

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

**O SISTEMA FERRO-CARBONO EM ALTA
PRESSÃO E A TRANSIÇÃO
GRAFITE-DIAMANTE ¹**

Lia Silva de Oliveira

Tese realizada sob a orientação do Dr. João Alziro Herz da Jornada, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento final dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Porto Alegre, dezembro de 1991.

¹Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico, Tecnológico (CNPq), pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. J.A. da Jornada meu reconhecimento pela orientação, experiência e conhecimentos transmitidos.

Agradeço muito a atenção, a amabilidade, a consideração e o espírito solidário de meus amigos no IF. De forma especial, àqueles cujo apoio foi inestimável:

Maria Teresinha X. Silva

Joel Belanca

Altair Soria Pereira

Eliane Angela Veit

Lia Silva de Oliveira

Resumo

O sistema ferro-carbono é investigado sob alta pressão em duas regiões de concentração representativas.

Inicialmente uma alta dose de carbono ($3,8 \times 10^{17}$ íons/cm²) é implantada em ferro metálico, à temperatura ambiente. As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos até 450 °C. A evolução térmica da série de carbonetos de ferro, ϵ -Fe₂C, χ -Fe₅C₂ e θ -Fe₃C é acompanhada pela técnica de espectroscopia Mössbauer com elétrons de conversão (CEMS). No estágio inicial observou-se a predominância do carboneto ϵ , que evoluiu posteriormente para os carbonetos χ e θ . Os átomos de carbono implantados se combinam na forma de compostos de Fe-C e começam a difundir para fora da região sensível ao CEMS em torno de 450 °C. A aplicação de uma pressão de 3 GPa acelera o processo de evolução térmica, reduzindo a temperatura necessária para a formação dos carbonetos χ e θ . Este efeito pode ser interpretado como sendo causado, fundamentalmente, pelo aumento da solubilidade do carbono no ferro devido à pressão. A solubilidade do carbono em ferro é aumentada pela concentração de defeitos, principalmente deslocamentos. A aplicação de alta pressão na matriz de ferro e precipitados, de diferentes compressibilidades, origina regiões deformadas plasticamente ao redor dos precipitados de Fe-C, tornando possível o aumento na solubilidade e, como consequência, do transporte de carbono.

Posteriormente, foi feito um estudo exploratório do sistema Fe-C na região de alta pressão e alta temperatura da síntese do diamante. Foram processadas amostras de grafite policristalino com ⁵⁷Fe em concentrações muito baixas (em torno de 0,3% at.) em alta pressão e alta temperatura. As amostras foram analisadas por espectroscopia Mössbauer de transmissão. São identificados nos espectros Mössbauer, compostos de Fe²⁺ e Fe³⁺. Estes compostos são óxidos de ferro, hidróxido ferroso, esquaratos e oxalatos. Foi concluído que a solubilidade do ferro em grafite é muito baixa, provavelmente, abaixo de 0,03%. Não foi detectada nenhuma evidência de ferro em solução ou intercalado no grafite. Adicionalmente, foi estudado o efeito do meio transmissor de pressão com respeito à presença de água. Foi observado que uma considerável quantidade de compostos de ferro e carbono hi-

dratados foram formados quando um meio não anidro foi usado em torno da amostra. Estes compostos podem explicar os efeitos danosos da água na síntese do diamante e, também, os efeitos danosos do hidrogênio e outros gases que contenham hidrogênio na síntese do diamante em pressão.

Abstract

The iron-carbon system is investigated under high-pressure in two characteristics ranges of concentration.

First metallic irons foils were implanted at near room temperature, with 3.8×10^{17} carbon ions/cm² and subjected to thermal treatments up to 450 °C. By means of conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS), the thermal evolution of the iron carbide series, ϵ -Fe₂C, χ -Fe₅C₂ and θ -Fe₃C was followed. In the initial stages, the predominance of the ϵ precipitates was observed, changing later to χ and θ carbides. The implanted carbon atoms combine in the form of the Fe-C compounds, and start diffusing out of the CEMS region at a temperature around 450 °C. Application of a pressure of 3 GPa enhances the annealing process by reducing the temperature necessary for the onset of χ and θ carbides. This may be interpreted as being caused mainly by a pressure increase in the solubility of C in Fe. This effect may be interpreted as being caused by an increase in the carbon solubility, by high pressure application. Solubility of carbon in iron is enhanced by concentration of defects, namely dislocations. High pressure application in iron matrix and precipitates of different compressibilities originates plastic deformation regions around the Fe-C precipitates that become possible the solubility increase and as consequence the enhancement of carbon transport.

Second, an exploratory study of the Fe-C system in the high-temperature high-pressure diamond synthesis region was made. Samples of polycrystalline graphite with ⁵⁷Fe in very low concentration (around 0,3% at.) were processed under high temperature and pressure. The samples are analyzed by Mössbauer effect transmission spectroscopy. It is found in the Mössbauer spectra a set of Fe²⁺ and Fe³⁺ compounds. These compounds are iron oxides, ferrous hydroxides, squarates and oxalates. It was concluded that the solubility of iron in graphite is very low, probably below 0,03 %at., and it was not detected evidence of Fe in solution or intercalated in graphite.

In addition, it is also studied the effect of the transmitting pressure media, regarding to the presence of water in the chamber. It was observed that a considerable amount of

hydrated compounds of iron-carbon were formed when non anidrous media are surrounding the sample. These compounds can explain the harmful effect of water in the diamond synthesis, and also the harmful effect of hidrogen and other gases that contain hidrogen in the high pressure diamond synthesis.

Sumário

I	INTRODUÇÃO	3
II	O SISTEMA FERRO-CARBONO	7
II.1	Diagrama de Fase Ferro-Carbono	8
II.2	Transição Grafite Diamante	14
II.2.1	Equilíbrio Grafite-Diamante	17
II.2.2	Aspectos da Cinética da Transição Grafite-Diamante	19
II.2.3	Síntese com Solvente-Catalisador	25
II.2.4	Efeito da Cristalinidade do Carbono na Síntese do Diamante	33
II.3	Ferro em Grafite - Outras Situações Físicas	35
II.3.1	Intercalados	36
II.3.2	Grafite Implantado	37
II.3.3	Ferro-Grafite preparado por Evaporação	38
II.3.4	Ferro Como Catalisador Suportado em Carbono	40
III	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	42
III.1	Técnica de Alta Pressão	43
III.1.1	Alta Pressão	43
III.1.2	Câmaras de Alta Pressão Utilizadas	46
III.2	Técnica de Implantação Iônica	52
III.2.1	Processos Básicos	52
III.2.2	Perfil de Implantação - Alcance	54

III.3 Efeito Mössbauer	56
III.3.1 Ressonância Nuclear	56
III.3.2 Efeito Mössbauer	56
III.3.3 Parâmetros Mössbauer	63
III.3.4 Superparamagnetismo	70
IV EXPERIÊNCIAS, RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
IV.1 Amostras de Ferro implantado com Carbono	76
IV.1.1 Tratamentos Térmicos	77
IV.1.2 Tratamentos Térmicos em Alta Pressão	78
IV.1.3 Resultados e Discussão	79
IV.2 Amostras de Grafite e Ferro processadas em Alta Pressão e Temperatura .	101
IV.2.1 Grafite com α -Fe	103
IV.2.2 Processamentos em Amostras de Grafite e Óxido de Ferro	107
V CONCLUSÕES	132
A Carbonetos de Ferro	137
B Grafite e Diamante	147
C Óxidos e Hidróxidos de Ferro	155
D Informações Adicionais	160
Referências Bibliográficas	164

Capítulo I

INTRODUÇÃO

O sistema Fe-C é extremamente importante, tanto na área da ciência básica como do ponto de vista tecnológico. Os aços (na região de alta concentração de ferro) e a síntese do diamante (alta concentração de carbono), tendo o ferro como catalisador, estabelecem os limites em concentração de ferro e carbono em que se situam grande parte dos esforços de pesquisa.

Especialmente no que se refere à cinética e ao equilíbrio metaestável das fases, há um grande número de fenômenos não inteiramente compreendidos. No caso dos aços, se adiciona à complexidade desse sistema, a existência de compostos cuja cinética de formação possibilita a ocorrência de uma variedade de fases que, na prática, são descritas por curvas de reações isotérmicas, curvas T-T-T, isto é, temperatura, tempo e transformação, obtidas nos estudos metalúrgicos. Essas fases são extremamente importantes na pesquisa tecnológica dos aços, sendo, por isto, extensivamente estudadas experimentalmente. Entretanto, sua complexidade não tem permitido um entendimento completo das questões envolvidas [Reed-Hill, 1973].

O sistema Fe-C apresenta grande interesse também em problemas típicos envolvendo catálise [Jung, 1982; Niemantsverdriet, 1985], bem como em sistemas obtidos por implantação iônica [Longworth, 1981] onde, por exemplo, a implantação de carbono em ferro, é estudada tendo como um dos objetivos principais o aprimoramento das propriedades superficiais dos aços.

A importância da técnica de alta pressão nos estudos desse sistema pode ser resumida nos seguintes aspectos:

- a pressão faz variar de forma controlável a energia livre de Gibbs do sistema, através do termo $P\Delta V$, e, conseqüentemente, a estabilidade relativa das fases envolvidas;
- a pressão é um parâmetro termodinâmico fundamental, que não tem grandes implicações cinéticas, como a temperatura;
- a pressão está naturalmente presente em muitos sistemas, principalmente nos aços, sob forma de pronunciadas tensões mecânicas internas, quando se formam na têmpera, carbonetos de ferro de volume molar diferente da matriz. Há também a geração de grandes tensões internas em sistemas implantados na região próxima à superfície [Hartley, 1975];
- a pressão é usada extensivamente na síntese do diamante, onde o ferro é um dos catalisadores e valores da ordem de 60 kbar são normalmente necessários para o processo [Bundy, 1955].
- finalmente, no presente trabalho, a pressão é usada como método de preparação de amostras de Fe-Grafite.

Várias questões até hoje não foram solucionadas sobre como se processa a síntese do diamante com catalisador, tendo sido propostos diversos mecanismos microscópicos. Fazem parte dessas tentativas, fundamentalmente, mecanismos em que ocorre a completa dissolução da rede do grafite e reconstrução como diamante, e outros em que ocorre a conversão direta de uma forma estrutural em outra.

Juntamente com a problemática que se constitui a descrição real de como a transformação grafite-diamante efetivamente ocorre, está a elucidação do papel desempenhado pelo catalisador nesse processo. Nesse sentido, a participação do ferro, com seu diagrama de fase peculiar em que aparecem diversos carbonetos, que podem ser importantes no processo da síntese, apresenta controvérsias [Strong, 1963; Vereshchagin, 1965; Vereshchagin, 1970; Fedoseev, 1984].

Uma das importantes questões, que se inserem no contexto da transformação grafite-diamante com o ferro como catalisador, se refere à solubilidade do ferro no grafite. Há

indicações de que a solubilidade do ferro em grafite é muito reduzida, sendo que a forma encontrada pelo sistema para reter o ferro dentro do grafite é através da formação de precipitados ou *clusters*. Isso é observado em experiências em que o ferro é adicionado ao grafite por formas diversas tais como implantação iônica [Lusnikov, 1988], evaporação [Sawicka, 1987a e b], intercalação química [Vol'pin, 1975; Kalashnikov, 1982] e através de uma solução [Jung, 1982; Niemantsverdriet, 1985; Christensen, 1985].

O presente trabalho tem por objetivo usar a técnica de alta pressão, para um melhor entendimento do sistema Fe-C e de vários aspectos físicos a ele associados, tanto na região de baixa quanto na região de alta concentração de carbono.

Inicialmente, estuda-se o comportamento dos carbonetos de ferro em condições de alta pressão e temperatura. Os compostos estudados são formados a partir da supersaturação imposta pela implantação de uma alta dose de carbono em ferro metálico. A evolução do sistema ferro-carbono assim constituído é investigada com respeito a variações na temperatura e também quanto à sua evolução sob uma pressão hidrostática e diferentes temperaturas. Dessa forma são analisadas comparativamente a evolução térmica do sistema, obtido por implantação iônica, com a temperatura e com a temperatura e a pressão combinadas. Essa análise é realizada com a técnica de espectroscopia Mössbauer por retroespalhamento de elétrons, CEMS (*Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy*).

É estudado neste trabalho, também, o sistema ferro-grafite com quantidades muito pequenas de ferro enriquecido, da ordem de 0.3% at., utilizando diferentes métodos de dispersão. São realizados em alta pressão e alta temperatura, processamentos exploratórios na região de formação do diamante, em diferentes situações, visando primeiramente obter informações sobre a solubilidade do ferro em grafite, em conjunto com a tentativa de intercalar ferro na rede do grafite por um método diferente dos usuais métodos químicos. Para isso, foram processadas amostras de grafite e ferro em forma granular e grafite e óxido de ferro finamente dividido, superparamagnético.

Tem sido observado que o material transmissor de pressão interfere no processo de síntese, influenciando, pela liberação de água, a morfologia dos diamantes que são formados

[Kanda, 1985]. Além disso, foi também verificado que a presença de hidrogênio e compostos contendo hidrogênio pode ser altamente danosa ao processo de obtenção de diamantes [Tsuzuki, 1985b]. Dessa forma, em adição às questões relativas à solubilidade do ferro no grafite e à possibilidade de intercalação, o efeito do material transmissor de pressão é também investigado. Para isso, o sistema constituído por grafite e ferro em quantidades muito pequenas foi processado na região e em torno da região de estabilidade do diamante, utilizando-se dois tipos de meio transmissor de pressão, quais sejam, um meio anidro e outro não anidro. Posteriormente as amostras foram analisadas através da técnica de espectroscopia Mössbauer por transmissão.

O capítulo II contém uma revisão geral sobre o sistema ferro-carbono. Os principais aspectos sobre a síntese grafite-diamante, no que se refere ao equilíbrio, a cinética da transformação e a transição realizada com catalisador, bem como alguns outros tipos de abordagens relativas ao estudo do sistema grafite e ferro, são também revisados neste capítulo.

As técnicas experimentais utilizadas são discutidas no capítulo III. Basicamente são utilizadas alta pressão como técnica de processamento e espectroscopia Mössbauer (CEMS e transmissão) como técnica analítica.

O capítulo IV engloba as experiências realizadas e a discussão de seus resultados. Esse capítulo está subdividido em duas partes, a primeira referente aos sistemas constituídos por ferro metálico implantado com carbono e a segunda abrangendo as experiências em amostras de grafite com pequenas quantidades de ferro enriquecido.

As conclusões finais desse trabalho são apresentadas no capítulo V.

Propriedades e parâmetros Mössbauer dos carbonetos de ferro são relatadas no apêndice A e propriedades do grafite e do diamante são apresentadas no apêndice B. Algumas informações e parâmetros Mössbauer de óxidos e hidróxidos são relatados no apêndice C, enquanto o apêndice D contém algumas informações adicionais que se julgou interessante apresentar.

As referências bibliográficas são apresentadas na parte final do trabalho.

Capítulo II

O SISTEMA FERRO-CARBONO

O carbono é um elemento especialmente interessante porque, além de participar da composição dos mais variados compostos orgânicos e inorgânicos, pode aparecer em duas formas alotrópicas que tem sido objeto de muitos estudos: diamante e grafite. No diamante os átomos de carbono possuem funções de onda com hibridização sp^3 . No grafite a hibridização é sp^2 . Recentemente foram sintetizadas, a partir da evaporação do grafite, novas formas de carbono molecular cristalino. Dentre essas formas, tem sido muito estudado, desde sua obtenção, o C_{60} , onde 60 átomos de C (sp^2) estão arranjados em aglomerados numa forma análoga a de uma bola de futebol, constituída por trinta e duas faces, doze pentágonos e vinte hexágonos quase regulares ¹ [Krätshmer, 1990]. Existem além dessas formas cristalinas, várias formas amorfas para o carbono, baseadas nas ligações sp^2 do grafite, tais como fuligem, carbono vítreo e carbono em fibras.

O diamante é sintetizado a partir do grafite desde 1955 [Bundy, 1955], e o processo de síntese é realizado atualmente em escala industrial. No método usual de síntese, na célula em que são aplicadas altas pressões e temperaturas, coexistem grafite e um metal de transição. O ferro é um dos metais utilizados; neste caso, na interface grafite-metal aparece a cementita, o mesmo carboneto de ferro, muito estudado que é fundamental aos

¹Esta estrutura é também chamada *buckminsterfullerene* ou *fullerene* ou ainda *buckyball* em lembrança ao engenheiro americano Buckminster Fuller que concebeu nos anos cinqüenta um estilo arquitetônico à base de cúpulas geodésicas formadas por pentágonos e hexágonos (ver no apêndice B a figura B.4).

aços. A função efetiva do metal de transição na síntese do diamante, é uma questão não resolvida, principalmente no caso do ferro, cujo diagrama de fase apresenta peculiaridades que dificultam uma explicação única. Por exemplo, a participação efetiva de carbonetos de ferro na síntese é uma das questões em aberto. Paralelamente, existem várias considerações que descartam a participação desses compostos, colocando-os como subprodutos da reação.

O sistema ferro-carbono é muito conhecido, também em face de sua importância no estudo dos aços. Isto pode ser constatado quando se observa que o diagrama de fase ferro-carbono é extremamente estudado justamente na região de concentrações que corresponde aos aços. Por outro lado, os processos que conduzem à formação dos carbonetos, fases que constituem a base para os aços, são muito estudados, entre outros motivos, pelas diferenças encontradas em suas regiões de estabilidade e cinética de formação. Isso é observado em discrepâncias nas regiões de temperatura em que são formados esses carbonetos, bem como em propriedades dos mesmos, que se refletem por exemplo nos parâmetros Mössbauer.

Tendo em vista, também a síntese do diamante, é interessante, portanto, revisar-se alguns aspectos do sistema ferro-carbono nas duas regiões de seu diagrama de fase acima mencionadas, quais sejam, nas regiões de baixa concentração de carbono e nas regiões de altas concentrações de carbono utilizando-se alta pressão e temperatura.

II.1 Diagrama de Fase Ferro-Carbono

A parte do diagrama de equilíbrio ferro-carbono usualmente estudada à pressão atmosférica vai até a concentração de carbono correspondente a cementita, também chamada carboneto θ ou θ -Fe₃C (25% at. C). A figura II.1 representa o diagrama de equilíbrio do sistema Fe-C, à pressão atmosférica, com as concentrações representadas em percentual de massa [Chipman, 1972; Ågren, 1979]. Três pontos caracterizam o sistema: um ponto peritético a 0,17% de carbono em massa (0,8% at.) e temperatura igual a 1495 °C, um ponto eutético a 4,3% C em massa (17,2% at.) e 1147 °C e um ponto eutetóide em 0,68% C em massa (3,1% at.) e 738 °C.

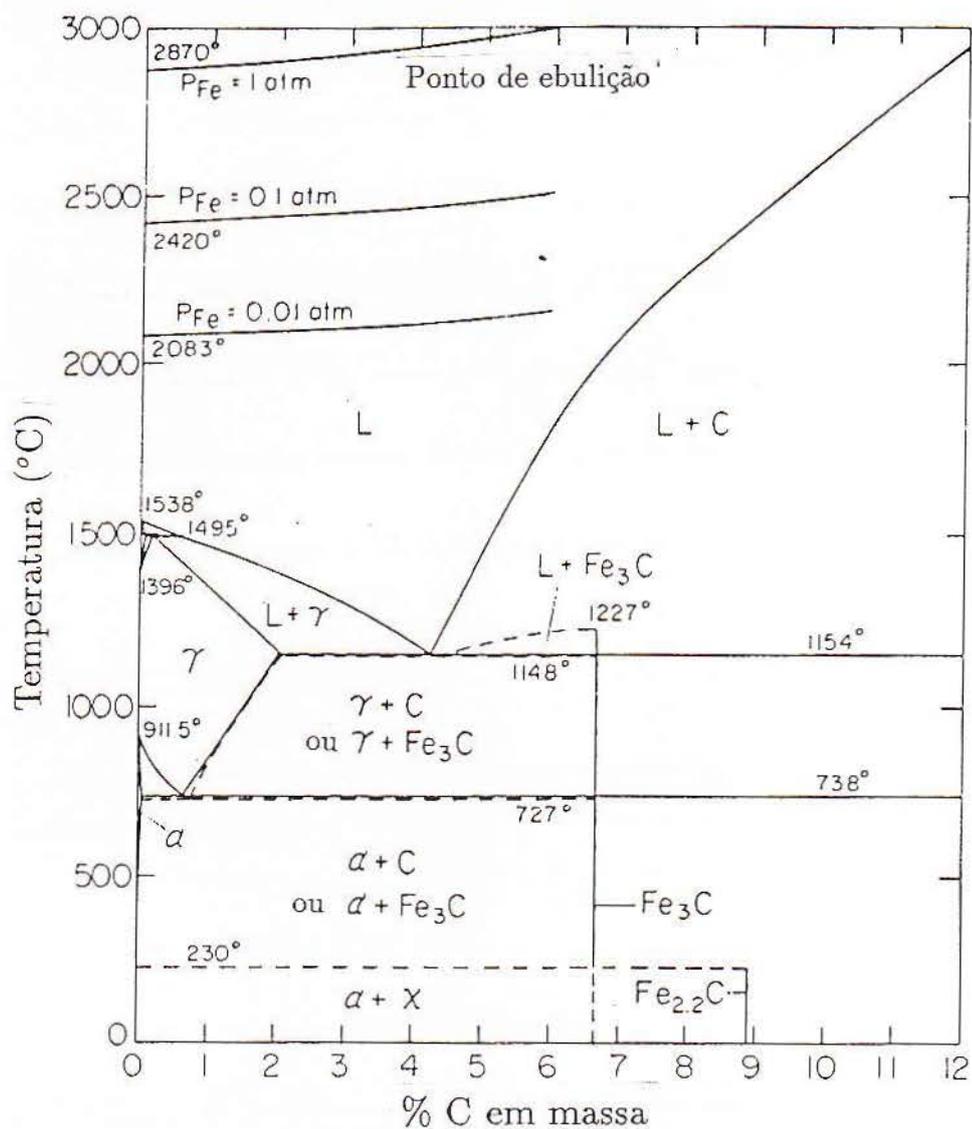


Figura II.1: Diagrama de fase Fe-C [Chipman, 1972].

Sabe-se que o ferro existe em duas fases principais: γ e α . O ferro γ possui estrutura cúbica de face centrada (FCC) e o ferro α , estrutura cúbica de corpo centrado (BCC). O ferro γ existe no intervalo $911,5\text{ }^\circ\text{C} < T_\gamma < 1495\text{ }^\circ\text{C}$. O ferro α existe em temperaturas até $911,5\text{ }^\circ\text{C}$ e no intervalo entre $1396\text{ }^\circ\text{C}$ e $1538\text{ }^\circ\text{C}$ (onde é chamado ferro δ).

O carbono pode ser dissolvido intersticialmente na rede do ferro, originando a austenita e a ferrita. Austenita é a denominação usada para a solução sólida γ -Fe e carbono. Ferrita é o termo usado para a solução sólida α -Fe e carbono.

No ferro α , e também no ferro γ , o carbono ocupa sítios intersticiais e a sua solubilidade é uma função da temperatura. A solubilidade máxima para o carbono em ferro α é 0,025% em massa (0,095% at.) a temperatura de $723\text{ }^\circ\text{C}$ e no ferro γ , 2% em massa (8,9% at.) a $1156\text{ }^\circ\text{C}$.

Uma energia de ativação deve ser fornecida para que os átomos de carbono sejam introduzidos na rede de α -Fe, pois a entrada de átomos de carbono na posição intersticial tensiona a rede. Esse processo é descrito considerando-se que a configuração inicial do sistema, constituído pela rede do ferro puro, possui uma energia de Gibbs dada por:

$$G_i = H_i - TS_i \quad . \quad (\text{II.1})$$

Quando os átomos de carbono são introduzidos, a energia de Gibbs do sistema é:

$$G_f = G_i + \Delta G_{mist} \quad . \quad (\text{II.2})$$

A variação na energia de Gibbs causada pela mistura dos átomos de carbono na rede do ferro, ΔG_{mist} , é dada por:

$$\Delta G_{mist} = \Delta H_{mist} - T\Delta S_{mist} \quad , \quad (\text{II.3})$$

onde ΔH_{mist} , calor de solução, é a energia necessária para dissolver um mol de carbono na rede do ferro α . O calor de solução depende da fonte de átomos de carbono. No caso do Fe-C, essa fonte pode ser cristais de grafite ou carbonetos de ferro. É muito mais fácil, energeticamente, dissolver no ferro carbonos que estão na cementita do que carbonos que estão no grafite, pois a energia necessária para transferir um mol de carbono para a ferrita

é 14800 cal/mol [Darken-Gurry, 1953], se a fonte de carbono for o grafite, enquanto que é 9700 cal/mol, se a fonte de carbono for o carboneto θ -Fe₃C (cementita). A diferença entre as solubilidades da cementita e grafite no γ -Fe-C, aparece no diagrama de fase da figura II.1, onde as linhas pontilhadas se referem ao carboneto.

Existem dois tipos de contribuições para a entropia: um termo de configuração, que muda com a introdução de carbonos intersticiais na rede do ferro, e um termo vibracional, já que as vibrações possíveis são modificadas com a introdução dos átomos de carbono. A definição estatística da entropia é dada pela equação de Boltzman $S = k \ln w$, onde w é o número de configurações possíveis para o sistema. Na condição de equilíbrio (mínima energia de Gibbs), resulta a seguinte expressão para a concentração de carbono [Reed-Hill, 1973]:

$$n_C/n_{Fe} = B \exp(-\Delta H_{mist}/RT) . \quad (II.4)$$

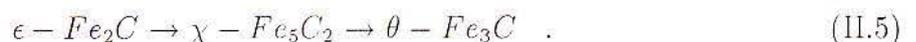
B é uma constante que é função da entropia vibracional, R é a constante de Clapeyron e T é a temperatura. Por exemplo, se a fonte de carbono for a cementita, $n_C/n_{Fe} = C_C = 0,119 e^{-9700/RT}$ é a concentração de equilíbrio em percentual atômico.

Embora o diagrama de equilíbrio do sistema ferro-carbono seja bem conhecido (figura II.1), na prática a cinética das reações (taxas de nucleação e velocidade de crescimento, densidade e distribuição de sítios de nucleação, fatores diretamente relacionados com concentração, temperatura e tempo) é que determinará as transformações nesse sistema, de modo que podem ser incluídas diferentes fases metaestáveis a baixa temperatura. Assim, carbonetos com concentração maior de carbonos foram detectados: ϵ -Fe₂C e χ -Fe₅C₂ [Chipman, 1972; Williamson, 1979].

A solução líquida de ferro-carbono, quando resfriada até a temperatura ambiente, origina diferentes fases. Se for resfriada lentamente de forma a permitir difusão, são formadas as fases ferrita, austenita retida e cementita, com contribuições que dependem da concentração de carbono. O resfriamento rápido resulta em austenita residual e na martensita de ferro-carbono, que formam a base para os aços industriais. A martensita é a solução sólida

(intersticial) tetragonal, supersaturada de carbono. As proporções dessas transformações efetivamente dependem de muitos fatores tais como a concentração de carbono, temperatura final e tempo de resfriamento. A quantidade de transformação $\gamma\text{-Fe-C} \rightarrow$ martensita é maior, quanto mais baixa é a temperatura final. Para teores elevados de carbono, o resultado é metaestável e a austenita retida pode ser convertida em martensita por subsequente resfriamento e também por deformação. De outra parte, as estruturas estão sujeitas à decomposição se a temperatura é elevada, pela possibilidade de difusão do carbono. A martensita tem alta densidade de defeitos e quando é aquecida a temperaturas nas quais existe suficiente mobilidade para átomos e defeitos, existe relaxação local, indo os átomos de carbono se aglomerar, formando compostos, em regiões ricas em carbono. Devido à redução de tensões elásticas, há, então, rearranjo e aniquilação de deslocamentos, podendo ocorrer precipitação e crescimento de outras fases e decomposição da austenita residual [Choo, 1973]. Observe-se que o *clustering* de átomos de carbono na martensita, obtida a partir da região da austenita, ocorre muito rapidamente após a têmpera (*quenching*), mesmo a temperatura ambiente, sendo que este é o primeiro estágio do que é convencionalmente chamado envelhecimento da martensita [Genin, 1968]. Chama-se martensita virgem àquela obtida imediatamente após a têmpera, realizada em uma temperatura próxima a temperatura de nitrogênio líquido, tal que qualquer processo de difusão esteja inibido.

As fases formadas a partir do tratamento térmico da martensita variam de acordo com a disponibilidade de carbonos e com a temperatura. Embora não existam valores rígidos para a temperatura de formação dessas fases, o intervalo de temperatura e a seqüência em que aparecem é bem estabelecida. A seqüência de formação é a seguinte:



O carboneto ϵ , por exemplo, precipita da martensita no primeiro estágio da têmpera em temperaturas tão baixas como 80 °C [Le Caer, 1971]. Estes compostos podem ser identificados por várias técnicas experimentais, entre elas a espectroscopia Mössbauer, difração de raios X e microscopia eletrônica por transmissão (TEM). A identificação dos carbonetos é dificultada pela similaridade entre as estruturas, principalmente no caso do χ e θ e pelas

incertezas eventualmente existentes na estequiometria [Senateur, 1962; Jack, 1966]. Os parâmetros Mössbauer da ferrita, martensita, austenita e carbonetos de ferro constam nas tabelas A.2 e A.3 do apêndice A.

Os carbonetos ϵ , χ (carboneto de Hagg) e θ (cementita) também podem ser sintetizados, de outras formas. Algumas propriedades e os métodos usuais para síntese desses carbonetos estão apresentados no apêndice A.

O grafite é mais estável do que a cementita e os outros carbonetos, entretanto, são estes que precipitam a partir das soluções sólidas de α -Fe e γ -Fe, e não o grafite. Isto ocorre porque a energia necessária para nucleação do grafite é muito grande, já que esta ocorre na fase sólida e engloba a geração de tensões mecânicas adicionais, pelo fato do grafite possuir uma estrutura altamente anisotrópica. Uma vez formada, a cementita pode ser tratada como uma fase de equilíbrio em face à sua grande estabilidade [Reed-Hill, 1973]. Além disso, esse carboneto é uma fase estável já em pressões da ordem de 4 kbar e temperaturas da ordem de 900 °C [Vereshchagin, 1970]. Essa pressão pode estar presente facilmente em torno dos precipitados da cementita, dentro de um aço.

Existem alguns estudos do diagrama Fe-C em alta pressão na região de alta concentração de Fe. Um desses estudos, realizado com base em dados termodinâmicos, calcula a parte eutetóide (3% at. C) do sistema Fe-grafite a 30 kbar e Fe - Fe₃C a 30 kbar e 50 kbar, determinando que existe a influência da pressão na região do ponto eutetóide [Yershova, 1964]. Com pressão de 30 kbar, o sistema Fe-Fe₃C é estável e Fe-grafite é metaestável. A pressão aumenta a solubilidade do grafite em austenita e reduz a temperatura e a concentração de carbono no ponto eutetóide. No caso de pressões da ordem de 50 kbar também é observada redução da solubilidade da cementita em austenita.

Embora a formação do diamante ocorra em concentrações de carbono maiores do que 30% em percentual atômico [Vereshchagin, 1970], a parte do diagrama Fe-C rica em carbono tem sido pouco estudada. A partir de certos valores de pressão, à série de carbonetos de ferro mencionada acima, Fe₃C (25% at. C), Fe₅C₂ (28,6% at. C) e Fe₂C (33,3% at. C), se inclui um outro carboneto ferromagnético detectado pela primeira vez em 1950 por Eckstron

e Adcock [Ekstron, 1950; Herbstein, 1964; Fruchart, 1963]. A composição inicialmente suposta para este carboneto foi FeC e posteriormente, Fe₇C₃. Esse composto é formado em pequenas quantidades, durante a síntese de hidrocarbonetos em presença de ferro, sendo estável a alta pressão. Sua formação e estabilidade são associadas em alguns trabalhos à formação do diamante no sistema ferro-grafite [Giardini, 1962; Zhukov, 1973]. O carboneto de Eckstron-Adcock forma um novo ponto eutético (hipereutético) no sistema Fe-C, junto com a cementita, conforme foi observado em processos realizados em temperaturas da ordem de 1400 °C e pressões da ordem de 80 kbar [Zhukov, 1973]. Segundo esse mesmo autor, o ponto de fusão desse eutético a pressão de 33 kbar é 1300 °C. O diamante se formaria entre Fe₃C e Fe₇C₃.

Mais recentemente, foi estudada a região de formação para os carbonetos de ferro em amostras processadas, durante 10 minutos, em pressões de 30 a 80 kbar e temperaturas num intervalo de 1000 a 1700 °C. Esses resultados estão resumidos na figura II.2 [Tsuzuki, 1984b].

II.2 Transição Grafite Diamante

O início do interesse pelo diamante no que se refere às suas características de gema se confunde com a história da civilização. Sua composição foi revelada pela primeira vez quando Tennant, em 1797, queimando quantidades iguais de diamante e grafite, obteve quantidades iguais de dióxido de carbono, comprovando ser o diamante constituído de carbono puro [Deriaguin, 1980]. Em 1913 a estrutura do diamante foi determinada por Bragg, através da técnica de difração de raios-X. A rede cúbica do diamante e a rede hexagonal do grafite são mostradas no apêndice B.

As estruturas do grafite e diamante constituem duas formas alotrópicas para o carbono, onde o volume molar do diamante é bem menor do que o volume molar do grafite. Entretanto, a energia livre da fase diamante é maior (cerca de 500 cal/mol) do que a energia livre da fase grafite, sendo o diamante uma fase metaestável. Devido à diferença entre os

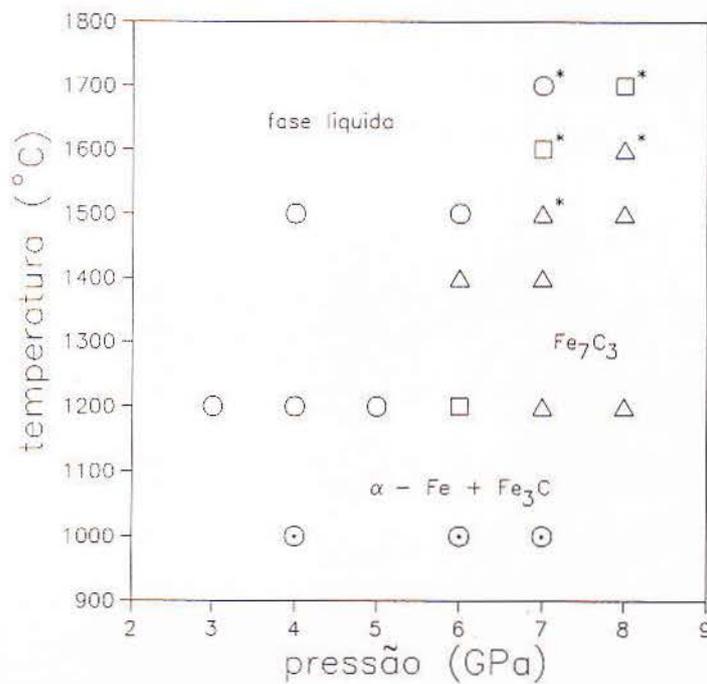


Figura II.2: Diagrama representando regiões de temperatura e pressão em que se formam carbonetos de ferro. As reações são realizadas com 80% em massa de grafite e 20% em massa de ferro, num tempo de processamento da ordem de 10 minutos. ⊙ (α -Fe + Fe₃C); ○ (Fe₃C); △ (Fe₇C₃); □ (Fe₃C + Fe₇C₃); (*) indica coexistência de diamante [Tsuzuki, 1984b].

volumes molares (cerca de 55 %) o aumento da pressão favorece a estabilidade da fase diamante, de acordo com o princípio de Le Chatelier. As duas fases apresentam uma diferença em energia não muito grande, mas estão separadas por uma considerável barreira cinética (cerca de cento e cinquenta vezes a diferença entre as energias livres). Esse fato se deve às estruturas e tipos de ligações químicas serem muito diferentes. No diamante, os átomos de carbono possuem funções de onda com hibridização sp^3 e ligações covalentes. No grafite as ligações são covalentes nos planos e van der Waals entre os planos e a hibridização das funções de onda é sp^2 . Portanto, para que a transição grafite-diamante seja possível, é ne-

cessária uma ativação térmica. Como a entropia do grafite é maior do que a do diamante, o aumento da temperatura favorece a fase grafite ($\Delta G = P\Delta V - T\Delta S$), de tal forma que é necessário, também, um aumento de pressão para que a fase diamante seja estabilizada.

As tentativas de sintetização do diamante foram iniciadas a partir do conhecimento de sua natureza elementar, bem como de evidências geológicas que indicavam que o diamante natural seria formado em condições de alta temperatura e alta pressão, devido ao tipo de rocha ígnea onde é encontrado. Dessa forma foi estimulado o desenvolvimento tanto da tecnologia da alta pressão, quanto das questões cinéticas e termodinâmicas que envolvem esse processo. A síntese do diamante foi possibilitada com o desenvolvimento de materiais e da construção de câmaras capazes de alcançar e manter as altas pressões e temperaturas necessárias. Em 1955 o grupo da *General Electric Research* conseguiu sintetizar o diamante [Bundy, 1955]. No final da década de 50, L.F. Vereshchagin e seu grupo também realizaram a síntese do diamante nos laboratórios russos [Deriaguin, 1980]. Além disso, um novo tipo de diamante, hexagonal, a lonsdalita (apêndice B), existente em meteoritos, foi também sintetizado em laboratório através de ondas de choque [Hanneman, 1967].

O grafite pode ser transformado em diamante pela aplicação de alta pressão e alta temperatura, numa síntese direta ou então numa síntese auxiliada, quando, na zona de reação, é colocado um metal ou uma liga juntamente com o grafite. O metal atua de tal forma que é reduzida a barreira cinética entre as duas fases. Usualmente a síntese auxiliada é chamada síntese indireta ou catalítica.

Existem dois tipos de processos em alta pressão que podem ser empregados: aqueles que utilizam pressões estáticas e os que utilizam pressões dinâmicas. As pressões estáticas são fornecidas por prensas hidráulicas que transmitem força às câmaras de alta pressão, como a Belt, que será apresentada no capítulo III. Esse é o tipo de processo empregado atualmente na síntese industrial de diamantes e, geralmente, na pesquisa básica que investiga a transformação grafite-diamante auxiliada por metais, sendo as pressões usadas da ordem de 50 - 60 kbar. As pressões dinâmicas são obtidas a partir de ondas de choque originadas em explosões [De Carli, 1961; Alder, 1961]. São conseguidas neste último caso, pressões da

ordem de 300-400 kbar e temperaturas da ordem de 1100 °C por períodos que variam de 3 a 6 ms. A região em que esse tipo de processo é realizado está representado na figura II.6.

Recentemente tem sido desenvolvidas técnicas para a obtenção de diamantes a baixas pressões (frações de atm até a pressão atmosférica), por deposição química de vapor (CVD – *Chemical Vapor Deposition*) [DeVries, 1987]. A possibilidade de síntese de diamante em regiões em que a fase grafite é estável, está baseada no fato de que é pequena a diferença entre as energias livres das duas fases em condições ambientais, existindo, dessa forma, uma probabilidade finita de que as duas fases nucleiem e cresçam simultaneamente. A baixas pressões podem-se obter películas de diamante através de, por exemplo, fluxo de átomos de carbono obtidos por gases carbonáceos como o metano, em presença de uma grande quantidade de hidrogênio atômico. Neste caso, portanto, a síntese é essencialmente um processo de não equilíbrio, pois é realizada em uma região de pressão em que a fase estável é sempre o grafite. Esse processo tem despertado enorme interesse, tendo em vista o grande número de aplicações industriais previstas.

II.2.1 Equilíbrio Grafite-Diamante

As duas fases grafite-diamante estão em equilíbrio termodinâmico quando suas energias de Gibbs molares são iguais. Como a energia de Gibbs é dada por:

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad , \quad (\text{II.6})$$

para o caso do diamante e do grafite a pressão atmosférica, tem-se, respectivamente:

$$G_d^o = H_d^o - TS_d^o \quad (\text{II.7})$$

e

$$G_g^o = H_g^o - TS_g^o \quad (\text{II.8})$$

Então, a variação da energia livre entre as fases grafite e diamante a pressão atmosférica, definida por:

$$\Delta G^o = G_d^o - G_g^o \quad , \quad (\text{II.9})$$

resulta em:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad , \quad (\text{II.10})$$

sendo o calor de transição ΔH° dado por:

$$\Delta H^{\circ} = H_d^{\circ} - H_g^{\circ} \quad (\text{II.11})$$

e

$$\Delta S^{\circ} = S_d^{\circ} - S_g^{\circ} \quad . \quad (\text{II.12})$$

Se G_d e G_g são diferentes, a fase com menor G é a fase termodinamicamente estável. A pressão atmosférica, ΔG° é positiva em todas as temperaturas, portanto o grafite é a fase estável.

Para que se estabeleçam condições de formação do diamante, devem ser impostas mudanças ao sistema tais que exista um balanço favorável de energia.

A aplicação da pressão muda ΔG de acordo com a relação:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right) = \Delta V = V_d - V_g \quad . \quad (\text{II.13})$$

Como o diamante é muito mais denso do que o grafite (cerca de 1,4 vezes), $\Delta V < 0$ e, então:

$$\int^P \Delta V dP = \Delta G_T^P - \Delta G_T^{\circ} \quad . \quad (\text{II.14})$$

Na pressão de equilíbrio do sistema grafite-diamante, $\Delta G_T^P = 0$, e

$$\Delta G_T^{\circ} + \int^P \Delta V dP = 0 \quad . \quad (\text{II.15})$$

A determinação da curva de equilíbrio grafite-diamante é obtida mediante o uso dos valores medidos de ΔG_T° em várias temperaturas.

O calor de transição para pressão zero (ou atmosférica) e temperatura de 298 K, ΔH_{298}° , é determinado pela diferença entre os calores de combustão do grafite e do diamante. ΔH_T° em qualquer outra temperatura é derivado de ΔH_{298}° usando-se a diferença entre os calores específicos a pressão zero dada pela relação:

$$\left(\frac{\partial \Delta H^{\circ}}{\partial T} \right)_P = \Delta C_P^{\circ} \quad . \quad (\text{II.16})$$

A diferença entre as entropias a pressão zero é:

$$\Delta S_T^0 = \int^T \frac{\Delta C_P^0}{T} dT . \quad (\text{II.17})$$

ΔG_T^0 pode então ser calculada para qualquer temperatura em que a diferença entre os calores específicos seja conhecida ou estimada.

Os primeiros diagramas de equilíbrio grafite-diamante que apareceram no início do século já apresentavam algumas das características atualmente conhecidas, principalmente relativas à pressão [Bundy, 1980]. Nessa época, existia a idéia da precipitação do diamante por resfriamento, através do *quenching* de ferro fundido saturado de carbono, onde poderiam aparecer grandes pressões internas [Deriaguin, 1980].

Em 1938, Rossini e Jessup calcularam o diagrama de equilíbrio para o grafite e diamante baseados em cuidadosas medidas das propriedades termodinâmicas necessárias [Strong, 1989].

Com dados experimentais mais precisos, Berman e Simon [Berman, 1955] calcularam a curva de equilíbrio grafite-diamante até 1200 °C (ver figura II.3), fazendo uma extrapolação linear para temperaturas mais elevadas, sendo que o erro máximo estimado na pressão, é 2 kbar, à temperatura de 1200 K:

$$P(\text{atm}) = 7000 + 27T(\text{K}) . \quad (\text{II.18})$$

Em 1976, George e Scott Kennedy [Kennedy, 1976] estabeleceram experimentalmente a linha de equilíbrio com maior precisão na calibração da temperatura e da pressão. Para comparação, observe-se na figura II.4, também o ponto calculado posteriormente por Berman em 1979 [Berman, 1979].

