rápida dos respectivos sais com foco especialmente na fase tetrataenita, magneticamente e quimicamente ordenada.

Objetivo Específicos

- Otimizar as condições de temperatura, concentração e taxas de alimentação dos reagentes que produzam nanoesferas não agregadas (soltas) e com baixa dispersividade morfológica;
- Utilização do meio polioliol como forma de diminuir a cinética de precipitação da liga;
- Produção da liga $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ pura, sem a presença de óxidos e outras fases;
- Realização de 3 diferentes protocolos sobre a amostra recém feita para obtenção da fase tetrataenita, a saber:
 - Tratamento térmico por longo período (2, 3 e 4 meses) abaixo da temperatura de desordem química;
 - Protocolo baseado na hidrogenação em três diferentes temperaturas por 2 horas cada;
 - Protocolo baseado na nitretação com ureia e posterior denitretação.
- Caracterização e estudo por difratometria de raios - X, análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura, análise química por EDS e AAS e medidas magnéticas via VSM.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Materiais nanoestruturados

Segundo Gleiter, material nanoestruturado é um material composto por cristalitos (cristais com dimensão nanométrica) rodeados por uma região interfacial, possuindo alguma estrutura com tamanho da ordem de nanômetros [1]. Já um material nanocristalino é o material que apresenta tamanho de cristalito da ordem de nanômetros em pelo menos uma direção, onde cerca de 50 % do volume do material consiste em limites de grão ou interfase [28]. Um exemplo de um material nanoestruturado são os nano-ouríços, os quais apresentam tamanho de partícula de vários micrômetros e seus espinhos da ordem de nanômetros.

Nos materiais nanoestruturados, o tamanho de cristalitos difere do tamanho de grãos e partículas. Enquanto os cristalitos podem possuir diâmetros de poucos nanômetros, as partículas nanométricas apresentam diâmetros abaixo de 100 nm e são compostas¹ por um conjunto de cristalitos rodeados por uma região interfacial de baixa densidade e que apresenta grande acúmulo de defeitos.

Materiais em escala nanométrica podem ser divididos em três categorias [15]. A primeira categoria compreende os materiais e dispositivos que se apresentam dimensionalmente na forma de nanopartículas. A segunda categoria compreende materiais e dispositivos onde a microestrutura nanométrica está limitada a uma fina região superficial de um material bulk. Já terceira categoria, que será a estudada neste trabalho, compreende sólidos com uma microestrutura nanométrica formada por cristalitos. Estes materiais possuem duas fases distintas. Uma fase é formada pelos próprios cristalitos, que tendem a preservar a mesma estrutura cristalográfica do material bulk (região escura da figura 2.1) e a outra fase é formada pela região interfacial, ou de fronteira, (região branca na figura 2.1), pois se encontra no contorno destes cristalitos. Esta é uma região metaestável onde o arranjo atômico é diferente do arranjo encontrado na primeira região, caracterizando-se

¹E exceção de partículas nanométricas monocristalinas, onde o tamanho delas é exatamente o tamanho do cristalito.

por um elevado desordenamento atômico e pela perda da vizinhança atômica original, ou seja, uma enorme concentração de defeitos. O aumento da concentração de defeitos na região interfacial diminui a energia necessária para que um átomo se separe de seu vizinho aumentando a frequência dos saltos atômicos e aumentando assim as taxas de difusão no material [29].

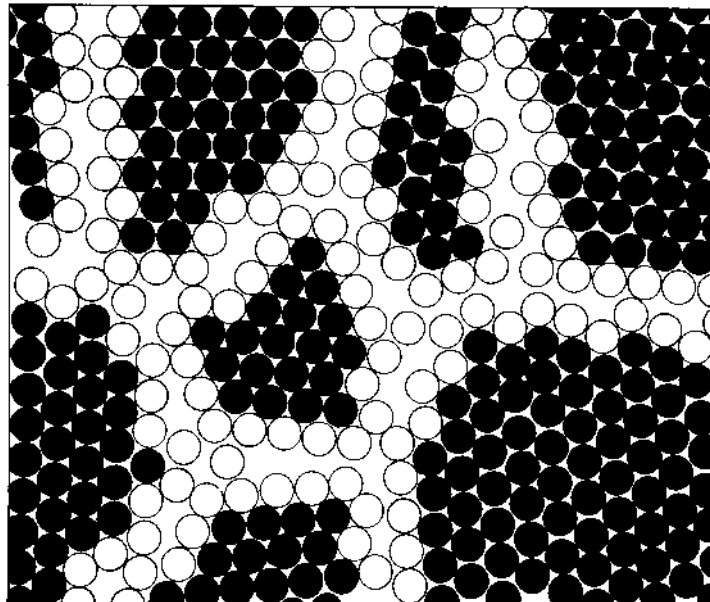


Figura 2.1: Modelo bidimensional de um material nanoestruturado. Os átomos no centro dos cristais são indicados de círculos escuros. A região de fronteira está indicada com círculos claros. Adaptado de [1].

Para o níquel nanoestruturado, a região interfacial pode apresentar uma densidade mássica próximo de $1/3$ do bulk. Isso ocorre, pois nessa região as ligações químicas não estão totalmente satisfeitas. Além disso, essa região guarda vacâncias tornando-a altamente metaestável, concentrando uma alta entalpia e, como consequência, atribuindo propriedades físicas diferentes do material tipo bulk como, por exemplo, alteração nas propriedades térmicas e magnéticas e o engrandecimento dos coeficientes de difusão [30].

Os materiais nanoestruturados podem exibir aumento de resistência e/ou dureza, melhor ductilidade e/ou tenacidade, módulo de elasticidade reduzido, melhor difusividade, maior calor específico, e propriedades magnéticas superiores quando comparados ao material tipo bulk. No entanto, pelo fato dos materiais nanoestruturados serem metaestáveis, suas estruturas e propriedades dependem do modo de preparação e variação do tempo e da temperatura [31]. Em virtude da presença de duas componentes distintas nos materiais nanocristalinos, dizemos que eles são estruturalmente heterogêneos, diferente de géis e vidros os quais são vistos como estruturalmente homogêneos.

A região interfacial apresenta propriedades interessantes para o material. Nestas regiões, ocorrem efeitos de superfície os quais são de grande importância na determinação

das propriedades físicas do sistema. O mesmo composto não se distingue de outro apenas pelos seus átomos e estrutura cristalina mas também pela composição, tamanho, forma, estrutura da superfície, relação volumétrica da região interfacial e dispersão [32]. A exemplo do Ni nanocristalino produzido por eletrodeposição sendo altamente dúctil (conhecido como super-plasticidade), enquanto que o Ni produzido pela consolidação do pó com densidade próxima a 94 % apresenta pouca ductibilidade [15].

No início, as informações a nível atômico da região interfacial eram estudadas teoricamente através de simulações computacionais, sendo que apenas na metade da década de 80 foram obtidos os primeiros resultados experimentais relacionados à estrutura desta região em nível atômico utilizando de técnicas como espectroscopia Mössbauer e microscopia eletrônica de alta resolução [33]. A partir destas análises, obteve-se informações importantes com respeito à região interfacial: a primeira foi relacionada à estrutura cristalina da região interfacial dos cristalitos, onde esta região é dependente da relação entre as orientações dos cristalitos vizinhos; a segunda informação foi a existência de uma expansão na rede nas vizinhanças da interface com um acúmulo de vacâncias, podendo atingir até 25 % dos sítios da rede (para amostras de NiO) [30].

Löffler e colaboradores estudaram o comportamento da magnetização para o Ni nanocristalino produzido por evaporação térmica antes e após os tratamentos térmicos [34]. Os autores relataram que a magnitude da magnetização dos materiais nanocristalinos é sempre menor do que a magnetização de materiais tipo bulk, com o seu valor aumentando com o crescimento dos cristalitos às expensas da região interfacial por tratamento térmico. A interpretação dada pelos autores para estes resultados é de que o aumento na concentração de defeitos na região interfacial causa uma redução do momento magnético dos átomos localizados nesta região em comparação com o dos átomos localizados nos cristalitos. Assim, a menor magnetização ocorre na amostra que apresenta maior fração de átomos localizados na região interfacial, ou seja, na amostra recém preparada.

2.2 O Sistema Fe-Ni

O sistema Fe-Ni apresenta um complexo diagrama de fases e vem sendo estudado e modificado até hoje, tendo suas informações condizentes com dados teóricos e experimentais [2]. Até em torno de duas décadas atrás, o diagrama de fases era o resultado de pesquisas realizadas somente em materiais do tipo bulk e amostras meteoríticas. Em baixas temperaturas, coexistem três fases ordenadas quimicamente, são elas: (i) FeNi_3 com superestrutura de AuCu_3 ($L1_2$); (ii) FeNi com superestrutura de AuCu ($L1_0$) e (iii) Fe_3Ni com estrutura ainda indeterminada, prevista apenas por cálculos teóricos. Ainda existe uma certa incerteza em relação as fases para temperaturas abaixo de 950 °C, principalmente devido a dificuldade de produção destas ligas, uma vez que os coeficientes de difusão do Ni e Fe são muito baixos em tempos laboratoriais [35]. Para temperaturas

em torno de 300 °C, o tempo necessário para que ocorra apenas um salto atômico do Ni neste sistema é da ordem de 10.000 anos [27]. Devido à isso, irradiação de elétrons ou de nêutrons estão sendo utilizadas para acelerar estas taxas de difusão.

Na tabela 2.1 está exposta de forma resumida a nomenclatura das fases para o sistema FeNi os quais serão abordados neste trabalho.

γ	fcc desordenada - Taenita
γ_1	fcc desordenada paramagnética
γ_2	fcc desordenada ferromagnética
γ'	fcc ordenada rica em Ni
γ''	fcc ordenada - Tetrataenita
α	bcc rica em Fe

Tabela 2.1: Definição das fases do sistema FeNi.

Em 1996, Yang e colaboradores [2] propuseram uma atualização para o diagrama de fase até então aceito. Neste diagrama, os autores propuseram uma reação monotetóide $\gamma_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$ em torno de 673 K (400 °C), uma reação eutetóide $\gamma_2 \rightarrow \alpha + \gamma'$ próximo de 620 K (346 °C) e uma região de imiscibilidade ferro-paramagnética em 473 K (199 °C) para concentrações próximas de 50 - 90 at. % Fe (figura 2.2.)

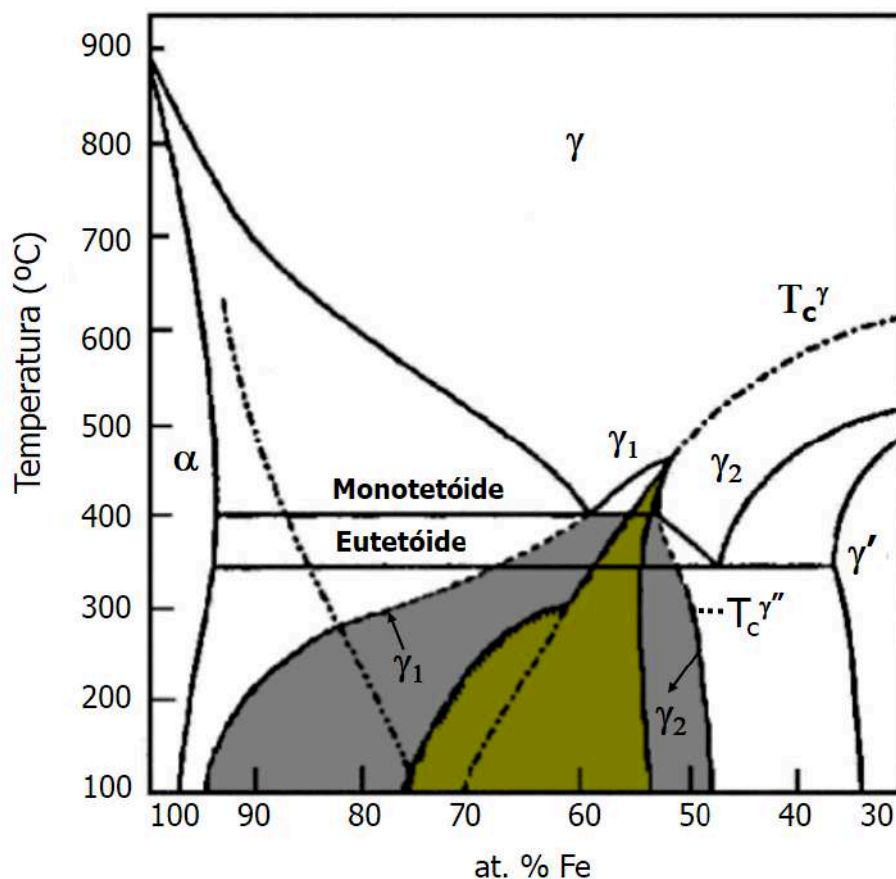


Figura 2.2: Diagrama de fases proposto por C. W. Yang e colaboradores em 1996. Adaptado de [2].

Reforçando o novo diagrama proposto por Yang, Goldstein e colaboradores afirmaram que existem duas fases γ presentes no diagrama de fases Fe-Ni [36]. Essas duas fases (chamadas de γ_1 e γ_2) têm a mesma estrutura cristalina (fcc) mas se diferenciam na composição e no comportamento magnético. A fase γ_1 é mais rica em Fe e apresenta comportamento paramagnético (baixo momento) em temperatura ambiente, enquanto a fase γ_2 é mais rica em Ni e apresenta comportamento ferromagnético (alto momento) em temperatura ambiente.

Oswald Kubaschewski e colaboradores [37] propuseram que para temperaturas próximas de 773 K (500 °C) coexistem três fases da liga: uma fase cúbica de face centrada ferromagnética (fcc, fase γ), numa faixa de composição em torno de 0 - 70 at. % de ferro ²; uma fase cúbica de corpo centrado também ferromagnética (bcc, chamada de fase α) para a região com alta concentração de ferro (em torno de 90 - 100 at. %); e uma região onde ambas as fases (α e γ) coexistem, próximo de 70 - 90 at. % Fe.

Nas ligas FeNi e FeNi₃, a intensidade do ordenamento químico interfere fortemente nas propriedades magnéticas do material, sejam elas a temperatura de Curie ou magnetização

²Para a região em torno de 65% Fe, chamamos de INVAR, uma fase com estrutura cristalina fcc (γ) de baixo momento magnético.

de saturação.

Um resultado interessante é o obtido por Kumar e colaboradores [17] que se contrapõe ao diagrama de fases do sistema Fe-Ni. Os autores verificaram, via espectroscopia Mössbauer, que nas ligas nanocristalinas de $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ obtidas por moagem de baixas energias, a fase γ_1 está presente apenas na composição variando de $70 < x < 80$, em especial para a liga Invar - $\text{Fe}_{73}\text{Ni}_{27}$, sendo a única fase presente. Nas outras ligas na mesma faixa de composição, coexistem as fases γ_1 e γ_2 . Isto mostra que a região de imiscibilidade sofreu um deslocamento para esta faixa de composição.

2.3 Propriedades estruturais e magnéticas influenciadas pela síntese

Em geral, existem dois métodos para se produzir nanopartículas (ambos esquematizados na figura 2.3): *Top-Down*, a qual é iniciada com o material tipo bulk e então o fraciona em pedaços mais finos usando alguma forma de energia como, por exemplo, *ball milling* e *sputtering* [38]; o outro método é sintetizar materiais a partir do nível atômico ou molecular para formar as nanopartículas desejadas, conhecido como *Bottom-Up* [39]. Dos tipos de síntese que se enquadram nesta categoria, os mais usuais são CVD (deposição química de vapor, do inglês *chemical vapor deposition*), sol-gel e electroless.

Por serem produzidas fora do equilíbrio termodinâmico, materiais nanométricos podem apresentar propriedades distintas via diferentes rotas de síntese, evidenciando um compromisso entre síntese - resultado.

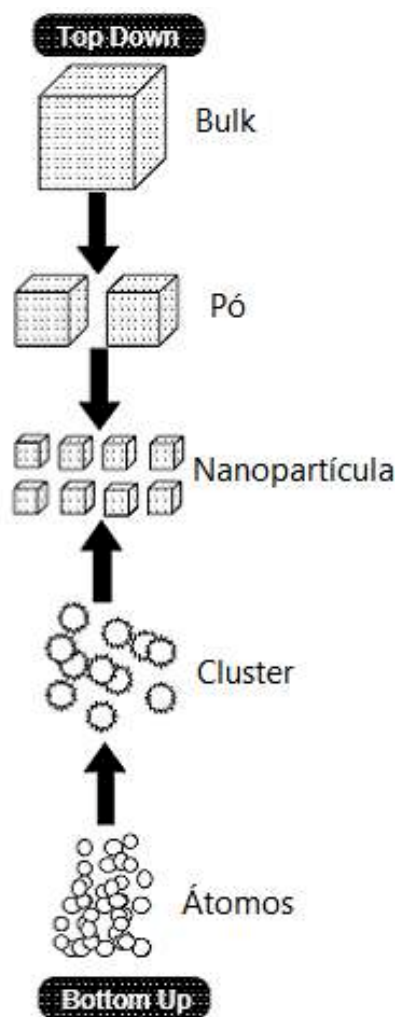


Figura 2.3: Abordagens Top-Down e Bottom-Up. Adaptado de [3].

As propriedades magnéticas também sofrem variações de acordo com o método de síntese. Liu e colaboradores compararam a magnetização de saturação das ligas $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ preparadas por evaporação dos metais em atmosfera de argônio com diferentes pressões com suas respectivas ligas bulk [4]. O resultado é exibido na figura 2.4.

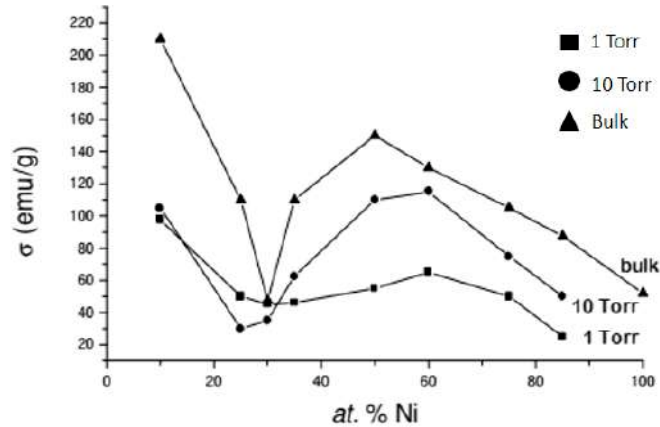


Figura 2.4: Magnetização de saturação (σ) em função da percentagem atômica de Ni para materiais na forma de partículas ultrafinas preparadas por evaporação dos metais em atmosfera de N_2 em ligas Fe_xNi_{1-x} à pressão de 1 Torr (\square) e 10 Torr (\circ), além da amostra bulk (\triangle). Adaptado de [4].

Ainda sobre o trabalho de Liu, pode-se notar na figura 2.4 que ocorre uma diminuição acentuada da magnetização nas duas ligas nanométricas em relação às respectivas ligas na forma bulk na faixa de composição entre 20 e 40 at. % Ni. De acordo com os autores, esta queda é acompanhada também pelo campo hiperfino médio e pela coercividade da amostra. Em geral, a coercividade de materiais ferromagnéticos aumenta com a diminuição do tamanho das partículas até que seja maximizado no tamanho de um único domínio magnético.

Podemos notar que o processo de síntese (ou preparação) e o processo térmico a qual a amostra é submetida tem uma grande influência no equilíbrio das fases nas ligas Fe-Ni e, como via recíproca, as propriedades magnéticas também são influenciadas. No caso de materiais nanoestruturados, a entalpia armazenada na região interfacial terá forte influência nas propriedades estruturais.

2.4 Difusão no sistema FeNi

As medições dos coeficientes de difusão são complexas de serem executadas em baixas temperaturas, muitas vezes envolvendo equipamentos sofisticados e de alto custo. A grande concentração de defeitos, sejam elas vacâncias ou regiões intersticiais, torna a região interfacial uma zona com alta frequência de saltos atômicos, ou seja, promove aumentos muito significativos nos coeficiente de difusão. Assim sendo, a difusão atômica na região interfacial é dominante em materiais nanoestruturados [40].

Scorzelli relatou que o níquel apresenta coeficiente de difusão no ferro de 1×10^{-16} cm^2/s em 873 K (600 °C), o qual diminui rapidamente com a redução da temperatura [27].

Considerando a temperatura de 773 K (500 °C), seu coeficiente passará a valer 1×10^{-21} cm²/s e 1×10^{-27} cm²/s em 573 K (300 °C). Transformando em dados mais intuitivos significa que em 573 K (300 °C) seria necessário esperar 10.000 anos para ocorrer apenas um único salto atômico. Ou seja, seria impossível de se observar a difusão no sistema FeNi em temperatura ambiente em tempos laboratoriais. Esta vem sendo a explicação usada por diversos pesquisadores à respeito da dificuldade de se produzir ligas baseadas em Fe e Ni em laboratório devido a este longo tempo necessário para que a difusão ocorra em (300 °C). Tratando-se da fase tetrataenita essa dificuldade aumenta, uma vez que em 320 °C ocorre a transição da fase tetrataenita para taenita (chamada de temperatura ordem-desordem ou temperatura de desordenamento químico T_D).

B. Bokstein, M. Ivanov, Y. Kolobov e A. Ostrovsky fizeram um excelente trabalho no estudo dos coeficientes de difusão para materiais nanoestruturados e nanocristalinos [12]. O compilado de suas pesquisas e de diversos autores podem ser vistos na tabela 2.2.

Material	Tamanho (nm)	Material difusor	Temperatura (°C)	Coefficiente de difusão para NC / NS (cm ² /s)	Coefficiente de difusão para o Bulk (cm ² /s)	Referência
NC Fe	7	B	25	3.4x10 ⁻¹⁹	2.5x10 ⁻¹⁸	[1]
	31	⁵⁹ Fe	178	2.4x10 ⁻¹⁹	-	[41]
	31	⁵⁹ Fe	198	9.4x10 ⁻¹⁹	-	
	31	⁵⁹ Fe	225	2.9x10 ⁻¹⁸	-	
NS Fe	150	⁵⁹ Fe	255	4.0x10 ⁻¹⁷	-	[42]
NC Ni	70	Au	174	3.3x10 ⁻¹⁸	3.1x10 ⁻³³	[43]
	70	⁶³ Ni	20	1.14x10 ⁻¹⁸	3.4x10 ⁻⁵²	
	70	⁶³ Ni	100	1.05x10 ⁻¹⁶	1.2x10 ⁻⁴¹	
	70	⁶³ Ni	150	4.0x10 ⁻¹⁶	4.3x10 ⁻³⁷	
	70	⁶³ Ni	200	2.0x10 ⁻¹⁵	1.7x10 ⁻³³	
	30	Cu	150	3.8x10 ⁻¹⁵	-	[44]
NS Ni	300	Cu	124	5.06x10 ⁻¹³	-	[44]
			150	9.6x10 ⁻¹³	-	
			175	2.2x10 ⁻¹²	-	
NC Cu	10	⁶⁷ Cu	20	2.6x10 ⁻¹⁸	4.0x10 ⁻³⁸	[45]
		Ag		4.8x10 ⁻¹⁵	8.1x10 ⁻³¹	[1]
		Au		4.7x10 ⁻²⁰	1.6x10 ⁻³²	
NS Cu	Disco 5 mmX100 μm	Cu	20	1.7x10 ⁻¹⁵	4.0x10 ⁻³⁸	[45]
			80	2.0x10 ⁻¹⁶		
			120	2.0x10 ⁻¹⁸		

Tabela 2.2: Coeficientes de difusão para os materiais em escala nanométrica e tipo bulk. O termo NS refere-se a material nanoestruturado (tamanho referindo-se à partícula) enquanto que NC é para materiais nanocristalinos (tamanho referindo-se ao cristalito). Adaptado de [12].

Como podemos notar, ocorre o engrandecimento dos coeficientes de difusão na região interfacial, sendo esse várias ordens de grandeza maior que no material tipo bulk. Deve-se notar que o valor da difusão do Ni NS produzido por deformação plástica em 150 °C é três ordens de magnitude maior que o respectivo valor do Ni NC produzido por eletrodeposição na mesma temperatura. Os autores da referência [44] sugerem que isso pode ser devido à presença de uma fase intergranular vítrea nos limites dos grãos.

Gleiter apresentou uma visão geral dos primeiros estudos sobre difusão em materiais nanocristalinos disponíveis naquela época [1]. Os coeficientes de difusão foram derivados para o cobre nanoestruturado, que acabou sendo até 20 ordens de magnitude maior em relação ao cobre policristalino tipo bulk (2.6x10⁻¹⁸ cm²/s e 4.0x10⁻³⁸ cm²/s, respectivamente, ambas em 20 °C). O valor da energia de ativação da difusão obtido foi de

61.8 kJ/mol, muito menor que o respectivo valor para o Cu policristalino (102 kJ/mol) e monocristalino (191 kJ/mol). Com base nisso, Gleiter e colaboradores assumiram a ocorrência de uma fase de contorno de grão “amorfa”³ em materiais nanocristalinos, identificada como sendo quase a metade da massa total, podendo chegar até mais de 50 % em certos casos [7], e é caracterizada não apenas pela ausência de ordenação de curto alcance, mas também de longo alcance. Esta foi a primeira evidência da região interfacial que se tem conhecimento. Lima e colaboradores mediram a energia de ativação do processo térmico ocorrido na fase taenita nanoestruturada Fe₅₀Ni₅₀ e obtiveram o valor de 12 kJ/mol [7].

Edward Cussler fez o cálculo para descobrir os coeficientes de difusão do Fe bulk, os quais podem ser vistos na tabela 2.3, adaptado do livro *Diffusion: Mass Transfer in Fluids Systems* [13].

Sólido	Soluto	Coefficiente de Difusão (cm ² /s)
Fe (bcc)	Fe	3x10 ⁻⁴⁸
	C	6x10 ⁻²¹
	H ₂	2x10 ⁻⁹
Fe (fcc)	Fe	8x10 ⁻⁵⁵
	C	3x10 ⁻³¹

Tabela 2.3: Coeficientes de difusão calculados para o Fe bulk em 298 K (25 °C). Adaptado de [13].

Essa diferença entre os valores reportados para o Fe por Cussler na tabela 2.3 e para aqueles reportados por Bokstein e colaboradores na tabela 2.2 podem estar relacionados a natureza de material utilizado (podendo variar do material produzido para o teste do disponível comercialmente) como também do tipo da amostra. Pode-se assumir a hipótese de que os modelos utilizados pelos autores para o cálculo dos coeficientes de difusão podem apresentar falhas, não se adequando de forma conveniente aos dados experimentais.

Devido aos baixos coeficientes de difusão do Fe e do Ni, a produção escalável da tetrataenita tem atraído muita atenção no decorrer dos anos e diversas patentes de invenção vem sendo depositadas sobre o tema, principalmente abaixo da temperatura de desordem química ($T_D = 320$ °C), acima da qual ocorre a transição da fase tetrataenita para taenita, as quais estarão reportadas na seção 2.5.

Em processos de tratamento térmico, o crescimento de cristalito é o resultado do decréscimo da energia livre do sistema devido à redução da região interfacial e a consequente liberação do excesso de energia livre armazenada nela. Com o processo de crescimento do grão ocorre a redução da fração volumétrica da região interfacial e do

³Neste caso, o termo amorfo refere-se a algo que não se tem conhecimento de sua estrutura.

excesso de energia livre disponível. Como consequência, quanto maior for o grão, menor será a sua taxa de crescimento. Podemos dizer, de forma geral, que a energia de ativação para a difusão no material tende a aumentar do material nanocristalino para o microcristalino [29].

2.5 Superestrutura $L1_0$ - Tetrataenita

O aumento na demanda de imãs de alta performance acendeu novos esforços na pesquisa em desenvolver imãs permanentes altamente eficientes isentos de materiais terras-raras [46,47]. Desde os anos 80, imãs de alta performance baseados em SmCo ou NdFeB tem dominado o mercados de imãs “super eficientes”. Contudo, a crescente demanda tem colocado em cheque materiais feitos com estas ligas, elevando seu custo. Considera-se a liga Fe-Ni com ordenamento químico entre ferro e níquel, conhecida como tetrataenita com superestrutura $L1_0$, um substituto viável para este fim [48,49]. A estrutura tetragonal $L1_0$ também está presente nas ligas de FePt, FePd, CoPt e MnAl [50].

2.5.1 Dados estruturais e magnéticos

Na imagem 2.5 está representada o processo de ordenamento-desordenamento químico para a fase taenita-tetrataenita, com os átomos de Fe na cor cinza e os de Ni coloridos de vermelho. Ao topo está ilustrado a rede cúbica de face centrada (fcc) taenita desordenada quimicamente. As esferas coloridas de vermelho e cinza representam a igual probabilidade de se encontrar Fe ou Ni no determinado sítio da rede. A rede exibida na parte inferior da imagem representa a fase tetrataenita exibindo seu ordenamento químico entre os átomos de Fe e Ni. Esta rede pode ser vista tanto como uma rede tetragonal de corpo centrada (bct, rede com linhas pontilhadas) como também uma rede tetragonal de face centrada (fct, rede com linhas cheias), esta sendo a forma mais comum de representação.

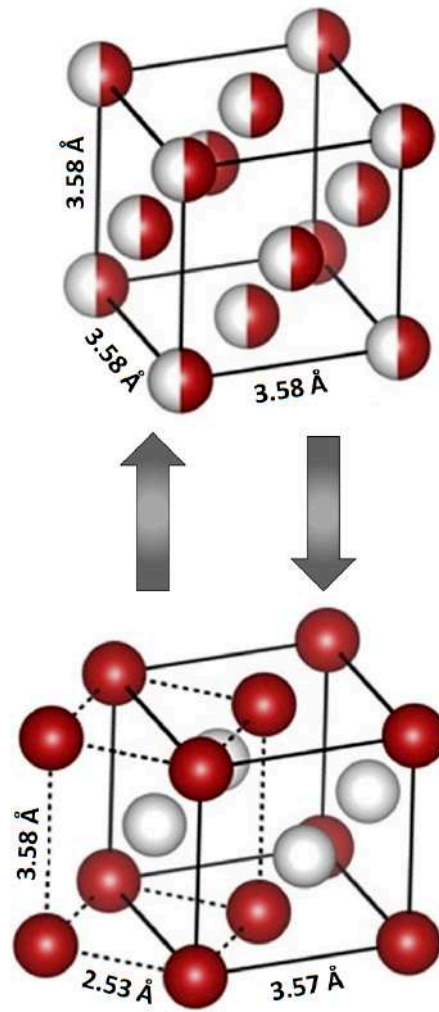


Figura 2.5: Representação da rede cristalina fcc para a taenita, ao topo. Abaixo, a rede tetragonal de corpo centrado (L1₀ - fct, linha sólida). As esferas em vermelho representam os átomos de Ni enquanto as em cinza representam os de Fe. As esferas com ambas as cores indicam a igual probabilidade de se encontrar Fe ou Ni no sítio. Adaptado de [51].

Na figura 2.6 está representada as redes tetragonal de face centrada (fct, rede com linhas em preto) e a rede tetragonal de corpo centrado (bct, rede em verde) com seus respectivos parâmetros de rede. Os parâmetros de rede para as fases taenita e tetrataenita podem ser vistos na tabela 2.4.

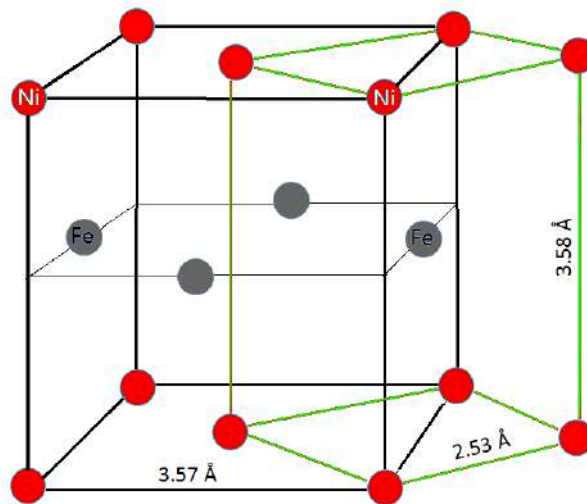


Figura 2.6: Ilustração da rede cristalina fct (linhas em preto) e bct (linhas em verde) onde os átomos de Fe estão representados em cinza e os átomos de Ni em vermelho. Adaptado de [5].

Por difração de raios - X convencional não é possível resolver a fase fcc-taenita da fct-tetrataenita. Devido a tetrataenita apresentar uma ligeira distorção tetragonal em sua rede cristalina, a razão dos parâmetros de rede c/a é da ordem de 1.001 até 1.006 Å, a qual é medida por difração de nêutrons ou por difração de raios - X (DRX) com luz Síncrotron. A identificação por uma técnica bastante popular, a difração de raios - X, mostra-se complexa de ser executada pois a intensidade do pico de difração (001), exclusivo da estrutura fct $L1_0$, corresponde a aproximadamente 0.3 % da intensidade observada do pico principal (111) presente em ambas as fases (fct-tetrataenita e fcc-taenita) [51].

Fase	Autor	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	Referência
Taenita	Albertsen	3.582			1	[52]
Tetrataenita	Kotsugi	3.582		3.607	1.006	[53]
	Clarke	3.577		3.582	1.001	[54]
	Tagai	3.581	3.582	3.587	1.001	[52]

Tabela 2.4: Parâmetros de rede para as fases taenita e tetrataenita³.

Na figura 2.7 está exibido o perfil de difração para a liga FeNi comercial (em azul) e a liga Fe_2Ni_2N (em verde) sem os átomos de nitrogênio na rede. Em vermelho, está representado o difratograma da fase fct-tetrataenita obtida após a retirada dos átomos de nitrogênio da estrutura [6]. Ao analisarmos o perfil como um todo não notamos diferenças significativas no perfil de cada uma das fases. Contudo, ao analisarmos com mais detalhes

³Os parâmetros de rede da fase tetrataenita na tabela 2.4 são para a fase fct para haver uma comparação direta com os parâmetros da fase fcc-taenita.

