

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM

Pró Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação – PROPEP

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM

ARTHUR EMANUEL SOARES DE OLIVEIRA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TÉRMICA DO
COMPOSTO NANOESTRURADO Bi_3Ni .**

Manaus – AM

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM

Pró Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação – PROPESP

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM

ARTHUR EMANUEL SOARES DE OLIVEIRA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TÉRMICA DO
COMPOSTO NANOESTRURADO Bi_3Ni .**

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais da
Universidade Federal do Amazonas
para a obtenção do Título de Mestre
em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza

Manaus – AM

2017

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Oliveira, Arthur Emanuel Soares
O48s Síntese, caracterização estrutural e térmica do composto nanoestrurado Bi₃Ni / Arthur Emanuel Soares Oliveira. 2017
76 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Sérgio Michielon de Souza
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal do Amazonas.

1. Difração raios X (DRX). 2. Síntese mecânica. 3. Método de Rietveld. 4. Tratamento térmico. I. Souza, Sérgio Michielon de II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

ARTHUR EMANUEL SOARES DE OLIVEIRA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TÉRMICA DO
COMPOSTO NANOESTRURADO Bi₃Ni.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza (Orientador-Presidente da Banca)
UFAM / PPGCEM

Profa. Dra. Içamira Costa Nogueira (Membro Titular)
UFAM / PPGCEM

Prof. Dr. Edson Roberto Leite (Membro Titular- Externo)
UFSCar

*A Shirley, Raphael e Fernanda, pelo amor, carinho e
compreensão demonstrados durante essa caminhada,
estaremos juntos sempre e para sempre.*

AGRADECIMENTOS

Nesse momento especial não poderia deixar de agradecer as pessoas que tornaram possível a realização desse sonho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Sergio Michielon de Souza, pelo inestimável conhecimento transmitido e excelente orientação, mas principalmente por sua paciência e sabedoria em reconhecer minhas limitações e virtudes.

Aos professores Dr. Edgar Sanches e Dr. Hidembergue Frota pelas preciosas considerações na qualificação desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Lizandro (IFAM) por permitir o acesso ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN), onde foi realizado a moagem da amostra e ao Prof. Dr. Newton (UFAM) por permitir o uso do DSC no Laboratório de Termociências.

Aos amigos que tive o privilégio de conviver e trocar experiências durante o período do mestrado: Mitsuo, Leonardo, Aécio, Meg, Joelma, Querem, Thiago, Carla e um agradecimento especial ao Miécio, responsável pela execução das medidas de raio X, no Laboratório de Materiais.

A Fundação de Amparo à Pesquisa e Ensino no Amazonas – FAPEAM pelo apoio financeiro.

Por fim agradeço as pessoas que fazem cada conquista valer a pena: Shirley, Raphael e Fernanda, pois vocês me ensinam lições que vão muito além da vida acadêmica, me apontando e conduzindo para um caminho repleto de realizações.

“A pesquisa básica é como atirar uma flecha para o ar e, onde ela cair, pintar um alvo”.

(Homer Adkins Burton)

RESUMO

A partir da mistura dos pós elementares de bismuto (Bi) e níquel (Ni) foi produzido o composto nanoestruturado de Bi_3Ni utilizando a técnica de Síntese Mecânica. As propriedades estruturais da amostra foram investigadas por difração de raios X, combinado com o método de Rietveld. Com o objetivo de estudar a estabilidade térmica e acompanhar o comportamento estrutural da amostra, em função da temperatura, foram realizadas medidas de DRX *in situ*, além de medidas de calorimetria diferencial de varredura – DSC. O processo de moagem totalizou 19 horas, após a décima terceira hora de moagem não há ocorrência de novas fases, apenas ocorreu uma melhora da taxa de cristalização e uma diminuição do tamanho de cristalito. Encontra-se presente um pico alargado. A forma, perfil, dessa elevação é um forte indicio do aparecimento de uma fase amorfa. Os resultados do DSC, em conjunto com DRX, revelam a dinâmica de nucleação e transformação de novas fases, como o $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$ e o Bi_2O_3 , que passam a se formar à medida que a amostra é aquecida. Com a utilização da equação de Kissinger foi possível calcular a energia necessária para nucleação desta nova fase. Realizou-se um tratamento térmico com a finalidade de promover a cristalização da fase amorfa presente, bem como, de estudar a evolução estrutural do composto em função da temperatura. O meio utilizado para sintetização da liga Bi_3Ni mostrou-se eficiente e as análises estruturais e térmicas utilizadas nesse trabalho demonstram a concordância e a consistência dos resultados obtidos e dos objetivos propostos.

Palavras-chave: Difração raios X (DRX), síntese mecânica, Método de Rietveld

ABSTRACT

From the mixture of the elementary powders of bismuth (Bi) and nickel (Ni), the nanostructured compound of Bi_3Ni was produced using the Mechanical Synthesis technique. The structural properties of the sample were investigated by X-ray diffraction, combined with the Rietveld method. In order to study the thermal stability and to follow the structural behavior of the sample, as a function of temperature, XRD measurements were performed in situ, in addition to differential scanning calorimetry (DSC) measurements. The milling process totaled 19 hours, after the thirteenth hour of milling there was no occurrence of new phases, only an improvement of the crystallization rate and a decrease of the crystallite size occurred. An enlarged peak is present, the shape and profile of this elevation is a strong indication of the appearance of an amorphous phase. The results of the DSC, together with XRD, clarify the dynamics of nucleation and transformation of new phases, such as $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$ and Bi_2O_3 , which starts to form as the sample is heated. With the use of the Kissinger equation, it was possible to calculate the energy required for nucleation of this new phase. A thermal treatment was carried out in order to promote the crystallization of the present amorphous phase, as well as to study the structural evolution of the compound as a function of temperature. The medium used to synthesize the Bi_3Ni alloy proved to be efficient and the structural and thermal analyzes used in this work demonstrate the consistency and consistency of the results obtained and the proposed objectives.

Keywords: Diffraction X-rays (DRX), mechanical synthesis, Method of Rietveld

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Projeção dos eixos <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> e em perspectiva, respectivamente, do Bi (ICSD 64703)	10
Figura 2. Projeção do eixo <i>a</i> e em perspectiva, respectivamente, do Ni (ICSD 41508)	10
Figura 3. Projeção dos eixos <i>a</i> , <i>b</i> , e <i>c</i> do composto Bi ₃ Ni (ICSD 391336).	12
Figura 4. Representação em perspectiva do arranjo octaédrico da cadeia de Bi ₃ Ni (ICSD 391336).	12
Figura 5. Diagrama de Fases Bi-Ni e entalpia de formação do Bi ₃ Ni e BiNi.	14
Figura 6. As 14 redes de Bravais.	16
Figura 7. Representação das fases presentes no processo de SM.	18
Figura 8. Modelo de um material nanométrico. Os círculos pretos e brancos representam, respectivamente, a componente cristalina e a interfacial.	19
Figura 9. Representação geométrica da Lei de Bragg.	22
Figura 10. Padrão de difração para: Cristal perfeito, cristal real e líquido ou amorfo, respectivamente.	24
Figura 11. Representação esquemática de um difratômetro	25
Figura 12. Diagrama de blocos com ordem dos procedimentos para início do refinamento no EXPGUI	31
Figura 13. Interface do EXPGUI para refinamento dos parâmetros.	32
Figura 14. Ilustração da configuração de um DSC e do fluxo de calor.	34
Figura 15. Representação gráfica dos padrões genéricos de picos apresentados no DSC	34
Figura 16. Moinho High Energy Ball Mill E _{max}	37
Figura 17. Preparação e selagem do vaso de moagem	38
Figura 18. Preparação da amostra para realização de DRX	39
Figura 19. Difratômetro de Raio-X modelo Empyrean da PANalytical	40
Figura 20. Preparação da amostra e porta amostra no forno do DRX.	41
Figura 21. Rampa de aquecimento para medidas <i>in situ</i> de DRX.	41
Figura 22. Forno utilizado para realizar o tratamento térmico	43
Figura 23. Equipamento utilizado para realizar o DSC	43
Figura 24. Padrão de difração observado para amostra e Bi ₃ Ni durante todo intervalo de moagem.	44
Figura 25. Difratograma obtido após a primeira hora de moagem.	45

Figura 26. Difrátograma da amostra moída durante 4 horas (curva com ruído) e o padrão idealizado do Bi_3Ni calculado a partir do arquivo CIF (cartão ICSD nº 391336).	46
Figura 27. Padrão observado no DRX (4horas), calculado e residual obtidos no refinamento pelo MR	46
Figura 28. Fração das fases de Ni, Bi e Bi_3Ni em função do tempo de moagem.	48
Figura 29. Tamanho médio de cristalito de Bi_3Ni em função do tempo de moagem.	49
Figura 30. Comparação das funções de <i>background</i> para a amostra moída por 10, 13, 16 e 19 horas	50
Figura 31. Formação da fase amorfa na amostra de Bi_3Ni após 19 horas de moagem.	51
Figura 32. Difrátograma da amostra moída 19h em conjunto com os CIFs de o Bi_3Ni , Bi e Bi_2O_3	52
Figura 33. Difrátograma da amostra moída 19h e refinada por método de Rietveld partindo dos CIFs do Bi_3Ni , Bi e Bi_2O_3	52
Figura 34. Padrão observado nos DRX da amostra submetida a aquecimento	54
Figura 35. Padrão obtidos no refinamento pelo MR para amostra aquecida a 250 °C	55
Figura 36. Frações de fase em função da temperatura de realização do DRX <i>in situ</i> .	56
Figura 37. Padrão observado no DRX da amostra em 350 °C em comparação com o CIF das fases constituintes.	57
Figura 38. Projeção do eixo a e em perspectiva do $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$	57
Figura 39. Padrão obtidos no refinamento pelo MR para amostra aquecida a 350 °C	58
Figura 40. Fotografia do forno do DRX antes a após a realização das medidas.	59
Figura 41. Termograma DSC plotados em conjunto para os diferentes fluxos de calor.	60
Figura 42. Espectros DSC com as temperaturas de pico e suas respectivas taxas de aquecimento	60
Figura 43. Gráfico linear do $\ln\tau Tc^2$ versus $1Tc$	61
Figura 44. Difrátograma da amostra após tratamento térmico.	62
Figura 45. Difrátograma da amostra após tratamento térmico em conjunto com os CIFs de Bi, Bi_2O_3 e $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$.	63
Figura 46. Padrão observado e experimental refinado pelo MR para amostra tratada termicamente.	64
Figura 47. Difrátogramas das amostras após tratamento térmico e DRX <i>in situ</i> em conjunto com o CIF do $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais variáveis envolvidas no processo de síntese mecânica.	21
Tabela 2. Relação entre os fatores instrumentais e os efeitos sobre os picos de DRX	26
Tabela 3. Correlações e definições para as variáveis envolvidas no refinamento pelo MR no EXPGUI	33
Tabela 4. Valores de Rwp e χ^2 obtidos nos refinamentos realizados durante o processo de moagem mecânica.	47
Tabela 5. Valores de χ^2 e de Rwp obtidos nos refinamentos realizados durante o processo de aquecimento.	55
Tabela 6. Parâmetros da célula unitária da estrutura $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$	58
Tabela 7. Frações das fases após tratamento térmico e DRX <i>in situ</i> a 350 °C	63

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	3
AGRADECIMENTOS	6
RESUMO	3
ABSTRACT	4
LISTA DE FIGURAS	5
LISTA DE TABELAS	7
SUMÁRIO	8
1. INTRODUÇÃO	9
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
2.1 O composto Bi ₃ Ni	12
2.2. Estruturas Cristalinas	15
2.3. Síntese Mecânica	17
2.4. Difração de Raios X	21
2.4.1 Difrátômetro	24
2.5. Método de Rietveld	26
2.5.1 Índices de avaliação da qualidade do refinamento	30
2.5.2 GSAS-EXPGUI	31
2.5 Calorimetria Diferencial de Varredura	33
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	36
3.1. Produção da Amostra	36
3.2 Síntese Mecânica	36
3.3 Difração de Raios X	39
3.4 Refinamento pelo Método de Rietveld	41
3.5 Tratamento Térmico	42
3.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1. Evolução estrutural	44
4.2 Medidas de DRX <i>in situ</i>	53
4.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	59
4.4 Tratamento térmico	62
5. CONCLUSÃO	66
6. REFERÊNCIAS	68

1. INTRODUÇÃO

Os materiais nanoestruturados são definidos como materiais policristalinos de fase simples ou multifásicos, com tamanho de grão na ordem de nanômetros, tipicamente menores que 100 nm [1].

O estudo e a pesquisa dos materiais nanoestruturados vem, nos últimos anos, despertando interesse na comunidade científica. Por causa dessas pequenas dimensões, esses materiais são estruturalmente caracterizados por uma grande fração volumétrica de contornos de grão ou interfaces, os quais podem alterar, significativamente, uma variedade de propriedades físicas e químicas quando comparadas aos materiais cristalinos convencionais (normalmente denominados: *bulk*) [2].

Pode-se exemplificar essas mudanças nas propriedades físicas utilizando-se como exemplo o comportamento do ouro (Au), que apresenta uma redução em seu ponto de fusão quando se encontra na forma nanoestruturada. Enquanto que na forma de *bulk* o ouro possui ponto de fusão de, aproximadamente, 1064 °C, na forma nanométrica (com cristais menores que 5 nm) seu ponto de fusão é da ordem de 300 °C [3].

Os materiais nanoestruturados podem ser sintetizados de diversas formas, como por exemplo: eletrodeposição [4], spray pyrolysis [5], sol-gel [6], deposição de vapor físico [7], solidificação rápida [8], síntese mecânica [9], dentre outros. As metodologias e técnicas de síntese podem alterar, consideravelmente, as propriedades dos compostos resultantes, isso se deve ao fato desses materiais nanoestruturados serem metaestáveis e suas propriedades dependerem do modo de preparação, da variação do tempo, temperatura, pressão. Em geral, nos materiais nanoestruturados, a componente interfacial, ou contornos de grão, podem corresponder a até 50% do volume do material [10].

Neste trabalho utilizou-se a técnica de síntese mecânica (SM) para produção de um composto contendo bismuto e níquel, a qual possibilita a produção de nanoestruturados em temperaturas próxima a ambiente, obtenção de ligas com elementos de alto ponto de fusão, além de promover a deformação plástica das células unitárias.

O bismuto é um elemento químico de símbolo Bi, com número atômico (*Z*) igual a 83 e massa atômica igual a 208,9 g/mol. Na temperatura ambiente, o bismuto encontra-se no estado sólido, possuindo temperatura de fusão de aproximadamente 271°C. É um elemento pesado,

frágil, trivalente, cristalino, de coloração rosácea que se assemelha quimicamente ao arsênio e ao antimônio.

É o mais diamagnético de todos os metais, e com a condutividade térmica mais baixa entre todos os elementos, exceto do mercúrio. De todos os metais, é o que menos conduz corrente elétrica. O bismuto possui célula unitária romboédrica e grupo espacial R-3m. A Figura 1 ilustra a célula unitária do Bi projetada nos eixos a , b , c e em uma perspectiva que possibilita uma visualização tridimensional do elemento [11].

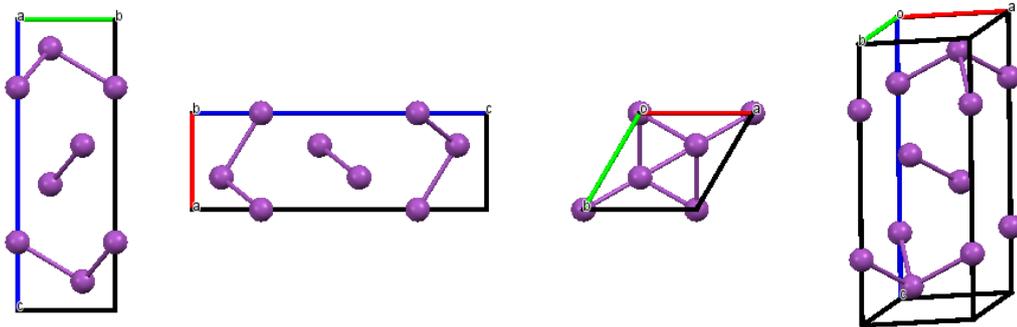


Figura 1. Projeção dos eixos a , b , c e em perspectiva, respectivamente, do Bi (ICSD 64703)

O níquel é um elemento químico de símbolo Ni, número atômico 28 e de massa atômica 58,7 g/mol. Na temperatura ambiente encontra-se no estado sólido, possuindo temperatura de fusão de aproximadamente 1455°C. É um metal de transição de coloração branco-prateada, condutor de eletricidade e calor, dúctil e maleável, sendo bastante resistente a corrosão. A amostra utilizada neste trabalho possui célula unitária cúbica e grupo espacial Fm-3m. A Figura 2 ilustra a célula unitária do Ni projetada no eixo a e em uma perspectiva que possibilita uma visualização tridimensional do elemento [11].

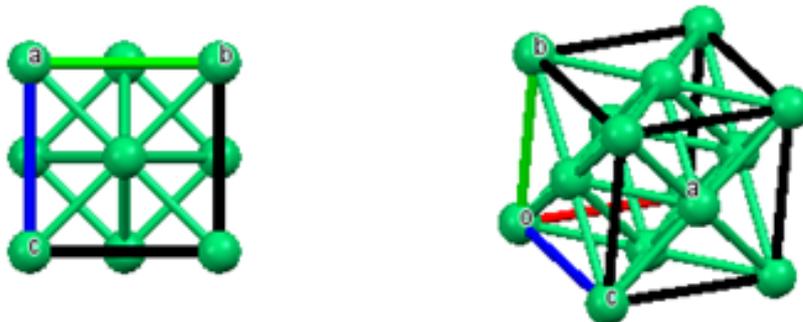


Figura 2. Projeção do eixo a e em perspectiva, respectivamente, do Ni (ICSD 41508)

Este trabalho teve como objetivos sintetizar, por moagem mecânica, o composto de Bi_3Ni nanoestruturado, realizar o estudo de suas propriedades estruturais, antes e após os tratamentos térmicos. As principais técnicas experimentais usadas nesta dissertação foram a difração de raios X (DRX), para acompanhamento da evolução estrutural da amostra em função do tempo de moagem; o refinamento dos parâmetros estruturais, pelo método de Rietveld; medidas DSC e de DRX *in situ* para estudar a estabilidade térmica bem como o comportamento estrutural da amostra em função da temperatura e um tratamento térmico para cristalizar a fase amorfa presente.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 O composto Bi_3Ni

O composto intermetálico Bi_3Ni possui estrutura ortorrômbica e grupo espacial $Pnma$, possuindo um arranjo octaédrico, onde os átomos de bismuto formam a matriz e os átomos de níquel formam uma cadeia linear [12].

Na Figura 3 projeta-se a célula unitária do Bi_3Ni nos eixos a , b , c , respectivamente.

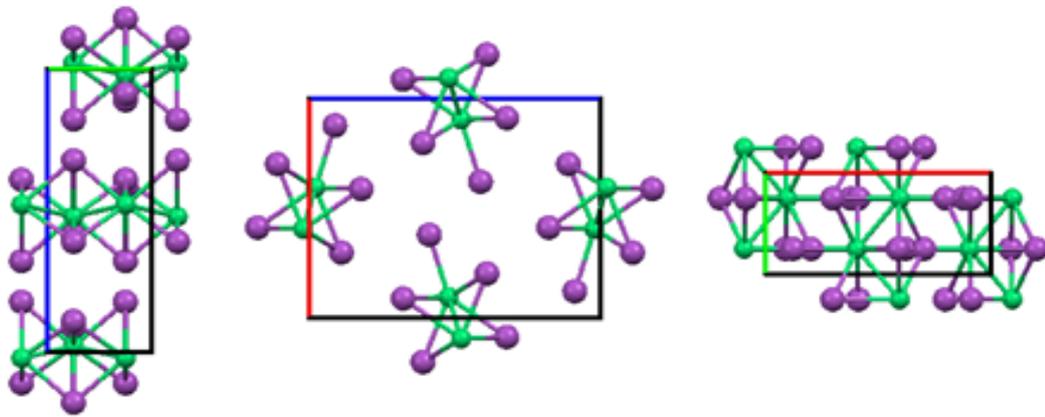


Figura 3. Projeção dos eixos a , b , e c do composto Bi_3Ni , em verde está representado os átomos de níquel, cartão ICSD nº 391336.

Na Figura 4 representa-se o arranjo octaédrico da cadeia de Bi_3Ni , onde é possível identificar a cadeia linear formada pelo níquel.

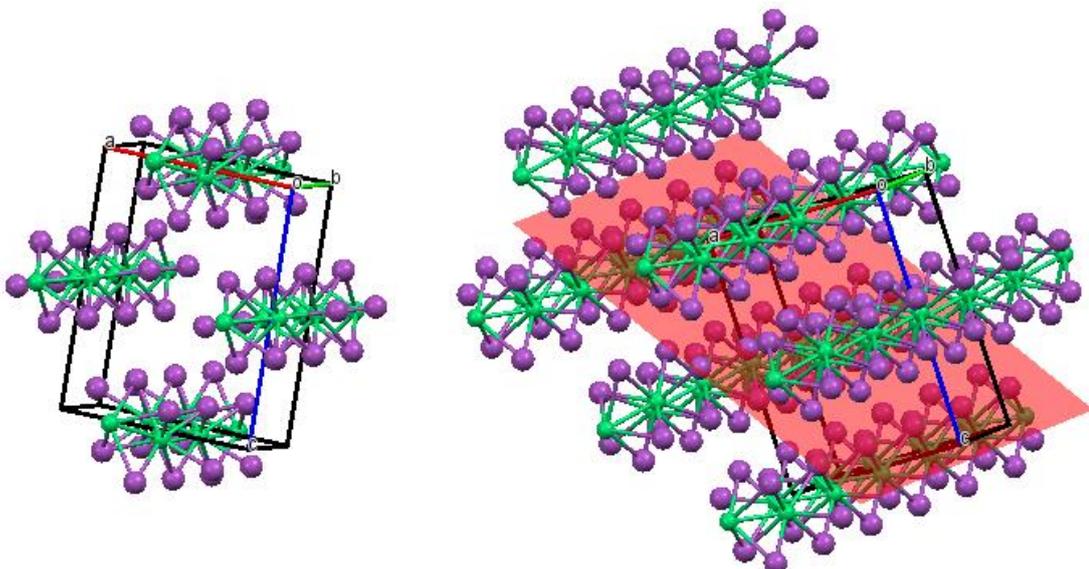


Figura 4. Representação em perspectiva do arranjo octaédrico da cadeia de Bi_3Ni (ICSD 391336).