II.2.2 Aspectos da Cinética da Transição Grafite-Diamante

Cálculos e medidas dos parâmetros termodinâmicos possibilitam que se realize uma estimativa das diferenças na energia livre das fases, enquanto o diagrama de fase mostra as regiões em que podem existir determinadas fases. Isso, entretanto, não permite que se

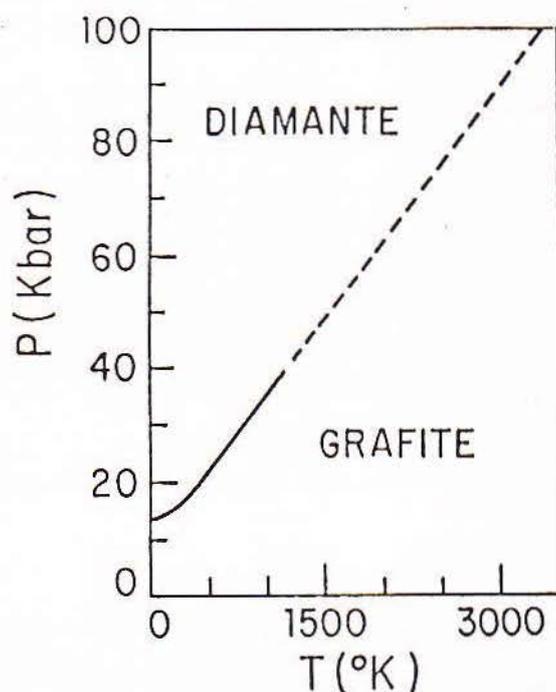


Figura II.3: Diagrama de equilíbrio segundo Bermann-Simon, 1955.

saiba como e quão rápida uma reação se processa, isto é, a cinética da reação. Por exemplo, considere-se na figura II.5, que g represente a configuração de um estado inicial de energia de Gibbs G_g e d a configuração do sistema em um estado final de energia G_d . Para que o sistema atinja o estado de energia G_d , deve passar por um estado de transição, com energia de ativação ΔG^a acima de $\Delta G = G_d - G_g$. A velocidade com que uma transformação ocorre depende do valor da energia de ativação e da frequência com a qual os átomos do sistema atingem o estado ativado.

O fato do diamante existir em pressão e temperatura ambiente, longe de sua região de estabilidade termodinâmica, mostra que a razão de reação diamante-grafite nessas condições é essencialmente zero, justamente devido à barreira cinética. Esse fato é fundamentalmente uma consequência, conforme já foi dito, das diferentes estruturas e tipos de ligações entre as duas formas, o que acarreta essa grande barreira cinética. Desta forma, condições extremamente altas de pressão e temperatura, muito além das previstas pelas condições de

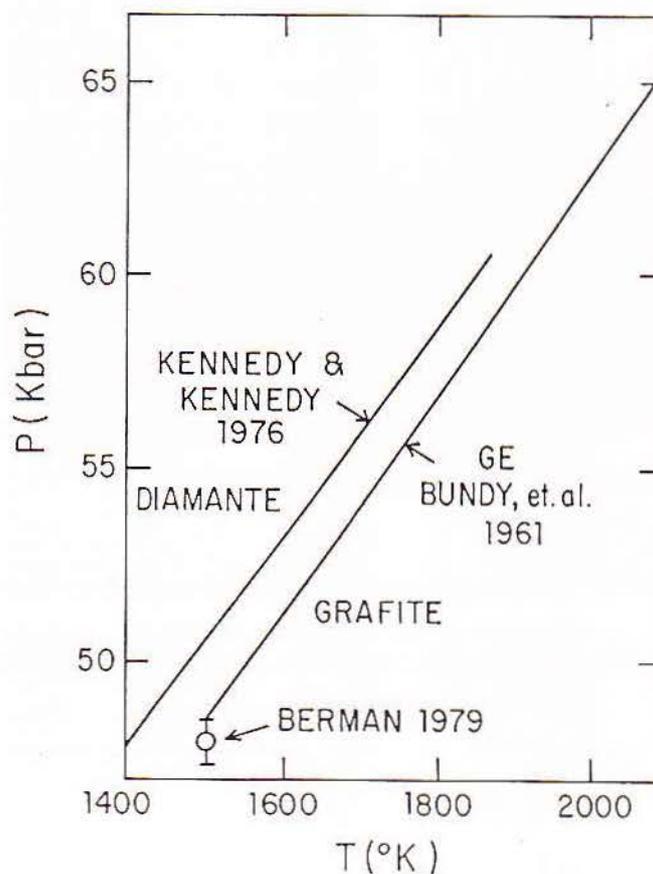


Figura II.4: Curva de equilíbrio grafite-diamante obtida com os resultados experimentais de Kennedy-Kennedy, comparados com os resultados de Bundy em experiências de síntese com metais, e ainda com o ponto calculado por Berman-Simon em 1979. $P(\text{kbar}) = 12,6 + \frac{T(\text{K})}{40}$ [Kennedy, 1976].

equilíbrio, são necessárias para a conversão direta grafite-diamante.

A cinética das reações sólidas é complexa e a formação do diamante é um processo de nucleação e crescimento em que aparentemente é necessário um completo rearranjo da rede cristalina, envolvendo grande difusão de átomos, antes do aparecimento da segunda fase. Na síntese do diamante, particularmente, a maior dificuldade está na formação de núcleos, para os quais a energia de ativação pode ser muito grande. O processo de nucleação do

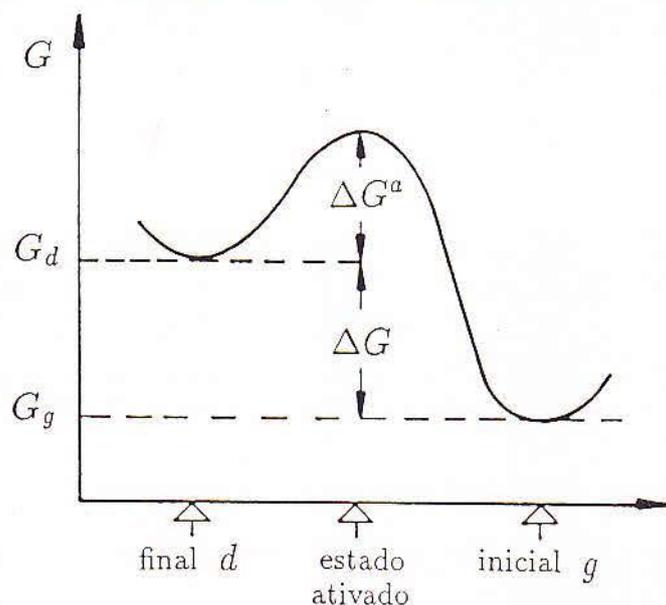


Figura II.5: A configuração g tem energia livre mais baixa, correspondendo a um equilíbrio estável, e d a um equilíbrio metaestável; ΔG , entre as fases grafite e diamante é cerca de 500 cal/mol, ΔG^a para o diamante e grafite é da ordem de 150 vezes este valor.

diamante pode ser tratado como uma extensão da teoria clássica da nucleação [Christian, 1981]. Mesmo levando em conta que a pressão poderia favorecer a razão de nucleação, pois existe uma redução de volume na transformação grafite-diamante, uma previsão baseada na teoria clássica indica que as taxas de nucleação são praticamente nulas, da ordem de 10^{-164} núcleos/mol s, sendo proporcionais a $\exp(-\Delta G_n/kT)$, onde ΔG_n é a energia necessária para a formação de um núcleo de n átomos [Bradley, 1960; Bradley, 1971]. Mesmo a pressões e temperaturas tão altas como 100 kbar e 2000 K, ΔG_n é alta comparada com kT . Como limite, para $P = 170$ kbar e $T = 3600$ K, a taxa de nucleação seria 1 núcleo/s. Em resumo, o processo direto, que consiste em aplicar-se diretamente pressão e temperatura sobre grafite para obter diamante sem auxílio de catalisador, exige, devido à barreira cinética, grandes valores de pressão e temperatura, difíceis de serem obtidos e mantidos na prática. Apesar disto, experiências com pressões estáticas (≈ 130 kbar) e altas temperaturas (≈ 3200 K) geradas pela descarga de capacitores eletrolíticos (3 a 6 ms) em grafite

[Bundy, 1963] levaram à produção de diamantes. A transição direta grafite-diamante pode também ser realizada em experiências com ondas de choque obtidas com explosões que originam pressões da ordem de 300 kbar e temperaturas da ordem de 1300 K em períodos da ordem de microsegundos [Alder, 1961; De Carli, 1961]. Nesses dois casos citados, partículas pequenas de diamante escuro são formadas. O problema aqui é, contudo, bem mais complexo devido ao fato da pressão não ser hidrostática, o que poderia favorecer a nucleação. Vereshchagin [Vereshchagin, 1973] relata ter obtido diamantes cristalinos, em experiências em que manteve pressões da ordem de 110-120 kbar e temperaturas da ordem de 3000 K, aquecendo a amostra pela passagem de corrente elétrica através da mesma, por intervalos de tempo relativamente mais longos do que milisegundos.

Como agente redutor da energia de ativação da transição grafite-diamante, são utilizados certos metais ou ligas no estado líquido que funcionam como solvente e como catalisador.

A cinética do crescimento e o mecanismo da síntese do diamante estão estreitamente ligados a esse método “indireto”, pois esta é a forma em que a síntese é mais comumente estudada. As investigações sobre a transição grafite-diamante com catalisador são estimuladas também por fornecerem informações importantes para a compreensão dos mecanismos microscópicos que ocorrem na síntese direta.

A figura II.6 situa os resultados das experiências na síntese direta, bem como a região de pressão e temperatura em que os “catalisadores” são utilizados.

Em resumo, para a produção de diamantes em altas pressões, dois tipos de processos são conhecidos:

1. **Direto** - Conversão direta do grafite em diamante pela aplicação de pressão e temperatura com valores profundamente inseridos na região de estabilidade do diamante.
2. **Indireto (ou catalítico)** - O processo de conversão de grafite em diamante resulta da interação do grafite com um metal em altas pressões estáticas e altas temperaturas (mantidas constantes durante o processo de síntese), cujos valores estão próximos do previsto pela curva de equilíbrio.

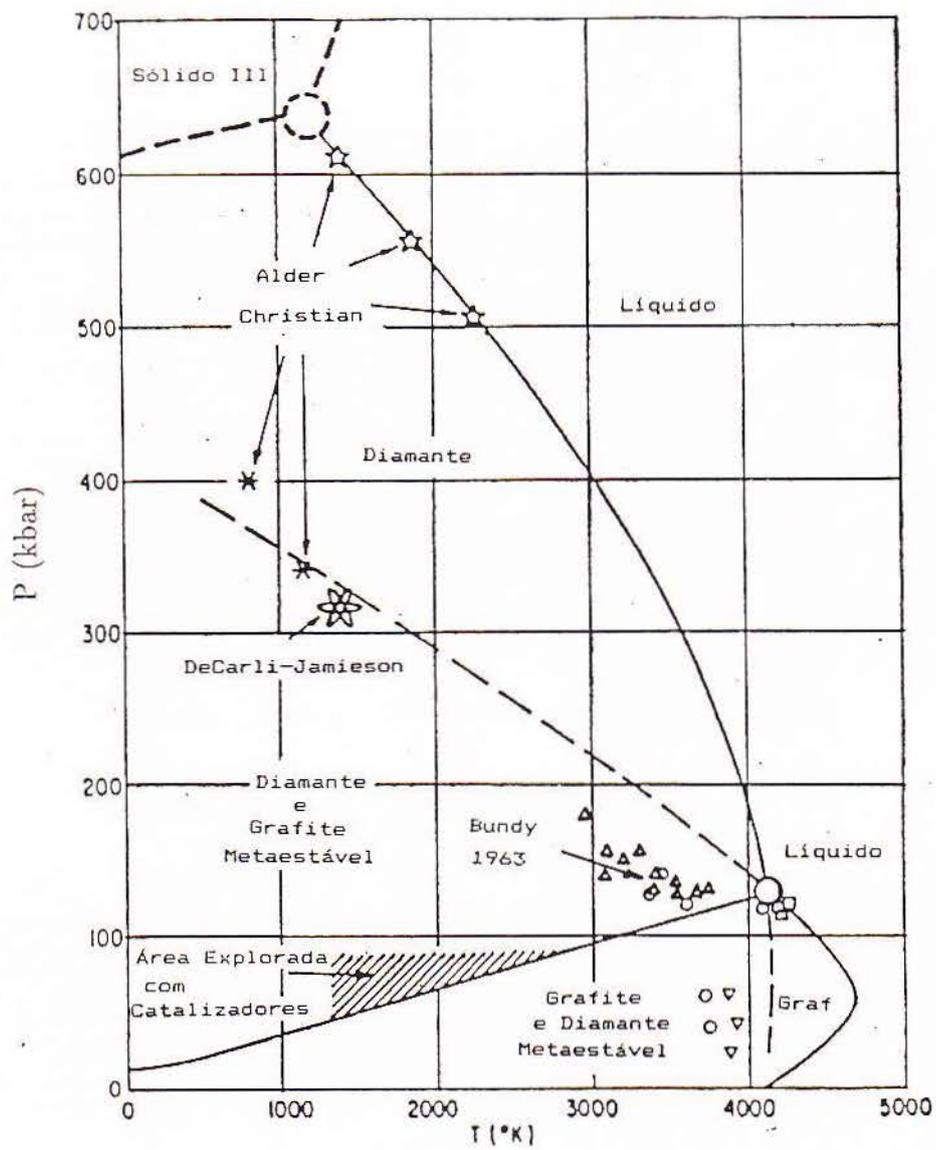


Figura II.6: Diagrama de fase $P \times T$ onde são mostrados resultados para a síntese do diamante, incluindo também experiências com onda de choque e aquecimento através da descarga de capacitores.

II.2.3 Síntese com Solvente-Catalisador

Inúmeras considerações são feitas no sentido de explicar como um metal processado junto com o grafite na zona de reação pode auxiliar a transição para o diamante [Vereshchagin, 1975]. Esses metais se encontram entre os metais de transição, por exemplo, Mn, Fe, Co, Ni e suas ligas e, como caso especial, o tântalo. Alguns resultados, localizando as regiões de pressão e temperatura em que atuam os diferentes metais, são apresentados na figura II.7 [Bundy, 1961].

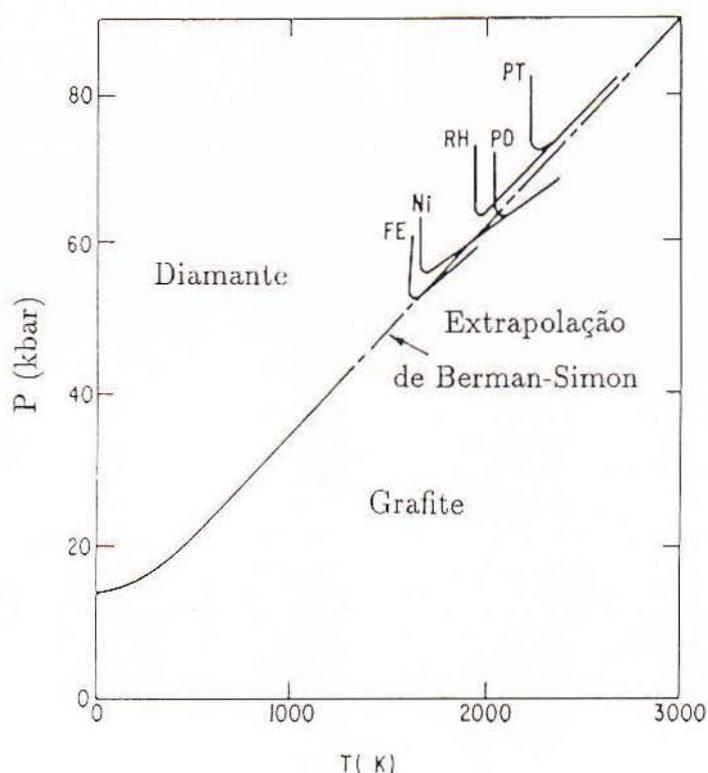


Figura II.7: Regiões de atuação de diferentes catalisadores do diamante em relação à curva de equilíbrio grafite-diamante.

Há diversas hipóteses tentativas para explicar os processos que ocorrem, porém a comprovação experimental é difícil, porque o acompanhamento detalhado é dificultado pela

impossibilidade de avaliação direta de P e T . Existem gradientes de pressão e temperatura que variam com o tempo, conduzindo a mudanças nos processos de síntese, que são, em geral, extremamente rápidos. Isso faz com que a reprodutibilidade das experiências seja prejudicada, tornando difícil a comparação entre resultados de um laboratório e de outro. Além disso, nestas condições de pressão e temperatura, o acesso *in situ* por técnicas analíticas como a difração de raios-X e espectroscopia ótica é bastante difícil, o que impede uma investigação mais detalhada sobre o processo.

Metal como Solvente

Inicialmente acreditava-se que bastaria que o metal líquido dissolvesse o grafite, para que fosse reduzida a barreira de energia de ativação para conversão em diamante, trazendo os valores de pressão e temperatura para um valor mais próximo do previsto para o equilíbrio termodinâmico entre as duas fases. O metal atuaria no sentido de reduzir a barreira energética, em primeiro lugar atuando como solvente do grafite, rompendo as ligações do grafite e eventualmente transportando esses átomos de carbono, liberando-os para o diamante em crescimento. Essa hipótese considera, portanto, que a função do metal é apenas dissolver o grafite, cujos átomos de carbono se reestruturam como diamante. Existem, entretanto, metais que são solventes do grafite e não são efetivos para o processo. Tome-se, por exemplo, as experiências realizadas por Strong, em que foram utilizados solventes com igual capacidade de dissolver carbono: cobre, níquel, chumbo, ferro e antimônio [Strong, 1963]. Todas as tentativas de formar diamante através do grafite, ou grafite através do diamante, pela transferência de carbono através do chumbo ou antimônio, não tiveram êxito; diamantes foram obtidos apenas nos casos em que ligas de Pb-Ni ou Pb-Fe foram usadas. Por outro lado, cobre e carbono apenas não são suficientes para que se produzam diamantes, mas quando são usadas ligas de Cu-Ni, não somente são obtidos diamantes, como o número de cristais produzidos cresce com a proporção de níquel na liga. O níquel e o ferro são metais de transição que além de serem solventes do diamante, desempenham também uma ação catalítica.

Um dos metais de transição cuja atuação poderia ser explicada pela chamada hipótese da

dissolução-precipitação seria o níquel, por não formar carbonetos. Na região de estabilidade do diamante, a solução metal-carbono seria saturada com respeito ao grafite e supersaturada com respeito ao diamante, que então precipitaria da solução. O processo em que o ferro participa como catalisador, entretanto, não pode ser explicado nestes termos, conforme se verá mais adiante.

Metal como Catalisador

São efetivos para a síntese aqueles metais que, além de dissolverem o grafite, apresentam certas propriedades químicas que têm o efeito catalítico para a transformação grafite-diamante.

Em geral para os metais catalisadores, o limite inferior para a temperatura em que iniciam os processos é a temperatura de fusão do metal. O caso particular do tântalo é um dos indícios de que o processo é catalítico, já que ocorre no estado sólido em condições de temperatura e pressão (1800 °C e 70 kbar) abaixo da temperatura de fusão do metal, mas dentro da região de estabilidade do diamante [Strong, 1963]. Contudo, há a possibilidade de existência de algum ponto eutético a temperaturas inferiores, o que faria com que a reação se processasse, com o tântalo, também no estado líquido.

O efeito catalítico é interpretado de diversas formas. Considerando o processo de formação do diamante como um processo de nucleação e crescimento, observa-se que o núcleo do diamante se forma na superfície ou próximo à superfície do grafite. O crescimento ocorre quando o metal fundido dissolve o grafite, sendo os átomos de carbono depositados no núcleo de diamante que cresce na interface grafite-metal. Os diamantes resultantes aparecem envolvidos em um filme de metal. O papel desempenhado pelo filme de metal seria o de minimizar a energia de superfície grafite-diamante (da ordem de 500 ergs/cm²) [Strong 1963]. Outra hipótese relaciona o fato de certos metais funcionarem como catalisadores do diamante ao fato do carbono neles dissolvido apresentar carga positiva; esses metais são dos grupos VI, VII e VIII [Wentorf, 1966].

Duas espécies de solventes-catalisadores do grafite podem ser distinguidos entre os que efetivamente auxiliam a síntese do diamante.

a) Aqueles que formam um sistema eutético puro com grafite ou diamante, não formando carbonetos estequiométricos. Nesta classificação se situam, por exemplo, Ni, Co e Pt. No sistema Ni-C é bem aceita a explicação de que o diamante simplesmente precipita de uma solução Ni-C, supersaturada de carbono em relação a fase diamante na região de estabilidade do diamante [Strong, 1967]. A uma dada pressão a força motriz é simplesmente a diferença de solubilidade entre grafite e diamante no metal. Ver na figura II.8, o diagrama de fase Ni-C para a pressão de 54 kbar. Um outro aspecto que pode caracterizar esse tipo de sistema é que os cristais de diamante sintetizados são invariavelmente contaminados por esses metais. Esse fato é atribuído à compatibilidade estrutural entre as fases presentes durante a cristalização do diamante [Giardini, 1962].

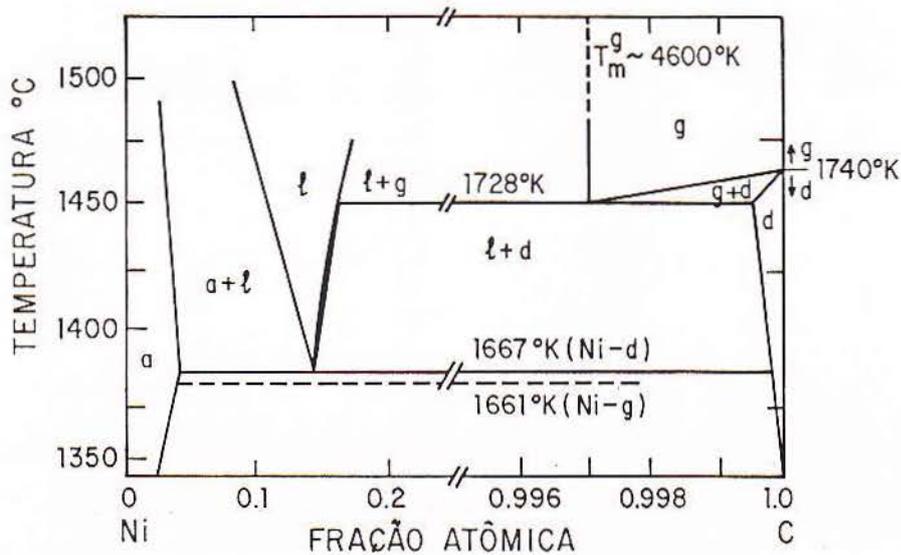


Figura II.8: Diagrama de fase Ni-C/grafite/diamante a 54 kbar; a - Ni-C, d - diamante, g - grafite [Strong, 1967].

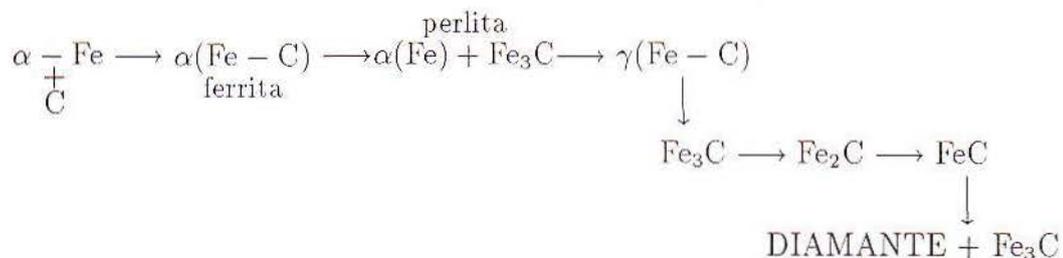
b) Aqueles que formam carbonetos estáveis nas condições de síntese. Tem-se, por exemplo, Fe, Mn, Cr e Ta. Considerando-se o ferro, verifica-se que além do grafite e diamante, pode se formar uma outra fase, o Fe_3C (carboneto θ , ou cementita). Considerando-se

a pressão igual a 50 kbar (figura II.9), o ponto eutético Fe-grafite está abaixo do ponto eutético Fe-diamante, existindo, nesse sistema, ainda o ponto eutético Fe-Fe₃C. Em geral, o processo de síntese do diamante é realizado em temperaturas acima da temperatura do ponto eutético metal-diamante, e no caso do ferro, acima do ponto eutético do carboneto, para que o metal seja mantido no estado líquido.

Sem dúvida, os diamantes sintéticos podem crescer na solução metal-carbono, mas é difícil especificar a função estabilizadora dos átomos de metal durante os processos de nucleação e crescimento. O metal deve ser solvente de carbono e nucleante do diamante. Nos sistemas em que se formam carbonetos estáveis, o processo de formação do diamante fica mais difícil de ser entendido, não podendo ser explicado simplesmente por um mecanismo de dissolução e precipitação. A questão da participação ou não dos carbonetos, dessa forma, tem tido muitas interpretações.

Em uma das propostas iniciais é sugerido que na região de estabilidade do diamante haveria a formação seqüencial de compostos de carbono com o aumento no seu conteúdo estequiométrico [Giardini, 1962]. Isto conduziria à formação de um carboneto final que se decompõe em outro com mais baixo conteúdo de carbono e diamante.

O esquema do processo proposto para o ferro pode ser escrito como:



É bem conhecido que a cementita sob pressão se torna uma fase estável [Yershova, 1964] e que a formação do Fe₃C em austenita saturada é acompanhada por uma redução no volume em relação ao grafite e diamante, sendo a alta pressão útil a essa transformação [Vereshchagin, 1970]. Além disso, o diamante não é sintetizado em sistemas inicialmente

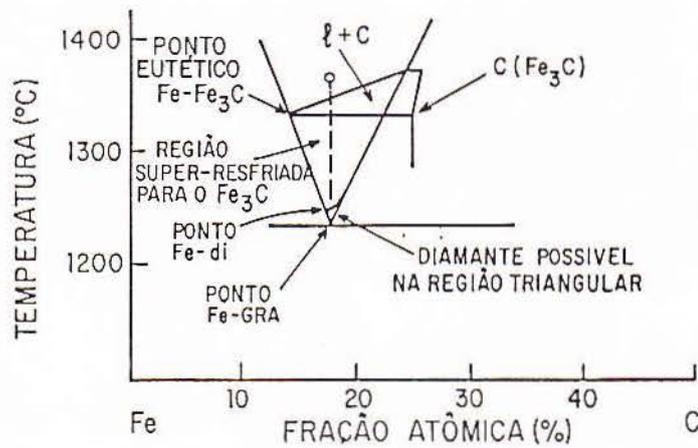
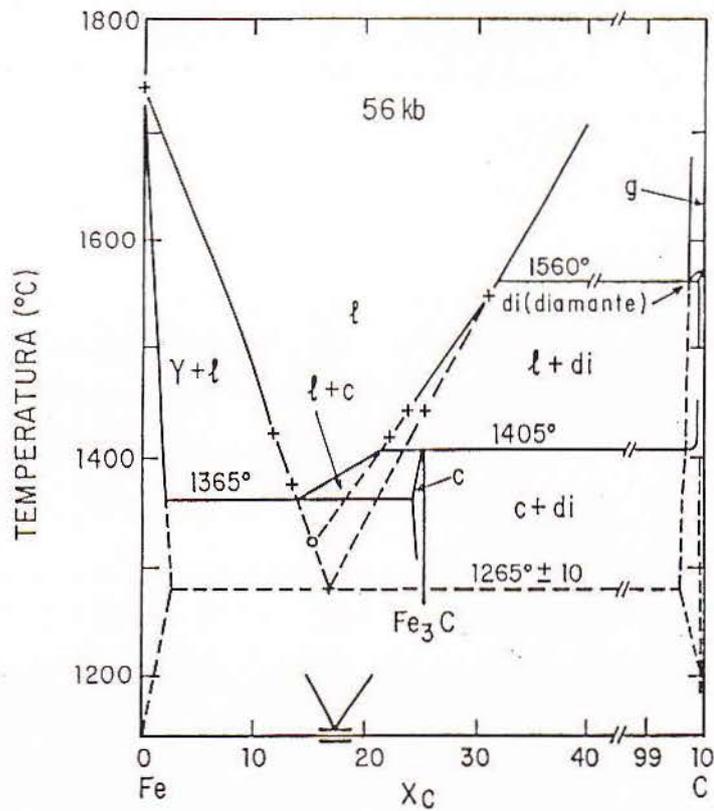
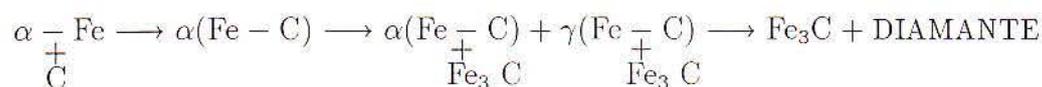


Figura II.9: a) Diagrama de fase Fe-C a 56 kbar. Observe-se a zona suposta de solubilidade do ferro em grafite, admitida como ~ 0,3 at.%C. b) Região do ponto eutético ampliada, X_c em % at.C [Strong, 1989].

constituídos por Fe₃C e grafite. A cementita é o único carboneto observado em torno de 1500 °C e 60 kbar. É proposto, então, que o Fe₃C seria um dos produtos da reação que origina o diamante (60 kbar e 1500 °C), de acordo com o seguinte esquema [Vereshchagin, 1970]:



A cementita e o diamante são as fases termodinamicamente estáveis na região de formação do diamante, desse modo, a cementita é, juntamente com o diamante, um dos produtos da reação. Note-se que para a formação do diamante é necessário um percentual de carbono maior do que 25 %, a composição da cementita [Vereshchagin, 1970].

Em pressões da ordem de 70 kbar (95% at. C e 5% at. Fe), foi observado, além da presença do Fe₃C, outro carboneto: o Fe₇C₃. O ferro reage com grafite ao redor de 1000 °C para formar Fe₃C neste valor de pressão, evoluindo para Fe₇C₃. O diamante se forma a 1500 °C e o Fe₃C é recuperado a temperaturas mais altas. O Fe₃C se forma a pressões relativamente mais baixas, abaixo de 50-60 kbar, em relação às pressões em que o Fe₇C₃ se forma, acima de 50 kbar. Um diagrama com as regiões de temperatura e pressão em que se formam os carbonetos de ferro é mostrado na figura II.2 [Tsuzuki, 1984b].

Algumas outras hipóteses, mencionadas a seguir, não consideram a necessidade de dissolução do grafite, pelo menos completamente, para a cristalização do diamante, mas são importantes por atacarem o problema da nucleação.

Hipótese do Mecanismo de Transformação por Intercalação – como resultado de uma possível difusão de átomos de metal no grafite, a transição grafite-diamante ocorreria pela reestruturação direta da rede do grafite para a rede do diamante, de forma a ser pre-

servada a orientação ou textura do grafite original, conforme foi observado em experiências com grafite pirolítico [Vereshchagin, 1965; Wentorf, 1965]. Não existiria, nesse caso, dissolução do grafite, mas um rearranjo direto da rede do grafite em diamante, ou seja, uma transformação polimórfica; os átomos de metal difundiriam na rede do grafite promovendo a deformação dos planos e estabelecendo ligações do tipo do diamante, como se houvesse uma espécie de costura que levaria uma estrutura à outra. Essa seria uma transformação no estado sólido, resultado da ação catalisadora do metal, provavelmente pela formação de compostos intermediários entre os planos do grafite.

Kalashnikov [Kalashnikov, 1982] relata a possibilidade de produção de diamantes a partir de compostos de grafite intercalado com ferro, (2-6 % at. Fe), LCG (*lamellar compounds of graphite*) [Clarke, 1984; Vol'pin, 1975]. Esse intercalado é sugerido como sendo um novo tipo de catalisador que asseguraria a conversão direta do grafite para diamante no estado sólido via formação de complexos intermediários de grafite com o metal, interplanar, que desestabilizariam as ligações entre os planos do grafite. É associada, também neste caso, a imagem de uma agulha que costuraria a estrutura do grafite transformando-a em diamante. Uma grande vantagem do funcionamento desse tipo de processo seria o baixo conteúdo necessário de metal e maior produção de diamantes. A intercalação de FeCl_3 e posterior redução do ferro é assegurada pelos autores, tal que o ferro ficaria retido dentro dos planos do grafite [Kalashnikov, 1982]. Essa intercalação do ferro, entretanto, não é um fato completamente garantido e, além disto, mesmo que tenham sido produzidos diamantes, há que se observar que 2-6 % at. Fe ainda é uma quantidade razoável de metal.

O metal pode, em resumo, participar de processos de dissolução-precipitação em conjunto com algum processo catalítico que poderá ser efetivado através da redução da energia superficial grafite-diamante, ionização positiva do carbono [Wentorf, 1966] ou através da formação de algum composto intermediário. Esses processos ocorrem em regiões de pressão e temperatura próximas dos valores previstos pela linha de equilíbrio. Neste caso o crescimento ocorreria por difusão. No mecanismo de conversão polimórfica a transformação ocorre para valores de pressão e temperatura bem inseridos dentro da zona de estabilidade

do diamante, rápida e espontaneamente, mas com auxílio do catalisador.

Em favor do mecanismo de conversão polimórfica, algumas experiências mostraram que o sucesso da síntese depende da natureza do carbono original, resultando diamante apenas quando o carbono de partida tem estrutura grafítica, ocorrendo, quando esse não é o caso, primeiramente a grafitização [Wentorf, 1965; Kasatochkin, 1971].

Modelo Coloidal – Uma outra forma de descrever a síntese do diamante, principalmente no que se refere à nucleação, é através do chamado modelo coloidal. O grafite constituído por policristais de diversos tamanhos conectados por uma fronteira amorfa, nas condições de síntese, em contato com o metal fundido tem as fronteiras de grão dissolvidas, sendo formada uma solução coloidal de carbono, composta por policristais muito pequenos de grafite em metal fundido, com carbono dissolvido. Essa solução é saturada com respeito ao grafite e supersaturada com relação ao diamante. Os policristais de grafite são muito pequenos, de tamanho menor do que o do núcleo crítico do diamante. Estes policristais seriam transformados, através de uma transformação martensítica [Christiam, 1981] em diamante, que seria estimulada pelo abaixamento da energia de superfície do diamante devido à presença do catalisador. Entretanto, como as dimensões desses policristais de grafite são muito menores do que as dimensões do núcleo crítico do diamante, os diamantes formados teriam dimensões subcríticas. Essas partículas colidindo atingiriam o tamanho crítico, passando a crescer a partir da difusão dos átomos de carbono em solução, ou mesmo pelo encontro de outros núcleos de diamante já formados [Fedoseev, 1979; Fedoseev, 1984].

II.2.4 Efeito da Cristalinidade do Carbono na Síntese do Diamante

Devido a considerações relativas ao mecanismo de dissolução e precipitação e ao fato de que as quantidades e características dos diamantes formados estão diretamente relacionados ao material de partida, surgiram questões quanto à natureza do carbono utilizado. Como a força motriz para a formação do diamante está relacionada à diferença de solubilidade entre o diamante estável e o grafite metaestável, o grau de saturação na solução de carbono em ferro, por exemplo, possível com carbono amorfo, deveria ser muito maior

do que com carbono bem cristalizado como grafite, facilitando, nestes termos, formação do diamante a partir de carbono amorfo. Entretanto, essas configurações termodinamicamente menos estáveis do que o grafite, tais como carbono amorfo, vítreo ou a estrutura em cadeia chamada carbine ($-C \equiv C-$), nas condições da síntese não resultaram em diamante. Foi observado em uma extensa série de experiências que a produção de diamantes é efetiva somente quando a grafitação é alta [Wentorf, 1965; Kasatochkin, 1971]. Houve especulações sobre a possibilidade desse fato estar associado à transição dos átomos de carbono no estado hibridizado trigonal sp^2 para o estado hibridizado tetraedral sp^3 , assim como com a possível formação de complexos π intermediários entre os átomos de grafite dos planos e os átomos do catalisador. Entretanto, quando carbono vítreo é usado, ocorre a formação de grafite e não diamante, o que mostra que os estados sp^3 encontrados nesse tipo de material não atuam como agentes de nucleação, mas são modificados para formar a estrutura grafítica sp^2 [Hirano, 1982].

A cristalinidade seria, então, indispensável para a conversão em diamante. Esses fatos seriam favoráveis à explicação da síntese pelo mecanismo da conversão por intercalação ou pelo modelo coloidal, que supõe que ocorre a reestruturação direta da rede do grafite.

Mais recentemente foi realizada uma série de estudos com material carbonáceo em diversos níveis de cristalinidade, utilizando o níquel como catalisador do diamante (95% at. C e 5% at. Ni) [Tsuzuki, 1984a]; foram feitos processamentos em pressões de até 80 kbar e temperaturas até 1800 °C. Como resultado, o diamante sempre foi formado, na sua região de estabilidade, na medida em que existia estrutura grafítica no material. Como esses materiais não grafíticos têm maior energia livre em relação ao grafite, seria de esperar que, sendo maior sua capacidade de dissolução, o nível de saturação seria maior, facilitando a precipitação do diamante. Entretanto, isto não foi observado. Na continuidade desses estudos, esses materiais foram submetidos, antes da experiência de síntese propriamente, a tratamentos térmicos sob pressão e a tratamentos em pressão e temperatura seguidos de tratamentos térmicos em alto vácuo. Os resultados permitiram a conclusão de que o material deve ter estrutura grafítica para que possa haver formação de diamante.

Foram analisados também, os efeitos de gases na região em que é realizada a síntese. Até mesmo amostras não grafíticas, se tratadas antes em alto vácuo, foram transformadas em grafite e após em diamante. Os resultados mostram que gases podem ser extremamente danosos para a formação de diamante, sendo que componentes contendo hidrogênio, como H₂O e hidróxidos, podem impedir completamente a obtenção de diamante [Tsuzuki, 1985b].

Esses gases poderiam já estar presentes no material, adsorvidos da atmosfera ou ser liberados pelo meio transmissor de alta pressão durante os processos, que pode ser constituído de um material que tenha água adsorvida ou mesmo água intramolecular como, por exemplo, o talco. O talco, comumente usado como material transmissor de alta pressão, cuja fórmula química é Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂ (silicato de magnésio hidratado), libera água em três intervalos de temperaturas, sendo que entre 120-200 °C e 350-500 °C ocorre a liberação de água adsorvida e no intervalo 600-1050 °C ocorre a formação de água química devido à liberação das oxidrilas [Sigalas, 1986].

Em resumo, o problema da síntese é complexo e não existe ainda um modelo universalmente aceito. Aparentemente diferentes mecanismos intervêm em diferentes etapas do processo. A nucleação possivelmente ocorre através do mecanismo coloidal, o crescimento se dá pelo mecanismo de dissolução e transporte dos átomos de carbono para os núcleos já formados, estando o efeito catalítico ligado ao abaixamento da energia de superfície grafite-diamante via metal.

Quanto à possível intercalação, muitas dúvidas persistem, principalmente ligadas a solubilidade do ferro em carbono, o que será discutido adiante, tendo em vista os resultados do presente trabalho.

II.3 Ferro em Grafite - Outras Situações Físicas

Outras situações experimentais relacionadas ao sistema Fe-C importantes de serem discutidas no presente trabalho são apresentadas a seguir.

II.3.1 Intercalados

O grafite, assim como outros materiais lamelares, pode ter intercalado entre suas camadas, certas substâncias. Dessa forma as camadas de grafite podem ser separadas “quimicamente”. Esse processo constitui fundamentalmente o que se chama de intercalação. A ligação entre a substância inserida e as camadas de carbono depende do tipo de composto, podendo ser do tipo transferência de carga ou van der Waals. Os compostos intercalados de grafite são denominados, em geral, pelas siglas GIC (*graphite intercalated compounds*) e LGC (*lamellar compounds of graphite*). É, em geral, estabelecido que os reagentes difundem da periferia dos planos do grafite para os espaços entre os planos. A síntese de intercalados de grafite é realizada estando o reagente na forma sólida, líquida ou vapor. O tipo de grafite mais comumente usado é o grafite pirolítico HOPG (*highly oriented pyrolytic graphite*) (ver apêndice B). O método mais usual para formação de um intercalado de grafite é o chamado método das duas zonas. Basicamente neste método, o grafite é mantido a uma temperatura mais elevada do que a do material que será intercalado, que é colocado a uma certa distância do grafite [Clarke, 1984; Charlier, 1989].

Várias substâncias podem ser intercaladas, como por exemplo, FeCl_3 , K e Na, mas não Fe e Ni. Volp'in et al [Vol'pin, 1974] reportam a intercalação de ferro puro em grafite, através da intercalação inicial do FeCl_3 e posterior redução, quando seria eliminado o Cl do composto. Os resultados porém não apresentam evidências sólidas de que a intercalação de ferro puro tenha realmente ocorrido.

A atividade catalítica destes supostos intercalados de ferro, para a síntese do diamante, foi investigada com espectroscopia Mössbauer [Kalashnikov, 1982]. Os resultados foram interpretados com a suposição de que se formam complexos de metal e grafite, estáveis em alta pressão, e que não existe metal livre presente no intercalado. As amostras constituídas por Fe-LCG e grafite em razões 1:10 a 1:2, sob uma pressão mínima de 65 kbar e temperatura de 1600 °C, resultaram em diamantes. Como as concentrações de ferro usadas (0,2 a 6 %), estão muito abaixo daquelas usadas nos processos convencionais, esses resultados são mais um reforço para a hipótese de que o mecanismo de transformação trata-se de uma

conversão polimórfica e não envolve dissolução do carbono e transporte através do metal fundido. Contudo, os resultados Mössbauer dão margem à interpretação de que a atuação do metal ocorre em termos de dissolução e transporte de carbono, conforme será visto mais adiante.

II.3.2 Grafite Implantado

O limite de solubilidade pode ser ultrapassado em grande extensão, pela utilização de implantação iônica, entretanto, a estrutura de danos resultante é extremamente complexa. A implantação é uma forma de introduzir não quimicamente o ferro na rede do grafite (ou diamante), constituindo uma alternativa à intercalação química sendo também de grande interesse na obtenção de informações sobre esse sistema.

Há estudos sobre o sistema grafite-ferro ou mesmo diamante-ferro obtido por implantação iônica. Entre as técnicas empregadas são importantes o efeito Mössbauer por transmissão e também por CEMS, cuja análise visa determinar como se situam na rede do grafite ou diamante os átomos de ferro implantados. A implantação de carbono em ferro metálico será tratada com maior detalhe na seção IV.1.

Quando se implantam altas doses de ferro em grafite ou em diamante, a tendência, em geral, é a amorfização. Porém, se a temperatura do substrato, por exemplo, grafite pirolítico, for mantida em 450 °C, a rede resulta não totalmente amorfizada, mas contém regiões policristalinas, conforme relata um estudo em que foram feitas análises por RBS (*Rutherford Backscattering*) e espectroscopia Raman [Lusnikov, 1985]. Cerca de 20% do ferro implantado é aglomerado em *clusters* (pequenos agrupamentos cristalinos) ferromagnéticos distribuídos ao longo da superfície do grafite, e o restante do ferro permanece disperso, exibindo propriedades paramagnéticas. Os resultados obtidos sugerem que o ferro difunde ao longo dos contornos de grão, que constituem o caminho mais fácil para a difusão, indo do interior da amostra para a superfície, segregando, onde o contorno de grão intercepta a superfície, como um *microcluster* esférico de dimensões entre 600-800 Å. É suposto que esse efeito de precipitação seja aumentado quando a temperatura do substrato ou a

dose de implantação são aumentadas. Nesse trabalho não é mencionada ou evidenciada uma possível dissolução do ferro na estrutura do grafite como tal.