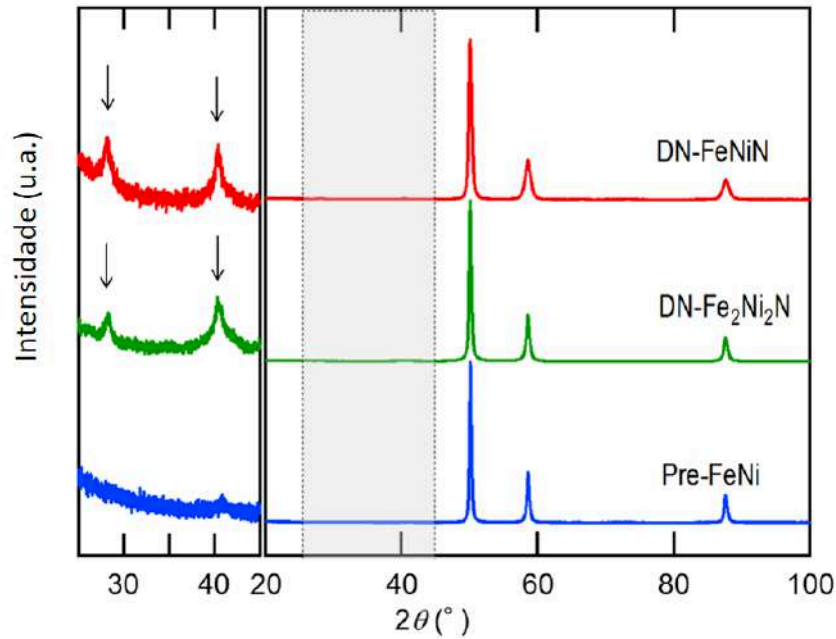


Figura 2.7: Perfil de DRX para a liga FeNi comercial (linha azul); liga Fe₂Ni₂N (linha verde) após a retirada desses átomos de nitrogênio; liga FeNiN (linha vermelha) também após a retirada dos átomos de nitrogênio da rede. Adaptado de [6].

apenas a região entre 25 ° e 45 °, podemos notar os picos identificados com “↓” referentes a fase fct-tetrataenita.

A descoberta desta superestrutura contendo ferro e níquel veio de estudos em amostras meteoríticas. A fase FeNi L1₀ tem sido identificada como componente em algumas classes de meteoritos (alguns são Cape York [55], Toluca [52], Yamato- 74160 [56], St. Severin [57] e Santa Catharina [58]). Em particular, o descoberto em solo africano, o NWA 6259 [50], cuja constituição é aproximadamente 95 wt. % de tetrataenita, apresenta 57 at. % de Fe, mostrando que a fase tetrataenita admite uma pequena variação na estequiometria Fe₅₀Ni₅₀.

Peña e colaboradores utilizam o método de deconvolução de picos numa tentativa de identificar a fase tetrataenita via difração de raios - X tradicional [59]. Tal método matemático se baseia em dois modelos: o primeiro consiste em assumir que o perfil de difração é devido apenas a fase fcc - taenita; o segundo modelo considera duas fases cristalinas, taenita e tetrataenita. Através deste método, juntamente com dados de espectroscopia de absorção de raios - X (do inglês, *Extended X-Ray Absorption Fine Structure* - EXAFS) utilizando luz Síncrotron, os autores acreditaram ter quantificado uma fração de 9 % de tetrataenita em suas amostras. Por se tratar de um modelo matemático, este método está fortemente relacionado com a qualidade dos dados do perfil de DRX adquirido.

Para nos dar um panorama de valores de magnetização, na tabela 2.5 estão exibidos valores de materiais bem conhecidos em formato nanométrico e tipo bulk, além de amostras meteoríticas. Estão apresentados também os valores para as fases taenita e

tetrataenita.

			Referência
Taenita	Bulk	Ms = 136 emu/g Hc = 10 - 60 Oe Tc = 650 - 760 °C	[60]
Tetrataenita	Bulk	Ms = 127 emu/cm ³ Hc = 500 - 4000 Oe Tc = ≈ 550 °C	[61–63]
Ni - fcc	Bulk	Ms = 55 emu/g Mr = 2.7 emu/g Hc = 100 Oe	[64]
	Flower - like	Ms = 44.3 emu/g Hc = 150	[65]
	Nanométrico (esferas ≈ 20 nm)	Ms = 27.9 emu/g Hc = 27 Oe	[66]
NdFeB	Bulk	Hc = 1191 - 9000 Oe Ms = 109 - 155 emu/g	[11,67]
Meteoritos			
ALH-77260*	Bulk	Hc = 185 Oe Tc = 580 °C	[68]
Yamato- 74160		Hc = 255 Oe Tc = 560 °C	[56]
St. Severin		Hc = 500 Oe Tc = 550 °C	[57]
NWA 6256		Hc = 1191.3 Oe Tc = 557 °C	[50]

Tabela 2.5: Valores de magnetização de saturação, remanência, coercividade e temperatura de Curie para materiais nanométricos e do tipo bulk para ligas e meteoritos. Todos os meteoritos apresentam a fase tetrataenita consorciada com a fase taenita em quantidades distintas. Para o caso do ALH-77260A, sua composição apresenta maior quantidade da fase taenita.

Podemos notar como o ordenamento químico influencia nas propriedades magnéticas para as fases taenita e tetrataenita. Ordenando a estrutura cristalina de forma que os planos atômicos de Fe e Ni estejam bem definidos, é possível aumentar a coercividade em até 2 ordens de grandeza, por exemplo.

2.5.2 Protocolos de síntese

Os primeiros estudos em sínteses sobre a fase L1₀ estão presentes no artigo de Paulevé e colaboradores [69] onde os mesmos sintetizaram (ainda que em quantidades de microgramas) a fase ordenada a partir da fase fcc (quimicamente desordenada – taenita) via

fluxo de nêutrons de alta energia ($E > 1 \text{ MeV}$).

Trabalhos subseqüentes do mesmo grupo, agora comandado por Néel [70] concluíram que o bombardeamento de nêutrons contribui para a cinética de formação da superestrutura $L1_0$ devido a criação de defeitos e pelo deslocamento atômico em temperaturas a baixo de $320 \text{ }^\circ\text{C}$. Sínteses laboratoriais da liga FeNi $L1_0$ tipo bulk continuam sendo um desafio devido a baixa temperatura ordem-desordem que impede a conversão da fase estável de alta temperatura fcc por processos térmicos comuns (abaixo da temperatura de desordem química $T_D = 320 \text{ }^\circ\text{C}$).

Deformação plástica

Muitos estudos tem sidos conduzidos a respeito da fase $L1_0$, alguns dos quais geram patentes de invenção. Um exemplo é a patente WO2016036856A1 de Laura Lewis e Katayun Vaziri [71] em que os autores conseguem produzir frações consideráveis de tetrataenita por processos de alto estresse mecânico. Tal método consistia em combinar uma massa fundida de Fe e Ni (opcionalmente poderiam se adicionar outros elementos), arrefecer essa massa fundida ao ponto de deixa-la sólida e sujeitar este material a um processo de forte deformação plástica^{4,5} realizado abaixo da temperatura de desordem química. Após este processo, era feito o “recozimento” da liga performada em temperaturas de 310 K ($36 \text{ }^\circ\text{C}$) até 600 K ($327 \text{ }^\circ\text{C}$) no ambiente com atmosfera controlada (atmosfera saturada de gás nitrogênio, argônio ou hélio) por um período de horas a meses, sendo possível assim a formação de frações da liga ferromagnética fct - FeNi $L1_0$ consorciada com a taenita.

Banhos químicos

Outra patente depositada com relação a produção da fase $L1_0$ tetrataenita é a US20130186238A1 de Yasushi Hayashi [72] em que o autor combina cloreto de ferro tetra hidratado e níquel hexa hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivamente) na proporção molar 1:1 (0.1 mol de cada) em 100 ml de água bi-destilada onde os reagentes eram então homogeneizados. Após este processo, a mistura era seca em vácuo em temperaturas variando de 373 K ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) até 393 K ($120 \text{ }^\circ\text{C}$) para remover o solvente. Em relação ao tempo da síntese, o autor apenas menciona que era o tempo necessário para a mistura mudar a coloração de verde-azulado para amarelo. Após seco, esse material era misturado em *glove box* em atmosfera de argônio. O pó era misturado uniformemente com hidreto de cálcio (CaH_2) com uma razão em peso do precursor:hidreto de cálcio de 3:2. A mistura era aquecida em uma faixa de temperatura variando de 543 K ($270 \text{ }^\circ\text{C}$)

⁴A etapa de deformação plástica compreende em moer mecanicamente a solução sólida na presença de um surfactante (ácido oleico) e, no ambiente de atmosfera controlada, obter um pó com partículas de tamanho de nanômetros até micrômetros.

⁵O processo de deformação plástica tem como objetivo atingir a difusividade esperada para a síntese da fase $L1_0$ através da introdução de defeitos e vacâncias na estrutura da amostra.

até 583 K (310 °C). A mistura foi mantida a essa faixa de temperatura por até 18 horas e, após esse tempo, era lavada com ácido hidrocloreídrico para remover resíduos de CaH_2 e pequenas quantidades de Fe. Infelizmente, o autor não reporta a quantidade de tetrataenita presente na amostra, informando apenas que foi obtido um pó com coercividade de aproximadamente 500 Oe.

Enio Lima e colaboradores desenvolveram um novo método para a produção da fase tetrataenita utilizando partículas de ferro (aproximadamente 2 μm) capeadas com níquel via electroless e posterior ciclo de oxidação/redução [73]. O processo consistia em 1.2 g (4.5 mM) de cloreto de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e 2 ml de hidrazina hidratado dissolvidos em 100 ml de água bi-destilada e deionizada, juntamente com NaOH para manter o pH em 12. Então, 0.250 g (4.5 mM) das partículas de Fe eram introduzidos ao banho químico e mantidos sobre agitação constante por 1 hora em 373 K (100 °C). Após o período de incubação e o fim da reação, o material era retirado do meio via filtro, lavado com água bi-destilada e deionizada até atingir o pH 7, lavado com etanol e acetona e posto para secar em vácuo. Através da análise de raios - X, os autores identificaram uma significativa quantidade de hidróxido de níquel no material ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) o qual foi atribuído a reação do Ni com a água ainda presente na amostra. Para o ciclo de oxidação/redução, os autores utilizaram uma mistura de gases com 90 % de argônio (Ar) e 10 % de oxigênio como sendo a atmosfera oxidante e gás hidrogênio puro como atmosfera redutora, com fluxo mantido constante em 15 ml/min para ambas as etapas. A amostra sofreu 5 ciclos de oxidação (20 min) e redução (40 min) totalizando 5 horas a 623 K (350 °C). Utilizando de espectroscopia Mössbauer, foi possível identificar dois sextetos e um singleto. O primeiro sexteto relativo a 78 % da área do espectro correspondendo a fase $\alpha\text{-Fe}$ não reagida e o segundo sexteto (19 % da área do espectro) atribuído a fase tetrataenita. Os parâmetros de ajuste obtidos para o espectro Mössbauer foram de 28.6 T para o campo hiperfino, 0.11 mm/s para desdobramento quadrupolar e -0.06 mm/s para o isomer shift (relativo a fonte de Co:Rh). Com exceção do desdobramento quadrupolar um pouco menor, todos os parâmetros são comparáveis com a fase tetrataenita $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ encontrada no meteorito Santa Catharina [58]. Ou seja, através de ciclos de oxidação/redução das partículas de Fe capeadas com Ni foi possível produzir a fase $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ tetrataenita em temperaturas superiores a temperatura da transição ordem/desordem ($T_D = 320$ °C) indicando que a cinética de formação é mais rápida que a cinética de desordem.

Enio Lima e colaboradores produziram também a fase tetrataenita através da redução da ferrita de níquel (NiFe_2O_4) nanoestruturada via fluxo de hidrogênio em 593 K (320 °C) reduzindo os íons de Fe^{2+} e Ni^{2+} (concentração 2:1) em meio aquoso utilizando hidrazina como agente redutor [74]. Os autores reportaram que, via microscopia eletrônica de transmissão, obtiveram um material composto de partículas esféricas com diâmetro médio de 40 nm (variando entre 25 e 60 nm) superparamagnéticas. Duas frações da amostra passaram por tratamento térmico: amostra A aquecida a 723 K (450 °C) por 4 horas em

atmosfera de Ar e amostra B preparada sob fluxo de gás hidrogênio em 593 K (320 °C) por 2.5 horas. Na amostra A não foi evidenciada a fase tetrataenita, porém na amostra B, via espectroscopia Mössbauer, os autores identificaram 5 subespectros sendo 3 sextetos, a linha central e um singlete. O primeiro sexteto atribuído a fase α -Fe (41 % da área do espectro), o segundo atribuído a fase tetrataenita (20 % da área do espectro) e o terceiro a fase γ fcc-taenita (14 % da área do espectro). Os outros subespectros foram relacionados as fases γ_1 paramagnética rica em Fe (> 75 % at. Fe) (2 % da área do espectro - linha central) e o dubleto relacionado a uma fração não reduzida da ferrita de níquel (23 % da área do espectro). Submetendo esta amostra por 13 minutos em solução contendo 2.5 % de ácido clorídrico para concentrar a fase tetrataenita na amostra, sendo esta fase mais resistente quimicamente que as demais, os autores relataram que a área relativa do espectro subiu de 20 % para 77 %, enquanto que a sua fase taenita passou a ocupar 18 % e a fase γ_1 5%. Portanto, via ciclos de oxidação/redução da ferrita de níquel nanométrica obtida por precipitação química, os autores conseguiram produzir a fase Fe₅₀Ni₅₀ tetrataenita com razoável pureza e em quantidades de gramas, o que permitiu medir pela primeira vez a temperatura de Curie ($T_c = 842$ K - 568 °C) numa amostra sintética. Os resultados de magnetização e espectroscopia Mössbauer foram coerentes com os reportados por Scrozelli e Danon para o meteorito Santa Chatarina [58].

Através de co-precipitação química dos respectivos hidróxidos de ferro e níquel (Fe(OH)₂ e Ni(OH)₂, respectivamente) em atmosfera de gás hidrogênio, seguido de 10 ciclos de oxidação-redução cujas atmosferas eram compostas de 95 % de N₂ e 5 % de O₂ para atmosfera oxidante e H₂ como atmosfera redutora, Kurichenco e colaboradores obtiveram materiais com coercividade próxima de 500 Oe [26]. Via medidas de DSC, pela reação endotérmica em 530 °C com entalpia de 0.44 kJ/mol, foi identificada uma fração de aproximadamente 10 % de tetrataenita na amostra.

Moagem mecânica

Sobre a produção de ligas da fase Fe₅₀Ni₅₀ através de moagem mecânica podemos citar Peña e colaboradores em que os mesmos produzem a fase taenita consorciada com tetrataenita (aproximadamente 9 % da área no perfil de difração para tetrataenita e 91 % para taenita) [59]. Os autores utilizaram Fe e Ni comerciais na proporção 1:1 moendo os mesmos por 30 horas (o ciclo compreendia em 30 minutos de moagem e 10 minutos suspenso para controle de temperatura) em atmosfera de Ar com proporção bolas:pó de 8:1. Tanto as bolas como o vaso eram fabricadas de aço inoxidável. Foi medida apenas a temperatura externa do vaso, sendo 326 K (53 °C) o máximo atingido. Utilizando o método de deconvolução de pico reportado anteriormente (seção 2.5.1), os autores conseguiram calcular na amostra dois tamanhos médios de grãos: aproximadamente 60 nm atribuída a fase taenita e 22 nm para a fase tetrataenita. Através destas informações juntamente com dados de espectroscopia de absorção de raios - X, concluíram que seu material era

um nanocompósito de 9% de tetrataenita circundada por nanocristais de taenita (91 %).

Nitretação/denitretação

No estudo de desenvolver novas técnicas para a produção da fase ordenada $L1_0$ destaca-se o trabalho de Goto e colaboradores [6]. Neste estudo, os autores desenvolvem um novo método de ordenação que não dependa da baixa estabilidade da fase $L1_0$. Este método é vantajoso pois a liga com alto grau de ordenamento químico $L1_0$ é obtida diretamente dos nitretos os quais possuem um alto grau de ordenamento químico. Os autores utilizaram uma liga fcc- $Fe_{50}Ni_{50}$ comercial com tamanho médio de partícula de 44 nm, adquirida da Nisshin Engineering, combinada com a nitretação com amônia, realizado-a em duas partes (relatado mais adiante). Após estas etapas, realizam a denitretação para extrair estes átomos de nitrogênio da rede de forma topotática, sem alterar a estrutura da mesma.

Para o processo da nitretação da liga $FeNi$, as amostras foram aquecidas até 573 K (300 °C) sob fluxo de gás de amônia de 5L/min por 10 horas para obtenção da fase cúbica de face centrada Fe_2Ni_2N e 50 h para a fase tetragonal $L1_0$ $FeNiN$. Posteriormente, foi realizada a redução com fluxo de gás hidrogênio para a retirada do nitrogênio (denitretação) da amostra em 523 K (250 °C) por 2 horas com taxa de 1L/min para ambas. O processo geral está esquematizado na figura 2.8.

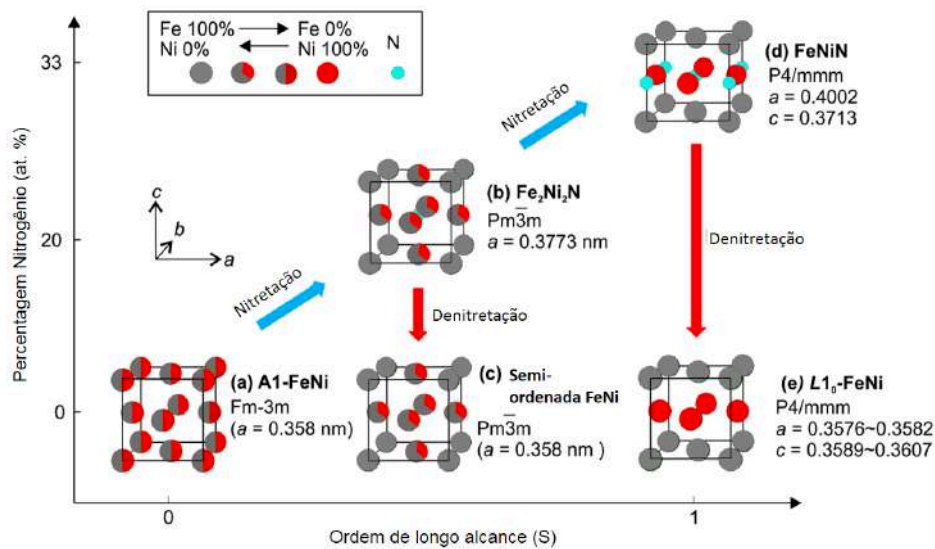


Figura 2.8: Diagrama conceitual da produção da fase $L1_0$ proposto por Goto e colaboradores [6]. As esferas em cinza representam os átomos de Fe, átomos de Ni representados na cor vermelha e N na cor azul. Átomos identificados de cinza e vermelho indicam que o Fe e Ni estão aleatoriamente distribuídos na rede.

No diagrama proposto por Goto e colaboradores (figura 2.8), está representada a rede cristalina de cada etapa da síntese. Na imagem (a), está representada a rede cristalina do pó comercial como adquirido. Na imagem (b) está ilustrada a primeira etapa da nitretação com amônia por 10 horas e na imagem (c) a mesma após o processo de denitretação. Nas

imagens (d) e (e) estão ilustradas a nitretação por 50 horas e denitretação da mesma, respectivamente. A fase de alto ordenamento químico $L1_0$ é obtida da denitretação topotática da liga FeNiN, uma vez que o arranjo dos átomos metálicos na mesma é idêntico ao da fase $L1_0$.

Via análise VSM, os autores obtiveram os valores de magnetização remanente e coercividade os quais estão expressos na tabela 2.6.

Amostra	Hc (kA/m)	Mr (Am²/kg)
FeNi	14.5	144
Fe ₂ Ni ₂ N após denitretação	35	151
FeNiN após denitretação	142	139

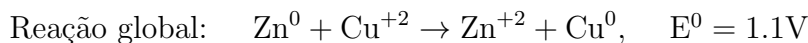
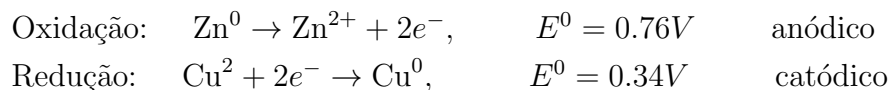
Tabela 2.6: Valores de Hc e Mr para a fase $L1_0$ FeNi e as fases Fe₂Ni₂N e FeNiN após denitretação obtidas por Goto e colaboradores [6].

O menor valor de Mr para a fase FeNiN em relação as outras fases foi atribuído a redução da componente ferromagnética devido a oxidação superficial das partículas.

Com este novo processo, os autores obtiveram valores de magnetização e coercividade próximos dos reportados na literatura [75] para as fases denitretadas, além da produzirem a fase $L1_0$ com maior estabilidade térmica, no qual os picos referentes a fase $L1_0$ desaparecem próximos de 450 °C do perfil de DRX, novamente mostrando que a cinética de desordem é lenta.

2.6 Electroless

Nesta seção exibirei de forma breve o método por nós escolhido para a realização deste estudo. O método sem campo elétrico (do inglês, *electroless*) consiste na simultânea deposição catódica do metal e oxidação anódica do redutor [14]. Por exemplo, quando o zinco é imerso em uma solução de sulfato de cobre, os átomos de zinco, que são menos nobres, dissolvem-se e são espontaneamente substituídos pelos átomos de cobre da solução. As duas reações, a de oxidação e a de redução, podem ser representadas como segue:



Onde E^0 é o potencial químico por elétron ⁶.

⁶Muitos livros se equivocam nesta parte. De fato o cálculo do potencial químico está correto; o que é feito de maneira equivocada é a não multiplicação deste valor pela quantidade de elétrons envolvidas na reação.

2.6.1 Parâmetros do Electroless

Numa reação típica via electroless, necessitamos de uma fonte de cátions metálicos (usualmente constituída por sais), um solvente e um agente redutor. Demais itens podem ser adicionados na reação a fim de explorar novos resultados como, por exemplo, agentes complexantes.

Fonte de cátions metálicos

A fonte de sais deve ser solúvel no solvente escolhido. Neste trabalho, utilizamos como solvente a água (eventualmente etilenoglicol e glicerol). Em nossas soluções, optamos por utilizar os cloretos de ferro e níquel como fonte de cátion, já que o íon Cl^- apresenta alta afinidade com o íon Na^+ (que está presente no banho devido à base NaOH que foi utilizada para regular o pH da solução), formando o NaCl (que é solúvel em água).

Agente redutor

De acordo com Mallory [14], existem quatro principais agentes redutores para a redução do níquel em solução aquosa, são eles o Hipofosfito de sódio (figura 2.9(a)), o Borohidreto de sódio (figura 2.9(b)), o Dimetil-amino borano (DMAB - figura 2.9(c)) e a Hidrazina monohidratada (figura 2.9(d)).

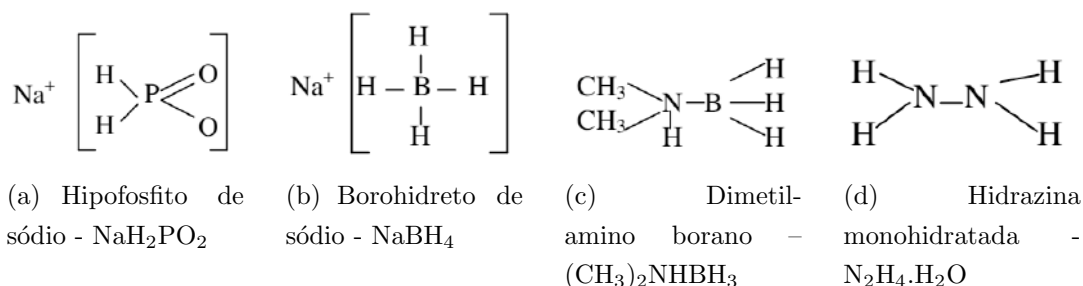


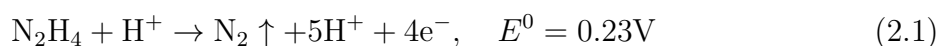
Figura 2.9: Agentes redutores

Os quatro são bons agentes redutores diferenciados pela faixa de pH em que melhor realizam suas funções e seus potenciais químicos. Na tabela 2.7 exibimos os potenciais químicos de cada um bem como sua faixa de pH útil.

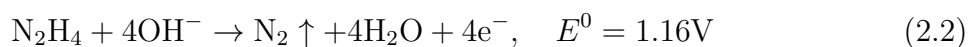
Agente Redutor	Faixa de pH	Potencial Químico (E^0)
Hipofosfito de sódio	4 - 6	0.49 V
	7 - 10	1.57 V
Borohidreto de sódio	12 - 14	1.24 V
Dimetil-amino borano DMAB	6 - 10	Inconclusivo
Hidrazina monohidratada	4 - 6	0.23 V
	8 - 12	1.16 V

Tabela 2.7: Potencial químico e faixa de pH útil de cada agente redutor. Adaptado de [14].

Em nossas sínteses, utilizamos a hidrazina como agente redutor devido à familiaridade do nosso grupo de pesquisa em trabalhar com a mesma. Ela é um poderoso agente redutor, especialmente em meios alcalinos. Contudo, ela é pouco utilizada nos banhos de electroless devido a mesma ter característica mutagênica e por se tratar de um produto de uso controlado o que dificulta sua importação. A grande vantagem da mesma é que os metais precipitados não possuem contaminantes (como boro no caso do borohidreto de sódio ou fósforo para o hipofosfito de sódio), pois os subprodutos resultantes da decomposição da hidrazina são os gases nitrogênio e hidrogênio [76]. A hidrazina pode reduzir íons metálicos tanto em soluções ácidas quanto em alcalinas. Para as ácidas, temos a seguinte reação:



Para as soluções alcalinas, segue a reação:



Onde E^0 é o potencial químico por elétron. Devido ao maior potencial químico para decomposição da hidrazina em meio básico, optamos por realizar nossas sínteses neste meio.

Utilizamos um exemplar de hidrazina hidrato (fabricante MERCK, concentração fornecida de 80 %) já existente do laboratório que estava com prazo de validade vencido, porém armazenada em freezer em temperatura inferior a $-10\text{ }^\circ\text{C}$. Apesar disso, perdemos a real concentração do gás de N_2H_4 na solução aquosa o que tornou o processo de equacionar a estequiometria dos banhos um processo heurístico, que se reflete na estequiometria das ligas precipitadas.

pH

Para o meio básico, a curva da taxa de deposição em função do pH é resultado da soma de duas reações dependentes da concentração dos íons OH^- : (i) a deprotonação do agente redutor e (ii) a formação do metal.

A figura 2.10 mostra as curvas obtidas para a variação da taxa de deposição do Ni (\circ) e para o Fe (\square) em função do pH do banho, obtidas por Lima [7], utilizando hidrazina como agente redutor. A redução ocorreu em temperatura constante de 70 °C sob um substrato constituído de placas de Cu ativadas com Pd através de um banho de imersão com uma solução de cloreto de paládio 0.01 M. As linhas representam o ajuste dos conjuntos de pontos experimentais feitos a partir de uma expressão gaussiana. A taxa de deposição foi calculada dividindo a espessura depositada, medida pelo método gravimétrico, pelo tempo de deposição.

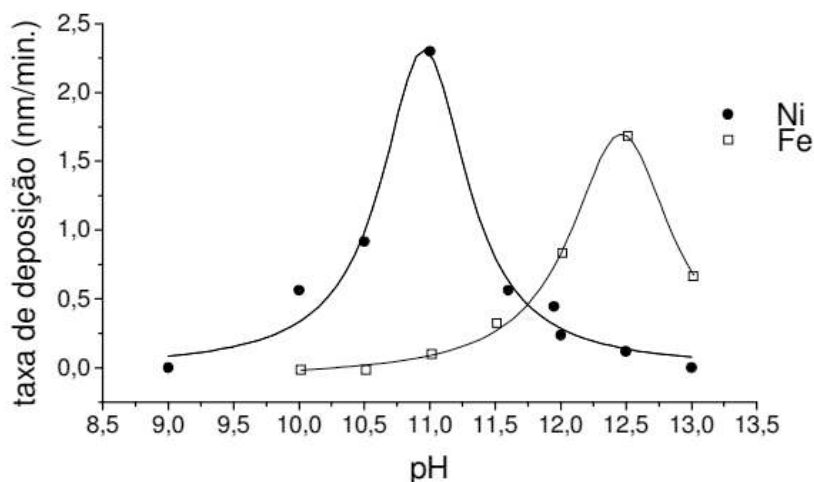


Figura 2.10: Gráfico da taxa de deposição de Fe (\square) e Ni (\circ) sobre placas de Cu ativadas com Pd em função do pH do banho de deposição na proporção volumétrica de 100 ml de água bi-destilada e deionizada com 2 ml de hidrazina. Adaptado de [7].

Para ambos os elementos o comportamento observado foi que inicialmente a taxa de deposição cresce com o aumento do pH, atingindo um máximo com o pH igual a 11.0 para o Ni e 12.5 para o Fe. Isso significa que é mais fácil (do ponto de vista químico) ocorrer a redução do Ni do que o Fe.

Após este ponto, a taxa de deposição começa a reduzir para valores mais básicos de pH. Portanto, a partir de $\text{pH} = 12.5$ para o ferro e $\text{pH} = 11.0$ para o níquel, a reação de formação do hidróxido prevalece sobre a reação de deprotonação da hidrazina. Para o pH entre 11.5 e 12 temos o mesmo potencial de redução para ambos os elementos, porém com baixas taxas de deposição. Uma alternativa para maximizar a taxa de redução seria deixar ambos os elementos com o mesmo potencial de redução. Isso poderia ser feito com o auxílio de complexantes, tornando a redução do níquel mais lenta, equilibrando a

cinética da reação de tal modo que ambos elementos reduzam na mesma velocidade.

Temperatura

As reações auto catalíticas requerem uma energia mínima de ativação para ocorrer. Esta energia pode ser cedida de várias formas, como ondas eletromagnéticas ou temperatura, por exemplo. Para nossas sínteses, optamos pela energia em forma de calor, cedida via chapa de aquecimento, para prover a ativação necessária para a precipitação do pó metálico.

A quantidade de energia cedida ou requerida pelo sistema é um fator importante que afeta a cinética da reação, sendo então uma variável do banho de eletroless. Usando como base estudos anteriores de nosso grupo, chegamos ao valor ótimo de temperatura para nossas sínteses, ao qual foi de 83 °C (356 K).

Com os dados acima relatados foi possível montar o seguinte protocolo:

- Trabalhar com altas concentrações salinas;
- Banhos com pH próximo de 12.5;
- Temperaturas de aproximadamente 83 °C (356 K);
- Deprotonar a hidrazina previamente com NaOH para formar o *ácido hidrazinium*, o que aumenta significativamente a taxa de redução, e adicioná-la por último aos banhos de uma só vez sob forte agitação.

Estes procedimentos tornarão possível a precipitação muito rápida (catastrófica) da liga, guardando a estequiometria dos banhos, que serão confirmadas a posteriori por análises químicas.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

3.1 Preparação das amostras

A liga de Fe e Ni foi preparada utilizando o método de precipitação química sem potencial externo, conhecido como *electroless*, e posterior tratamento térmico. Esta técnica consiste em misturar os cátions metálicos num solvente e, através da adição de um agente redutor, promover a precipitação da liga. Neste método, a estequiometria da liga é controlada diretamente pela concentração dos cátions metálicos no banho, o que nos levou a utilizá-lo.

Os reagentes utilizados nas sínteses da liga Fe-Ni nanométrica são apresentados na tabela 3.1.

Reagente	Nome	PM (g/mol)	Fabricante
FeCl ₂ .4H ₂ O	Cloreto de ferro tetrahidratado	198.8	Sigma
NiCl ₂ .6H ₂ O	Cloreto de níquel hexahidratado	237.7	Merck
N ₂ H ₄ .H ₂ O	Hidrazina monohidratada	50.0	Merck
NaOH	Hidróxido de sódio	39.9 *	Nuclear

Tabela 3.1: Reagentes utilizados nas sínteses e seus fornecedores. * Hidróxido de sódio foi utilizado em solução 20%, cuja molalidade era 5 M.

3.1.1 Testes iniciais

Devido a natureza mutagênica da hidrazina monohidratada (a partir deste momento passarei a me referir apenas como hidrazina, deixando claro que utilizamos hidrazina monohidratada) e ao seu uso controlado, utilizamos uma hidrazina com prazo de validade vencido, o que dificultou o controle estequiométrico das sínteses (com o prazo de validade extrapolado não tínhamos certeza quanto a proporção correta de água presente na mesma). Como nosso exemplar estava armazenada fechada dentro do freezer (temperatura inferior a -10 °C), sendo este capaz de estender o prazo de validade, a mesma ainda apresentava

caráter redutor e que, devido a inviabilidade de se conseguir outro exemplar, iniciamos a definição do protocolo.

De início, realizamos o teste de solubilidade dos respectivos sais de ferro e níquel em água bi-destilada e deionizada, etilenoglicol (E.G) e glicerol (GLI) para verificar a solubilidade máxima dos cloretos de ferro e níquel no meio em questão. Tais testes consistiam em dissolver (seja moendo os cloretos, aquecendo a solução ou utilizando de ultrassom) uma certa quantidade de um dos cloretos de cada vez no meio escolhido até ocorrer a saturação da solubilidade do meio. De posse destes valores conseguimos identificar a solubilidade máxima para nossa reação.

Vale ressaltar que a escolha dos cloretos de ferro e de níquel, bem como os polióis apresentam água em sua composição, o que favoreceu a formação de óxidos no início das sínteses. Também nesta etapa, decidimos testar o ácido ascórbico para verificar a proteção do mesmo na oxidação do ferro. O ácido ascórbico provou ser capaz de proteger o ferro da oxidação na etapa de precipitação. Contudo, já com a liga precipitada, acabou acelerando a oxidação da mesma, o que nos fez abandonar o seu uso.

Realizamos também testes para aferir a quantidade necessária de NaOH na solução para atingir os valores de pH ideais para que a reação da hidrazina com os cloretos de ferro e níquel ocorra de forma total.