Relata-se na literatura, que os principais métodos para a obtenção do composto Bi_3Ni , são: eletrodeposição, por meio químico ou solidificação rápida. Trabalhos científicos descreveram que a produção da amostra de Bi_3Ni ocorreu por fusão dos compostos Bi e Ni num forno de resistência, a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 dias [13].

O composto intermetálico Bi_3Ni apresenta supercondutividade a temperatura crítica de $4,1\text{ K}$, e embora essa característica seja conhecida desde 1951, escassos trabalhos tinham sido publicados até o início do século XXI. As pesquisas no campo da supercondutividade têm produzido, a cada dia, compostos com maiores temperaturas críticas (T_c), tal fato tem ajudado os pesquisadores a desvendar os mistérios envolvendo a supercondutividade a T_c maiores que 40K [14,15].

Novos trabalhos envolvendo as propriedades supercondutoras do Bi_3Ni voltaram a ser objeto de estudo, especialmente após a constatação que alguns materiais quando submetidos a pressão tem sua temperatura crítica aumentada, ligas contendo Fe na base de *oxypnictides* (classe de material que inclui o oxigênio ao 15° grupo da tabela periódica, grupo do nitrogênio) apresentaram T_c de 43 K , tal elevação foi também constatada com a substituição de alguns elementos na composição das ligas, obtendo-se T_c de 55K ($\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{Fx}$) [16].

Recentemente, um composto que contem $\text{CeNi}_{0,8}\text{Bi}_2$ passou a ser estudado como componente na formação de compostos do grupo de *oxypnictides*. Estudos com espectroscopia de tunelamento revelaram que o Bi_3Ni é um supercondutor fortemente ligado [17].

A supercondutividade e o ferromagnetismo, dois estados fundamentais da matéria condensada, observam-se como sendo altamente competitivos em quase todos os materiais. Interações predominantemente ferromagnéticas destroem a supercondutividade por criarem uma transição de fase reentrante, como observado nos compostos: ErRh_4B_4 , HoMo_6S_8 . Só muitos poucos compostos, que foram identificados até agora, mostram uma coexistência destes estados fundamentais concorrentes. Dentro desse escasso grupo encontra-se o Bi_3Ni nanoestruturado, no qual comprovou-se a coexistência de supercondutividade e ferromagnetismo [18,19].

As propriedades termodinâmicas do composto Bi-Ni continuam sendo alvo de estudos. Recentemente diversos trabalhos sobre esse tema foram publicados [20,21]. Esses trabalhos descrevem a construção de diagramas de fases do Bismuto com os elementos metálicos Fe, Cr e Ni, de onde constata-se que a mostra com Fe e Cr têm leve solubilidade no Bi. Para

temperaturas menores que 920 °C, a solubilidade de Fe e Cr em $\text{Bi}_{(\text{Líquido})}$ é menor que 10^{-3} em % at. Por sua vez o níquel dissolve-se prontamente em $\text{Bi}_{(\text{L})}$. O níquel é o único componente de aço inoxidável que faz compostos intermetálicos com Bi [12].

Pesquisas apontam para outras propriedades e aplicações de ligas ternárias contendo os elementos Bi e Ni. A liga BiInNi, contendo diversas proporções estequiométricas, foi estudada sob a ótica de um possível potencial desse material como semicondutor [21].

Outra aplicação recente utilizando o composto de bismuto e níquel vem despertando o interesse tecnológico. Sabe-se que esforços crescentes têm sido realizados na busca por soldas livres de chumbo, adequadas devido à influência prejudicial do chumbo ao ambiente e a saúde humana. As ligas à base de Sn com diferentes aditivos, como Ag, Bi, Cu, In, Sb e Zn, são potenciais candidatos como soldas livres de chumbo. As ligas Sn-Bi com baixo ponto de fusão são desenvolvidas para soldar os componentes sensíveis à elevadas temperaturas [22].

Na Figura 5 apresenta-se o diagrama de fases do sistema Bi-Ni [23]. Verifica-se que a temperatura de fusão do composto Bi_3Ni , em função da maior quantidade de bismuto, é menor que a do composto BiNi.

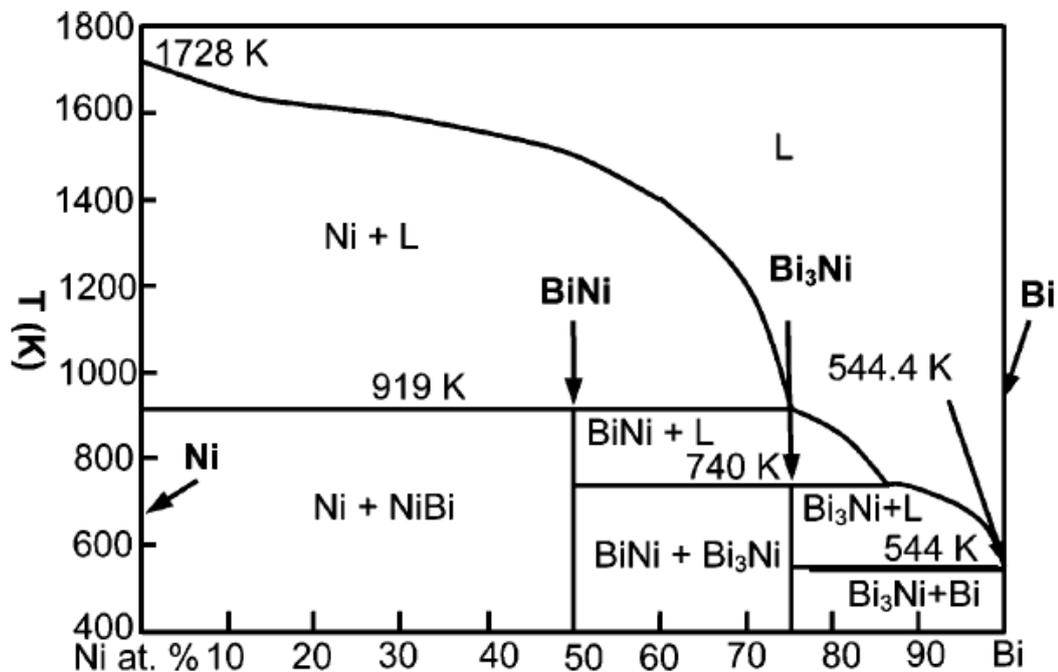


Figura 5. Diagrama de Fases Bi-Ni [23].

2.2. Estruturas Cristalinas

A estrutura dos materiais sólidos é resultado da natureza de suas ligações químicas, a qual define a distribuição espacial de seus átomos, íons ou moléculas. Parte dos materiais comumente aplicados na engenharia exibe um arranjo geométrico de seus átomos bem definido, constituindo assim uma estrutura cristalina. Os materiais cristalinos, independentemente do tipo de ligação que possuem, são aqueles que apresentam estrutura atômica tridimensional periódica de longo alcance.

A partir da definição de estrutura cristalina como sendo um conjunto de posições atômicas, iônicas ou moleculares repetitivas, pode-se descrever o cristal partindo-se de uma estrutura básica, que se repete ao longo de toda estrutura. Essa estrutura, denominada célula unitária, pode ser definida como a menor porção do cristal que ainda conserva as propriedades originais dele. Para definir a célula unitária adota-se valores específicos, que são associados às unidades de medidas dos eixos de referência e aos ângulos entre esses eixos, definidos como parâmetros de rede.

Define-se então os sistemas cristalinos, que incluem todas as possíveis geometrias de divisão do espaço por superfícies planas contínuas. Só existem 7 tipos de sistemas cristalinos que preenchem totalmente o espaço. Entretanto, os sistemas cristalinos são apenas entidades geométricas. Quando “coloca-se” átomos dentro desses sistemas formam-se redes cristalinas[24].

Em 1848, o francês August Bravais demonstrou ser possível, geometricamente, a construção de 14 tipos de células unitárias, isto é, todas as redes cristalinas possíveis, podem ser geradas por 14 tipos de células. Essas redes são chamadas redes de Bravais.

Na Figura 6, pode-se identificar os 7 tipos de sistemas cristalinos (cúbico, tetragonal, ortorrômbico, romboédrico, monoclinico, hexagonal e triclinico), e as configurações possíveis para esses sistemas, formando as 14 redes de Bravais [24].

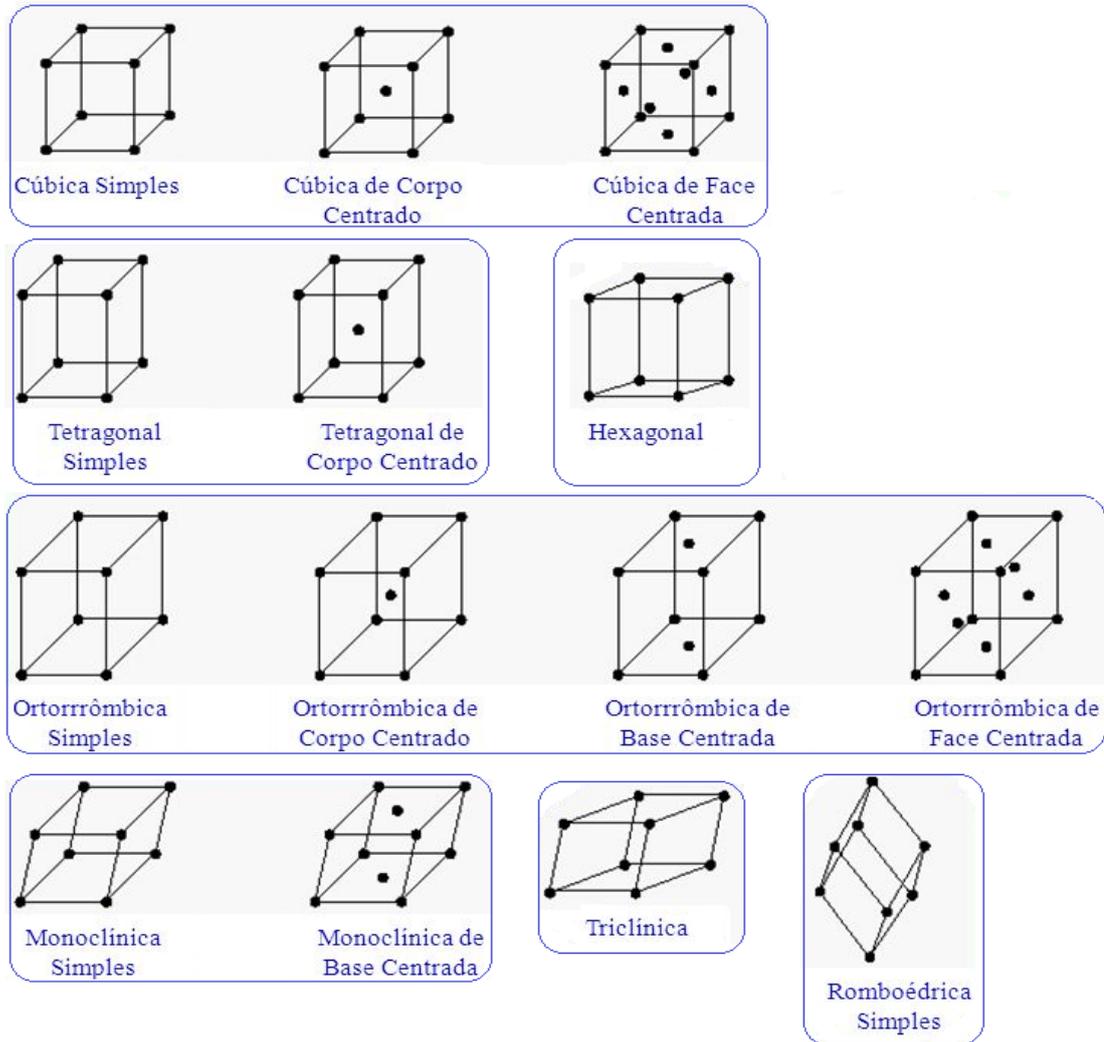


Figura 6. As 14 redes de Bravais [24].

Os cristais podem ser classificados segundo os grupos pontuais de operações de simetria que une suas faces. Os grupos pontuais ou classes cristalinas representam a simetria ou combinações de simetria que levam a um padrão de repetição distinto. Toda e qualquer molécula pode ser classificada em um dos 32 grupos pontuais possíveis.

Os 32 grupos pontuais possíveis são formados pelos 10 elementos básicos de simetria e mais 22 combinações entre estes. Apenas 22 combinações são possíveis, pois muitas levam a repetições de simetria e outras são incompatíveis com a simetria cristalina, ou seja, os elementos de simetria não podem ser combinados arbitrariamente [24].

Uma vez que as operações de simetria de cada um dos 32 grupos pontuais cristalográficos são aplicadas as 14 redes de Bravais, tem-se 230 grupos espaciais, que descrevem de maneira unívoca todo o arranjo de objetos idênticos dispostos num reticulado periódico infinito.

2.3. Síntese Mecânica

Do ponto de vista termodinâmico, um cristal perfeito (um sólido livre de defeitos estruturais fora do equilíbrio) é o sólido que apresenta a menor energia livre de Gibbs e suas propriedades físicas são bem determinadas. Porém, na natureza, é difícil encontrar cristais livres de defeitos. Esses somente são sintetizados em laboratórios sob condições extremamente controladas. É conhecido que as propriedades físicas de cristais possuindo defeitos apresentam desvios em relação às medidas para os cristais perfeitos. Esses desvios são tão maiores quanto maior for a concentração de defeitos. Uma variação também é verificada na energia livre de Gibbs, pois sabe-se que centros de defeitos armazenam energia em sólidos [2].

A síntese mecânica (SM) é uma técnica de moagem de um mono pó ou de uma mistura de dois ou mais pós de um composto. É comum encontrar na literatura outro termo utilizado para designar o tratamento de partículas em pó no moinho de alta energia. Normalmente associa-se o termo síntese mecânica ou Mechanical Alloying (MA) ao processo no qual a mistura de pós é moída em conjunto, onde a transferência de material que está envolvida tem o objetivo de se obter uma liga homogênea. Por outro lado, a moagem de pós, tais como metais puros, onde a transferência de material não é necessária para a homogeneização, denomina-se simplesmente moagem mecânica ou *Mechanical Milling* (MM) [9].

De maneira prática, pode-se descrever o processo de síntese mecânica como a colocação da amostra no recipiente específico (normalmente chamado de jarro de moagem), juntamente com esferas (preferencialmente do mesmo material que o recipiente), a realização da selagem do recipiente, para alguns materiais, com o intuito de evitar a oxidação ou até mesmo contaminação, realiza-se esse procedimento em um ambiente fechado (*glove box*) com um gás inerte, e finalizando o processo tem-se a fixação do recipiente no moinho e o início do processo de moagem [9].

Pode-se dividir, fisicamente, o processo de síntese mecânica de materiais em 4 estágios bem distintos [25].

I - Estágio inicial: as partículas são deformadas plasticamente, assumindo uma forma achatada. A ductilidade do material e energia fornecida no processo de moagem refletem diretamente na intensidade dessa alteração. O acréscimo da área de superfície aumenta progressivamente a probabilidade de soldagem a frio dessas partículas, gerando um aumento do tamanho médio da partícula.

II – Segundo Estágio: as partículas são soldadas a frio e requebradas, favorecendo a formação de um pó muito fino. É neste estágio que ocorre também a formação de partículas compostas, denominadas de agregados. Com o acúmulo de deformação plástica há um aumento do encruamento e da resistência mecânica das partículas. Essa situação aumenta a probabilidade de fratura das partículas ou agregados.

III – Terceiro Estágio: nesta fase um certo “equilíbrio” entre os processos de fratura e de soldagem a frio é alcançado. Observa-se também que as partículas alcançam um tamanho fixo. Entretanto a energia livre de Gibbs continua a aumentar até alcançar uma saturação.

IV – Quarto Estágio: é caracterizado pelo refinamento da microestrutura desses agregados.

Na Figura 7 estão ilustrados os quatro estágios do processo de Síntese Mecânica.

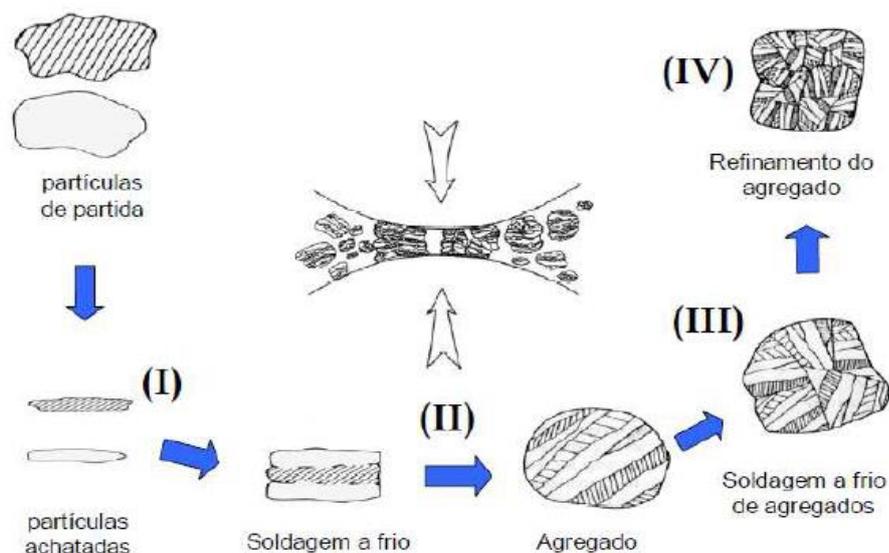


Figura 7. Representação das fases presentes no processo de SM [25].

É bem conhecido que a natureza procura estados físicos com a menor variação da energia livre de Gibbs. Assim, as substâncias sob moagem mecânica podem ser transformadas em novas substâncias ou mudarem de fases cristalográficas visando alcançar esses estados de menor energia. Sabe-se que tais mudanças envolvem determinados mecanismos físicos, como por exemplo, difusão atômica através de contornos de grãos. Os mecanismos físicos envolvidos no processo SM ainda não são completamente entendidos [9].

Do ponto de vista estrutural, cada pó constituindo a mistura pode ser visto como sendo formado por duas componentes: uma cristalina que é sua estrutura cristalográfica original e outra formada pelos centros de defeitos, que é chamada de componente interfacial. Em geral, nos materiais nanoestruturados a componente interfacial, ou contornos de grão, podem corresponder a até 50% do volume do material [10].

A Figura 8 ilustra esquematicamente os cristalitos, formado por círculos pretos e o contorno de grão, por círculos brancos.

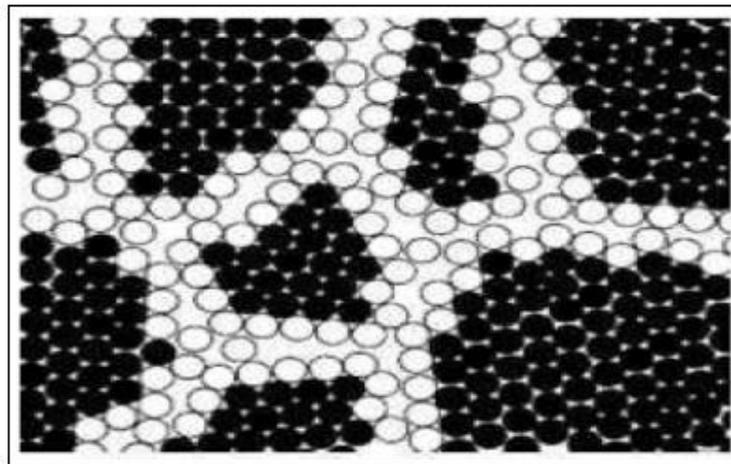


Figura 8. Modelo de um material nanométrico. Os círculos pretos e brancos representam, respectivamente, a componente cristalina e a interfacial [10].

Embora a sistemática de preparação e execução da SM pareça ser simples, o processo possui diversas variáveis, que são determinantes na qualidade e nas características do produto final.

A dimensão das esferas utilizadas no processo interfere na eficiência de moagem. Esferas grandes otimizam o processo, desde que associadas a uma velocidade que permita a

transferência da energia de impacto as partículas do pó. Além da dimensão, a massa das esferas também influencia no resultado final.

A BPR (*ball-to-powder weight ratio*), ou razão entre a massa das esferas e a massa do pó, possui um efeito significativo no tempo necessário para alcançar uma fase particular na amostra que está sendo moída. A BPR é inversamente proporcional ao tempo exigido na moagem, os valores de BPR podem variar de 1:1 até valores de 220: 1. Contudo, BPR muito grande, pode gerar reações indesejáveis, como aumento na geração de calor, o que afetaria a constituição do pó [26,27].

A velocidade de rotação do moinho está diretamente associada à energia aplicada através de colisões das esferas com a amostra, assim como na temperatura de processo da SM. Cada moinho possui uma velocidade crítica, que define a otimização do desempenho do processo. Dessa forma, deve-se analisar o quanto pode ser vantajoso ou prejudicial uma temperatura elevada durante o processo da SM.