Amostras de grafite pirolítico implantadas com várias doses de ^{57}Fe (10^{14} - 10^{16} at./cm²), foram analisadas através da técnica de CEMS [Tricker, 1976]. Os resultados obtidos são muito semelhantes àqueles obtidos quando supostamente é realizada uma intercalação de ferro em grafite [Vol'pin 1974].

Nessa mesma linha de experiências [De Potter, 1983], pela implantação de ^{57}Co em uma dose baixa (cerca de 10^{13} at./cm², que supostamente não tornaria a rede amorfa), observa-se no espectro Mössbauer resultante, dois sítios: o primeiro é associado ao mesmo tipo de sítio que ocupa o ferro intercalado [Vol'pin, 1974]; o outro é representado no espectro como uma linha única que é atribuída ao ferro em uma posição substitucional.

Altas doses de ^{57}Fe (10^{15} - 10^{16} at./cm²) implantadas em grafite e diamante provocaram um processo de amorfização em ambas as estruturas [Sawicki, 1982]. Os espectros Mössbauer do diamante e do grafite nesse caso resultam indistinguíveis, sendo então concluído que o limite na dose para a amorfização das duas estruturas é o mesmo e que a coordenação de carbonos em ambos os casos é amorfa mas o mecanismo que conduz a essa amorfização não é claro.

Os trabalhos acima mencionados indicam que a solubilidade do ferro em grafite é realmente muito pequena, havendo a formação de precipitados como forma do ferro em excesso permanecer no sistema.

II.3.3 Ferro-Grafite preparado por Evaporação

Um outro tipo de experiência que investiga o sistema ferro-grafite, se origina da observação de depósitos metálicos em placas de grafite que revestem a parte em maior contato com o plasma em reatores *tokamak* [Sawicka, 1987a]. Essas placas, depois da descarga do plasma, são cobertas com depósitos metálicos, em forma de gotículas (0,5-100 μm), chamadas *tokamakium*, originadas de outras regiões da câmara do reator (feita de aço inox). Nesse estudo, foram feitas diversas análises como, por exemplo, espectroscopia Mössbauer e

SEM (*Scanning Electron Microscopy*). Essas análises mostraram que as gotículas são constituídas principalmente por metais puros e cementitas fazendo liga com outro elemento (Fe, Cr, Ni)₃C.

Com base nessas observações foram realizadas simulações em sistemas constituídos por ferro e grafite, com o objetivo de estudar de forma controlada esses agregados [Sawicka, 1987b]. Para isso, um filme de cerca de 1000 Å de ⁵⁷Fe (enriquecido 90%) foi depositado em dois tipos de substratos de grafite (polido mecanicamente e não polido). Essas amostras foram tratadas, posteriormente, em vácuo numa temperatura igual a 900 °C, sendo observada a agregação do ferro em gotículas, fortemente aderidas ao substrato, muito semelhantes às observadas nos *tokamaks*, não tendo sido detectado ferro fora dessas regiões. Foi observado, também, que a composição final das fases formadas depende fortemente da região de contato entre o ferro e o grafite. Onde há maiores rugosidades é observada a presença de α -Fe, austenita e cementita, enquanto que nas amostras de grafite polidas mecanicamente é verificada a presença de α -Fe e austenita. O fato de que a formação dessas gotículas ocorre em temperaturas muito mais baixas do que a temperatura de fusão de qualquer uma das fases presentes (~ 1540 °C para o ferro, ~ 3700 °C para o grafite e ~ 1900 °C para a cementita) é explicado como sendo originado de uma reação interfacial que ocorre através de um mecanismo de agregação no estado sólido. As gotículas são formadas a partir do ferro existente no filme metálico de forma tal que seja minimizada a energia livre devida às forças de coesão no metal, no substrato e no metal-substrato. Abaixo da temperatura de fusão, o transporte de metal na fase sólida ocorre principalmente via difusão superficial, que é causada por um gradiente de potencial químico, resultante das condições geométricas da superfície. Em uma primeira etapa o carbono é dissolvido no ferro. A adição de mais carbono faz baixar a temperatura de fusão do metal, facilitando a precipitação e crescimento da cementita e austenita; ver o diagrama de fase Fe-C na figura II.1. Esses resultados mostram ainda que não existe migração significativa dos átomos de ferro para o grafite durante o aquecimento, indicando uma difusão no volume (para o interior do grafite) pequena em relação a que é observada na superfície.

II.3.4 Ferro Como Catalisador Suportado em Carbono

São recentes alguns estudos [Jung, 1982; Niemantsverdriet 1985; Christensen 1986] que tratam da utilização do carbono como material suporte do ferro, que atua como catalisador, em reações de finalidade industrial, tais como hidrogenação de CO (síntese de Fischer-Tropsch) e hidrodesulfurização. Foi observado que este sistema tem implementadas suas propriedades de catalisador, bem como mantém por mais tempo sua atividade catalítica e ainda apresenta uma melhor seletividade em relação a outros suportes. São propostas como sendo causas desse aprimoramento, a alta dispersão do catalisador no suporte, bem como a possível interação do mesmo com o suporte. Para verificação destas propostas, em um desses trabalhos, são estudados dois tipos de suporte, quais sejam, carbono altamente poroso e carbono grafítico [Jung, 1982]. As amostras são preparadas pelo método usual, para catalisadores, em que o carbono é molhado com uma solução de nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e posteriormente reduzido. Fundamentalmente são estudadas dois tipos de amostras constituídas por 5% Fe/C-1 (onde C-1 é um tipo de carbono poroso com superfície específica igual a $950 \text{ m}^2/\text{g}$), e 4.5% Fe/V3G (onde V3G é um tipo de carbono vulcânico grafitado, com superfície específica igual a $56 \text{ m}^2/\text{g}$). Diversas análises foram realizadas nessas amostras, dentre as quais destacam-se a espectroscopia Mössbauer e a absorção química de CO.

É interessante que se considere os resultados Mössbauer obtidos dessas análises, visto que podem ser postos em paralelo com os resultados para as amostras estudadas na seção IV.3 do presente trabalho.

Na medida Mössbauer a temperatura ambiente do catalisador 4.5% Fe/V3G, aparece um duplete característico de um estado de Fe^{3+} , contribuindo com 100% à área total do espectro [Jung, 1982]. A redução desta amostra em H_2 mostrou, no espectro Mössbauer, que o componente majoritário era o ferro, isto é, houve quase que completa redução. Posteriormente essa amostra foi exposta a um fluxo de O_2/He a temperatura de 298 K e praticamente não sofreu oxidação. Dessa forma foi possível concluir que o ferro depositado em carbono grafítico é aglomerado em partículas cujas dimensões são tais que um espectro

Mössbauer magnético é observado. Além disto, uma outra conseqüência do tamanho de partícula do ferro depositado ser significativo é que esse tipo de amostra foi pouco sensível à oxidação a temperatura ambiente.

A medida Mössbauer na amostra 5.0% Fe/C-1, mostrou que o ferro após ter sido reduzido é facilmente oxidado, mesmo exposto a quantidades tão pequenas quanto *ppm* de O₂, sendo esse fato um indício da alta dispersão e do pequeno tamanho de partícula do ferro. Esse tipo de catalisador foi estudado também, através de medidas Mössbauer a temperatura de nitrogênio e hélio líquido, antes e após a redução em H₂ [Niemantsverdriet, 1985]. Os parâmetros Mössbauer para o catalisador não reduzido mostraram a existência de componentes superparamagnéticos a 295 K e a 77 K, aparecendo uma fração magnética a 4 K. Tanto as componentes magnéticas, quanto as superparamagnéticas, foram atribuídas a um óxido de Fe³⁺ [Niemantsverdriet, 1985]. Esses resultados indicam que o óxido nesses catalisadores é altamente disperso e as dimensões das partículas são inferiores a 40 Å.

A redução do catalisador acima citado, em H₂, mostra nas medidas Mössbauer a 77 K: α -Fe, um singleto devido ao α -Fe superparamagnético e um dubleto de Fe²⁺. À temperatura de hélio líquido, a contribuição dominante é devida ao espectro magnético do ferro. Este ferro superparamagnético observado é altamente disperso e o tamanho de partícula é estimado, como sendo cerca de 20 Å. Isto é verificado também através de medidas de absorção química. Por outro lado o dubleto de Fe²⁺, não pertencendo a qualquer composto conhecido, foi atribuído a algum óxido ferroso coordenado a sítios de adsorção do carbono. Essa amostra com catalisador reduzido, quando exposta ao ar a 295 K, tem todo o ferro oxidado, aparecendo na medida Mössbauer o mesmo dubleto de Fe³⁺ do início.

Esses últimos resultados mostram, uma vez mais, que o tipo de interação existente entre o ferro e o grafite ocorre a níveis superficiais, pois verifica-se que o ferro, se a dispersão for grande, fica coordenado a sítios de adsorção no carbono, formando compostos. Se a dispersão não é possível, como no caso das amostras em que material não poroso é usado este ferro é então aglomerado.

Capítulo III

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

No presente trabalho, estuda-se amostras preparadas e tratadas segundo diferentes condições. Fundamentalmente, para preparação e processamento das amostras, são utilizados tratamentos térmicos sob vácuo, tratamentos térmicos em alta pressão e a técnica de implantação iônica. Para a análise é usada a técnica de espectroscopia Mössbauer.

São estudados aspectos do sistema ferro-carbono centrados em dois tipos de amostras: amostras de ferro metálico implantado com alta dose de carbono e amostras de grafite com baixa concentração de ferro enriquecido (^{57}Fe) depositado sobre o grafite (ferro metálico e óxido de ferro), processadas em alta pressão e temperatura.

A alta pressão e temperatura são obtidas em câmaras com aquecimento *in situ*. Primeiramente, foi construída uma câmara tipo pistão-cilindro destinada às experiências com pressões da ordem de 30 kbar e temperaturas não maiores do que 500 °C. Para experiências na região da síntese do diamante, isto é, em torno de 50-60 kbar e temperaturas entre 1400 e 1600 °C, são utilizadas câmaras do tipo belt. Os fundamentos da técnica de alta pressão, bem como os detalhes principais dos equipamentos, estão descritos na seção III.1.

O processo de implantação iônica em seus aspectos básicos está descrito na seção III.2. As amostras implantadas são analisadas por espectroscopia Mössbauer com elétrons de conversão. As amostras de grafite, por outro lado, são analisadas com efeito Mössbauer por transmissão. Os fundamentos desta técnica estão descritos na seção III.3, onde também é sucintamente discutido o efeito de superparamagnetismo, pois as amostras de grafite

contêm óxido de ferro constituído por partículas de grãos muito finos.

III.1 Técnica de Alta Pressão

A técnica de alta pressão é utilizada no presente trabalho, primeiramente como um parâmetro termodinâmico adicional à temperatura. As amostras do sistema Fe-C com alta dose de carbono, obtidas por implantação iônica, são submetidas a tratamentos térmicos em vácuo e em alta pressão. O efeito da pressão na evolução das fases que compõem o sistema formado por implantação é, então, estudado e relacionado com a situação em que o sistema é submetido a tratamentos térmicos em vácuo.

Por outro lado, a alta pressão é também usada como meio de processamento de amostras de grafite e ferro, em altas temperaturas, na região do processo de síntese do diamante. A pressão neste caso torna possível a manutenção do ferro junto com o grafite, num processo de equilíbrio em alta temperatura, sem o inconveniente da volatilização do ferro.

Basicamente duas regiões de temperatura e pressão são empregadas nas experiências:

- pressões de 30 kbar e temperaturas desde a ambiente até cerca de 500 °C;
- pressões em torno de 50 a 60 kbar e temperaturas no intervalo de 1200 a 1500 °C.

Nos dois casos citados, o aquecimento é feito *in situ*, isto é, apenas na região da amostra. Dessa forma, células transmissoras de pressão com elemento aquecedor interno são utilizadas.

Dois modelos típicos de câmaras são empregadas neste trabalho para a geração de pressão:

- câmara pistão-cilindro e
- câmara belt.

III.1.1 Alta Pressão

A pressão é um dos parâmetros termodinâmicos básicos que, como a temperatura, caracterizam o estado de um sistema físico. Pode-se através da aplicação de pressão introduzir variações controladas e puras nos parâmetros de rede, que são refletidas em uma série de

propriedades físicas interessantes de serem estudadas. Além disto, em certas circunstâncias, podem ocorrer mudanças de fase nos sistemas. Pressões com magnitude superior a 10 kbar¹ são consideradas altas. São exemplos típicos quando se menciona o termo alta, a pressão estimada para o centro da terra, cerca de 5×10^6 atm (5000 kbar), e a pressão de síntese do diamante com catalisador, que é da ordem de 60 kbar. Num dos abismos marítimos, a 10050 m abaixo da superfície do oceano Pacífico, a pressão é apenas 1 kbar [Stewart, 1971].

A pressão é obtida, do ponto de vista estático, pela aplicação direta, uniaxial, de uma força mecânica sobre uma superfície. A situação mais comum utilizada é quando essa superfície é a seção reta de um cilindro, no equipamento chamado “câmara de alta pressão tipo pistão-cilindro”. Nesse caso, a força é aplicada uniaxialmente no pistão que encaixa justo neste cilindro, dentro do qual existe um fluido. As figuras III.1 a 3 ilustram este tipo de câmara, assim como a respectiva célula transmissora de pressão. Devido aos materiais com que é construída e à sua geometria, este tipo de câmara trabalha com pressões de cerca de até 40 kbar. São também utilizadas, de modo geral, dois outros tipos de câmaras, que geram pressão através da aplicação de uma força uniaxial, mas baseadas no aperfeiçoamento da idéia inicial de Bridgman para a obtenção de pressão através de cones truncados. Um exemplo representativo destas câmaras é a denominada câmara belt [Hall, 1960], que pode ser vista na figura III.4. Com estas, chega-se a pressões de cerca de 100 kbar. Outro exemplo é a câmara de diamante, em que a amostra é pressionada entre dois diamantes com lapidação do tipo brilhante. Nas câmaras de diamante são conseguidas pressões acima de 500 kbar.

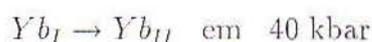
Altas pressões também são geradas através de métodos não estáticos, dentre os quais as ondas de choque obtidas por explosões são um exemplo típico. Nesse caso as pressões obtidas são da ordem de 500 a 5000 kbar.

No estudo de sistemas sob alta pressão, é ideal se trabalhar com pressões hidrostáticas,

¹No estudo de altas pressões, as unidades usuais são kbar e GPa, onde $1 \text{ kbar} = 987 \text{ atm} = 0,1 \text{ GPa} = 10^8 \text{ Pa} = 10^8 \text{ N/m}^2 = 1020 \text{ kg/cm}^2 = 14503 \text{ psi}$ (*pound square inch*); $1 \text{ torr} = 1 \text{ mm de Hg} = 1,3158 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$ [Bradley, 1969].

ou seja, que atuam igualmente em todas as direções, porque esta é a única forma de se evitar o surgimento de componentes de tensão de cisalhamento. Seria desejável, então, trabalhar com algum fluido como meio transmissor de pressão. Entretanto, a maior parte deles começa a ter suas propriedades de hidrostaticidade modificadas já a partir dos 20 kbar, por aumento na viscosidade, chegando até mesmo a solidificar. Podem haver problemas, também, com a vedação da cápsula em alta pressão, assim como quanto à reatividade química do líquido em temperatura. Por isto, materiais sólidos com alta plasticidade e quimicamente inertes, como por exemplo talco e pirofilite (uma espécie de pedra sabão) são utilizados como meio transmissor de pressão. Estes materiais produzem pressões quase hidrostáticas, não apresentando os inconvenientes dos meios fluidos acima mencionados.

A medida da pressão numa experiência é em geral difícil, já que a razão força/área ideal é modificada pelas possíveis perdas decorrentes do atrito nos diversos elementos que compõem uma câmara. A pressão é determinada indiretamente, através da medida de alguma propriedade física de certa substância, que sofre uma alteração bem definida em valores conhecidos de pressão. Existem certos materiais, tais como o bismuto e o itérbio, que possuem transições de fase em valores bem determinados de pressão, que se manifestam através de mudanças na resistência elétrica. São pontos usuais de calibração, as transições de fase do bismuto e do itérbio, quais sejam:



Outro tipo de calibrante é o deslocamento linear com a pressão, da linha de fluorescência do rubi, utilizado em câmaras de diamante.

A técnica de alta pressão é altamente sofisticada. O aparato gerador de pressão deve ser tal que produza e mantenha a pressão desejada durante o tempo necessário e com segurança. Experiências em altas pressões e altas temperaturas devem ser realizadas com aquecimento da amostra *in situ* de forma a não comprometer a resistência dos materiais com que é construída a câmara. A amostra é encapsulada na chamada célula de alta pressão,

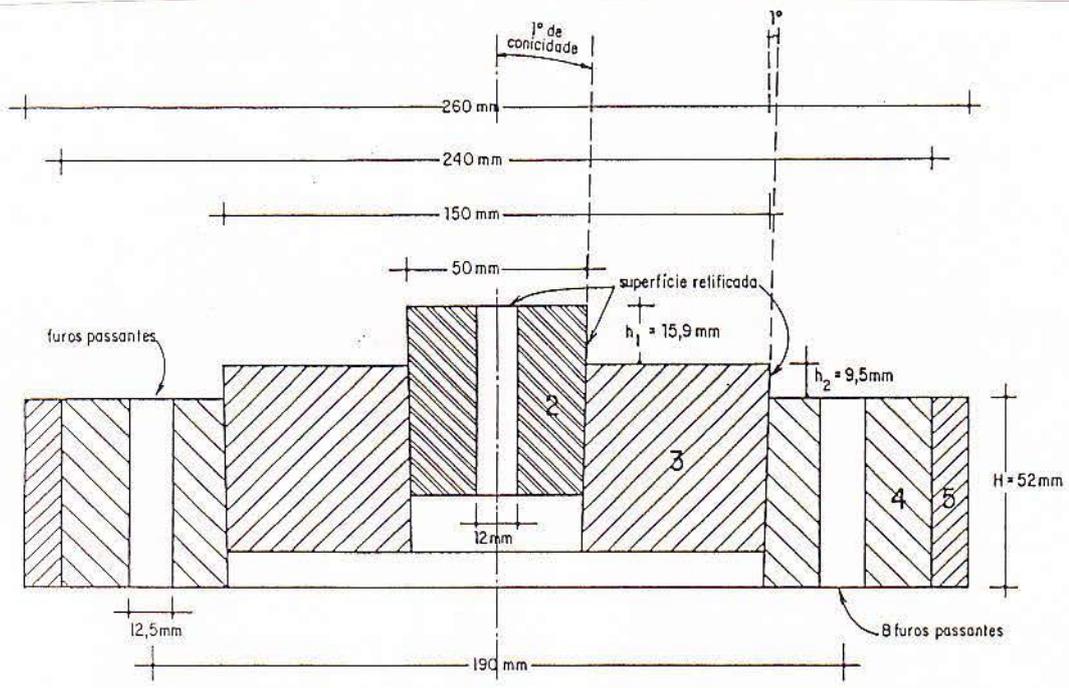
que deve ser constituída por materiais sólidos de baixa reatividade térmica e baixa tensão de cisalhamento. Para possibilitar o aquecimento da amostra, o material em contato com ela deve ser um bom condutor térmico, de forma a transmitir eficientemente o calor gerado por um elemento aquecedor de aço ou grafite, em torno da região que circunda a amostra. Para proteção contra super aquecimento, as paredes em contato com a câmara devem ser isolantes térmicas. As duas células usadas neste trabalho para a câmara pistão-cilindro e para a câmara belt, são mostradas, respectivamente, nas figuras III.3 e III.5. A medida da temperatura é feita através de termopares que são escolhidos de acordo com o intervalo de temperatura utilizado na experiência, com a junção colocada dentro da célula, próximo à amostra.

III.1.2 Câmaras de Alta Pressão Utilizadas

Os dois tipos de câmaras usados neste trabalho, a pistão-cilindro e a belt, são constituídas por um núcleo de metal duro (carboneto de tungstênio ou vídia, WC), comprimido externamente por anéis de aço. O metal duro é um dos materiais que apresenta maior resistência ao esforço de compressão, isto, entretanto, não ocorre da mesma forma quanto ao esforço de tração. Por isto, o objetivo dos anéis de aço é manter o núcleo comprimido externamente, o que possibilita um aumento em sua resistência quanto às componentes de tensão de tração transversais .

- Câmara Tipo Pistão-Cilindro

Para o processamento das amostras da primeira parte deste trabalho, foi especialmente construída uma câmara tipo pistão-cilindro, projetada para suportar pressões de cerca de até 40 kbar. Esta câmara é mostrada nas figuras III.1 e III.2. Os aspectos principais de seu desenho são um aperfeiçoamento do modelo elaborado por Boyd-England [Boyd, 1960], consistindo fundamentalmente de um núcleo de metal duro (basicamente o mesmo material dos pistões), com diâmetro interno para a região da amostra de 12 mm. Os anéis



PEÇA 2 - Metal duro (WC)
 3 - 300 M
 4 - 4340
 INTERFERÊNCIA 2/3 1%
 3/4 0,2%

FIGURA 1
 NÚCLEO PRINCIPAL
 corte longitudinal
 antes da montagem

Figura III.1: Câmara pistão-cilindro antes da montagem final. Anel 5 - aço AISI-1020.

que suportam lateralmente o núcleo central são três, sendo os dois primeiros elaborados com aços especiais temperados. O último é construído com um aço macio e serve como proteção contra o rompimento do restante da câmara. Os anéis que servem como suportes laterais são de aço temperado AISI-4340 e o anel mais externo, de aço de baixo carbono AISI-1020. O núcleo central possui uma conicidade de um grau (ver figura III.1) e seu raio externo é cerca de 1 % maior do que o raio interno do anel adjacente, enquanto que o raio externo desse primeiro anel é cerca de 0,2 % maior do que o raio interno do segundo anel de proteção. Neste tipo de câmara os anéis de proteção do núcleo central, devido às interferências, são embutidos por pressão. Por essa compressão transversal externa é incrementado o limite de pressão suportado pelo núcleo central.

Essa câmara conta também com chapas presas às bases, com oito parafusos compri-

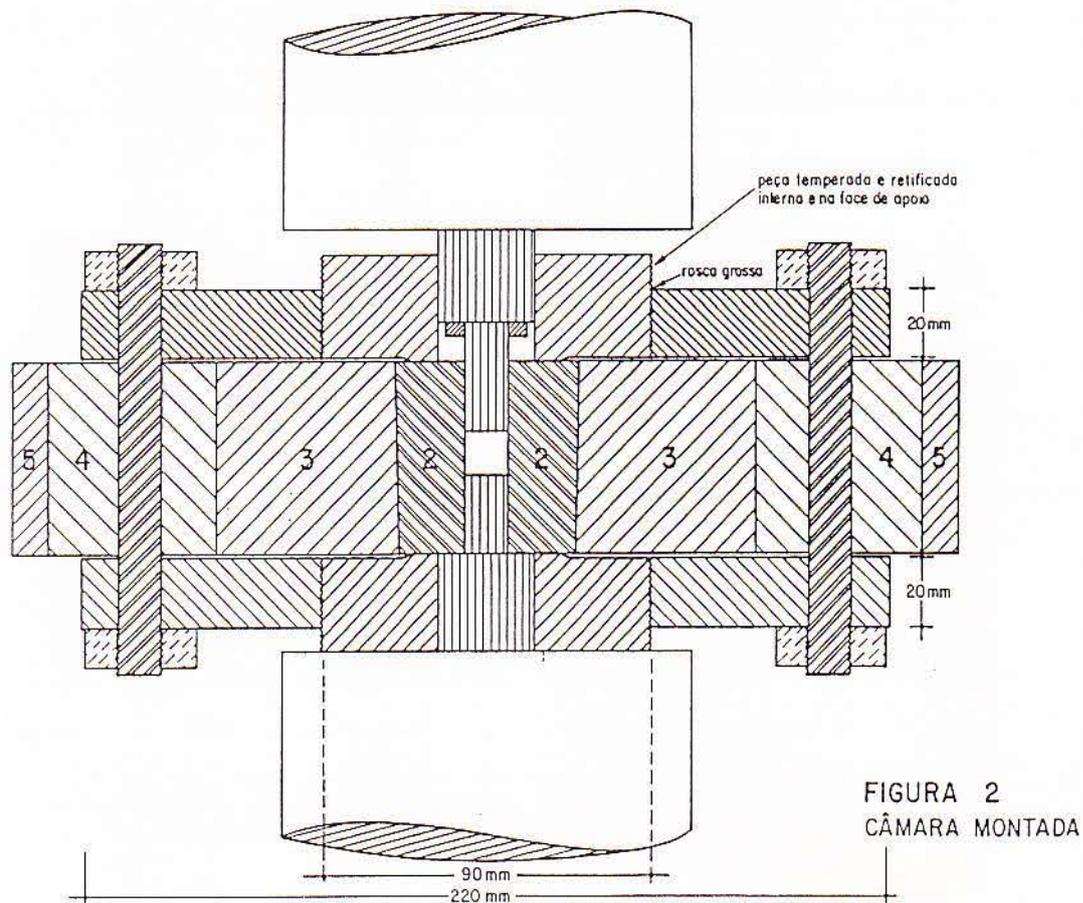


Figura III.2: Câmara pistão-cilindro.

mindendo-as longitudinalmente, servindo também como proteção, visto que os anéis de aço são embutidos por pressão (ver figura III.2). Como os processamentos nessa câmara foram realizados com temperatura controlada, um sistema de refrigeração com fluxo de água fria foi implementado [De Oliveira, 1983].

Nessa câmara, o aquecimento é feito *in situ*, com uma célula de sal, NaCl [Boettcher, 1981], conforme mostra a figura III.3. Esta célula é composta fundamentalmente por um elemento aquecedor de grafite (nº 1 na figura) e pelo isolamento térmico (nº 2 na figura). Este isolamento é feito de sal sinterizado, que protege o núcleo de metal duro do superaquecimento. Um material bom condutor térmico (BN) é colocado em contato com o aquecedor de grafite e a amostra. A grande vantagem deste tipo de célula sobre outras,

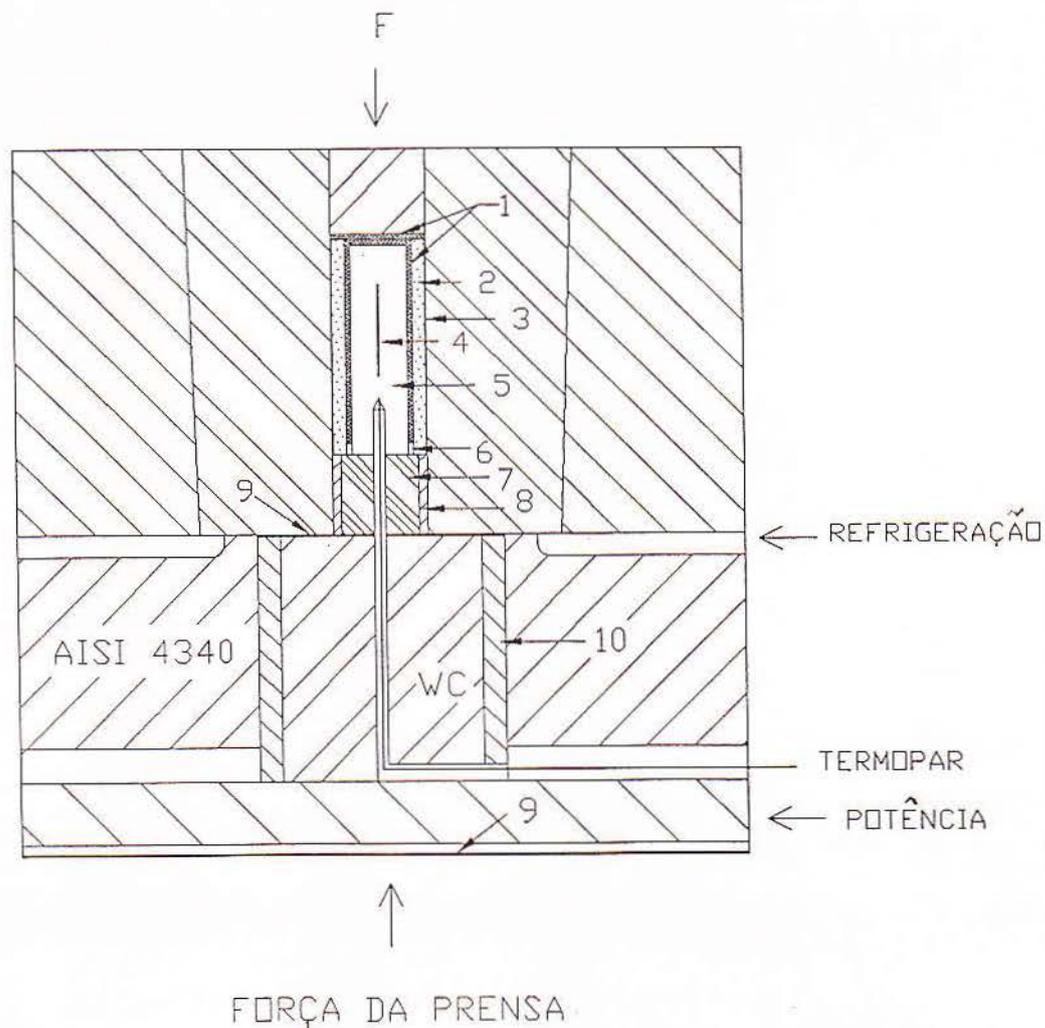


Figura III.3: Célula da câmara pistão-cilindro: 1 e 2 - grafite (elemento aquecedor); 3 - NaCl sinterizado (isolante térmico); 4 - amostra; 5 - BN (condutor térmico); 6 e 7 - aço inox; 8 - pirofilite; 9 - mica; 10 - ambatex. Escala 1:1.

como a belt, por exemplo, é a excelente hidrostática das pressões obtidas. Isto se deve à sua geometria, materiais que a compõem e modo de operação. O componente principal, NaCl, é sinterizado em pressões da ordem de 15 kbar, atingindo uma densidade próxima aos valores teóricos e possui comportamento mecânico isotrópico. Por outro lado, existe um controle dos comprimentos relativos dos componentes da célula de tal forma que as diferentes compressibilidades sejam levadas em consideração. Esse tipo de célula apresenta

excelente hidrostática também porque é operada com baixa velocidade na aplicação da pressão, de modo que existe uma acomodação gradual dos componentes. A calibração do sistema é feita com bismuto à temperatura ambiente. Admitindo-se que a pressão sempre é maior quando a temperatura é elevada, o erro máximo estimado na pressão é da ordem de 1 %, vindo da incerteza na área efetiva dos pistões. A temperatura é medida *in situ* mediante um termopar de cromel-alumel, tendo-se observado um erro máximo de 5 °C nos intervalos de temperatura e pressão utilizados. A temperatura é também medida utilizando-se duas junções de termopar ao longo da célula e não foram constatados gradientes de temperatura significativos (< 3 °C) ao longo da célula, [De Oliveira, 1983].

- Câmara Belt

Este tipo de câmara, representado na figura III.4, devido ao seu desenho, suporta pressões bem mais elevadas do que a câmara pistão-cilindro, tipicamente da ordem de 100 kbar. Isto se deve principalmente ao fato dos pistões, assim como o cilindro, também apresentarem suporte lateral sem descontinuidades, que originam concentração de tensões. Para o processamento de amostras em regiões de pressão e temperatura em torno da zona de estabilidade do diamante, é utilizada uma câmara belt com diâmetro interno de 12,5 mm. Essa câmara foi construída no IF-UFRGS, para experiências de síntese de diamante.

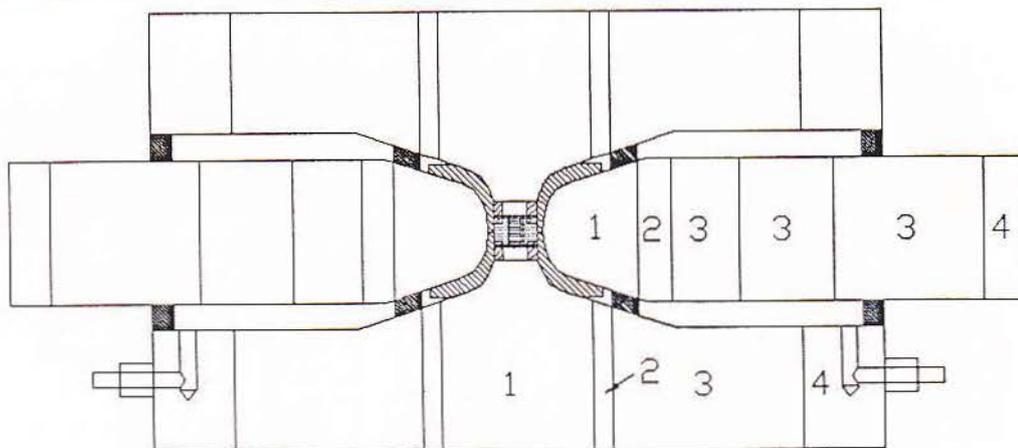


Figura III.4: Câmara belt : 1 - WC; 2,3 - AISI-4340; 4 - AISI-1020. Escala 1:2.

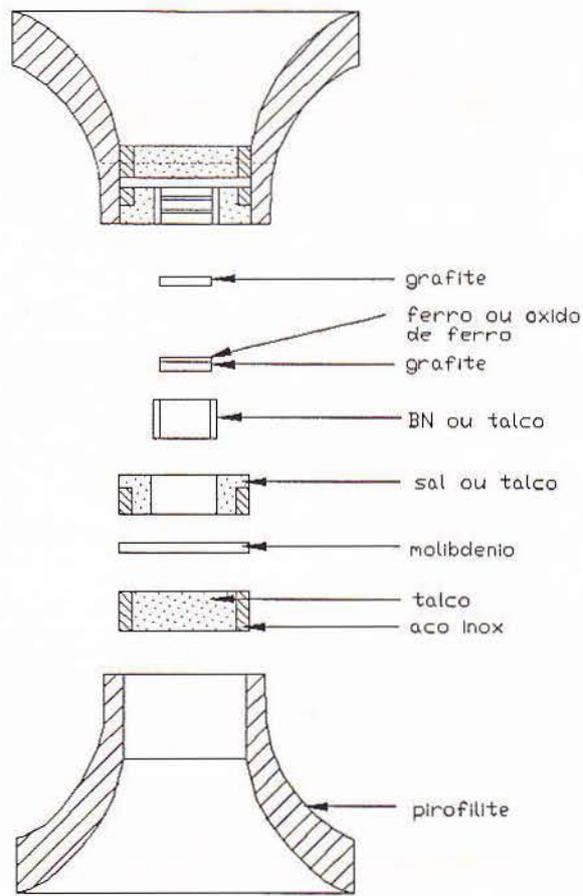


Figura III.5: Célula da câmara belt. Escala 1:1.

Na célula da câmara belt, conforme mostra a figura III.5, o aquecimento é feito mediante a passagem de corrente elétrica através da própria amostra, enquanto talco ou sal (NaCl) atuam como isolantes térmicos.

Visando a verificação dos efeitos na amostra do meio transmissor de pressão quanto à água (adsorvida ou química), é colocado um tubo de talco ou BN envolvendo a amostra, conforme se vê na figura III.5.

Na câmara belt a temperatura é medida com um termopar de cromel-alumel até cerca de 1000 °C. Em temperaturas mais altas é feita uma extrapolação da curva potência ×

temperatura obtida com os valores até 1000 °C. Além disto, essa extrapolação foi confirmada através de uma calibração com termopares de Pt-Pt/Rh em temperaturas mais altas. É também utilizada a temperatura da transição grafite-diamante como teste. O erro estimado na medida da temperatura é da ordem de ± 30 °C.

Na câmara belt a pressão (definida como força por unidade de área) é determinada com maior incerteza do que na pistão-cilindro, visto que na primeira não se conhece a área efetiva de aplicação da pressão e a distribuição do atrito nos diferentes componentes. Por isso o procedimento usual é calibrar-se alguns pontos de pressão com a transição de fase de algum dos calibrantes usuais, relacionando-os com a força aplicada. Admite-se que quando a temperatura é elevada, o erro máximo estimado é da ordem de ± 5 kbar.

III.2 Técnica de Implantação Iônica

A técnica de implantação iônica é um processo de não equilíbrio em que os átomos são ionizados e acelerados de forma a penetrar no alvo. Pode-se através desse processo incorporar, em princípio, qualquer elemento em outro em quantidades controladas, na região próxima à superfície da amostra. Tratar-se-á aqui, especificamente, de descrever as linhas gerais da técnica de implantação iônica, principalmente naqueles aspectos relevantes ao processo particular de implantação de íons de carbono em ferro.

III.2.1 Processos Básicos

Quando um íon penetra em um sólido, experimenta uma sucessão de colisões com os átomos do alvo e elétrons circundantes havendo perda de energia em cada colisão. Para energias do íon acima de alguns keV, a probabilidade maior é a de que esse íon atinja o repouso dentro do sólido em algumas centenas de angstroms [Dearnaley, 1973]. O modelo usual de tratamento considera que existem dois processos independentes de perda de energia: por colisões nucleares e por colisões eletrônicas.

O processo de colisões nucleares se constitui em colisões elásticas entre o íon incidente e os átomos da rede, havendo conservação de momento e energia.

Nos processos de perda eletrônicos ocorre a interação de íons rápidos com os elétrons da rede. Pequenas quantidades de energia são transferidas durante cada colisão inelástica. A grande densidade de elétrons e a alta frequência de colisões assegura uma perda contínua de energia.

Na figura III.6 estão esquematizados os processos de perda de energia eletrônicos e nucleares na implantação iônica. Colisões eletrônicas resultam em processos de ionização e excitação que podem conduzir à emissão de radiação na forma de raio-X característico, fótons óticos e elétrons Auger secundários.

Os átomos do alvo colocados em movimento por colisão nuclear com os íons primários que chegam podem colidir com outros átomos que então são colocados em movimento, originando-se assim, uma sucessão de átomos deslocados de suas posições na rede, que eventualmente ocuparão posições intersticiais, substitucionais, deixando também vacâncias em seu rastro. Essa sucessão de átomos deslocados constitui a cascata de colisão.

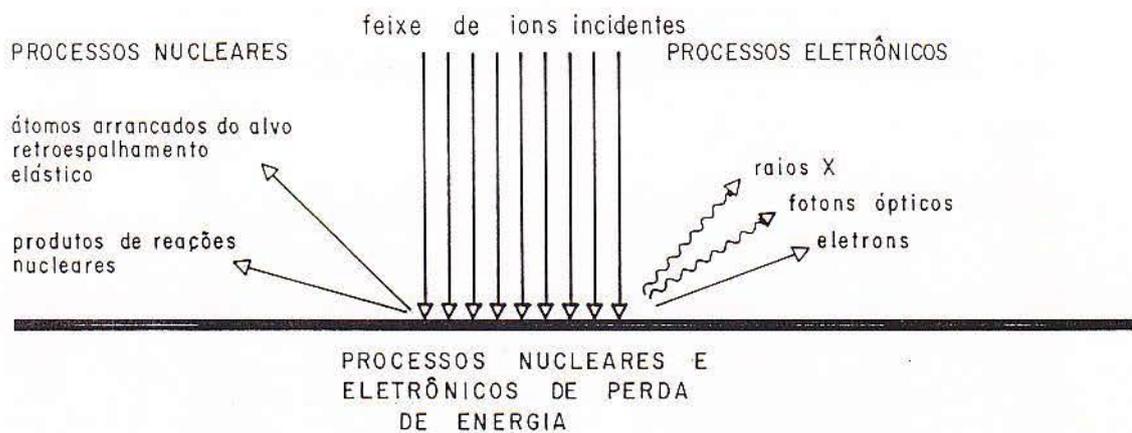


Figura III.6: Processos nucleares e eletrônicos de perda de energia.

III.2.2 Perfil de Implantação - Alcance

Um íon energético que penetra em um sólido acaba atingindo o repouso, devido à transferência de energia. O comprimento total dessa trajetória percorrida no interior do sólido denomina-se alcance total do íon ou R . A projeção de R sobre a direção de incidência é o alcance projetado R_p . À medida que um número muito grande de íons atinge o sólido, os valores R_p para cada íon flutuam em torno de um valor médio de uma distribuição aproximadamente gaussiana, resultado da natureza estatística dos processos de perda. O perfil de concentração dos átomos implantados em função da profundidade pode ser expresso como:

$$N(x) = N_p \exp \frac{(x - \Delta R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2} \quad , \quad (\text{III.1})$$

onde x é a profundidade, N_p é a concentração no pico da distribuição, isto é, quando $x = R_p$, e ΔR_p é o desvio padrão da curva de distribuição.

Conhecendo-se R_p e ΔR_p se poderá obter a concentração N_p no pico da distribuição através da expressão:

$$N_p = \frac{N_s}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \cong \frac{N_s}{2.4\Delta R_p} \quad . \quad (\text{III.2})$$

onde N_s é a dose implantada.

Os parâmetros R_p e ΔR_p se relacionam com a taxa de variação da energia do íon com a distância percorrida dentro do alvo, $\frac{dE}{dx}$ (poder de freamento), que, conforme foi visto, depende das perdas por colisões nucleares e eletrônicas: $\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{nucl} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{elet}$.

Uma expressão para o poder de freamento é obtida quando as interações entre o íon incidente e os átomos do substrato são tratadas classicamente, de modo que as colisões sucessivas são consideradas independentemente, sendo desprezados os efeitos de espalhamento coerente pela rede. Por outro lado, já para o cálculo do termo devido aos elétrons, esses efeitos devem ser considerados.

O poder de freamento nuclear é expresso em termos da seção de choque elástica para espalhamento do íon incidente pelos átomos do alvo. Existe, para tanto, a necessidade de encontrar-se um potencial de interação entre o íon e os átomos do substrato, que inclui um termo coulombiano e uma função de blindagem conveniente. Além disto, verifica-se que

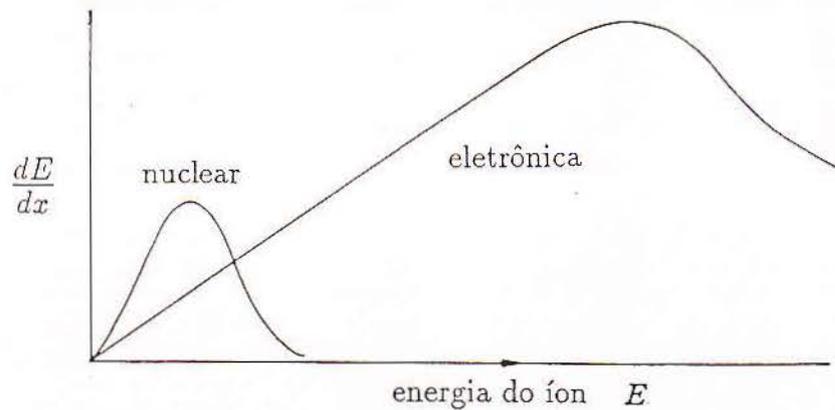


Figura III.7: Perda de energia dE/dx em relação à energia dos íons. Contribuições nuclear e eletrônica.

as perdas de energia por colisões nucleares são mais importantes a energias mais baixas, enquanto que os processos eletrônicos são mais importantes a energias mais altas (ver figura III.7) [Dearnaley, 1973]. O problema é tratado pela teoria LSS, proposta por Lindhard, Sharf e Shiott [Dearnaley, 1973]. A construção de tabelas que tem como base a teoria LSS permite que se estime os valores para R_p e ΔR_p para o par íon-substrato de interesse. Ziegler, Biersack e Littmark aperfeiçoaram a teoria LSS, tornando-a mais realística, utilizando um potencial que servisse para um grande número de pares íon-substrato. Esses resultados são aplicados em um programa de computador, o TRIM [Ziegler, 1985], que fornece uma série de informações relevantes para o estudo dos fenômenos relacionados à implantação iônica, entre estas, os parâmetros R_p e ΔR_p .