3.1.2 Precipitação química

O procedimento para os banhos químicos foram os seguintes:

1. Pesamos os cloretos de Fe e Ni separadamente;
2. Dissolvemos os mesmos em água bi-destilada e deionizada a 358 K (O procedimento foi análogo para as reações em E.G. e GLI.);
3. Após a total dissolução, adicionamos uma segunda solução contendo hidrazina e o hidróxido de sódio de uma vez sob os cloretos.

Todos os procedimentos foram realizados sob chapa de aquecimento com agitador magnético. A reação de formação da liga para todas as amostras foi parecida. Assim que adicionamos a solução que continha o agente redutor junto com o hidróxido de sódio na solução dos cloretos de ferro e níquel, a mesma ficou imediatamente mais viscosa - passando por um tom azulado-roxo (cerca de 1 segundo)- e ficando imediatamente preta (sempre acompanhada de uma evolução dos gases e expansão volumétrica). O tempo de envelhecimento de todas as amostras foi de 10 minutos. Após este tempo, decantamos o pó com o auxílio de um imã e o separamos do líquido mãe.

Após a separação, adicionamos NaOH no líquido mãe para verificar a presença de cátions de Fe^{2+} (ficando tonalidade amarelada na presença de Fe^{2+}) e NH_4OH para verificar a presença de Ni^{2+} em solução (este ficando com aspecto azulado). Estes testes

químicos deram negativo indicando a total redução dos sais. Lavamos as amostras com água bi-destilada e deionizada e posteriormente com etanol (para remover a água sobressalente) e acetona (para auxiliar na secagem). Após este período, o pó foi coletado do recipiente, transferido para um *ependorf* e guardado em dessecador. As amostras apresentavam tonalidade cinza escuro na forma de pó solto.

Na tabela 3.2 estão as especificações das amostras feitas em meio aquoso e em meio polio (etilenoglicol e glicerol) na etapa de definição do protocolo.

Amostra	NiCl ₂ .6H ₂ O	FeCl ₂ .4H ₂ O	Solução A (H ₂ O + sais de Fe ²⁺ e Ni ²⁺)	Solução B (Volume hidrazina e NaOH)	Temperatura solução B
TT02	974 mg 4.1 mmol	816 mg 4.1 mmol	10 ml	1.5 ml e 3 ml	80 °C
TT02B	974 mg 4.1 mmol	816 mg 4.1 mmol	5 ml	2 ml e 4.4 ml	60 °C
TT02C	974 mg 4.1 mmol	816 mg 4.1 mmol	5 ml	4 ml e 2 ml	85 °C
TT02D	974 mg 4.1 mmol	816 mg 4.1 mmol	5 ml 85 °C	4.1 mmol NaBH ₄ em 2 ml de H ₂ O + 2 ml	80 °C
TT03	974 mg 4.1 mmol	816 mg 4.1 mmol	9 ml para Ni e 8.6 ml para Fe ambos a 130 °C	1.5 ml e 3.5 ml	130 °C
TT03B	974 mg 4.1 mmol	816 mg 4.1 mmol	9 ml a 130 °C	2 ml e 4.4 ml	60 °C
TT04	974 mg 4.1 mmol	816 mg 4.1 mmol	9 ml para Ni e 8.6 ml para Fe ambos a 130 °C	1.5 ml e 3.5 ml	130 °C
TT04B	974 mg 4.1 mmol	816 mg 4.1 mmol	9 ml a 130 °C	2 ml e 4.4 ml	60 °C
TT05	974 mg 4.1 mmol	816 mg 4.1 mmol	10 ml a 85 °C	1.5 ml e 3.5 ml	80 °C

Tabela 3.2: Especificações das amostras preparadas em meio aquoso e em meio poliol (E.G. e GLI.). A amostra TT02D utilizou borohidreto de sódio como agente redutor.

A diferença para os procolos cujos nomes terminam com B referem-se também a ordem de adição das soluções. Nestes protocolos, a hidrazina e o NaOH eram adicionados na reação que continha os cloretos de Fe e Ni. Como os polióis apresentam ponto de ebulição maior que da água, decidimos também aumentar a temperatura do banho para que a precipitação ocorra mais rapidamente.

Na tabela 3.3 vemos as especificações das amostras preparadas as quais utilizamos para os tratamentos térmicos.

Amostra	NiCl ₂ .6H ₂ O	FeCl ₂ .4H ₂ O	Solução A (H ₂ O + sais de Fe ²⁺ e Ni ²⁺)	Solução B (Volume de hidrazina e NaOH)	Temperatura solução B
FeNiaq01	243.75 mg 1.025 mmol	204 mg 1.025 mmol	4 ml a 83 °C	2 ml e 2 ml	70 °C
FeNiaq02	974 mg 4.1 mmol	816 mg 4.1 mmol	16 ml a 83 °C	8 ml e 8 ml	70 °C
FeNiaq03	974 mg 4.1 mmol	816 mg 4.1 mmol	8 ml a 83 °C	4 ml e 6 ml	40 °C

Tabela 3.3: Especificações das amostras preparadas em meio aquoso utilizadas para os tratamentos térmicos.

3.2 Tratamento térmico

Foram realizados três tipos de tratamentos envolvendo temperatura para transformar a fase fcc-taenita na fct-tetrataenita, são eles: (i) tratamento térmico de longa duração (2, 3 e 4 meses); (ii) protocolo baseado em hidrogenação e (iii) nitretação seguido de denitretação.

3.2.1 Tratamento de longa duração

De início, fizemos um tratamento térmico de longa duração (amostras foram retiradas com 2, 3 e 4 meses após o início do tratamento) em 590 K (310 ± 2 °C) em tubo fechado para a cristalização das mesmas e possível formação da fase ordenada tetrataenita. No material nanoestruturado, espera-se que os coeficientes de difusão aumentem da ordem de 10^6 , 10^7 e até 10^8 em relação ao material cristalino. Aumentando o tempo de difusão teríamos a possibilidade de cristalizar a fase tetragonal tetrataenita.

O forno utilizado foi de fabricação própria deste autor, feito em vaso cilíndrico (para minimizar gradientes térmicos) de barro com uma camada de 1,5 cm de argila circundado por 8 metros de fio resistivo (NiCr) gerando uma resistência de 285 Ω . Este jarro foi colocado dentro de outro jarro maior com uma camada inferior de areia com vermiculita ¹. Ao redor, foi posto gesso e um cilindro (*shielding*) de alumínio (Al) por dentro, garantindo um gradiente térmico dentro do vaso de ± 2 °C, muito inferior ao obtidos em fornos tipo mufla cuja geometria é retangular. Durante os tratamentos térmicos, o forno foi envolto com manta isolante de amianto e colocado placas de cerâmica em seu entorno e nas extremidades, para minimizar de troca de calor com o ambiente. Imagens da construção

¹Vermiculita usada para auxiliar no isolamento térmico

do mesmo, como seu enrolamento do fio, vista inferior, superior e lateral e esquema ilustrativo da montagem estão representadas na figura 3.1.



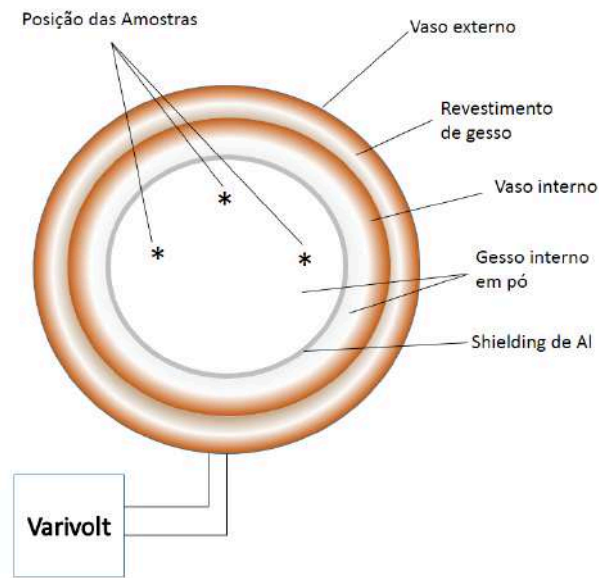
(a) Enrolamento do fio.



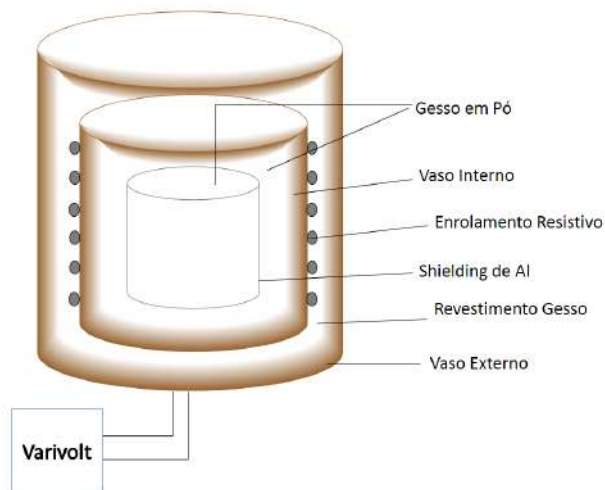
(b) Vista inferior.



(c) Revestimento de gesso.



(d) Esquema ilustrativo - vista superior.



(e) Esquema ilustrativo - vista lateral.



(f) Revestimento cerâmico.

Figura 3.1: Esquema de montagem do forno cilíndrico para minimizar gradientes de temperatura.

Na figura (d) temos a vista superior do forno que minimiza gradientes de tempera-

tura. Em cinza, está representado o *shielding* de Al que auxiliou na uniformidade da temperatura baseado no princípio da reflexão no infravermelho de metais. Na figura (e), está representado a vista lateral do mesmo. Para garantir que a temperatura interna do forno fosse o menos influenciada possível pela temperatura externa, alocamos placas de cerâmica ao redor juntamente com a base e o topo do mesmo (figura (f)).

As amostras foram colocadas em um tubo de ensaio, retirado o oxigênio de dentro com vácuo e inserimos argônio. Este procedimento foi repetido de 8 a 10 vezes para garantir a ausência de umidade dentro do tubo. Selamos o mesmo com maçarico e colocamos dentro do forno, controlando a temperatura diariamente utilizando um multímetro, não variando mais que 10 °C para mais ou para menos.

3.2.2 Protocolo baseado na hidrogenação

Um segundo protocolo foi realizado baseado na redução via fluxo de hidrogênio. Utilizamos três frações de igual massa da mesma amostra, colocamos em cadinhos de porcelana e levamos ao forno tubular (modelo Lindberg/Blue M Mini-Mite, comercializado pela Thermo Scientific) e aquecendo-as até 360 °C, 400 °C e 420 °C separadamente por 2 horas sob fluxo de hidrogênio e nitrogênio de alta pureza (este último apenas como gás de arraste para segurança). Passado 2 horas, retiramos rapidamente de dentro do forno realizando o chamado *quenching*², deixado em temperatura ambiente (aproximadamente 24 °C) até que a mesma baixasse a sua temperatura (cerca de 20 minutos).

3.2.3 Protocolo alternado de nitretação-denitretação

Outro tratamento que realizamos foi a nitretação das amostras utilizando ureia como agente nitretante, baseado no trabalho de Goto e colaboradores [6]. Tal estudo se baseia na ideia de expandir a rede cristalina com a inserção de moléculas de nitrogênio na rede (o que resulta em uma expansão volumétrica da mesma) e subsequente extração topotática deste elemento, fazendo com que a rede adquira uma distorção tetragonal semelhante a da fase tetrataenita. Nesta fase, utilizamos três concentrações distintas de ureia para liga. De primeiro momento, fizemos com a proporção molar liga:ureia de 1:1.5 em 400 °C por 3 horas sob fluxo de nitrogênio. De posse do resultado, decidimos realizar a hidrogenação (denitretação) da mesma a 320 °C por 2 horas.

A título de explorar melhor a técnica, decidimos prosseguir com a nitretação. Alteramos a concentração molar de 1:1.5 para 1:2 de liga:ureia a 300 °C por 2 horas em atmosfera *estanque*³ de nitrogênio. Retiramos uma fração desta amostra já nitretada e decidimos adicionar mais uma razão molar 1:2 (totalizando 1:4) a 300 °C por 2 horas, também em

²Quenching é um processo comumente utilizado na metalurgia quando um material está aquecido e é rapidamente resfriado.

³Nome dado para quando a atmosfera fica saturada de um determinado gás sem renovação.

atmosfera estanque. Após esta etapa, hidrogenamos as duas amostras a 250 °C por 2 horas (denitretação). No capítulo 4 exibirei os resultados da amostra que sofreu nitretação na proporção molar liga:ureia 1:2, bem como sua hidrogenação (denitretação). Os resultados de difratometria de raios - X e análises magnéticas para as amostras que sofreram nitretação em proporção molar 1:1.5 e 1:4 não serão abordados. Contudo, estão exibidas no apêndice desta dissertação como material suplementar (Apêndice capítulo B, seções B.1 e B.2, respectivamente).

3.3 Técnicas de Caracterização

As técnicas empregadas na caracterização das ligas foram a difratometria de raios-X (DRX - seção 3.3.1), a microscopia eletrônica de varredura (MEV - seção 3.3.2) juntamente com espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), magnetometria de amostra vibrante (VSM - seção 3.3.3) e espectroscopia de absorção atômica (AAS - 3.3.5). Todas as amostras foram caracterizadas por difração de raios-X antes e após os tratamentos térmicos.

3.3.1 Difratometria de raios - X

A técnica de difratometria de raios - X está fundamentada no espalhamento elástico entre um feixe de raios - X com a estrutura cristalina do material a ser analisado, e é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de materiais cristalinos [77]. Essa técnica permite identificar as fases cristalinas presentes em um determinado composto, determinar os parâmetros de rede, tamanho de cristalito, possíveis distorções na rede cristalina e etc. Isso é possível devido ao fato de que o comprimento de onda dos raios - X são da mesma ordem do espaçamento interatômico dos materiais cristalinos [78]. Para a obtenção de um difratograma, o feixe de raios - X com comprimento de onda λ incide sobre uma amostra cristalina com o distância interplanar d com ângulo de incidência θ , conforme esquema apresentado na figura 3.2.

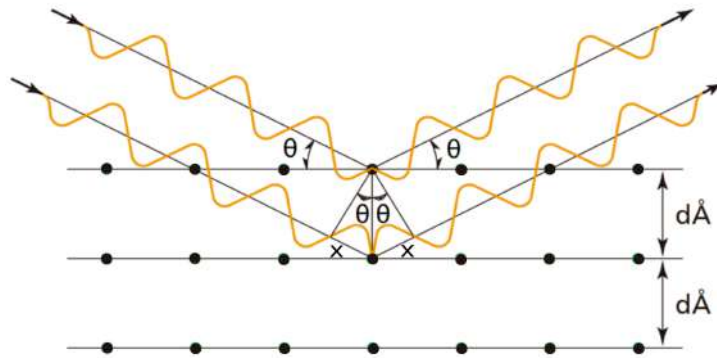


Figura 3.2: Representação do espalhamento entre os feixes de raio - X com os planos interatômicos de uma estrutura cristalina qualquer, adaptado de [8].

Em 1914, Willian Henry Bragg e Willian Laurence Bragg simplificaram a teoria desenvolvida por Von Laue. Eles consideraram que a radiação difratada era resultado da reflexão dos raios-X pelos planos cristalográficos do cristal, de forma que os raios refletidos só interferiam construtivamente se a diferença entre os caminhos dos raios refletidos em dois planos diferentes fosse um múltiplo inteiro do comprimento de onda. É fácil verificar na figura 3.2 que a diferença de caminho entre os feixes é $2x$, como cada x vale $d \cdot \sin \theta$, a diferença entre os caminhos é $2d \cdot \sin \theta$. Tal condição é conhecida como Lei de Bragg :

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (3.1)$$

Onde λ é o comprimento da onda incidente.

Existem duas principais montagens de difratômetros de raios - X: No primeiro caso, tanto a fonte de raios - X e o detector se movem e a amostra fica parada; no segundo método, a fonte de raios - X fica estática, a amostra varia θ e o detector varia 2θ (ver figura 3.3.1)⁴.

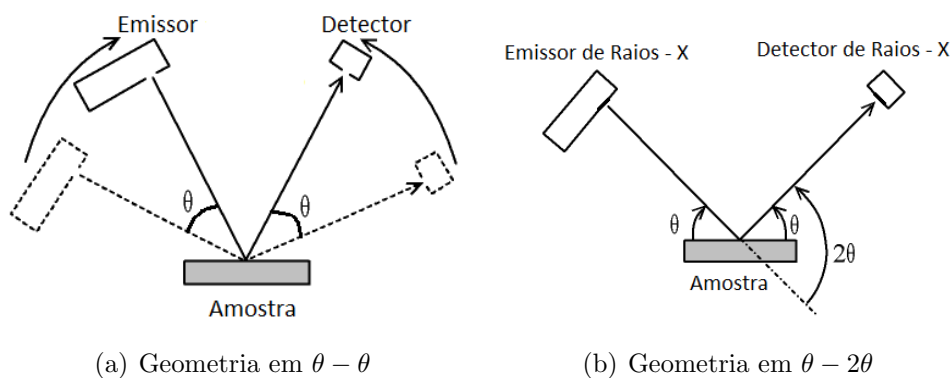


Figura 3.3: Funcionamento do difratômetro de raios - X nas duas configurações possíveis.

⁴A fonte de raios - X incide sobre a amostra variando o ângulo θ . O detector por sua vez, também se desloca com ângulo θ fazendo com que o ângulo de aquisição seja 2θ .

Independente da montagem escolhida, nos ângulos em que é satisfeita a lei de Bragg e seu fator de estrutura seja diferente de zero, o detector capta a intensidade da interação gerando o difratograma. De posse deste, é possível identificar as fases cristalinas que compõem o material através de um banco de dados, sendo Powder Diffraction File (PDF) o que utilizamos. Além disso, através de refinamentos deste difratograma permite-se obter informações acerca dos parâmetros estruturais da amostra como tamanho de cristalito, rede cristalina, dentre outros.

A obtenção dos diferentes difratogramas de raios - X foi realizada por um difratômetro Rigaku MiniFlex600 disponível no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN - UFSC), operando na configuração de pó (método de Bragg) utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). As varreduras angulares foram realizadas na faixa de 5° até 100° ao passo de $0,02^\circ$ (2θ), com velocidade de $5^\circ/\text{min}$. Também foi utilizado um difratômetro PANalytical Xpert PRO MPD presente no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios - X (LDRX - UFSC), operando com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) na faixa de 10° até 100° ao passo de $0,1^\circ$ (2θ). Foram realizados três *scans* e somados os difratogramas.

Para análise do difratograma, foi utilizado o *software* X'Pert HighScore Plus. Utilizamos os cartões do banco de dados PDF para a identificação das fases (47-1417 = FeNi; 23-0297 = Fe₆₂Ni₃₈ fcc; 01-087-2336 = Fe_{2,6}Ni_{0,4}O₄ fcc; 01-087-0722 = Fe bcc).

Para a obtenção das informações quantitativas da difração de raios - X, foi utilizado como técnica de ajuste o refinamento Rietveld, utilizando o *software* Fullprof usando a função Pseudo-Voigt. Na tabela 3.4 está descrito a ordem dos parâmetros (estratégia de refinamento) adotada.

Ordem	Parâmetro
1	Fator de Escala (Scale)
2	Parâmetros de Rede (a, b, c)
3	Zero
4	Background Y_0
5	Background $Y_1 \sim Y_5$
6	Largura de Linha (W)
7	Shape
8	X (Strain Lorentziano)
9	U (Largura de Linha)
10	V (Largura de Linha)
11	Fatores Térmicos (BOV)
12	Direção Preferencial (Pref)
13	Parâmetro de Assimetria (Asy 1)
14	Parâmetro de Assimetria (Asy 2)
15	Posições Atômicas
16	Fatores Térmicos
17	Fator de Ocupação (OCC)

Tabela 3.4: Ordem utilizada para os parâmetros de refinamento.

Para o cálculo do tamanho de cristalito, utilizamos dois métodos: (i) o método de Scherrer e (ii) o método de Williamson-Hall, ambos expressos a seguir. O motivo de utilizarmos dois métodos distintos para obter o mesmo tipo de informação foi para comparar o método mais comum utilizado para o cálculo de tamanho de cristalito (método de Scherrer) com o método de Williamson-Hall, este apresentando um maior aprimoramento de cálculos e maior veracidade de resultados, uma vez que este não desconsidera informações como microdeformação, por exemplo.

Método de Scherrer

O método de Scherrer é um método simples para determinar o tamanho de cristalito que compõe as partículas de um determinado material por meio da análise da largura a meia altura de um dos picos presentes no difratograma. São três os fatores que contribuem com a largura a meia altura em um difratograma: (i) Contribuição instrumental, (ii) tamanho de cristalito e (iii) strain [79]. (i) Está relacionado com o alargamento que o instrumento provoca no difratograma. Em um caso ideal esse alargamento instrumental não existiria. Porém, é possível determiná-lo realizando uma medida utilizando amostras padrão, como hexaboreto de lantânio (LaB_6) e ajustando a largura meia altura com a função de Caglioti (equação 3.2) na qual o parâmetro H nos dá a largura instrumental

para cada ângulo θ .

$$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (3.2)$$

Onde U, V e W são os parâmetros do refinamento.

No método de Scherrer, toda a contribuição devido a microdeformação (do inglês strain ou microstrain) é desprezada. O alargamento dos picos é devido ao tamanho de cristalito, descontando a contribuição experimental. Scherrer obteve a equação que descreve o alargamento dos picos relacionando-a apenas com o tamanho de cristalito [79].

$$D_{cristalito} = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.3)$$

Onde $D_{cristalito}$ é o tamanho do cristalito, κ é o fator de forma (normalmente utiliza-se 0,89 para partículas preferencialmente esféricas), λ é o comprimento de onda de raio - X utilizado, β refere-se a largura a meia altura e θ é o ângulo de incidência em radianos (ângulo de Bragg).

Método de Willianson-Hall

O método de Willianson-Hall também utiliza a largura a meia altura para as análises, porém agora sem descartar a contribuição da microdeformação para o alargamento dos picos. Os efeitos de alargamento de linha devido a D (tamanho de cristalito) e ϵ (microdeformação) são "somados" via convolução. Assumindo-se então que os perfis das linhas são gaussianas puras, a largura meia altura β da gaussiana resultante da convolução de duas gaussianas é exatamente dada pela raiz quadrada da soma dos quadrados das larguras das gaussianas que estão sendo "somadas". Ou seja:

$$\beta^2 = \beta_1^2 + \beta_2^2 \quad (3.4)$$

Onde β_1 é devido ao tamanho de cristalito (D) e β_2 é devido a microdeformação (ϵ). Manipulando a equação 3.4 chegamos a equação que rege a relação entre microdeformação e a largura do pico:

$$\beta^2 \cos^2 \theta = \left(\frac{\kappa \lambda}{D}\right)^2 + 16\epsilon^2 \sin^2 \theta \quad (3.5)$$

Portanto, ao plotar $\beta \cos \theta$ por $\sin \theta$ obtemos uma reta cujo seu coeficiente angular ϵ é o valor da microdeformação. Extrapolando esta reta na interceptação com eixo vertical $\left(\frac{\kappa \lambda}{D}\right)$ é possível obter o tamanho de cristalito D.

A largura a meia altura dos picos como também a contribuição do tamanho de cristalito e microdeformação aumentam com o aumento da varredura angular (2θ). Assim, quanto menor o ângulo maior sera a distinção entre as contribuições e mais preciso será

o resultado.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Nesta técnica, um feixe de elétrons de alta energia incide sobre uma área da amostra a ser analisada. A medida que o feixe de elétrons varre a amostra, o sinal sofre distorção para diferentes regiões com a variação da superfície. A imagem é formada em um tubo de raios catódicos através de um coletor. Esta técnica é muito útil quando se deseja obter imagens de superfícies com aparência tridimensional, sendo possível obter informações como tamanho de grão, defeitos, porosidade e composição química. Um esquema simplificado do microscópio eletrônico de varredura está apresentado na figura 3.4.

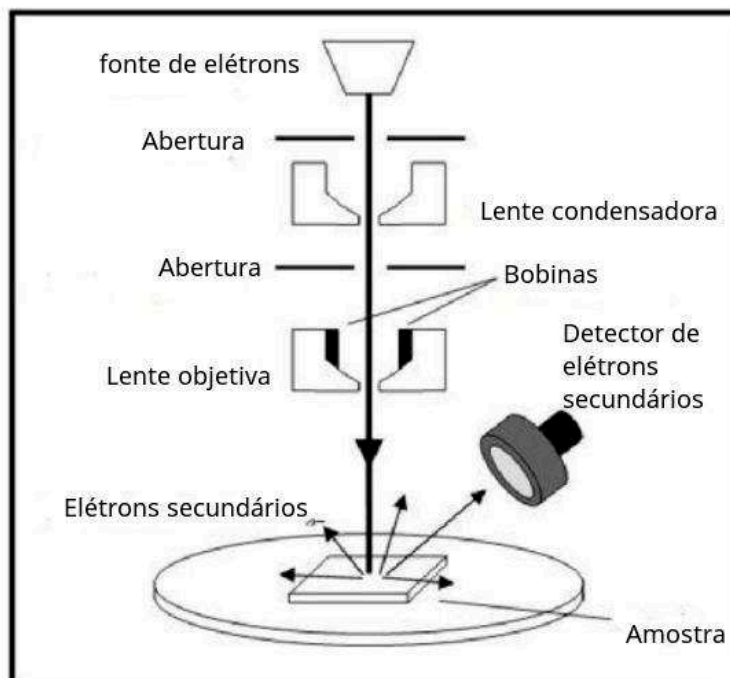


Figura 3.4: Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura. Adaptado de [9].

O feixe de elétrons é, em geral, gerado por meio de um filamento de tungstênio. Este feixe é acelerado por uma diferença de potencial aplicada variando entre 1 kV e 30 kV em uma coluna mantida em vácuo. Nela, estão presentes lentes eletromagnéticas que são responsáveis por colimar o feixe em direção a amostra. Basicamente ocorrem dois tipos de espalhamentos resultantes da interação entre o feixe e a amostra sendo responsáveis pela formação da imagem: o espalhamento elástico e o inelástico. Na interação inelástica os elétrons utilizados na formação da imagem são os elétrons secundários oriundos da própria amostra, cuja emissão depende da topografia da superfície. Além dessa interação, ainda existem os elétrons retroespalhados que resultam de interações elásticas com os átomos

da amostra. Essa interação depende do número atômico dos átomos na superfície, que mantém ou reduzem a energia dos elétrons no feixe principal. Os elétrons retroespalhados são empregados principalmente na identificação de diferentes fases na amostra, uma vez que a diferença de número atômico resulta em diferentes contrastes na imagem [9].

Além das imagens, a microscopia eletrônica de varredura é capaz de fornecer informações semi-quantitativas sobre a composição da amostra. Essa análise é realizada por meio da geração dos raios - X resultante na interação do feixe com a amostra. Quando o feixe de elétrons colide com os átomos da amostra, este perde elétrons fazendo com que um elétron de outra camada decaia. Como resultado, ocorre a emissão de raios - X com energia bem definida para cada átomo. Esse raio - X é recebido por um detector chamado de detector de energia dispersiva de raios - X (EDS) que dá o nome à técnica [80].

Análises de tamanho e morfologia do material produzido foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura modelo Vega 3 (Tescan) disponível no Laboratório de Materiais (LabMat - UFSC). Para a preparação, o pó da liga foi disperso em álcool isopropílico com o auxílio de um sonicador de ponteira (Misonix Sonicator S-4000) durante 20 segundos. Em seguida a solução foi depositada com o auxílio de uma micropipeta em um *stub* e a evaporação do álcool foi auxiliada ao soprá-lo com o auxílio de uma pisseta vazia ⁵. Uma fina camada de ouro foi depositada via *sputtering* a fim de promover a condutividade superficial na amostra. Para as medidas de distribuição de diâmetro médio de partículas utilizou-se o programa Pocket ImAT 1.0 juntamente com o *software* OriginPro 8.5.

3.3.3 Magnetometria de amostra vibrante - VSM

Medidas de magnetização total das amostras foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Caracterização Magnética de Materiais (LabCAM - UFSC) utilizando o equipamento modelo EV9 (Microsense) operando em temperatura ambiente, com intervalo de campo aplicado de 20 KOe (limite do equipamento). As amostras eram pesadas e colocadas dentro de cadinhos de vidro envoltos em fita teflon e acoplados ao equipamento. A amostra é então submetida a um movimento vibratório e em seguida a um campo magnético gerado por um eletroímã. O campo magnético aplicado age perpendicularmente ao movimento da amostra fazendo com que os momentos magnéticos do composto se alinhem na direção do campo. Desta forma, a orientação magnética provocada pelo campo aplicado induz um novo campo magnético que, devido ao movimento vibratório, induz uma variação de fluxo magnético nas bobinas coletoras. A variação do fluxo magnético, por sua vez, induz uma diferença de potencial (ddp). Com a variação do campo magnético aplicado é possível construir a curva de histerese magnética de cada

⁵De início utilizamos uma chapa de aquecimento para evaporar mais rapidamente o álcool e evitar que as partículas se aglomerassem. Porém, a presença do imã do agitador implicava em uma ordem preferencial para as partículas, favorecendo a aglomeração das mesmas.

amostra. Para isso, os dados foram plotados utilizando o *software* OriginPro 8.5 e ajustados pela teoria de magnetização em altos campos [11]. De acordo com esta teoria, para a região de altos campos, o efeito de rotação dos domínios magnéticos são o efeito predominante e a relação entre M e H (magnetização total e campo aplicado, respectivamente) podem ser expressas via equação 3.6.

$$M = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) + \kappa H \quad (3.6)$$

Onde:

- M_s é a magnetização de saturação;
- a é interpretado como sendo a contribuição devido ao *microstress* e b devido a anisotropia cristalina;
- κH representa o aumento por campo induzido na magnetização espontânea. Em geral, este termo é muito pequeno em temperaturas a baixo da temperatura de Curie e pode ser negligenciado.

Em campos da ordem de milhares de oersted, o termo $\frac{a}{H}$ se torna dominante, fazendo com que a equação 3.6 seja reduzida para

$$M = M_s \left(1 - \frac{a}{H} \right) \quad (3.7)$$

Para medidas em altos campos, pode-se plotar M em função de $\frac{1}{H}$ e extrapolá-lo para $\frac{1}{H} = 0$ para se obter o valor da magnetização de saturação.

3.3.4 Sistema de Medidas de Propriedades Físicas - PPMS

Para investigar eventos de transição magnética, realizamos medidas de VSM em função da temperatura em um PPMS (Sistema de Medidas de Propriedades Físicas, do inglês Physical Properties Measurement System) modelo DynaCool 9 T (Quantum Design) presente no LabCAM - UFSC. Este equipamento permite medir as propriedades das amostras numa faixa de temperatura de 1,8 K até 400 K. Realizamos medidas de magnetização para diferentes valores de temperatura e de campo aplicado antes e depois dos prováveis eventos.

3.3.5 Espectrometria de absorção atômica - AAS

A espectrometria de absorção atômica é uma técnica de análise usada para determinar qualitativamente e quantitativamente a presença de metais numa amostra. Ela é fundamentada no princípio da absorção da radiação ultravioleta dos elétrons. Os elétrons ao

sofrerem um salto quântico depois de devidamente excitados por uma fonte de energia, que pode ser a chama de um gás como o acetileno a 3.000 °C, devolvem a energia recebida para o meio voltando assim para a sua camada orbital de origem. A energia devolvida na forma de um fóton de luz, por sua vez, absorve a radiação ultravioleta emitida pela fonte específica (cátodo) do elemento químico em questão. Dessa forma, elétrons que estão contidos na solução, e que sofrem também um salto quântico e que não pertencem ao mesmo elemento que constitui o cátodo que está sendo usado no momento, não serão capazes de causar uma interferência [81,82].

Foi realizada a quantificação dos elementos químicos ferro e níquel por AAS através do espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) modelo ContrAA 700 da Analytik Jena, presente no Laboratório de Espectrometria de Massa e Atômica/Laboratório de Análise de Resíduos Sólidos (LEMA/LARES) do Depto de Química - UFSC.

3.3.6 Análise térmica - Calorimetria diferencial de varredura - DSC

Análises térmicas são essenciais no conhecimento do comportamento térmico de um material, pois monitora-se mudanças em suas propriedades físicas e químicas e/ou seus produtos de reação em função da temperatura e do tempo, enquanto o material é submetido a uma programação controlada de temperatura [83,84]. Algumas das técnicas de análise térmica são a Análise Térmica Diferencial (DTA) que detecta a alteração na variação do calor da amostra em relação a referência; a Termogravimetria (TG) que investiga a variação da massa da uma amostra em função do tempo e da temperatura; e a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) que será dita a diante [85].

A DSC é uma técnica de análise térmica que registra a diferença entre a absorção de energia por um material e uma referência quando submetidos ao mesmo programa de temperatura controlada. Essa mudança é monitorada como variações no fluxo de calor medido por sensores térmicos posicionados próximos ao material e a referência. Quando o material sofre uma transição de fase ocorre uma variação de entalpia. As transições de primeira ordem expressam variações de entalpia endotérmica ou exotérmica (expressos no termograma de forma arbitrária) e dão origem à formação de pico. As transições de segunda ordem são caracterizadas por variações na capacidade calorífica do material, não havendo variação de entalpia. Essas transições não dão origem a picos nas curvas de DSC, mas geram deslocamentos na linha de base. A figura 3.5 ilustra as principais características encontradas em termogramas resultantes de uma análise de DSC, na qual é estudado o fluxo de calor em função da temperatura.