Em alguns casos onde a difusão é exigida para promover a homogeneização e/ou fusão do pó, pode ser vantajosa a elevação da temperatura. Porém em outros casos, o aumento da temperatura pode acelerar o processo de transformação e resultar na decomposição de soluções sólidas supersaturadas, ou outras fases metaestáveis formadas durante a moagem, tornando-se uma desvantagem [26, 27].

O parâmetro mais importante para otimização do processo de síntese mecânica é a determinação do tempo de execução. Normalmente, o tempo de moagem é escolhido com o propósito de conseguir um estado intermediário entre os estados de fratura e a fusão a frio das partículas do pó. A determinação do tempo será feita com base em vários parâmetros, como os anteriormente mencionados. Por isso, é importante considerar que o nível de contaminação pode aumentar e algumas fases indesejáveis podem ser formadas quando o pó é moído por tempos maiores que o necessário [27].

A descrição das variáveis adotadas durante o processo de SM é fundamental para garantir a reprodutibilidade, bem como para o estudo das influências que cada parâmetro pode exercer sobre as características da amostra após o termino do processo [28,29,30].

Assim, apresenta-se na tabela 1, os principais parâmetros relacionados a reprodutibilidade do processo de síntese mecânica.

Tabela 1. Principais variáveis envolvidas no processo de síntese mecânica.

PARÂMETROS ENVOLVIDOS NO PROCESSO	
1.	Tipo de moinho usado
2.	Tipo e material dos recipientes de moagem
3.	Velocidade de moagem
4.	Tempo de moagem
5.	A BPR
6.	Atmosfera de moagem
7.	Agentes de controle de processo
8.	Temperatura de moagem

2.4. Difração de Raios X

A difração de Raios X (DRX) é uma técnica poderosa, utilizada principalmente, quando se deseja realizar a caracterização estrutural de materiais. Entretanto, sua aplicação é bem mais ampla e versátil, sendo utilizada também em áreas como a física, química, geologia, biotecnologia.

Os raios X possuem energia suficiente para penetrarem nos sólidos e, dessa forma, se mostram apropriados para investigarem estruturas internas. Pode-se gerar raios X em laboratório, tanto pela desaceleração dos elétrons num alvo metálico, quanto pela excitação dos elétrons dos átomos alvo. O primeiro processo fornece um espectro contínuo e largo, o segundo fornece linhas acentuadas no espectro. O método normalmente utilizado nos equipamentos de laboratório consiste em gerar os raios X fazendo com que um elétron de alta energia, gerado no cátodo do tubo catódico, colida com um alvo metálico, ânodo [31].

O feixe de raios X possui comprimento de onda (λ) característico, que varia de acordo com o material do ânodo. Para aplicações em cristalografia os comprimentos de onda mais utilizados variam de 0,5 a 2,5 Å. Tal fato se justifica em virtude da proximidade desses valores as menores distâncias interatômicas observadas em materiais orgânicos e inorgânicos.

O processo físico de espalhamento de difração de raios X é o espalhamento elástico dos fótons pelos átomos do material analisado, que estão dispostos na rede cristalina. O espalhamento ocorre quando o feixe de raios X atinge as nuvens eletrônicas que formam os planos de um sólido cristalino em um determinado ângulo, onde uma porção da radiação é espalhada pela camada de átomos superficiais, e a outra parte do feixe, não espalhada, penetra na segunda camada de átomos, onde outra fração é espalhada e o restante passa para terceira camada, e assim sucessivamente [31,32]. Pode-se observar uma representação desse fenômeno na Figura 9.

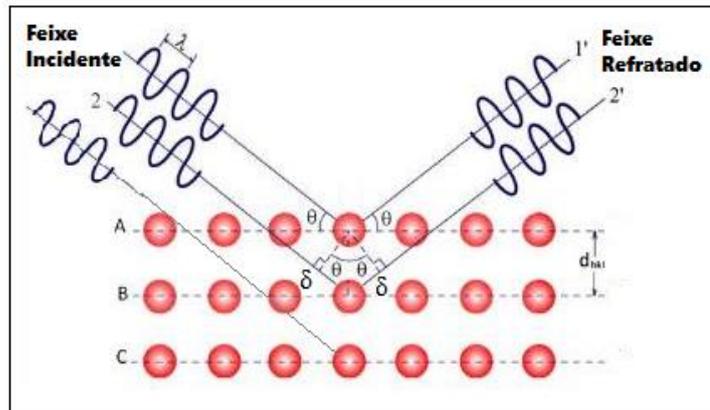


Figura 9. Representação geométrica da Lei de Bragg [28].

A teoria básica que define o estudo de materiais cristalinos por difração de raios X baseia-se no princípio de que as distribuições espaciais dos elétrons no material definem diferentes planos atômicos, portanto esses planos atômicos espalham os raios X – vistos como ondas – causando interferência construtiva e destrutiva, que se manifestam no padrão de raios X como máximos e mínimos, respectivamente. [33]

A ocorrência de máximos e mínimos pode ser explicada utilizando-se a Lei de Bragg. Utilizando o auxílio geométrico da Figura 9, pode-se verificar que o caminho óptico percorrido pelos raios X incidentes no primeiro plano do material é diferente do caminho percorrido pelos feixes refratados no segundo plano. A diferença de caminho (δ) pode ser descrita como:

$$\delta = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (1)$$

Essa diferença de percurso gera uma diferença de fase ($\Delta\varphi$) entre as ondas refletidas, que pode ser expressa por:

$$\Delta\varphi = 2\pi \delta/\lambda \quad (2)$$

onde λ é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente. Para um cristal perfeito e infinito haverá interferência construtiva somente quando $\delta = n\lambda$, onde n é um número inteiro.

Dessa forma a condição para ocorrência de interferência construtiva pode ser expressa como:

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad (3)$$

Essa relação é conhecida como a Lei de Bragg.

Desse modo, se o cristal for rotacionado, cada conjunto de planos irá difratar a radiação quando o valor de $2d\text{sen}\theta$ satisfizer a equação. Assim, os dados de difração são coletados para o cristal como um todo. O arranjo de feixes difratados, considerados em conjunto, é denominado padrão de difração de cristal. Se o material analisado estiver na forma de um pó de pequenos cristalitos aleatoriamente arranjados, cada cristalito irá produzir seu próprio padrão de difração [34].

Um ponto importante a ser considerado é que a intensidade determinada experimentalmente, definida como a intensidade total de cada difração e que corresponde as áreas delimitadas pelas respectivas curvas é maior que a prevista pela Lei de Bragg. Tal diferença entre o padrão real e o previsto por Bragg reside no fato de o cristal não ser perfeito e nem infinito, além dos feixes de raios X não serem totalmente monocromáticos e a radiação incidente não corresponder a feixes perfeitamente paralelos. Por tudo isso, ao se observar um padrão de raios X verifica-se que os picos possuem a forma de uma função Gaussiana e não a de uma função delta como previsto pela lei de Bragg. Assim, para valores ligeiramente diferentes dos ângulos de Bragg ocorrerá também difração [35].

Se o material analisado for um líquido ou um sólido não cristalino (amorfo) o padrão obtido se caracteriza por uma quase completa ausência de periodicidade, uma certa ordem apenas a pequenas distâncias (de curto alcance) e uma preferência estatística para uma distância interatômica particular. Como consequência, os padrões tendem a possuir apenas um ou dois picos alargados.

Na Figura 10 ilustra-se as diferenças típicas observadas nos padrões de difração para amostras de um cristal perfeito (A), um cristal real (B) e um líquido ou material amorfo (C).

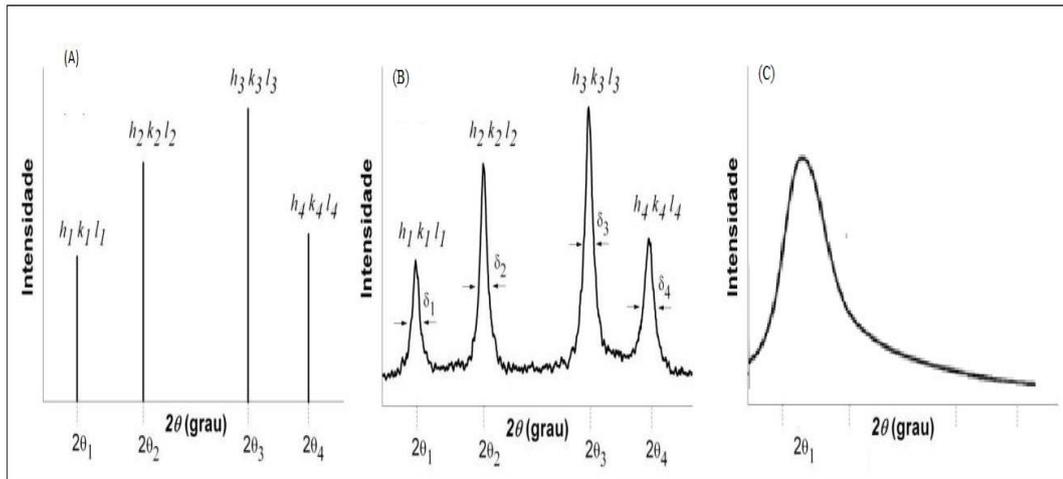


Figura 10. Padrão de difração para: Cristal perfeito, cristal real e liquido ou amorfo, respectivamente.

O estudo da direção e da intensidade do feixe difratado é importante, pois permite obter conclusões sobre o fator de estrutura de materiais cristalinos e de materiais amorfos. As intensidades relativas da difração de estruturas cristalinas dependem do conteúdo da célula unitária quanto ao números de elétrons nos átomos, posições atômicas e da distribuição eletrônica nos átomos. Tem-se então o fator de estrutura, que está diretamente relacionado com a intensidade das ondas espalhadas no fenômeno de difração em materiais.

2.4.1 Difratorômetro

O difratômetro é constituído, basicamente, por um tubo de raios X, um porta amostra, onde se incide a radiação, e um detector móvel. Nos equipamentos modernos, a geometria de Bragg-Brentano se mantém com a diferença de que a amostra permanece na posição horizontal, podendo se movimentar apenas quando se utiliza um sistema de rotação horizontal sobre o eixo da amostra. Nessa geometria um feixe de radiação monocromática incide na amostra em forma de pó, rotacionada de um ângulo θ , enquanto os dados são coletados por um detector que se move de 2θ [36,37]

Uma representação esquemática do funcionamento de um difratômetro pode ser vista na Figura 11. Neste esquema verifica-se que o feixe de Raios X gerado pela fonte (A) sai do tubo passando pela janela de berílio em forma de uma linha. O mesmo passa pela fenda sollar, de placas paralelas, passando em seguida pela fenda divergente e pela máscara, que controlam

a área dos Raios X que incidem sobre a amostra (B). O feixe difratado passa pelas fendas anti-espalhamento, de recebimento e soller, incidindo no detector (C) após passar por um monocromador [35,36,37].

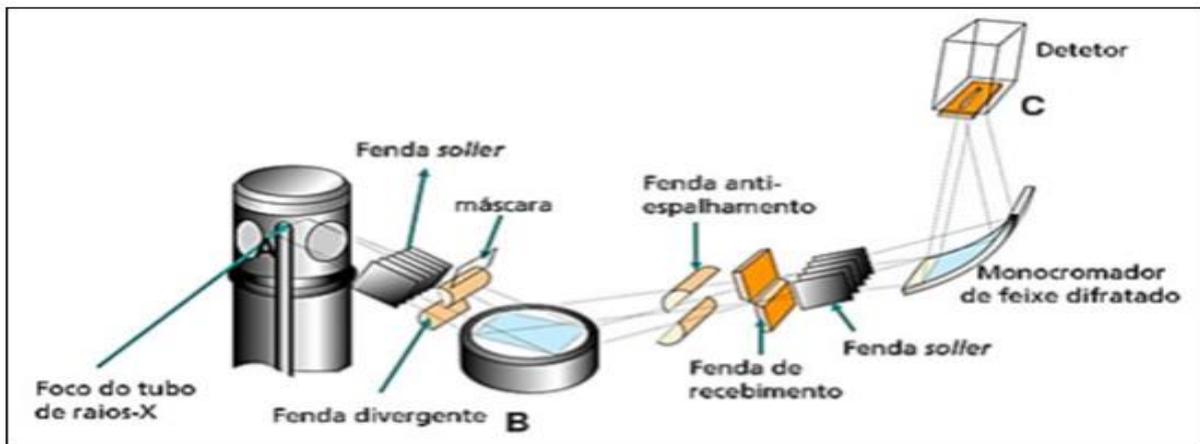


Figura 11. Representação esquemática de um Difratômetro [35].

As fendas soller têm como função diminuir a divergência axial de um feixe de raios X. A fenda divergente é utilizada para limitar a divergência lateral do feixe de raios X, de modo que a superfície da amostra receba o máximo possível da radiação e ao mesmo tempo a irradiação do porta amostra seja evitada. A máscara tem a função de limitar a área linear iluminada sobre a amostra [38,39].

O feixe difratado é normalmente expresso através de picos que se destacam do background (ou linha de base), registrados num difratograma de intensidade versus o ângulo 2θ . As intensidades obtidas em ângulos 2θ , representadas através dos picos nos difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller hkl (reflexões hkl). A intensidade, a posição angular (2θ) ou distância interplanar (d) e o perfil são as informações obtidas de cada pico. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados. [36,39]

Na tabela 2 apresentam-se alguns fatores instrumentais e seus efeitos sobre as posições, forma e larguras dos picos de difração [41,42,43].

Tabela 2. Relação entre os fatores instrumentais e os efeitos sobre os picos de DRX

FATOR INSTRUMENTAL	EFEITO SOBRE O PICO
Alinhamento e colimação do feixe	Afeta na largura e simetria dos picos.
Excentricidade da amostra	Influência a largura e posição dos picos.
Planaridade da superfície da amostra	Produz assimetria dos picos em baixos ângulos.
Absorção/transparência da amostra	Causa deslocamento dos picos, alargamento e assimetria, principalmente em amostras com coeficientes de absorção.
Tamanho das partículas e micro deformação da rede	Causa variação na largura e forma dos picos.

2.5. Método de Rietveld

O físico holandês Hugo M. Rietveld desenvolveu em 1969 um método para refinar estruturas cristalinas a partir de modelos teóricos e de padrões de raios X (DRX) ou de nêutrons [44, 45].

O modelo matemático utilizado no Método de Rietveld (MR), refina os perfis teóricos dos picos de difração de forma que estes perfis se aproximem dos perfis medidos. O refinamento possibilita determinar as propriedades cristalográficas do material analisado, como por exemplo, orientações preferenciais (textura), em alguns casos o tamanho médio e a microdeformação de cristalitos, e as dimensões da cela unitária [44].

Para executar o refinamento de estruturas, o MR faz comparações do perfil real de uma amostra (o observado, ou experimental) com espectros teóricos calculados a partir de misturas hipotéticas de fases (o calculado). Compara-se, pontualmente, os valores obtidos através da diferença entre as intensidades.

Os valores são ajustados utilizando-se o método dos mínimos quadrados até se conseguir a melhor concordância possível do padrão experimental com o calculado [46].

A diferença entre as intensidades, isto é, a quantidade minimizada no refinamento é dada pela seguinte expressão:

$$S_y = \sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (4)$$

Onde: ω_i representa a intensidade observada no i-ésimo ponto (sendo expresso por: $\omega_i = 1/y_i$) e y_i representa a intensidade observada e y_{ci} a intensidade calculada [46].

As medidas precisas de intensidades dadas em intervalos de 2θ , o incremento de 2θ constante, um modelo inicial próximo a estrutura real da amostra, são alguns requisitos que devem ser analisados antes de se iniciar o refinamento.

Deve-se ficar claro que o MR não se trata de um *software*, os programas são utilizados para realizar os cálculos matemáticos requeridos pelo método. Existem diversos programas computacionais que usam o MR, dentre eles o pacote de programas GSAS (General Structure Analysis System) [47] e o EXPGUI [48].

Para se descrever o formato dos picos de DRX de materiais nanoestruturados, recomenda-se utilizar a função perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting modificada (função de perfil CW 4 no pacote GSAS [47]), que considera o modelo anisotrópico de Stephens e efeitos de textura [49,50].

Nesta função de perfil, a largura a meia altura (FWHM) das partes gaussiana (Γ_G) e Lorentziana (Γ_L) é expressa da seguinte forma:

$$\Gamma_G = \left[(U + (1 - \eta)^2 d_{hkl}^4 \Gamma_S^2(hkl)) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{P}{\cos^2 \theta} \right]^{1/2} \quad (5)$$

e

$$\Gamma_L = \eta d_{hkl}^2 \Gamma_S(hkl) \tan \theta + \frac{X + X_e \cos \phi}{\cos \theta} \quad (6)$$

Onde d_{hkl} é a distância entre os planos da rede e θ é o ângulo de Bragg. Na parte gaussiana, os parâmetros V e W dependem dos instrumentos. Os parâmetros P e o termo $X + X_e \cos \phi$ descrevem, respectivamente, as contribuições Gaussianas e Lorentzianas para o tamanho de cristalito. Os parâmetros P e X correspondem ao tamanho de cristalito isotrópico, enquanto X_e expressa efeitos de tamanho de cristalito anisotrópicos, ϕ é o ângulo entre o vector de reflexão e o seu respectivo eixo de ampliação.

O parâmetro de tensão isotrópica, U, e o parâmetro de tensão anisotrópica, $\Gamma_S(hkl)$, expressam o alargamento de pico causado por deformações na rede cristalina. $\Gamma_S(hkl)$ é uma

função do alargamento (hkl) e depende da simetria de cristal [49,50]. O parâmetro η é um "coeficiente de mistura" que determina as contribuições do alargamento gaussiano ($\eta = 0$) e Lorentziano ($\eta = 1$).

O tamanho de cristalito aparente pode ser determinado pela fórmula de Scherrer. Considerando o refinamento de todos esses parâmetros para ajustar as larguras de linha e assumindo que a contribuição da distribuição de tamanho de cristalitos é anisotrópica, isto é, fazendo $P = 0$ na equação 5, pode-se calcular o tamanho de cristalito ($\langle d \rangle$) pela seguinte fórmula [52]:

$$\langle d \rangle = \frac{(18000K\lambda)}{Lx\pi} \quad (7)$$

Considerando também que as microtensões são isotrópicas, e fazendo $\Gamma_s(hkl) = 0$ na equação 6, pode-se calcular seu percentual pela fórmula contida no Manual do GSAS [52], assim a microdeformação (ϵ) pode ser expressa por:

$$\epsilon = \frac{\pi}{18000} \sqrt{(8 \ln 2)(GU - GU_o)} 100\% \quad (8)$$

Onde GU_o é o valor previamente obtido do material padrão, utilizado na calibração do equipamento. Os valores obtidos para a amostra padrão são considerados como iniciais para parâmetros ajustáveis e mantidos fixos para os demais durante o ajuste de difratogramas de amostras em estudo [53].

Durante o refinamento pelo método de Rietveld, um conjunto de parâmetros variáveis é calculado e refinado em relação aos dados digitalizados do difratograma, abaixo apresenta-se um breve detalhamento desses parâmetros [41,42,43].

- 1- **Fator de escala:** corresponde à correção de proporcionalidade entre o padrão difratométrico calculado e o observado.
- 2- **Linha de base (background):** é corrigida a partir de dados coletados no próprio difratograma e da interpolação entre estes pontos. É importante conhecer o comportamento da linha de base, já que esta fornece informações a respeito da presença de fases amorfas na amostra e pode ser incluída em uma rotina de quantificação das fases envolvidas.
- 3- **Perfil de pico:** conjunto de funções analíticas em que se modelam efeitos relacionados ao perfil. Algumas equações analíticas são propostas para corrigir estes efeitos, como as equações Gaussiana, Lorentziana e de assimetria.
- 4- **Parâmetros da célula:** Podem ser corrigidos pela Lei de Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$), onde o espaçamento d está relacionado aos índices de Miller h, k, l , portanto, aos parâmetros de célula ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$). A indexação dos picos é feita levando-se em conta os parâmetros da célula e a intensidade calculada, o que mostra certa vantagem em relação a técnicas convencionais, pois todos os parâmetros que influenciam na discrepância dos valores de d , são refinados conjuntamente com os das intensidades.
- 5- **Fator de estrutura:** os parâmetros variáveis deste fator são: posições atômicas, fatores de temperatura isotrópicos ou anisotrópicos e o número de ocupação.
- 6- **Deslocamento:** parâmetros de correção dos deslocamentos devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro.
- 7- **Orientação preferencial:** correção de problemas gerados na preparação de amostra. Trabalhos da literatura mostram que a redução computacional da orientação preferencial tem eficiência limitada, daí a preocupação em controlar este efeito durante a preparação da amostra.

2.5.1 Índices de avaliação da qualidade do refinamento

A qualidade do refinamento deve ser verificada através de indicadores estatísticos numéricos, que são utilizados durante o processo iterativo (cálculos) e após o término deste, para aferir se o refinamento está se procedendo de modo satisfatório [46].

Os refinamentos realizados no software GSAS [47] devem ser acompanhados, no que diz respeito a convergência ao mínimo global, por índices de confiabilidade, para julgar a qualidade dos mesmos, dentre eles o R_{wp} (R ponderado) e o χ^2 , chamado de “goodness of fit”, os quais estão relacionados com o perfil do difratograma [46].

O R_{wp} é expresso por:

$$R_{wp} = \left(\sqrt{\frac{\sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i \omega_i (y_i)^2}} \right) \times 100 \quad (9)$$

O denominador do R_{wp} é a função de minimização (equação 4). Esse é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo. Se o valor de R_{wp} está diminuindo, então o refinamento está sendo bem-sucedido. Bons refinamentos fornecem valores de R_{wp} da ordem de 2 a 10%, tipicamente se encontram entre 10 e 20% [46].