III.3 Efeito Mössbauer

III.3.1 Ressonância Nuclear

Um núcleo quando emite um raio γ recua em decorrência da conservação de momento, de modo que a energia do γ é inferior à diferença em energia entre os estados excitado e fundamental deste núcleo, ou seja, $E_\gamma = E_o - E_R$, onde $E_o = E_e - E_f$. E_f e E_e representam, respectivamente, as energias do estado fundamental e do estado excitado, E_R é a energia de recuo do núcleo e E_γ é a energia do raio γ . Por outro lado, um núcleo quando absorve um raio γ , pela mesma razão também recua. A absorção ressonante ocorrerá somente se a linha espectral para o processo de absorção estiver na mesma posição em energia, da linha espectral para o processo de emissão. Dessa forma, como o núcleo que absorve também recua, para que ocorra absorção ressonante o raio γ deverá ter energia: $E_\gamma = E_o + 2E_R$. As figuras III.8 e III.9 ilustram estes processos.

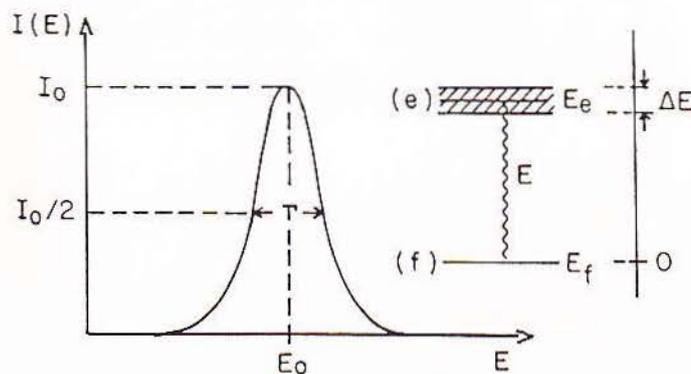


Figura III.8: Intensidade $I(E)$ da radiação γ em função da energia da transição; $\Gamma = h/\tau$; ΔE é a largura em energia do estado; a energia da radiação emitida é uma distribuição de largura Γ , a meia altura, que eventualmente pode ser alargada pelo movimento térmico dos átomos.

III.3.2 Efeito Mössbauer

O efeito Mössbauer reflete a possibilidade de que ocorra absorção nuclear ressonante sem recuo e sem o alargamento, devido às vibrações da rede. Quando os núcleos emissor e

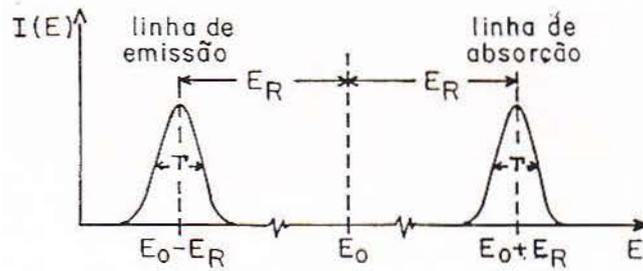


Figura III.9: Efeitos do recuo causados pela emissão e absorção de um raio γ em núcleos isolados ($E_R \approx 10^6 \Gamma$) [Gütlich, 1978].

absorvedor estão em um sólido, o momentum de recuo pode ser transferido ao cristal como um todo, porque é insuficiente para deslocar o átomo de sua posição de equilíbrio, pois a energia de recuo é da ordem de 10^{-1} eV e a energia das ligações químicas é da ordem de 25 eV. Essa energia é também insuficiente para movimentar o cristal todo já que mesmo microcristais tem cerca de 10^{15} átomos.

Considerando em um sólido um núcleo que emite um raio γ , a energia do decaimento é distribuída entre o fóton propriamente e as vibrações da rede, os fônons. Devido às condições de quantização da rede, existe uma fração f , fator de Debye-Waller, de eventos que ocorre sem mudança nas vibrações da rede, sem criação ou destruição de fônons, fazendo com que a energia da transição, E_γ , seja igual à E_0 . Essa fração f pode ser escrita em sua forma mais geral como:

$$f = \exp \left[\frac{-4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2} \right] = \exp[-k^2 \langle x^2 \rangle] \quad , \quad (\text{III.3})$$

onde λ é o comprimento de onda do raio γ , $k = 2\pi/\lambda = E/\hbar c$ e $\langle x^2 \rangle$ é a amplitude de vibração quadrática média, na direção de emissão do núcleo. A forma particular de f depende do modelo escolhido para o sólido [Greenwood, 1971; Gütlich, 1978]. Para o modelo de Einstein: $f = \exp[-E_R/\hbar\omega_E]$, onde $\hbar\omega_E$ é a energia de Einstein. Nesse caso, os N átomos do sólido vibram com a mesma frequência.

Para o modelo de Debye, que inclui frequências de vibração para o sólido desde zero até

um valor máximo ω_D , f é dado por:

$$f = \exp \left[\frac{-E_R}{k_B \Theta_D} \left(\frac{3 \pi^2 T^2}{2 \Theta^2} \right) \right] , \quad T \ll \Theta_D \quad (\text{III.4})$$

e

$$f = \exp \left(\frac{6E_R}{k_B \Theta_D} \right) , \quad T > \Theta_D \quad (\text{III.5})$$

k_B é a constante de Boltzman, ω_D é a freqüência de Debye e $\Theta_D = h\omega_D/k_B$ é a temperatura de Debye. Como $E_R = p_n^2/2M = E_\gamma/2Mc^2$, $p_n = -p_\gamma = -E_\gamma/c$ e p_n e p_γ são, respectivamente, os momentos do núcleo e do raio γ , M é a massa do núcleo e $E_\gamma = E_o - E_R$. Para $T \ll \Theta_D$, f aumenta quando E_R diminui, isto é, quando E_γ diminui; aumenta quando T diminui e aumenta com a temperatura de Debye (quanto maior Θ_D , mais fortes são as ligações entre os átomos da rede).

Um dos núcleos mais utilizados, porque apresenta características favoráveis para melhor aproveitamento do efeito Mössbauer, é o ^{57}Fe . Este núcleo é obtido através do estado excitado do ^{57}Co , segundo o esquema de decaimento abaixo:

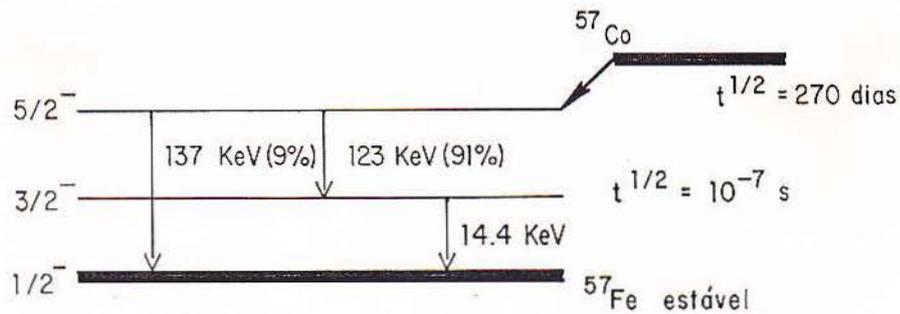
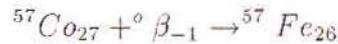


Figura III.10: Processo de decaimento do ^{57}Fe , formado do ^{57}Co por captura de elétrons. As energias dos raios γ das transições são distribuições centradas em 137 keV, 123 keV e 14,4 keV.

O ferro é formado em um estado nuclear excitado e emite raios γ característicos de sua transição para o estado fundamental. O processo de decaimento do estado excitado de 14,4 keV do ^{57}Fe está representado na figura III.10. Para cada 100 núcleos nesse estado, dez núcleos decaem pela emissão de raios γ de 14,4 keV, 90 decaem por processos de conversão interna. Esses processos estão esquematizados na figura III.11. A figura III.11b mostra, também, o processo de degradação de energia para um sistema convencional de detecção Mössbauer, ou seja: fonte-absorvedor-detector. A detecção por Efeito Mössbauer é uma técnica de espectroscopia nuclear ressonante não destrutiva que emprega uma fonte de fótons, um absorvedor e um detector de fótons, elétrons ou raio-X.

Como os níveis de energia nucleares são sensíveis à vizinhança em que se encontra o núcleo, é necessário que seja feita uma varredura em energia, obtida através do movimento relativo entre a fonte e o absorvedor. Dessa forma, por efeito Doppler, a energia do raio γ é variada tornando possível a observação de ressonâncias num certo intervalo de energia. Por exemplo, o espectro de uma linha na velocidade zero reflete o fato de que os níveis de energia da fonte e do absorvedor são idênticos. Um esquema das condições de ressonância obtidos pela movimentação da fonte pode ser visto na figura III.12.

A técnica de espectroscopia Mössbauer é uma técnica não destrutiva muito útil para o exame microscópico dos sólidos em dimensões atômicas, sendo por isto particularmente favorável para o exame das amostras estudadas no presente trabalho, onde é aplicado em duas modalidades:

- por transmissão, quando os raios γ provenientes da fonte, atravessam a amostra e são absorvidos ressonantemente, obtendo-se como resultado um espectro de absorção (sistema convencional de detecção);
- por emissão, quando os elétrons de conversão, provenientes do processo de decaimento do núcleo absorvedor após ser excitado, são retroespalhados.

Um diagrama de blocos de um equipamento Mössbauer típico é mostrado na figura III.13. Um detector apropriado conta os raios γ não absorvidos em uma experiência de transmissão ou então os raios γ , raios-X ou elétrons em uma experiência de espalhamento,

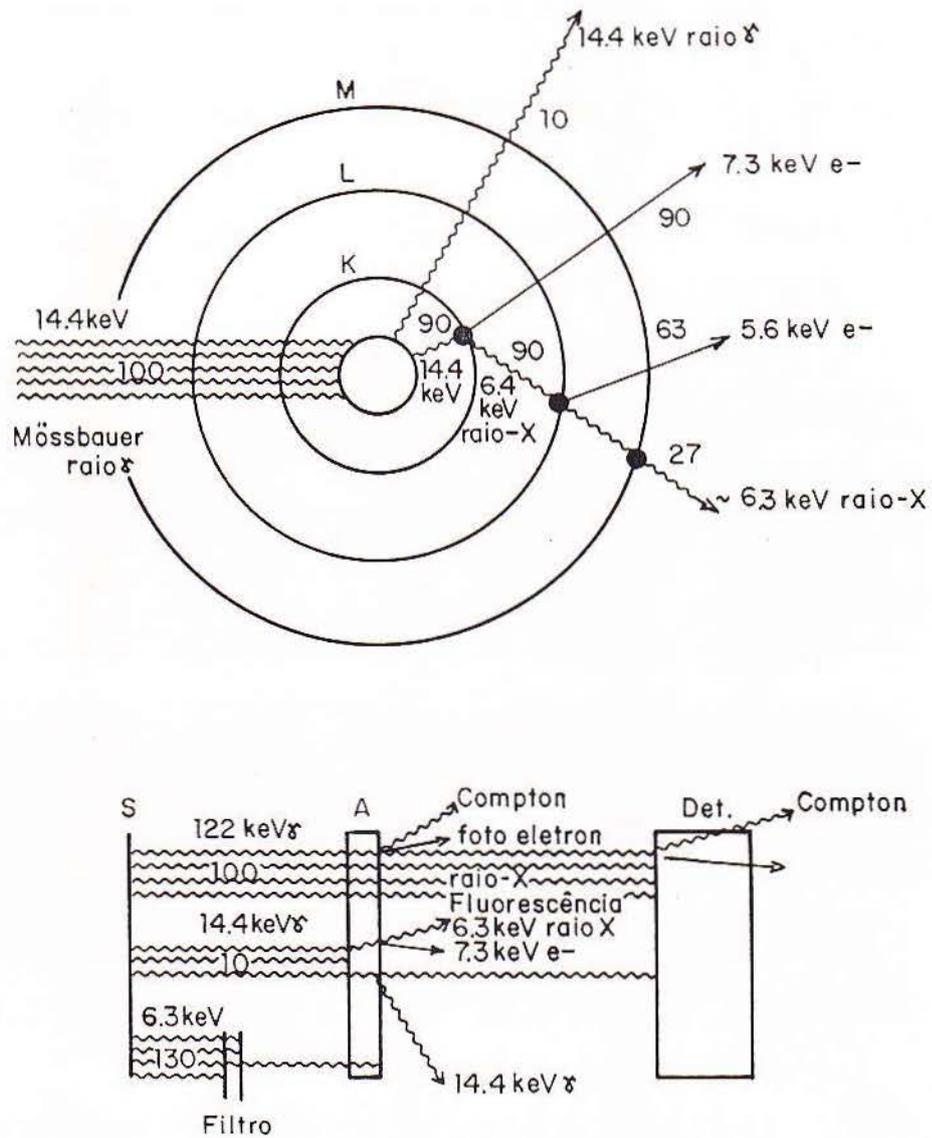


Figura III.11: a) Esquema para os processos de conversão interna para a radiação de 14,4 keV do ^{57}Fe formado do ^{57}Co por captura de elétrons. b) Processos de degradação da energia para um sistema convencional de detecção: fonte (S), absorvedor (A) e detector [Spijkerman, 1971].

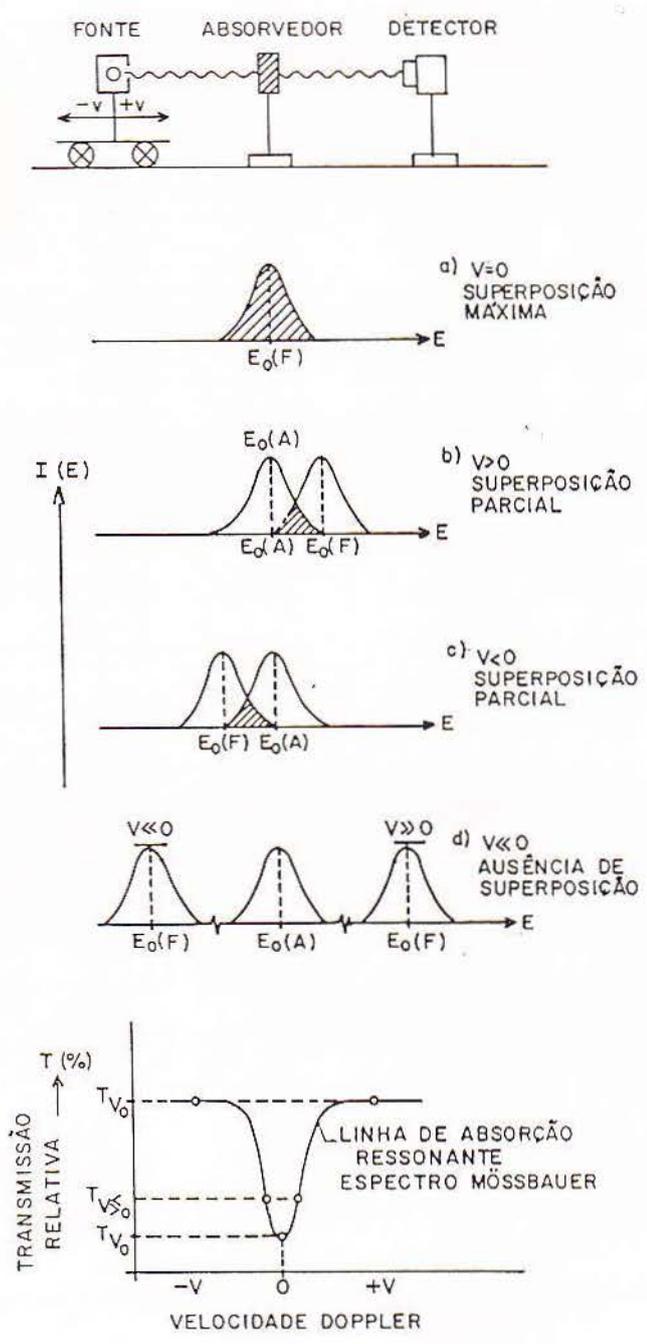


Figura III.12: Esquema mostrando as condições de ressonância obtidas pela movimentação da fonte relativamente à amostra [Gütlich, 1978].

em função da velocidade da amostra (ou fonte) que é gerada e controlada por um transdutor de velocidade.

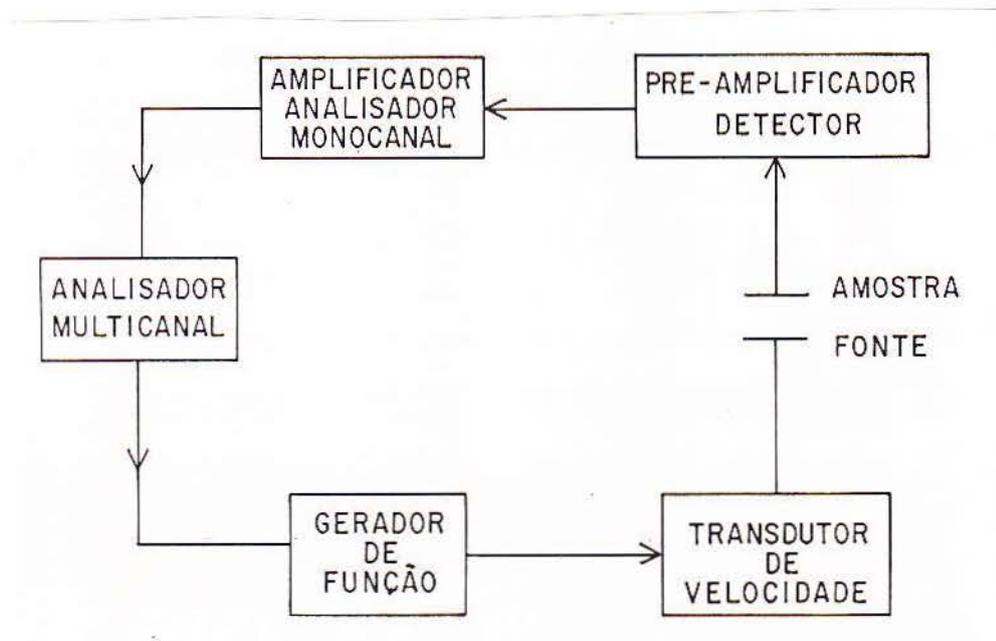


Figura III.13: Diagrama de blocos do equipamento para uma experiência Mössbauer típica.

A diferença fundamental em termos de equipamento entre uma experiência em que são contados raios γ ou elétrons, está no tipo de detector utilizado e na geometria de posicionamento da fonte, do absorvedor e do detector. Para uma experiência de transmissão temos:

Fonte Amostra Detector

para uma experiência de retroespalhamento temos:

Fonte Detector Amostra

Um típico detector de elétrons de conversão é um contador proporcional de fluxo, onde o gás de fluxo é o hélio e o gás de *quenching* é o CH_4 . Um esquema do detector utilizado

nesse trabalho é mostrado na figura III.14. Esse método é conveniente para a investigação de superfícies finas (50 - 3000 Å), pois para superfícies muito espessas haveria grande absorção dos elétrons pela amostra. Esse método de detecção é também útil para a análise de amostras implantadas, já que a técnica de implantação iônica atua modificando os materiais em regiões superficiais. A detecção por transmissão é particularmente útil para investigação de materiais no seu corpo total.

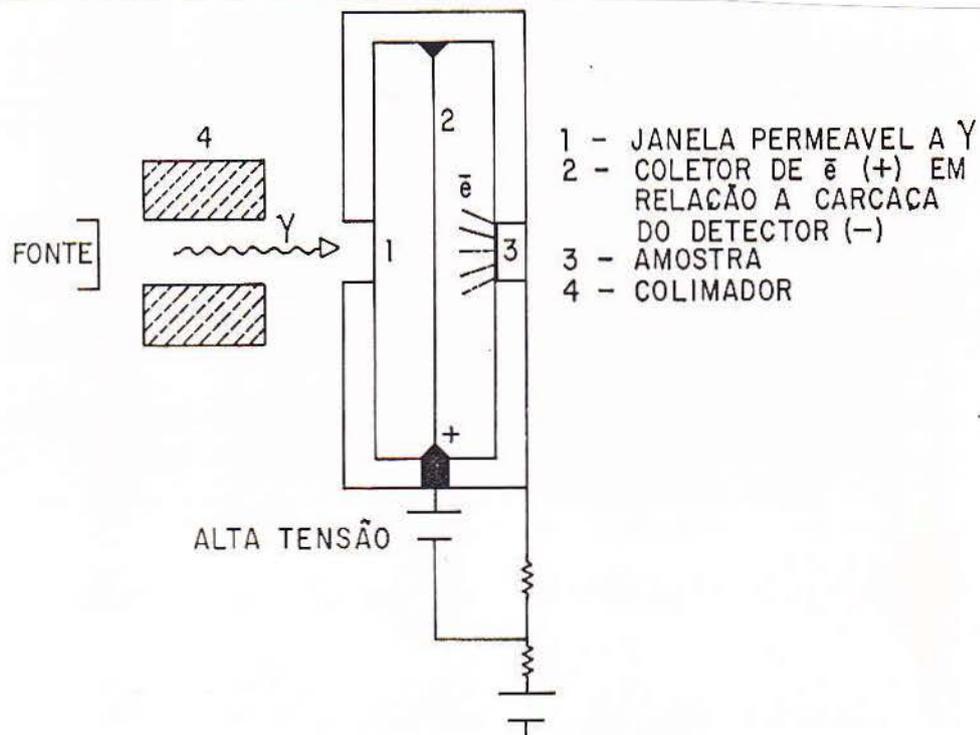


Figura III.14: Esquema do detector de elétrons utilizado neste trabalho. A amostra se situa dentro do detector.

III.3.3 Parâmetros Mössbauer

Os núcleos, em átomos ou moléculas, nos gases, líquidos ou sólidos estão circundados por cargas geradoras de campos elétricos e magnéticos. Por outro lado, esses núcleos, positivamente carregados, poderão ter diferentes tipos de momentos nucleares. Esses momentos interagem com os campos magnéticos e elétricos na região do núcleo. Dessa forma, os níveis nucleares são perturbados pelo que é convencionalmente chamado de "interações hiperfinas nu-

cleares”.

Os parâmetros que refletem as interações hiperfinas e que podem ser obtidos em uma medida de Efeito Mössbauer são Desdobramento Quadrupolar Elétrico, Deslocamento Isomérico e Campo Magnético Hiperfino. A análise de um espectro Mössbauer poderá mostrar a natureza e a ordem de grandeza dessas interações. Num espectro Mössbauer, quer seja de absorção, quer seja de emissão de elétrons, a informação que se pode obter, representada pelos parâmetros Mössbauer é a mesma, embora no primeiro caso caracterize a totalidade da amostra e no segundo uma camada da superfície. Esses parâmetros são obtidos a partir de espectros como o da figura III.12, através do ajuste de uma curva teórica ao conjunto de pontos experimentais, de tal forma que o desvio quadrático médio χ^2 entre os pontos experimentais Y_i^{exp} e os valores teóricos Y_i^{teor} seja minimizado. No caso mais simples Y_i^{teor} é a soma de k linhas Lorentzianas não correlacionadas com diferentes intensidades e larguras de linha. Dependendo das informações que se tem inicialmente sobre o sistema em estudo é construído um modelo teórico para Y_i^{teor} e o ajuste entre a curva experimental e a teórica é feito numericamente com um programa computacional, em que restrições adicionais podem ser impostas. Em particular, o espectro Mössbauer magnético com seis linhas é calculado para interações magnéticas, mais interações quadrupolares, em que a interação quadrupolar é tratada como perturbação de primeira ordem.

Pode-se então, em princípio, identificar inicialmente o composto ou o material desconhecido, por comparação com resultados anteriormente tabelados. Em geral, os parâmetros Mössbauer dependem da temperatura, pressão e concentração dos componentes, de modo que estas grandezas podem ser variadas para melhor caracterização da amostra. Além disto se pode, em geral, fazer uma estimativa das proporções relativas entre as fases componentes de uma particular amostra, cristalinidade das fases, etc..

As interações hiperfinas elétricas resultam da interação eletrostática entre um núcleo com carga Ze e densidade de carga nuclear $\rho_n(\vec{r})$ e o potencial coulombiano $V(\vec{r})$ no núcleo, originado pelas cargas circundantes. A energia da interação eletrostática total é expressa

por:

$$E = \int \rho_n(\vec{r})V(\vec{r})d\tau \quad , \quad (\text{III.6})$$

onde $\rho_n(\vec{r})$ é a densidade de carga nuclear no ponto $\vec{r}(x_1, x_2, x_3)$ e $V(\vec{r})$ é o potencial coulombiano nesse ponto devido a todas as outras cargas, $d\tau = dx_1dx_2dx_3$. Considerações [Greenwood, 1971; Gütlich, 1978] sobre a distribuição de carga nuclear juntamente com a expansão do potencial em série de Taylor resultam em dois termos significativos: a interação de monopolo elétrico, que reflete a interação coulombiana eletrostática entre a carga nuclear que se espalha sobre um volume finito e os elétrons s dentro do núcleo, e a interação entre o momento de quadrupolo nuclear de núcleos com spin nuclear $I > 1/2$ e o gradiente de campo elétrico no núcleo, originado das cargas dos íons que circundam o átomo Mössbauer em uma simetria não cúbica (contribuição da rede e da distribuição anisotrópica dos elétrons de valência do átomo Mössbauer, contribuição de valência).

Deslocamento Isomérico

Na expansão da equação III.6 o termo de monopolo elétrico representa a interação coulombiana entre a carga nuclear que ocupa um volume finito e os elétrons s no núcleo. Como o volume nuclear é diferente para cada estado de excitação, a energia eletrostática varia, fazendo com que cada nível nuclear seja deslocado diferentemente, como é indicado na figura III.15a. Esse efeito, identificável no espectro Mössbauer, mede as diferenças entre as variações de energia eletrostática entre a fonte e o absorvedor, ou seja:

$$\delta = IS = (\Delta E)_A - (\Delta E)_S$$

onde $(\Delta E)_A$ e $(\Delta E)_S$ são, respectivamente, as variações de energia eletrostática do absorvedor e da fonte, δ ou IS é o chamado deslocamento isomérico (*isomer shift*).

Como o volume nuclear é sensível à configuração eletrônica, estrutura, temperatura, pressão, etc., IS pode variar de acordo com mudanças nestes aspectos.

Substituindo $(\Delta E)_A$ e $(\Delta E)_S$ a partir da expansão da equação III.6 [Gütlich, 1978],

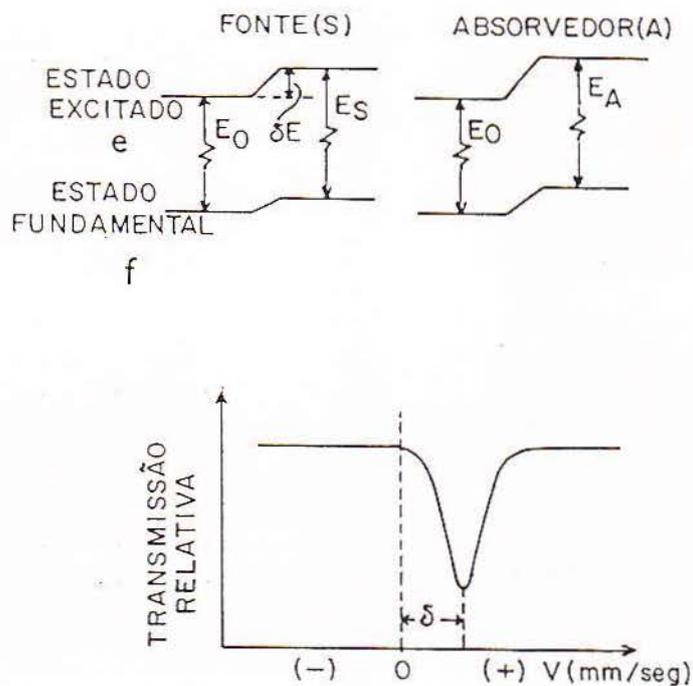


Figura III.15: a) Deslocamento dos níveis de energia nucleares, na fonte S e no absorvedor A , devido à interação de monopolo elétrico entre a carga do núcleo e os elétrons no núcleo. b) Espectro Mössbauer resultante, sendo indicado o deslocamento isomérico, $\delta = (\Delta E)_A - (\Delta E)_S$. A velocidade da fonte é v , dada em mm/s .

resulta

$$IS = \delta = \frac{4}{\pi} Z e^2 \left\{ |\psi(0)|^2 |A - | \psi(0)|^2 |S} \right\} \left(\frac{\delta R}{R} \right) , \quad (\text{III.7})$$

onde $\delta R = R_e - R_f$, R_e é o raio do núcleo no estado excitado, R_f é o raio do núcleo no estado fundamental, $R = (R_e + R_f)/2$ e $\rho = e |\psi(0)|^2$ é a densidade de carga no núcleo em $r = 0$.

Se $\delta R/R > 0$, $IS > 0$ indica um aumento na densidade eletrônica no núcleo do absorvedor em relação à fonte, se $\delta R/R < 0$, $IS > 0$ indica uma diminuição na densidade

eletrônica no núcleo do absorvedor em relação à fonte. Se nenhuma outra interação houver, a diferença entre o absorvedor e a fonte, dada pelo deslocamento isomérico, se manifesta pelo deslocamento da linha única de absorção da amostra em relação ao centro do espectro da fonte, figura III.15b.

Desdobramento Quadrupolar

Um núcleo finito pode ter uma distribuição de cargas não esféricamente simétrica, que origina um momento de quadrupolo elétrico Q . Por outro lado, se as cargas extranucleares estão arranjadas numa simetria não cúbica, o gradiente de campo elétrico será diferente de zero. Dessa forma, o termo de ordem dois obtido da expansão da equação III.6 será diferente de zero. Como Q é uma constante para um dado nuclídeo Mössbauer, as variações originadas na interação entre o momento de quadrupolo nuclear e o gradiente de campo elétrico depende deste último. O gradiente de campo elétrico depende, em princípio, de duas contribuições, devidas a:

- cargas de íons que circundam o átomo Mössbauer em uma simetria não cúbica;
- distribuição anisotrópica da camada de elétrons de valência no átomo Mössbauer.

Além disto, o gradiente de campo elétrico é um tensor de segunda ordem que pode ser especificado por dois parâmetros independentes, ou seja, V_{zz} e o parâmetro de assimetria $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$, sendo $V_{ii} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$.

A interação entre o momento de quadrupolo nuclear Q e o gradiente de campo elétrico pode ser expressa pelo hamiltoniano [Gütlich, 1978]

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4(2I+1)} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2}(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)] \quad , \quad (\text{III.8})$$

onde I é o número quântico de spin nuclear, \hat{I} é o operador de spin nuclear, $\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm \hat{I}_y$ são os operadores escada de spin nuclear, \hat{I}_x , \hat{I}_y e \hat{I}_z são os operadores projeção nos eixos principais.

Resultam como autovalores:

$$E_Q^{m_I} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}, \quad (\text{III.9})$$

onde $m_I = I, I-1, \dots, -I$ são os números quânticos magnéticos de spin nuclear.

A interação de quadrupolo elétrico causa o desdobramento dos níveis $(2I+1)$ degenerados, quando $I > 1/2$, para diferentes valores de m_I^2 .

Para o ^{57}Fe com $I = 3/2$ no estado 14,4 Kev e $I = 1/2$ no estado fundamental, o estado excitado se desdobra em dois estados duplamente degenerados em $m_I, |I \pm m_I\rangle$, $|3/2, \pm 3/2\rangle$ e $|3/2, \pm 1/2\rangle$. A diferença em energia entre estes dois estados quando existe simetria axial, é dada por

$$\Delta E_Q = E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2) = \frac{eQV_{zz}}{2}, \quad (\text{III.10})$$

O efeito na estrutura de níveis nuclear das duas interações elétricas no ^{57}Fe é mostrado nas figuras III.16.

A configuração eletrônica do ferro atômico é $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2 (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2)$. Em geral, são possíveis duas configurações eletrônicas de *high spin* para o ^{57}Fe em diferentes compostos: $\text{Fe}^{2+} (3d^6 - \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow)$ e $\text{Fe}^{3+} (3d^5 - \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow)$. No primeiro caso, existe um elétron d fora da camada esférica, metade preenchida, e dessa forma o gradiente de campo se origina fundamentalmente do sexto elétron $3d$, influenciando pouco os outros íons do cristal. No segundo caso, os cinco elétrons $3d$, estão numa camada com simetria esférica metade preenchida, não contribuindo ao gradiente de campo elétrico, que neste caso se origina dos outros íons do cristal. Em geral, compostos de Fe^{2+} apresentam desdobramento quadrupolar elevado, como por exemplo o caso do $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em que $\Delta E_Q = 1,74 \text{ mm/s}$. São possíveis também, configurações de *low spin* ($3d^6 - \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ e $3d^5 - \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$) das quais as carbonilas são um exemplo.

Campo Magnético Hiperfino

Um núcleo com número quântico de spin $I > 0$ possui um momento de dipolo magnético $\vec{\mu} \neq 0$. Esse núcleo pode interagir com um campo magnético \vec{H} , sendo essa interação

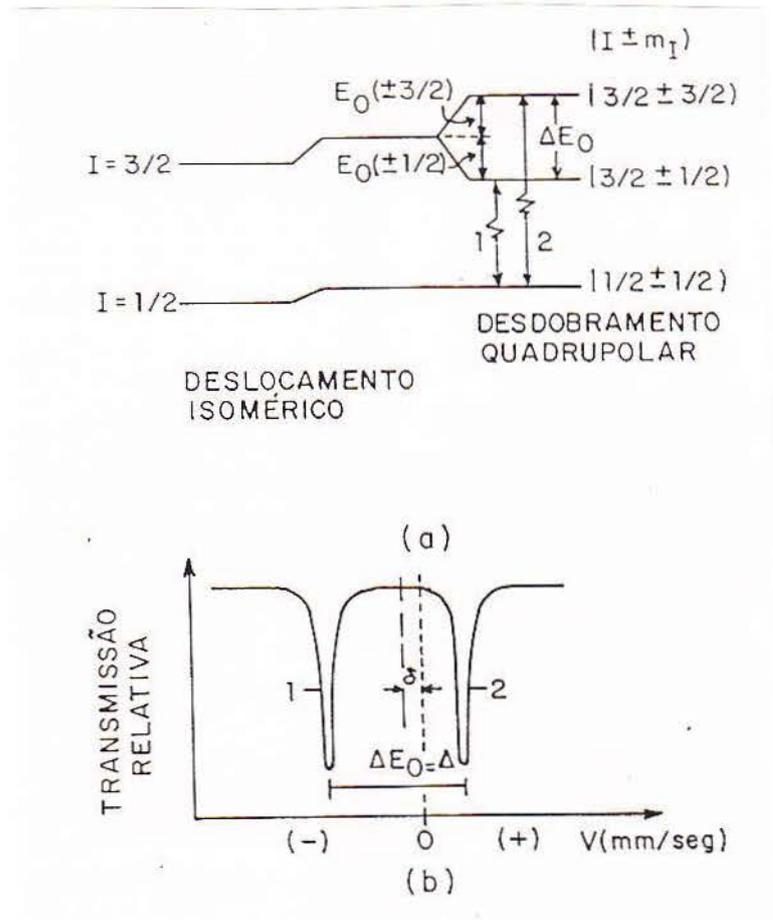


Figura III.16: (a) Desdobramento quadrupolar no ^{57}Fe e (b) espectro Mössbauer resultante das duas interações hiperfinas elétricas.

chamada de interação de dipolo magnético ou efeito Zeeman nuclear.

O hamiltoniano da interação é dado por:

$$\mathcal{H}_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g_n \mu_n \hat{I} \cdot \hat{H} \quad , \quad (\text{III.11})$$

onde g_n é o fator de Landé, $g_n = \mu/I\mu_n$ e $\mu_n = e\hbar/2Mc$ é o magneton de Bohr nuclear. O efeito Zeeman nuclear então desdobra o estado nuclear com número quântico I em $2I + 1$ subestados não degenerados e igualmente espaçados $|I, m_I\rangle$ e as energias dos níveis são:

$$E_m = -g_n \mu_n H m_I \quad , \quad (\text{III.12})$$

onde $m_I = I, I - 1, \dots, -I$. As transições entre os subníveis do estado excitado e fundamental do ^{57}Fe seguem as regras de seleção para transições de dipolo magnético: $\Delta I = 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$.

Em um experimento Mössbauer com uma fonte de linha única e um absorvedor magneticamente ordenado para o ferro, se observa um sexteto em que a diferença entre a sexta e a primeira linha permite a determinação do campo magnético hiperfino que atua no núcleo sonda.

De um modo geral, um estado nuclear é perturbado simultaneamente pelos três tipos de interações hiperfinas. Nessa situação o hamiltoniano pode ser tratado freqüentemente tendo a interação quadrupolar como perturbação, quando $E_Q \ll E_M$. A figura III.17 mostra a estrutura de níveis devida às interações hiperfinas e o espectro Mössbauer resultante, para o ^{57}Fe . Analisando as posições das linhas no espectro se pode determinar o deslocamento isomérico, interações quadrupolares e campo magnético hiperfino.

III.3.4 Superparamagnetismo

O conceito de superparamagnetismo foi primeiramente desenvolvido por Néel para explicar a possibilidade de flutuações térmicas em microcristais (*clusters*) de dimensões da ordem de 10-150 Å de raio com um único domínio magnético. O problema, tratado subsequenteemente com maior detalhe, mostrou que se esse aglomerado de átomos é suficientemente pequeno, a energia térmica kT se torna importante comparada com a energia magnética, possibilitando a existência de flutuações na magnetização e consequenteemente no campo hiperfino H , medido por espectroscopia Mössbauer [Collins, 1967].

Existe uma dimensão crítica para materiais que possuam ordenamento magnético, abaixo do qual um microcristal consiste de um único domínio magnético. Esse tamanho, na prática, é da ordem de 200 Å. A energia magnética é proporcional ao volume desse microcristal, podendo ser comparável à energia térmica, mesmo abaixo da temperatura de ordenação magnética do cristal macroscópico. Nessas circunstâncias, o vetor magnetização não está fixo, ao longo da direção fácil, como no caso dos cristais maiores, mas flutua (na

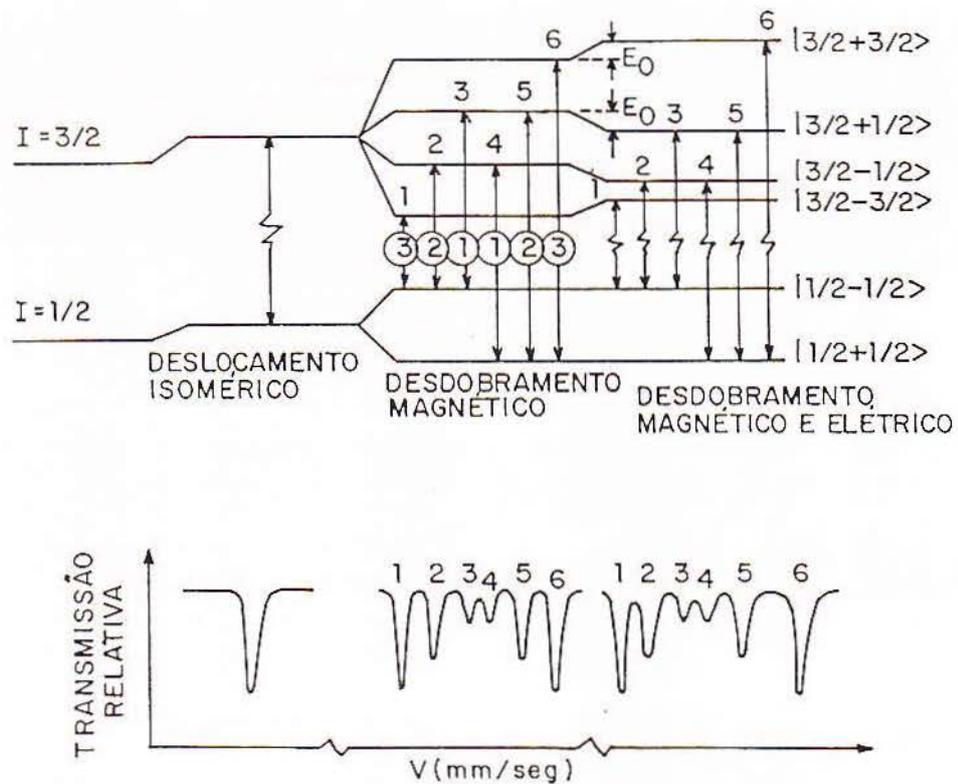


Figura III.17: Interações hiperfinas no ^{57}Fe : (a) deslocamento Isomérico; (b) desdobramento magnético devido ao efeito Zeeman nuclear com gradiente de campo elétrico $V_{zz} = 0$ e (c) desdobramento magnético e $V_{zz} \neq 0$.

ausência de um campo magnético externo aplicado) entre as várias direções fáceis (correspondentes a um mínimo na energia magnética) de magnetização, com um tempo de relaxação τ . Esse tempo é proporcional a $\exp(KV/kT)$, onde K é a constante de anisotropia da energia magnética, V é o volume do microcristal, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Esse processo descrito, onde existe a flutuação térmica do vetor magnetização e não são observados efeitos de histerese, é chamado de relaxação superparamagnética. Estas flutuações podem ter efeito no espectro Mössbauer, dependendo da escala de tempo da espectroscopia Mössbauer. Isto é, dependendo do tempo τ_L da precessão de Larmor do momento magnético nuclear no campo magnético hiperfino. Para o ^{57}Fe , τ_L é

da ordem de 10^{-8} - 10^{-9} s.

Se $\tau \ll \tau_L$, um espectro paramagnético é observado.

Se $\tau \cong \tau_L$, um espectro magnético largo complexo, além do dubleto, é observado, isto é, as linhas são largas, assimétricas e o valor de H é reduzido. Por exemplo, observe-se a figura III.18, que mostra o espectro Mössbauer do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em função do tamanho da partícula, em um mesmo valor de temperatura. De *a* para *d*, existe um aumento no tamanho de partícula, refletido nos espectros.

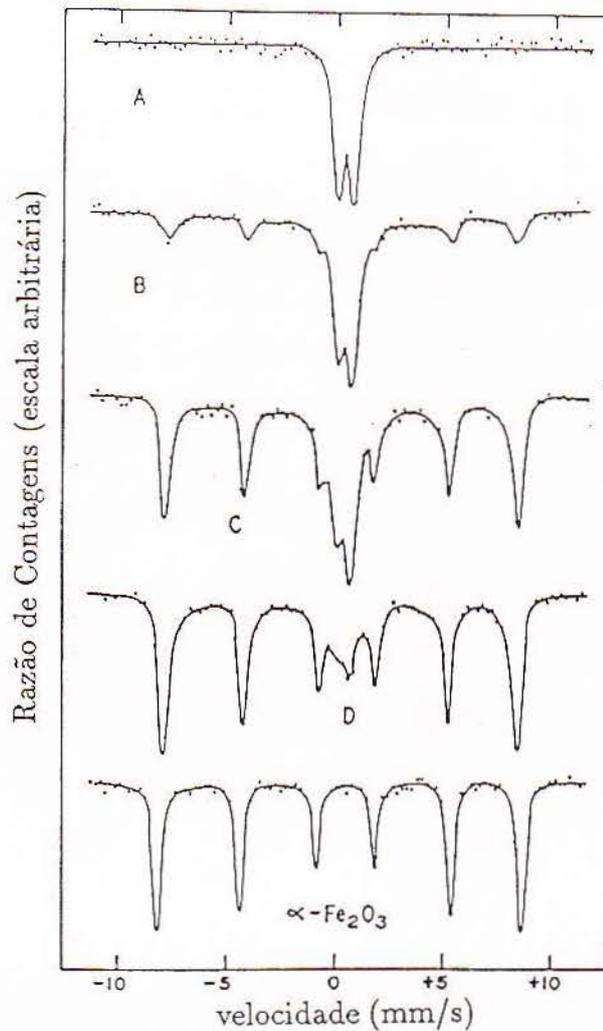


Figura III.18: Espectros Mössbauer do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em função do tamanho médio de partícula [Kündig, 1966].