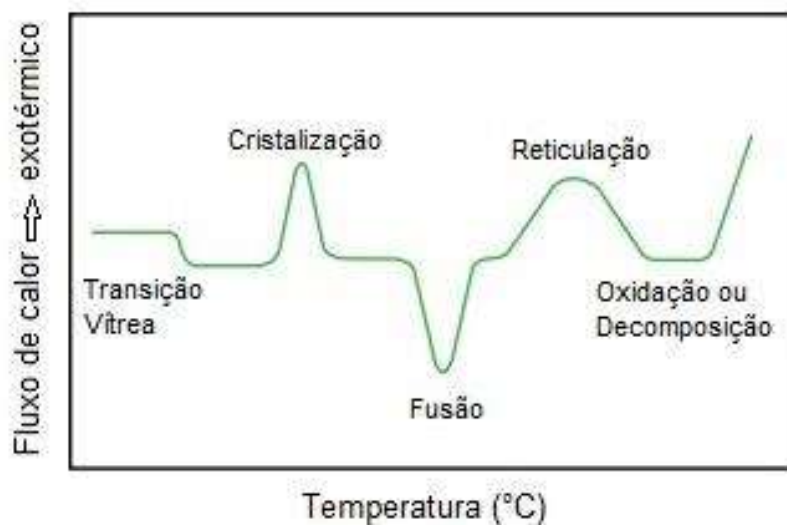


Figura 3.5: Curva característica de DSC mostrando os picos de transição de primeira e segunda ordem, disponível em [10].

Neste sistema, o fluxo de calor é determinado pela placa condutora e medido por sensores térmicos que captam a diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência a cada reação. Para nossas análises, utilizamos o modelo SDT Q600 comercializado pela TA Instruments, operando na faixa de temperatura de 50 °C até 850 °C a uma taxa de 20 °C/min em atmosfera de nitrogênio N₂, com fluxo de 90 ml/min.

3.4 Resultados Preliminares

Nesta seção apresentarei os resultados de DRX por nós obtidos na etapa de definição do protocolo, desde a escolha do meio utilizado até a proporção molar dos constituintes. Foram realizadas também análises morfológicas via MEV e levantadas as curvas de magnetização por VSM. Ambos os resultados estão no apêndice desta dissertação como material suplementar.

A figura 3.6 revela os perfis de difração de raios - X para as amostras recém feitas. As identificações das fases cristalinas foram obtidas via *software* X'Pert HighScore Plus, da PANalytical. Foram identificados picos majoritariamente da fase fcc - taenita e óxidos metálicos (e.g.: hematita e magnetita) como fases secundárias. Na amostra TT05, além de taenita, identificou-se Ni metálico e magnetita Fe₃O₄.

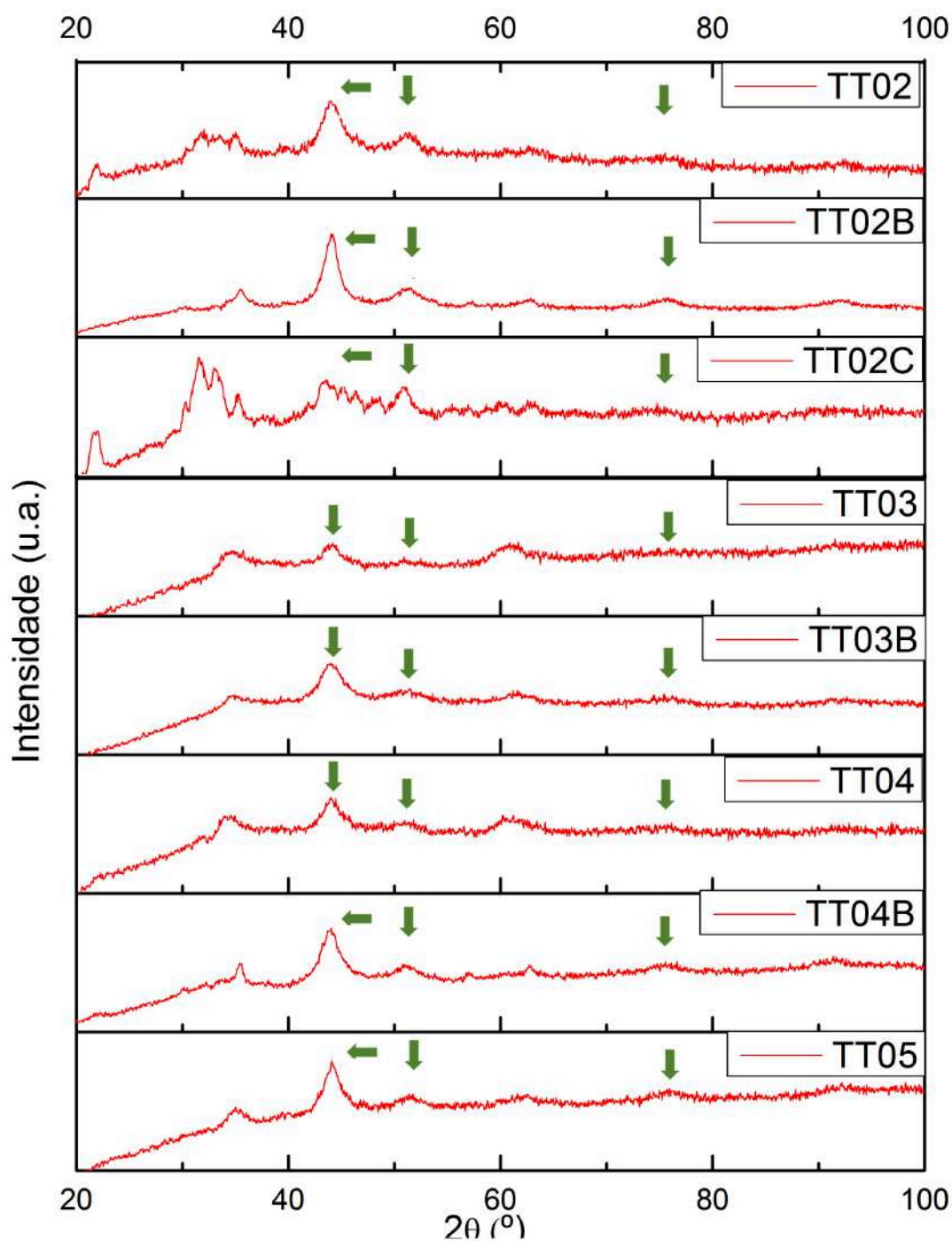


Figura 3.6: Perfis de difração de raios - X para as amostras recém feitas. Nas amostras TT02, TT02B, TT02C e TT05 foi utilizada água como solvente. TT03 e TT03B utilizou-se glicerol como solvente, alterando a ordem da adição do redutor. TT04 e TT04B utilizou-se etilenoglicol como solvente, também diferenciando ambas pela ordem de adição do redutor no meio. Os picos referente a fase fcc - taenita estão marcados com a seta verde.

O protocolo de síntese não estava bem acertado ainda, evidenciado pela diferença nas intensidades dos picos na figura 3.6, seus alargamentos e, o mais importante, na presença de impurezas que não a liga na fase fcc. O uso do meio poliol foi baseado na viscosidade do mesmo, de forma que tornaria o processo de precipitação mais lento. Como a fase ordenada tetrataenita tem energia magnética maior, daria tempo de a mesma aparecer logo no processo de precipitação catastrófica. Contudo, os testes não foram promissores. As amostras apresentaram óxidos logo na precipitação (uma vez que os polióis absorvem água e os cloretos de Fe e Ni apresentam água de cristalização) e a solubilidade no meio era baixa. Realizou-se também testes de solubilidade com cloreto de ferro anidro (FeCl_2) o qual notamos uma solubilidade muito alta e sem risco de oxidação.

Como os cloretos de ferro e de níquel foram guardados em dessecador, através de análise de DRX, notamos que parte do cloreto de ferro tetra hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) modificou-se para di hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ao pesarmos o mesmo para a síntese nos equivocamos e, conseqüentemente (devido a diferente estequiometria) adicionamos mais Fe do que o necessário. Tal análise corrobora com os dados de AAS (relatados na tabela 4.4). Todas as sínteses apresentaram excesso de massa.

Infelizmente, a análise de DRX o qual foi descoberto a dupla estequiometria para o cloreto de ferro foi realizada pré-paralisação devido a pandemia mundial de Sars-CoV-2, nos impedindo de refazer as sínteses e os processos térmicos baseados na nitretação e na nitretação seguida de hidrogenação.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo iremos apresentar os resultados obtidos para as amostras FeNiaq01, FeNiaq02 e FeNiaq03 as quais apresentaram apenas a fase única fcc-taenita, sem a presença de óxidos. Os resultados estarão exibidos da seguinte forma: na seção 4.1 estarão as amostras recém feitas; seção 4.2 as amostras após tratamento térmico de longa duração (por 2, 3 e 4 meses); na seção 4.3.1 as amostras que passaram pelo protocolo de hidrogenação; seção 4.4 os resultado do protocolo da nitretação seguida de hidrogenação.

4.1 Amostras recém feitas

4.1.1 Difractometria de raios - X - DRX

Conduzimos a preparação das amostras de acordo com os protocolos expressos na tabela 4.1 para as amostras FeNiaq01, FeNiaq02 e FeNiaq03, respectivamente.

Amostra	NiCl ₂ .6H ₂ O	FeCl ₂ .4H ₂ O	Solução A (H ₂ O + sais de Fe ²⁺ e Ni ²⁺)	Solução B (Volume de hidrazina e NaOH)	Temperatura solução B
FeNiaq01	243.75 mg 1.025 mmol	204 mg 1.025 mmol	4 ml a 83 °C	2 ml e 2 ml	70 °C
FeNiaq02	974 mg 4.1 mmol	816 mg 4.1 mmol	16 ml a 83 °C	8 ml e 8 ml	70 °C
FeNiaq03	974 mg 4.1 mmol	816 mg 4.1 mmol	8 ml a 83 °C	4 ml e 6 ml	40 °C

Tabela 4.1: Especificações dos protocolos de síntese para as três amostras FeNiaq01, FeNiaq02 e FeNiaq03.

Definimos o protocolo para a amostra FeNiaq01. Para a amostra FeNiaq02 escalamos o mesmo mantendo as proporções de sais e redutores, bem como a temperatura da precipitação. Para a amostra FeNiaq03 alteramos a temperatura da solução B, pois durante o processo de aquecimento a hidrazina evaporava nos deixando com imprecisão na quantidade efetiva de N₂H₄ na solução. Como estávamos utilizando a hidrazina com o prazo de validade extrapolado, a proporção de N₂H₄ dissolvido em água não era mais o informado

pelo fabricante, apesar da mesma ter sido acondicionada em freezer em temperatura inferior a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, visto que esta temperatura diminui a evaporação do N_2H_4 estendendo o tempo de validade da mesma. Para evitar que mais hidrazina evaporasse, decidimos não aquecê-la até a temperatura anteriormente escolhida ($70\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Estes são resultados preliminares e, apesar da diferença entre os protocolos, conseguimos mostrar a reprodutibilidade para dois protocolos com pequenas diferenças entre eles. Apesar disso, temos ciência que os tratamentos térmicos e os protocolos de hidrogenação e nitretação seguida da hidrogenação deveriam ter sido realizados com a mesma amostra.

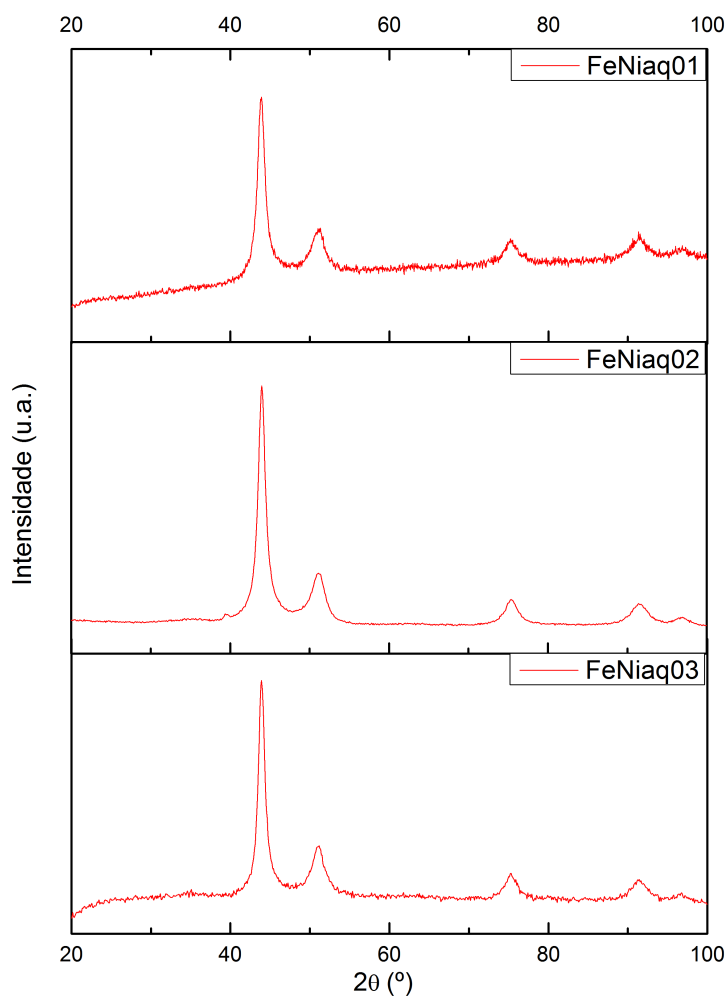


Figura 4.1: Perfis DRX das ligas FeNi recém feitas. Todas as amostras foram identificadas com a fase fcc - taenita. Nenhuma fase óxido foi identificada.

Na figura 4.1 mostramos os perfis de difração de raios - X das amostras recém feitas¹. Todas as amostras foram identificadas com a fase fcc - taenita sem a presença de óxidos (PDF 47-1417; embora a taenita apresente uma faixa de estequiometria extensa, serão apresentados resultados de análise química mais adiante que corroboram para a

¹O pequeno pico ao lado do pico principal ($\approx 39^{\circ}$) na amostra FeNiaq02 não foi possível de identificar com clareza.

estequiometria próxima de 50-50).

A figura 4.2 mostra o refinamento Rietveld da amostra FeNiaq03. A curva em vermelho (círculos vazios) indica os dados observados, ou seja, obtidos pelo difratômetro. A curva na cor preta representa o ajuste do refinamento (as intensidades calculadas). Na parte inferior do gráfico, representada em forma de barras vermelhas, temos as posições de Bragg. Também na parte inferior, em azul, está indicado a diferença entre as intensidades observadas e calculadas, o qual representa um indicador prévio da qualidade do ajuste. As informações quantitativas, do refinamento e da cristalinidade do sistema, relativas aos dados cristalográficos e os parâmetros de concordância (R_p , R_{wp} , R_{exp} e χ^2)^{2 3} estão listados na tabela 4.2.

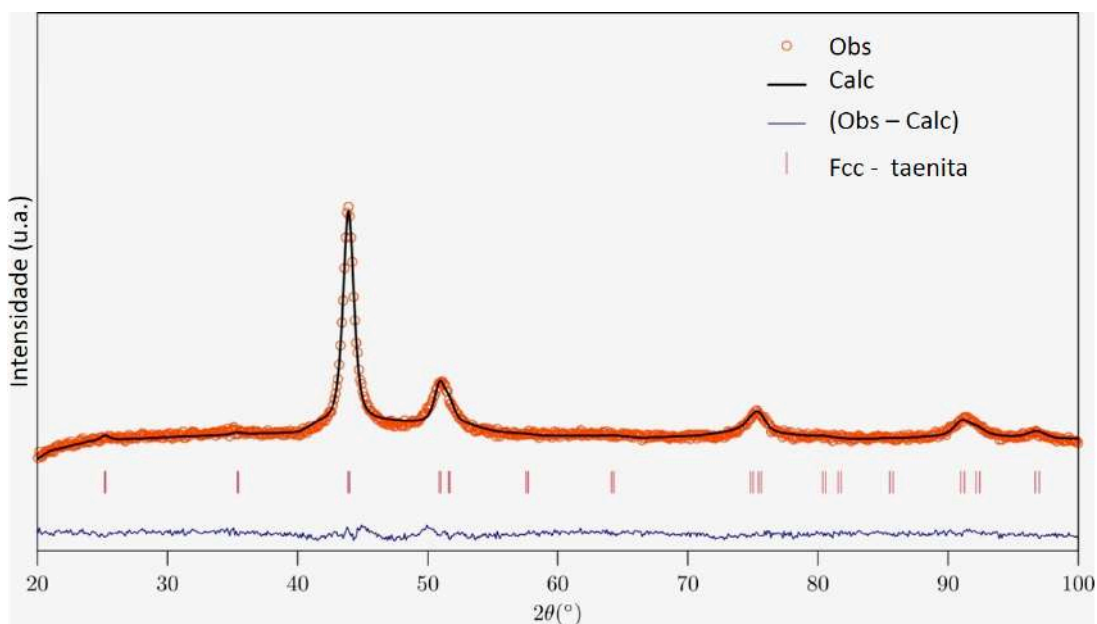


Figura 4.2: Refinamento Rietveld da liga FeNiaq03.

²O parâmetro OCC refere-se ao fator de ocupação de cada sítio e os parâmetros R_p , R_{wp} e R_{exp} são parâmetros estatísticos de concordância.

³ R_{wp} significa no inglês *weighted profile R-factor* que pode ser trazido como perfil ponderado, sendo este um termo dimensionado pelas intensidades entre o dado experimental e os dados de ajuste. Já o R_{exp} é o “melhor valor esperado para R_{wp} ”.

Fórmula Empírica	Fe ₅₀ Ni ₅₀			
Fase Cristalina	Cúbica de face centrada			
Grupo Espacial	p4/mmm			
a (Å)	2.536839			
b (Å)	2.536839			
c (Å)	3.539426			
V (Å ³)	22.778160			
Átomos	x	y	z	OCC
Ni (1a)	0.0	0.0	0.0	1.0
Fe (1a)	0.0	0.0	0.0	1.0
Ni (1d)	0.5	0.5	0.5	1.0
Fe (1d)	0.5	0.5	0.5	1.0
R_p (%)	32.9			
R_{wp} (%)	13.7			
R_{exp} (%)	8.54			
χ²	2.58			

Tabela 4.2: Dados cristalográficos obtidos a partir do refinamento Rietveld da liga Fe-Niaq03.

Para as amostras chamadas de FeNiaq0x (x = 1, 2 ou 3), os perfis de DRX são muito similares. Os picos difratados foram identificados na mesma posição angular (com uma variação de 0.05 ° entre eles). Não podemos afirmar com precisão se trata-se de uma diferença entre as amostras, pois o passo utilizado (0.1 °) é superior a essa diferença. Não foram observados os picos referentes as fases Fe e/ou Ni metálico, indicando que não temos estes materiais segregados nas amostras.

Foi realizado o cálculo de tamanho médio de cristalito (via fórmula de Scherrer) bem como o cálculo de microdeformação. Para esses cálculos, realizamos via Scherrer plot e Williamson-Hall plot, seguindo o método descrito por Norton, M Grant e Suryanarayana, C [79]. A fim de poder comparar diretamente os resultados obtidos por cada um dos métodos utilizamos curvas puramente gaussianas para o cálculo. Na tabela 4.3 apresentamos os resultados de cada método.

Amostra	Scherrer eq.	Scherrer plot	Williamson-Hall plot	
	Cristalito (nm)	Cristalito (nm)	Cristalito (nm)	Microdeformação (%)
FeNiAq01	9	9	11	8
FeNiAq02	8	8	9	9
FeNiAq03	9	8	6	4

Tabela 4.3: Resultados dos cálculos de tamanho de cristalito e microdeformação obtidos via método Scherrer e Williamson-Hall plot para as amostras FeNiaq01, FeNiaq02 e FeNiaq03.

Pelo método de Scherrer, toda a contribuição de microdeformação é desprezada de forma que toda a contribuição para a largura a meia altura é causada pelo tamanho de cristalito. O método de Williamson-Hall não desconsidera os valores de microdeformação tornando este um método mais confiável e cujos valores refletem mais o comportamento da amostra.

A largura do pico a meia altura, tanto para a contribuição do tamanho do cristalito quanto da microdeformação, aumenta com o aumento da varredura angular (2θ). Assim, quanto menor o ângulo maior é a distinção entre as contribuições e mais preciso será o resultado. O valor da FWHM para o pico principal para a amostra FeNiaq01 foi de $0,97^\circ$, $1,00^\circ$ para FeNiaq02 e $1,03^\circ$ para a FeNiaq03, o que explica a diferença de tamanho de cristalito entre elas.

Para determinar a estequiometria de cada liga precipitada, realizamos análises de espectroscopia de raios X por energia dispersiva - EDS e espectroscopia de absorção atômica - AAS. Utilizamos toda a fração da amostra FeNiaq01 para o tratamento em tubo selado, impossibilitando de realizar medidas de AAS.

Utilizamos o mesmo *stub* para realizar as imagens de microscopia eletrônica de varredura e a análise química por EDS. Por serem técnicas distintas, cada uma exige uma preparação diferente. Para a microscopia eletrônica, necessitamos que o pó esteja bem disperso na superfície do *stub*, ao passo que para as medidas de EDS é necessário uma maior quantidade de material para que a interação dos elétrons com o material ocorra. Para a análise de AAS, diferentes concentrações da amostra são dissolvidas em ácido. Ela é então consumida pela chama e, através do espectro obtido, é aferido a concentração atômica dos elementos. Pelo fato de utilizarmos o mesmo *stub* para a microscopia eletrônica e para a realização do EDS, os dados de EDS se tornam menos precisos, de modo que, para nosso caso, os dados obtidos por AAS são mais confiáveis.

Nas figuras 4.3, 4.4 e 4.5 estão exibidas as análises de EDS para as amostras FeNiaq01, FeNiaq02 e FeNiaq03, respectivamente. O pico em aproximadamente 1.7 KeV representa o silício utilizado como substrato. O ouro identificado é devido ao recobrimento feito no *stub*.

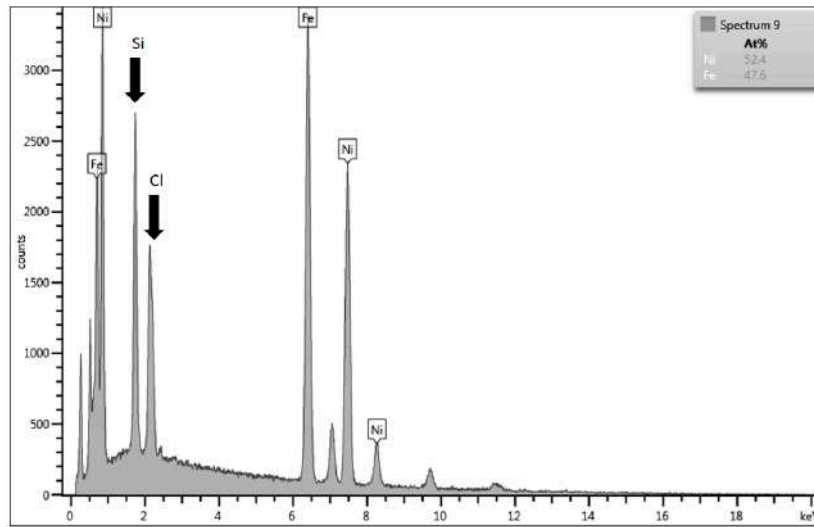
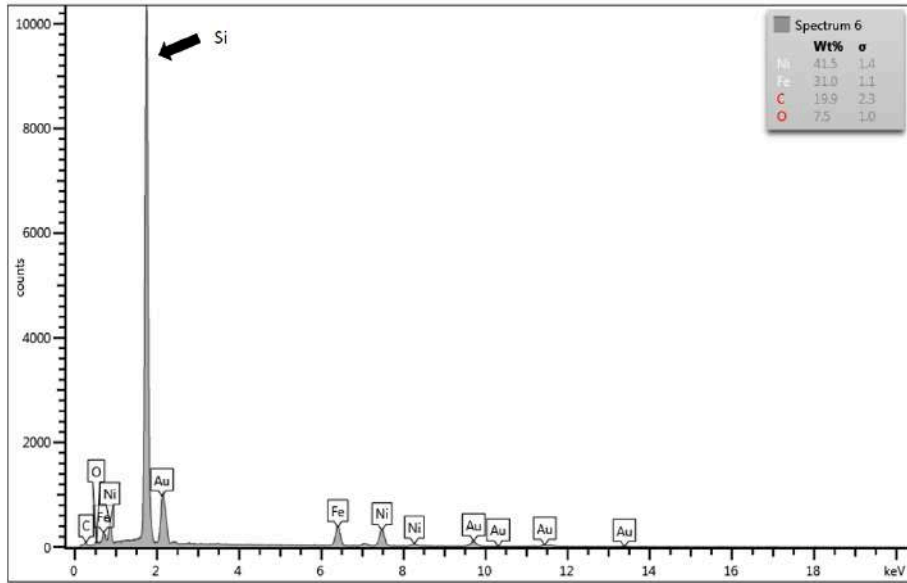
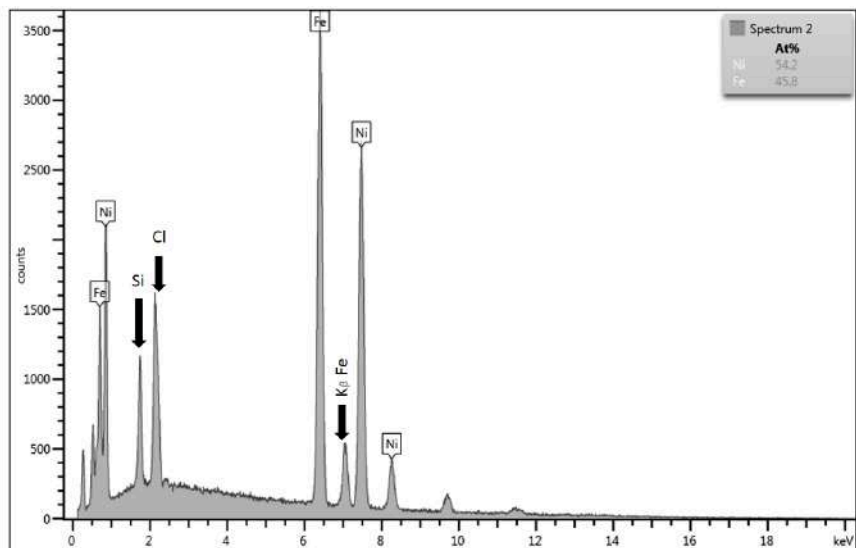


Figura 4.3: Espectro EDS da amostra FeNiaq01

Na imagem 4.3 está representado o espectro obtido por EDS para amostra FeNiaq01. Em média, esta amostra apresenta composição $\text{Fe}_{47.6}\text{Ni}_{52.4}$.



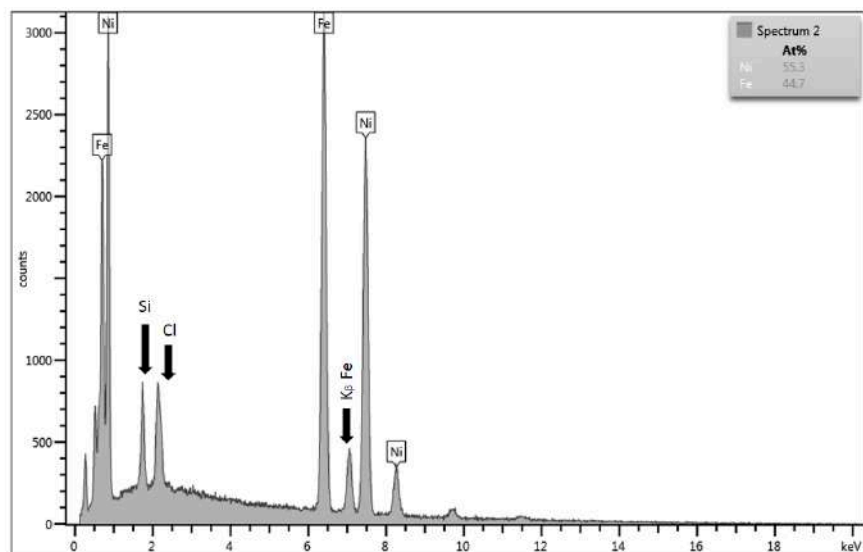
(a) FeNiaq02 - Espectro 1



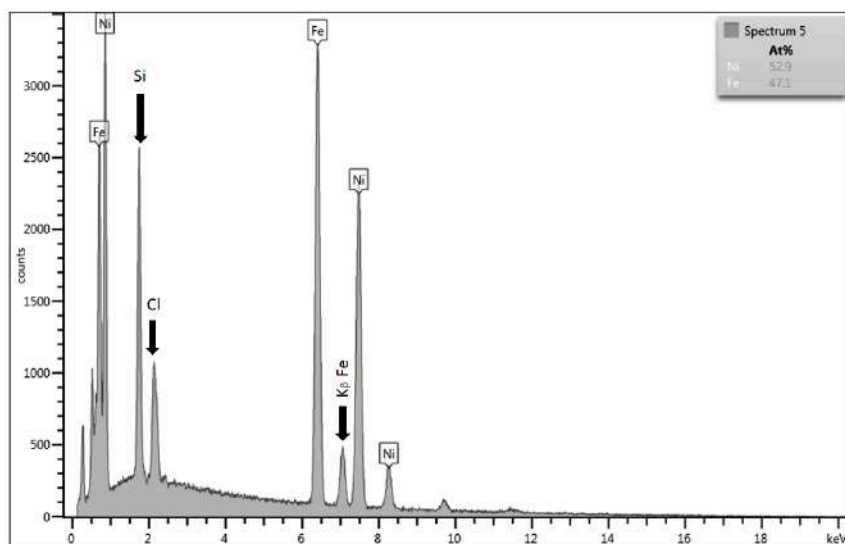
(b) FeNiaq02 - Espectro 2

Figura 4.4: Espectro EDS da amostra FeNiaq02. (a) e (b) representam duas regiões distintas da amostra.

Na imagem 4.4 está representado o espectro obtido por EDS para amostra FeNiaq02. Na imagem 4.4(a) os valores mostrados estão em quantidade mássica. Convertendo-os para valores atômicos, obtemos 44 at. % de Fe e 56 at. % de Ni. Em média, esta amostra apresenta composição $\text{Fe}_{44.9}\text{Ni}_{55.1}$.



(a) FeNiaq03 - Espectro 1



(b) FeNiaq03 - Espectro 2

Figura 4.5: Espectro EDS da amostra FeNiaq03. (a) e (b) representam duas regiões distintas da amostra.

Na imagem 4.5 está representado o espectro obtido por EDS para amostra FeNiaq03. Também realizou-se a deposição da amostra sobre silício seguido de recobrimento com ouro. Em média, esta amostra obteve estequiometria $\text{Fe}_{45.5}\text{Ni}_{54.1}$.

Estão apresentados na tabela 4.4 os dados das amostras FeNiaq01, FeNiaq02 e FeNiaq03 obtidos via EDS e AAS.

Amostra	EDS		AAS	
	Fe	Ni	Fe	Ni
FeNiaq01	47.6	52.4	-	-
FeNiaq02	44.9	55.1	55.2	44.8
FeNiaq03	44.5	54.1	54.5	45.5

Tabela 4.4: Análise química para as amostras FeNiaq01, FeNiaq02 e FeNiaq03 realizadas via EDS e AAS.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Para todas as amostras realizamos as análises de diâmetro médio de partícula através do *software* PocketImAT⁴ e seus respectivos histogramas de diâmetro médio foram ajustados com uma curva gaussiana utilizando o *software* OriginPro 8.5. Toda a amostra FeNiaq01 foi utilizada para a realização do tratamento em tubo selado, sendo assim, não realizamos as micrografias da mesma. Iniciamos então com a amostra FeNiaq02.

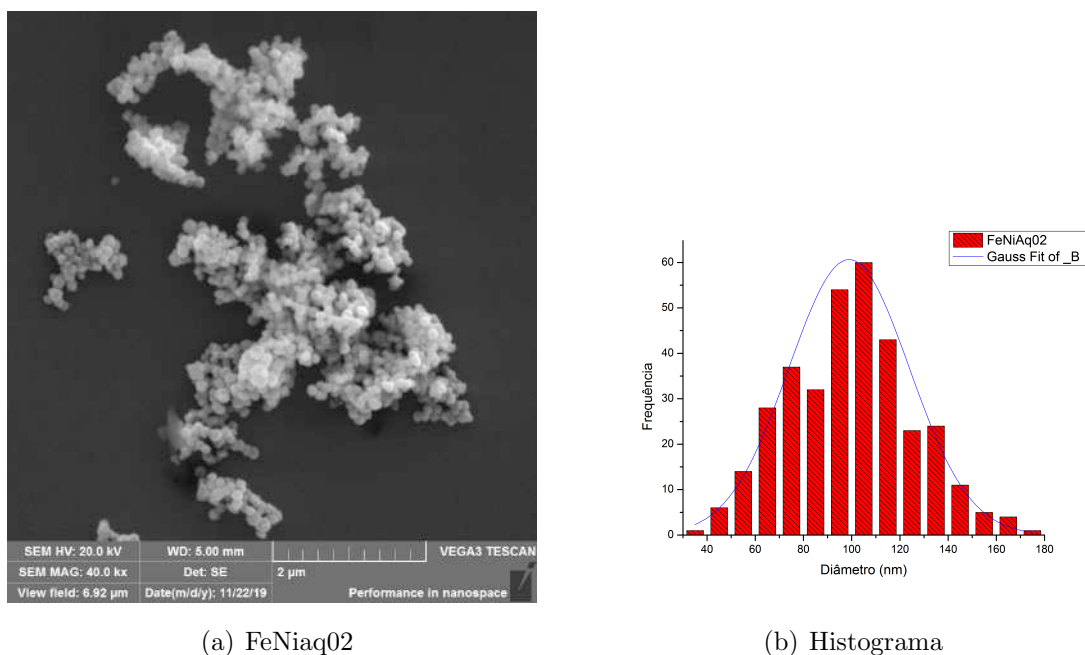


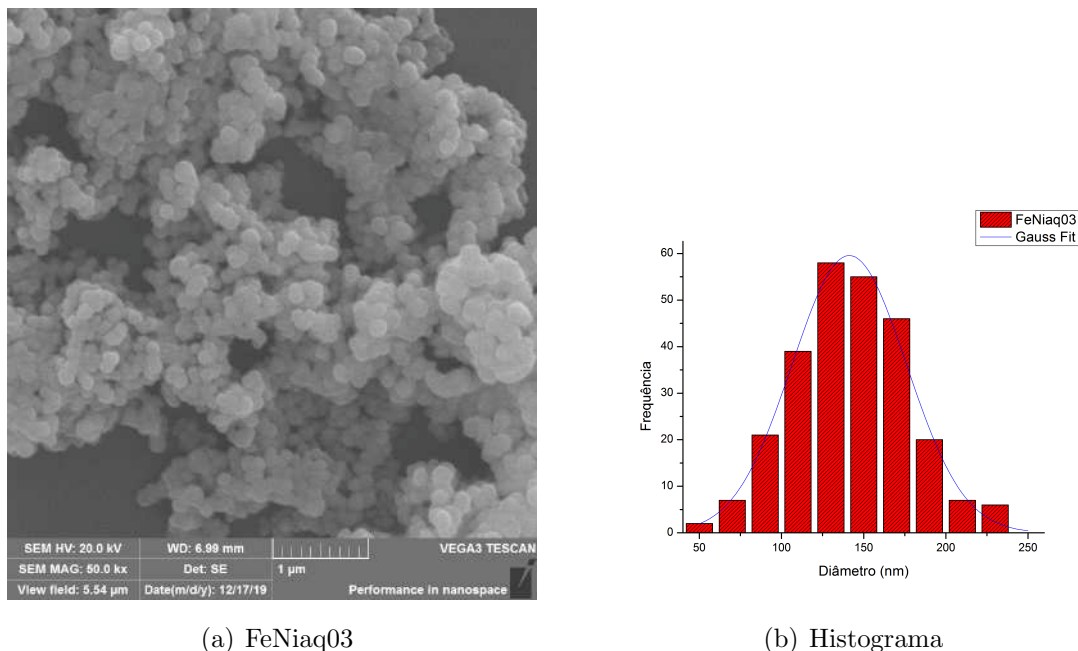
Figura 4.6: Imagem MEV da amostra FeNiaq02 e seu histograma de tamanho de partícula, ajustado por uma curva Gaussiana.