O R_{exp} é o valor estatisticamente esperado, sendo expresso conforme [54]:

$$R_{exp} = \left[\frac{(N-P)}{\sum w_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (10)$$

Por sua vez o χ^2 é definido como:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (11)$$

Trata-se de um índice frequentemente utilizado, estando relacionado à qualidade do ajuste entre o difratograma calculado e o observado. Espera-se que seu valor seja equivalente a 1,0 em um refinamento perfeito, sendo que na prática valores em torno de 5,0 caracterizam refinamentos otimizados [43]. O R_{exp} utilizado para se determinar o valor de χ^2 , é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} .

2.5.2 GSAS-EXPGUI

O diagrama de blocos da Figura 12 descreve os procedimentos a serem seguidos para se iniciar um refinamento no software *EXPGUI* [48].

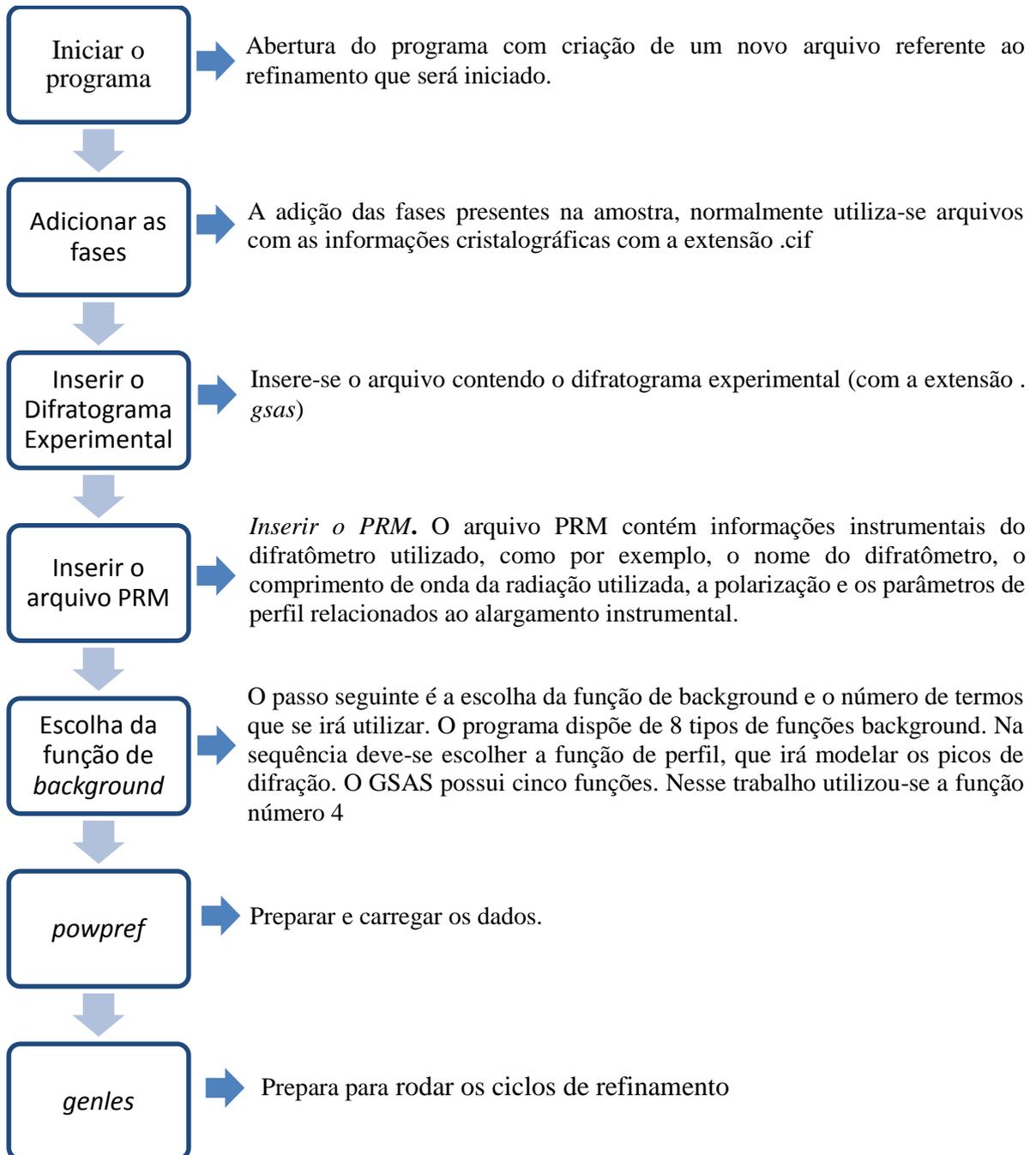


Figura 12. Diagrama de blocos com ordem dos procedimentos para início do refinamento no EXPGUI

Concluído os processos descritos na Figura 12, inicia-se o refinamento dos parâmetros, vale ressaltar que a utilização da função perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting modificada, embora seja mais interessante para refinamentos de estruturas, ela pode apresentar alguma complicação devido à grande quantidade de parâmetros altamente correlacionados (GU, GV, GW, GP, LX) que tornam a convergência um desafio à paciência.

Entretanto a sua aplicação pode ser significativamente simplificada, se um refinamento prévio de uma amostra padrão for realizado, e os parâmetros instrumentais obtidos forem usados como parâmetros iniciais para o refinamento do material desejado [46].

Na Figura 13 apresenta-se um *print* da interface do EXPGUI. Durante os procedimentos de refinamento.

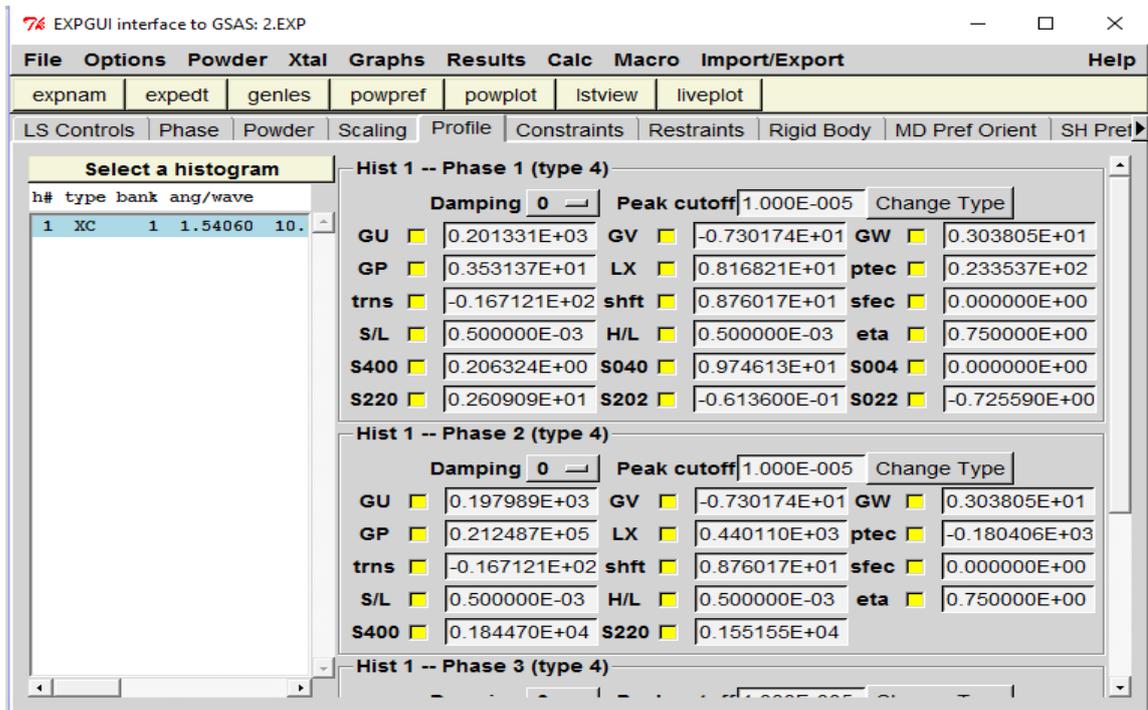


Figura 13. Interface do EXPGUI para refinamento dos parâmetros.

Para refinamento dos parâmetros o conhecimento da correlação de cada fator torna mais fácil o sucesso e a qualidade final do refinamento. Escolhendo-se a função de perfil 4 tem-se as seguintes correlações mostradas na tabela 3:

Tabela 3. Correlações e definições para as variáveis envolvidas no refinamento pelo MR no EXPGUI

PARÂMETRO	CORRELAÇÃO NO MODELO REFINADO
GV e GW	Definem a largura da gaussiana relacionada ao alargamento instrumental.
GU	Define a largura da gaussiana relacionada à micro deformação da rede.
GP	Define a largura da gaussiana relacionada ao tamanho de cristalito.
LX	Define a largura da <i>lorentziana</i> relacionada ao tamanho de cristalito.
PTEC	Avalia a anisotropia do tamanho de cristalito relacionada ao alargamento de Lorentz.
SHKL	Define a micro deformação da rede relacionada ao alargamento de Lorentz. Seu número de termos depende da simetria de <i>Laue</i> .
TRNS	Descreve a profundidade de penetração dos raios X em uma amostra.
SHFT	Determina o deslocamento em 2θ devido à posição da amostra no porta amostra
SFEC	Avalia a anisotropia quando há falhas de empilhamento da rede.
ETA	É o termo de mistura entre as contribuições de Gauss e de Lorentz.
S/L e H/L	São termos de assimetria relacionados à divergência axial.

2.5 Calorimetria Diferencial de Varredura

A calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry- DSC*) é um método de medida bem estabelecido e usado numa ampla escala em diferentes áreas de pesquisa. Com as medidas de DSC é possível investigar a evolução térmica dos materiais e também avaliar grandezas como pureza, capacidade térmica, calor de transição, transições vítreas, relaxação térmica [2].

O sistema DSC consiste na detecção de um sinal elétrico gerado pela diferença de temperatura entre o material de referência, cujo comportamento com a temperatura é conhecido, e o material que está sendo investigado (amostra). O DSC é um método calorimétrico, no qual são medidas diferenças de energia. A Figura 14 ilustra a configuração de um DSC.

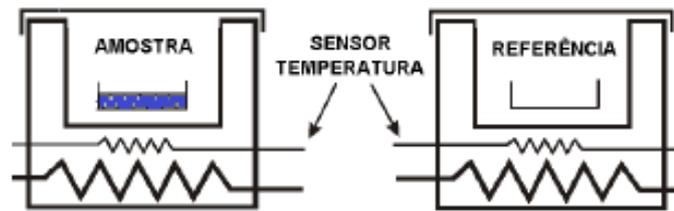


Figura 14. Ilustração da configuração de um DSC .

As curvas construídas com os dados DSC permitem identificar substâncias, construir diagramas de fase, além de determinar a fração de cristalinidade dos materiais. A amostra, não inerte, pode sofrer periodicamente fenômenos de absorção ou geração de calor em função do tempo, temperatura e posição do meio. Entre os processos de absorção de calor (endotérmicos) pode-se destacar a fusão, a sublimação, a adsorção, e entre os processos de geração de calor (exotérmicos) destacam-se a cristalização e a desorção.

De acordo com o fenômeno ocorrido com a amostra no interior do equipamento, a curva gerada poderá apresentar picos endotérmicos ou exotérmicos, a associação dos dados com um diagrama de fases, um DRX ou outra técnica poderá ser necessário para se extrair informações consistentes. A Figura 15 ilustra as possíveis configurações encontradas em uma curva típica de DSC.

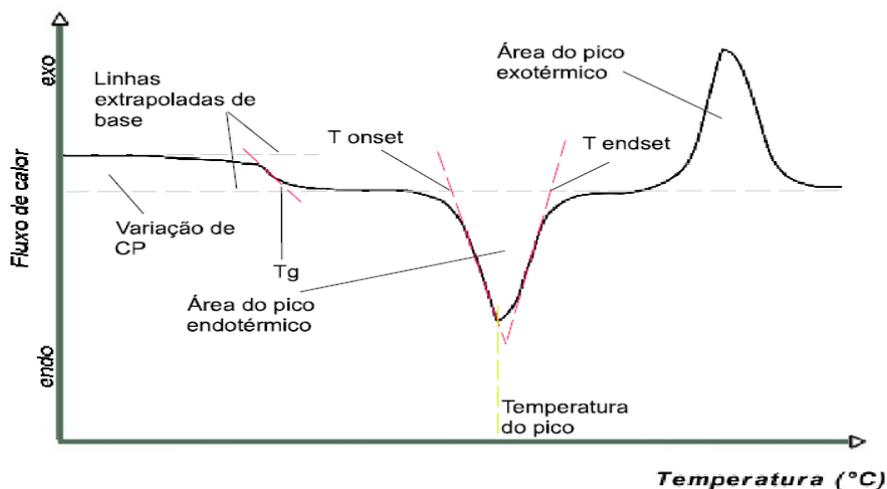


Figura 15. Representação gráfica dos padrões genéricos de picos apresentados no DSC

Dentre os possíveis fenômenos apresentados por uma amostra em um DSC, pode-se obter picos exotérmicos ou endotérmicos. Pode-se calcular a energia de ativação (E_a) necessária para promover a cristalização ou a nucleação de uma fase. Para tanto é necessário conhecer valores de temperaturas de pico de cristalização (T_c) medidas para diferentes taxas de aquecimento constantes (τ), e aplicar esses valores na equação de Kissinger, mostrada abaixo [2]:

$$\ln\left(\frac{\tau}{T_c^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_c} + c \quad (12)$$

onde $R = 8,31 \text{ J/mol K}$ é a constante molar dos gases e c é uma constante arbitrária.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1. Produção da Amostra

Para produção da amostra de Bi_3Ni , utilizou-se a fórmula: A_xB_y , onde $x + y = 100$, e as relações abaixo descritas, as quais permitem encontrar os valores, em fração da massa, de cada componente.

$$M_{Total} = \left(\frac{x}{x+y}\right) M_A + \left(\frac{y}{x+y}\right) M_B ;$$

$$Q_A = \left(\frac{x}{x+y}\right) \frac{M_A}{M_{TOTAL}} \quad \text{e} \quad (13)$$

$$Q_B = \left(\frac{y}{x+y}\right) \frac{M_B}{M_{TOTAL}}$$

onde: M_{Total} = massa total a ser pesada; M_A = massa do elemento A (constante na Tabela Periódica); M_B = massa do elemento B (constante na Tabela Periódica); Q_A = fração da massa do elemento A a ser pesada e Q_B = fração da massa do elemento B a ser pesada.

Considerando-se as relações acima, a amostra composta pelos elementos químicos Níquel (Ni) e Bismuto (Bi), foi produzida com a massa total de 3 gramas, sendo 0,26 gramas de Ni (Alfa Aesar com 99.95% de pureza e com tamanho de partícula de -100 mesh) e 2,74 gramas de Bi (Alfa Aesar com 99.95% de pureza e com tamanho de partícula de -100 mesh). Para pesagem foi utilizada a balança eletrônica de alta precisão (0,01mg) SHIMADZU modelo (AUW220D).

3.2 Síntese Mecânica

Após a preparação da amostra iniciou-se a fase da moagem mecânica. Para tal utilizou-se o moinho High Energy Ball Mill E_{max} da Retsch, pertencente ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) do IFAM. O moinho E_{max} combina vantagens de diversos tipos de moinho tais como, impacto de alta frequência (moinho oscilante), atrito

intenso (moinho oscilante de discos) e movimentos rotativos controlados do vaso de moagem (moinho de bolas planetário), o que proporciona um ótimo desempenho [55].

Na Figura 16 são mostradas as imagens do moinho, na imagem à esquerda, observa-se a posição de fixação dos dois jarros de moagem.

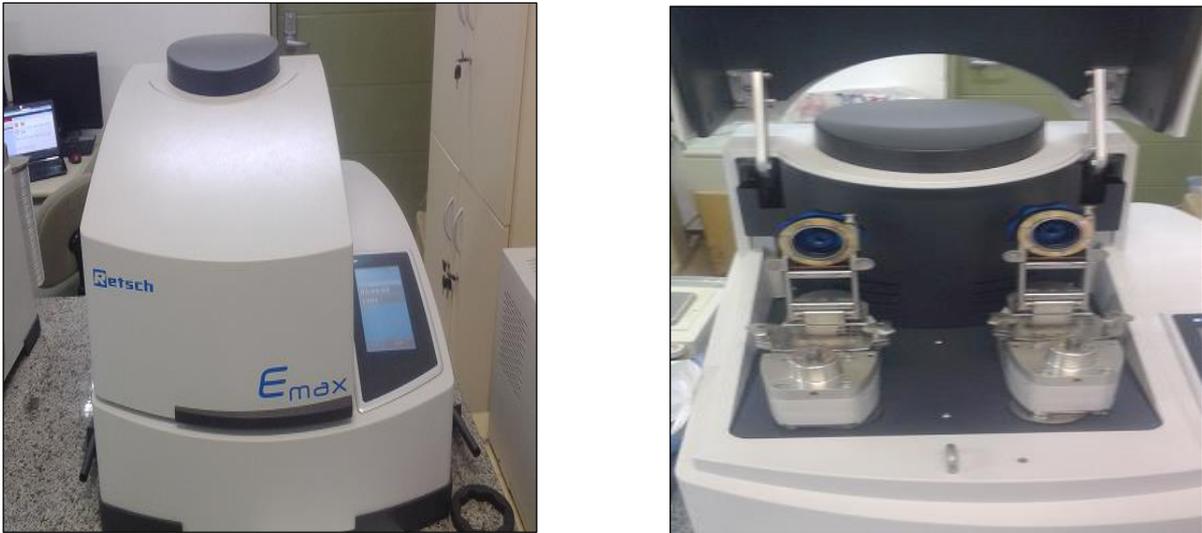


Figura 16. Moinho High Energy Ball Mill E_{max}

Os suportes de cada vaso são afixados sobre dois discos que giram no mesmo sentido, movendo assim os vasos por uma trajetória circular sem que estes modifiquem sua orientação. A ação combinada da geometria dos vasos e da mecânica do movimento gera um forte atrito entre as bolas, a amostra e as paredes do vaso, bem como uma elevada aceleração, que lança as bolas com forte impacto contra a amostra junto às paredes do vaso. Disso, resulta uma melhor mistura das partículas e uma menor granulometria final [55].

O moinho possui um sistema de resfriamento por água, permitindo que a elevada aplicação de energia possa ser aproveitada com eficiência no processo de moagem sem que a amostra se superaqueça.

A amostra foi colocada no jarro de moagem juntamente com 3 esferas de aço inoxidável com massa total de 20,92 g, resultando numa BPR aproximada de 7:1. O jarro de moagem foi levado a *glove box*, onde foi realizado o vácuo do ambiente, com a posterior injeção de gás Argônio, e a selagem do vaso de moagem. Esse procedimento teve como objetivo evitar uma possível oxidação da amostra durante a moagem mecânica.

Na Figura 17 é possível visualizar o jarro de moagem em dois momentos, sendo o primeiro antes do fechamento com as esferas e a amostra e posteriormente durante o processo de fechamento dentro da *glove box*.



Figura 17. Preparação e selagem do vaso de moagem

O primeiro processo de moagem da mistura foi realizado durante uma hora. Após esse tempo o jarro foi aberto e feito uma Difração de Raios X (DRX) da amostra. Seguiu-se então para selagem do vaso de moagem e preparação para novo ciclo de moagem. O intervalo de moagem passou a ser de 3 horas, sendo realizado em três etapas de 1 hora, entre cada etapa houve um intervalo de 5 minutos para resfriamento da amostra, realizadas sem abertura do jarro de moagem.

No procedimento foi utilizada a rotação de 1000 rpm, a temperatura do vaso variou de 27 °C à 39 °C, no final da moagem. Após as 3 horas de moagem o vaso foi aberto e realizou-se um DRX da amostra. Esse processo se repetiu por seis vezes, tendo gerado intervalos de tempo de 1h, 4hs, 7hs, 10hs, 13hs, 16hs e 19hs de moagem.

O fim da moagem foi estabelecido com base na análise dos difratogramas da amostra e da constatação de equilíbrio na evolução ou formação de novas fases.

3.3 Difração de Raios X

As medidas de DRX foram realizadas no Laboratório de Materiais (LabMat) da UFAM utilizando um Difratorômetro de Raio-X modelo Empryean da PANalytical, com radiação $\text{CuK}\alpha_1$ de $1,5406 \text{ \AA}$, e se dividiram em duas etapas:

A primeira etapa foi realizada com os intervalos de 1h, 4hs, 7hs, 10hs, 13hs, 16hs e 19 horas e teve como finalidade acompanhar a evolução estrutural da amostra e confirmar a formação da fase única de Bi_3Ni .

A Figura 18 apresenta o porta amostra em duas etapas distintas, a primeira com a amostra sendo preparada adequadamente e na segunda pronta para a realização do DRX.



Figura 18. Preparação da amostra para realização de DRX

Os difratogramas experimentais gerados foram submetidos à identificação das fases cristalinas através de comparações com padrões difratométricos disponibilizados no banco de dados do *Inorganic Crystal Structure Database* – ICSD.

Na Figura 19 apresenta-se o goniômetro difratômetro de raio-X modelo Empryean da PANalytical.



Figura 19. Difratorômetro de Raio-X modelo Empyrean da PANalytical

Os padrões usados de DRX foram os seguintes:

Faixa de ângulo: 10 – 100°

Velocidade de escaneamento: 1° / min

Tempo aproximado de realização do difratograma: 45 min

Tubo de raio-X de cobre (Cu)

Voltagem: 40 kV

Corrente: 30 mA

Divergência de fenda: 1° (deg)

Dispersão de fenda: 1° (deg)

A segunda etapa das medidas de DRX foi realizada com uso do forno e medidas *in situ*, tendo sido realizadas com a amostra moída por 19 horas nas temperaturas de 25^o, 250^o, 300^o e 350 ^oC, essas medidas tiveram a finalidade de acompanhar o comportamento estrutural em função da temperatura e estudar a estabilidade térmica da amostra. Detalhes do forno estão ilustrados nas Figuras 20.