Se $\tau \gg \tau_L$, observa-se um espectro Mössbauer magnético, se a temperatura é menor do que a temperatura do ordenamento magnético.

Por exemplo, para um microcristal com anisotropia magnética uniaxial, o tempo de relaxação superparamagnética, para $KV \ll kT$, é dado por [Mørup, 1982]:

$$\tau \cong \frac{M\pi^{1/2}}{k\gamma_0} \left(\frac{KV}{kT}\right)^{-1/2} \exp\left\{\frac{KV}{kT}\right\}, \quad (\text{III.13})$$

onde M é a magnetização e γ_0 é o raio giromagnético.

A expressão acima mostra como o efeito de superparamagnetismo representado em τ , depende da temperatura, isto é, depende da relação KV/kT . Dessa forma, para um volume de partícula V existe uma temperatura T , onde $\tau < \tau_L$ na espectroscopia Mössbauer para o ^{57}Fe .

Capítulo IV

EXPERIÊNCIAS, RESULTADOS E DISCUSSÃO

As pesquisas no sistema ferro-carbono são extremamente relevantes porque, como já foi mencionado, abrangem uma área extensa de importância tanto tecnológica quanto de pesquisa básica. Na região de baixa concentração de carbono se encontra toda uma gama de questões pertinentes aos aços, enquanto na região de altas concentrações de carbono se situa o processo de síntese do diamante, tendo o ferro como catalizador.

Os carbonetos de ferro estão presentes tanto no revenimento da martensita, quanto no processo de síntese do diamante. Embora os processos que englobam a formação dos aços sejam exaustivamente estudados, a cinética associada aos carbonetos de ferro não está definitivamente estabelecida. Por outro lado, existem questões em aberto importantes sobre a participação dos carbonetos na síntese do diamante, bem como o mecanismo físico do próprio processo.

A solubilidade extremamente baixa do carbono em ferro metálico e suas conseqüências na formação de precipitados nesse sistema são bem conhecidos. Entretanto, existem poucos estudos sobre a solubilidade do ferro em grafite, particularmente importantes para que se entenda o mecanismo de síntese catalítico do diamante. Este tipo de informação é especialmente importante para o entendimento de outras situações físicas como aquelas encontradas no estudo de sistemas constituídos por carbono implantado em ferro [Longworth, 1981] e ferro implantado em grafite [Lusnikov, 1988], sistemas em que o ferro é depositado em grafite por evaporação [Sawicka, 1982a,b] e também em sistemas onde o ferro depositado

em carbono é catalizador de reações de hidrogenação de CO e hidrodessulfurização [Jung, 1982; Niemantsverdriet, 1985]. Além disso, existem estudos que propõem a realização da síntese do diamante a partir de supostos intercalados de ferro no grafite [Vol'pin, 1975; Kalashnikov, 1982]. Esses intercalados seriam elaborados por métodos químicos usuais de intercalação, com o FeCl_3 , que seria posteriormente reduzido. Nesse caso pode ser questionada a possibilidade de retenção do ferro puro dentro da rede de grafite.

Conforme foi ressaltado no capítulo I, o presente trabalho tem por objetivo estudar o efeito da temperatura e da pressão no sistema Fe-C em situações ainda não estudadas. Especificamente estuda-se dois casos: a evolução dos carbonetos de ferro no sistema obtido por implantação iônica de carbono em ferro submetido a tratamentos térmicos a vácuo e em alta pressão e o sistema ferro-carbono em amostras de grafite com quantidades mínimas de ferro, dispersas por diferentes formas, visando aprofundar questões relativas à solubilidade do ferro em grafite. Neste último caso, desejou-se também investigar o efeito da reatividade química do meio transmissor de pressão sobre o grafite, quanto à liberação de água nas condições de síntese do diamante.

A técnica experimental utilizada para analisar as amostras é espectroscopia Mössbauer, por transmissão e também na modalidade CEMS.

Na seção IV.1 são estudadas as amostras de ferro metálico implantadas com carbono. Essas amostras foram submetidas a dois tipos de tratamentos: tratamentos térmicos a vácuo e tratamentos térmicos sob pressão. A análise dos efeitos obtidos pela implantação e pelos processamentos é feita com CEMS.

Na seção IV.2 são estudadas as amostras de grafite com pequenas quantidades de ferro enriquecido, processadas em alta pressão e alta temperatura na região de síntese do diamante. A análise destas amostras é realizada com espectroscopia Mössbauer por transmissão¹.

¹No presente trabalho todos os valores para os deslocamentos isoméricos são dados em relação ao α -Fe.

IV.1 Amostras de Ferro implantado com Carbono

Conforme já foi ressaltado, os carbonetos de ferro formados a partir da têmpera da martensita são fundamentais para a obtenção das propriedades dos aços. Nesse contexto, em geral é bem aceito que o aparecimento dos carbonetos se dá durante o processo de revenimento, na seqüência ϵ -Fe₂C, χ -Fe₅C₂ e θ -Fe₃C, embora existam controvérsias quanto à exata caracterização dessas fases [Ino, 1968; Le Caer 1971; Hirotsu, 1972; Genin, 1973; Willianson, 1979].

A pressão aparece, nesse sistema, sob forma de *stress* interno, já que a fase martensítica é constituída por uma microestrutura altamente tensionada, onde a formação do carboneto de transição ϵ é a forma inicial de eliminação dessas tensões. Por outro lado, novas formas de *stress* são criadas a partir da transformação $\epsilon \rightarrow \chi \rightarrow \theta$, em que existe um progressivo decréscimo no volume molar.

Além da martensita, um outro modo de obter uma situação de “supersaturação” no sistema ferro-carbono é através da implantação iônica, quando a solubilidade do carbono em ferro pode ser excedida e a precipitação dos carbonetos pode ser estimulada por defeitos induzidos pela radiação. A esses efeitos se adicionam tensões internas desenvolvidas nas amostras implantadas [Hartley, 1975].

O sistema Fe-C obtido por implantação iônica de carbono em ferro tem sido estudado por diferentes técnicas, tais como microscopia eletrônica de transmissão, difração de elétrons e CEMS. Em um desses trabalhos, Longworth e Atkinsons [Longworth, 1981], após a implantação de uma alta dose de carbono, analisaram esse sistema e sua evolução com tratamentos térmicos, através de CEMS. Ao contrário dos resultados obtidos na martensita recém formada, não foi detectada a presença do carboneto ϵ . Por outro lado esse composto foi observado em medidas de TEM em amostras implantadas [Treutler, 1981; Drako, 1982]. A não observação do carboneto ϵ por Longworth e Atkinsons foi atribuída ao fato de que a temperatura da amostra durante a implantação não foi devidamente controlada [Longworth, 1981; De Oliveira, 1989].

No presente trabalho, visando a realização de um estudo sistemático da evolução térmica

dos carbonetos de ferro formados a partir da implantação iônica de alta dose de carbono em ferro, teve-se o cuidado de realizar um bom controle da temperatura da amostra durante a implantação. Além disto estudou-se a influência da pressão externa aplicada na evolução térmica do sistema assim formado. As amostras obtidas foram analisadas por CEMS, que além de ser em geral uma técnica adequada para a observação de efeitos em amostras implantadas, nas condições estudadas, permite uma boa discriminação dos carbonetos de ferro.

Para o presente estudo, uma dose de $3,8 \times 10^{17}$ íons/cm² de carbono com energia de 60 keV, foi implantada em uma lâmina de ferro metálico com cerca de 30 μ de espessura, numa condição semelhante àquela estudada por Longworth e Atkinsons. A temperatura da amostra durante a implantação, contudo, foi cuidadosamente mantida em um valor próximo ao da temperatura ambiente, através do controle da corrente de implantação (estabelecida ao redor de 1 μ A/cm²) e pelo uso de um fluxo de ar comprimido sob o substrato da amostra.

A distribuição dos íons implantados, neste caso, é caracterizada por um alcance projetado $R_p = 800 \text{ \AA}$ e $\Delta R_p = 414 \text{ \AA}$, calculados para o par carbono-ferro pelo programa TRIM [Ziegler, 1985]. Considerando-se o fator de *sputtering*, S, calculado pelo TRIM, como 0,12, para estas condições de implantação, a concentração atômica de carbono no pico da distribuição ($N_p = (0,4 \times N_S) / \Delta R_p$) é estimada como sendo cerca de 38 % at..

A lâmina de ferro implantada foi dividida e cortada em várias partes designadas por A, B, C, D, E, F e G.

Logo após a implantação na amostra, foi feita a análise por efeito Mössbauer (CEMS) a temperatura ambiente na amostra A.

IV.1.1 Tratamentos Térmicos

As amostras B e C foram submetidas unicamente a tratamentos térmicos em vácuo ($< 10^{-6}$ torr²).

A amostra B foi submetida a tratamentos térmicos sucessivos com duração de 4 horas

²1 torr = 1 mm de Hg = 133,3 Pa

cada, na seguinte seqüência: 180 °C, 230 °C, 280 °C, 350 °C, 400 °C e 450 °C. Os códigos das amostras estão relatados na tabela IV.1, assim como um esquema dos processamentos. Por exemplo, BT3 corresponde à amostra B tratada termicamente em três temperaturas, sucessivamente, 180 °C, após 230 °C e então 280 °C.

AMOSTRA	P (kbar)	T (°C)
A	-	-
BT1	-	180
BT2	-	230
BT3	-	280
BT4	-	350
BT5	-	400
BT6	-	450
CT	-	230
DTP	30	AMB
ETP	30	180
FTP	30	230
GTP	30	350

Tabela IV.1: Resumo dos processamentos a que foram submetidas as amostras obtidas por implantação. Todas as amostras foram medidas à temperatura ambiente. A amostra A foi medida com CEMS, logo após a implantação.

Na amostra C (código CT, na tabela IV.1), foi feito um único tratamento térmico a temperatura de 230 °C, como uma forma de se verificar se os efeitos detectados em BT2 (180 °C + 230 °C) seriam diferentes, caso o tratamento térmico fosse realizado diretamente a temperatura de 230 °C.

IV.1.2 Tratamentos Térmicos em Alta Pressão

As amostras restantes (D, E, F e G), uma para cada processamento, foram submetidas a diferentes temperaturas (temperatura ambiente, 180 °C, 230 °C e 350 °C, durante quatro

horas), sempre a uma pressão de 30 kbar, obtidas em uma câmara tipo pistão-cilindro com aquecimento interno, descrita na seção III.2 e mostrada nas figuras III.3 e III.5 .

IV.1.3 Resultados e Discussão

Em todas as amostras foram feitas medidas de CEMS a temperatura ambiente, tendo sido usada como fonte, ^{57}Co em matriz de Rh.

Os espectros Mössbauer para as amostras submetidas apenas a tratamentos térmicos em vácuo são apresentados na figura IV.1 sem ajustes e na figura IV.2 com os ajustes. Os espectros para as amostras submetidas a tratamentos térmicos em alta pressão sem e com os ajustes são apresentados nas figuras IV.3 e IV.4, respectivamente.

A figura IV.5 apresenta dois espectros típicos dessa série, representando a amostra A e a amostra B, onde aparecem os diferentes campos hiperfinos ajustados para os carbonetos de ferro.

Carboneto	H (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	IS (mm/s)
$\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$	236 ± 2	$0 \pm 0,002$	$0,14 \pm 0,002$
	164 ± 2	$0 \pm 0,002$	$0,18 \pm 0,002$
$\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$	215 ± 3	$0,07 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,03$
	182 ± 3	$0,06 \pm 0,03$	$0,07 \pm 0,03$
	115 ± 5	$0,04 \pm 0,04$	$0,15 \pm 0,03$
$\theta\text{-Fe}_3\text{C}$	207 ± 4	$0 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,02$

Tabela IV.2: Parâmetros hiperfinos para os carbonetos de ferro obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer. Os deslocamentos isoméricos são dados em relação ao $\alpha\text{-Fe}$. Os erros são os erros matemáticos dados pelo programa de ajuste.

Devido ao número elevado de componentes no espectro Mössbauer e ao fato de que não é boa a resolução em alguns deles, o ajuste dos espectros foi realizado mantendo-se o maior número possível de vínculos. Primeiramente foram analisados os espectros de melhor resolução e estatística, obtendo-se excelente ajuste supondo a existência de ferro

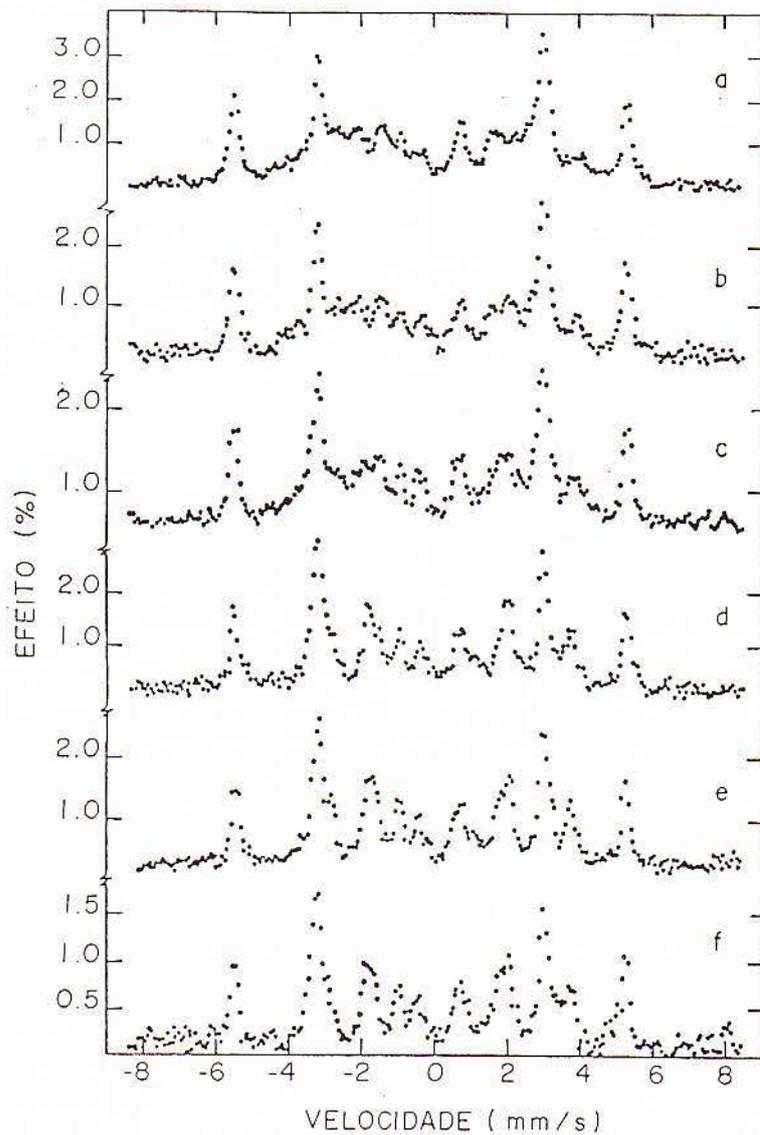


Figura IV.1: Espectros da amostra de ferro metálico implantada com carbono: a) A (logo após a implantação); b) BT1 ($T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$); c) BT2 ($T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$); d) BT3 ($T = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$); e) BT4 ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$); f) BT5 ($T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$).

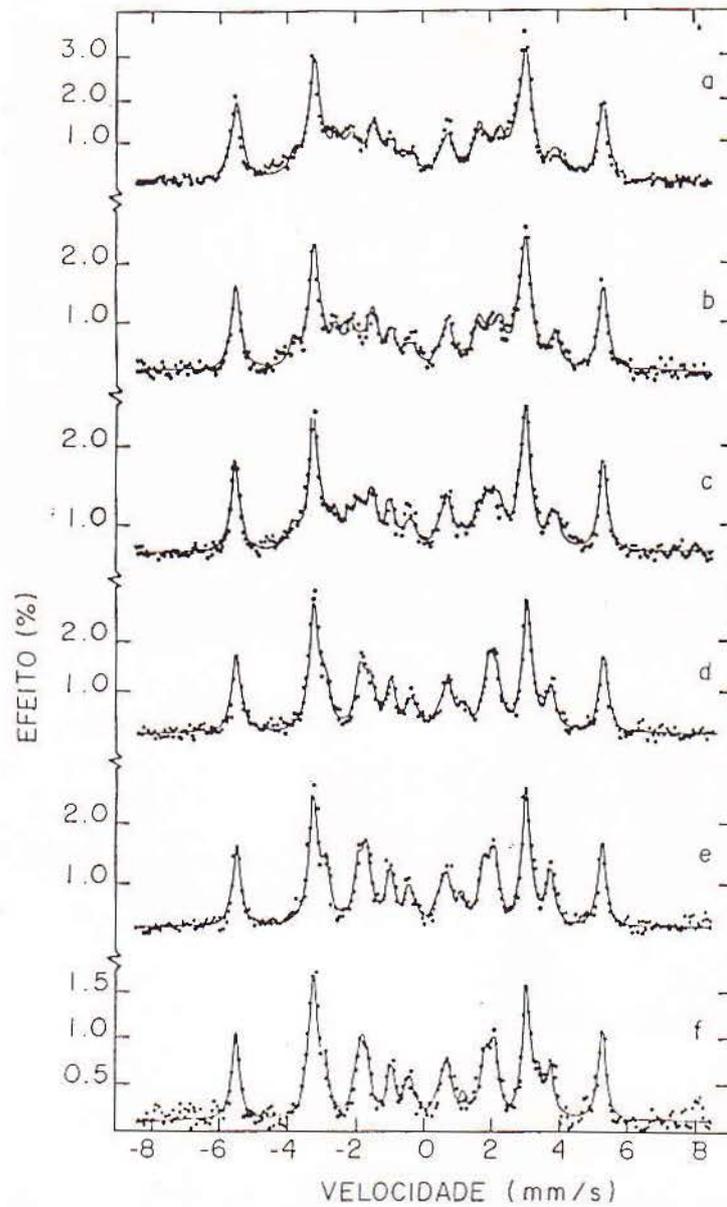


Figura IV.2: Espectros com ajustes das amostras de ferro metálico implantadas com carbono: a) A (logo após a implantação) ; b) BT1 ($T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$); c) BT2 ($T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$); d) BT3 ($T = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$); e) BT4 ($T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$); f) BT5 ($T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$).

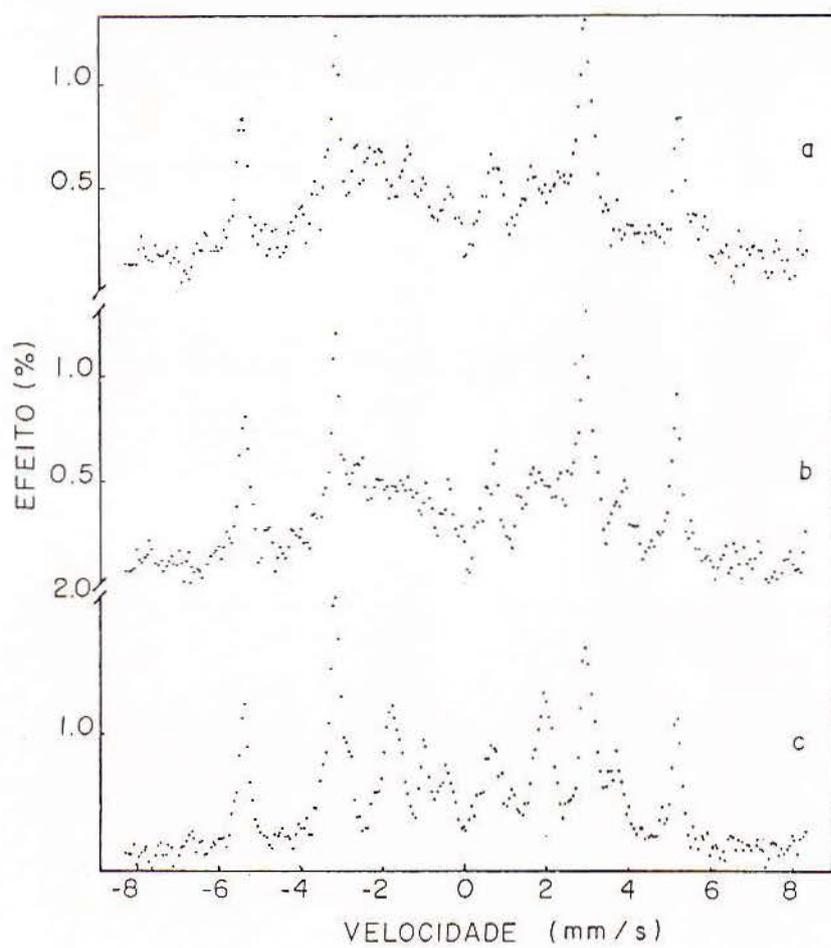


Figura IV.3: Espectros das amostras implantadas com carbono submetidas à pressão de 30 kbar: a) DTP ($T = \text{ambiente}$); b) ETP ($T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$); c) FTP ($T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$).

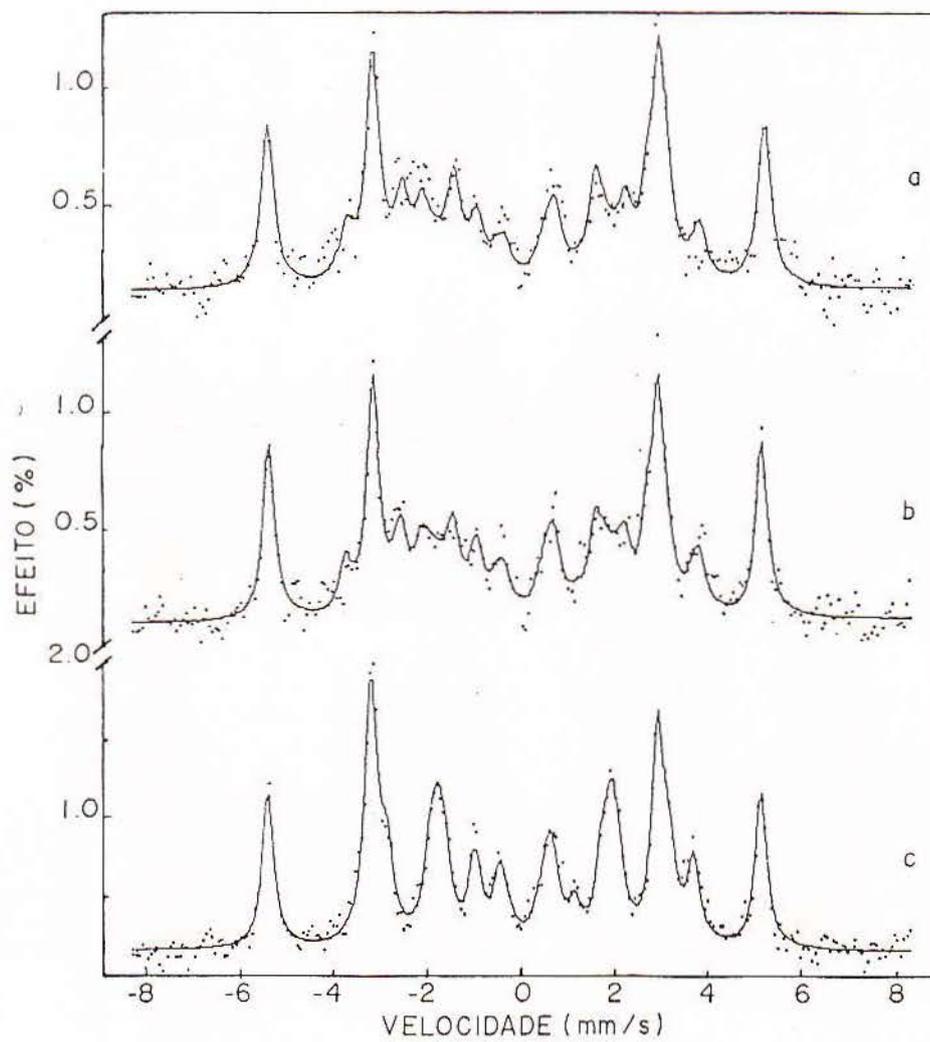


Figura IV.4: Espectros com ajustes das amostras implantadas submetidas à pressão de 30 kbar: a) DTP ($T = \text{ambiente}$); b) ETP ($T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$); c) FTP ($T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$).

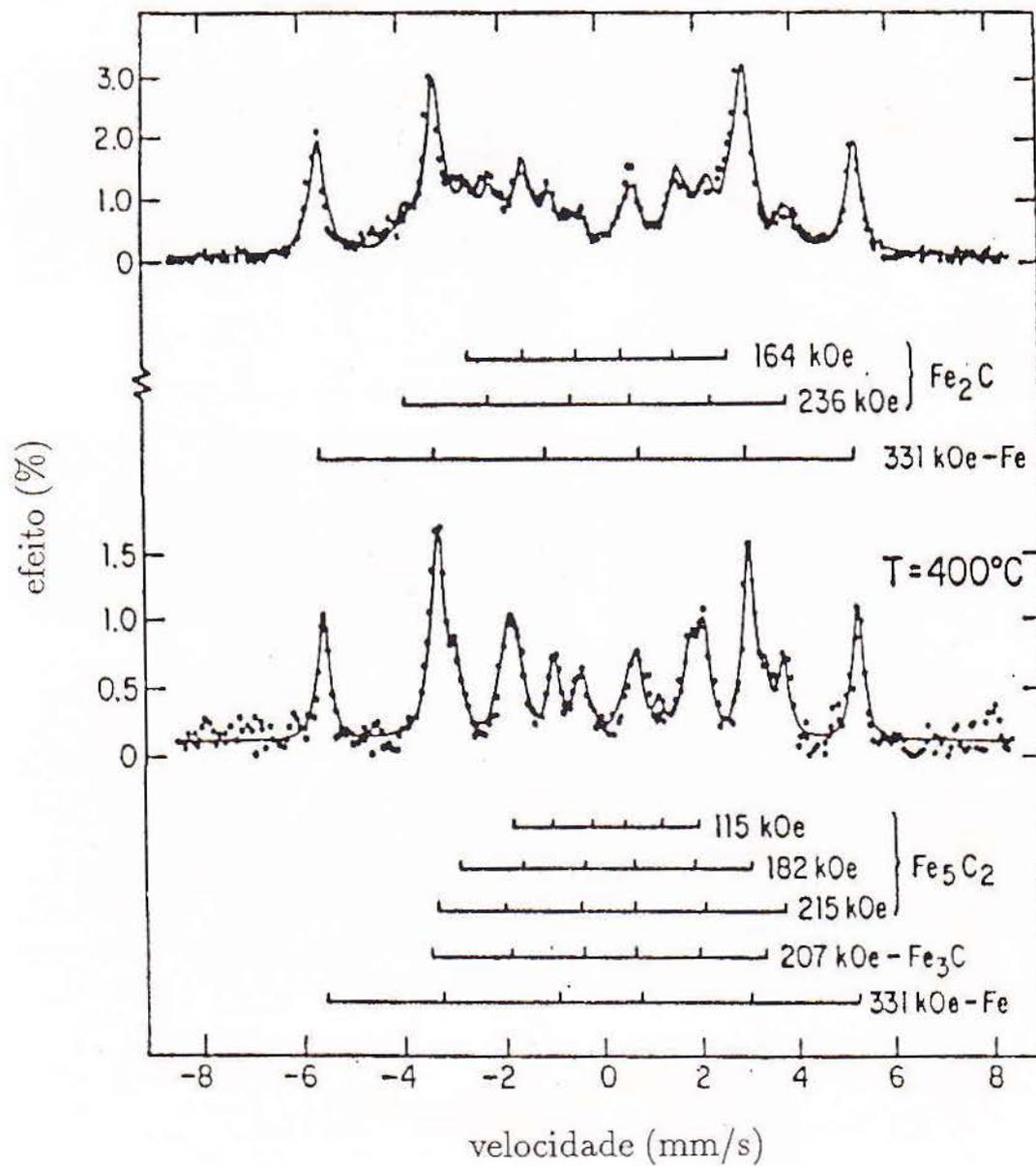


Figura IV.5: Espectros das medidas A e BT5, indicando os valores dos campos hiperfinos ajustados. Medidas à temperatura ambiente.

e dos carbonetos de ferro ϵ , χ e θ ; os parâmetros obtidos nestes ajustes estão em bom acordo com valores relacionados na literatura e mostrados na tabela A.2, do apêndice A. Observe-se que nas medidas dos tratamentos iniciais, foi possível ajustar-se com boa precisão apenas dois sítios para o carboneto ϵ . Foi, então, fixado um mesmo conjunto de parâmetros hiperfinos para todos os espectros e mantido constante em todos os ajustes. Permitiu-se a variação apenas das áreas das diferentes contribuições, relativas aos diversos componentes em cada espectro, sendo que as proporções relativas dos três sítios magnéticos do carboneto- χ foram mantidas na proporção 2:2:1 conforme é relatado na literatura (por exemplo em [Bernas, 1967; Genin, 1973]). As larguras de linha foram mantidas constantes para todos os componentes em cada espectro. Esse tipo de procedimento resultou num bom ajuste para os espectros melhor definidos e um ajuste razoável para os de menor resolução, com χ^2 reduzido³ ao redor de um. Os parâmetros hiperfinos obtidos estão apresentados na tabela IV.2. Os erros apresentados são os erros matemáticos dos ajustes, dados pelo programa computacional. As contribuições de cada componente ao espectro são apresentadas na tabela IV.3, no caso das amostras tratadas apenas com temperatura, e para aquelas amostras processadas em temperatura e pressão na tabela IV.4. Ainda nas tabelas IV.3 e IV.4 estão representados os valores das concentrações médias de carbono na matriz de ferro, na região sensível à técnica de CEMS (cerca de 2000 Å) para cada análise, conforme será discutido mais adiante.

A amostra medida logo após a implantação (Λ), tem como principal componente, além do ferro, o carboneto ϵ com uma contribuição de 37 %, vindo logo a seguir uma contribuição de 12 % do carboneto χ . A presença do carboneto ϵ se deve ao fato da temperatura da amostra ter sido controlada para que permanecesse próxima a ambiente, durante a implantação. Dessa forma, esse carboneto, metaestável, pode ser mantido nessas condições, não tendo sido dissolvido. Como já mencionado, em condições semelhantes de implantação de carbono em ferro, sem o controle da temperatura do alvo, não foi possível sua observação [Longworth, 1981]. É de se notar, também, que os resultados Mössbauer

³ $\chi_{red}^2 = \frac{\chi^2}{N_{pontos} - N_{par.v.}}$, onde N_{pontos} é o número de pontos e $N_{par.v.}$ é o número de parâmetros variados.

Amostras							
	A	BT1	BT2	BT3	BT4	BT5	BT6
Fe	51	49	46	41	38	37	63
ϵ -Fe ₂ C	37	34	26	–	–	–	–
χ -Fe ₅ C ₂	12	17	28	59	62	48	–
θ -Fe ₃ C	–	–	–	–	–	15	37
x_c (%)	23,3	23,8	24,2	23,6	24,8	24,2	12,3
Γ (mm/s)	0,37	0,32	0,30	0,30	0,28	0,25	0,25

Tabela IV.3: Contribuição percentual de área (A_i) dos componentes nas medidas Mössbauer após os tratamentos térmicos. Erros matemáticos típicos calculados nessas contribuições são da ordem de 1% e nas larguras de linha Γ da ordem de $\pm 0,01$ mm/s. x_c é a concentração de carbono na matriz de ferro.

permitem que se possa diferenciar os carbonetos χ e θ , cujas estruturas, por serem muito semelhantes, impedem uma boa discriminação em medidas de raio-X e difração de elétrons [Jack, 1966].

Na medida da amostra tratada a 180 °C (BT1), não se observa nenhuma variação significativa em relação à medida da amostra A. Na série de medidas A, BT1 e BT2 observa-se uma redução gradativa na parcela de contribuição do carboneto ϵ , que desaparece completamente após o tratamento térmico a 280 °C (BT3). Por outro lado, o percentual de carboneto χ aumenta, chegando a contribuir predominantemente ao espectro com 62 % após o tratamento térmico a 350 °C (BT4).

Após a amostra ser submetida ao tratamento na temperatura de 400 °C (BT5), aparece uma contribuição devida à cementita de cerca de 15 %, enquanto diminui o teor de carboneto χ na mesma proporção.

O resultado do tratamento térmico a 450 °C (BT6) mostra que a contribuição do carboneto χ desapareceu completamente nessa temperatura, restando no espectro Mössbauer, apenas as contribuições da cementita (37 %) e do ferro, que neste caso cresce para 63 % (tabela IV.3). Os resultados Mössbauer para os processamentos BT5 e BT6, relaciona-

P = 3 GPa	Amostras			
	DTP	ETP	FTP	GTP
Fe	51	48	37	48
ϵ -Fe ₂ C	37	32	–	–
χ -Fe ₅ C ₂	8	15	48	34
θ -Fe ₃ C	3	5	15	19
x_c	23,2	23,6	24,2	19,9
Γ (mm/s)	0,35	0,31	0,31	0,25

Tabela IV.4: Contribuição percentual de área (A_i) dos componentes nos espectros Mössbauer para as amostras implantadas após cada tratamento térmico em 3 GPa. Erros matemáticos típicos calculados nessas contribuições são da ordem de 1%. Erros nas larguras de linha Γ da ordem de $\pm 0,01$ mm/s.

dos, respectivamente, aos tratamentos térmicos a 400 e 450 °C na amostra B, mostram claramente o desaparecimento do carboneto χ em benefício do carboneto θ . Isso pode ser visualizado principalmente pelo estreitamento das terceiras linhas em BT5, em relação a BT6 (ver figura IV.6).

Como o processo de implantação iônica do carbono em ferro é extremamente difícil, torna-se em consequência muito dispendioso. Por isto optou-se por realizar toda a sequência de tratamentos térmicos em uma mesma amostra. Em uma amostra à parte realizou-se, entretanto, um tratamento térmico diretamente em uma temperatura intermediária, qual seja, 230 °C, visando identificar eventuais diferenças. Observou-se praticamente os mesmos resultados nos processamentos BT2, amostra tratada a 180 °C e depois 230 °C, e CT, a amostra tratada diretamente a 230 °C. Este resultado é esperado tendo em vista a grande dependência dos processos difusivos com a temperatura no sistema ferro-carbono.

Nos diferentes tratamentos térmicos, pode-se verificar a mesma seqüência de formação para os carbonetos de ferro que é observada no revenimento da martensita de ferro-carbono [Ino, 1968] (ver também apêndice A); entretanto, além dos sítios característicos dos carbonetos, apenas o campo hiperfino do ferro puro pode ser ajustado, indicando que a quantidade

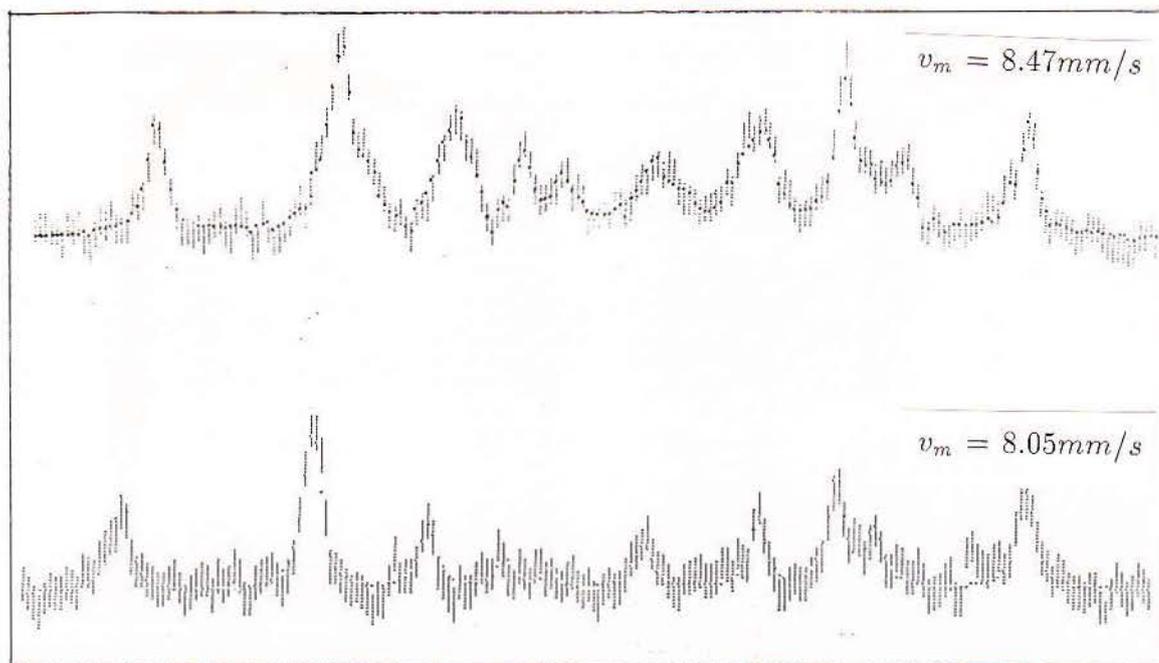


Figura IV.6: Espectros das medidas: a) BT5 (400 °C) e b) BT6 (450 °C).

de carbono em solução é muito baixa, possivelmente dentro do limite de solubilidade. O diagrama de fase Fe-C pode ser visto na figura II.1, no capítulo II. A largura de linha média de 0,37 mm/s, contudo, pode ser atribuída aos danos na estrutura provocados pelo processo de implantação. Desse modo não são observados os sítios característicos da martensita no espectro Mössbauer, os quais são representados fundamentalmente por três campos hiperfinos correspondentes aos átomos de ferro com carbonos como primeiros, segundos e terceiros vizinhos. Os parâmetros Mössbauer para a martensita podem ser vistos na tabela A.3, no apêndice A. Estes sítios seriam esperados para esta alta concentração de carbono, conforme ocorre na martensita, que pode ser considerada uma solução supersaturada de carbono em ferro. No presente caso, entretanto, o processo de implantação provoca um significativo aumento da difusão devido à irradiação e portanto uma situação mais próxima do equilíbrio termodinâmico é viabilizada. Como consequência há a precipitação de carbonetos com alto

teor de carbono, ao invés do carbono ficar em solução no ferro constituindo a solução supersaturada que é a martensita. Isso facilita muito a discriminação e estudo dos carbonetos de ferro, pois seus espectros aparecem sobrepostos apenas ao do ferro, que é relativamente simples. Nas técnicas de extração convencionais, onde os diferentes carbonetos são separados quimicamente, pode ocorrer uma interferência no sistema inicial Fe-C.

É possível fazer-se uma estimativa da concentração média de carbonos numa profundidade de amostra de cerca de 2000 Å, região em que a técnica de CEMS é sensível no ferro. Considerando para todos os compostos de ferro presentes nos espectros o mesmo fator f (fator de Debye-Waller), a concentração de carbono na matriz de ferro, x_c , é dada por:

$$x_c = \sum_i A_i n_i, \quad (IV.1)$$

onde A_i é a fração de área com que contribui o i ésimo componente no espectro Mössbauer e n_i é o número de átomos de carbono por ferro nesse componente, isto é: 0,5 no Fe_2C , 0,4 no Fe_5C_2 e 0,33 no Fe_3C . A figura IV.7 mostra a evolução de x_c do sistema Fe-C estudado, comparando os resultados dos tratamentos térmicos em vácuo com os tratamentos térmicos a pressão de 30 kbar.

Observa-se na tabela IV.3 que x_c é da ordem de 0,24, ou seja, praticamente não varia, exceto para as amostras BT6 e GTP. É interessante comparar estes valores, com aqueles esperados no processo de implantação. Negligenciando-se o efeito de *sputtering*⁴ e sabendo que a concentração atômica do ferro metálico é $n_{Fe}/vol = 8,5 \times 10^{22}$ at./cm³, tem-se para uma região de 2000 Å, $n_C/n_{Fe} = 0,22$. Esta boa concordância existente para os tratamentos feitos em temperatura até 400 °C indica que até essa temperatura não ocorreu difusão de carbonos para fora da região detectável pelo CEMS (ver tabela IV.3). Praticamente todo o carbono implantado foi para os carbonetos de ferro, e esses carbonetos se transformaram sucessivamente como no revenimento da martensita, isto é, $\epsilon \rightarrow \chi \rightarrow \theta$. Além disso, é interessante notar que de 400 °C (BT5) a 450 °C (BT6) o conteúdo de carbono, x_c , é reduzido de seu valor médio de 0,24 para 0,12 indicando o início da difusão dos átomos

⁴S = 0,12, para a dose implantada.

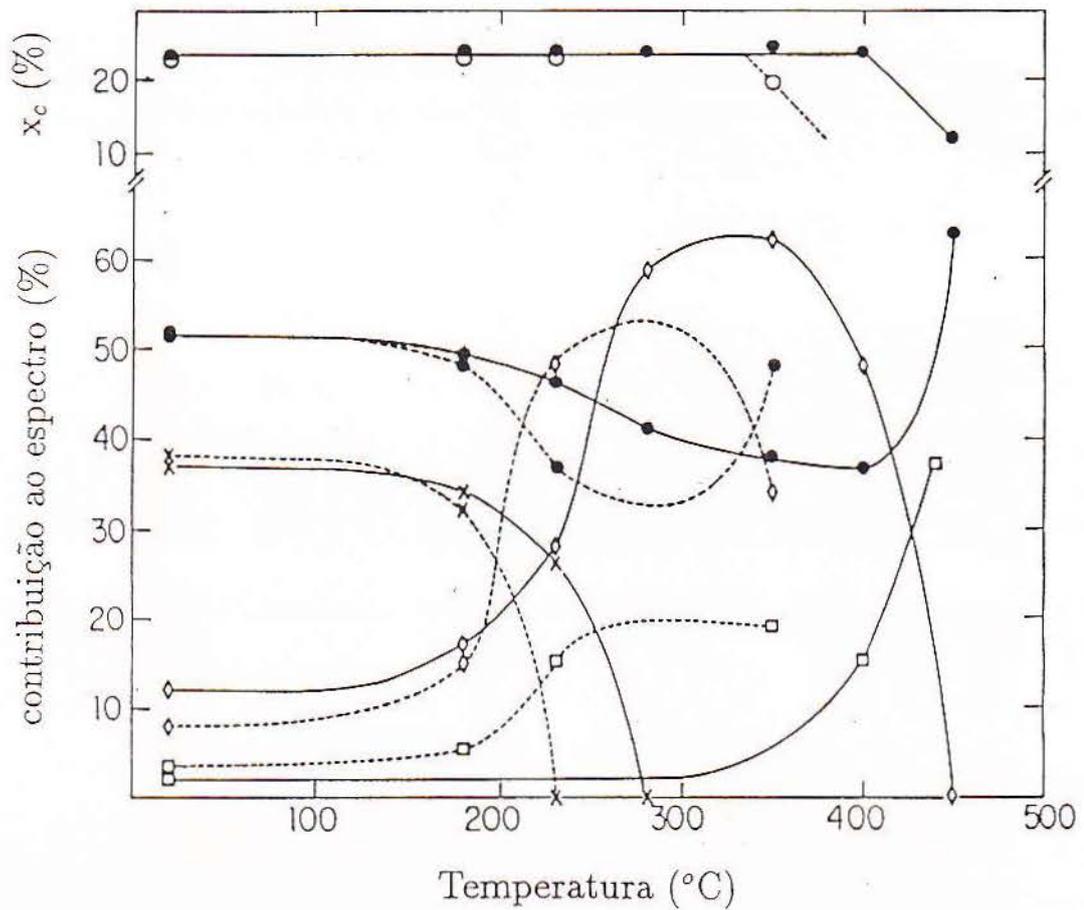


Figura IV.7: Evolução do sistema Fe-C (ferro metálico implantado com carbono) por tratamento térmico a vácuo e em 30 kbar. As linhas unindo os pontos destinam-se a uma melhor visualização do andamento; linha pontilhada para os processamentos com pressão e contínua para os processamentos a vácuo: ● - ferro, x - carboneto ϵ , ◇ - carboneto χ , □ - carboneto θ . No alto da figura é mostrado o comportamento de x_c (%) com a temperatura: ● - em vácuo, ○ - em pressão.

de carbono para fora da região do CEMS, mostrando ou dissolução ou que os grãos de cementita estão crescendo para além da região sensível ao CEMS.