Na figura 4.6(a) apresenta-se uma micrografia obtida via microscópio eletrônico de varredura (MEV) para a amostra FeNiAq02 recém preparada. Nela podemos observar que a amostra é formada por partículas praticamente esféricas, individualizadas e policristalinas com alto grau de agregação.

A partir da figura 4.6(a) estabelecemos um histograma com a distribuição dos diâmetros

⁴Disponível para download gratuito em <https://wordpress.matbra.com/code/pocket-imat/> (Acesso em: 08/06/2020).

das partículas usando uma amostragem de 260 partículas, aproximadamente, e através do ajuste com uma curva gaussiana (método utilizado para todos os histogramas) obtivemos partículas com uma distribuição de diâmetros variando de 30 nm até 180 nm e um diâmetro médio de 98 ± 25 nm.



(a) FeNiaq03

(b) Histograma

Figura 4.7: Imagem MEV da amostra FeNiaq03 e seu histograma de tamanho médio de partícula, ajustado por uma curva Gaussiana

Na figura 4.7(a) exibimos a micrografia MEV da amostra recém preparada FeNiaq03. Nela observamos morfologia semelhante da FeNiaq02, confirmando a reprodutibilidade do método escolhido. A partir da figura 4.7(a), com uma amostragem de 300 partículas, aproximadamente, obtivemos uma distribuição de diâmetros variando de 40 nm até 180 nm e um diâmetro médio de 140 ± 30 nm.

A diferença entre os valores de diâmetro médio obtidos para as amostras FeNiaq02 e FeNiaq03 podem ser atribuídos aos seguintes fatores:

- A diferença de pH das sínteses:
 - Para a amostra FeNiaq02 tínhamos que 24 % da solução era de NaOH;
 - Para a amostra FeNiaq03, 33 % da solução era composta de NaOH.
- A temperatura da solução B ser menor para a síntese da amostra FeNiaq03.

Sabemos que a temperatura maior favorece a precipitação de partículas menores. Como a temperatura na síntese da amostra FeNiaq03 foi menor, desacelerou-se a cinética de precipitação afetando o tamanho de partícula.

Em todas as amostras foi observada a tendência das partículas permanecerem unidas. Tal caráter foi atribuído ao ferromagnetismo das mesmas, o que era esperado.

4.1.3 Magnetometria de Amostra Vibrante - VSM

Curvas $M \times H$ (obtidas por VSM) das amostras FeNiaq0x ($x = 1, 2$ ou 3) são mostradas na figura 4.8. A magnetização de saturação foi estimada com a Lei de Aproximação da Magnetização de Saturação (“Law of Approach”) [11]. Os valores de magnetização de saturação (M_s , emu/g) e magnetização remanente (M_r ; em emu/g) bem como a coercividade (H_c ; em Oe) são mostrados na tabela 4.5.

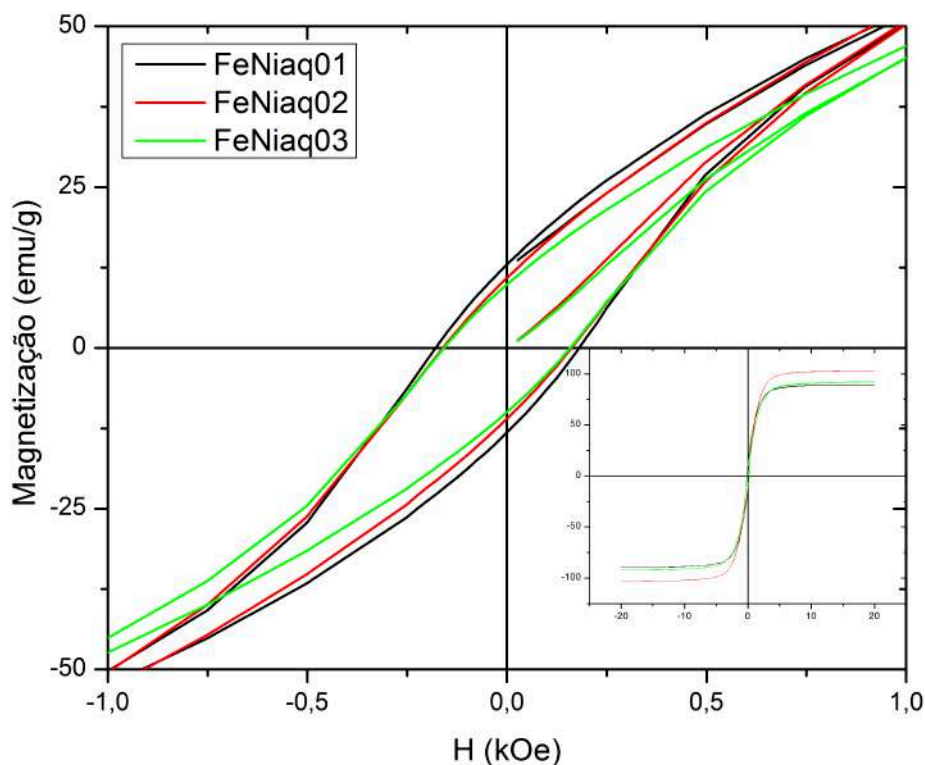


Figura 4.8: Curvas VSM das amostras FeNiaq01 (preto), FeNiaq02 (vermelho) e FeNiaq03 (verde) como preparadas. A magnetização de saturação foi estimada com a Lei de Aproximação da Magnetização de Saturação (“Law of Approach”) [11].

Amostra	Ms (emu/g)	Hc (Oe)	Mr (emu/g)	Estequiometria	
				EDS	A.A.S
FeNiaq01	90.3	181	13	Fe _{47.6} Ni _{52.4}	-
FeNiaq02	104.4	161	11	Fe _{44.9} Ni _{55.1}	Fe _{55.2} Ni _{44.8}
FeNiaq03	93	158	9.1	Fe _{44.5} Ni _{54.1}	Fe _{54.5} Ni _{45.5}

Tabela 4.5: Resultados das análises das curvas M vs. H (via VSM) para as amostras recém feitas das ligas Fe-Ni, obtidas pelo método de precipitação química. A estequiometria da amostra FeNiaq01 foi obtida via EDS enquanto da FeNiaq02 e FeNiaq03 foi obtida também por AAS.

Todas as medias M x H foram realizadas no mesmo dia, porém não foi realizada a calibração de posição entre cada medida, apenas uma calibração inicial o que explica parte da discrepância entre os valores ⁵.

Assim concluímos a apresentação das amostras recém feitas. Com estes resultados passamos para a etapa do tratamento térmico por período de 2, 3 e 4 meses.

4.2 Amostras após tratamento térmico

Nesta seção irei apresentar os resultados obtidos após os tratamento térmico. Na seção 4.2.1 estarão os resultados baseados no tratamento térmico de longa duração em tubo selado. Na seção 4.3.1 apresentarei os resultados que obtivemos via hidrogenação da amostra precursora em forno tubular sob fluxo de gás hidrogênio. Na seção 4.4 estarão os resultados que obtivemos via nitretação das amostras, utilizando como agente nitretante a ureia. Ao início de cada um deles informarei a amostra precursora e, no final do capítulo um fluxograma recapitulando os resultados obtidos de cada etapa.

4.2.1 Tratamento de Longa Duração

Estes tratamentos foram baseados nos resultados descritos por Lima e Ramon [7, 29]. Diferente destes, decidimos realizar o tratamento de baixa temperatura (310 ± 2 °C) por longo tempo (2, 3 e 4 meses; detalhes experimentais na seção 3.2). Resultados apresentados por Lima para amostras em tubo selado por curto tempo (2 horas) foram promissores, o que nos motivou a estender os tratamentos para períodos maiores. Utilizamos as amostras FeNiaq01 e FeNiaq02 (dois tubos da primeira e um da segunda) selados com atmosfera de argônio (Ar). Retiramos as amostras do forno após o período de 2, 3 e 4 meses.

⁵Como o pó fica compactado numa região muito pequena dentro do capilar, qualquer diferença em milímetros já pode ser o suficiente para reduzir a intensidade do sinal, uma vez que o campo magnético num dipolo é proporcional a $\frac{1}{r^3}$, quando medido longe do dipolo.

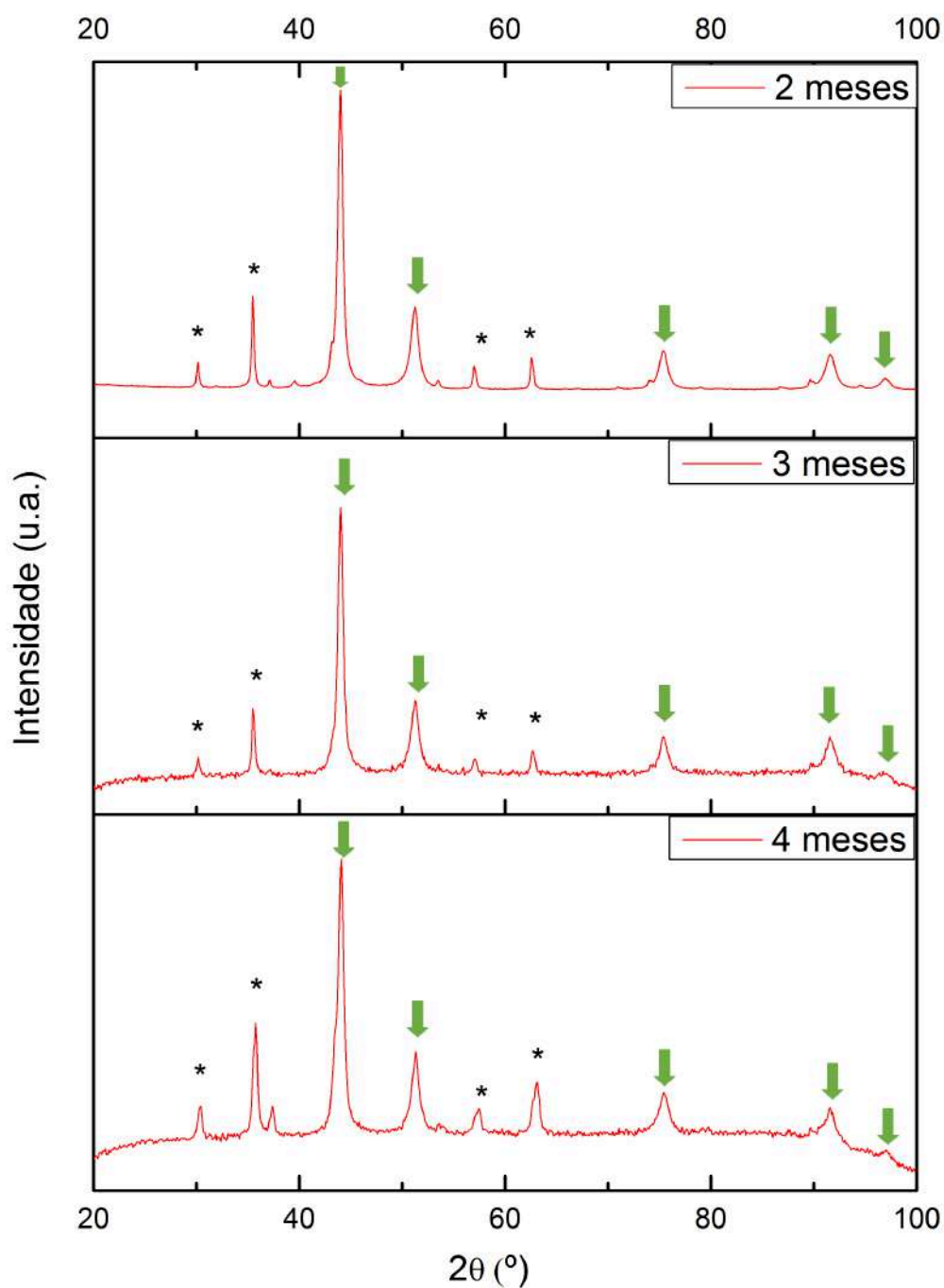


Figura 4.9: Perfil de raios - X das amostras tratadas termicamente por 2, 3 e 4 meses. Identificada a fase fcc - taenita (marcada com a seta verde) consorciada com $\text{Fe}_{2,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_4$ (picos marcados com “*”).

Como pode ser visto na figura 4.9, o tratamento com tubo selado evidenciou a fase com óxido (picos marcados com “*”). Como todas as amostras apresentaram excesso de massa, supomos que este óxido já estava presente na amostra no processo de síntese⁶.

⁶Assumindo que a contribuição deste óxido para o DRX é difusa.

O óxido das amostras tratadas termicamente vem de “contaminações”, possivelmente de moléculas de água ocluídas na nanoestrutura e que não foram totalmente retiradas pelas sucessivas lavagens com etanol seguidas pela secagem á vácuo. Estas águas residuais irão oxidar preferencialmente a região interfacial onde os potenciais químicos são mais altos. É de se notar que o percentual do óxido $\text{Fe}_{2.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$ nas 3 amostras (cerca de 20 at. % para a amostra após 2 meses de tratamento, 17 at. % para 3 meses e 24 at. % para 4 meses) é compatível com a fração da região interfacial medida no mesmo sistema na referência [7].

No perfil da amostra FeNiaq02 após 4 meses de tratamento, identificamos a fase fcc conhecida como taenita e, como fase secundária, magnetita de ferro-níquel ($\text{Fe}_{2.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$). Através das análises disponíveis no software HighScore, identificamos a largura do pico principal (largura cheia a meia altura, do inglês Full Width at Half Maximum - FWHM) da fase fcc de 0.77° . Via refinamento Rietveld, obtivemos os seguintes dados cristalográficos e seus parâmetros de concordância (vide tabela 4.6).

Fórmula Empírica		$\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$				$\text{Fe}_{2.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$					
Fase Cristalina		Cúbica de face centrada				Cúbica de face centrada					
Grupo Espacial		P4/mmm				Fd-3m					
a (Å)		2.516777				8.391065					
b (Å)		2.516777				8.391065					
c (Å)		3.586054				8.391065					
V (Å ³)		22.715				590.815					
Átomos		x	y	z	OCC	Átomos	x	y	z	OCC	
Ni		0.0	0.0	0.0	0.8	Fe		0.125	0.125	0.125	0.9
Fe		0.0	0.0	0.0	1.34	Fe		0.5	0.5	0.5	0.8
Ni		0.5	0.5	0.5	0.86	Ni		0.5	0.5	0.0	0.2
Fe		0.5	0.5	0.5	1.0	O		0.24645	0.24645	0.24645	1.0
Fração atômica		76				24					
R_p (%)		29.4									
R_{wp} (%)		15.5									
R_{exp} (%)		10.6									
χ^2		2.11									

Tabela 4.6: Dados cristalográficos obtidos a partir do refinamento Rietveld da liga FeNiaq02.

Identificamos que 24 at.% da amostra tenha cristalizado na fase magnetita $\text{Fe}_{2.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$ como fase espúria. Após este tratamento térmico durante 2, 3 e 4 meses era esperado que a região interfacial se cristalizasse na fase tetrataenita, que poderia então ser evidenciada por análises térmicas, magnetometria e possivelmente por DRX.

A análise de VSM dos pós tratados termicamente nos mostrou que o tempo de confinamento influencia nas propriedades magnéticas do material, como podemos notar na figura 4.10 (estas curvas foram analisadas pelo mesmo método descrito na seção 4.1.3).

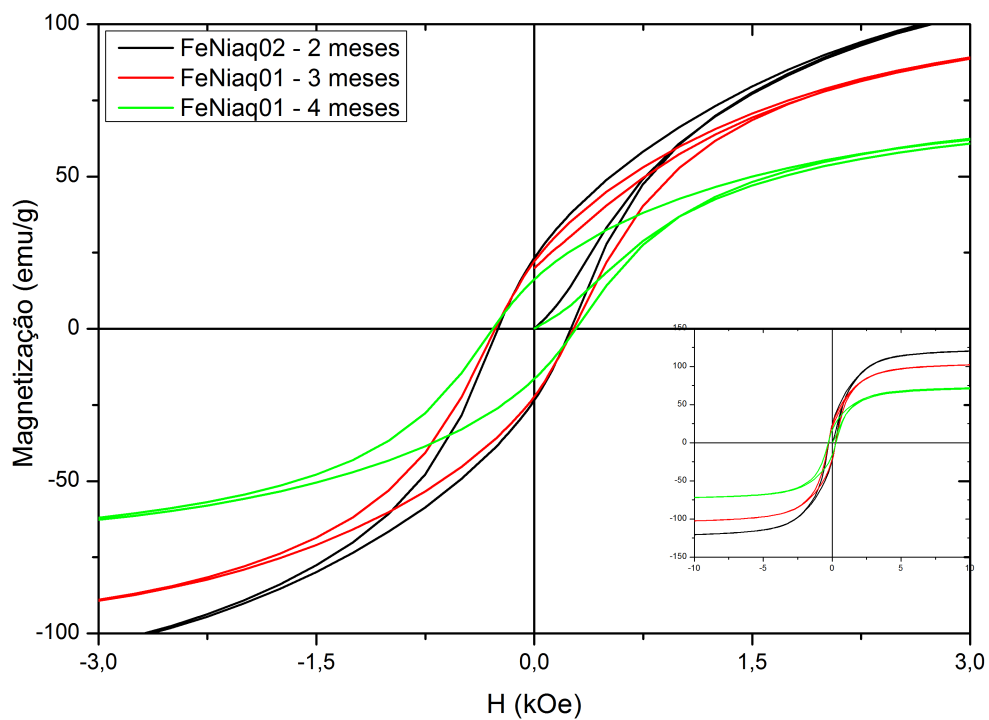


Figura 4.10: VSM das amostras FeNiaq01 e FeNiaq02 após o tratamento térmico.

Na figura 4.11 estão exibidos os valores das magnetizações das amostras antes e depois do tratamento em formato de fluxograma em ordem crescente de meses. Notamos que a coercividade aumentou conforme o tempo de tratamento também aumentava. Notamos também que conforme o tempo de tratamento térmico aumentava os valores de magnetização (de saturação e remanente) diminuía.

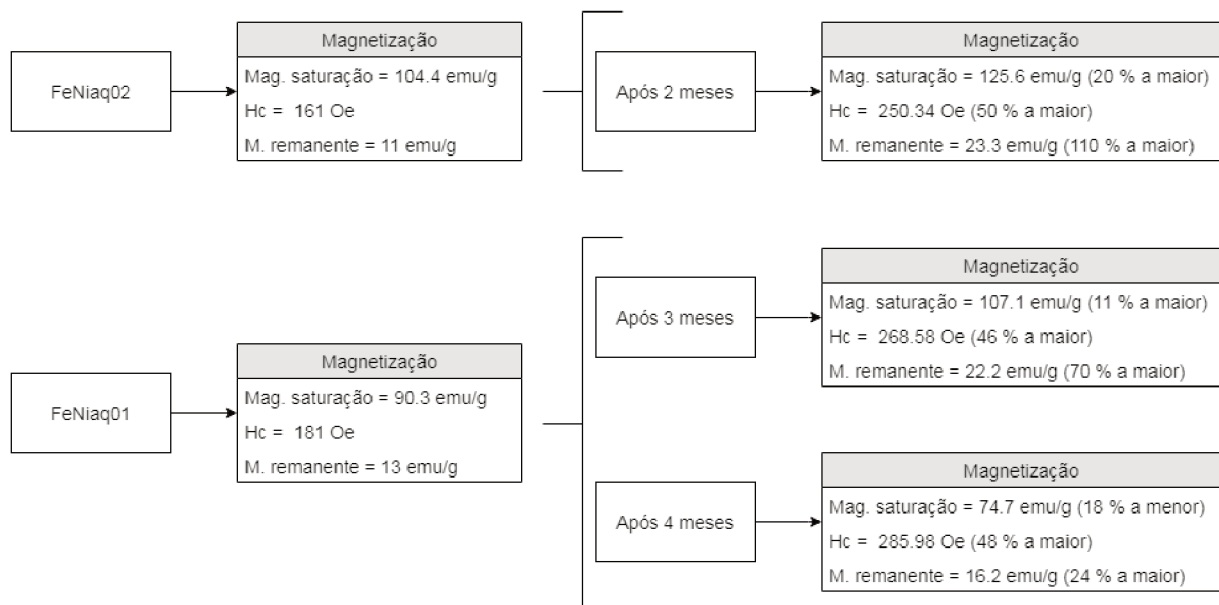


Figura 4.11: Valores da magnetização de saturação, remanência e coercividade das amostras antes e depois do tratamento térmico de longa duração.

Os resultados apresentados na figura 4.11 são esperados -mas não somente- devido ao crescimento de cristalito em virtude do tratamento térmico.

Como estas amostras apresentaram óxidos (cerca de 20 % para 2 meses de tratamento térmico, 17 % e 24 % para 3 e 4 meses, respectivamente) e não conseguimos explicitar a fase tetrataenita, prosseguimos para novos protocolos.

4.3 Protocolos baseados em hidrogenação e nitretação

4.3.1 Tratamento térmico em fluxo de hidrogênio

Estudos indicam que a redução com fluxo de gás hidrogênio em amostras de magnetita de Ni pode levar a cristalização da fase tetragonal promovendo o ordenamento químico entre os átomos de Fe e Ni [7]. Por outro lado, o hidrogênio, ao entrar na rede cristalina, cede seus elétrons para a rede expandindo-a. Está melhor explicado logo abaixo.

Pautado nisso, preparamos nossa amostra intitulada FeNiaq03 e separamos 3 frações de iguais pesos para este tratamento. Colocamos individualmente cada uma delas em navículas de cerâmica e dentro do forno tubular (explicado em detalhes na seção 3.2) sob fluxo de hidrogênio, aquecendo-as por 2 horas em temperaturas de 360 °C, 400 °C e 420 °C, respectivamente. Ao término do tratamento, as amostras eram resfriadas rapidamente para promover a estabilização da rede cristalina a qual foi obtida na determinada temperatura de tratamento promovendo talvez a distorção tetragonal na rede.

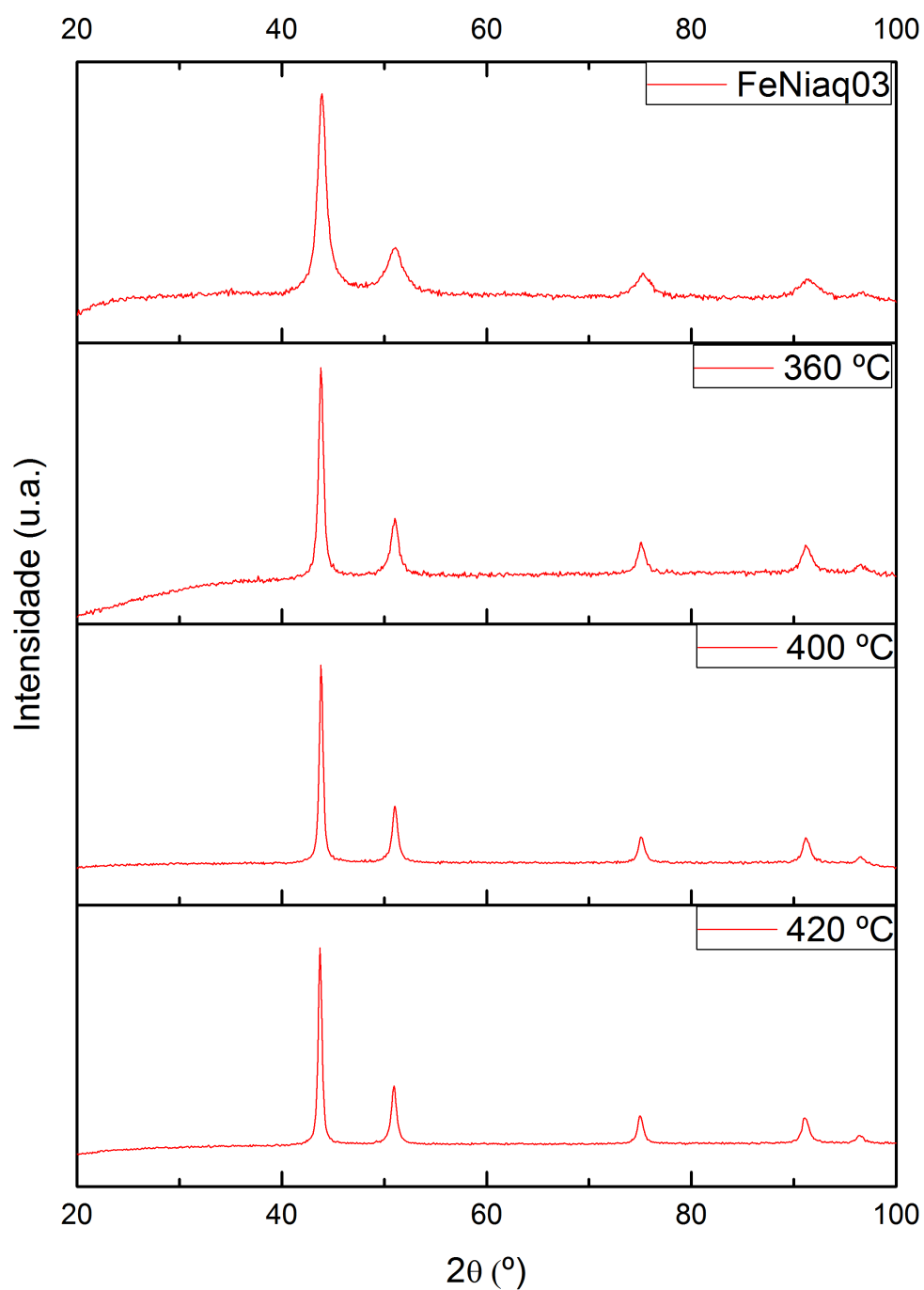


Figura 4.12: Perfis de difração de raios - X para as amostras hidrogenadas (a partir da FeNi₄₀O₃) por 2 horas em diferentes temperaturas.

Nota-se que a hidrogenação, mesmo a uma temperatura mais branda que as demais, já foi capaz de efetuar um estreitamento significativo do pico principal (FWHM de 1.0° para a amostra recém feita (FeNi₄₀O₃) para 0.538° na amostra hidrogenada a 360°C , 0.397° na amostra hidrogenada a 400°C e 0.472° na amostra hidrogenada a 420°C .), sendo possível a identificação unicamente da fase fcc-taenita. Devido as navículas serem cerâmicas e apresentarem grande capacidade térmica, o efeito do *quenching* pode não ter

seu comportamento magnético, não resultando na distorção tetragonal da rede.

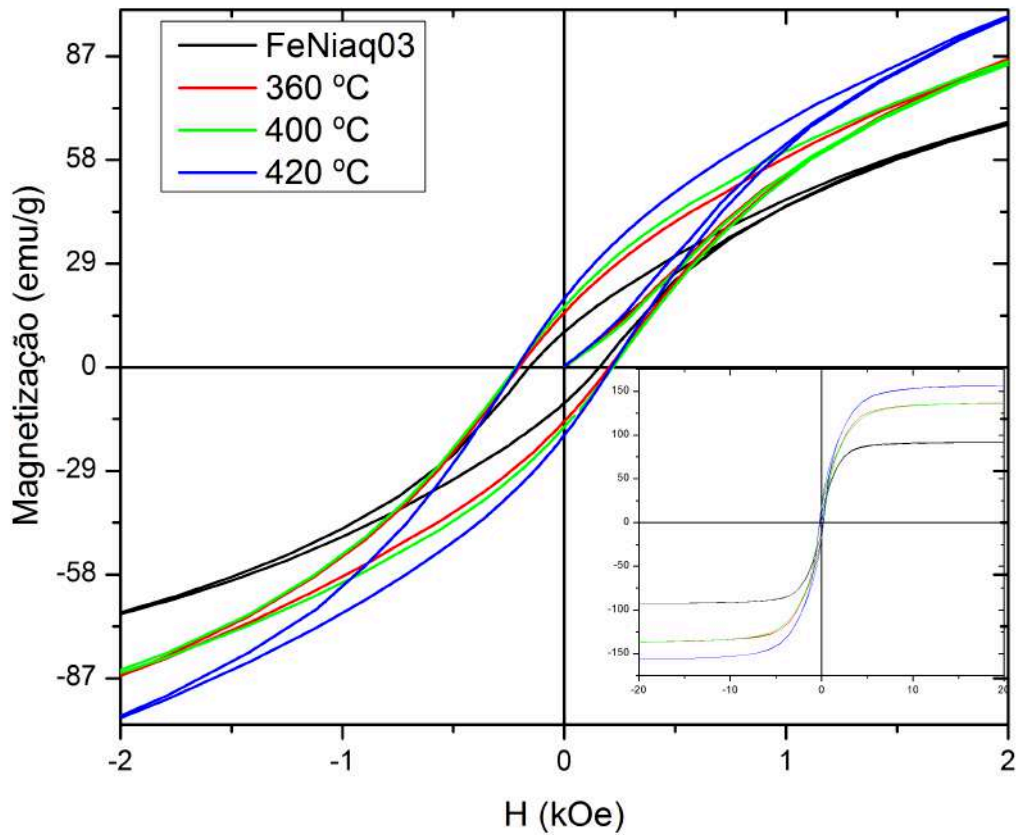


Figura 4.13: Curvas VSM das amostras hidrogenadas a diferentes temperaturas.

Através das curvas de magnetização na figura 4.13, notamos um aumento significativo em seus valores magnéticos e na coercividade para as três temperaturas escolhidas em relação a amostra recém feita. Tal comportamento foi atribuído ao crescimento de cristaltitos promovidos pelo aumento da temperatura e também a possível formação da fase magneticamente ordenada tetrataenita, mesmo que em pequena quantidade. Os dados estão exibidos na tabela 4.7.

Amostra	Ms (emu/g)	Hc (Oe)	Mr (emu/g)
FeNiaq03	92.9	157.6	9.9
FeNiaq03 360 °C	138	203	15.3
FeNiaq03 400 °C	139	217	16.9
FeNiaq03 420 °C	160	213	19.1

Tabela 4.7: Valores de Ms, Hc e Mr para a amostra FeNiaq03 e suas respectivas frações hidrogenadas em diferentes temperaturas (360 °C, 400 °C e 420 °C) por 2 horas.

Uma vez compilados estes resultados, notamos que uma hidrogenação em temperatura mais branda (aproximadamente 250 °C) por um período maior de tempo (aproximadamente 4 horas) para evitar a temperatura de desordem química deveria ter sido feita. Infelizmente, toda a amostra já havia sido consumida para os protocolos subsequentes e a paralisação devido a pandemia de Sars-CoV-2 nos impossibilitou de realizar novas sínteses.

4.4 Nitretação/Denitretação

Goto S., Kura H. e colaboradores [6] notaram que a nitretação parcial da liga FeNi (para suas sínteses foram utilizados uma liga de Ni e Fe comercial) com amônia pode gerar uma pequena distorção na rede cristalina a partir da inserção do nitrogênio na mesma. O nitrogênio entra intersticialmente a rede cristalina fcc produzindo uma distorção tetragonal formando a fase $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$, fase essa apresentando alto grau de ordenamento químico, equivalente a fase L1_0 tetrataenita. Este nitrogênio é retirado via hidrogenação da amostra de forma topotática (o nitrogênio é carregado para fora da rede na forma de NH_3 sem alterar a estrutura da mesma, na etapa conhecida como denitretação).

Pautado nos dados de Goto S. juntamente com os de Peter M. e colaboradores [86,87] sobre a pirólise da ureia, realizamos a nitretação da amostra FeNiaq03 alterando o agente nitretante de amônia para ureia. Realizamos a nitretação com proporção molar liga:ureia de 1:2 em atmosfera saturada de nitrogênio (estanque).

Para esta etapa de nitretação, evacuou-se o ambiente interno do forno com nitrogênio para retirar o ar interno e fechou-se a saída de gás, aprisionando o nitrogênio internamente. Obtivemos o seguinte padrão de difração de raios - X (ver figura 4.14).