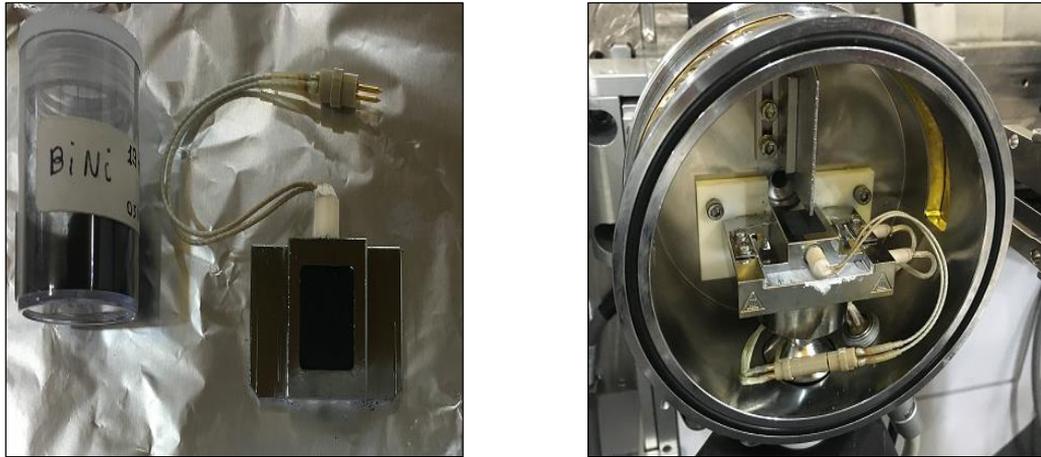


Figura 20. Preparação da amostra e porta amostra no forno do DRX.

A primeira medição foi realizada a temperatura de 25 °C, seguindo-se de um aquecimento a taxa de 10 °C/min até atingir a temperatura de 250 °C, após atingir a temperatura procedeu-se uma execução de uma isotérmica por 10 minutos antes da medição *in situ* de DRX. O procedimento foi repetido para as temperaturas de 300 °C e 350 °C, conforme pode-se observar na rampa de aquecimento da Figura 21.

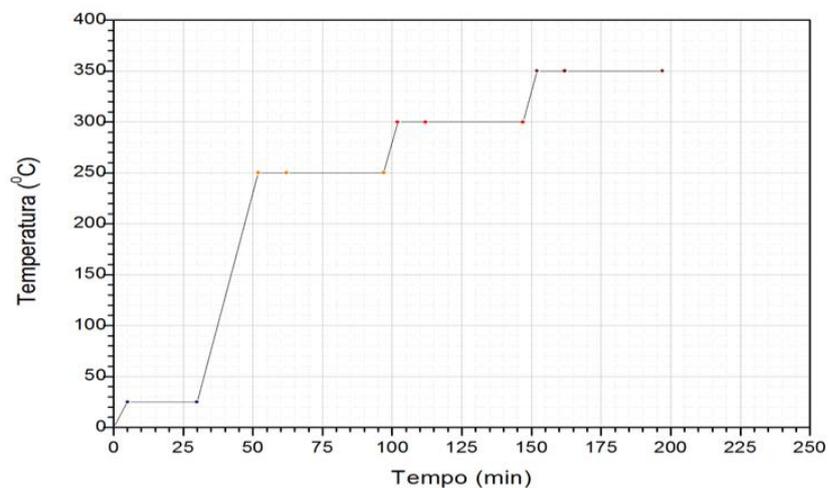


Figura 21. Rampa de aquecimento para medidas *in situ* de DRX.

3.4 Refinamento pelo Método de Rietveld

Para realização dos refinamentos pelo MR desta dissertação utilizou-se o programa GSAS (General Structure Analysis System) e o *EXPGUI* [47,48].

Para se descrever o formato dos picos de DRX utilizou-se a função perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting modificada, função de perfil CW 4 no pacote GSAS, que considera o modelo anisotrópico de Stephens e efeitos de textura [49,50].

Para o coeficiente de mistura (η), que determina as contribuições do alargamento gaussiano ($\eta = 0$) e Lorentziano ($\eta = 1$), nas equações 5 e 6, foi utilizado neste trabalho o valor de $\eta = 0,75$.

Os coeficientes de alargamento instrumental, V e W constantes na equação 5, foram previamente obtidos a partir do DRX de uma amostra padrão bem cristalizada e mantidos fixos no refinamento dos dados experimentais.

Para o cálculo do tamanho médio de cristalito, com o uso da equação 7, utilizou-se o valor de $K = 0,91$ e $\lambda = 0,154056$ nm.

O GSAS dispõe de 8 tipos de funções de background, neste trabalho utilizou-se a função polinomial de *Chebyshev*, o número de termos variou, tendo sido utilizados 20 termos na função polinomial para refinamentos com a presença da fase amorfa, e 6 termos após a cristalização da fase amorfa.

Para início do refinamento no programa *EXPGUI* foi utilizado o diagrama de blocos da Figura 12 e para o refinamento dos parâmetros as correlações da tabela 3.

3.5 Tratamento Térmico

Foi realizado um tratamento térmico na amostra moída por 19 horas com a finalidade de promover o relaxamento dos defeitos e tensões causados durante a moagem mecânica e a cristalização da fase amorfa presente. A partir da temperatura ambiente, 25 °C, iniciou-se o aquecimento a uma taxa de 10 °C/min. A temperatura final foi de 800 °C, seguindo-se do desligamento do forno, que se manteve fechado até que a temperatura da amostra atingisse 25 °C. Em seguida a amostra foi retirada do forno e foi realizado um DRX. Utilizou-se um forno tubular, com tubo de quartzo, e uma atmosfera com fluxo constante de gás argônio, ilustrado na Figura 22.



Figura 22. Forno utilizado para realizar o tratamento térmico

3.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As medidas de DSC foram realizadas na amostra moída por 19 horas em uma célula *Netzsch, modelo DSC 3500 Sirius*, pertencente ao Laboratório de Termociências da UFAM. Para realização das medidas utilizou-se um fluxo de proteção de N_2 a 50 ml/min, com temperatura inicial de 25 °C e temperatura final de 550 °C.

Foram realizadas quatro medidas com as taxas de transferência de calor de 2,5 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min e 20 °C/min. Foram utilizados cadinhos (porta amostra) de alumínio e a massa média de 22 mg de amostra foi utilizada nos quatro experimentos.

Na Figura 23 é mostrada a célula *Netzsch, modelo DSC 3500 Sirius*, onde foram realizadas as medidas e os cadinhos, sendo dois fechados e um com a amostra visível.



Figura 23. Equipamento utilizado para realizar o DSC

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Evolução estrutural

A Figura 24 mostra a evolução estrutural durante o processo de síntese conforme descrito nos procedimentos experimentais. Qualitativamente podemos ver nesta figura uma modificação gradativa dos padrões de difração. O pico mais intenso da amostra moída por 1 hora corresponde ao plano (1 0 -2) do Bi precursor.

Acompanhando o comportamento deste plano em específico, constata-se que entre a primeira e a quarta hora o mesmo sofre apenas uma ligeira diminuição. Concomitantemente com este decréscimo, emergem pequenos novos picos em 2θ , aproximadamente entre 28 e 35°. Com 7 horas de moagem os novos picos são evidentes e foram identificados junto à base de dados do ICSD como a estrutura desejada, Bi_3Ni grupo espacial $Pnma$, (cartão número 391336). Em 13 horas de moagem o pico do Bi atinge seu mínimo e segue estável até 19 h de moagem. Dada a observação da estabilização estrutural o processo foi interrompido. Uma análise mais detalhada dos difratogramas será mostrada e discutida na sequência.

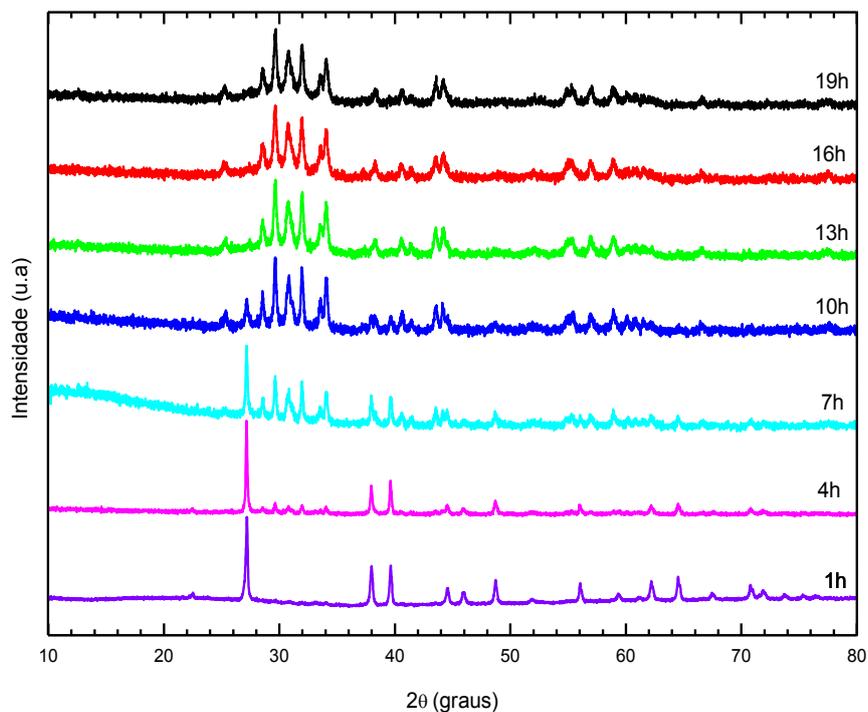


Figura 24. Padrão de difração observado para amostra e Bi_3Ni durante todo intervalo de moagem.

Na Figura 25 mostramos a indexação das fases na primeira hora de moagem onde foi verificada o início da nucleação do Bi_3Ni . Também é possível observar os picos do elemento precursor minoritário, no caso o Níquel (cartão ICSD 64703).

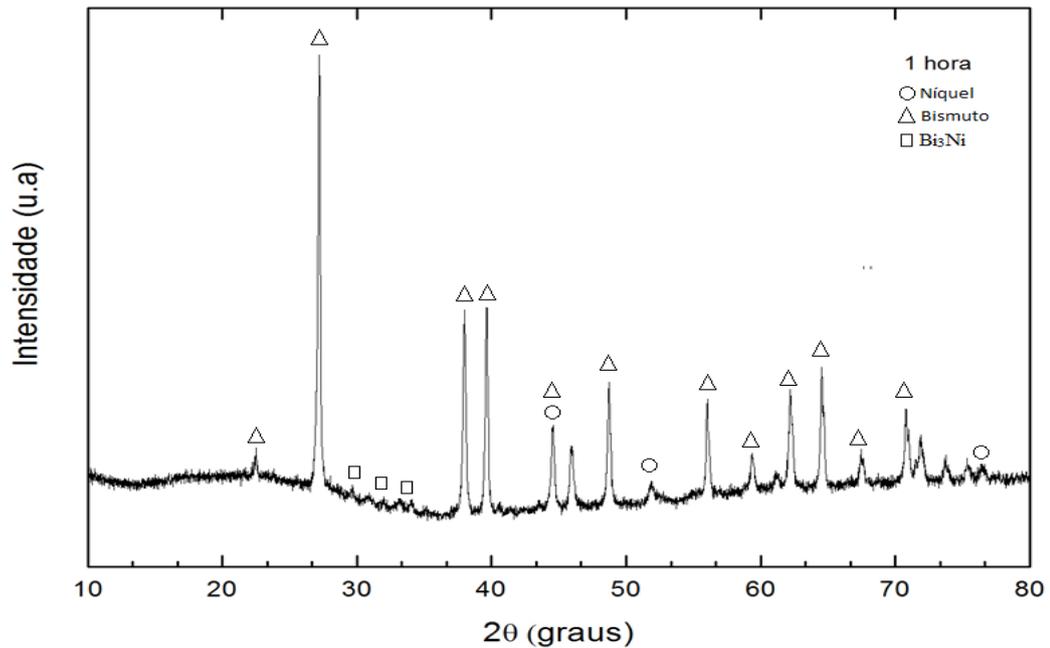


Figura 25. Difratograma obtido após a primeira hora de moagem.

Seguindo o processo de moagem, conforme descrito nos procedimentos experimentais, a amostra foi moída por mais 3 horas, totalizando 4 horas de moagem, os difratogramas obtidos são apresentados nas Figuras 26 e 27. Nesta etapa já não é mais possível identificar a presença dos picos referentes ao níquel, dessa forma somente são observados os picos do bismuto e do Bi_3Ni . Porém, como verificamos na Figura 24, a nucleação da liga Bi_3Ni continua ocorrendo sistematicamente.

Na Figura 26 mostramos uma comparação do difratograma padrão de Bi_3Ni (cartão número 391336 do ICSD), com o difratograma da amostra moída por 4 horas, plotados em conjunto para destacar a nucleação da fase de Bi_3Ni .

Na Figura 27 apresenta-se o resultado do refinamento pelo método de Rietveld para as 4 horas de moagem. É possível verificar um bom acordo entre o padrão de DRX da amostra e o padrão refinado por MR. Os fatores de qualidade podem ser verificados na tabela 4. Neste refinamento obtivemos uma fração de fase equivalente a 67% de Bi e 33% de Bi_3Ni .

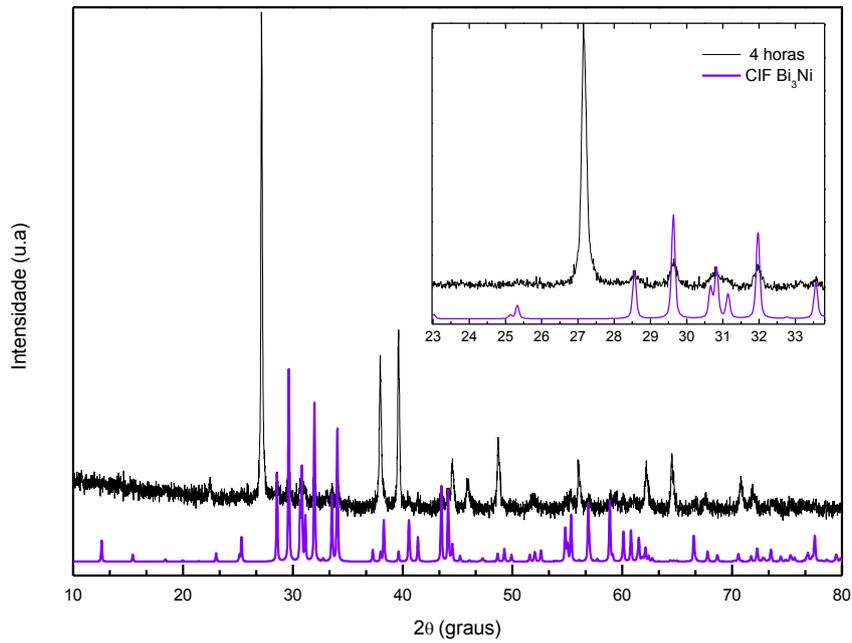


Figura 26. Difratoograma da amostra moída durante 4 horas (curva com ruído) e o padrão idealizado do Bi₃Ni calculado a partir do arquivo CIF (cartão ICSD n° 391336).

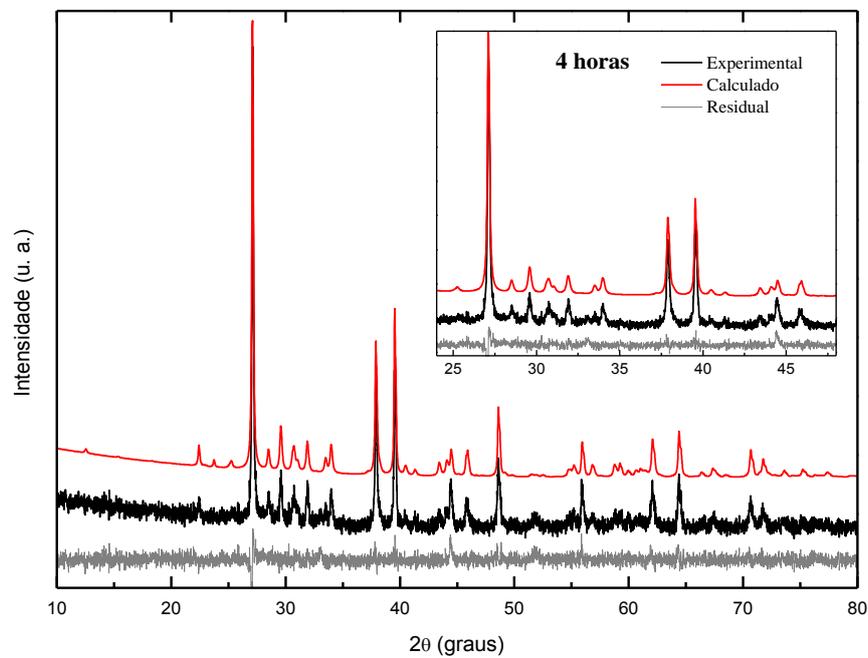


Figura 27. Padrão observado no DRX (4horas), calculado e residual obtidos no refinamento pelo MR

Em todas as etapas do processo de moagem foram obtidos refinamentos com índices de qualidade muito semelhantes. Não houve alteração nos ângulos da célula unitária do composto de Bi_3Ni , que permanecerem com $\alpha = \beta = \lambda = 90^\circ$. Os valores obtidos para os índices de avaliação da qualidade e os parâmetros de rede encontram-se na tabela 4.

Tabela 4. Valores de Rwp e χ^2 obtidos nos refinamentos realizados durante o processo de moagem mecânica para o Bi_3Ni .

TEMPO DE MOAGEM	RWP	χ^2	PARÂMETROS DE REDE DO Bi_3Ni			
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
4 HORAS	7,7	1,39	8,890(9)	4,102(1)	11,502(1)	419,49(6)
7 HORAS	7,0	1,37	8,891(3)	4,106(1)	11,500(1)	419,86(9)
10 HORAS	7,1	1,31	8,888(1)	4,104(8)	11,495(1)	419,39(5)
13 HORAS	6,5	1,24	8,893(5)	4,104(3)	11,507(1)	420,03(2)
16 HORAS	6,4	1,24	8,888(7)	4,102(9)	11,499(9)	419,40(1)
19 HORAS	6,3	1,23	8,894(1)	4,105(1)	11,506(5)	420,12(3)

Com os resultados obtidos nos refinamentos, determinou-se as contribuições, em porcentagem, de cada fase em função do tempo de moagem. Verifica-se que após a primeira hora de moagem não se identifica no difratograma a presença de Ni, entretanto a fase de Bi_3Ni continua nucleando, indicando que ainda existe níquel disponível para a formação desta fase. Pode-se conceber algumas hipóteses para este fato. A primeira refere-se à sensibilidade do equipamento de DRX, que não identifica precisamente elementos com fração de fase menor que 10%. Outra hipótese provável pode ser atribuída a uma adesão do níquel nas paredes do jarro de moagem ou nas esferas de aço, tendo em vista sua ductilidade.

Na Figura 28 foi plotado a fração de cada uma das fases presentes no processo de moagem em função do tempo. Fica evidente que após a primeira hora a fração de fase do níquel é zero, mas continua ocorrendo a nucleação do Bi_3Ni , que estabiliza em 13 horas.

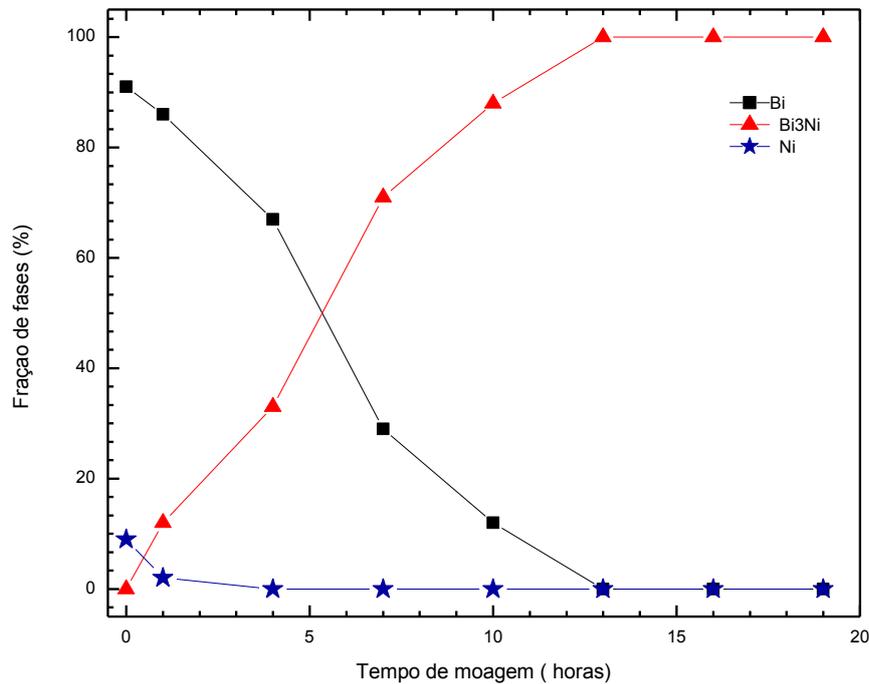


Figura 28. Fração das fases de Ni, Bi e Bi₃Ni em função do tempo de moagem.