Nas experiências sob pressão aparecem os mesmos carbonetos que nos tratamentos térmicos a vácuo, entretanto, sob pressão há importantes diferenças. Na figura IV.7, pode ser vista a evolução do sistema Fe-C, em que se supõe, mesmo que se tenha um número menor de pontos para os processamentos em pressão, o mesmo tipo de comportamento. Comparando-se a tendência geral das linhas que unem os pontos, verifica-se que as linhas pontilhadas, correspondentes a processamentos sob pressão, se apresentam deslocadas para regiões de menor temperatura, em comparação com as curvas contínuas, correspondentes aos tratamentos térmicos a vácuo. Ou seja, verifica-se que as transformações ocorrem a temperaturas mais baixas sob pressão do que sem pressão. Por exemplo, o carboneto ϵ , na experiência com pressão desaparece em uma temperatura cerca de 50 °C mais baixa do que aquela observada no processo sem pressão. Verifica-se além disso que, essa diferença é mais pronunciada também para o início da diminuição em x_c (tabela IV.3 e IV.4, figura IV.7). Esse efeito é ainda mais notável para o surgimento da cementita. Sob pressão, a cementita surge em um intervalo de temperatura que é cerca de 170 °C abaixo da temperatura em que é observada inicialmente na experiência sem pressão. Além disso, nos tratamentos sem pressão, o aparecimento da cementita é acompanhado por um decréscimo na contribuição devida ao carboneto χ , enquanto que na amostra tratada sob pressão, a formação da cementita começa antes, simultaneamente ao desaparecimento do carboneto ϵ , mas coexistindo com o carboneto χ em um largo intervalo de temperatura.

A seqüência de formação dos carbonetos de ferro nas amostras tratadas termicamente em vácuo pode ser esquematizada como:



enquanto que nas amostras tratadas termicamente a pressão de 30 kbar, a seqüência de formação é:



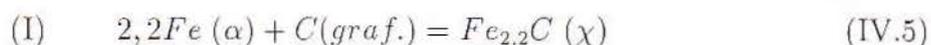
Apenas a aplicação de pressão hidrostática de 30 kbar à temperatura ambiente não é suficiente para produzir a transformação do carboneto ϵ , conforme se constata observando as medidas A e DTP nas tabelas IV.3 e IV.4. Ainda assim, como os carbonetos χ e θ têm estruturas semelhantes, refletidas no espectro Mössbauer, é razoável que se possa ajustar já nessa amostra uma pequena contribuição devida à cementita. As diferenças são realmente notáveis se compararmos as medidas nas amostras tratadas à temperatura de 230 °C sem pressão aplicada e com pressão aplicada, BT2 e FTP.

Esses efeitos podem ser interpretados em termos da modificação do equilíbrio termodinâmico entre as fases causados pela alta pressão, ou então como um resultado de modificações na cinética das transformações de fase, induzidas pela pressão. Isso é razoável porque, já a formação do carboneto ϵ é observada como resultante de processos cinéticos.

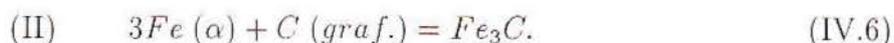
Do ponto de vista termodinâmico as modificações causadas pela pressão seriam atribuídas a variações na energia livre das fases envolvidas. Pode-se fazer um cálculo aproximado, com dados termodinâmicos obtidos por Chipman [Chipman, 1972], para determinar qual seria a variação de temperatura, correspondente a uma pressão aplicada de 30 kbar, considerando-se o equilíbrio χ - θ , usando-se a equação de Clausius-Clapeyron,

$$\Delta P / \Delta T = \Delta S / \Delta V \quad , \quad (IV.4)$$

e as reações de equilíbrio para a formação do carboneto χ^5 e θ [Chipman, 1972]:



e



Pode-se calcular a variação do volume molar na reação de transformação $\chi \rightarrow \theta$:



⁵Fe₅C₂ é a fórmula química aceita, baseada em analogias estruturais com o Mn₅C₂ [Sénateur, 1962], mas os cálculos termodinâmicos de Chipman são realizados para a estequiometria Fe_{2,2}C [Chipman, 1972].

obtendo-se $\Delta V = -0,13 \text{ cm}^3$, onde o volume molar do ferro é $7,1 \text{ cm}^3$, o volume molar para o Fe_5C_2 (para a estequiometria $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$, em IV.7) é igual a $17,68 \text{ cm}^3$ e o volume molar do Fe_3C é $23,3 \text{ cm}^3$. Ademais, pode-se calcular também ΔV para o carboneto χ na forma estequiométrica Fe_5C_2 e Fe_3C , o que resulta $\Delta V = -0,19 \text{ cm}^3$.

Conforme dados tabelados [Chipman, 1972], referente às propriedades termodinâmicas da cementita e do carboneto χ em 600 K ($327 \text{ }^\circ\text{C}$), $\Delta S_{II} = 7,1 \text{ cal/mol.K}$, para a reação (II) (equação IV.6), e $\Delta S_I = 2,5 \text{ cal/mol.K}$, para a reação I (equação IV.5). Usando, então a equação IV.4, obtém-se:

$$(\Delta S/\Delta V)_{\text{Fe}_{2,2}\text{C} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}} = [(7,1 - 2,5) \text{ cal/mol.K}] / (-0,13 \text{ cm}^3/\text{mol}) = -1,48 \text{ kbar/K},$$

então,

$$(\Delta P/\Delta T)_{\text{Fe}_{2,2}\text{C} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}} = -1,5 \text{ kbar/K}, \text{ (para a estequiometria } \text{Fe}_{2,2}\text{C) e}$$

$$(\Delta P/\Delta T)_{\text{Fe}_{2,2}\text{C} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}} = -1,0 \text{ kbar/K}, \text{ se } \Delta V = -0,19 \text{ cm}^3, \text{ para a estequiometria } \text{Fe}_5\text{C}_2.$$

Considerando-se esses resultados para $\Delta P/\Delta T$, uma pressão de 30 kbar corresponderia a um decréscimo de cerca de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ou $30 \text{ }^\circ\text{C}$ na temperatura em que os dois carbonetos, χ e θ coexistem. Esse valor para ΔT , entretanto, não é suficiente para explicar o decréscimo de $\sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ observado, conforme se pode verificar na figura IV.7, tabela IV.3 e tabela IV.4.

Não obstante se verificar que a transformação $\chi \rightarrow \theta$ é favorecida pela pressão devido aos aspectos energéticos, os aspectos cinéticos devem ser levados também em conta, pois o valor obtido acima para ΔT é bem menor do que o observado. Além disso, de acordo com uma análise termodinâmica realizada por Chipman, a energia livre do carboneto ϵ é muito mais elevada do que a energia livre dos carbonetos χ e θ [Chipman, 1972]. Então, a formação do ϵ e sua transformação em χ e θ é, conforme já foi ressaltado, governada pela cinética. É interessante, portanto, analisar o que seria esperado do efeito da pressão também nos processos cinéticos.

Do ponto de vista da cinética, o caminho mais simples seria tentar explicar o decréscimo observado na temperatura das transformações com um possível aumento no coeficiente de difusão do carbono em ferro; entretanto, esse não é o caso, pois o volume de ativação para difusão, $\Delta V_{dif} = (\partial \Delta G_{dif} / \partial P_{dif})_T$ neste sistema é praticamente zero, sendo o valor medido,

para pressões da ordem de 7 kbar, $\Delta V_{dif} = 0,0 \pm 0,1 \text{ cm}^3$ [Bass, 1962; Bosman, 1960]. O efeito da pressão, no coeficiente de difusão, portanto, não é significativo.

Segundo um modelo elaborado por Zenner [Zenner, 1949], a dimensão S de um precipitado é dada por $S = \alpha(Dt)$, onde D é coeficiente de difusão do carbono no ferro, t é o tempo e α é um coeficiente que depende da concentração de carbono em solução. Dessa forma, verifica-se a existência de uma dependência entre a dimensão de precipitado e a solubilidade, no sistema Fe-C.

Então, uma outra explicação possível seria um aumento na solubilidade do carbono em ferro induzido pela pressão, que possibilitaria um maior transporte de carbono na matriz de ferro, tornando mais rápida a evolução dos processos. Para saber-se qualitativamente se isso irá ou não ocorrer, deve-se levar em conta o fato de que, com a pressão é favorecido o estado de menor volume do sistema. A questão é então saber se o volume do sistema constituído por uma certa quantidade de ferro com carbono diluído será menor do que o volume total de igual quantidade do sistema com carbono e ferro, porém sob a forma de algum carboneto e ferro puro. Pode-se visualizar esta tendência, numa forma bem simples, através de um diagrama baseado na regra da alavanca (volume molar médio por átomo⁶, em função da concentração para o sistema ferro carbono). Esse diagrama é mostrado na figura IV.8. Unindo inicialmente o ponto que marca o volume molar do ferro puro com o ponto referente ao volume molar/átomo do carboneto ϵ , observa-se no diagrama que os pontos que representam os volumes molares/átomo dos outros dois carbonetos, χ e θ , estão abaixo dessa linha, indicando sua maior estabilidade, com respeito à aplicação de pressão em comparação com o carboneto ϵ . Da mesma forma, considerando-se a linha que une os volumes molares por átomo do α -Fe ao do carboneto χ , observa-se que o carboneto θ estaria abaixo dessa linha, confirmando sua maior estabilidade, com a aplicação de pressão, em comparação aos outros dois carbonetos, ϵ e χ .

A seguir, deve-se investigar qual é o volume molar por átomo do sistema com carbono dissolvido em ferro α para se verificar na figura IV.8 se esta dissolução será facilitada ou

⁶Dado, no caso dos compostos, como o volume molar dividido pelo número de átomos no composto.

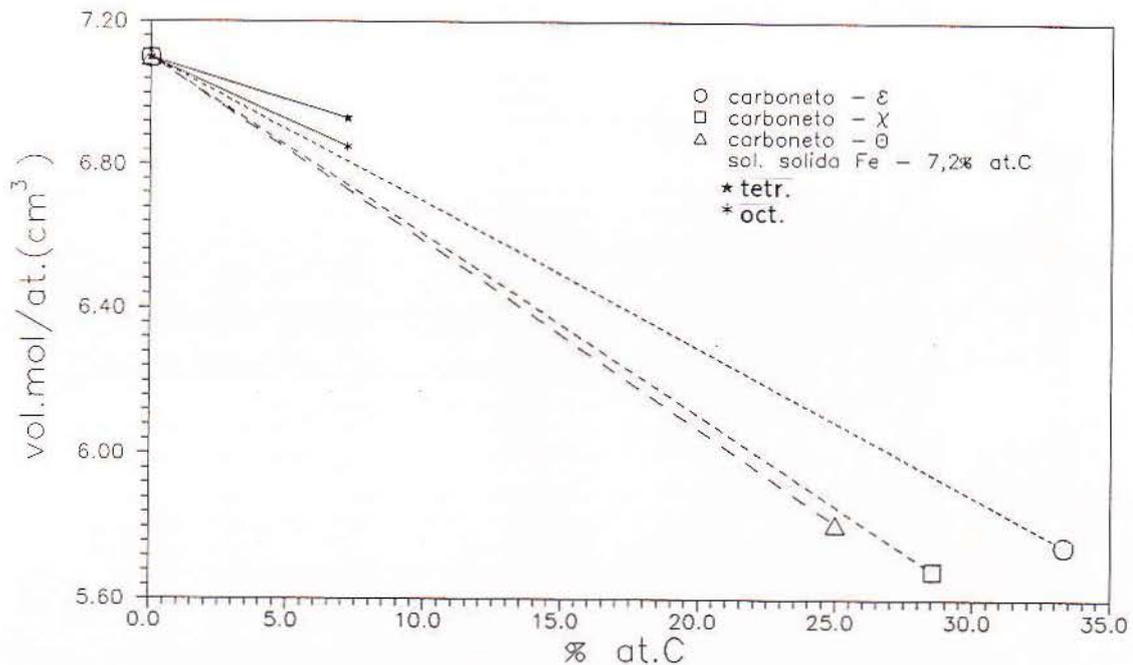


Figura IV.8: Volumes molares médios por átomo em função da concentração atômica de carbonos no composto; volume molar do Fe = $7,1 \text{ cm}^3$.

não pela pressão.

Não foram encontrados dados experimentais sobre a variação do volume molar do sistema Fe-C, quando são introduzidas concentrações muito reduzidas de carbono. Então, fez-se uma estimativa da variação do volume molar por átomo, considerando-se os dados disponíveis para uma solução supersaturada de ferro-carbono [Ino, 1982]. Na solução supersaturada de ferro carbono (martensita) existe a possibilidade de que os átomos de carbono ocupem sítios intersticiais octaedrais e tetraedrais (ver figura IV.9). Na martensita virgem a ocupação dos sítios octaedrais e tetraedrais é 1:1, enquanto que a medida que a martensita envelhece, a tendência é a ocupação dos sítios octaedrais, o que resulta numa estrutura mais tetragonal, de menor volume molar, para a martensita. No caso particular da solução Fe-0,072 C (1,52 % C em massa) envelhecida a temperatura ambiente, a ocupação dos sítios octaedrais e tetraedrais, obtida por análise Mössbauer, é respectivamente 74 % e 26

% [Ino, 1982]. Utilizando-se os parâmetros de rede da martensita virgem e envelhecida da figura IV.10, é possível calcular os volumes molares por átomo da estrutura martensítica, com a referida concentração de carbono, considerando a ocupação dos sítios tetraedrais e octaédrais para este caso particular⁷.

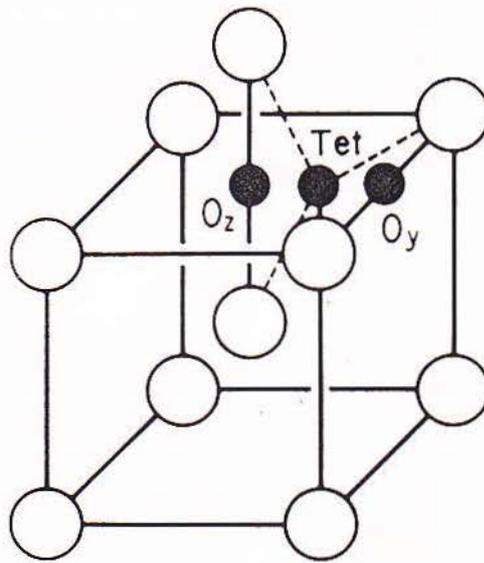


Figura IV.9: Sítios intersticiais octaédrais e tetraédrais na rede de ferro.

Como se pode verificar na figura IV.8, os volumes molares por átomo encontrados para a solução, considerando-se as duas posições possíveis para a ocupação dos sítios intersticiais, se situaram acima das linhas unindo os volumes molares de α -Fe e dos carbonetos de ferro. Esse resultado mostra que não será induzido um aumento na solubilidade do carbono no ferro com a pressão, já que o volume aumenta com a concentração de carbono na rede.

⁷ $V_{MV} = 0,5V_{tet} + 0,5V_{oct}$ e $V_{ME} = 0,261V_{tet} + 0,739V_{oct}$, sendo que V_{MV} é o volume molar por átomo na martensita virgem, V_{ME} , na martensita envelhecida

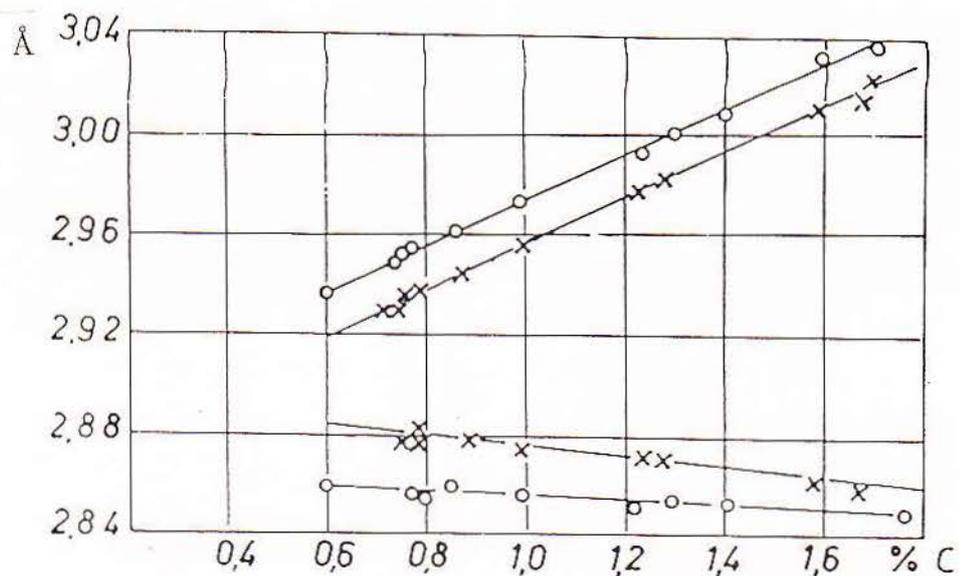


Figura IV.10: Parâmetros de rede da martensita em função da concentração de carbono em percentual de massa [Lysak, 1967]. Os valores experimentais para os parâmetros de rede, c e a , apresentados por Lysak começam a partir de 0,6 % C: x - martensita virgem; \circ - martensita envelhecida a temperatura ambiente.

É importante ressaltar que nesta análise não foram levados em conta os eventuais defeitos na rede. Cálculos teóricos mostraram que a solubilidade do carbono em ferrita aumenta notavelmente com a densidade de deslocações, conforme é mostrado na figura IV.11 [Kalish, 1971]. O aumento de solubilidade devido aos defeitos pode explicar a diminuição na temperatura de formação dos carbonetos χ e θ , que ocorre nas amostras tratadas com pressão, pois a pressão deve gerar grandes deformações plásticas ao redor dos precipitados, devido à diferença de compressibilidade entre estas fases e a matriz de ferro. Um tipo de fenômeno semelhante foi utilizado para revelar a existência de precipitados muito pequenos em cristais de silício [Jung, 1984]. O mecanismo de criação de defeitos em alta pressão e temperatura é apresentado na figura IV.12. É interessante notar também que foi obser-

vado um significativo aumento da solubilidade da cementita em ferro α devido às tensões internas [Swartz, 1967]. Pode-se, portanto, concluir que a aceleração da cinética destes processos deve-se a um aumento da solubilidade induzida pelas tensões e deformações internas causadas pela pressão ao redor dos precipitados.

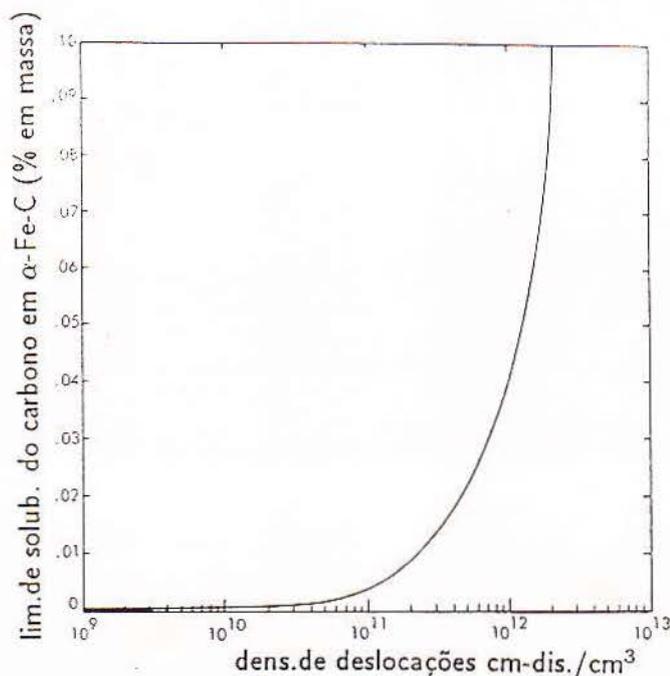


Figura IV.11: Limite de solubilidade para o carbono em ferrita, em relação à cementita a 250 °C [Kalish, 1971].

Em resumo, o sistema Fe-C foi estudado em amostras de ferro metálico, em que uma alta concentração de carbono foi imposta através da implantação iônica. As amostras foram então submetidas a tratamentos térmicos a vácuo e em alta pressão e analisadas por CEMS. Verificou-se que:

- basicamente se formaram os mesmos carbonetos de ferro observados na martensita de ferro-carbono, isto é, $\epsilon \rightarrow \chi \rightarrow \theta$; os sítios característicos da martensita não foram observados;
- cementita coexiste no sistema com o carboneto χ , nas amostras tratadas em alta pressão,

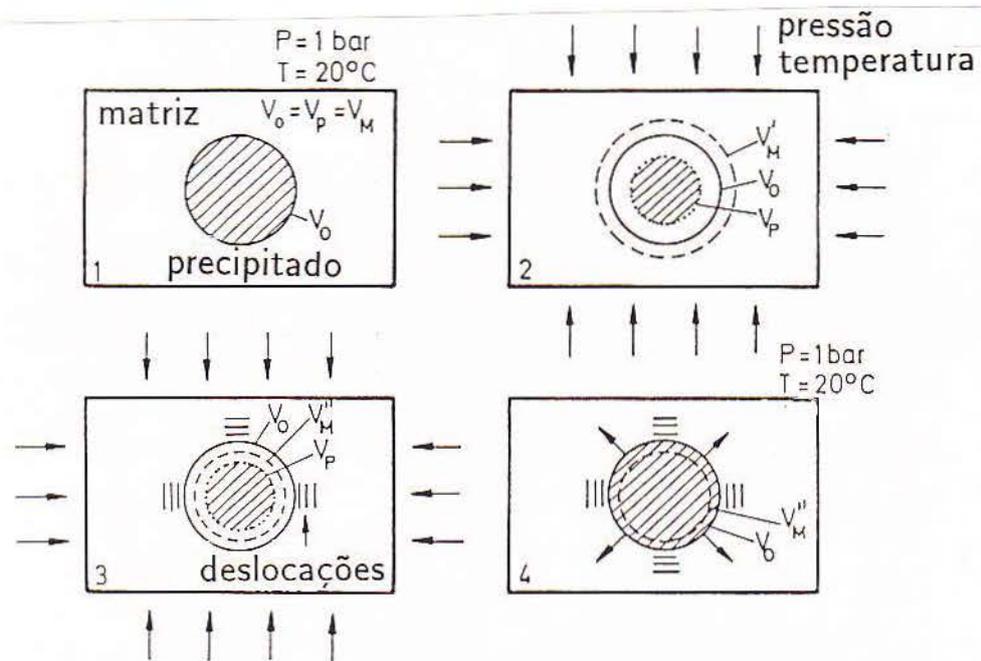


Figura IV.12: Esquema para o mecanismo de criação de defeitos em alta pressão e temperatura [Jung, 1983].

em um largo intervalo de temperatura;

- o controle da temperatura da amostra, durante a implantação, foi fundamental para que o carboneto metaestável ϵ pudesse ser observado, conforme se pode comprovar comparando-se resultados do presente trabalho com os obtidos anteriormente [Longworth, 1981];
- o efeito da pressão na evolução térmica do sistema estudado, fez com que fossem mais baixas as temperaturas em que se formaram as diferentes fases, isto é, houve uma aceleração dos processos; particularmente significativo é esse decréscimo na temperatura em que aparece o carboneto θ , a cementita, que é da ordem de 170°C ;
- aspectos puramente energéticos não são suficientes para explicar esse decréscimo, já que a uma pressão de 30 kbar, corresponde uma variação de cerca de $20\text{-}30^\circ\text{C}$ na temperatura das transformações;
- considerando o aspecto cinético, um possível aumento no coeficiente de difusão é excluído,

já que o volume de ativação para o sistema permanece inalterado;

– finalmente, o efeito da pressão pode ser explicado pelo aumento da solubilidade do carbono no ferro, que aumenta com a concentração de defeitos e tensões internas [Kalish, 1971; Swartz, 1967]. A aplicação da pressão no sistema composto pela matriz de ferro e precipitados faz com que apareçam tensões e deformações plásticas devido às diferentes compressibilidades dos precipitados e da matriz de ferro. Essas regiões próximas aos carbonetos, com uma grande concentração de defeitos, principalmente deslocações, são capazes de absorver uma maior quantidade de carbonos, incrementando seu transporte e acelerando a evolução térmica do sistema.

IV.2 Amostras de Grafite e Ferro processadas em Alta Pressão e Temperatura

O sistema Fe-C na região rica em carbono tem sido estudado em diversas situações. Entre estas, destacam-se a síntese do diamante, reações, como hidrogenação de CO e hidrodesulfurização, quando o ferro suportado por carbono atua como catalisador. Além destas, são importantes os estudos em sistemas obtidos pela implantação de ferro em grafite, bem como sistemas obtidos por evaporação e deposição de ferro em grafite, em experiências que simulam os processos que ocorrem em reatores *tokamak*. Várias questões são evidenciadas em toda essa gama de situações, tais como o problema da solubilidade do ferro em grafite, a possibilidade de formação de compostos e as circunstâncias em que são formados, e seus eventuais efeitos nos processos desenvolvidos. Particularmente interessante, adicionalmente, é a influência do ambiente que circunda as amostras, sobre os processos realizados na síntese do diamante.

O uso de altas pressões no estudo do sistema Fe-C adquire notável interesse, primeiramente porque é nessa circunstância que a síntese do diamante é realizada. O processo de síntese parece ocorrer numa interface fina do metal sobre o grafite, pouco se sabendo de conclusivo sobre os mecanismos microscópicos envolvidos. São questões fundamentais nesse contexto, a possível dissolução do ferro no carbono e a influência no processo de gases adsorvidos existentes no carbono, bem como aqueles provenientes do meio transmissor de pressão em que ocorre a síntese. Sabe-se que a solubilidade do ferro em carbono é muito baixa, conforme se pode observar na figura II.9; entretanto não existem estudos específicos detalhando esse aspecto. A alta pressão é interessante também como um método para a preparação de sistemas Fe-C na região rica em carbono, pois permite manter o ferro junto com o grafite sob altas temperaturas. De outra forma, num processo de equilíbrio sem alta pressão, a tendência do ferro depositado sobre o carbono seria de volatilizar em temperaturas altas, devido à sua elevada pressão de vapor.

Nesta seção é feito um estudo exploratório no sistema Fe-C, com concentrações muito

baixas de ferro, processado em altas pressões e altas temperaturas. O principal objetivo dessa investigação é obter informações sobre a solubilidade do ferro em grafite, investigar a possibilidade de intercalação e as eventuais implicações na síntese do diamante.

Ao lado dos aspectos já mencionados, investiga-se o efeito na síntese, da liberação de água pelo meio transmissor de pressão e de substâncias gasosas pelo carbono. Dessa forma, espera-se contribuir para um melhor entendimento dos processos físicos associados à região de alta concentração de carbono no sistema Fe-C.

Dentro de uma ênfase exploratória, pequenas quantidades de α -Fe enriquecido (com ^{57}Fe -95,5 %), foram dispersas em grafite, por diferentes formas, sendo as amostras então, submetidas a diferentes tratamentos térmicos em alta pressão. Os valores de pressão e temperatura utilizados situaram-se nas proximidades daqueles usados para a síntese do diamante⁸. Os processamentos se realizaram em câmaras de alta pressão do tipo belt, usuais para as pressões e temperaturas empregadas (figura III.4). Como meio transmissor de pressão, envolvendo a amostra, usou-se dois tipos de materiais: talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) e nitreto de boro (BN). A disposição das amostras na célula de alta pressão está representada na figura III.5.

Como técnica de análise foi utilizada a espectroscopia Mössbauer por transmissão, no ^{57}Fe , particularmente útil pela sensibilidade de detecção, já que, pelo uso de ferro enriquecido, pode-se trabalhar com concentrações muito baixas. As medidas foram feitas à temperatura ambiente e à temperatura de nitrogênio líquido na maioria dos casos, sendo que em uma das amostras foi feita uma medida à temperatura de hélio líquido, todas com uma fonte de ^{57}Co em Rh. Com poucas exceções, as medidas apresentaram uma boa resolução, facilitando os ajustes. Os espectros foram analisados com um programa de ajuste computacional típico, iniciando-se com os sítios de melhor resolução. Uma vez obtidos os melhores parâmetros, estes foram usados nos espectros com menor resolução, permitindo-se inicialmente a variação das proporções relativas dos diversos componentes. Para os sítios

⁸O diagrama mostrando a região de estabilidade do diamante pode ser visto na figura II.3 do capítulo II.

magnéticos, foram mantidas constantes as razões $A_2/A_1 = 2/3$ e $A_3/A_1 = 1/3$, onde A_1 , A_2 e A_3 são as intensidades da primeira, segunda e terceira linhas do espectro magnético. Permitiu-se a variação das larguras de linha somente no final dos ajustes e nos casos em que havia uma boa resolução do espectro.

IV.2.1 Grafite com α -Fe

Como uma primeira forma de dispersar ferro em grafite, processou-se em alta pressão e alta temperatura, grafite e ferro metálico em uma concentração baixa, estimada em 0,3% at. Fe. Foi utilizado ferro metálico enriquecido (95,5% at. ^{57}Fe), na forma granular, colocado entre discos de grafite, empilhados, conforme está mostrado na figura III.5 do capítulo III. Esta amostra, designada por A, foi processada três vezes consecutivas, em valores de pressão e temperatura abaixo e acima da linha de estabilidade do diamante, conforme está especificado abaixo. A célula de alta pressão é inutilizada em cada experiência, devendo por isso ser renovada a cada vez. Portanto, em cada um desses processamentos a amostra esteve em contato com uma peça nova de talco.

Todos os processamentos foram efetuados, então, estando a amostra na célula, envolta em talco, durante um tempo igual a 10 minutos cada. Após cada experiência, a amostra (A) foi medida à temperatura ambiente (medidas A1, A2, A3), e após o último processamento, também à temperatura de nitrogênio líquido (medida A3N, onde A, significa a amostra, 3, o terceiro processamento e N para indicar que a medida foi feita à temperatura de nitrogênio líquido). Os valores de pressão e temperatura correspondentes a cada processamento foram:

- medida A1 - pressão = 40 kbar; temperatura = 1600 °C (abaixo da região em que o diamante é estável).
- medida A2 - pressão = 40 kbar; temperatura = 2100 °C (região de temperatura muito alta, em que o grafite é estável).
- medida A3⁹ - pressão = 60 kbar; temperatura = 1200 °C (região de pressão e temperatura

⁹Como foi explicado no texto, a medida A3, à temperatura ambiente, se refere à amostra A processada três vezes. Conseqüentemente o tempo total de processamento na amostra A é 30 minutos.

em que o diamante é estável).

- medida A3N - medida do terceiro processamento à temperatura de nitrogênio líquido.

As medidas Mössbauer dos processamentos na amostra A são apresentados na figura IV.13 e os parâmetros obtidos com o ajuste dos espectros na tabela IV.5.

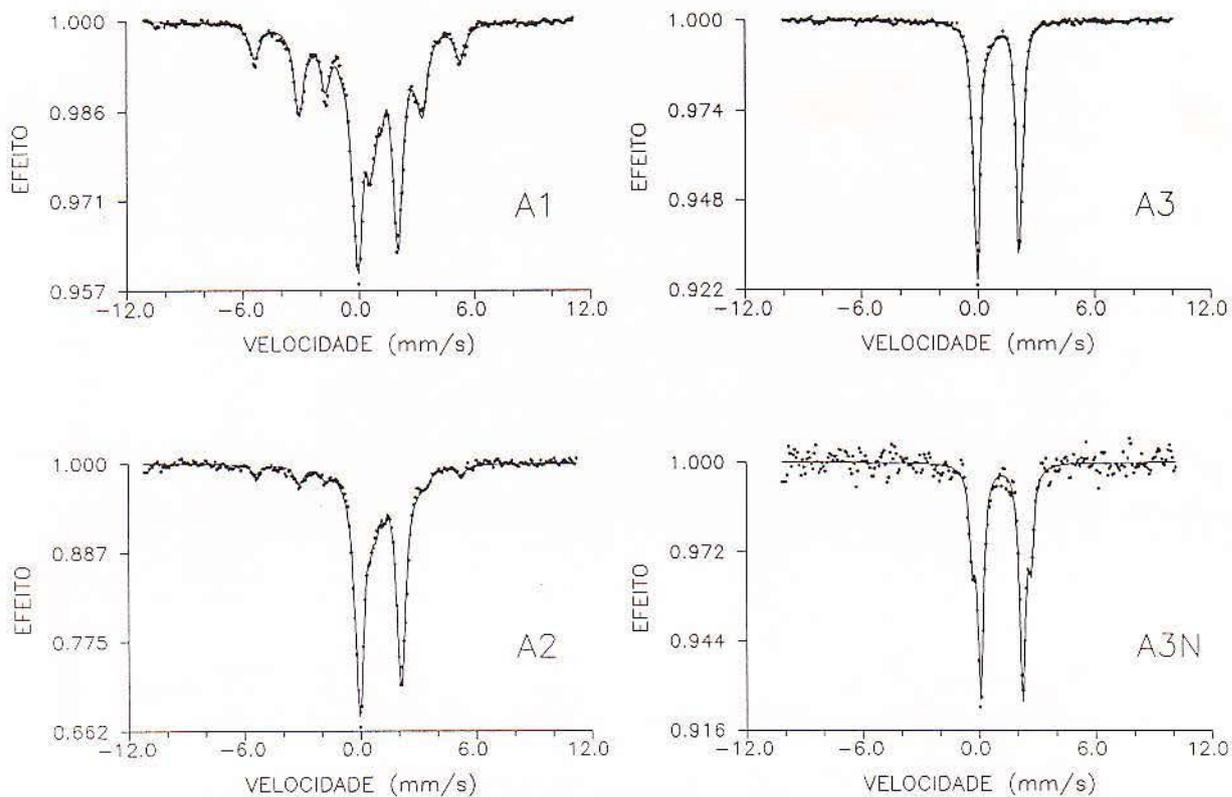


Figura IV.13: Processamentos A: amostras de grafite com ferro metálico.

Nesses tratamentos, em que se utilizou α -Fe e a amostra na célula transmissora de pressão estava em contato com talco (figura III.5), obteve-se preponderantemente no primeiro processamento (A1), ferro, cementita e um sítio com desdobramento quadrupolar cuja magnitude indica que pode ser associado a um composto de Fe^{2+} (ver tabela IV.5). Além destes componentes, a parte central do espectro é ajustada com uma contribuição minoritária devida a um dublete, cuja magnitude do desdobramento quadrupolar indica um composto de Fe^{3+} , em que $\Gamma = 0,8 \text{ mm/s}$. Como não é boa a definição desta região do espectro, existe, além do erro normal do ajuste, uma incerteza de cerca de 3 % na área.

O reprocessamento da mesma amostra durante mais dez minutos (A2), novamente em contato com talco na célula, origina uma diminuição nas contribuições devidas ao ferro e à cementita no espectro. Isto ocorre em benefício do aumento substancial da contribuição do composto de Fe^{2+} (37 % em A1 aumenta para 72 % em A2). A contribuição do composto de Fe^{3+} , por outro lado, não varia muito de um processamento para o outro, permanecendo muito pequena.

Após o terceiro processamento (A3) verifica-se que desaparece completamente a contribuição do ferro e da cementita em benefício da contribuição do dubleto de Fe^{2+} , que em A3 pode ser ajustado com dois sítios. Isso é confirmado pelo ajuste da medida A3N realizada à temperatura de nitrogênio líquido.

Assim, na série de processamentos na amostra A, pode-se observar fundamentalmente a presença de ferro, cementita, dois compostos de Fe^{2+} e um componente minoritário de Fe^{3+} . Pode-se, também, constatar que à medida em que se sucederam os processamentos, houve o crescimento da contribuição dos componentes de Fe^{2+} , às custas principalmente do ferro e da cementita.

Quanto à identificação dos compostos de Fe^{2+} , tem-se que:

I – Um dos componentes de Fe^{2+} apresenta na medida à temperatura de nitrogênio líquido os seguintes parâmetros: $\Delta E_Q = 2,18 \pm 0,02$ mm/s e $IS = 1,28 \pm 0,008$ mm/s. Este componente (I) foi ajustado em A3N com uma contribuição de 76 %. Na tabela IV.5, I é identificado como sendo um composto de Fe-C-O hidratado, como o oxalato de ferro, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ou o esquarato de ferro, $\text{FeC}_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Esses resultados estão em bom acordo com os parâmetros do oxalato de ferro à temperatura de nitrogênio líquido, quais sejam, $\Delta E_Q = 2,12$ mm/s e $IS = 1,29$ mm/s [M.D.I., 1975; Wroblewski, 1979]. Por outro lado, os parâmetros deste composto à temperatura ambiente, $\Delta E_Q = 1,74$ mm/s e $IS = 1,19$ mm/s, não estão inteiramente de acordo com os resultados obtidos na medida A3, $\Delta E_Q = 2,12 \pm 0,04$ mm/s e $IS = 1,16 \pm 0,02$ mm/s. Observe-se, entretanto, que ΔE_Q aumenta com a pressão para este tipo de composto [Champion, 1967]. Contudo, além disso, deve-se notar que existem vários compostos similares aos acima citados, com parâmetros muito próximos

aos obtidos no presente trabalho, alguns dos quais encontram-se ilustrados na tabela IV.6. Tendo em vista a semelhança desses parâmetros, deve-se considerar a possibilidade de que os componentes da amostra sejam, não apenas um, mas uma mistura dos compostos da tabela IV.6, já que esses compostos, quimicamente complexos, são possivelmente formados na superfície do grafite, com partículas muito pequenas e estequiometria não exata, sendo portanto previsíveis desvios em ΔE_Q e IS.

II – O outro composto de Fe^{2+} foi ajustado na medida à temperatura de nitrogênio líquido, A3N, (ver figura IV.13), com os seguintes parâmetros: $\Delta E_Q = 3,04 \pm 0,04$ mm/s e IS = $1,28 \pm 0,02$ mm/s. Este (II) contribui com 24% ao espectro total, (ver tabela IV.5). Este composto pode ser identificado como sendo $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (hidróxido ferroso). Os parâmetros do hidróxido ferroso, encontrados na literatura a 78 K são: $\Delta E_Q = 3,08 \pm 0,02$ mm/s e IS = $1,25 \pm 0,008$ mm/s [Olowe, 1988; Rezel, 1988; Greenwood, 1971]. Como se observa, existe uma boa concordância com os resultados encontrados no presente trabalho, contudo deve-se observar que não foram encontradas citações na literatura, referentes à medidas Mössbauer na temperatura ambiente para este composto.

Observa-se que, inicialmente, cerca da metade do ferro disponível é utilizado na composição de hidróxido ferroso e no composto hidratado de ferro-carbono-oxigênio. Nos processamentos seguintes, se verifica uma progressiva dissolução do ferro e da cementita em benefício dos compostos com hidrogênio e oxigênio, elementos cuja disponibilidade é renovada a cada nova experiência, pela reconstrução da célula transmissora de pressão, onde o envoltório da amostra é feito de talco. Esse material libera água adsorvida em baixas temperaturas, entre 120 e 200 °C, e perde oxidrilas a temperaturas mais altas até cerca de 1050 °C [Sigalas, 1986]. Como se verá a seguir, em experiências similares, quando nitreto de boro, que é um material anidro, é utilizado para envolver a amostra, esses compostos de Fe^{2+} estão presentes no espectro Mössbauer em quantidades bem menores.

Outra informação que se obtém dessa série de medidas é que esses compostos são formados progressivamente, independentemente dos valores de pressão e temperatura estarem abaixo ou acima da linha de equilíbrio grafite-diamante. Na literatura, verifica-se que as

temperaturas em que este tipo de composto se decompõe são muito baixas, da ordem de 200 °C [Wrobley, 1979]; entretanto, no presente caso, observou-se que se mantiveram estáveis, nos valores de pressão e temperatura em que foram feitos os processamentos.

IV.2.2 Processamentos em Amostras de Grafite e Óxido de Ferro

Tendo em vista os resultados obtidos nas experiências com ferro metálico, onde se observou a formação de compostos hidratados, na série de experiências relatadas a seguir, foram utilizados dois tipos de materiais transmissores de pressão envolvendo a amostra na célula, quais sejam, talco, que possui água química, na forma de oxidrilas e nitreto de boro, que não possui. Além disso, na amostra envolvida em nitreto de boro, foram feitas experiências, utilizando-se tempos de processamento maiores, para evidenciar o efeito de gases possivelmente oclusos nos contornos de grão e microporosidades do grafite e dos outros componentes da célula, já que quanto maior é o tempo de processamento, maior a possibilidade do equilíbrio ser atingido. No apêndice B são apresentados os tipos de porosidades possíveis.

Como um dos objetivos pretendidos era a introdução de ferro na rede do grafite, por um processo de equilíbrio, visando uma melhor uniformidade na dispersão do ferro sobre a superfície dos discos de grafite, utilizou-se óxido de ferro enriquecido (hematita), constituído por partículas muito pequenas, com dimensão média da ordem de 180 Å, sintetizado em laboratório. A reação de síntese, espectro e parâmetros Mössbauer podem ser vistos no apêndice D. Esse óxido de ferro foi disperso em álcool e pintado sobre os discos de grafite, conseguindo-se dessa forma uma ótima uniformidade de deposição.

Como o propósito era introduzir ferro e não óxido, na rede do grafite, antes dos processamentos em alta pressão, utilizou-se duas formas simples para reduzir o óxido. Ambas as formas envolvem essencialmente o tratamento térmico do grafite com óxido de ferro disperso. Os detalhes desses processamentos e os resultados obtidos nas medidas Mössbauer são apresentados a seguir ¹⁰:

¹⁰Nessa série de processamentos e medidas efetuadas, utilizou-se o seguinte código para a identificação do

PROCESSAMENTOS EM GRAFITE COM FERRO METÁLICO GRANULAR					
Componente		A1	A2	A3	A3N
α -Fe	H	330 \pm 1	329 \pm 1		
	ΔE_Q				
	IS	-0,02 \pm 0,02	-0,02 \pm 0,02		
	Γ	0,64 \pm 0,03	0,60 \pm 0,03		
a %	15	7			
θ -Fe ₃ C	H	199 \pm 2	205 \pm 2		
	ΔE_Q				
	IS	0,22 \pm 0,02	0,22 \pm 0,01		
	Γ	0,61 \pm 0,04	0,54 \pm 0,03		
a %	32	7			
Fe ²⁺ (I)	H				
	ΔE_Q	2,08 \pm 0,02	2,16 \pm 0,02	2,12 \pm 0,004	2,18 \pm 0,02
	IS	1,10 \pm 0,02	1,15 \pm 0,001	1,16 \pm 0,001	1,28 \pm 0,008
	Γ	0,63 \pm 0,01	0,56 \pm 0,02	0,30 \pm 0,01	0,36 \pm 0,02
a %	37	72	64	76	
Fe ²⁺ (II)	H				
	ΔE_Q			2,52 \pm 0,02	3,04 \pm 0,04
	IS			1,17 \pm 0,006	1,28 \pm 0,02
	Γ			0,33 \pm 0,01	0,32 \pm 0,17
a %			26	24	
Fe ³⁺	H				
	ΔE_Q	0,86 \pm 0,02	0,92 \pm 0,02	0,74 \pm 0,02	
	IS	0,44 \pm 0,02	0,46 \pm 0,02	0,42 \pm 0,04	
	Γ	0,80 \pm 0,06	0,54 \pm 0,02	0,62 \pm 0,14	
a %	13	12	9		

Tabela IV.5: H (kOe), ΔE_Q (mm/s), IS (mm/s) em relação ao α -Fe, Γ (mm/s); a % é a contribuição percentual de cada componente à área total do espectro. Os erros dados são os erros matemáticos obtidos no programa de ajuste.