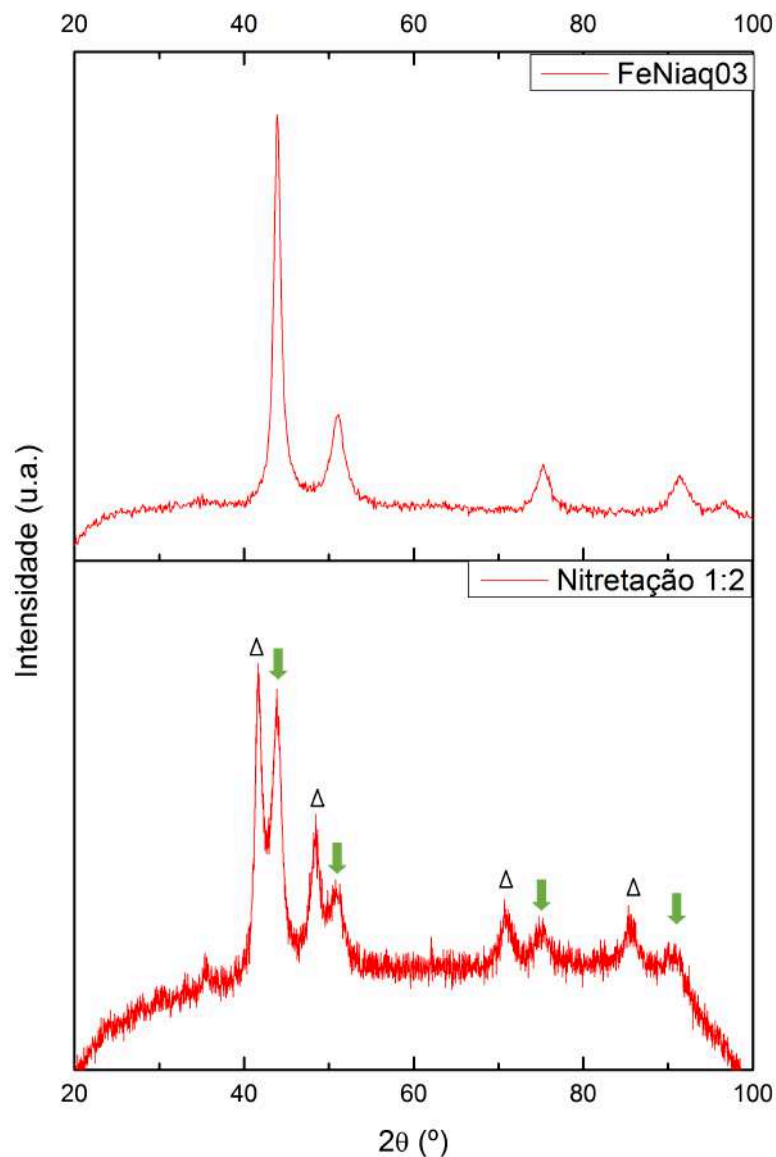


Figura 4.14: Difratograma de raios - X para a amostra FeNi403 nitretada com ureia na proporção molar 1:2 a 300 °C por 2 horas em atmosfera estanque. A fase $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$ está marcada com “ Δ ” ao passo que a fase taenita está identificada com a seta verde.

Através da nitretação com proporção molar liga:ureia de 1:2 em atmosfera estanque conseguimos inserir o nitrogênio na amostra para promover a determinada expansão na rede cristalina. Na figura 4.14 estão marcados os picos referentes a fase $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$ com “ Δ ” e a fase fcc - taenita identificada com as setas verdes. Infelizmente não possível encontrar a ficha cristalográfica para a fase $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$ o que nos impossibilitou de prosseguir com o refinamento Rietveld e a quantificação da fase nitretada, sendo possível apenas a identificação através do banco de dados já disponível via *software*. Contudo, obtivemos que 50.3 % da área do difratograma pertence a fase $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$, enquanto que 49.7 % representa a fase fcc - taenita. É um resultado preliminar que nos informa que a nitretação foi

significativa na inserção do nitrogênio na rede, porém tal nitretação não foi total.

Seguimos com a análise VSM desta amostra, representada na figura 4.15. Na tabela 4.8 comparamos os valores de M_s , H_c e M_r para a amostra recém feita e nitretada com proporção molar liga:ureia 1:2.

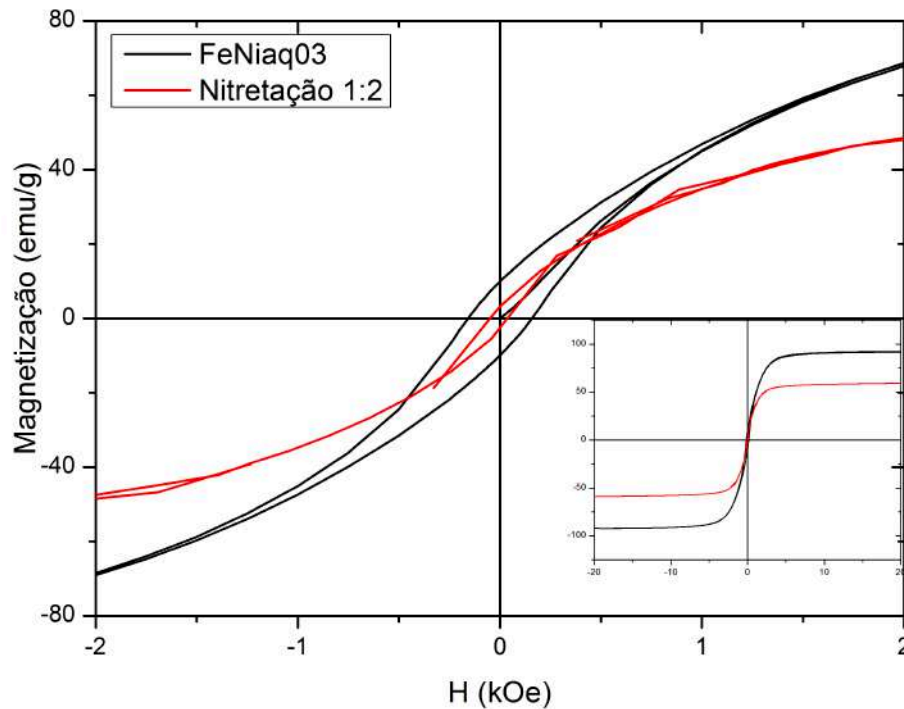


Figura 4.15: Curva VSM da amostra FeNiaq03 nitretada com ureia na proporção molar 1:2 em atmosfera estanque a 300 °C por 2 horas.

Amostra	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)
Recém feita	93	158	9.1
Nitretação 1:2	62	49.5	3.2

Tabela 4.8: Resultado das análises das curvas $M \times H$ para a amostra recém feita e nitretada com proporção molar liga:ureia de 1:2.

Notamos uma diminuição dos valores de magnetização para a amostra após a etapa de nitretação. Ao nitrogênio adentar na rede, ocorre a transferência de elétrons para a banda de valência reduzindo o momento de dipolo magnético do material diminuindo a magnetização, uma vez que esse momento magnético depende da diferença da população na banda do spin up/down (uma banda está parcialmente cheia enquanto a outra está completa). Ao receber elétrons do nitrogênio, estes elétrons se deslocam para a banda parcialmente cheia, diminuindo a diferença entre spin up/down e, logo, diminuindo a magnetização. Os valores de M_s caíram para 62 emu/g, H_c para 49.5 Oe e M_r para

3.2 emu/g. Com isso, passamos para a fase da hidrogenação deste material ao qual identificamos via DRX a fase fcc - taenita (PDF = 47-1417 Fe₅₀Ni₅₀).

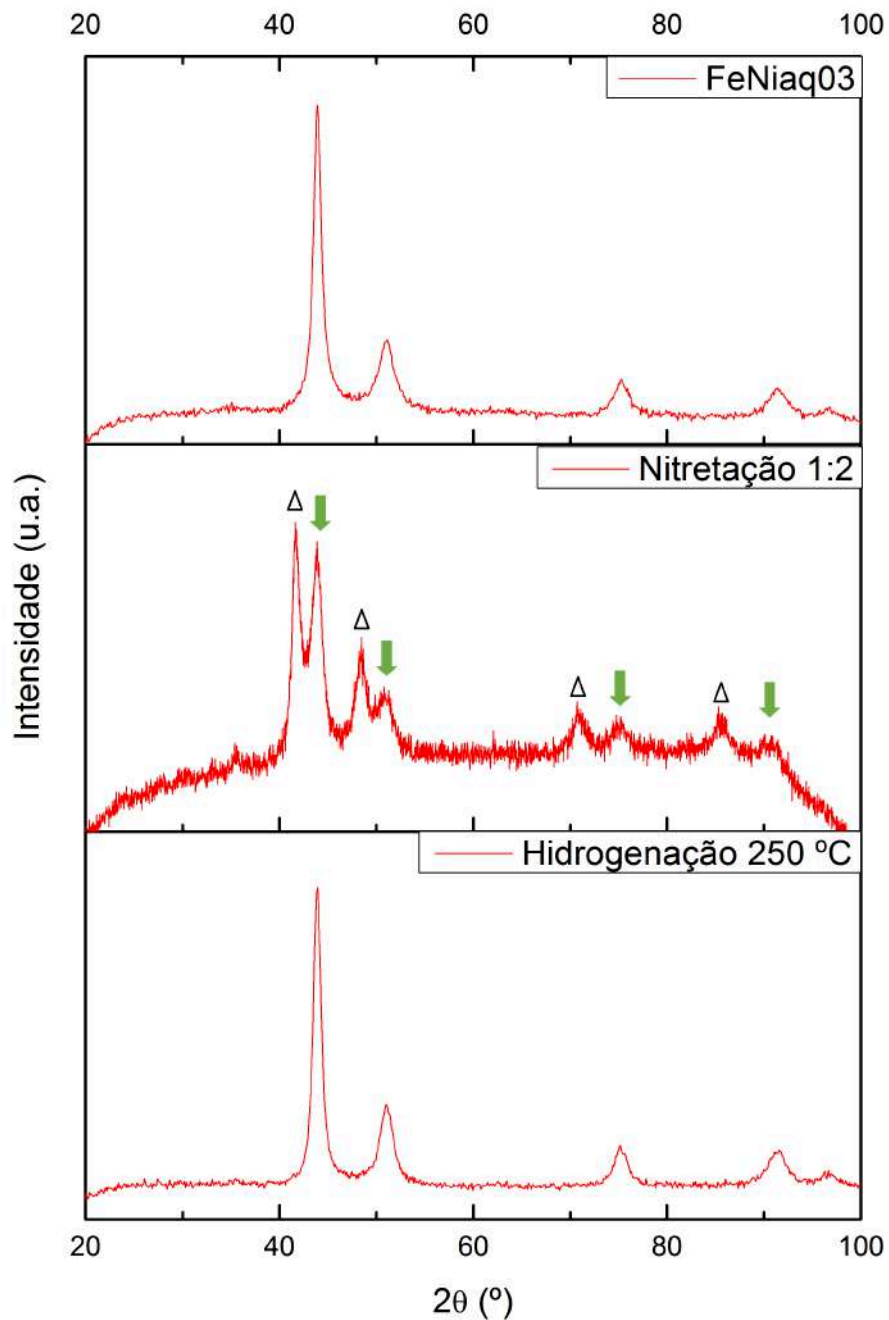


Figura 4.16: Perfil de raios - X para a amostra FeNiaq03 após nitretação com ureia na proporção molar 1:2 e hidrogenação a 250 °C por 2 horas em atmosfera estanque.

Na tabela 4.9 estão exibidos os valores de tamanho de cristalito e microdeformação obtidos via equação de Scherrer, bem como através de Scherrer plot e Williamson-Hall plot para as amostras FeNiaq03 recém feita e após a etapa da nitretação seguida da hidrogenação.

Amostra	Scherrer eq.	Scherrer plot	Williamson-Hall plot	
	Cristalito (nm)	Cristalito (nm)	Cristalito (nm)	Microdeformação (%)
FeNiAq03	9	8	6	4
FeNiAq03 Nitretação 1:2 + Hidrogenação	10	9	7	2

Tabela 4.9: Resultados dos cálculos de tamanho de cristalito e microdeformação obtidos via método Scherrer e Williamson-Hall plot para as amostras FeNiAq03 recém feita e FeNiAq03 após nitretação a 300 °C por 2 horas e hidrogenação em 250 °C por 2 horas.

Observa-se um aumento do tamanho de cristalito para todos os métodos e uma diminuição na microdeformação em virtude do aumento da área superficial da amostra e melhor homogeneidade da rede cristalina.

Com isso, realizamos a medida de magnetização da mesma, a qual segue na figura 4.17. Através da análise das curva VSM desta amostra, obtivemos os valores de M_s , H_c e M_r apresentados na tabela 4.10.

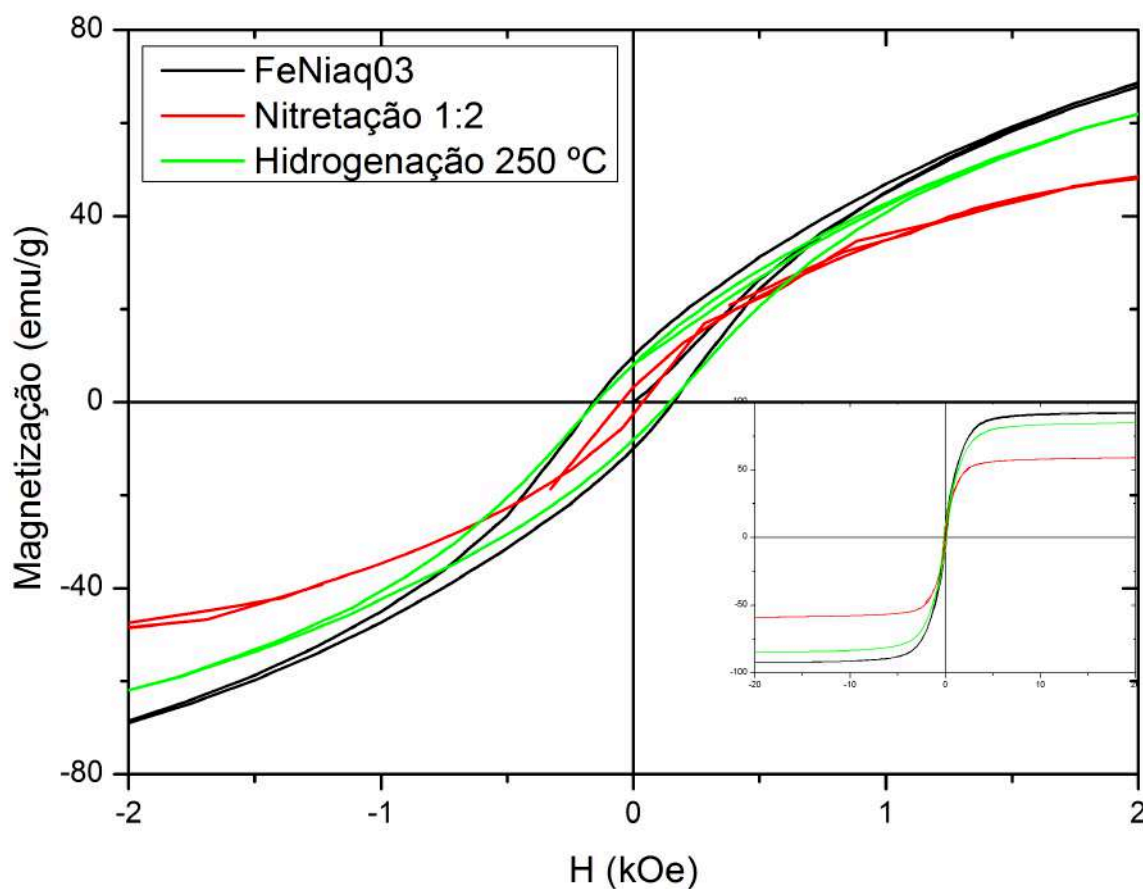


Figura 4.17: Curva VSM da amostra FeNiAq03 nitretada com ureia na proporção molar 1:2 a 300 °C por 2 horas e hidrogenada a 250 °C por 2 horas.

Amostra	Ms (emu/g)	Hc (Oe)	Mr (emu/g)
Recém feita	93	158	9.1
Nitretação 1:2	62	49.5	3.2
Nitretação 1:2 seguida da hidrogenação	87	147.6	7.9

Tabela 4.10: Resultado das análises das curvas M x H para a amostra recém feita, após nitretação com proporção molar liga:ureia 1:2 e após o processo de hidrogenação em 250 °C por 2 horas.

A diferença nos valores da magnetização de saturação para as curvas em preto (amostra recém feita) e em verde (amostra após nitretação e hidrogenação) na figura 4.17 levanta a possibilidade de uma fração da fase tetrataenita existir na amostra após o tratamento térmico, uma vez que a magnetização de saturação da tetrataenita é tipicamente menor comparada a fase taenita. Os valores de coercividade e magnetização remanente apresentaram valores muito próximos aos da amostra recém feita (aproximadamente 7% a menor para Hc e 13% a menor para Mr). Tais valores não foram maiores do que os obtidos para a amostra recém feita devido a complexidade de compactação da amostra, se tratando de um pó extremamente fino, tornando o processo complexo e de difícil reprodutibilidade.

Outra razão para essa diminuição na magnetização remanente bem como seu campo coercivo em relação a amostra recém feita e sua fração nitretada seguida de hidrogenação pode ser atribuída a permanência de nitrogênio na estrutura, resultado de uma hidrogenação incompleta da amostra fazendo com que suas propriedades magnéticas diminuam. Dados preliminares de DSC (figura 4.18) nos fazem suspeitar deste fato.

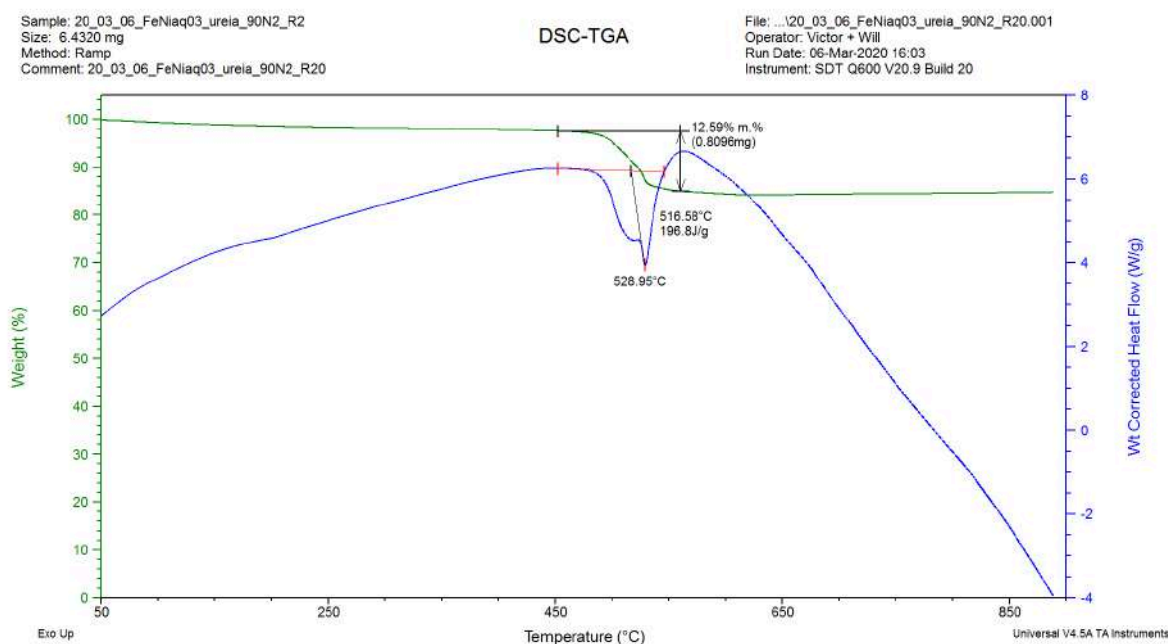
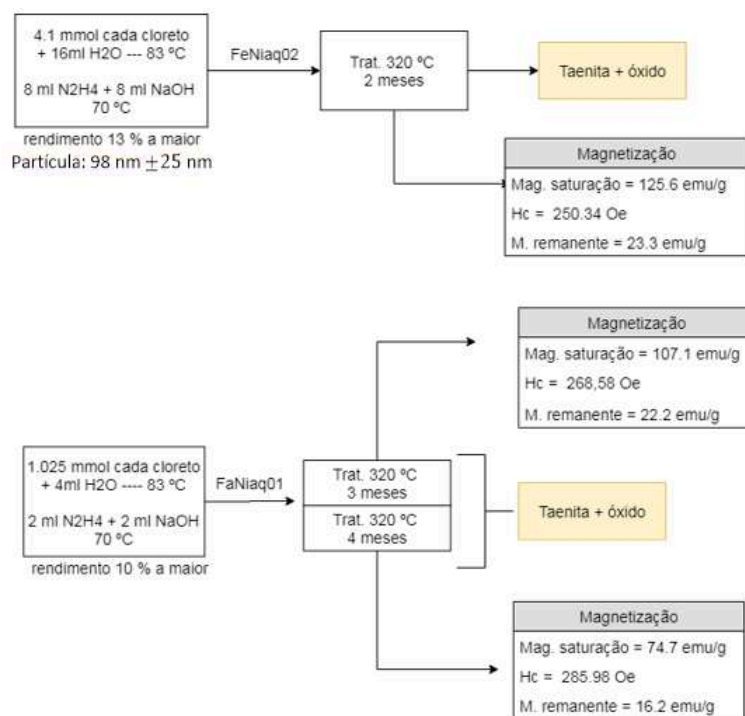


Figura 4.18: Análise DSC com taxa de aquecimento de 20 °C/min para a amostra FeNiaq03 após nitretação em 300 °C por 2 horas e hidrogenação em 250 °C por 2 horas. Processo exotérmico representado para cima.

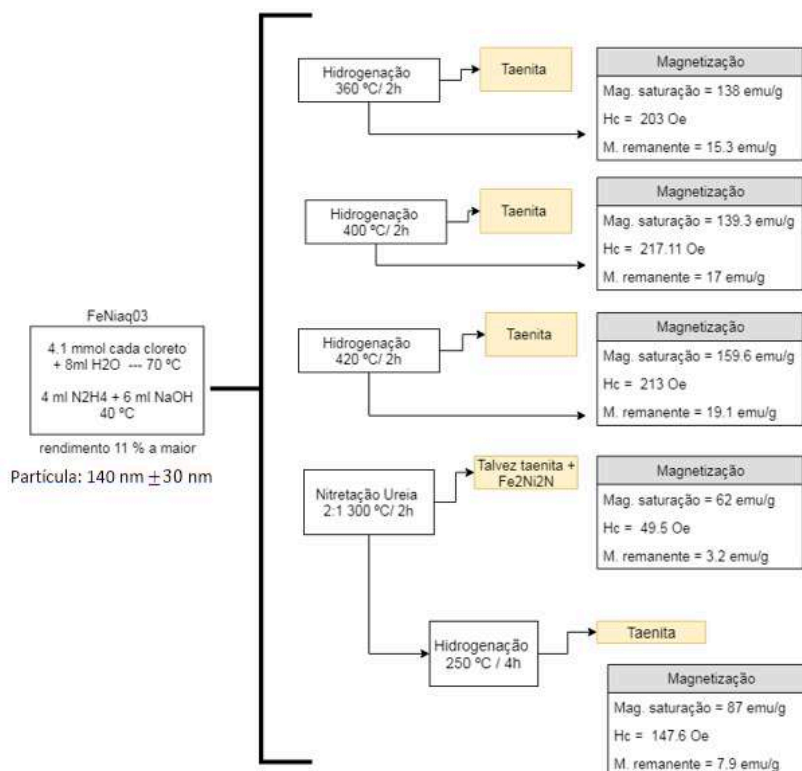
O termograma da amostra FeNiaq03 após as etapas da nitretação e hidrogenação apresenta perda de massa próxima de 13 % ocorrendo próximo de 500 °C. Nesta mesma temperatura ocorrem dois processos endotérmicos, caracterizados por dois vales unidos. A integração destes picos nos levou a variação de entalpia de 196.8 J/g. Esta entalpia pode estar associada a decomposição do nitreto $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$ formando a fase metálica FeNi, baseado no trabalho de Kai G. e colaboradores na referência [88].

A perda de massa e a existência de dois picos adjacentes nos fizeram questionar se a hidrogenação havia sido suficiente para carrear o nitrogênio ainda presente na amostra pra fora da rede cristalina. Realizamos uma nova hidrogenação por 2 horas em 300 °C, porém as medidas estruturais e magnéticas estavam programadas para serem realizadas mas, em virtude da pandemia mundial do Sars-CoV-2, nos vimos impossibilitados de prosseguir.

Para recapitular os resultados por nós obtidos, estão apresentados na figura 4.19 os resultados estruturais e magnéticos das amostras FeNiaq0x (x = 1, 2 e 3) após tratamento térmico de longa duração (2, 3 e 4 meses) e após os protocolos baseados na hidrogenação e na nitretação seguida da hidrogenação.



(a) Tratamento térmico de longa duração (2, 3 e 4 meses).



(b) Protocolos baseados na hidrogenação e na nitretação seguida da hidrogenação.

Figura 4.19: Fluxograma dos resultados experimentais das amostras tratadas termicamente por longo período (a) e após os tratamentos baseados na hidrogenação e na nitretação seguida da hidrogenação (b).

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

5.1 Conclusões

Neste trabalho, nós produzimos a liga fcc-taenita utilizando a técnica de redução química ultra rápida dos respectivos sais metálicos em solução aquosa utilizando hidrazina hidrato como agente redutor. O precipitado na forma de um pó preto apresentou estequiometria próximo a 50-50.

Produzimos a fase taenita nanoestruturada com diâmetro médio de partículas de 140 ± 30 nm, tamanho de cristalito de 8 nm com estequiometria $\text{Fe}_{54.5}\text{Ni}_{45.5}$ medida por AAS que foi usada como precursora em três diferentes protocolos com o objetivo de produzir a liga fct-tetrataenita química e magneticamente ordenada.

Os resultados de difração de raios - X, associados às análises de Williamson-Hall e Scherrer, permitiram concluir que:

- A ordem de adição dos constituintes no banho altera os resultados tanto estruturais como também os magnéticos;
- O material precipitado é formado por nanopartículas com cristalitos da ordem de 10 nm e partículas com diâmetros variando entre 25 até 180 nm, aproximadamente.

O processo se mostrou bastante sensível também às variações nos parâmetros concentração e temperatura, tornando a sua reprodutibilidade bastante elaborada.

As caracterizações por meio de magnetometria de amostra vibrante permitiram concluir que produzimos nanopartículas ferromagnéticas com valores de magnetização de saturação (M_s), coercividade (H_c) e magnetização remanente (M_r) de 90.3 emu/g, 181 Oe e 13 emu/g para a FeNiaq01; 104.4 emu/g, 161 Oe e 11 emu/g para a amostra FeNiaq02 e 93 emu/g, 157 Oe e 9.9 emu/g para a amostra FeNiaq03 para as amostras recém feitas.

Para aquelas que foram submetidas ao tratamento térmico de longa duração (2, 3 e 4 meses), apresentaram M_s de 125.6 emu/g, H_c de 250.3 Oe e M_r de 23.3 emu/g para 2 meses em tubo selado. Para 3 meses, obtivemos os valores de M_s , H_c e M_r de

107.1 emu/g, 268.6 Oe e 22.2 emu/g respectivamente e 74.7 emu/g, 285.9 Oe e 16.2 emu/g para a amostra após 4 meses de tratamento.

No protocolo baseado na hidrogenação das amostras em temperaturas de 360 °C, 400 °C e 420 °C por 2 horas, apresentaram os valores de Ms, Hc e Mr de 138 emu/g, 203 Oe e 15.3 emu/g para o tratamento em 360 °C; 139 emu/g, 217 Oe e 16.9 emu/g para a amostra hidrogenada em 400 °C e 160 emu/g, 213 Oe e 19.1 emu/g para a amostra em 420 °C.

No protocolo baseado em nitretação com ureia seguida de denitretação, obtivemos os valores para Ms de 87 emu/g, 147.6 Oe para a coercividade e 7.9 emu/g para a Mr.

Quanto ao tratamento térmico, foi possível notar a influência do mesmo nos valores de Mr, Hc e Mr para as amostras utilizadas. O tratamento de longa duração em tubo selado evidenciou a fase espúria contendo magnetita de ferro-níquel; a contaminação por oxigênio pode ter tido origem na taenita precipitada e/ou na atmosfera de tratamento.

Nos processos de hidrogenação em três diferentes temperaturas notamos uma consistência do processo com o descrito na literatura. A hidrogenação foi capaz de remover o óxido pré-existente no material (visto no DRX como conteúdo amorfizado). Esta rota foi capaz de promover um estreitamento das linhas do difratograma de raios - X e um aumento do tamanho de cristalito. Com o levantamento das curvas M x H foi possível notar um aumento significativo de seus valores de Ms, Hc e Mr da amostra em todas as temperaturas escolhidas em relação a amostra precursora.

Já na nitretação com ureia seguida de hidrogenação notou-se que com a nitretação em atmosfera estanque conseguimos formar aproximadamente 50 % da fase tetragonal Fe₂Ni₂N. Posteriormente, via hidrogenação, notamos a fase fcc-taenita em nosso material com tamanho de cristalito aumentado e de microdeformação reduzido, ambos esperados pelo tratamento com temperatura. Pelas curvas M x H, notamos que a liga após a denitretação apresentava magnetização de saturação menor em relação à fase fcc-taenita, sendo coerente com a possibilidade de uma fração da fase tetrataenita ter sido produzida nesta etapa. Por isso os perfis de DRX deverão ser re-medidos com maior acurácia para evidenciar o pico (100) que é bem resolvido, mas de pequena intensidade, para a tetrataenita e/ou permitir a deconvolução do pico principal (111) da fase fcc e (101) da fct.

5.2 Perspectivas futuras

O trabalho desenvolvido durante o período de mestrado gerou diversas perspectivas para futuros trabalhos dentre as quais podemos citar:

- Publicação de artigos em revistas indexadas;

- As análises de raios - X mostraram a necessidade de refazer as medidas com maior precisão;
- Tratamento térmico de longa duração se mostrou promissor. Estudaremos formas de evitar a oxidação do material no interior do tubo selado para podermos repetir esse tratamento;
- Realizar nova nitretação das ligas, de forma que tenhamos a nitretação total das mesmas, bem como a denitretação;
- Realizar a nitretação da taenita nanoestruturada por plasma de baixa potência em atmosfera de nitrogênio-hidrogênio;
- Estudar a adição de outros itens no banho químico, como complexantes, para promover uma possível equiparidade dos potenciais de redução do Fe e do Ni.

Obtendo êxito em transformar a fase fcc-taenita na fct-tetrataenita poderemos prosseguir com as análises magnéticas do material de estudo e realizar análises de microscopia eletrônica de alta resolução para a visualização da estrutura e arranjo dos domínios estruturais.

Bibliografia

- [1] Herbert Gleiter. Diffusion in nanostructured metals. *Physica status solidi (b)*, 172(1):41–51, 1992.
- [2] C. W. Yang, D. B. Williams, and J. I. Goldstein. A revision of the Fe-Ni phase diagram at low temperatures (< 400 °C). *Journal of Phase Equilibria*, 17(6):522–531, 1996.
- [3] V. M. Arole and S. V. Munde. Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches-an overview. *J. Mater. Sci*, 1:89–93, 2014.
- [4] B. Liu, R. Huang, J. Wang, H. M. Widatallah, H. Lu, J. Zhang, and J. Liu. Mössbauer investigation of Fe–Ni fine particles. *Journal of Applied Physics*, 85(2):1010–1013, 1999.
- [5] Marco Antonio Rodriguez Martinez. Synthesis and characterization of the structural, microscopic and magnetic properties of FeNi nanoparticles synthesized via the sol-gel method. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de Brasília, Brasília, DF. 2019.
- [6] S. Goto, H. Kura, E. Watanabe, Y. Hayashi, H. Yanagihara, Y. Shimada, M. Mizuguchi, K. Takanashi, and E. Kita. Synthesis of single-phase L 1 0-FeNi magnet powder by nitrogen insertion and topotactic extraction. *Scientific Reports*, 7(1):1–7, 2017.
- [7] Enio Lima Júnior. Estudos de propriedades estruturais e magnéticas de ligas $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ nanocristalinas. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2003.
- [8] William Renan Basso Bassoli. Análise Estrutural do Óxido Cristalino $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, $0,0 \leq x \leq 1, 0$. Trabalho de conclusão de curso - Graduação em Física - Universidade Estadual de Maringá, Maringá - PR. 2018.
- [9] Eduardo Azzolini Volnistem. Efeitos da criomoagem nas propriedades estruturais, microestruturais, magnéticas e ferroelétricas em nanopartículas do composto BiFeO_3 . 2017. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá - Centro

de Ciências Exatas - Departamento de Física -, Programa de Pós-Graduação em Física. Maringá, PR.

- [10] TA Instruments. <http://www.tainstruments.com/product.aspx?id=17&n=1&siteid=0>. Acessado em 16/03/2020.
- [11] B. D. Cullity and C. D. Graham. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [12] B. S. Bokstein, M. A. Ivanov, Y. R. Kolobov, and A. Ostrovsky. Grain Boundary Diffusion in Consolidated Nanomaterials. Stress Effect on Grain Boundary Diffusion. In *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, volume 19, pages 69–106. Trans Tech Publ, 2004.
- [13] Edward Lansing Cussler. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. Cambridge university press, 2009.
- [14] G. O. Mallory and J. B. Hajdu. *Electroless plating: fundamentals and applications*. Cambridge University Press, 1990.
- [15] Herbert Gleiter. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta materialia*, 48(1):1–29, 2000.
- [16] L. Nicolais and G. Carotenuto. *Nanocomposites: In Situ Synthesis of Polymer-embedded Nanostructures*. John Wiley & Sons, 2013.
- [17] S. Kumar, K. Roy, K. Maity, T. P. Sinha, D. Banerjee, K. C. Das, and R. Bhattacharya. Superparamagnetic Behavior of Fe–Ni Alloys at Low Ni Concentration. *Physica Status Solidi (a)*, 167(1):175–181, 1998.
- [18] Aldo J. G. Zarbin. Química de (nano) materiais. *Química Nova*, 30(6):1469, 2007.
- [19] Y. V. Baldokhin, V. V. Tcherdyntsev, S. D. Kaloshkin, G. A. Kochetov, and Y. A. Pustov. Transformations and fine magnetic structure of mechanically alloyed Fe–Ni alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 203(1-3):313–315, 1999.
- [20] V. V. Tcherdyntsev, S. D. Kaloshkin, I. A. Tomilin, E. V. Shelekhov, and Y. V. Baldokhin. Formation of iron-nickel nanocrystalline alloy by mechanical alloying. *Nanostructured Materials*, 12(1-4):139–142, 1999.
- [21] Abderrahmane Younes. *Determination des Parametres Nanostructuraux a Base de FeX CoY NiZ et Alliages Par Des Methodes de Controles Non Destructif (CND)*. PhD thesis, Université Saad Dahlab-Blida 1, 2009.