Utilizando-se a equação 7 com os dados obtidos no refinamento pelo MR, calculou-se o tamanho médio dos cristalitos de Bi₃Ni em função do tempo de moagem. Na Figura 29 apresenta-se, em forma de um gráfico os valores obtidos. Observamos que entre a quarta e a sétima hora há um aumento aproximado de 14% no tamanho médio do cristalito, pode-se atribuir esse aumento a uma possível deformação plástica da amostra, acarretando num acréscimo da área de superfície, o que aumentaria progressivamente a probabilidade de soldagem a frio dessas partículas, gerando assim um aumento do tamanho médio do cristalito.

Entre a sétima e a décima hora de moagem ocorre uma redução de 26 % no tamanho do cristalito, maior valor percentual obtido entre intervalos de moagem. Entre a décima sexta e a décima nona hora há uma estabilização no processo de redução do tamanho de cristalito. Obtivemos no final do processo uma redução total de aproximadamente 59 %, o que representa um tamanho médio de cristalito na ordem de 26,53 nm.

Plota-se na Figura 29 um gráfico com tamanho médio de cristalito do composto Bi₃Ni em função do tempo de moagem.

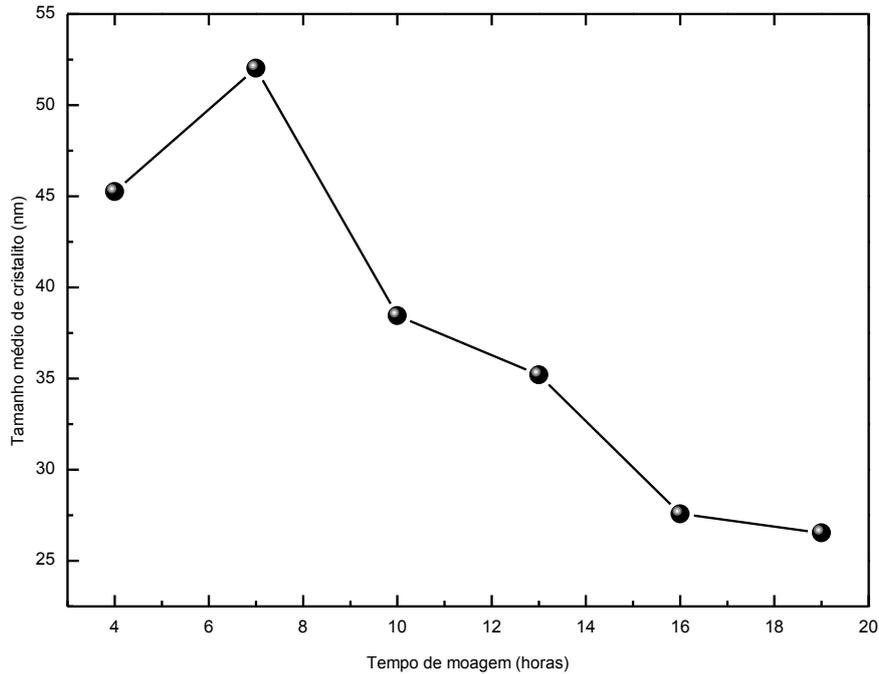


Figura 29. Tamanho médio de cristalito de Bi_3Ni em função do tempo de moagem.

Não houve formação de novas fases, ou aparentemente quaisquer outras alterações significativas após a décima terceira hora de moagem. Os únicos efeitos com a continuação da moagem foram a melhora da cristalização da fase de interesse e o aumento de intensidade do perfil referente a fase amorfa. Porém o processo de moagem totalizou 19 horas, a finalidade deste intervalo, após a estabilização de formação da fase pretendida, foi verificar a possibilidade de oxidação da amostra, que ficou exposta ao ambiente durante a execução do DRX.

Observa-se nos difratogramas da Figura 24 a formação de uma acentuada elevação na linha de base entre a faixa de 2θ que vai de aproximadamente 26° a 36° . A forma, ou perfil, dessa elevação é um forte indicio do aparecimento de uma fase amorfa. Para alcançar bom acordo nos refinamentos Rietveld foram necessários 20 termos na função polinomial de *Chebyshev* para descrever estas linhas de base (*background*).

Analisando-se, portanto, os difratogramas referentes às etapas de 10, 13, 16 e 19 horas é possível identificar o crescimento dessa fase amorfa conforme mostramos na Figura 30.

Estas curvas são particularmente interessantes, uma vez que podemos avaliar as distâncias R entre os primeiros vizinhos da fase desordenada aplicando a equação de *Ehrenfest*, que pode ser expressa como [56]:

$$2R\text{sen}(\theta) = 1,23\lambda \quad (14)$$

O máximo destas curvas correspondem a $2\theta \sim 29^\circ$ o que nos leva a distâncias aproximada de 3,8 Å. Esta distância não fere nenhum vínculo de distancias entre os atamos, para Ni-Ni~2,48 Å, Ni-Bi~ 2,78 Å, Bi-Bi~3,08 Å, Bi-O~2,14 Å.

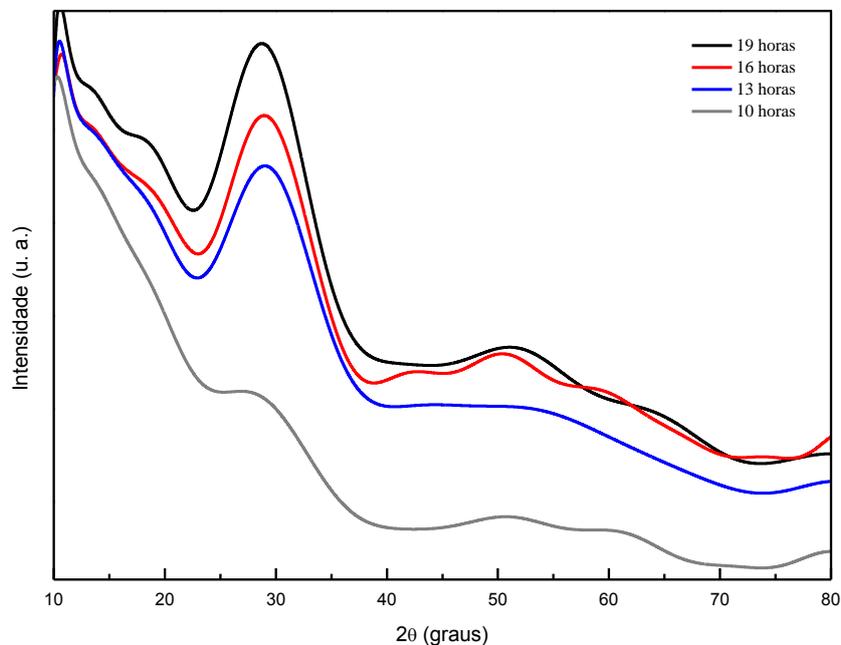


Figura 30. Comparação das funções de *background* para a amostra moída por 10, 13, 16 e 19 horas

Com objetivo de avaliar com mais detalhes a estrutura nanocristalina e amorfa, realizamos medidas de difração com configurações que produzissem uma maior qualidade nos dados obtidos, utilizamos uma câmara com baixo vácuo e aumentamos o tempo de aquisição dos dados.

A Figura 31 mostra o padrão obtido para a amostra final, moída por 19 horas. Destacamos a evidente fase amorfa que se forma.

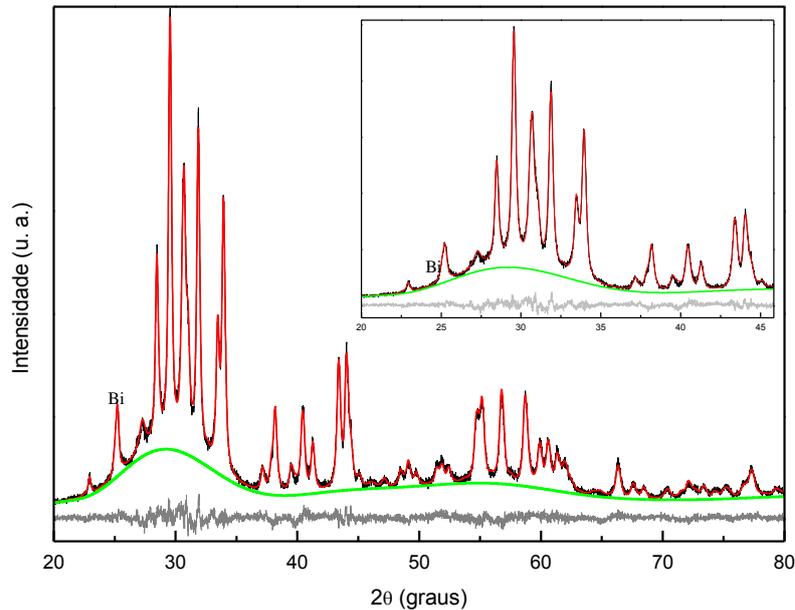


Figura 31. Formação da fase amorfa na amostra de Bi_3Ni após 19 horas de moagem.

Comparando o padrão de DRX obtido para amostra moída por 19 horas, com o difratograma padrão de Bi_3Ni (cartão número 391336 do ICSD), pode-se constatar a equivalência dos picos conforme apresentada Figura 32.

Com os difratogramas de maior resolução verificamos a presença, embora em uma pequena fração de Bi (ICSD nº 64703). Assim como uma ligeira sugestão da existência de Bi_2O_3 (ICSD nº 41764), vislumbra-se essa fase em virtude da possível oxidação da amostra, devido as sucessivas aberturas do jarro de moagem para realização do DRX, entretanto diferentemente do que se percebe para o bismuto não há nenhum pico referente ao óxido de bismuto.

Na posição de $2\theta \sim 27^\circ$ existe um pico característico do Bi_2O_3 , entretanto mesmo com a melhor resolução do DRX não é possível distinguir claramente a fase do óxido de bismuto, assim durante o processo de refinamento pelo MR, não foi adicionada a fase relativa ao óxido.

O refinamento pelo método de Rietveld referente a amostra moída por 19h, encontra-se na Figura 33, percebe-se a boa concordância obtida para a fase de interesse, Bi_3Ni e a fase

amorfa. O asterisco indicando o pico principal do Bi salienta que essa fase, por contribuir modestamente em um difratograma tão complexo, não é bem ajustada.

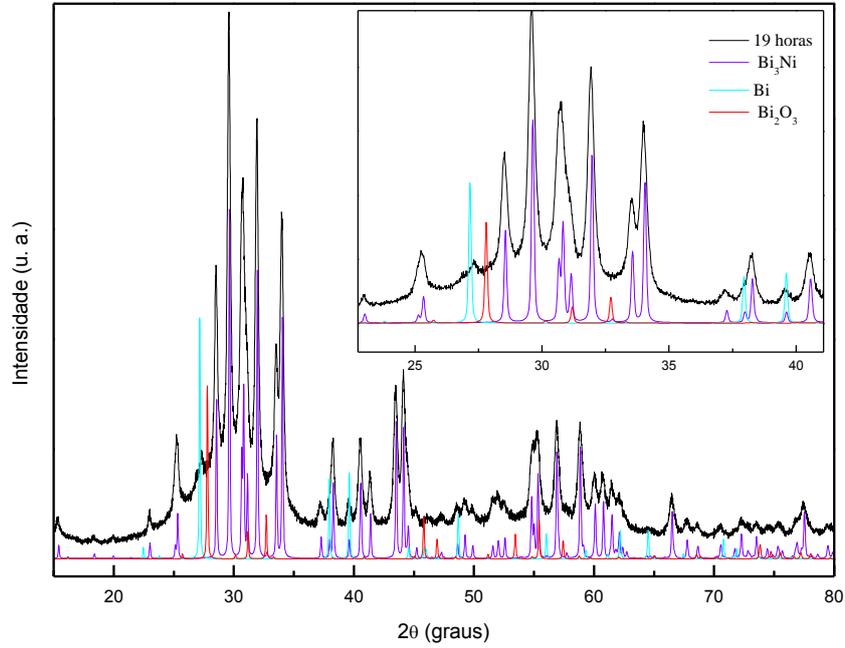


Figura 32. Difratoograma da amostra moída 19h em conjunto com os CIFs de o Bi₃Ni, Bi e Bi₂O₃

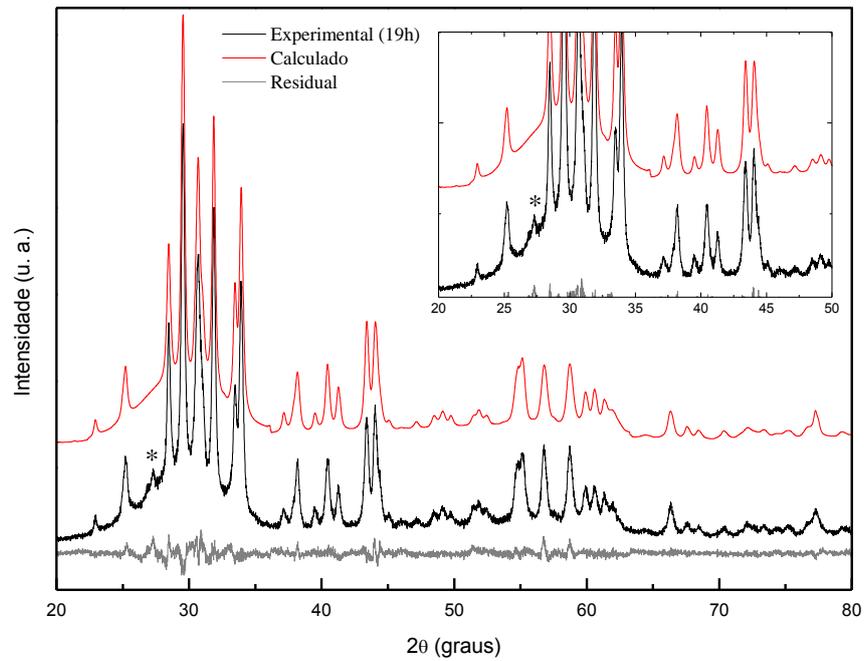


Figura 33. Difratoograma da amostra moída 19h e refinada por método de Rietveld partindo dos CIFs do Bi₃Ni, Bi .

Os trabalhos científicos que versam sobre a produção e a caracterização do composto Bi_3Ni , descrevem que a síntese pode ser realizada por vários mecanismos, normalmente, as metodologias mais usadas para obtenção envolvem os processos em meio químico, a eletrodeposição e a solidificação rápida. Em alguns casos utilizou-se longos processos térmicos que envolvem a permanência da amostra num forno de resistência, a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 dias [13], ou processos de sinterização, com recozimento a vácuo, a temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas [15]. Relata-se também que, conforme ocorreu neste trabalho, algumas amostras apresentam pequenos traços de Bi em sua composição final [13].

Dessa forma o primeiro desafio desse trabalho foi produzir uma fase única de Bi_3Ni por meio da moagem mecânica, entretanto verificou-se no resultado obtido no DRX e no refinamento pelo MR que a fase de Bi_3Ni , embora apresente uma fração de 99,9%, ainda possui leves traços do pico mais intenso de bismuto (indicado por um asterisco na Figura 33). Uma proposta futura seria, portanto, acrescentar uma pequena quantidade de Ni para interagir com esse Bi remanescente.

4.2 Medidas de DRX *in situ*

Com o objetivo de estudar a estabilidade térmica e acompanhar a evolução estrutural da amostra, em função da temperatura, foram realizadas medidas de DRX *in situ*, conforme descrito nos procedimentos experimentais. A Figura 34 apresenta os quatro difratogramas obtidos.

A temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ observa-se uma fase única do composto Bi_3Ni (com já mencionado anteriormente a amostra possui uma leve indicação da presença de bismuto) que possui estrutura ortorrômbica e grupo espacial $Pnma$, é a mesma apresentada na Figura 32.

A medida que aumentamos a temperatura, conforme descrito na seção 3, Figura 21, inicia-se uma transformação do composto inicial para o crescimento da fase tetragonal de Bi_2O_3 (ICSD nº 41764) e da fase precursora de Bi. Essa alteração na composição da amostra ocorre em virtude da degradação da fase Bi_3Ni , que conforme eleva-se a temperatura tem sua fração diminuída, conforme verifica-se na Figura 36. Embora as medidas *in situ* terem sido feitas em baixo vácuo, não foi impedido o crescimento do Bi_2O_3 .

Na Figura 34 encontram-se plotados os DRX referentes as medidas realizadas em 25°, 250°, 300° e 350 °C, as curvas foram deslocadas verticalmente para melhor comparação.

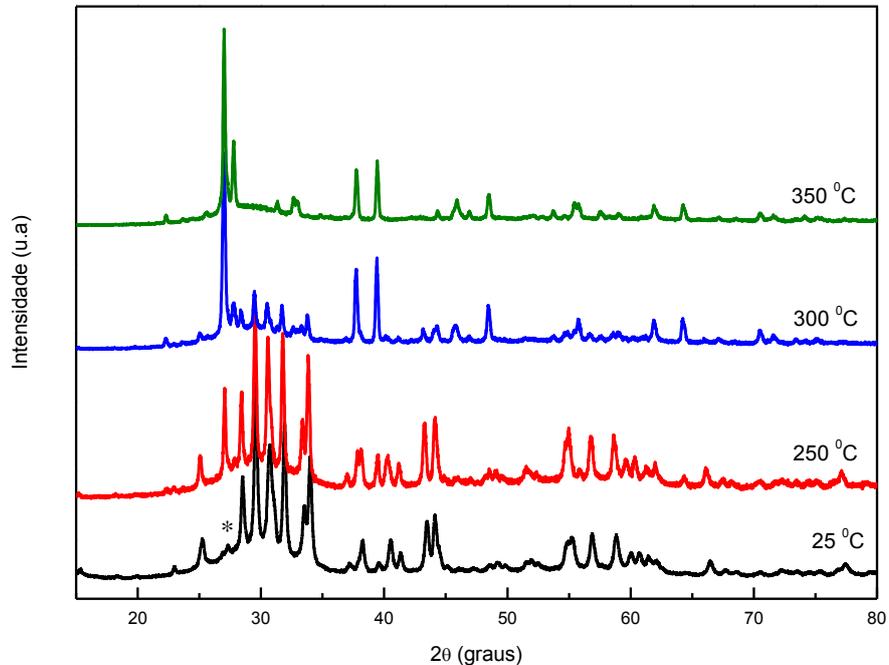


Figura 34. Padrão observado nos DRX da amostra submetida a aquecimento

A temperatura de 250 °C temos a ocorrência de três fases: Bi_3Ni , Bi_2O_3 e Bi. O refinamento estrutural pelo método de Rietveld está mostrado na Figura 35. Mesmo tratando-se de uma amostra com um elevado número de picos, além da presença de uma fase amorfa, o acordo entre o experimental e o calculado é notável. Os valores dos índices de avaliação da qualidade do refinamento referentes as quatro medidas realizadas encontram-se na tabela 5.

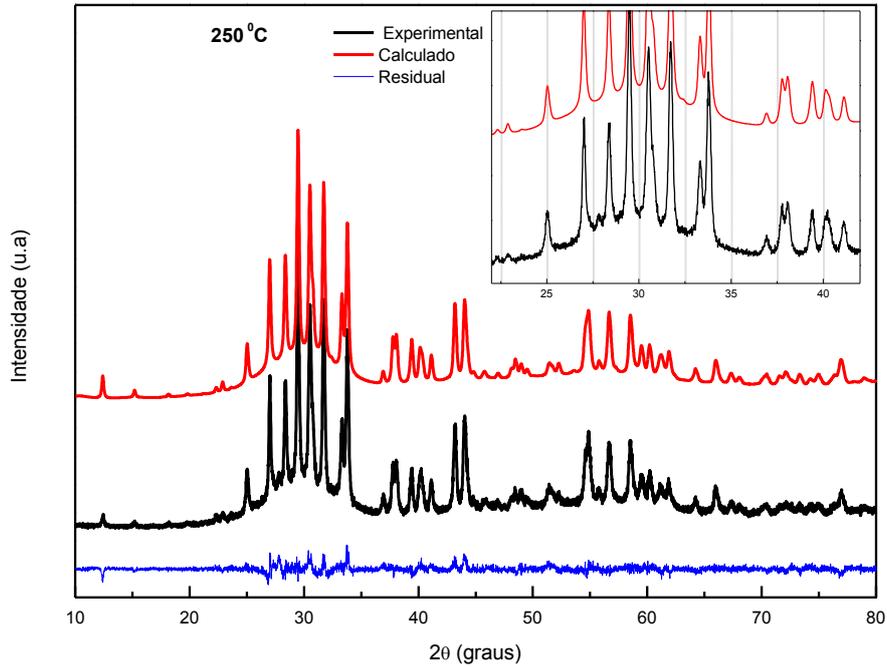


Figura 35. Padrão obtidos no refinamento pelo MR para amostra aquecida a 250 °C

Tabela 5. Valores de χ^2 e de Rwp obtidos nos refinamentos realizados durante o processo de aquecimento.

Temperatura de realização da medida	Rwp	χ^2
25 °C	6,9	2,3
250 °C	8,3	1,8
300 °C	9,8	2,6
350 °C	9,9	2,5

A temperatura de 300 °C começa a formação da uma nova fase cubica de grupo espacial *I23*, o $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$, em detrimento da diminuição da fase de Bi_3Ni . Além do aumento da fração da fase de Bi_2O_3 .

O último DRX foi realizado a 350 °C, a principal alteração dessa medida refere-se ao fato da inexistência de picos referentes à fase Bi_3Ni . A fase majoritária torna-se agora a fase referente ao Bi e a fase $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$ (indexado na base de dados PDF2, mas não na base de dados ICSD) permanece estável, isto é, sem alterações significativas em sua fração. O fato de estarem presentes picos referentes ao Bi, mesmo após termos ultrapassado a temperatura de fusão pode ser explicado levando-se em consideração a baixa condutividade térmica do bismuto aliado ao excesso de defeitos produzidos na moagem, assim não obteve-se a fusão do elemento.