Composto	T (K)	ΔE_Q (mm/s)	IS (mm/s)	sítio
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$	amb	1,75	1,21	Fe^{2+}
	100	1,98	1,23	
	50	2,06	1,26	
$\text{Fe}^{2+}(\text{I})$ obtido neste trabalho	amb	2,12	1,16	Fe^{2+}
	77	2,18	1,28	
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0,9}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_{0,05}$ $A_{\text{Fe}^{2+}}/A_{\text{Fe}^{3+}} = 2,39$	amb	1,71	1,17	Fe^{2+}
	amb	0,97	0,32	Fe^{3+}
$\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	amb	2,29	1,22	Fe^{2+}
	50	2,79	1,31	
$\text{Fe}(\text{CO})_3$	295	1,80	1,24	Fe^{2+}
	80	2,04	1,36	
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}$	300	0,57	0,37	Fe^{3+}
	4	0,65	0,44	

Tabela IV.6: Parâmetros Mössbauer para alguns compostos de Fe-C-O-H. IS em relação ao α -Fe [Wroblewski, 1979; M.D.I., 1975; Greenwood, 1971].

– Medida C4 – Usou-se discos de grafite, já com as dimensões apropriadas para a experiência em alta pressão. Estes discos, com o óxido disperso foram envoltos em uma cápsula do mesmo grafite, e foram submetidos a tratamentos térmicos para a redução, em temperaturas da ordem de 1000 °C em atmosfera de argônio, durante 30 minutos, e posteriormente a 1000 °C em vácuo ($<10^{-6}$ torr), por mais 30 minutos. Após esses tratamentos, foi realizada uma medida Mössbauer nessa amostra (C4 - na figura IV.14). Observando-se o espectro, verifica-se que a redução foi essencialmente completa, pois a contribuição dominante é processamento: a letra em maiúsculo identifica a amostra; o número, a ordem do processamento, no caso de terem sido feitos mais de um na mesma amostra; posteriormente a existência ou não da letra N indica se a medida em questão é à temperatura ambiente ou à temperatura de nitrogênio líquido. Por exemplo, C4, se refere à medida na amostra C, à temperatura ambiente do quarto processamento executado (nesse caso, em particular as medidas dos processamentos anteriores C1, C2 e C3, não foram utilizadas, por não apresentarem relevância).

devida ao ferro (90 %), sendo o alargamento nas linhas um indício da existência de pequenas quantidades de carbono em solução. Os parâmetros Mössbauer para os processos de redução podem ser vistos no apêndice D. O pico central pertence a austenita (10 %) que também é uma solução de ferro e carbono. O tamanho de partícula é tal que um espectro magnético é observado para o ferro. Não houve oxidação durante o tempo transcorrido entre a retirada da amostra da cápsula e a medida Mössbauer.

- Medida D2 - A amostra, com a mesma configuração da anterior, foi inicialmente aquecida em alto vácuo, a temperatura de 400 °C. Posteriormente foi selada em tubo de quartzo e submetida a um novo aquecimento, a 800 °C. O espectro Mössbauer referente a este tratamento, D2, é mostrado na figura IV.14. Observa-se, neste caso, que a redução não foi tão completa quanto no anterior, C4, permanecendo cerca de um terço do óxido sem ser reduzido. Os parâmetros Mössbauer para os processos de redução C4 e D2 podem ser encontrados no apêndice D.

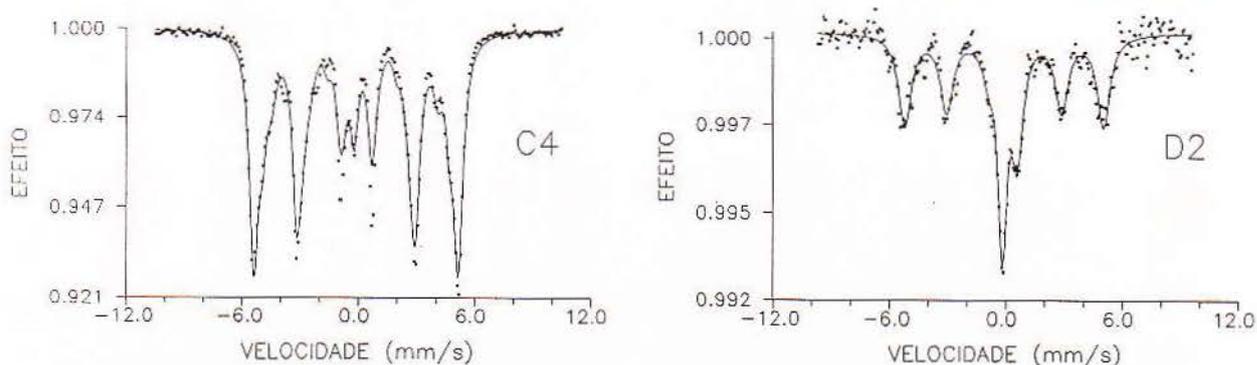


Figura IV.14: Espectros Mössbauer para o óxido de ferro reduzido: medidas C4 e D2.

Com o objetivo de verificar as conseqüências de se utilizar um material anidro, como o nitreto de boro, em condições de pressão e temperatura semelhantes às tratadas anteriormente, foram realizados processamentos em alta pressão e alta temperatura nas amostras com óxido reduzido, cujos espectros, são mostrados nas figuras IV.15. Os detalhes são os

seguintes:

– Medida C5 – Resulta do processamento na amostra C4, realizado à temperatura de 1600 °C e pressão de 40 kbar, durante 60 minutos, sendo que ao longo da experiência a amostra esteve em contato direto com nitreto de boro, na célula de alta pressão. A figura IV.15 mostra os espectros Mössbauer de C4 e do processamento subsequente em alta pressão, C5. Foram, feitas nesta amostra, medidas à temperatura de nitrogênio líquido, e os espectros C5* e C5N*¹¹ são apresentados na figura IV.16. Na tabela IV.7 estão os resultados dos ajustes dos respectivos espectros.

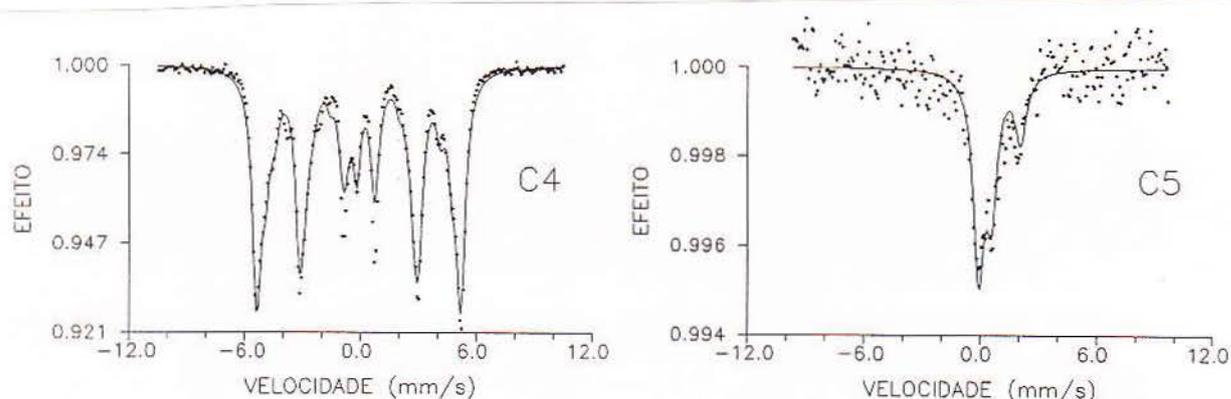


Figura IV.15: Espectro do processo de redução C4 e o subsequente tratamento térmico sob pressão, C5 (40 kbar, 1600 °C, célula de BN).

O ferro reduzido depositado sobre grafite (espectro C4, nas figuras IV.14 e IV.15), quando processado em alta pressão (C5), originou um composto em que o estado de oxidação 3+, é preponderante. Nessa medida, pode-se constatar a presença de um composto de Fe²⁺ em proporção reduzida. Dessa forma, nessa experiência, estando a amostra em contato com um meio anidro, aparece no espectro Mössbauer uma contribuição muito pequena devida a compostos de ferro-carbono-oxigênio hidratados. A formação dessa quan-

¹¹C5* e C5N* são medidas tendo a frente da fonte nitroprussiato de sódio (NPS), utilizadas por apresentarem melhor estatística. C5N* é a medida à temperatura de nitrogênio líquido.

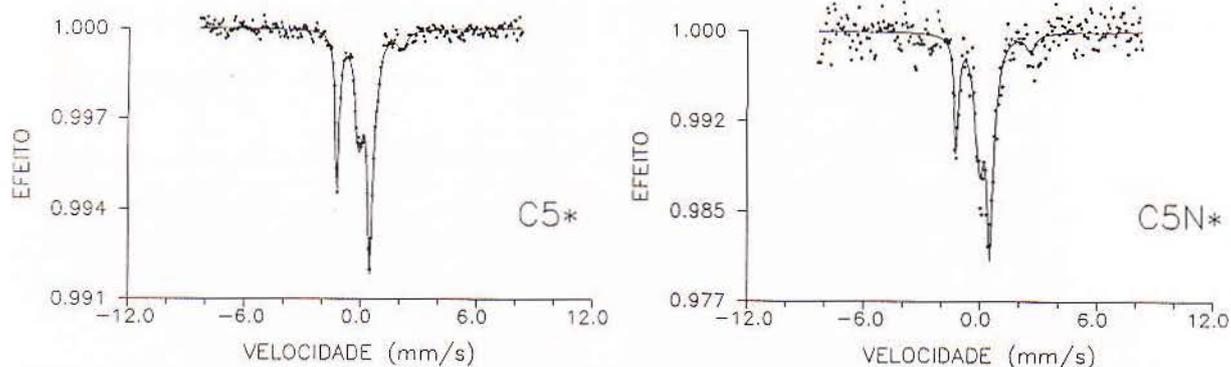


Figura IV.16: Espectro do processamento C5* e C5N* (* indicando que a medida foi feita tendo uma lâmina de nitroprussiato de sódio, junto à fonte.).

tidade pequena do composto hidratado foi possível, provavelmente devido ao maior tempo de processamento (60 minutos, enquanto o tempo dos processamentos na amostra A, A3, foi no total 30 minutos). Isto se deve provavelmente à liberação de elementos gasosos (O_2 e H_2), oclusos no grafite, e água adsorvida na totalidade da célula de alta pressão. Mesmo levando-se em consideração o fato de que o espectro C5 apresenta baixa estatística (efeito: 0,6 %), puderam ser ajustados dois sítios, quais sejam: um sítio de Fe^{3+} (86 % da área total do espectro) com parâmetros $\Delta E_Q = 0,68$ mm/s e $IS = 0,37$ mm/s, e um sítio de Fe^{2+} (14 %), com parâmetros $\Delta E_Q = 2,16$ mm/s e $IS = 1,21$ mm/s. Embora essas medidas não tenham boa resolução, este componente de Fe^{2+} foi ajustado com parâmetros que poderiam perfeitamente ser associados com os dois compostos de Fe^{2+} da série de medidas anterior, A1, A2, A3 e A3N (tabela IV.5).

- Medidas D3 e D4 - A amostra obtida do segundo processo de redução (D2 na figura IV.14), foi submetida a dois processamentos em alta pressão e temperatura, quais sejam, primeiramente 60 kbar e 1200 °C durante 20 minutos (D3) (amostra em contato com nitreto de boro). Os espectros Mössbauer D2 e D3, são mostrados na figura IV.17. A amostra D3 foi a seguir reprocessada sob pressão de 60 kbar e temperatura de 1400 °C, durante

20 minutos (também envolta em BN, na célula de alta pressão). As medidas D4 e D4N correspondentes a este último processamento são representados na figura IV.18.

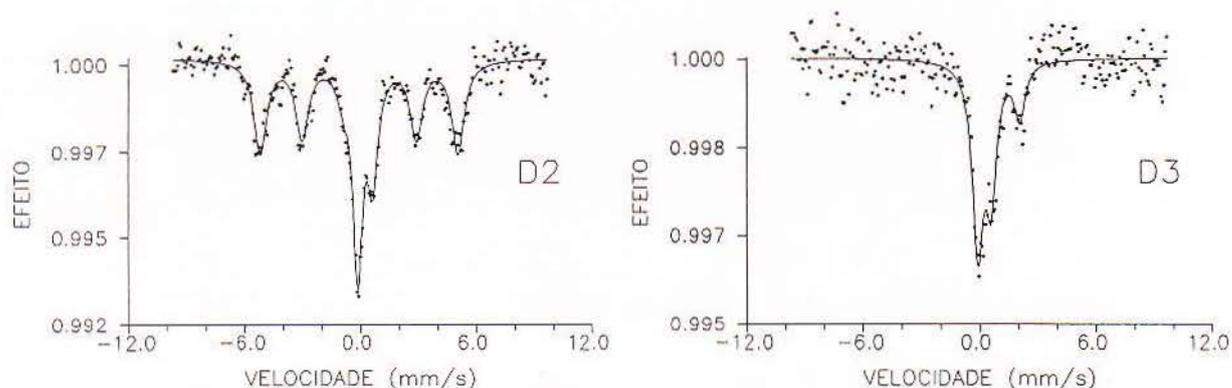


Figura IV.17: Espectro do processo de redução, D2, e o subsequente processamento em alta pressão e temperatura, D3 (60 kbar, 1200 °C, célula de BN).

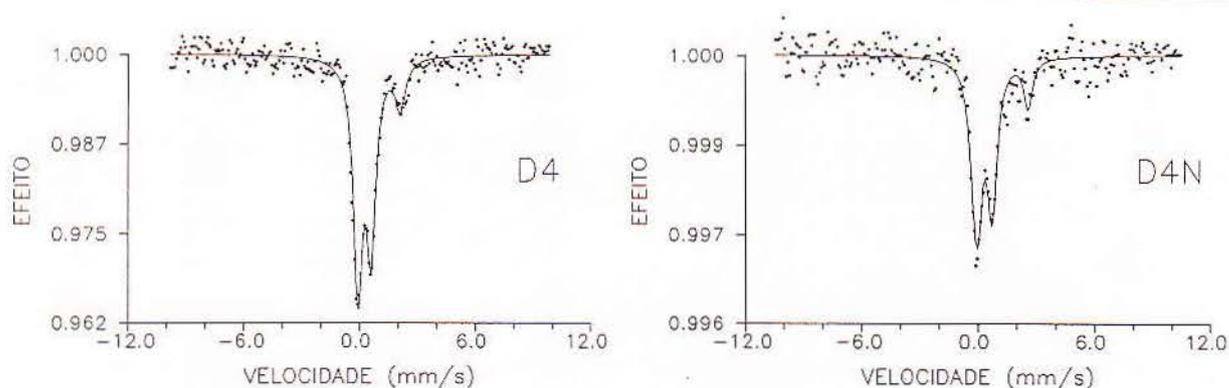


Figura IV.18: Espectros Mössbauer para as medidas D4 e D4N. A medida D4 é à temperatura ambiente e a medida D4N é à temperatura de nitrogênio líquido (60 kbar, 1400 °C, célula de BN).

Os parâmetros Mössbauer para as experiências C5*, D3, D4 e D4N são apresentados na tabela IV.7. Como se pode verificar, embora o espectro D3 apresente baixa estatística

(efeito: 0,5 %), os resultados foram muito semelhantes aos do experimento anterior (C5), quanto aos componentes e às proporções com que contribuem ao espectro. Por outro lado, mesmo que a qualidade das medidas não seja ótima, verifica-se que a contribuição dos componentes de Fe^{2+} é bem menos significativa do que no caso da amostra A, quando talco esteve em contato direto com a amostra (medidas A, figura IV.13). Além disto, quando a amostra (medida D3) foi reprocessada, e tem-se uma medida de qualidade bem melhor (D4), observou-se com mais nitidez que a contribuição devida aos compostos hidratados é realmente pequena, mesmo considerando-se que com o reprocessamento, a tendência, face a reconstrução da célula, seria de possibilitar uma maior formação desses compostos. Nas medidas à temperatura de nitrogênio líquido, não apareceu nenhum componente magnético, conforme se pode constatar nas figuras IV.16, IV.17 e IV.18.

Nas experiências com óxido reduzido obteve-se como resultado, fundamentalmente, em todos os casos, dois tipos de componentes, um de Fe^{3+} e um de Fe^{2+} (praticamente o mesmo tipo de composto hidratado observado na série de processamentos A). Tendo em vista que nos resultados dos processamentos com óxido, pouca ou nenhuma diferença foi observada, estando este óxido completamente reduzido ou não, os seguintes processamentos (onde foram variados o tipo de material na célula, BN ou talco, e o tempo de processamento) foram feitos diretamente, sem redução do óxido. Supõe-se que a redução deva ocorrer de qualquer forma, quando a amostra, com quantidades muito pequenas de ferro, é aquecida a altas temperaturas na presença de grande quantidade de carbono. Essas experiências e seus resultados são descritos a seguir:

Processamentos E/F/G

Essas experiências foram realizadas em amostras de grafite com o mesmo óxido de ferro anterior (sintetizado a partir de ^{57}Fe), todas na mesma pressão e temperatura (55 kbar e 1500 °C). Variou-se o tempo de processamento e o material envolvendo a amostra. As experiências e medidas Mössbauer realizadas a seguir foram:

– Medidas E e F - Referentes aos processamentos realizados em um tempo igual a 20 e 10

PROCESSAMENTOS COM ÓXIDO REDUZIDO			
		sítio 1	sítio 2
C5*	H		
	ΔE_Q	0,68	2,16
	IS	0,37	1,21
	Γ	0,70	0,70
	a%	86	14
D3	H		
	ΔE_Q	0,70	2,16
	IS	0,37	1,12
	Γ	0,67	0,67
	a%	81	19
D4	H		
	ΔE_Q	0,70	2,16
	IS	0,37	1,18
	Γ	0,59	0,64
	a%	78	22
D4N	H		
	ΔE_Q	0,76	2,84
	IS	0,47	1,27
	Γ	0,62	0,53
	a%	78	22

Tabela IV.7: Parâmetros Mössbauer para os processamentos a partir do óxido reduzido; erros em IS e ΔE_Q são da ordem de $\pm 0,1$ mm/s. A incerteza nas áreas em C5* e D3, é da ordem de 10%.

minutos, respectivamente. Em ambos os casos, foi colocado nitreto de boro envolvendo a amostra. Os espectros são mostrados, juntamente com EN e FN na figura IV.19.

– Medidas G - Referentes ao processamento (com os mesmos parâmetros de E e F) em que foi usado talco envolvendo a amostra com um tempo de processamento igual a 10 minutos.

As medidas F, FN, G e GN são mostradas na figura IV.20, para auxiliar a comparação dos efeitos do talco e do nitreto de boro. A amostra F foi medida também à temperatura de hélio líquido, então, F, FN e FII são mostradas na figura IV.21.

Os parâmetros Mössbauer obtidos pelo ajuste dos espectros E, F, e G são apresentados nas tabelas IV.8, IV.9 e IV.10.

Da mesma forma que nos casos anteriormente tratados, as componentes não magnéticas de todos os espectros foram ajustados, majoritariamente, com um sítio de Fe^{3+} (preponderante no espectro) e um sítio de Fe^{2+} . Em princípio os ajustes poderiam ter sido efetuados com dois sítios de Fe^{3+} e dois sítios de Fe^{2+} , isto entretanto só foi feito na medida GN, de melhor estatística, em que seguramente se pode ajustar dois sítios de Fe^{2+} . Observou-se, ocasionalmente, algumas componentes magnéticas com pequena contribuição.

Observando-se a tabela IV.8 e a figura IV.19, verifica-se em relação às medidas E e F o seguinte:

– na medida F, foi ajustado 100 % de contribuição para um composto de Fe^{3+} , e em FN, 93 % para um composto de Fe^{3+} e 7 % para um composto de Fe^{2+} . Este resultado em princípio é praticamente o mesmo obtido na série anterior (C5, D3 e D4) o que confirma a idéia de que não é necessária a redução prévia do óxido¹²;

– as medidas E e EN resultaram de um processamento nas mesmas condições de F, mas com um tempo maior (20 minutos). Pode-se observar na medida E, um composto de Fe^{3+} que contribui com 64 % e um composto de Fe^{2+} , contribuindo com 36 %. Em EN aparece um desdobramento magnético contribuindo ao espectro com cerca de 14 %, proveniente

¹²Isso parece razoável, tendo em vista que o óxido de ferro estava presente em quantidades mínimas. Como pode ser constatado nos espectros do óxido reduzido, o tamanho médio de partícula desses aglomerados de ferro era de tal ordem que, quando exposto ao ar, não foi oxidado, já que pode ser observado o espectro magnético do ferro na medida Mössbauer.

de parte da contribuição do dubleto de Fe^{3+} em E. Esses componentes magnéticos muito provavelmente se originam de algum óxido ou óxido hidróxido superparamagnético, cujos parâmetros encontram-se reportados na tabela C.2 do apêndice C.

Em resumo, observa-se, fundamentalmente, a partir dos espectros e dos resultados dos ajustes nas experiências E e F que o tempo é um fator fundamental para que o composto de Fe^{2+} seja formado e contribua significativamente ao espectro.

Em relação às medidas G e GN, observa-se da tabela IV.9 e da figura IV.20 o seguinte:

- as medidas G e GN, referentes ao processo realizado estando a amostra em contato com talco, durante o mesmo tempo do processamento F (10 minutos), mostram no ajuste a existência de uma contribuição de 60 % devida ao composto de Fe^{3+} e 40 % para o composto de Fe^{2+} . Além disto, visualiza-se, no espectro GN, uma pequena contribuição magnética. Como a medida GN é de muito boa estatística, puderam ser ajustados dois sítios de Fe^{2+} , do mesmo tipo dos ajustados nas experiências anteriores.

Comparando-se as medidas das experiências F e G, diferenciadas pelo tipo de material que envolveu a amostra durante o processamento, no que tange a esse meio ser ou não anidro, respectivamente, verifica-se que o componente de Fe^{2+} , aparece significativamente em maior proporção na G, situação em que se usou talco, material hidratado.

Da tabela IV.10 e figura IV.21, tem-se que:

- as medidas F, FN e FH referem-se respectivamente às medidas da amostra F à temperatura ambiente, à temperatura de nitrogênio líquido e à temperatura de hélio líquido. Embora a medida à 4 K não tenha uma boa resolução, se pode observar a existência de componentes magnéticos contribuindo com cerca de 40 % à área total do espectro, com valores de campo hiperfino aceitáveis para o ferro metálico. Esses componentes surgem às custas de parte da área nos espectros anteriores, F e FN, ocupada pelo dubleto de Fe^{3+} . Os valores das larguras de linha desse dubleto, sugerem que haja uma superposição de componentes, que podem englobar a existência de vários compostos semelhantes. Como se verá adiante, provavelmente um singleto largo que corresponde à ferro superparamagnético, do mesmo tipo que o observado em experiências no sistema Fe/Cu, com amostras contendo

concentrações muito baixas de ferro (da ordem de 1% at.) [Herr, 1990].

Em resumo, na série de experiências realizadas (E, F e G), obteve-se sempre um espectro, que pode ser atribuído a componentes de Fe^{3+} com parâmetros hiperfinos próximos, assim como a componentes de Fe^{2+} , que são listados nas tabelas IV.8, IV.9 e IV.10. Pode-se considerar, a grosso modo, valores médios para esses componentes:

$$\Delta E_{Q_1} = 0,71 \pm 0,11 \text{ mm/s}, \quad IS_1 = 0,37 \pm 0,11 \text{ mm/s};$$

$$\Delta E_{Q_2} = 2,17 \pm 0,11 \text{ mm/s}, \quad IS_2 = 1,12 \pm 0,11 \text{ mm/s}; \text{ à temperatura ambiente e}$$

$$\Delta E_{Q_{1NL}} = 0,77 \pm 0,11 \text{ mm/s}, \quad IS_{1NL} = 0,48 \pm 0,11 \text{ mm/s};$$

$$\Delta E_{Q_{2NL}} = 2,88 \pm 0,11 \text{ mm/s}, \quad IS_{2NL} = 1,27 \pm 0,11 \text{ mm/s};$$

à temperatura de nitrogênio líquido e ainda um segundo sítio de Fe^{2+} com que a medida GN foi ajustada:

$$\Delta E_{Q_{3NL}} = 2,22 \pm 0,11 \text{ mm/s}, \quad IS_{3NL} = 1,28 \pm 0,11 \text{ mm/s}.$$

As larguras de linha Γ variaram de 0,44 mm/s a 0,66 mm/s.

Comparando-se estes resultados com os das medidas A3 e A3N, apresentados na tabela IV.5, verifica-se que os compostos de Fe^{2+} são praticamente os mesmos. Se pode concluir mais uma vez que a presença dos compostos de Fe^{2+} está diretamente associada a dois fatores: primeiramente à presença de material não anidro na célula de alta pressão, cuja liberação de água durante processamentos possibilita a formação desses compostos; em segundo lugar, ao tempo de processamento que também pode favorecer a formação desses compostos, seja porque torna possível a liberação de gases oclusos e adsorvidos nas fronteiras de grão e microporosidades existentes no grafite, seja porque permite o acesso da água vinda de partes mais distantes na célula de alta pressão (não em contato direto com a amostra).

O efeito da água liberada pelo material da célula de alta pressão foi observado por Kanda como produzindo um efeito deletério na síntese do diamante, cujo resultado é a modificação da morfologia dos diamantes formados [Kanda, 1985]. Por outro lado, também foi observado que compostos contendo hidrogênio, como o $\text{Mg}(\text{OH})_2$, foram definitivamente

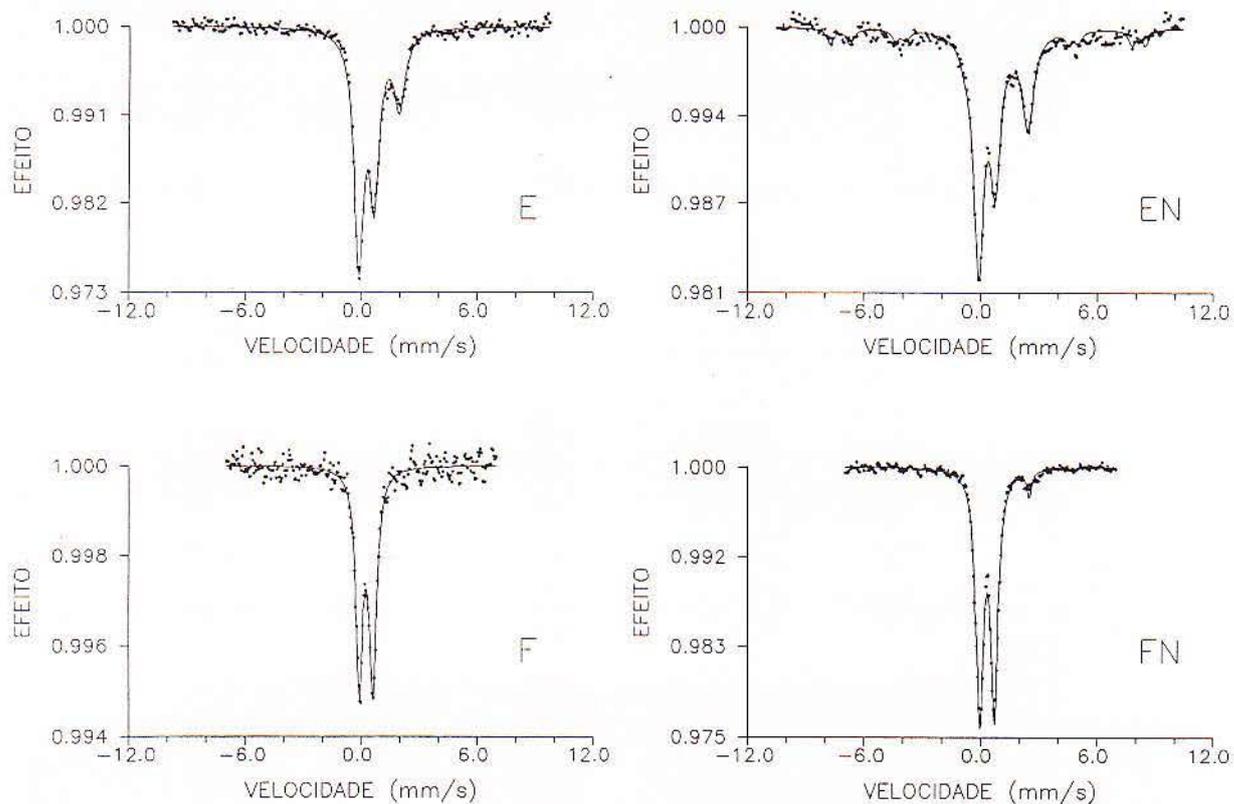


Figura IV.19: Espectros Mössbauer, à temperatura ambiente (*E* e *F*) e à temperatura de nitrogênio líquido (*EN* e *FN*) para os processamentos *E* e *F*. Processamento *E* realizado a 55 kbar, 1500 °C, durante 20 minutos. Processamento *F* realizado nos mesmos valores de pressão e temperatura durante 10 minutos. Em ambos processamentos a amostra esteve em contato com BN.

danosos para a síntese do diamante [Tszuzuki, 1985]. Polyakov sugere que a presença de hidrogênio provoca a diminuição da solubilidade do carbono no ferro [Polyakov, 1989]. Como consequência a síntese do diamante fica mais lenta, se o mecanismo da síntese é baseado na dissolução e transporte do carbono através de um filme de metal e a subsequente reconstrução como diamante. A explicação de Polyakov não é satisfatória, porque os efeitos devido à água (tais como porosidades), observados na morfologia dos diamantes formados, indicam que este é um fenômeno tipicamente de interface.

Além disso, os resultados do presente trabalho sugerem que o efeito devido à água e

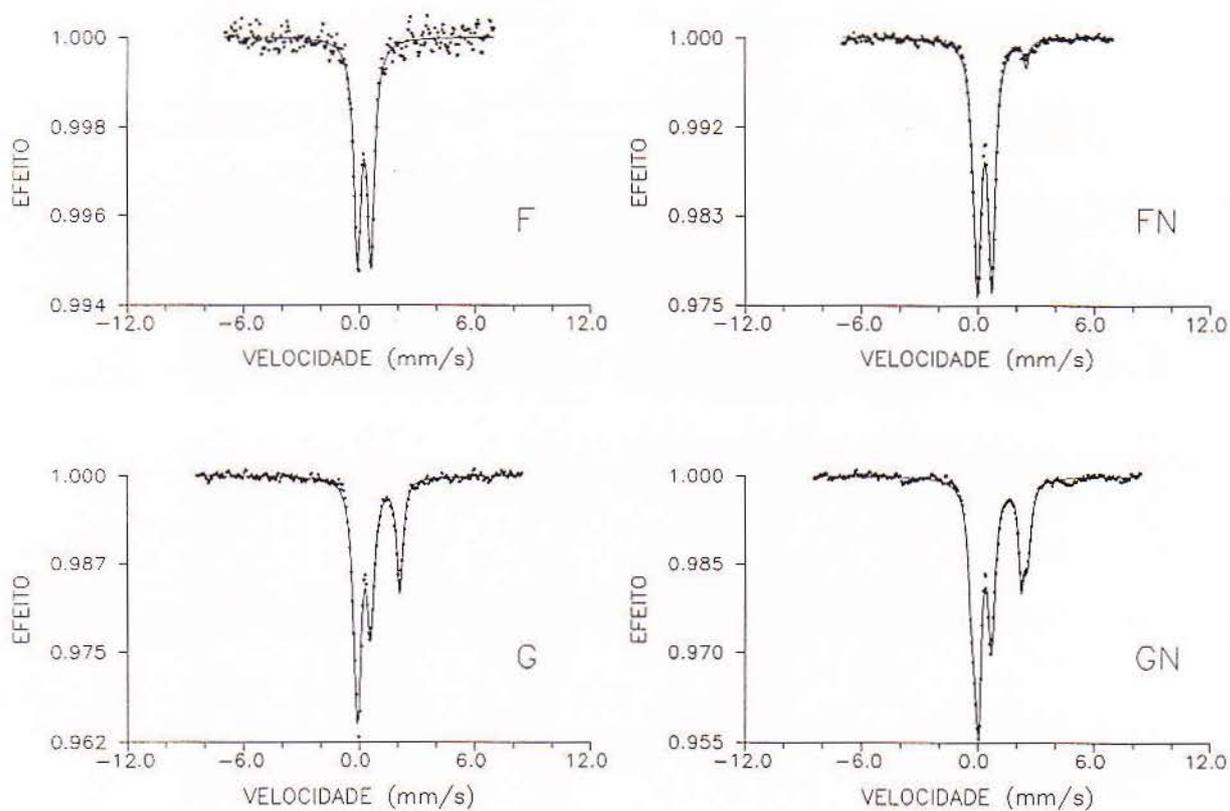


Figura IV.20: Espectros Mössbauer para os processamentos F e G, à temperatura ambiente e à temperatura de nitrogênio líquido. Processamento F ($P = 55$ kbar, $T = 1500$ °C, $t = 10$ min.); a amostra esteve em contato com BN durante a experiência; processamento G ($P = 55$ kbar, $T = 1500$ °C, $t = 10$ min.) e a amostra esteve em contato com talco durante a experiência.

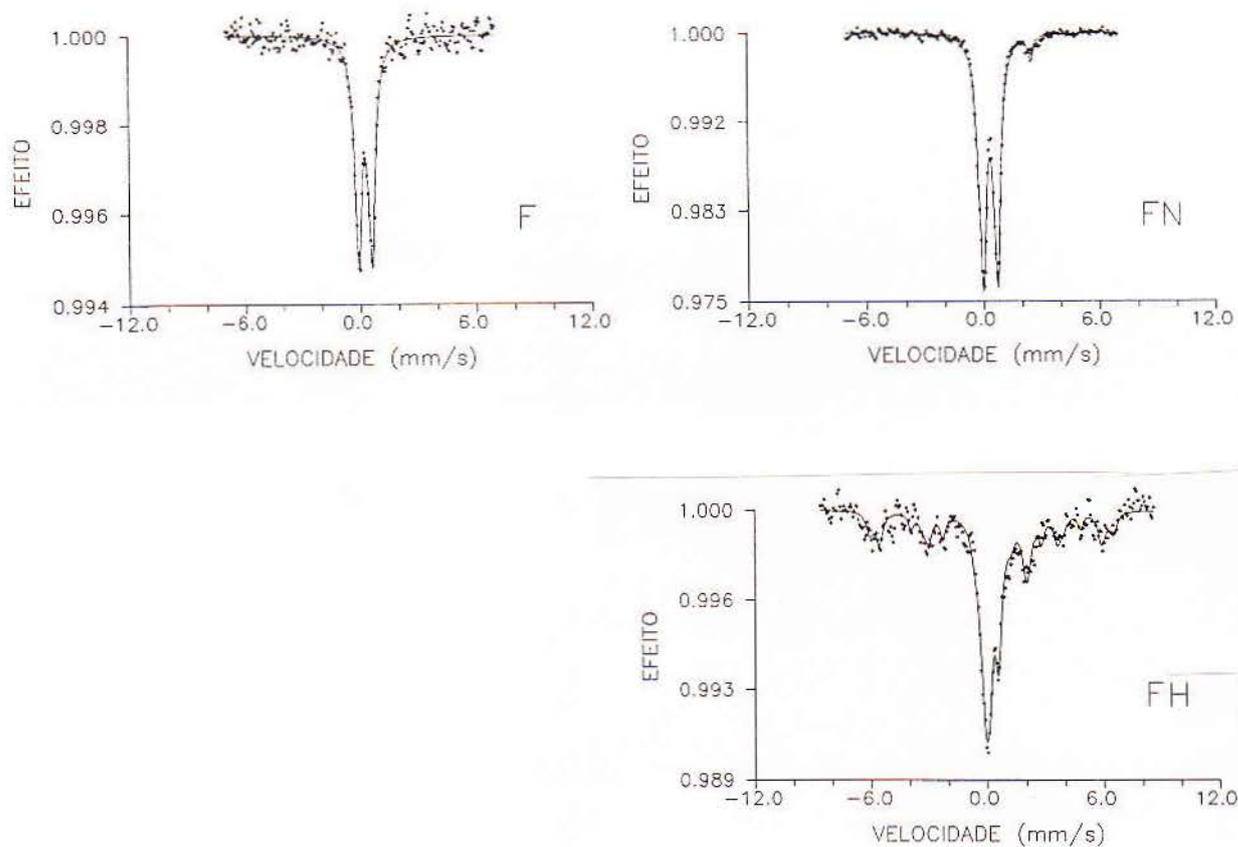


Figura IV.21: Espectros Mössbauer do processamento *F* (medida à temperatura ambiente), *FN* (medida à temperatura de nitrogênio líquido) e *FH* (medida realizada à temperatura de hélio líquido). Amostra em contato com *BN*.

a outros compostos contendo hidrogênio, seria a perturbação da interface metal-carbono, onde o processo de conversão com auxílio de um catalisador tem origem. Isto ocorreria porque se formam compostos (como o $\text{Fe}(\text{OH})_2$, oxalatos e esquaratos, do tipo referido na tabela IV.6 de Fe^{2+}) na interface, que provavelmente bloqueiam a ação do metal fundido evitando o contato direto do catalisador e do grafite.

Quanto à identificação dos compostos de Fe^{3+} , formados nos processamentos C5, D3, D4, F e G, pode-se traçar um paralelo com os resultados obtidos em experiências com catalisadores onde o ferro está altamente disperso em superfícies carbonáceas [Jung, 1982; Niemantsverdriet, 1985]. Naqueles estudos, os catalisadores são constituídos por ferro depositado em carbono com dois tipos de superfícies específicas: grafite e carbono altamente poroso. No caso em que grafite é utilizado (no catalisador em que não foi feito nenhum processo de redução), resulta na medida Mössbauer à temperatura ambiente um dubleto com parâmetros muito próximos, praticamente os mesmos encontrados no presente trabalho, ou seja, $\Delta E_Q = 0,71 \text{ mm/s}$, $\text{IS} = 0,37 \text{ mm/s}$. Esse dubleto de Fe^{3+} foi atribuído a algum tipo de óxido de ferro. Após um processo de redução neste catalisador, apareceu na medida Mössbauer, à temperatura ambiente, o espectro magnético do ferro metálico. A mesma experiência foi realizada também com carbono poroso. A medida desta amostra, após a redução, foi feita em cápsula selada. É observado o espectro magnético do ferro ($H = 347 \pm 3 \text{ kOe}$), porém, somente na temperatura de hélio líquido, o que mostra um efeito claro de superparamagnetismo. Por isso neste caso, quando a amostra foi exposta ao ar, o ferro foi facilmente oxidado, aparecendo novamente o mesmo dubleto de Fe^{3+} de antes. Esses resultados nos catalisadores levam a concluir que, na primeira situação, quando o ferro estava disperso em grafite, houve uma aglomeração em partículas cujo volume em relação à superfície é considerável. Dessa forma uma oxidação total não pode ocorrer. Quando o ferro foi depositado em material muito poroso, com maior superfície, a possibilidade de aglomeração foi obstaculizada e as partículas de ferro permaneceram muito pequenas, oxidando prontamente em contato com o oxigênio da atmosfera.

Os parâmetros encontrados nas experiências com catalisadores são os mesmos que os

encontrados aqui. Existem entretanto algumas diferenças entre os dois sistemas.

No presente trabalho, usando-se grafite policristalino, observou-se na amostra reduzida, antes de qualquer processamento em pressão, a formação de ferro metálico com tamanho de partícula de tal ordem que um espectro magnético foi observado ao ar (ver C4 na figura IV.14), como no primeiro caso dos catalisadores. É interessante observar que, para que o superparamagnetismo ocorra no ferro as dimensões médias dos aglomerados devem ser menores do que 70 Å, visto que para partículas dessa dimensão um espectro magnético ainda é observado [Tamura, 1983]. Entretanto, tais partículas seriam suscetíveis de sofrer oxidação imediata, quando expostas ao ar.

Como este não foi o caso, pode-se considerar então, que na amostra reduzida (C4), o tamanho de partícula estava bem acima desse valor.

Após os processamentos em alta pressão, verificou-se no presente caso em todos os espectros, a presença de um dubleto de Fe^{3+} , como no segundo caso estudado nos catalisadores, isto é, ferro depositado em material carbonáceo, altamente poroso, e por isso altamente disperso. No presente trabalho, este dubleto pode ser atribuído a um óxido de ferro, como é mencionado no caso dos catalisadores, ou mesmo a um conjunto de diversos óxidos próximos em estequiometria, coordenados de alguma forma aos policristais de grafite (talvez óxidos hidróxidos - ver tabela C1). Obteve-se, portanto, usando-se grafite, resultados muito semelhantes ao caso dos catalisadores em que o ferro estava altamente disperso. Dessa forma, a alta pressão impediu a aglomeração, possivelmente contribuindo para uma dispersão muito maior do ferro em grafite. Provavelmente, além disso, devido às grandes temperaturas utilizadas, o ferro extremamente fluido pode penetrar, forçado pela alta pressão, em microporosidades muito finas e fronteiras de grão, podendo até mesmo alargar essas fronteiras, devido à sua capacidade de dissolver o grafite, que como se sabe é altamente reativo transversalmente aos planos basais [Boehm, 1990]. A alta dispersão é confirmada nas medidas à temperatura de nitrogênio líquido em que as contribuições magnéticas foram realmente muito pequenas. Alguns resultados obtidos por Polyakov e colaboradores podem reforçar estas asserções porque relatam a possibilidade de que ocorra impregnação, com

metal fundido, das microporosidades existentes em materiais carbonáceos em função das condições de alta pressão [Polyakov, 1990].

Uma diferença fundamental entre os resultados deste trabalho e os resultados das experiências com catalisadores, aparece quando se analisa as medidas F, FN e FH (ver figura IV.21). Na medida FH, realizada a 4 K, observam-se desdobramentos magnéticos, em que um dos conjuntos de valores de campo hiperfino pode ser interpretado como sendo do ferro (ver tabela IV.10). Esta contribuição magnética aparece, às custas de uma porção de área do espectro, FN, ocupada pelo dubleto de Fe^{3+} , onde muito provavelmente pode ser incluído um singlete largo devido a ferro superparamagnético. A ordem de grandeza dos campos ajustados é aceitável para o ferro com tamanho de partícula menor do que 20 Å [Niemandsverdriet, 1985]. Como se sabe, no caso do ferro, quanto menor o tamanho de partícula, maior o valor para o campo hiperfino (como um efeito do campo demagnetizante [Knudsen, 1980]). Por exemplo, ferro metálico constituído por partículas com diâmetro médio de cerca de 66 Å, à temperatura de 80 K, originam um desdodramento magnético de cerca de 340 kOe no espectro Mössbauer [Tamura, 1983]. Esse valor é cerca de 3 kOe maior do que o valor do campo hiperfino normal para o ferro metálico à temperatura de nitrogênio líquido. A observação, no presente trabalho, de ferro com tamanho de partícula tão reduzido (~ 20 Å) causa estranheza pelo fato de que não foi oxidado quando exposto ao ar, como no caso dos catalisadores acima mencionados. Este fato, entretanto pode ser explicado se considerarmos que em alta pressão e alta temperatura, uma certa porção de ferro, cerca de 30 %, poderia ter ficado encapsulado em microporosidades ou fronteiras de grão do grafite, inacessíveis ao oxigênio.