- [22] Y. I. Petrov, E. A. Shafranovsky, Y. F. Krupyanskii, and S. V. Essine. Structure and Mössbauer spectra for the Fe–Cr system: from bulk alloy to nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 91(1):352–361, 2002.
- [23] A. Djekoun, A. Otmani, B. Bouzabata, L. Bechiri, N. Randrianantoandro, and J. M. Greneche. Synthesis and characterization of high-energy ball milled nanostructured $Fe_{50}Ni_{50}$. *Catalysis Today*, 113(3-4):235–239, 2006.
- [24] Y. V. Baldokhin, P. Y. Kolotyркиn, Y. I. Petrov, and E.A. Shafranovsky. On the exhibition of high and low spin states of the fcc phase in ultrafine Fe and Fe-Ni particles. *Physics Letters A*, 189(1-2):137–139, 1994.
- [25] D. W. Lee, T. S. Jang, D. Kim, O. V. Tolochko, and B. K. Kim. Nanocrystalline iron particles synthesized without chilling by chemical vapor condensation. *Glass Physics and Chemistry*, 31(4):545–548, 2005.
- [26] V. L. Kurichenko, D. Y. Karpenkov, A. Y. Karpenkov, M. B. Lyakhova, and V. V. Khovaylo. Synthesis of FeNi tetrataenite phase by means of chemical precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 470:33–37, 2019.
- [27] R. B. Scorzelli. A study of phase stability in invar Fe-Ni alloys obtained by non-conventional methods. *Hyperfine Interactions*, 110(1-2):143–150, 1997.
- [28] Rainer Birringer. Nanocrystalline materials. *Materials Science and Engineering: A*, 117:33–43, 1989.
- [29] Ramon Bolsoni. Síntese química e caracterização da liga $Fe_{50}Ni_{50}$ nanoestruturada. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2006.
- [30] K. L. Merkle and D. J. Smith. Atomic structure of symmetric tilt grain boundaries in NiO. *Physical Review Letters*, 59(25):2887, 1987.
- [31] Luís Presley Serejo dos Santos. Caracterização óptica e estrutural de $PbTiO_3$ nanoestruturado obtido por moagem mecânica de alta energia. 2002. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo - SP.
- [32] Sebastian Polarz. Shape matters: anisotropy of the morphology of inorganic colloidal particles—synthesis and function. *Advanced Functional Materials*, 21(17):3214–3230, 2011.
- [33] J. M. Greneche. Interfaces, Surfaces and Grain Boundaries in Nanophase Materials Evidenced by Mössbauer Spectrometry. In *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, volume 1, pages 159–166. Trans Tech Publ, 1999.

- [34] J. F. Löffler, J. P. Meier, B. Doudin, J. P. Ansermet, and W. Wagner. Random and exchange anisotropy in consolidated nanostructured Fe and Ni: role of grain size and trace oxides on the magnetic properties. *Physical Review B*, 57(5):2915, 1998.
- [35] A. R. West. *Solid state chemistry and its applications*. John Wiley & Sons, 2014.
- [36] C. W. Yang, D. B. Williams, and J. I. Goldstein. Low-temperature phase decomposition in metal from iron, stony-iron, and stony meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(14):2943–2956, 1997.
- [37] Ortrud Kubaschewski. *Iron—Binary phase diagrams*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [38] M. Naito, T. Yokoyama, K. Hosokawa, and K. Nogi. *Nanoparticle technology handbook*. Elsevier, 2018.
- [39] J. A. Schwarz, C. I. Contescu, and K. Putyera. *Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, volume 5. CRC press, 2004.
- [40] R. Suryanarayanan Iyer and S. M. L. Sastry. Consolidation of nanoparticles development of a micromechanistic model. *Acta materialia*, 47(10):3079–3098, 1999.
- [41] H. Tanimoto, L. Pasquini, R. Prümmer, H. Kronmüller, and H. E. Schaefer. Self-diffusion and magnetic properties in explosion densified nanocrystalline Fe. *Scripta materialia*, 42(10), 2000.
- [42] R. Wsuurschum, K. Reimann, S. Grub, A. Ksubler, P. Scharwaechter, W. Frank, O Kruse, H. D. Carstanjen, and H. E. Schaefer. Structure and diffusional properties of nanocrystalline Pd. *Philosophical Magazine B*, 76(4):407–417, 1997.
- [43] B. S. Bokstein, H. D. Bröse, L. I. Trusov, and T. P. Khvostantseva. Diffusion in nanocrystalline nickel. *Nanostructured Materials*, 6(5-8):873–876, 1995.
- [44] Y. R. Kolobov, G. P. Grabovetskaya, M. B. Ivanov, A. P. Zhilyaev, and R. Z. Valiev. Grain boundary diffusion characteristics of nanostructured nickel. *Scripta Materialia*, 44(6):873–878, 2001.
- [45] J. Horvath, R. Birringer, and H. Gleiter. Diffusion in nanocrystalline material. *Solid State Communications*, 62(5):319–322, 1987.
- [46] K. P. Skokov and O. Gutfleisch. Heavy rare earth free, free rare earth and rare earth free magnets-vision and reality. *Scripta Materialia*, 154:289–294, 2018.
- [47] Catherine T. Yang. While Rare-Earth Trade Dispute Heats Up, Scientists Seek Alternatives. *National Geographic Society*. <http://news.nationalgeographic>.

com/news/energy/2012/03/120330-china-rare-earth-minerals-energy/(accessed 8 October 2012), 2012.

- [48] J. H. Rademaker, R. Kleijn, and Y. Yang. Recycling as a strategy against rare earth element criticality: a systemic evaluation of the potential yield of NdFeB magnet recycling. *Environmental science & technology*, 47(18):10129–10136, 2013.
- [49] M. J. Kramer, R. W. McCallum, I. A. Anderson, and S. Constantinides. Prospects for non-rare earth permanent magnets for traction motors and generators. *Jom*, 64(7):752–763, 2012.
- [50] E. Poirier, F. E. Pinkerton, R. Kubic, R. K. Mishra, N. Bordeaux, A. Mubarak, L. H. Lewis, J. I. Goldstein, R. Skomski, and K. Barmak. Intrinsic magnetic properties of L10 FeNi obtained from meteorite NWA 6259. *Journal of Applied Physics*, 117(17):17E318, 2015.
- [51] A. M. Montes-Arango, L. G. Marshall, A. D. Fortes, N. C. Bordeaux, S. Langridge, K. Barmak, and L. H. Lewis. Discovery of process-induced tetragonality in equiatomic ferromagnetic FeNi. *Acta Materialia*, 116:263–269, 2016.
- [52] J. F. Albertsen, J. M. Knudsen, and G. B. Jensen. Structure of taenite in two iron meteorites. *Nature*, 273(5662):453–454, 1978.
- [53] M. Kotsugi, H. Maruyama, N. Ishimatsu, N. Kawamura, M. Suzuki, M. Mizumaki, K. Osaka, T. Matsumoto, T. Ohkochi, T. Ohtsuki, et al. Structural, magnetic and electronic state characterization of L1₀ type ordered FeNi alloy extracted from a natural meteorite. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(6):064206, 2014.
- [54] R. S. Clarke and E. R. D. Scott. Tetrataenite—ordered FeNi, a new mineral in meteorites. *American Mineralogist*, 65(7-8):624–630, 1980.
- [55] J. F. Petersen, M. Aydin, and J. M. Knudsen. Mössbauer spectroscopy of an ordered phase (superstructure) of FeNi in an iron meteorite. *Physics Letters A*, 62(3):192–194, 1977.
- [56] T. Nagata. High magnetic coercivity of meteorites containing the ordered FeNi (tetrataenite) as the major ferromagnetic constituent. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 88(S02):A779–A784, 1983.
- [57] T. Tagai, H. Takeda, and T. Fukuda. Superstructure of tetrataenite from the Saint Severin meteorite. *Zeitschrift für Kristallographie*, 210(1):14–18, 1995.
- [58] R. B. Scorzelli and J. Danon. Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction studies of Fe-Ni order-disorder processes in a 35% Ni meteorite (Santa Catharina). *Physica Scripta*, 32(2):143, 1985.

- [59] V. A. Peña Rodríguez, C. Rojas-Ayala, J. Medina, P. Cabrera, J. Quispe-Marcatoma, C. V. Landauro, J. R. Tapia, E. M. Baggio-Saitovitch, and E. C. Passamani. Fe₅₀Ni₅₀ synthesized by high energy ball milling: A systematic study using X-ray diffraction, EXAFS and Mössbauer methods. *Materials Characterization*, 149:249–254, 2019.
- [60] T. Nagata, M. Funaki, J. A. Danon, et al. Magnetic properties of tetrataenite-rich meteorites II. *National Institute of Polar Research*, 1985.
- [61] A. Makino, P. Sharma, K. Sato, A. Takeuchi, Y. Zhang, and K. Takenaka. Artificially produced rare-earth free cosmic magnet. *Scientific Reports*, 5:16627, 2015.
- [62] T. Nagata, M. Funaki, et al. Magnetic properties of tetrataenite-rich stony meteorites. *National Institute of Polar Research*, 1982.
- [63] L. H. Lewis, A. Mubarak, E. Poirier, N. Bordeaux, P. Manchanda, A. Kashyap, R. Skomski, J. Goldstein, F. E. Pinkerton, R.K. Mishra, et al. Inspired by nature: investigating tetrataenite for permanent magnet applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(6):064213, 2014.
- [64] X. Ni, Q. Zhao, D. Zhang, X. Zhang, and H. Zheng. Novel hierarchical nanostructures of nickel: self-assembly of hexagonal nanoplatelets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(2):601–605, 2007.
- [65] N. R. Nik Roselina, A. Azizan, K. M. Hyie, A. Jumahat, and M. A. Bakar. Effect of pH on formation of nickel nanostructures through chemical reduction method. *Procedia Engineering*, 68:43–48, 2013.
- [66] H. Wang, X. Jiao, and D. Chen. Monodispersed nickel nanoparticles with tunable phase and size: synthesis, characterization, and magnetic properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(48):18793–18797, 2008.
- [67] C. D. Fuerst and E. G. Brewer. High-remanence rapidly solidified Nd-Fe-B: Die-upset magnets. *Journal of Applied Physics*, 73(10):5751–5756, 1993.
- [68] P. J. Wasilewski. Magnetic characterization of tetrataenite and its role in the magnetization of meteorites. In *Lunar and Planetary Science Conference*, volume 13, pages 843–844, 1982.
- [69] J. Paulevé, D. Dautreppe, J. Laugier, and L. Néel. Establishment of an ordered Fe-Ni structure by neutron irradiation. *Compt. rend.*, 254, 1962.
- [70] L. Néel, J. Pauleve, R. Pauthenet, J. Laugier, and D. Dautreppe. Magnetic properties of an iron—Nickel single crystal ordered by neutron bombardment. *Journal of Applied Physics*, 35(3):873–876, 1964.

- [71] Laura H. Lewis and Katayun B. Vaziri. Rare-earth-free permanent magnetic materials based on Fe-Ni. WO2016036856A1, 2016.
- [72] Yasushi Hayashi. Manufacturing method of magnetic alloy powder. US20130186238A1, 2012.
- [73] E. Lima Jr. and V. Drago. A new process to produce ordered Fe₅₀Ni₅₀ tetrataenite. *Physica Status Solidi (a)*, 187(1):119–124, 2001.
- [74] Enio Lima Jr., Valderes Drago, P. F. P. Fichtner, and P. H. P. Domingues. Tetrataenite and other Fe–Ni equilibrium phases produced by reduction of nanocrystalline NiFe₂O₄. *Solid State Communications*, 128(9-10):345–350, 2003.
- [75] J. Paulevé, A. Chamberod, K. Krebs, and A. Bourret. Magnetization curves of Fe–Ni (50–50) single crystals ordered by neutron irradiation with an applied magnetic field. *Journal of Applied Physics*, 39(2):989–990, 1968.
- [76] J. P. Contour and G. Pannetier. Hydrazine decomposition over a supported iridium catalyst. *Journal of Catalysis*, 24(3):434–445, 1972.
- [77] A. Guinier. *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*. Courier Corporation, 1994.
- [78] A. Clearfield, J. H. Reibenspies, and N. Bhuvanesh. *Principles and applications of powder diffraction*. John Wiley and Sons, Ltd., 2008.
- [79] M. G. Norton and C. Suryanarayana. *X-Ray diffraction: a practical approach*. Plenum Press, 1998.
- [80] Angelo Fernando Padilha and Francisco Ambrozio Filho. *Técnicas de análise microestrutural*. Hemus, 2014.
- [81] N. Baccan, J. C. de Andrade, O. E.S. Godinho, and J. S. Barone. *Química analítica quantitativa elementar*. 2001. Editora Blucher.
- [82] A. I. Vogel and J. C. Afonso. *Análise Química Quantitativa*. Grupo Gen-LTC, 2000.
- [83] Anthony R. West. *Solid state chemistry and its applications*. 2014. John Wiley & Sons.
- [84] P. K. Gallagher, M. E. Brown, and R. B. Kemp. *Handbook of thermal analysis and calorimetry*. Elsevier New York, 1998.
- [85] Angelo Fernando Padilha. *Microestrutura e Propriedades*. 1997. Editora Hemus.

- [86] P. M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, E. Dietz, and D. Thielen. Study of the urea thermal decomposition (pyrolysis) reaction and importance to cyanuric acid production. *American Laboratory (Fairfield)*, 31(16):13–21, 1999.
- [87] P. M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, and J. Brauer. Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. *Thermochimica Acta*, 424(1-2):131–142, 2004.
- [88] K. Guo, D. Rau, L. Toffoletti, C. Muller, U. Burkhardt, W. Schnelle, R. Niewa, and U. Schwarz. Ternary Metastable Nitrides ϵ -Fe₂TMN (TM= Co, Ni): High-Pressure, High-Temperature Synthesis, Crystal Structure, Thermal Stability, and Magnetic Properties. *Chemistry of Materials*, 24(23):4600–4606, 2012.
- [89] X. He, W. Zhong, C. Au, and Y. Du. Size dependence of the magnetic properties of Ni nanoparticles prepared by thermal decomposition method. *Nanoscale Research Letters*, 8(1):446, 2013.

Apêndice A

Testes Iniciais

Neste apêndice estão exibidas as imagens de microscopia eletrônica de varredura e as curvas VSM $M \times H$, juntamente com seus valores de magnetização de saturação (M_s (emu/g)), Coercividade (H_c (Oe)) e magnetização remanente (M_r (emu/g)), realizadas nos pós da primeira parte do trabalho. Devido a morfologia de algumas amostras, não foi possível realizar o cálculo de tamanho médio de partícula.

A.1 TT02

A.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

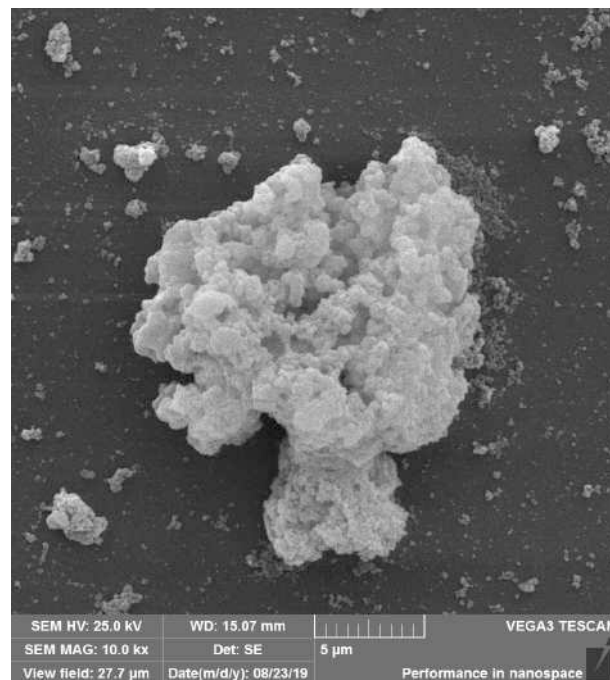


Figura A.1: Micrografia eletrônica de varredura da amostra TT02 como preparada.

Devido ao alto grau de coalescimento entre as partículas, não foi possível aferir o diâmetro médio das mesmas.

A.1.2 Magnetometria de Amostra Vibrante - VSM

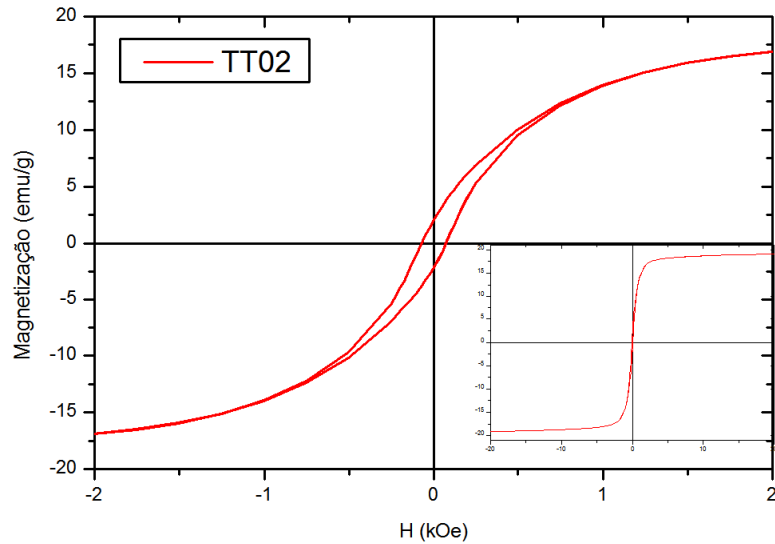


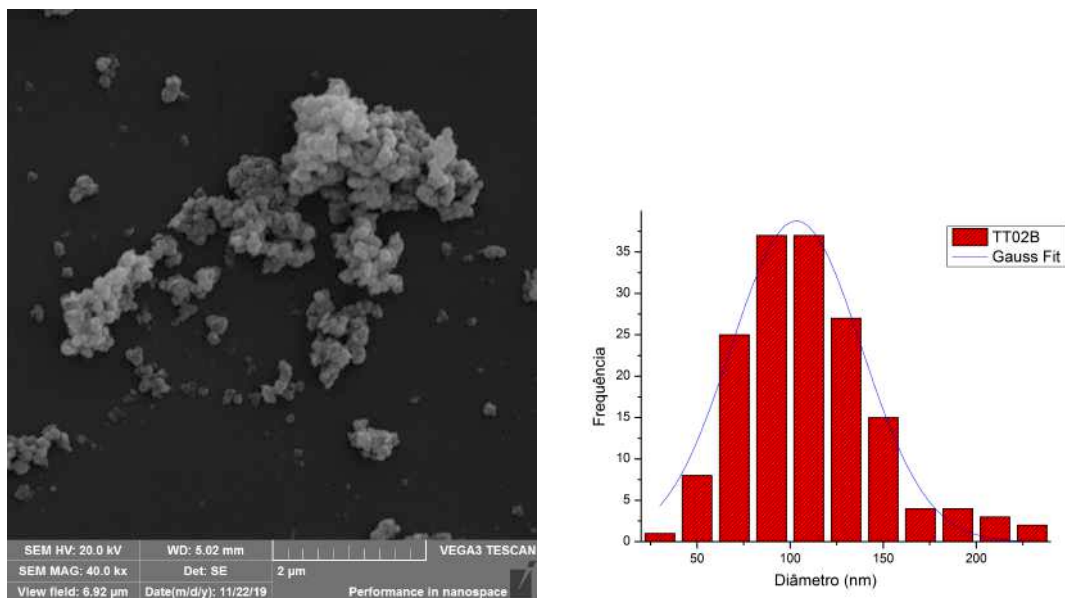
Figura A.2: Curva MxH da amostra TT02 como preparada.

Ms (emu/g)	Hc (Oe)	Mr (emu/g)
19	72.1	2.1

Tabela A.1: Valores de Ms, Hc e Mr para a amostra TT02 como preparada.

A.2 TT02B

A.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV



(a) Micrografia eletrônica de varredura da amostra TT02B como preparada.

(b) Distribuição de tamanho médio de partícula.

Figura A.3: Imagem MEV da amostra TT02B e sua distribuição de tamanho médio de partícula, ajustado por uma curva Gaussiana.

Na imagem A.3, apresentamos a micrografia eletrônica de varredura juntamente com a sua distribuição de diâmetro médio de partícula. Uma amostragem com cerca de 160 partículas foi utilizada resultando num valor médio de (103 ± 35) nm.

A.2.2 Magnetometria de Amostra Vibrante - VSM

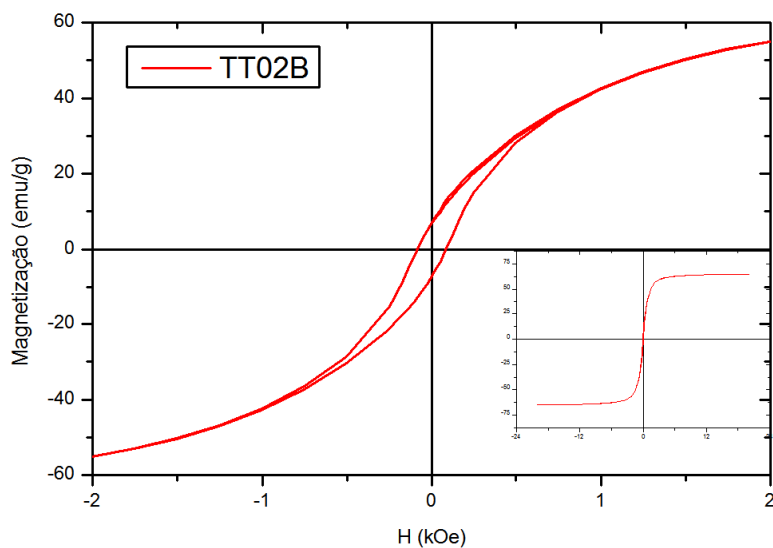


Figura A.4: Curva MxH da amostra TT02B como preparada.

Ms (emu/g)	Hc (Oe)	Mr (emu/g)
66	84.3	7.1

Tabela A.2: Valores de Ms, Hc e Mr para a amostra TT02B.

A.3 TT02D

Na tabela A.3 estão as especificações da amostra TT02D utilizando borohidreto de sódio como agente redutor.

Amostra	NiCl ₂ .6H ₂ O	FeCl ₂ .4H ₂ O	Solução A (H ₂ O + sais de Fe ²⁺ e Ni ²⁺)	Solução B (Volume de NaBH ₄ e NaOH)	Temperatura solução B
TT02D	974 mg 4.1 mmol	816 mg 4.1 mmol	5 ml a 85 °C	155 mg (4.1 mmol) + + 2 ml H ₂ O + 2 ml NaOH	80 °C

Tabela A.3: Especificação da amostra TT02D produzida em meio aquoso utilizando NaBH₄ como agente redutor.

Na imagem A.5 está representado o perfil de difração de raios - X da amostra TT02D. Nesta amostra foi feita a alteração do agente redutor de hidrazina hidrato para borohidreto de sódio.

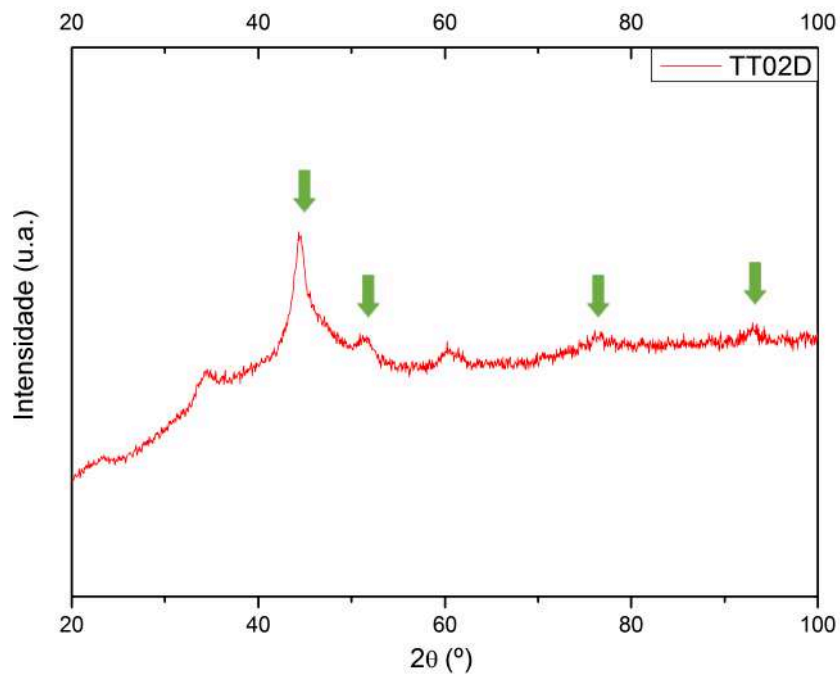


Figura A.5: Perfil de difração de raios - X da amostra TT02D utilizando borohidreto de sódio como redutor. Os picos da fase fcc - taenita estão marcados com a seta em verde.

A.4 TT03

A.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

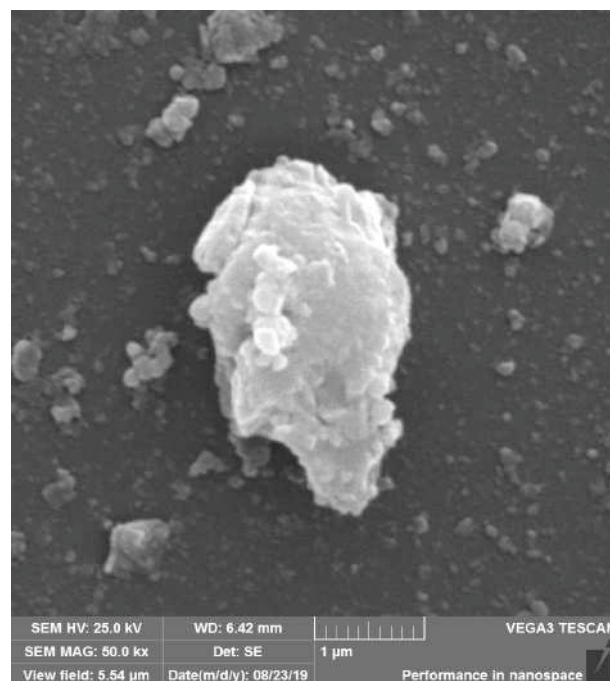


Figura A.6: Micrografia eletrônica de varredura da amostra TT03 como preparada.

Devido ao alto grau de coalescimento entre as partículas, não foi possível aferir o diâmetro médio das mesmas.

A.4.2 Magnetometria de Amostra Vibrante - VSM

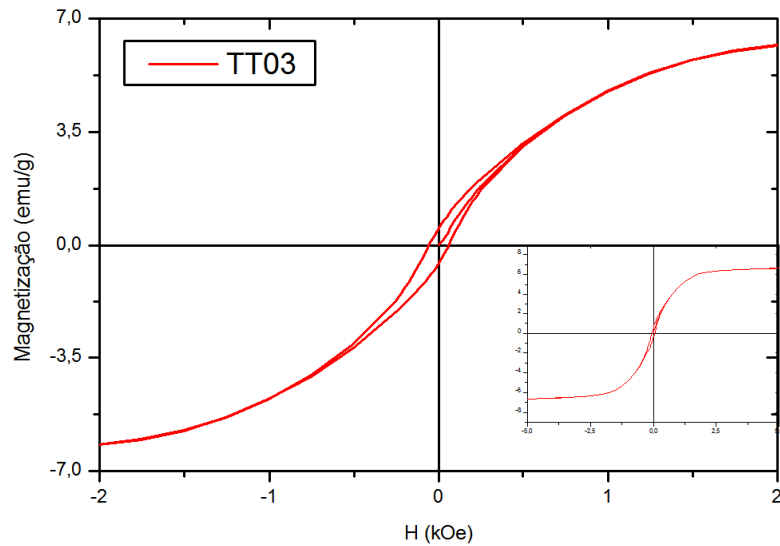


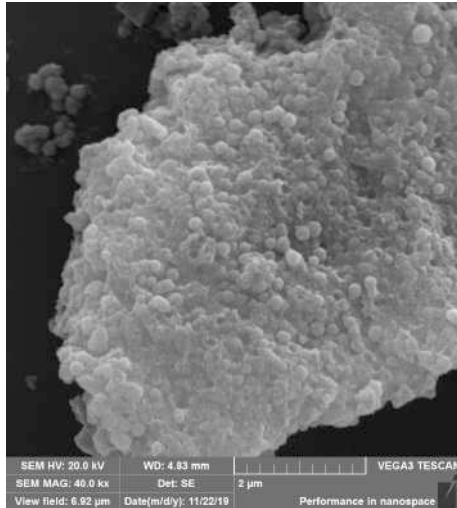
Figura A.7: Curva MxH da amostra TT03 como preparada.

Ms (emu/g)	Hc (Oe)	Mr (emu/g)
7,54	57.4	0.5

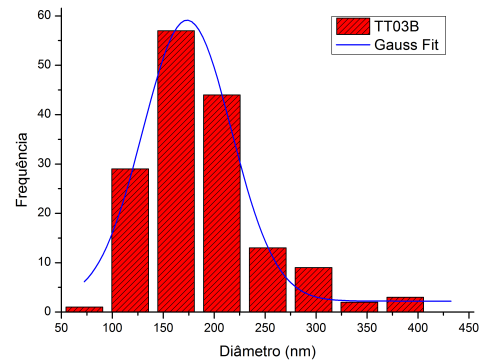
Tabela A.4: Valores de Ms, Hc e Mr para a amostra TT03

A.5 TT03B

A.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV



(a) Micrografia eletrônica de varredura da amostra TT03B como preparada.



(b) Distribuição de tamanho médio de partícula.

Figura A.8: Imagem MEV da amostra TT03B e sua distribuição de tamanho médio de partícula, ajustado por uma curva Gaussiana.

Na imagem A.8, apresentamos a micrografia eletrônica de varredura juntamente com a sua distribuição de diâmetro médio de partícula. Uma amostragem com cerca de 140 partículas foi utilizada resultando num valor médio de (175 ± 50) nm.

A.5.2 Magnetometria de Amostra Vibrante - VSM

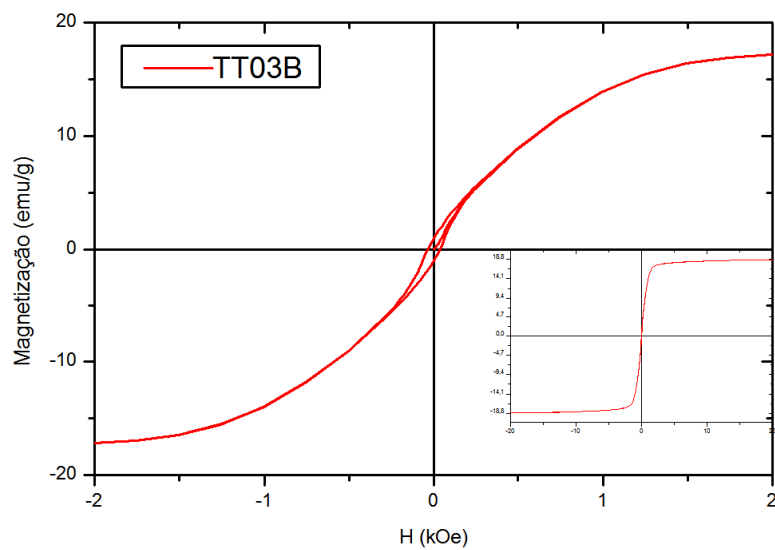


Figura A.9: Curva MxH da amostra TT03B como preparada.

Ms (emu/g)	Hc (Oe)	Mr (emu/g)
19	34.4	1

Tabela A.5: Valores de Ms, Hc e Mr para a amostra Tt03B.

A.6 TT04

A.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

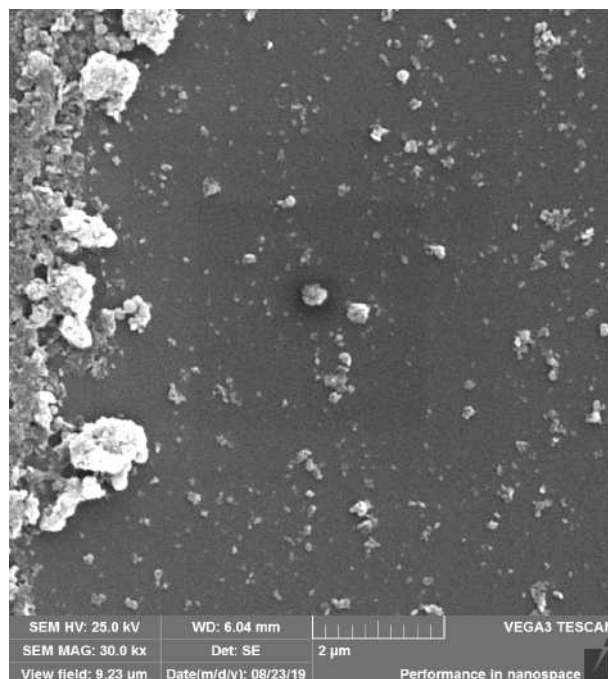


Figura A.10: Micrografia eletrônica de varredura da amostra TT04 como preparada.

Devido ao alto grau de coalescimento entre as partículas, não foi possível aferir o diâmetro médio das mesmas.