Utilizamos os dados obtidos nos refinamentos para plotar o gráfico exposto na Figura 36, onde é possível observar a fração de cada fase em função da temperatura de execução do DRX. Percebe-se a rápida decomposição da fase de Bi_3Ni , que entre 250 °C e 350 °C apresenta uma redução percentual de aproximadamente 88%, concomitantemente ao crescimento percentual da fase de Bi.

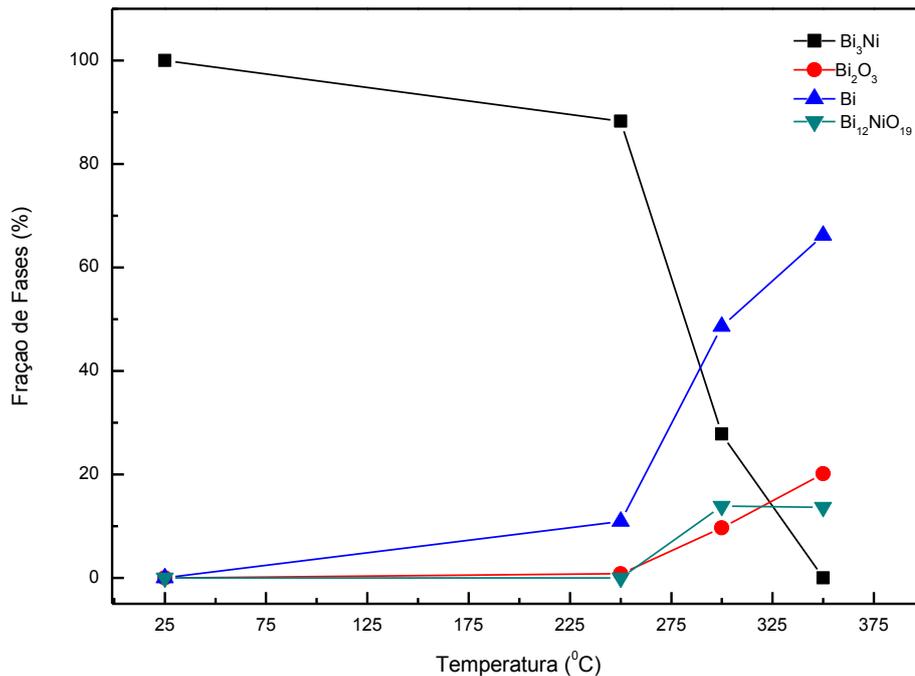


Figura 36. Frações de fase em função da temperatura de realização do DRX *in situ*.

O DRX realizado na amostra a 350 °C é mostrado na Figura 37 em conjunto aos CIFs das fases constituintes. Para a fase $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$ não foi encontrado o CIF no banco de dados do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Para refinar utilizando o método de Rietveld, partimos do protótipo estrutural de $\text{Bi}_{26-x}\text{M}_x\text{O}_{40-y}$ ($M = \text{Mg}, \text{Al}, \text{Co}, \text{Ni}$). O CIF desta fase

resultante está mostrado em vermelho na Figura 37 e uma representação da célula unitária na Figura 38, os átomos de oxigênio estão representados na cor vermelha e o níquel em verde.

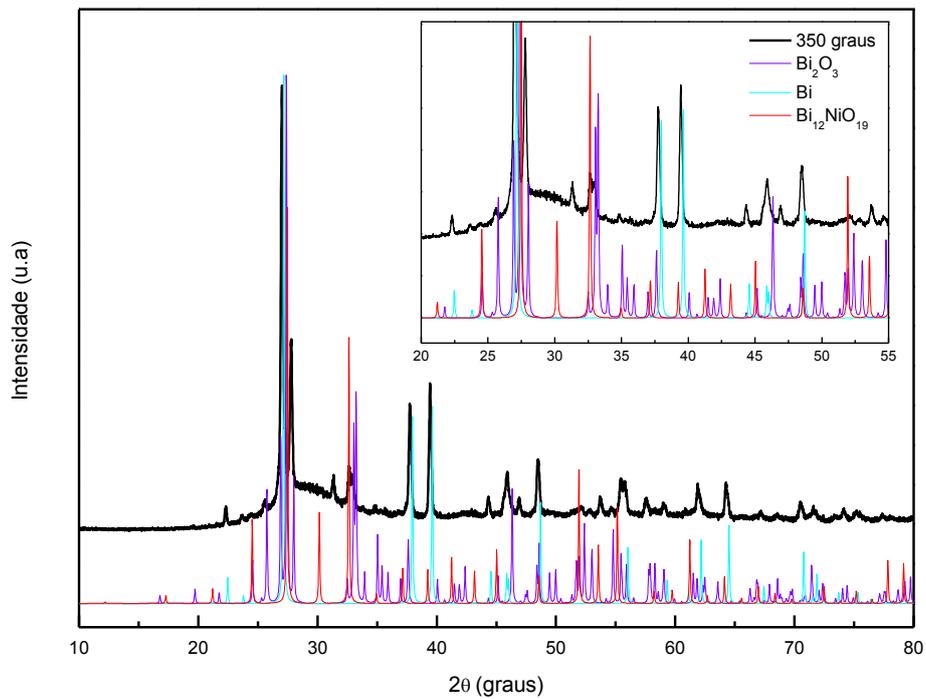


Figura 37. Padrão observado no DRX da amostra em 350 °C em comparação com o CIF das fases constituintes.

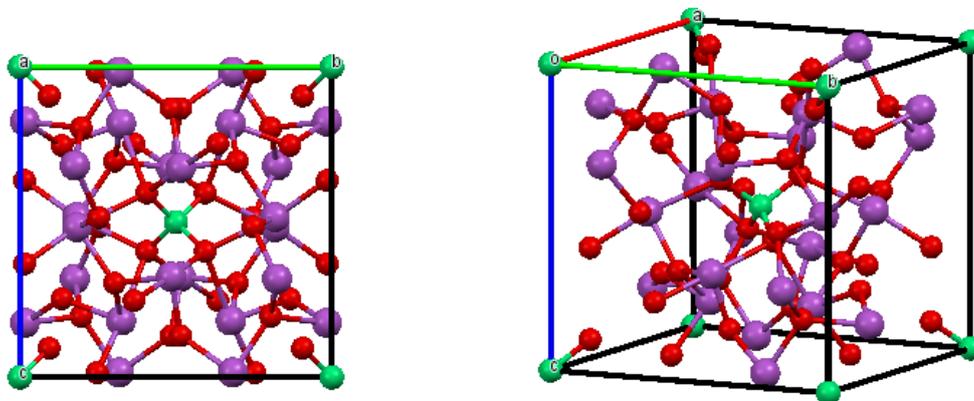


Figura 38. Projeção do eixo a e em perspectiva do $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$

O refinamento estrutural utilizando estas fases está mostrado na Figura 39 e os valores referentes aos parâmetros de rede obtidos para o refinamento da fase $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$ constam na tabela 6.

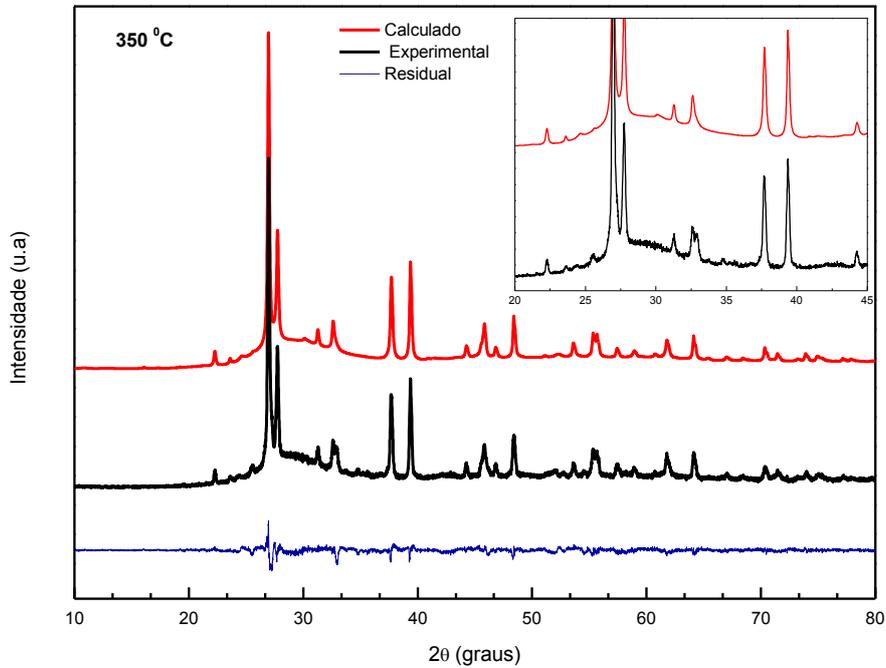


Figura 39. Padrão obtidos no refinamento pelo MR para amostra aquecida a 350 °C

Tabela 6. Parâmetros da célula unitária da estrutura $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$

Parâmetros de Rede:	$a = b = c = 10,258(8) \text{ \AA}$
Ângulos	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volume da célula	$1079,66(2) \text{ \AA}^3$
Grupo de simetria	Cúbico
Grupo espacial	I23

A Figura 40 contém as fotografias retiradas do forno do difratômetro, antes e após a realização da medida. É possível verificar que a amostra, devido a dilatação volumétrica, e a fusão do bismuto transborda o porta amostra.

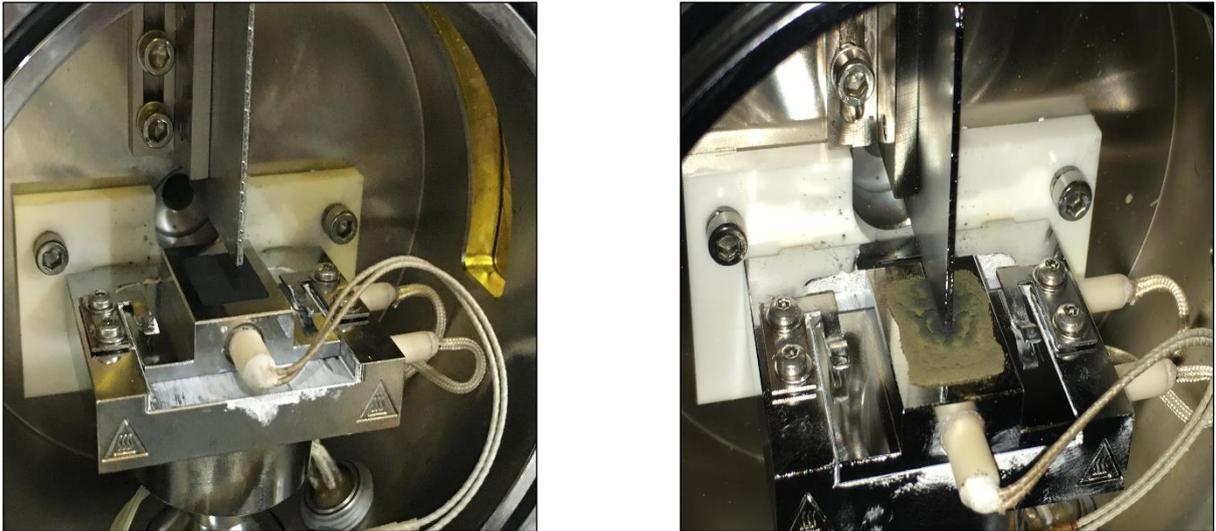


Figura 40. Fotografia do forno do DRX antes a após a realização das medidas.

4.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Com a finalidade de estudar e melhor entender a evolução estrutural da amostra observada nas medidas *in situ*, realizou-se medidas DSC, conforme descrito nos procedimentos experimentais a temperatura final foi de 550 °C.

Na Figura 41 mostramos as medidas DSC feitas em diferentes taxas de aquecimento, realizadas na amostra moída por 19 horas. Em todas as 4 medidas vemos comportamentos exotérmicos e endotérmicos. Os picos endotérmicos, ocorreram a uma temperatura aproximada de 270 °C, temperatura essa equivalente ao ponto de fusão do bismuto, e foram atribuídos a fusão do Bi, ocorrida em duas etapas.

Comparando-se os resultados obtidos nas medidas *in situ*, onde observamos a nucleação de uma nova fase a partir da temperatura de 250 °C, com os resultados obtidos no DSC, podemos concluir que o pico exotérmico presente no termograma corresponde à nucleação da fase de Bi₂O₃.

Com a finalidade de calcular a energia de ativação (E_a), necessária para promover essa nucleação aplicamos a metodologia proposta por Kissinger [2]. Conforme indicado na Figura 41, as 4 medidas foram feitas com taxas de aquecimento de: 2,5; 5; 10 e 20 °C/min.

A Figura 42 mostra em detalhes a Figura 41, onde vemos os valores das temperaturas de pico de cristalização (T_c) e as referidas taxas de aquecimento (τ). Como era esperado, a medida que a taxa de aquecimento aumenta, a temperatura de pico também aumenta.

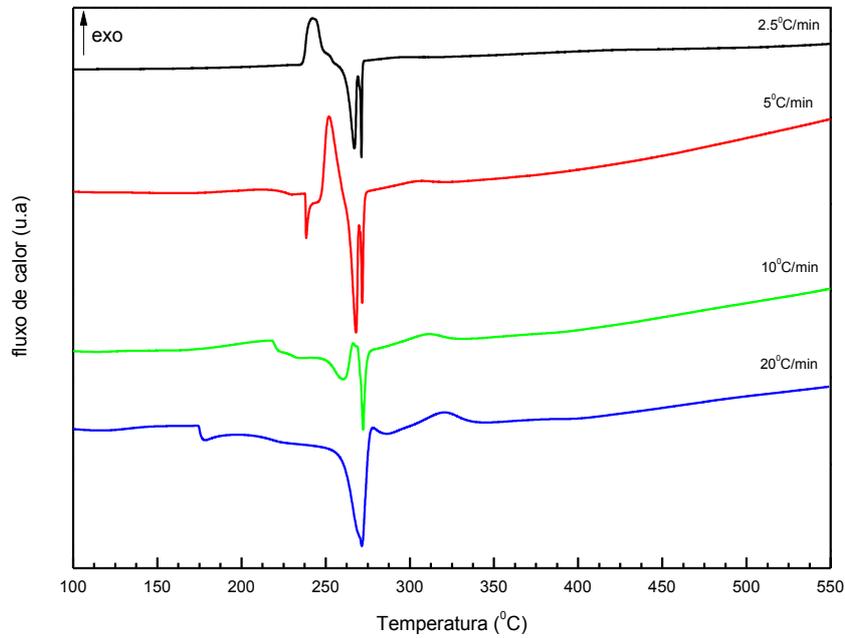


Figura 41. Termograma DSC plotados em conjunto para os diferentes fluxos de calor.

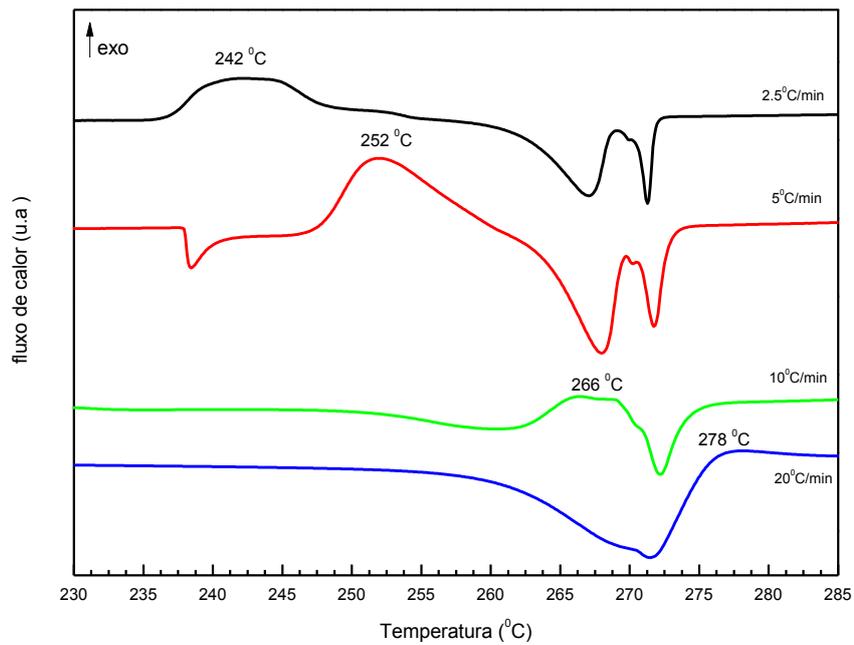


Figura 42. Espectros DSC com as temperaturas de pico e suas respectivas taxas de aquecimento

Com os dados fornecidos na Figura 42 pode-se calcular a energia de ativação referente a nucleação da fase de Bi_2O_3 . Plotando-se um gráfico linear de $\ln\left(\frac{\tau}{T_c^2}\right)$ versus $\frac{1}{T_c}$, onde o coeficiente angular é $\left(\frac{-E_a}{R}\right)$, obtém-se a energia de ativação. A Figura 43 apresenta a linearização da equação 16, de onde se obtém a energia de ativação do processo de nucleação do Bi_2O_3 .

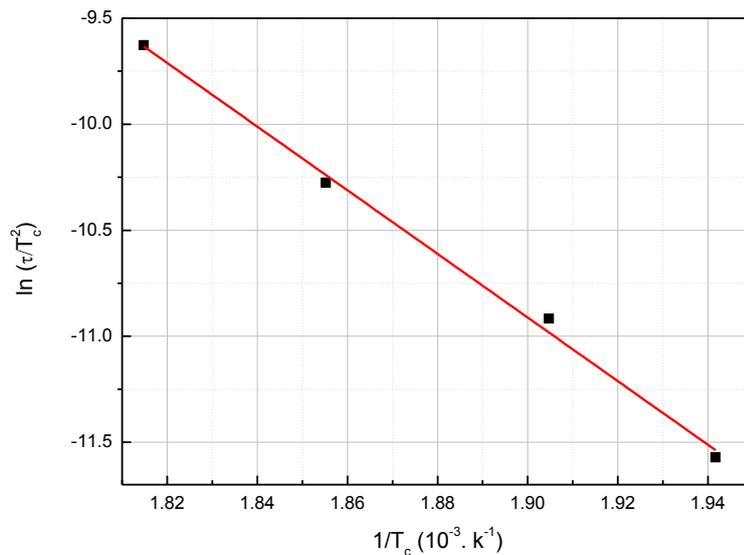


Figura 43. Gráfico linear do $\ln\left(\frac{\tau}{T_c^2}\right)$ versus $\frac{1}{T_c}$

Logo, considerando as relações anteriormente definidas, é possível calcular a energia de ativação, uma vez que $m = \left(\frac{-E_a}{R}\right)$, e $R = 8,31 \text{ j/mol K}$. Desse modo a energia de ativação necessária para promover a nucleação da fase Bi_2O_3 é de $124,65 \text{ kJ/mol}$.

A metodologia proposta permitiria também calcular a energia de ativação necessária para cristalizar a fase amorfa, as medidas de DSC foram planejadas até a temperatura de $550 \text{ }^\circ\text{C}$, devido a limitações do equipamento, porém como fica evidente na Figura 41, não se observa nenhum pico exotérmico após os $350 \text{ }^\circ\text{C}$ que se possa estar associado a cristalização da fase amorfa. O pico exotérmico existente, como já mencionado, ocorreu a uma temperatura que variou de $242 \text{ }^\circ\text{C}$ à $278 \text{ }^\circ\text{C}$, e refere-se à nucleação de fase.

4.4 Tratamento térmico

Após a realização das medidas de DRX *in situ* e das medidas de DSC, a fase amorfa ainda se encontrava presente, assim foi realizado um tratamento térmico com a finalidade de promover a cristalização da fase amorfa presente.

O tratamento térmico foi realizado a uma taxa constante de 10 °C/mim até a temperatura de 800 °C, com a atmosfera protegida por gás argônio. Na Figura 44 apresenta-se o difratograma da amostra realizado após o do tratamento térmico, vemos no detalhe que a acentuada elevação na linha de base, entre a faixa de 2 θ que vai de aproximadamente 26° à 36° e que corresponde a fase amorfa desapareceu completamente.

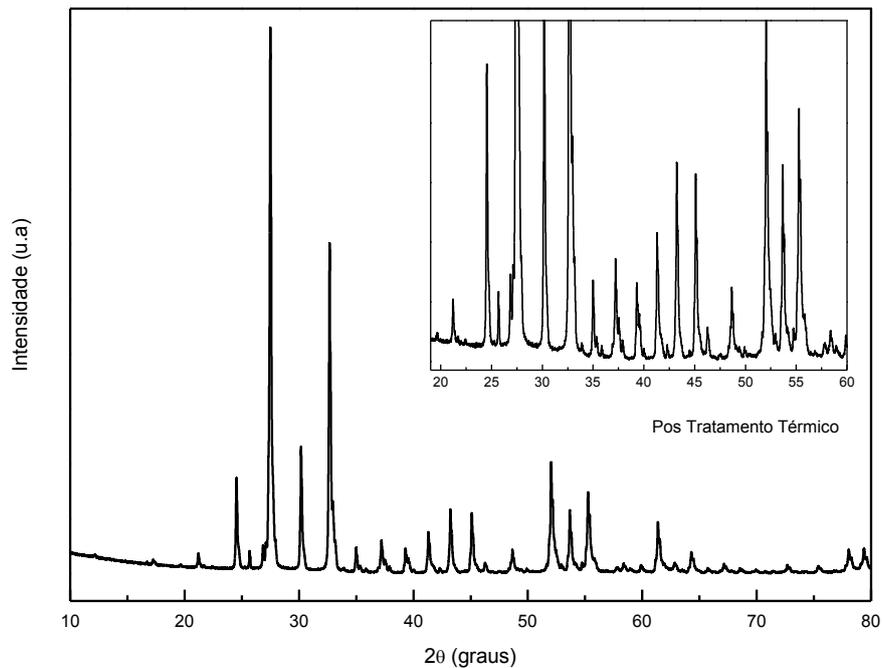


Figura 44. Difratograma da amostra após tratamento térmico.