A.6.2 Magnetometria de Amostra Vibrante - VSM

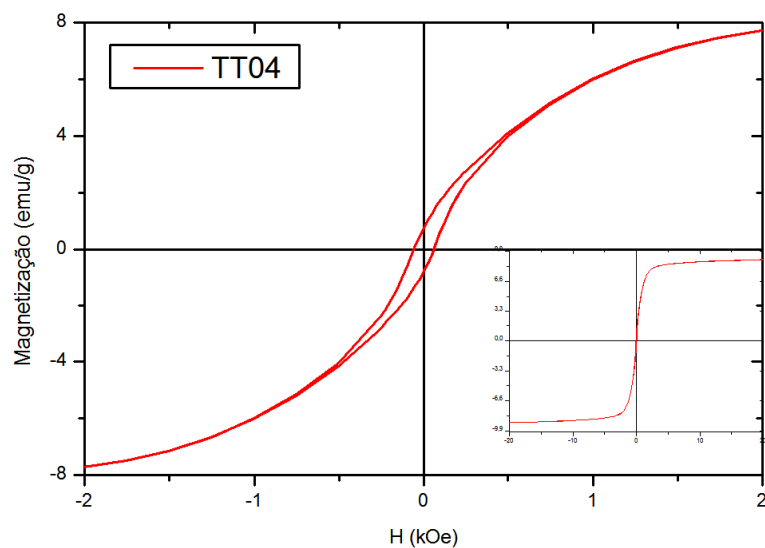


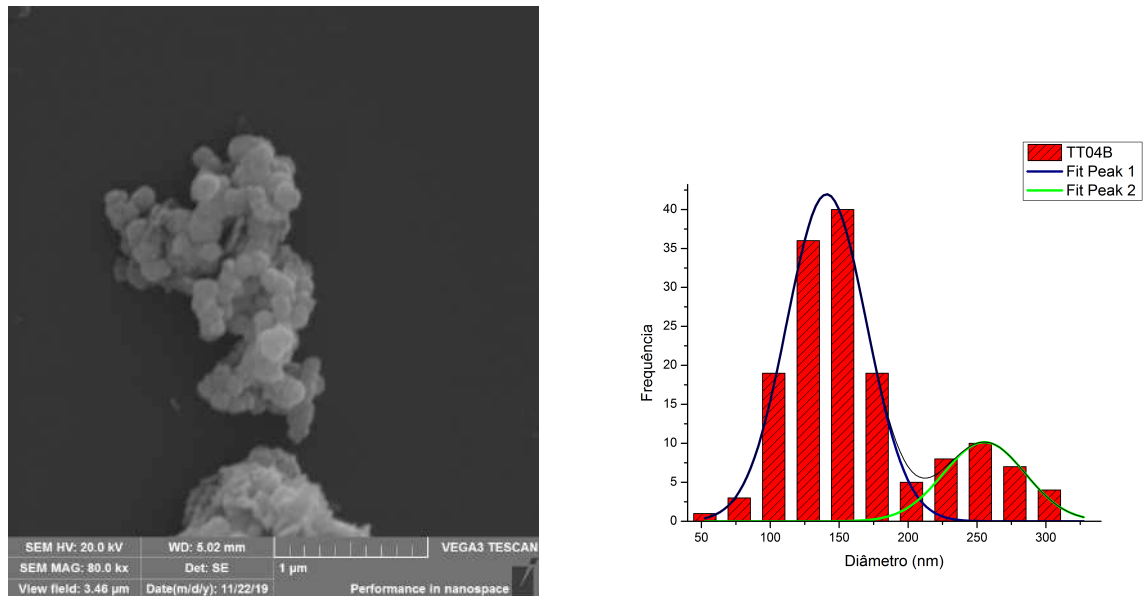
Figura A.11: Curva MxH da amostra TT04 como preparada.

Ms (emu/g)	Hc (Oe)	Mr (emu/g)
9.2	58.4	0.8

Tabela A.6: Valores de Ms, Hc e Mr para a amostra TT04.

A.7 TT04B

A.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV



(a) Micrografia eletrônica de varredura da amostra TT04B como preparada.

(b) Distribuição de tamanho médio de partícula.

Figura A.12: Imagem MEV da amostra TT04B e sua distribuição de tamanho médio de partícula, ajustado por duas curvas Gaussianas (distribuição bimodal).

Na imagem A.12, apresentamos a micrografia eletrônica de varredura juntamente com a sua distribuição binomial de diâmetro médio de partícula. Uma amostragem com cerca de 150 partículas foi utilizada resultando num valor médio de (140 ± 29) nm representada pela curva em azul no gráfico e (255 ± 30) nm para a curva representada em verde.

A.7.2 Magnetometria de Amostra Vibrante - VSM

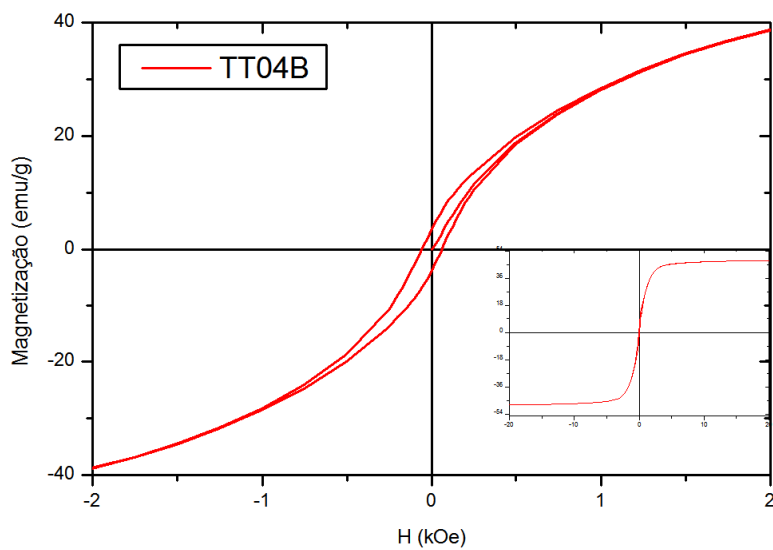


Figura A.13: Curva MxH da amostra TT04B como preparadas

Ms (emu/g)	Hc (Oe)	Mr (emu/g)
48.5	58.7	3.6

Tabela A.7: Valores de Ms, Hc e Mr para a amostra TT04B.

Apêndice B

Tratamento baseado na nitretação com ureia

B.1 Nitretação com ureia - Proporção molar 1:1.5 sob fluxo de gás nitrogênio

Misturamos uma fração da amostra FeNiaq03 com ureia, na proporção molar liga:ureia de 1:1.5. Colocamos a mistura no forno tubular a 400 °C por 3 horas. Utilizamos como gás de arraste uma mistura de gás hidrogênio e nitrogênio (ambos de alta pureza) sob baixo fluxo.

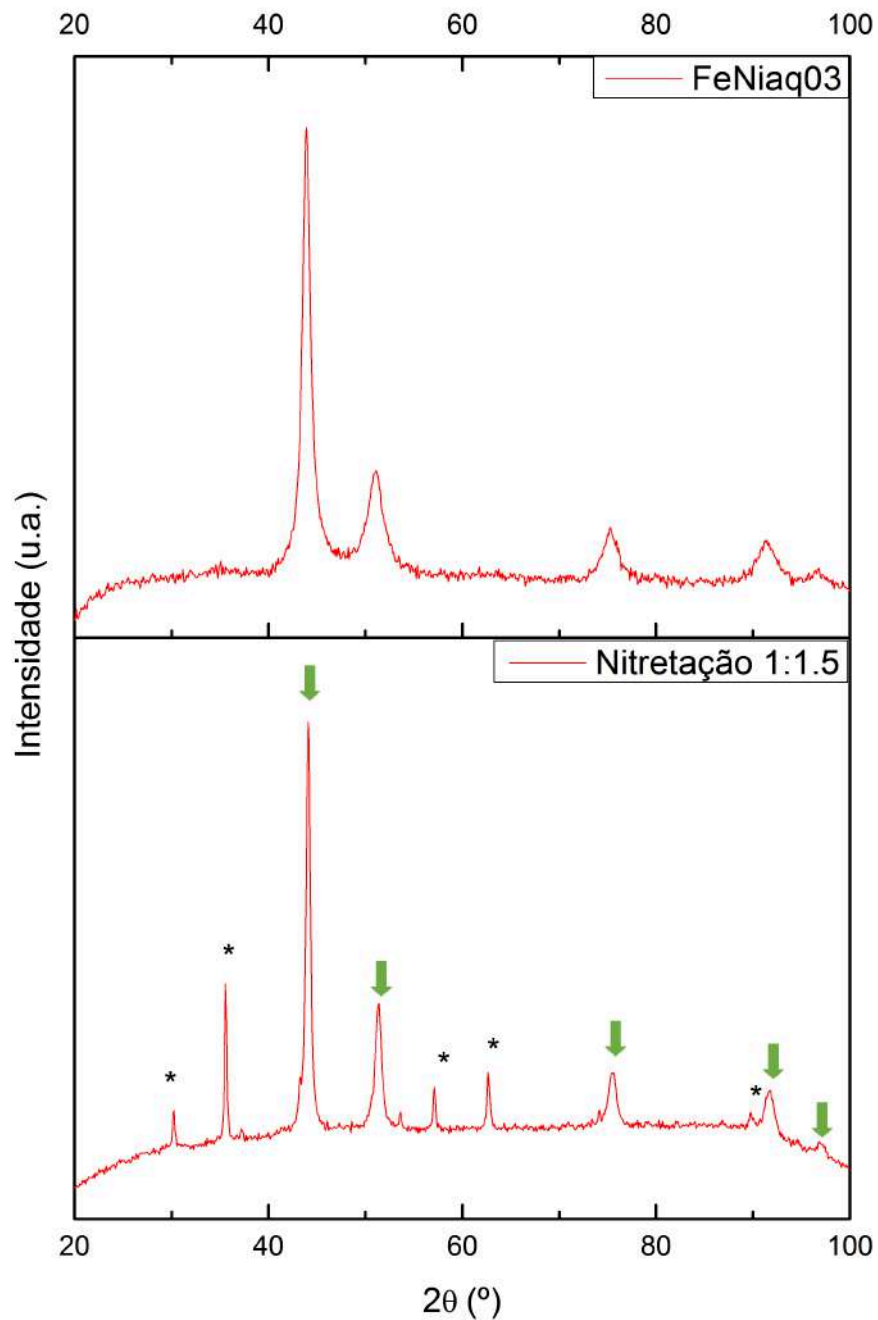


Figura B.1: Perfil de raios - X da amostra FeNi403 nitretada com ureia na proporção molar 1:1.5 a 400 °C por 3 horas sob fluxo de gás nitrogênio. Óxido de ferro-níquel foi identificado com “*”, enquanto que os outros picos foram identificados como a fase fcc - taenita (identificados com a seta em verde).

A figura B.1 mostra o DRX da amostra após a nitretação. Identificamos a fase fcc - taenita com óxido de ferro (e/ou níquel) como fase espúria. Devido a baixa quantidade de ureia juntamente com o fluxo de gás, nossa amostra não conseguiu absorver os íons NH_3 responsáveis pela nitretação, levando apenas a oxidação parcial das amostras.

Realizamos a análise de magnetização para catalogar nossos resultados, o qual é exibido na figura B.2.

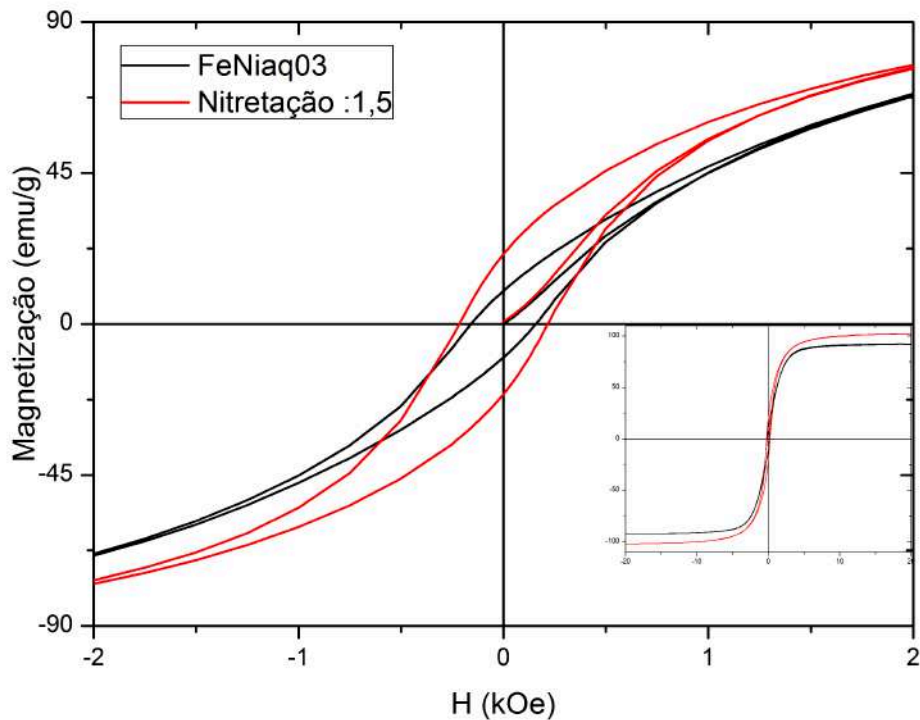


Figura B.2: Curva VSM da amostra FeNiaq03 nitretada com ureia com concentração molar 1:1.5 a 400 °C por 3 horas sob fluxo de gás.

De acordo com o gráfico de $M \times H$ representado na figura B.2, obtivemos os valores de 104.3 emu/g para a magnetização de saturação, coercividade com valor de 215.2 Oe e remanência de 20.8 emu/g. Lembrando que estes resultados apresentam magnetita como fase espúria o que faz aumentar os valores de magnetização sem necessariamente promovermos a mudança de fase em questão.

Numa tentativa de remover este óxido e averiguar se a rede obteve a expansão necessária, realizamos a hidrogenação da amostra a 320 °C por 2 horas. A amostra foi colocada no forno tubular com o mesmo já na temperatura escolhida e sob fluxo de gás hidrogênio de alta pureza. O perfil de difração da amostra após a hidrogenação está representado na figura B.3.

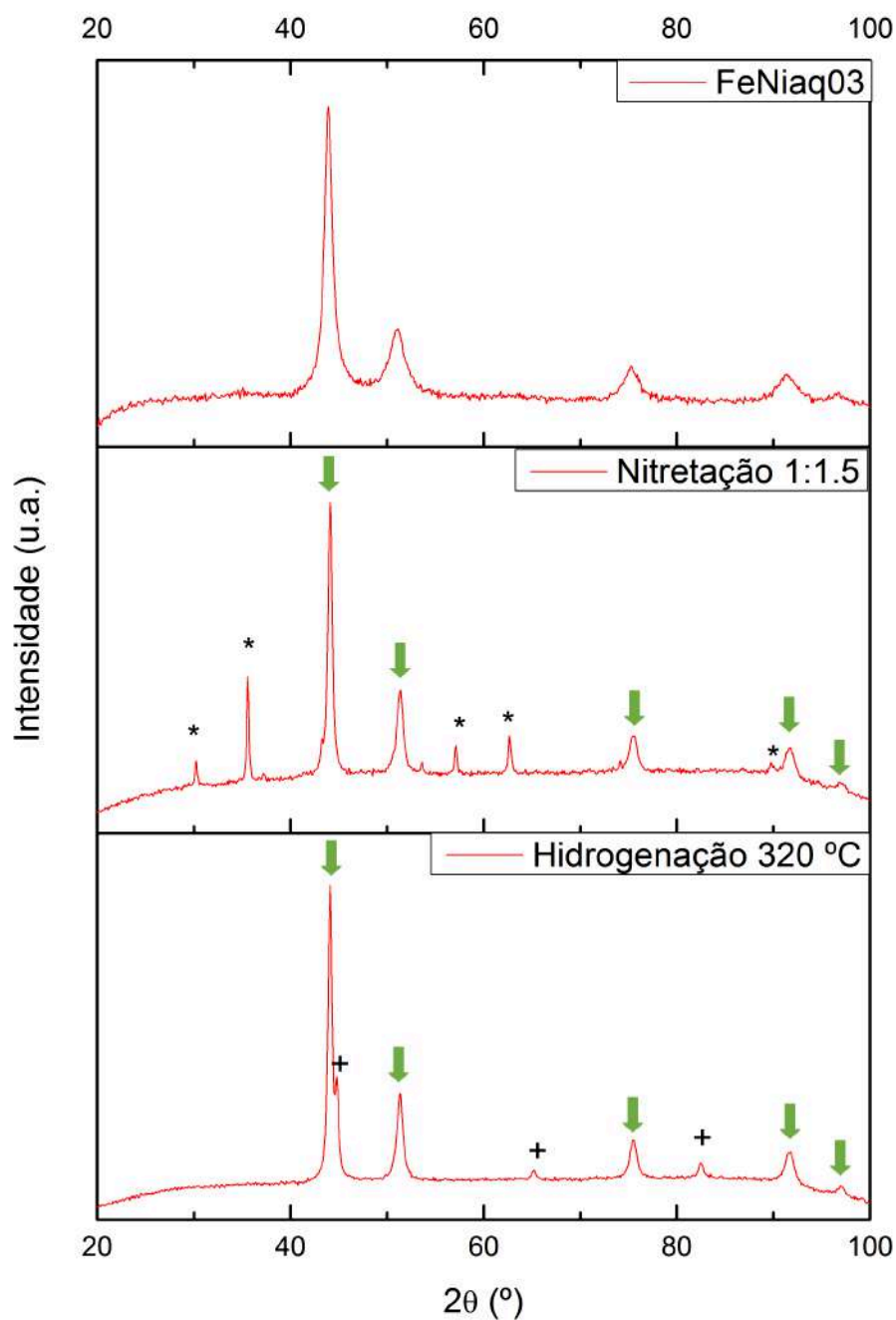


Figura B.3: Perfil de raios - X da amostra FeNi₄₀₃ nitretada com ureia na proporção molar de 1:1.5 e, posteriormente, hidrogenada a 320 °C por 2 horas sob fluxo de gás hidrogênio. Fase taenita identificada com a seta em verde, óxidos de ferro-níquel foram identificados com “*”, enquanto que os picos identificados com “+” representam a fase Fe-bcc.

Novamente realizamos as medidas de magnetização as quais são exibidas na figura B.4.

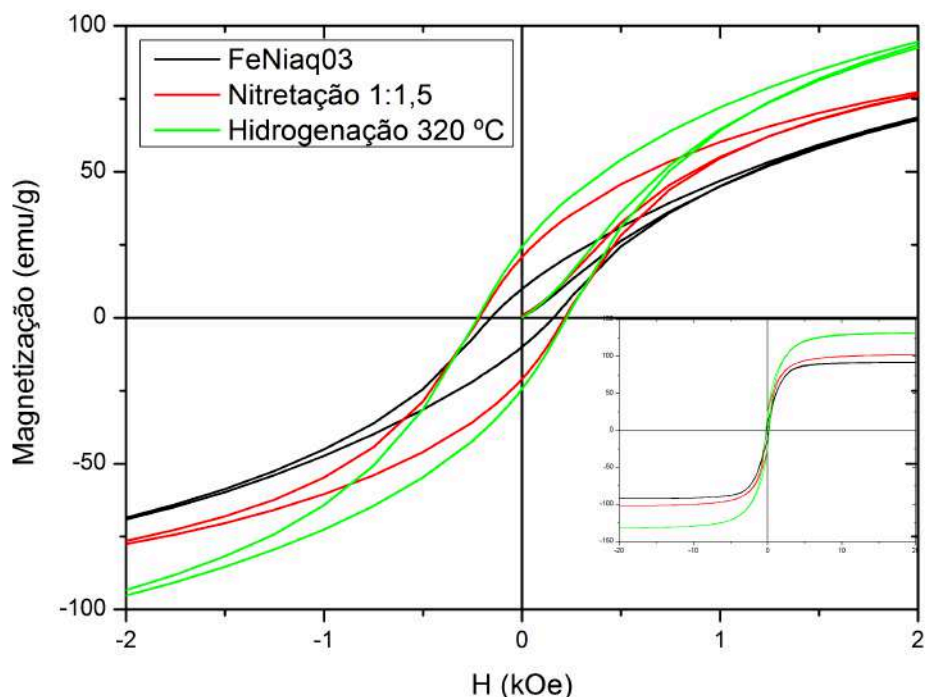


Figura B.4: Curva VSM da amostra FeNiaq03 nitretada com ureia na proporção molar 1:1.5 e hidrogenada sob fluxo de gás a 320 °C por 2 horas.

Pela análise da curva VSM da amostra, obtivemos os valores de magnetização de saturação, coercividade e remanência de 134.3 emu/g, 223.6 Oe e 24.2 emu/g, respectivamente. Tais resultados foram atribuídos ao fato de ocorrer uma cristalização no pó via tratamento térmico e ao fato de a mesma apresentar agora Fe metálico segregado, o que aumenta significativamente seus valores magnéticos.

B.2 Nitretação com ureia - Proporção molar 1:4 em atmosfera estanque

Uma segunda amostra foi nitretada seguindo os mesmos parâmetros da reportada na figura 4.14 porém com o dobro de ureia da mesma, ou seja, na proporção molar de 1:4 de ureia nos mesmos parâmetros de temperatura e tempo. O perfil de difração é apresentado na figura B.5. Como pode ser visto, a alta relação sinal-ruído deste difratograma dificulta a identificação dos picos. Suponhamos que temos as fases fcc - taenita e $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$ como fase secundária (marcada com “*”) porém ainda existem picos não identificados (marcados com “#”). Como não foi possível identificar com clareza no tempo hábil para elaboração desta dissertação não conseguimos realizar o refinamento Rietveld¹.

¹Estava em curso a medida de magnetização deste material porém o equipamento apresentou problemas e não foi concertado a tempo do final deste trabalho.

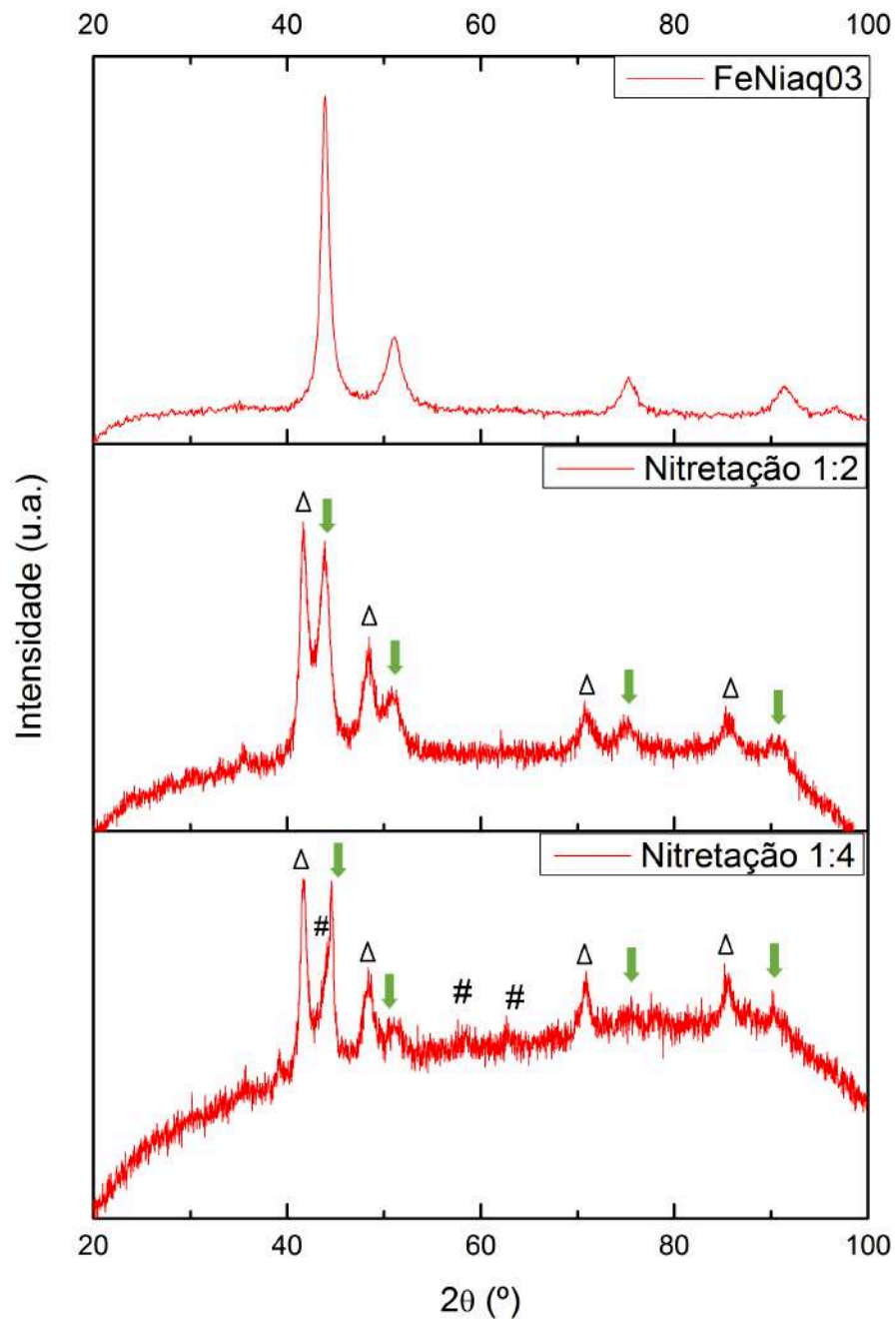


Figura B.5: Perfil de raios - X para a amostra FeNi4q03 nitretada com ureia na proporção molar de 1:4 a 300 °C por 2 horas em atmosfera estanque. Fase taenita marcada com a seta em verde, $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$ marcada com “ Δ ” e picos não identificados assinalados com “#”.

B.3 Ms Vs Temperatura

Um fato que se mostrou curioso foi ao realizar medidas de magnetização de saturação em função da temperatura para as amostras. Tal medida consistia em zerar a magnetização da nossa amostra (em temperatura ambiente), abaixar a temperatura da mesma,

saturar sua magnetização e subir lentamente a temperatura para verificar a existência de algum evento na amostra.

Pautado nos trabalhos de He e colaboradores [89] decidimos realizar tais medidas para verificar como nosso material se comportava. De fato, por se tratar de uma amostra metálica, a princípio seus valores deveriam variar suavemente. Contudo, o que notamos foi um evento acontecendo em 195 K apenas nas amostras que passaram pelo processo de hidrogenação, como mostrado na figura B.6. Tal comportamento não conseguimos explicar e fica em aberto a todos que possam contribuir para nosso trabalho.

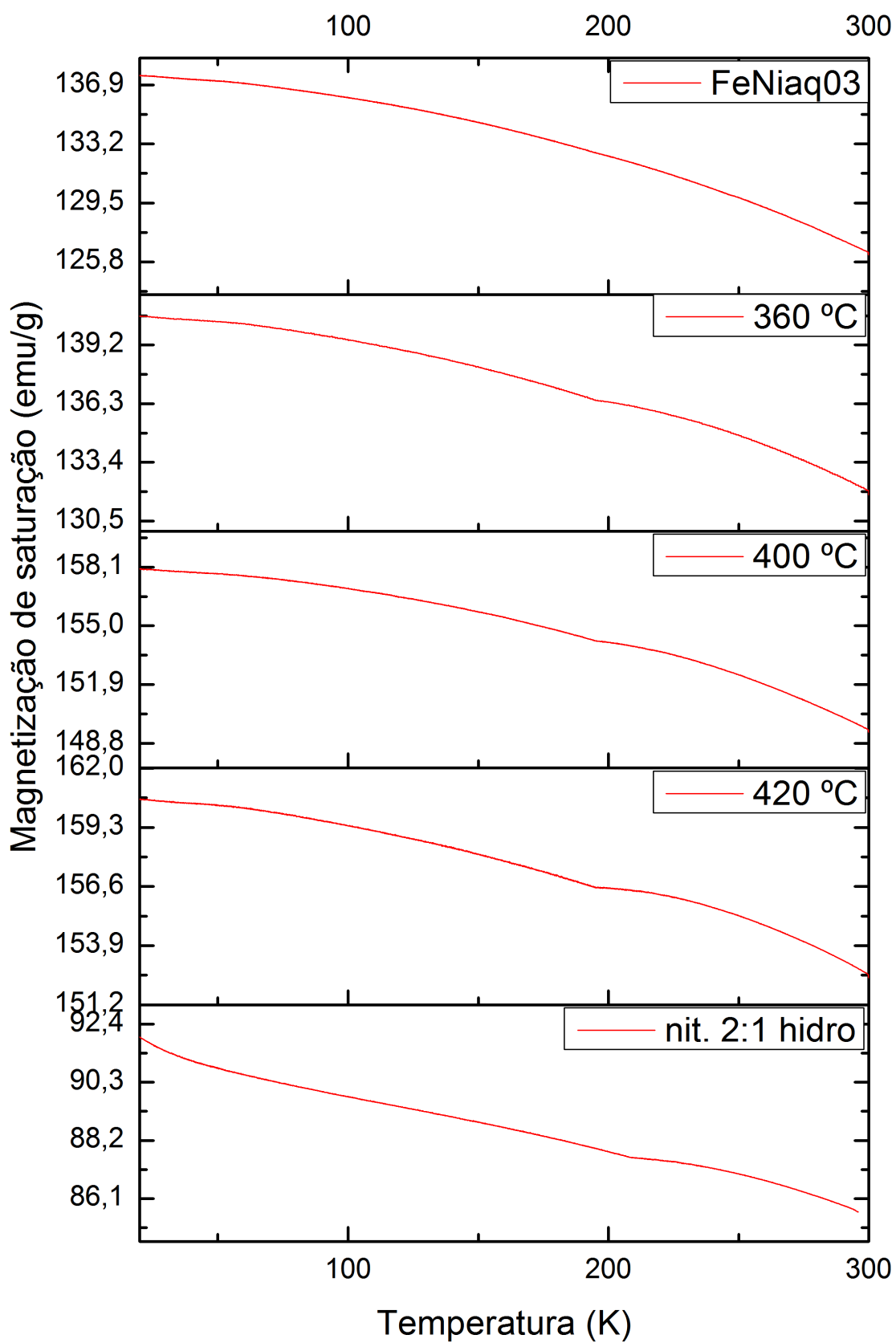


Figura B.6: Curva VSM MxT, Magnetização de saturação Vs temperatura para a amostra recém feita FeNiaq03, hidrogenadas nas três temperaturas escolhidas e as nitreções em proporção molar ureia:liga 2:1 hidrogenada.

B.4 Resumo dos valores obtidos

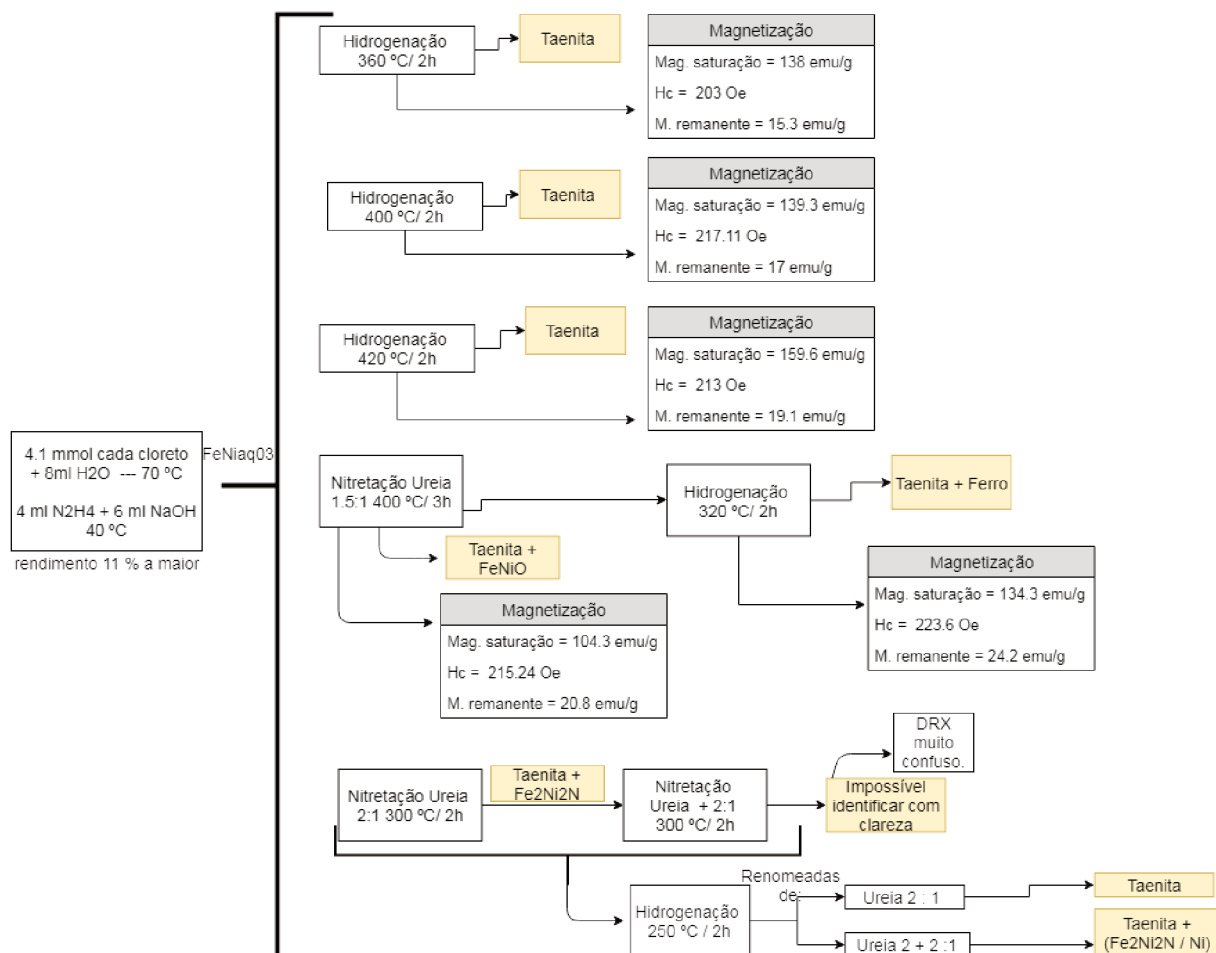


Figura B.7: Recapitulação dos resultados obtidos após hidrogenação e nitretação para a amostra FeNi₃O₃.