Para a amostra tratada termicamente foram identificadas três fases, similar ao observado nas medias *in situ* a 350 °C, foram identificadas: a fase cúbica Bi₁₂NiO₁₉, a fase tetragonal de Bi₂O₃ (ICSD n° 41764), e a fase romboédrica de Bismuto (ICSD n° 64703). Na Figura 45 apresentamos o padrão observado, plotado juntamente com o CIF das 3 fases identificadas.

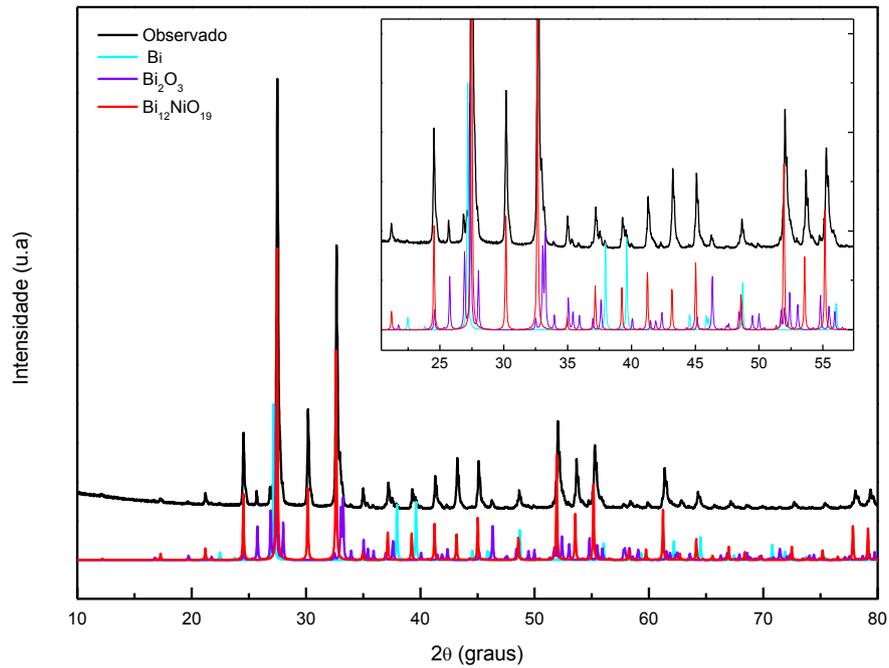


Figura 45. Difratoograma da amostra após tratamento térmico em conjunto com os CIFs de Bi, Bi_2O_3 e $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$.

Pode-se verificar no padrão do difratograma da Figura 45, que pelo formato da linha de base obtida, ocorreu a cristalização da fase amorfa, e as fases identificadas correspondem aos picos presentes no DRX da amostra.

O refinamento realizado pelo MR confirmou a identificação das fases contidas na amostra, no sentido da exata correspondência entre os picos obtidos nos padrões calculados e observados. As frações das fases da amostra que sofreu tratamento térmico em comparação com as frações obtidas no DRX *in situ*, estão apresentados na tabela 7.

Tabela 7. Frações das fases após tratamento térmico e DRX *in situ* a 350 °C

Fração das fases %	Tratamento Térmico	DRX <i>in situ</i> a 350 °C
$\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$	90 %	13,7%
Bi_2O_3	8,9 %	20%
Bi	1,1%	66,3%

O aumento da temperatura propicia a nucleação das fases de Bi_2O_3 e $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$ em detrimento da diminuição da fase Bi_3Ni .

O refinamento pelo método de Rietveld para amostra que sofreu tratamento térmico apresentou uma boa concordância para os perfis calculado e experimental. Nesse refinamento foi utilizado o CIF modificado de $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$. Na Figura 46 temos o padrão experimental e o calculado obtidos no refinamento pelo MR.

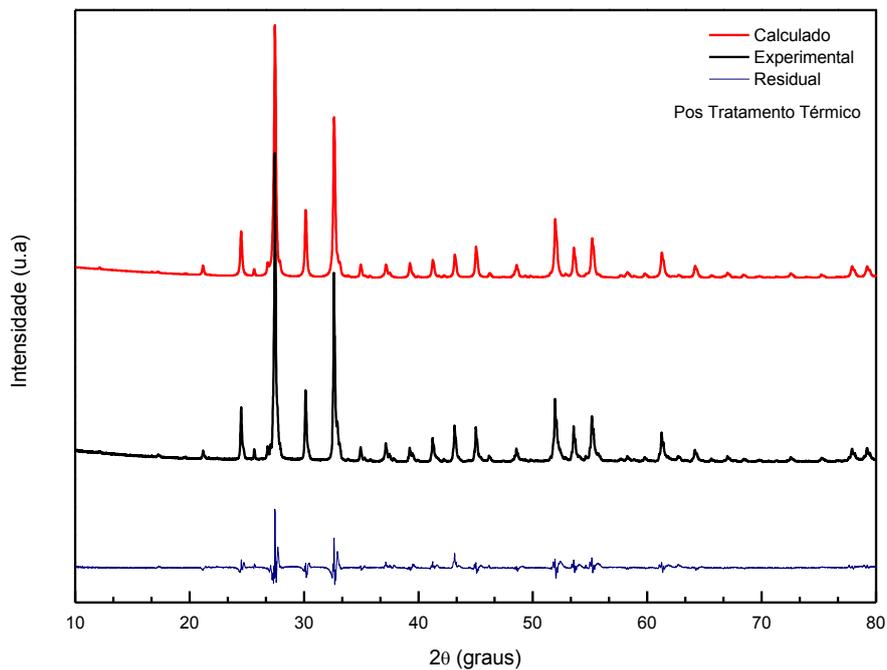


Figura 46. Padrão observado e experimental refinado pelo MR para amostra tratada termicamente.

Compara-se na Figura 47 os difratogramas obtidos para amostra tratada termicamente e para o DRX *in situ* a temperatura de 350 °C, é possível identificar a correspondência entre os picos, entretanto é notável a diferença na linha de base do difratograma referente ao DRX *in situ* contra o DRX da amostra submetida a tratamento térmico. Pode-se concluir que para ocorrer a cristalização da fase amorfa é necessário que a temperatura do tratamento térmico seja superior a 550 °C.

Outro fenômeno perceptível é o deslocamento em 2θ da posição dos picos. O difratograma da amostra que foi ao forno do DRX tem a posição dos seus picos deslocados para direita, em comparação ao observado no CIF do $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$ e no DRX da amostra que passou por tratamento térmico. Podemos associar esse deslocamento a contração do volume da célula unitária. Considerando o valor padrão do volume do composto $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$, constante na tabela 5, ocorreu uma redução de volume de aproximadamente 1,55% para amostra tratada termicamente e uma variação positiva de 0,05% para amostra do DRX *in situ*. Na Figura 47 plotamos juntos os difratogramas da amostra tratada termicamente, da amostra que realizou a medida *in situ* a 350 °C e o CIF do $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$.

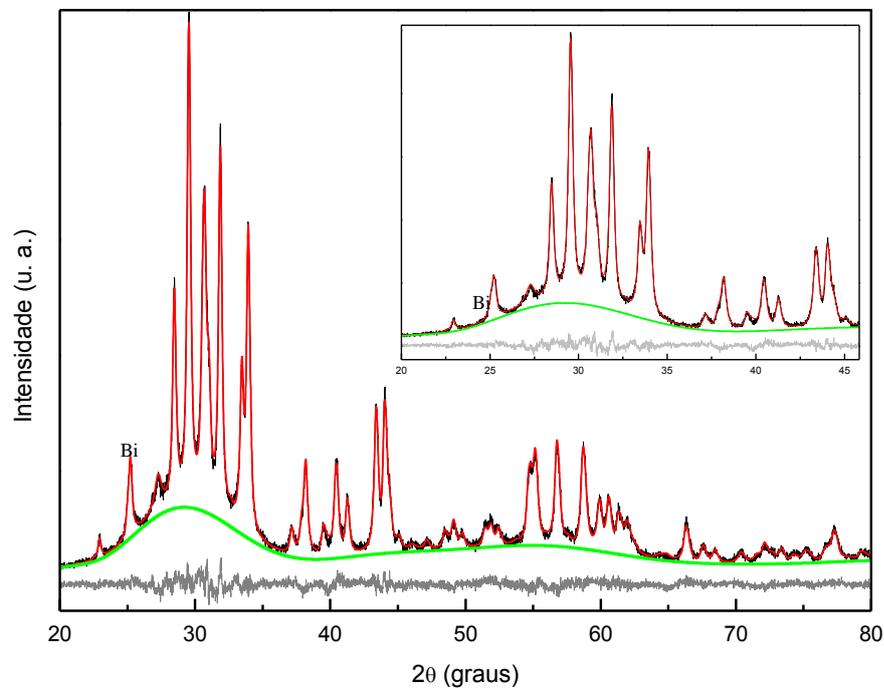


Figura 47. Difratogramas das amostras após tratamento térmico e DRX *in situ* em conjunto com o CIF do $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$.

O tratamento térmico realizado produziu o resultado esperado, cristalizando a fase amorfa. As fases presentes na amostra após a realização do tratamento estão em conformidade às encontradas nas medidas de DRX *in situ*.

5. CONCLUSÃO

A sintetização do composto nanoestruturado de Bi_3Ni foi realizado de modo eficiente após 13 horas de moagem mecânica.

As medidas de difração de Raio X possibilitaram acompanhar a evolução estrutural e a nucleação da fase de Bi_3Ni . O refinamento realizado pelo Método de Rietveld proporcionou a quantificação dos parâmetros cristalográficos tais como parâmetros de rede, volume da célula unitária, fração das fases presentes e tamanho de cristalito. Os fatores de qualidade e convergência alcançaram valores satisfatórios, correspondendo a exata simulação do padrão observado.

A análise térmica realizada por meio das medidas de DRX *in situ* permitiu o estudo da estabilidade térmica e o acompanhamento da evolução estrutural da amostra em função da temperatura. Foi possível identificar duas novas fases presentes o Bi_2O_3 e $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$, nucleadas às custas da fase de Bi_3Ni . Na temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$ a amostra é composta das fases $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$, Bi_2O_3 e Bi.

As medidas de DSC, realizadas até a temperatura de $550\text{ }^\circ\text{C}$ e com quatro diferentes taxas de aquecimento, foram utilizadas para se calcular, com o uso da equação de Kissinger, a energia de ativação (E_a) necessária para promover a nucleação do composto $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$, que é de $124,65\text{ kJ/mol}$.

O tratamento térmico no forno, até $800\text{ }^\circ\text{C}$, promoveu o relaxamento dos defeitos e tensões causadas durante a moagem mecânica e a cristalização da fase amorfa, não sendo mais possível identificar no DRX realizado o perfil referente a essa fase. Identificou-se novamente a fase $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$, além da ocorrência das fases de Bi_2O_3 e Bi, já identificadas nas medidas de DRX *in situ*, confirmando a consistência dos resultados obtidos por dois ensaios diferentes.

Pôde-se verificar o mesmo fenômeno em todos os ensaios que envolveram o aquecimento da amostra. Ao aquecer-se o Bi_3Ni , ocorre um processo de oxidação, que resulta na formação da fase de Bi_2O_3 e a fase de $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$, todas associadas ao consumo de Bi da fase Bi_3Ni .

Para realização de estudos futuros, com o intuito de se obter a fase única de Bi_3Ni , pode-se alterar ligeiramente as massas dos produtos, com a adição de um pouco de níquel.

Pode-se melhorar o controle das condições de realização dos tratamentos térmicos, com o intuito de se evitar a oxidação. A realização de medidas de DSC até a temperatura de 800 °C poderá revelar picos exotérmicos e propiciar condições para se calcular a energia necessária para promover a cristalização da fase amorfa.

6. REFERÊNCIAS

- [1] GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta Mater.** v. 48, n.1, p. 1–29, 2000.
- [2] SOUZA, S. M. **Caracterização estrutural, térmica e óptica da liga semicondutora Ga₂Se₃ e da liga intermetálica Co_xNb_{1-x} amorfa produzidas por mechanical alloying.** 95 f. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2006.
- [3] TJONG, S; CHEN, H. Nanocrystalline materials and coatings. **Materials Science and Engineering**, v.45, p. 1-88, 2004.
- [4] GURRAPP, I; BINDER, L. Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization: a review. **Sci. Technol. Adv. Mater.**, v. 9, 2008.
- [5] BANG, J. H et al. **Nanostructured materials through ultrasonic spray pyrolysis.** *Material Matters*, v. 7, n. 2, p.15-20, 2000.
- [6] GUPTA, R. K, et al. Synthesis and characterization of nanostructured aluminum borate by sol–gel method. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 64, p. 100-103, 2012.
- [7] WANG, Z. L; LUI, Y.; ZHANG, Z. Physical Vapor Deposition. **Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials**, p. 195-215, 2003.
- [8] GUO, W. H; CHUA, L. F; LEUNG, C. C. Formation of bulk nanostructured materials by rapid solidification. **Journal of Materials Research**, v. 15, p. 1605-1611, 2000.
- [9] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p.1-184, 2001.
- [10] TRICHES, D. M. **Caracterização de ligas binárias nanoestruturadas dos sistemas Zn-Sb, Ge-Sb, Al-Sb e Co-Sb produzidas por síntese mecânica.** 124 f. Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2009.
- [11] MACRAE, C. F. et al., Mercury: visualization and analysis of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v.39, n.3, p. 453-457, 2006.
- [12] SAMUI, P. et al. Thermodynamic investigations of Bi–Ni system – Part I. **J. Chem. Thermodynamics.** v. 57, p. 470-476, 2013.
- [13] FUJIMORI, Y. et al. Superconducting and normal state properties of NiBi₃. **Jour. Phy. Soc. of Japan** v. 69, p. 3017-3026, 2000.
- [14] ALEKSEEVSKII, N. E; BRANDT, N. B e KOSTINA, **J Exp. Theor. Phys (URSS).** v. n. 21, v. 951, 1951.
- [15] KUMAR, J. et al. Physical property and electronic structure characterization of bulk superconducting Bi₃Ni. **Supercond. Sci. Technol.** v.24, n.8, p. 1-7, 2011.

- [16] REN, Z. A. et al. Superconductivity at 55 K in iron-based F-doped layered quaternary compound $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$. **Chin. Phys. Lett.** v.25, p. 2215, 2008.
- [17] MIZOGUCHI, H. et al. Coexistence of light and heavy carriers associated with superconductivity and antiferromagnetism in $\text{CeNi}_{0.8}\text{Bi}_2$ with a Bi Square Net. **Phys Rev. Lett.** v.106, 2011.
- [18] MAPLE, M. et al. **Superconductivity**. Edited by K. Bennemann and J. Ketterson (Springer, Berlin), v. 1, p. 639-762, 2008.
- [19] HERRMANNSDORFER, T. et al. Structure-induced coexistence of ferromagnetic and superconducting states of single-phase Bi_3Ni seen via magnetization and resistance measurements. **Physical Review B.**, v. 83, 2011.
- [20] SAMUI, P. et al. Thermodynamic investigations of (Bi + Ni) system – Part II. **J. Chem. Thermodynamics.** v. 57, p. 477-484, 2013.
- [21] PREMOVI, M. et al. Experimental investigation and thermodynamic calculations of the Bi–In–Ni phase diagram. **Thermochimica Acta**, v. 609, p. 61–74, 2015.
- [22] WANG, J. et al. Thermodynamic optimization of Bi-Ni binary system. **Trans Nonferrous Met. Soc. China.** v.21, p.139-145, 2011.
- [23] PYRZ, W. D. et al. Electron Beam-Induced Fragmentation and Dispersion of Bi-Ni Nanoparticles. **J. Phys. Chem.**, v. 111, n°. 29, 2007.
- [24] ITC - International Tables for Crystallography. **Journal of Applied Crystallography.** v. A, Space-Group Symmetry, 1983.
- [25] REBELO, Q. H. F. **Estudo das propriedades estruturais e ótica da solução sólida Ge_3Sb_6** . Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal do Amazonas, (UFAM), 2012.
- [26] SURYANARAYANA, C.; IVANOV, E.; BOLDYREV, V. V. The science and technology of mechanical alloying. **Materials Science and Engineering**, p. 151-158, 2001.
- [27] SURYANARAYANA, C.; **Mechanical Alloying and Milling**. New York: Ed. Marcel Dekker, 2004.
- [28] GLEITER, H. Materials with ultrafine microstructures: Retrospectives and perspectives. **Nanostruct. Mater.**, v.1, p. 1-9, 1992.
- [29] MANZATO, L. et al. Synthesis of nanostructured SnO and SnO_2 by high-energy milling of Sn powder with stearic acid. **J. Mater. Res.**, v. 29, n. 1, 2014.
- [30] CAMPOS, C. E. M. **Estudo de propriedades físicas de nanomateriais produzidos por síntese mecânica**. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2005.
- [31] CULLITY, B. **Elements of X-ray Diffraction**. London: Addison-Wesley Publ.Co.Inc., 1978.

- [32] SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. 5. ed. [S.l.] AMGH Editora, 2012.
- [33] BRAGG, W. L. The Specular Reflection of X-rays. **Nature**, p. 90, 410, 1912.
- [34] TILLEY, R J. D. **Cristalografia: cristais e estruturas cristalinas**. Tradução: Fábio R. D. de Andrade. 1. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2014.
- [35] ANTONIASSI, J. L. **A difração de raio X com o método de Rietveld Aplicada a Bauxitas de Porto de Trombetas, PA**. Dissertação (Mestrado em Ciência), Universidade de São Paulo - USP, 2010.
- [36] GOBBO, L. de A. **Aplicação da Difração de Raios X e Método de Rietveld no Estudo de Cimento Portland**. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia), Universidade de São Paulo - USP, 2009.
- [37] JENKINS, R. **Modern powder diffraction: Instrumentation**. Washington – United States: Mineralogical Society of America, v. 20, 1989.
- [38] MOTA, E. V. **Análise quantitativa e refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld para minerais presentes em solo argiloso e suas frações**. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais), Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2008.
- [39] ACÁCIO, M. A. **Estudo dos processos de nucleação e cristalização em vidros boratos**. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada), Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2006.
- [40] CARVALHO, F. M. de S. **Refinamento da estrutura cristalina de quartzo, coríndon e criptomelana utilizando o método de Rietveld**. Dissertação (Mestrado em Mineralogia e Petrologia), Universidade de São Paulo - USP, 1996.
- [41] BASSO, R. L. de O. **Efeito do carbono no processo de nitrocarburação com plasma pulsado da liga metálica AISI H13**. Tese (Doutorado em Física), Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2007.
- [42] CUNHA, C. Á. da. **Desenvolvimentos de revestimentos nanoestruturados de Cr₃C₂-25(Ni₂₀Cr)**. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-SP, 2012.
- [43] SALES, C. M. R. **Aplicação do método de Rietveld na análise do processo de síntese de diamante a partir do hidrocarboneto aromático antraceno**. Tese (Doutorado em Engenharia de materiais), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), 2015.
- [44] RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied Crystallography, International Union of Crystallography**, p. 2, 2, 65-71, 1969.
- [45] RIETVELD, H. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallogr., International Union of Crystallography**, p. 22, 1, 151-152, 1967
- [46] PAIVA-SANTOS, C. **Aplicações do método de Rietveld**. [S.l.]: Instituto de Química da UNESP, 2001.

- [47] LARSON, A.C. e VON DREELE R.B. General Structure Analysis System (GSAS). **Los Alamos National Laboratory Report LAUR**, p. 86-748, 1994.
- [48] TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **J. Appl. Cryst.** v.34, p. 210-213, 2001.
- [49] STEPHENS, P.W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **J. Appl. Cryst.** v .32, p. 281-289, 1999.
- [50] SOUZA, S. M et al. Pressure-induced polymorphism in nanostructured SnSe. **J. Appl. Cryst.** v .49, p. 213-221, 2016.
- [51] BORGES, Z. V. **Caracterização estrutural, térmica e óptica da liga nanoestruturada SnSe₂ produzida por mechanical alloying**. 68f. Dissertação (Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Amazonas, UFAM, 2015.
- [52] GSAS for Windows. General Structure Analysis System (GSAS) Manual. Disponível em: <<https://subversion.xor.aps.anl.gov/trac/EXPGUI>> Acesso em 08 mar. 2017.
- [53] ASSUNÇÃO, M. C. **Estudo da liga nanoestruturada Cu₂Sb produzida por síntese mecânica**. 71f. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal do Amazonas, UFAM, 2013.
- [54] GSAS - Profile Terms. Disponível em: https://wiki-ext.aps.anl.gov/ug11bm/index.php/GSAS_Profile_Terms. Acessado em 10 de fevereiro de 2017.
- [55] Retsch. High Energy Ball Mill Emax. Disponível em: <http://www.retsch.com/dltmp/www/57d93951-84f4-40a9-8e68-2540bc282b86-899d5106bca8/brochure_emax_en.pdf/> Acesso em: 02 mar. 2017.
- [56] EHRENFEST P. ; ONNES, H. K. On interference phenomena to be expected when Röntgen rays pass through a di-atomic gas. **Proceedings Koninklijke Akademie van Wetenschappen**. v.17, p. 1184-1190, 1915.
- [57] SAAL, J. E. et al. Materials Design and Discovery with High-Throughput Density Functional Theory: The Open Quantum Materials Database (OQMD)", **JOM** n.65, p.1501-1509, 2013.