É interessante ainda relacionar os resultados aqui encontrados com medidas anteriores em sistemas Fe-C obtidos por outros métodos. Por exemplo, experiências com implantação iônica de ferro em grafite, que tiveram como resultado a precipitação do ferro em *clusters* com diâmetro entre 600 a 800 Å [Lusnikov, 1987]. Esses precipitados foram formados via difusão ao longo dos contornos de grão. É suposto, na referência citada, que mesmo estando o substrato em temperaturas mais elevadas durante a implantação, ou sendo maior a dose

implantada, esses precipitados não se dissolvam, mas sim cresçam. Outros estudos são realizados em simulação de fenômenos que ocorrem em reatores *tokamak*, quando ferro é depositado por evaporação em grafite [Sawicka, 1987a,b]. Neste caso é observada, por efeito Mössbauer, a presença de ferro metálico aglutinado na superfície, não havendo indícios de dispersão do ferro para dentro da rede do grafite. Além destes, recentemente foram observadas, através de detalhada análise realizada por EXAFS (*extended X - ray absorption fine structure*), microscopia eletrônica e medidas magnéticas, inclusões no diamante sintetizado no sistema Fe-C, compostas por ferro FCC e θ - Fe₃C [Pavel, 1990].

Por outro lado, alguns trabalhos relatam a possibilidade de intercalação do ferro atômico no grafite, conforme já foi mencionado no capítulo II [Vol'pin, 1974; Kalashnikov, 1982]. No método usado, é considerado que FeCl₃ é intercalado em grafite e posteriormente reduzido [Vol'pin, 1974]. No citado trabalho são obtidos espectros muito complexos de resolução pouco satisfatória. Mesmo assim, é ajustado um dubleto, ocupando 40 % da área total, cuja origem é atribuída a ferro com valência zero, ligado fracamente ao grafite, que é considerado como sendo ferro intercalado em grafite. Esse mesmo material é utilizado como catalisador na síntese de diamante em amostras constituídas por Fe-LGC e grafite nas razões 1:10 a 1:2, sendo, dessa forma, as concentrações de ferro variáveis entre 0,2 a 6 % [Kalashnikov, 1982]. A análise das amostras (Fe-LGC (1:1)) por espectroscopia Mössbauer mostrou a presença de α -Fe, α -Fe₂O₃ e um dubleto com parâmetros, $\Delta E_Q = 0,52 \pm 0,05$ mm/s e $IS = 0,35 \pm 0,05$ mm/s, atribuído ao mesmo ferro com valência zero, mencionado anteriormente por Vol'pin. O aquecimento da amostra a 700 °C sob 80 kbar, por outro lado, fez com que se formasse cementita. Mesmo depois da formação do diamante, em temperaturas da ordem de 1600 °C, é observado que a contribuição do suposto complexo de Fe⁰ se manteve, enquanto a contribuição da cementita cresceu. Esses resultados, embora se origemem de espectros não muito satisfatórios, são muito semelhantes, em parte, aos resultados obtidos em outras situações, inclusive aos resultados do presente estudo. Os parâmetros Mössbauer obtidos, como foi observado, são muito próximos dos parâmetros que podem ser atribuídos a óxidos e hidróxidos superparamagnéticos (ver tabela C1). Não parece, portanto, plausível a

suposta intercalação do ferro, conforme é mencionada. Além disso, a presença de cementita (Fe_3C), e a observação do crescimento de sua contribuição, é indício de que a concentração de ferro era realmente significativa.

No presente trabalho, todos os componentes dos espectros Mössbauer estudados puderam ser explicados em termos de compostos conhecidos e muito plausíveis de terem sido formados nas condições estudadas, de onde se conclui que não existem indícios de intercalação do ferro ou de sua dissolução em grafite. Além disto, os resultados obtidos em outras experiências no sistema Fe-C auxiliam na conclusão de que a possibilidade de intercalação de ferro no grafite é muito remota [Jung, 1982; Niemantsverdriet, 1985; Lusnikov, 1987; Pavel, 1990].

A observação de compostos contendo hidrogênio na interface grafite-metal explica porque a síntese do diamante pode ser completamente sustada pela presença de H_2 (embora não elucide os efeitos da água na morfologia do diamante). Estas constatações podem ser interpretadas como evidências adicionais em favor do modelo coloidal para a síntese do diamante. Isto porque parece ser de fundamental importância o contato do microcristal de grafite com o metal para que seja reduzida a energia de superfície grafite-diamante. Além disto, os resultados deste trabalho mostram que a possibilidade de intercalação ou dissolução de ferro em carbono é muito remota, evidência que, junto com a necessidade de que existam microcristais de grafite é também favorável ao modelo coloidal.

Conclui-se, ademais, que a solubilidade do ferro no grafite deve ser certamente muito menor do que os 0,3 % at. com que se trabalhou. E esse átomo de ferro vai se combinar formando preponderantemente os compostos mencionados. Mesmo que se considere, na pior das hipóteses, a impossibilidade de se determinar componentes que contribuam com menos de 10 % na área total dos espectros, ainda assim a solubilidade do ferro em grafite deve ser menor do que 0,03 % at.. Esse resultado contradiz, em parte, uma proposta de diagrama de fase para a região de alta concentração de carbono reportada por Strong [Strong, 1989] e mostrada na figura II.9, em que a solubilidade do ferro em grafite aparece como $\sim 0,3$ % at..

A solubilidade baixa do ferro em grafite deve estar relacionada à alta energia necessária para que um átomo de ferro seja introduzido na rede do grafite e à alta energia de coesão do ferro ou de seus carbonetos, especialmente o θ -Fe₃C.

Pode-se, neste caso, estimar um limite inferior para a energia necessária para a introdução de ferro na rede do grafite. Pode-se utilizar uma expressão do mesmo tipo daquela obtida para a concentração de carbono em ferro, equação II.4, no capítulo II. Dessa forma, tem-se:

$$n_{Fe}/n_C = \exp(\Delta S_V/R) \exp(-\Delta E/RT), \quad (IV.8)$$

onde ΔS_V é a variação da entropia vibracional devido à introdução de um átomo de ferro na rede do grafite. Sendo $\Delta S_V \sim 0$, o primeiro termo exponencial da equação IV.8 é ~ 1 , então:

$$n_{Fe}/n_C = \exp(-\Delta E/RT), \quad (IV.9)$$

neste caso, ΔE é a energia necessária para introduzir um átomo de ferro na rede do grafite, a partir de outra fase como o Fe₃C ou α -Fe. Esta energia se constitui fundamentalmente de dois termos: a energia de coesão do ferro ou do Fe₃C e a energia necessária para introduzir, efetivamente, esse ferro no grafite.

Considerando-se que o valor estimado no presente trabalho para o limite superior de solubilidade do ferro no grafite é cerca de 0,03% at.. Um limite inferior para ΔE , na temperatura de 2000 K, pode ser estimado da expressão IV.9, resultando cerca de 1,4 eV.

Pode-se comparar esse limite inferior com o que seria de esperar, para a energia necessária para a introdução de ferro em grafite. Somente a energia de coesão do ferro já é 4,34 eV. Para a energia necessária, para a introdução do ferro no grafite, podem ser consideradas duas possibilidades: que o ferro ocupe um sítio substitucional nos planos, ou intersticial entre os planos do grafite. A energia estimada para a produção de uma vacância no grafite é da ordem de 7,0 eV [Kelly, 1982]. Mesmo que se admita que este átomo tenha uma forte energia de ligação com os átomos de carbono adjacentes, esta não será maior do que cerca de 4 eV, energia de ligação do ferro em α -Fe ou Fe₃C. Desta forma, sobram pelo menos cerca de 7 eV para ΔE , resultando uma solubilidade várias ordens de grandeza menor

do que o limite estimado a partir dos resultados do presente trabalho.

Uma outra possibilidade seria que o ferro ocupasse um sítio intersticial, entre os planos do grafite, já que na posição intraplanar não haveria espaço. A distorção da rede, não havendo produção de vacâncias, deve ser muito grande. Existem diversos tipos de cálculo que estimam o valor da energia que é necessária para a introdução de carbono intersticial no grafite, e resultam valores em torno de 10 eV, já que a energia de coesão do grafite é da ordem de 7,4 eV. Para que o carbono seja absorvido na rede são necessários 2,5 eV, sendo essa energia originada das tensões elásticas que são provocadas na rede do grafite. Essas tensões se originam das mudanças nas distâncias interatômicas e dos ângulos que resultam da distorção da rede ao redor do átomo intersticial. Isto ocorre porque, embora as ligações entre os planos sejam fracas, os átomos estão fortemente ligados, o que enrijece estes planos, tornando qualquer deformação transversal muito dispendiosa em termos energéticos. Considerando-se a possibilidade de introdução do ferro, bem maior do que o carbono, essa energia deve ser ainda maior. Como as ligações entre os planos são do tipo Van Der Waals, a energia de ligação para um átomo de ferro, entretanto, seria praticamente desprezível. Fazendo-se uma estimativa, a grosso modo, ΔE deve ser no mínimo da ordem de 7 eV, o que também resulta, pela equação IV.9, em uma solubilidade muitas ordens de grandeza abaixo da estimada a partir dos resultados do presente trabalho.

O mesmo raciocínio pode ser estendido à possibilidade de intercalação. Neste caso a energia devida à distorção elástica seria reduzida, porque a ocupação ocorre ao longo dos planos. Isso é o que se verifica quando se intercala uma molécula planar, como o FeCl_3 . Já as ligações com os átomos de ferro deveriam ser altamente localizadas devido à alta direcionalidade dos orbitais *d*.

Do exposto acima conclui-se que o resultado negativo para a evidência de intercalação ou dissolução do ferro em grafite é bastante plausível fisicamente.

		a	b	c	d
E	H				
	ΔE_Q			0,82	2,04
	IS			0,47	1,06
	Γ			0,61	0,70
	a %			64	36
EN	H	504	451		
	ΔE_Q	0,06	0,20	0,96	2,58
	IS	0,47	0,57	0,47	1,27
	Γ	0,42	0,42	0,61	0,70
	a %	7	7	48	37
F	H				
	ΔE_Q			0,70	
	IS			0,37	
	Γ			0,44	
	a %			100	
FN	H				
	ΔE_Q			0,74	2,78
	IS			0,47	1,33
	Γ			0,45	0,29
	a %			93	7

Tabela IV.8: Parâmetros Mössbauer para as medidas E e F. Sítios c e d são respectivamente os componentes de Fe^{3+} e Fe^{2+} . Erros em ΔE_Q e IS são da ordem de $\pm 0,11$ mm/s.

		a	b	c
F	H			
	ΔE_Q	0,70		
	IS	0,37		
	Γ	0,44		
	a %	100		
FN	H			
	ΔE_Q	0,74	2,78	
	IS	0,47	1,23	
	Γ	0,45	0,29	
	a %	93	7	
G	H			
	ΔE_Q	0,76	2,12	
	IS	0,33	1,15	
	Γ	0,46	0,38	
	a %	60	40	
GN	H			
	ΔE_Q	0,76	2,18	2,90
	IS	0,46	1,28	2,28
	Γ	0,47	0,29	0,41
	a %	56	20	24

Tabela IV.9: Parâmetros Mössbauer para as medidas F e G. Sítios a e (b e c) são respectivamente os componentes de Fe^{3+} e Fe^{2+} . Erros em ΔE_Q e IS são da ordem de $\pm 0,11$ mm/s.

		a	b	c	d	e	f
F	H						
	ΔE_Q			0,68			
	IS			0,36			
	Γ			0,49			
	a %			100			
FN	H						
	ΔE_Q			0,70	2,78		
	IS			0,48	1,29		
	Γ			0,50	0,45		
	a %			83	17		
FH	H	346	382			270	
	ΔE_Q		-0,12	0,48	2,34	0,16	
	IS	0,26	0,40	0,47	1,03	0,49	0,04
	Γ	0,46	0,44	0,44	0,54	0,32	0,37
	a %	19	10	32	20	8	11

Tabela IV.10: Parâmetros Mössbauer para as medidas F, FN e FH. Erros máximos de ajustes nos campos hiperfinos da ordem de 4 kOe.

Capítulo V

CONCLUSÕES

A importância do conhecimento detalhado do sistema Fe-C é inegável, tanto do ponto de vista tecnológico quanto no que diz respeito ao desenvolvimento de modelos teóricos que visam explicar toda uma vasta gama de processos e transformações que aí se desenvolvem.

O estudo dos aços e da síntese do diamante, exemplifica o interesse nesse sistema, basicamente, do ponto de vista do *bulk*. Não dissociados desse enfoque, se acrescentam os processos que ocorrem na superfície ou interface Fe-C. São exemplos importantes os estudos em catalisadores e em sistemas obtidos por implantação iônica onde são explicitadas questões relativas à solubilidade do carbono em ferro, bem como do ferro no grafite, quando é observada, em ambos os casos, a formação de precipitados e *clusters*.

A alta pressão, além de ser fundamental para a síntese do diamante, tem manifestada sua importância especificamente pela variação da energia de Gibbs do sistema. Nos aços, está presente naturalmente sob forma de pronunciadas tensões internas, quando no revenimento se formam fases de diferentes volumes molares. Essas tensões internas se verificam também nos sistemas obtidos através da implantação iônica. Por outro lado, a pressão também possibilita o processamento de amostras em alta temperatura, evitando assim a evaporação dos componentes.

No presente trabalho foram estudadas basicamente duas situações do sistema ferro-carbono em alta pressão e temperatura, que incluem a região pertinente ao estudo dos aços e a região pertinente à síntese do diamante .

A primeira parte tratou do sistema Fe-C, tendo como componente majoritário o ferro. As amostras foram obtidas por implantação iônica de alta dose de carbono em ferro metálico, muito além do limite de solubilidade.

As amostras obtidas a partir da implantação foram, então, submetidas a tratamentos térmicos a vácuo e sob pressão de 30 kbar. Posteriormente foram analisadas por espectroscopia Mössbauer com elétrons de conversão (CEMS). Resultaram, na matriz de ferro, os mesmos carbonetos que aparecem no revenimento da martensita, ou seja, ϵ -Fe₂C, χ -Fe₅C₂ e θ -Fe₃C. Constatou-se ademais, que o carboneto ϵ , de transição, pode ser observado nas amostras recém implantadas porque a temperatura da amostra durante a implantação não ultrapassou a temperatura ambiente. Num trabalho realizado por Longworth, é verificado que esse carboneto não aparece em condições experimentais muito semelhantes às estudadas aqui, porém sem nenhum controle da temperatura do substrato [Longworth 1981]. Dessa forma, no citado trabalho, o carboneto ϵ foi dissolvido, devido ao aquecimento, durante o processo de implantação. Observou-se, por outro lado, no presente trabalho, que a pressão atuou no sistema fazendo com que fossem mais baixas as temperaturas em que as transformações ocorreram, principalmente no caso do surgimento da cementita ou carboneto θ -Fe₃C.

As razões dessas reduções na temperatura foram investigadas em termos de possíveis modificações na temperatura de equilíbrio termodinâmico entre as fases com a aplicação de pressão, bem como o possível efeito da pressão na cinética das transformações dessas fases. Para isso, usando-se a equação de Clausius-Clapeyron, e dados termodinâmicos, estimou-se para o equilíbrio χ - θ , que a aplicação de uma pressão de 30 kbar equivaleria a uma variação de temperatura de cerca de 20-30 °C. Como esse valor é bem menor do que o observado, considerou-se a possibilidade de que os resultados obtidos sejam uma decorrência de efeitos cinéticos. Sabe-se, entretanto que o efeito da pressão no coeficiente de difusão do carbono no ferro é nulo, já que o volume de ativação para esse sistema é praticamente zero. Por outro lado, sabe-se que a solubilidade do carbono no ferro aumenta com a concentração de defeitos [Kalish, 1971]. Pode-se concluir então que, devido à diferença de compressibilidade

entre os carbonetos e a matriz, em alta pressão são geradas deformações plásticas ao redor dos precipitados. Essas regiões próximas aos carbonetos, com grande concentração de defeitos, são capazes de absorver mais carbono, possibilitando um maior transporte e, como conseqüência, uma aceleração na evolução térmica do sistema [De Oliveira, 1989].

Esse efeito da pressão na cinética das transformações entre os carbonetos e a matriz de ferro evidencia a importância das tensões internas no sistema ferro-carbono e pode ser uma das justificativas para as discrepâncias encontradas na literatura, quanto às regiões de temperatura em que ocorrem as transformações.

Na segunda parte deste trabalho, o sistema Fe-C foi investigado, na região em que o grafite é o componente principal. Foram estudadas amostras de grafite espectroscópico com concentrações muito baixas de ferro enriquecido (^{57}Fe). Essas amostras foram processadas em alta pressão e alta temperatura na zona de equilíbrio grafite-diamante e, após, analisadas por espectroscopia Mössbauer por transmissão. Essas concentrações muito baixas e a análise Mössbauer permitiram um acompanhamento dos processos microscópicos que devem ocorrer na interface grafite-metal, nas condições reais da síntese do diamante.

Fundamentalmente, este foi um estudo exploratório em amostras de grafite com quantidades muito pequenas de ferro enriquecido e esteve direcionado para os seguintes tópicos: a questão da solubilidade do ferro em grafite e a possibilidade de intercalação do ferro em grafite por métodos não usuais, como o processamento em alta pressão e alta temperatura, com as conseqüentes implicações no processo de síntese do diamante. Estudou-se, adicionalmente, o efeito do material transmissor de pressão nas condições da síntese do diamante.

Os resultados permitiram as seguintes conclusões:

- A análise dos espectros Mössbauer, independentemente das eventuais imprecisões verificadas em alguns casos, mostraram que todos os componentes dos espectros puderam ser identificados com algum conjunto de compostos de ferro conhecidos e plausíveis, como óxidos, óxidos hidratados, oxalatos e esquaratos. Além disto, ferro superparamagnético também foi detectado. Neste caso, sabe-se que o tamanho de partícula, embora muito

reduzido, ainda é da ordem de 20 Å. Desta forma, considerando-se também outros resultados para esse sistema, principalmente os estudos com catalisadores, pode-se concluir que o limite de solubilidade do ferro no grafite é muito baixo, estando aquém dos 0,03% at., superestimando a incerteza no ajuste das áreas dos espectros Mössbauer em 10%. Conseqüentemente, é muito improvável a possibilidade de intercalação de ferro atômico neste caso. Este resultado, portanto, torna também improvável o mecanismo de conversão polimórfica, para a síntese do diamante, tal como tem sido proposto, isto é, que o ferro, ou outro metal de transição, localizado entre os planos do grafite atuaria como um agente destabilizador, funcionando em alta pressão como uma "agulha de costura", reconstruindo a rede como diamante.

Por outro lado, a detecção de ferro superparamagnético não oxidado mesmo ao ar, mostra que existe a possibilidade de que esse ferro tenha sido encapsulado, por alta pressão, em regiões tais como poros e contornos de grão. Como o ferro é solvente do grafite, existe também uma forte possibilidade de que, nas condições de alta pressão e temperatura, esse ferro altamente fluido, penetre, por efeito da pressão hidrostática, nos contornos de grão do grafite, alargando-os por dissolução. Esta seria uma possível explicação para a formação de uma solução coloidal, conforme é concebida no modelo coloidal para a síntese do diamante.

- A presença de gases contendo hidrogênio e oxigênio, na região da amostra durante os processamentos, faz com que se formem compostos com o ferro e o carbono. Esses compostos, com tamanho de partícula muito pequeno, pois mostram efeitos de superparamagnetismo no espectro Mössbauer, estão coordenados aos sítios de carbono na interface ferro-carbono. Isso faz com que a interface grafite-metal seja obstruída por esses compostos, explicando o efeito deletério que tem a água, liberada pelos meios não anidros, existentes na célula de alta pressão, durante a síntese do diamante. A interface metal-grafite fica isolada impedindo que o efeito de dissolução via contorno de grão se processe. Fica também prejudicada dessa forma, a diminuição via metal da energia de superfície grafite-diamante. Sabe-se que esses efeitos deletérios são causados fundamentalmente por componentes que contém hidrogênio, especialmente H₂O.

Tendo em vista que os resultados exploratórios do presente trabalho, evidenciaram regiões em que diversos processos estão ocorrendo, surgiram várias questões que aparecem como muito interessantes de serem investigadas em detalhe e sistematicamente. Em especial é interessante associar-se a técnica de efeito Mössbauer com técnicas de investigação de microestrutura, por exemplo com difração de elétrons.

Além disso, os compostos observados, à temperatura ambiente são formados e dissolvidos em temperaturas bem mais baixas do que aquelas com que se trabalhou em altas pressões, de onde pode-se concluir que a pressão deve desempenhar uma função estabilizadora destas fases. Por outro lado, foi observado que, em amostras de grafite em que tratamentos térmicos em alta pressão foram efetuados, não foi possível a obtenção de diamante, no entanto estas amostras quando tratadas apenas a alto vácuo e temperatura, produziram diamantes [Tsuzuki, 1984a,b]. Essas considerações mostram ser pertinente um estudo Mössbauer da evolução térmica desses compostos obtidos no grafite nas condições de síntese [De Oliveira, 1992].

Adicionalmente, conforme se verificou, os sistemas estudados no presente trabalho, mostraram-se muito semelhantes aos catalisadores de reações industriais. Dessa forma é extremamente interessante que se analise, pelos métodos convencionais usados nessa área a atividade catalítica dos sistemas obtidos sob pressão.

Apêndice A

Carbonetos de Ferro

Os carbonetos de ferro são usualmente estudados em problemas ligados à tecnologia dos aços e mais recentemente também em problemas da síntese do diamante. Algumas de suas propriedades, bem como formas de obtenção, são relatadas a seguir.

Estrutura

θ -Fe₃C (cementita ou carboneto θ) – A cementita apresenta uma rede ortorrômbica, com célula unitária contendo quatro moléculas e parâmetros: $a = 4,5260 \text{ \AA}$, $b = 5,0870 \text{ \AA}$ e $c = 6,7443 \text{ \AA}$, cuja estrutura mostra-se na figura A.1.

χ -Fe₅C₂ (carboneto de Hagg) – Este carboneto tem rede monoclinica, com célula unitária contendo quatro moléculas e parâmetros: $a = 11,563 \text{ \AA}$, $b = 4,573 \text{ \AA}$, $c = 5,058 \text{ \AA}$ e $\beta = 97^\circ 44'$ (ver figura A.2) [Duggin, 1966; Jack 1966].

ϵ -Fe₂C e η -Fe₂C (carboneto ϵ e carboneto η) – O carboneto ϵ tem rede hexagonal com parâmetros: $a_\epsilon = 2,752 \text{ \AA}$ e $c_\epsilon = 4,353 \text{ \AA}$; o carboneto η , possui rede ortorrômbica contendo duas moléculas por célula, com parâmetros: $a_\eta = 4,705 \text{ \AA}$, $b_\eta = 4,318 \text{ \AA}$ e $c_\eta = 2,829 \text{ \AA}$ [Nagakura, 1972] (ver figura A.3).

Fe₇C₃ (carboneto de Eckstron-Adcock) – Rede ortorrômbica, quatro moléculas por célula, com os seguintes parâmetros: $a = 4,540 \text{ \AA}$; $b = 6,879 \text{ \AA}$ e $c = 11,942 \text{ \AA}$ (ver figura A.4) [Eckstron, 1950; Herbstein, 1963].

A densidade, volume molar e volume molar por átomo dos carbonetos de ferro são mostrados na tabela A.1.

A cementita e o carboneto de Haag possuem estruturas muito semelhantes, o que dificultou a diferenciação destes dois carbonetos durante muito tempo [Jack, 1966; Senateur, 1963; Senateur, 1962]; em ambas as estruturas, o átomo de carbono está no centro de um prisma triangular formado por três átomos de ferro [Le Caer, 1976] (ver figura A.5).

Existe a possibilidade de identificação dos carbonetos de ferro, por efeito Mössbauer, muito embora se possa observar que existem discrepâncias quanto aos valores dos parâmetros citados na literatura, provavelmente devido aos diferentes conteúdos de defeitos. Isto se deve em parte à forma de obtenção desses carbonetos: por síntese em catálise, por reações de carburização ou extraídos a partir de ligas de Fe-C. Além disto, a identificação é complicada pelo número de sítios possíveis para o ferro nesses compostos. Quando superpostos, se a contribuição de cada um não é significativa, um bom ajuste fica prejudicado. A diferenciação dos carbonetos χ e θ foi possível neste trabalho, podendo ser observada no capítulo IV, figura IV.5 .

Os parâmetros Mössbauer dos carbonetos de ferro, obtidos de alguns estudos da literatura, são apresentados na tabela A.2, enquanto na tabela A.3 estão relatados os parâmetros da austenita, martensita e ferro- α . Na cementita os átomos de ferro ocupam dois sítios muito semelhantes (átomos de ferro (I) com doze átomos de ferro vizinhos próximos, numa distância média de 2,62 Å, e átomos de ferro (II) com onze átomos de ferro vizinhos, numa distância média de 2,60 Å), não sendo por isto, estes dois sítios diferenciados nos espectros Mössbauer. Os valores dos parâmetros Mössbauer para estes carbonetos apresentam as seguintes variações: $179 \leq H \leq 208$ kOe, $0,17 \leq IS \leq 0,2$ mm/s e $0 \leq \Delta E_Q \leq 0,4$ mm/s, cujas origens não são claras, podendo ser atribuídas a tensões por falta de coerência [Willianson, 1979]. No carboneto de Hagg há três diferentes sítios para o ferro: sítios (I) com doze átomos de ferro próximos vizinhos, numa distância média de 2,90 Å, (II), com onze átomos de ferro próximos vizinhos, numa distância média de 2,85 Å e sítios (III) com doze átomos de ferro próximos vizinhos, numa distância média igual a 2,82 Å [Le Caer,

1976]. A razão de ocupação é 2:2:1 [Bernas, 1967]. O carboneto ϵ (ou o η), que é obtido no primeiro estágio do revenimento da martensita, é mais difícil de ser identificado no espectro Mössbauer, porque se confunde com o espectro da martensita. Pode-se estabilizá-lo adicionando Si e extraí-lo; a medida é feita, então, em separado.

Síntese

Os carbonetos de ferro podem ser obtidos, essencialmente, em duas situações principais, quais sejam, no revenimento da martensita e em processos de síntese, por carburização, a partir de, por exemplo, CO e H₂. A estrutura martensítica de aços com alto teor de carbono se decompõe em carboneto θ e na solução sólida α , através de carbonetos metaestáveis [Reed-Hill, 1973; Porter, 1986].

O carboneto ϵ é formado no primeiro estágio do revenimento da martensita no sistema ferro-carbono, normalmente em temperaturas da ordem de 80 a 250 °C. É sugerido [Zener, 1948] que esse carboneto se forma pelo relaxamento da energia de tensão do sólido sem qualquer mudança substancial nas relações de ligação dos átomos constituintes, sendo a força de ativação dada pelo relaxamento da alta energia elástica da martensita [Ino, 1968]. Em relação ao magnetismo, o carboneto ϵ que resulta da martensita é constituído por partículas pequenas, mostrando no espectro Mössbauer um efeito de superparamagnetismo [Le Caer, 1971]. Quando se origina de uma transformação bainítica¹, esse carboneto pode ser precipitado com partículas de tamanho maior. O carboneto ϵ pode ser estabilizado pela adição de silício ao sistema, o qual reduz a solubilidade do carbono, possibilitando dessa forma que seja extraído e analisado [Genin, 1973].

A formação do carboneto de Hagg antecede a formação da cementita, cujo intervalo de temperatura para formação pode se estender de 250 a 700 °C, desde sua precipitação, até o crescimento de grãos esféricos [Porter, 1986]. Os intervalos de formação e transformação

¹Estrutura plana complexa, composta por carboneto de ferro e ferrita; observe-se que esse carboneto poderá ser cementita, quando a temperatura do revenimento for maior do que 300 °C, e Fe₂C se a temperatura for menor [Reed-Hill, 1973].

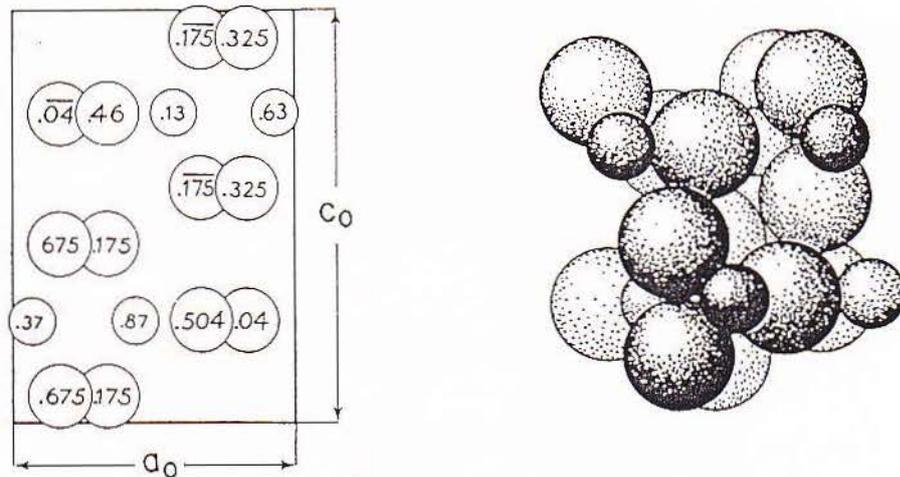


Figura A.1: θ - Fe_3C : a) Estrutura projetada; b) empacotamento dos átomos visto ao longo do eixo c . Esferas grandes representam os ferros e pequenas, os carbonos [Senateur, 1963; Bernas, 1967; Le Caer 1976; Wyckoff, 1964].

desses carbonetos obtidos na literatura são apenas aproximados, existindo, muitas vezes, superposição entre eles.

Além da obtenção a partir da martensita, esses carbonetos podem ser sintetizados, por exemplo, pelos seguintes processos: o carboneto ϵ pode ser preparado pela carburização de α -Fe em uma mistura de $\text{CO} + 6\text{H}_2$ em 1 atm. a temperatura de 164°C por 130 horas [Arents, 1973]; o carboneto de Hagg pode ser sintetizado com uma mistura de $\text{CO} + \text{H}_2$ (30% CO) em óxido de ferro a 400°C ; a cementita de forma semelhante (17% CO) a 550°C [Bernas, 1967].

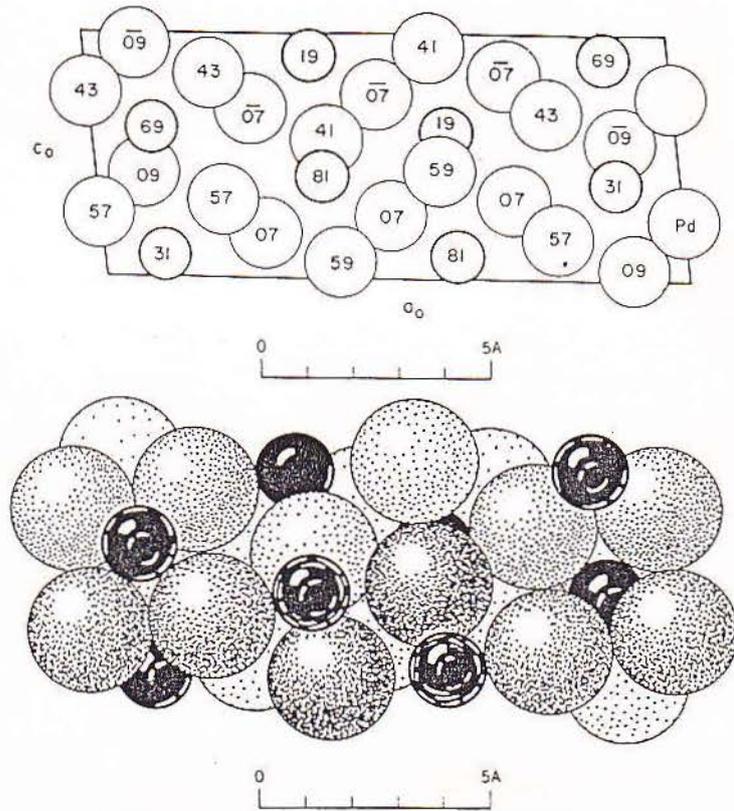
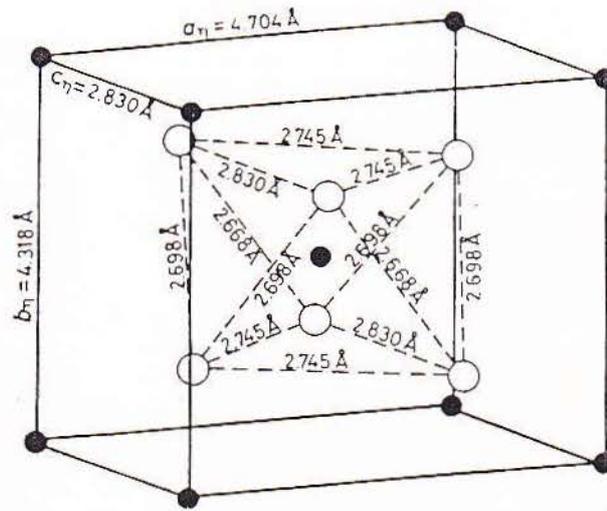


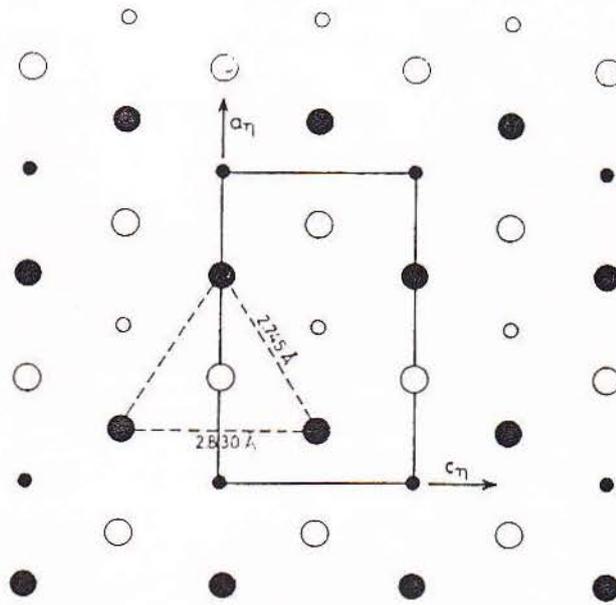
Figura A.2: χ - Fe_5C_2 : a) Estrutura projetada; b) empacotamento dos átomos visto ao longo do eixo b. Esferas grandes representam os ferros e pequenas, os carbonos. [Sénateur, 1962].

Composto	ρ (g/cm ³)	V_{mol} (cm ³)	$V_{mol/at.}$ (cm ³)
ϵ - Fe_2C	7,17	17,25	5,75
χ - Fe_5C_2	7,63	39,74	5,68
θ - Fe_3C	7,73	23,3	5,83
Fe_7C_3	7,64	56,02	5,60

Tabela A.1: Densidades, volumes molares e volumes molares por átomo para os carbonetos de ferro.



(a)



(b)

Figura A.3: η -Fe₂C: a) Estrutura ortorrômbica do carboneto η ; b) projeção da estrutura. ● átomos de carbono em 0; ○ átomo de carbono em $1/2 b$; ◐ átomo de ferro em $1/4 b$; ○ átomo de ferro em $3/4 b$, [Hirotsu, 1972].

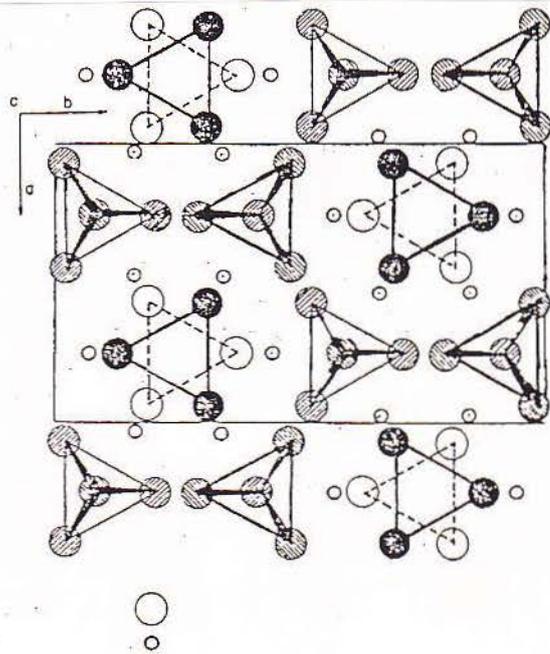


Figura A.4: Fe_7C_3 : Estrutura projetada do carboneto de Eckstron-Adckock; \odot —ferros, \circ —carbonos; [Fruchart, 1965; Bauer-Grosse, 1986].

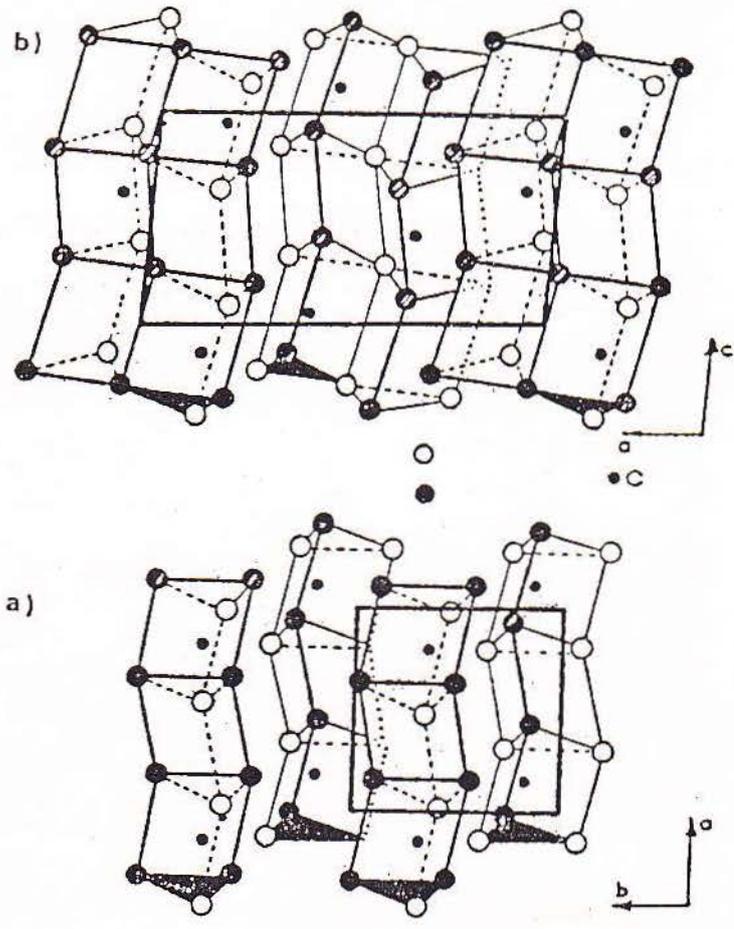


Figura A.5: Empilhamento de prismas, para comparação: (a) na estrutura da cementita e (b) na estrutura do carboneto χ . \circ —ferros; \circ —carbonos [Le Caer, 1976].

Parâmetros Mössbauer dos Carbonetos de Ferro						
Carboneto	T (K)	IS (mm/s)	H (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	ref.	T_C (°C)
ϵ -Fe ₂ C	300	0,22 ± 0,04	170 ± 3	0,1	1,3	380 ± 10
		0,24 ± 0,04	237 ± 3	0,1		
		0,30 ± 0,05	130 ± 6	0,1		
		0,36 ± 0,02		0,76 ± 0,02	1,*	
η -Fe ₂ C	300	0,11 ± 0,05	250 ± 5	0,20 ± 0,10	2	
		0,28 ± 0,08	178 ± 5	-0,30 ± 0,10		
χ -Fe ₅ C ₂	300	0,4	184 ± 3	0,09	3,4	232 ± 10
		0,1	222 ± 3	0,09		
		0,1	110 ± 6	0,07		
θ -Fe ₃ C	300	0,15	208 ± 3	0	1	205 ± 10
		0,2 ± 0,1	198 ± 5		5	
	4	0,32	249	0,01	6	
	77	0,31	246	0,01	6	
	296	0,18	208	0,02	6	

Tabela A.2: * Carboneto- ϵ na martensita temperada aparece superparamagnético no espectro Mössbauer [Le Caer, 1971] enquanto que na bainita [Reed Hill, 1973] ϵ aparece como sendo ferromagnético. Ref: 1-[Le Caer, 1971]; 2-[Arents, 1973]; 3-[Maksimov, 1973]; 4-[Williamson, 1979]; 5-[Narkhov, 1975] e 6-[Le Caer, 1976].

PARÂMETROS MÖSSBAUER EM Fe-7,2 % at.C a 300 K				
Fase	H (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	IS (mm/s)	(%)
Martensita Fe-C (bct)	330	0,01	-0,01	23
	341 ³	-0,02	0,00	29
	355	-0,01	0,04	11
	315 ²	-0,17	0,14	12
	270 ¹	0,25	-0,04	12
	264	-0,18	0,21	5
	371	0,06	0,12	8
Austenita fcc			-0,08	56
		0,33	-0,03	44
α -Fe	330	0,00	0,00	

Tabela A.3: Parâmetros obtidos de um estudo da localização dos átomos de carbono na estrutura da martensita; os sítios marcados com 1, 2 e 3 correspondem, respectivamente, aos átomos de ferro tendo carbonos como primeiros, segundos e terceiros vizinhos [Ino, 1982].

Apêndice B

Grafite e Diamante

O carbono na natureza é encontrado em muitas regiões do mundo, desde a forma cristalina até o estado amorfo. O grafite e o diamante são as duas formas cristalinas mais conhecidas, baseadas respectivamente nos estados de hibridização sp^2 e sp^3 . Recentemente têm sido sintetizadas formas cristalinas moleculares, dentre as quais a chamada *buckyball* (C_{60}) é mais conhecida.

Um extenso número de processos é empregado para a preparação de grafites a partir principalmente de petróleo cru ou piche (*pitch coke*). A estrutura final pode variar, podendo ser obtidas estruturas policristalinas, policristalinas orientadas e até mesmo materiais altamente desordenados e amorfos.

A grafitização ocorre em duas etapas: na primeira, ocorre por pirólise a conversão do material orgânico inicial em carbono sólido e em vários compostos voláteis; na seguinte, em um largo intervalo de temperatura, a ordenação é obtida e aumentada conforme a utilização a que se destina o material final.

O grafite pirolítico HOPG (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) é um grafite sintético, formado pelo craqueamento de hidrocarbonetos em alta temperatura. Este processo é seguido por um tratamento térmico, muitas vezes combinado com a aplicação de pressão, resultando um material policristalino em que os microcristais são orientados na mesma direção, usualmente chamado de grafite pirolítico.

Existem, também, materiais orgânicos que não conduzem à carbono grafítico pelos pro-

cessos usuais. Nestes, o acréscimo da cristalinidade, associado ao aumento da temperatura após a carbonização, não ocorre. Esse tipo de material é conhecido como carbono duro, que não grafitiza, se distinguindo dos carbonos macios (como o piche), que grafitizam. Os carbonos macios se distinguem dos carbonos não grafitizáveis pela existência de uma fase líquida no processo de pirólise, em temperaturas no intervalo de 400 a 500 °C [Kelly, 1981].

A grafitização também ocorre nos processos dirigidos à síntese do diamante, tanto em altas pressões quanto nos processos por deposição química, CVD.

Estruturas e Parâmetros de Rede

O diamante existe na forma cúbica (ver figuras B1 e B3.c) e na forma hexagonal chamada lonsdalita (ver figura B3.b), ambas apresentando funções de onda com hibridização sp^3 [Bundy, 1967; Hanneman, 1967].

O grafite cristalino existe na estrutura hexagonal (D_{6h}^4), sequência A B A B ... (ver figura B2.a), sendo a distância entre os carbonos nos planos 1,41 Å e entre os planos, 3,35 Å. Existe também na estrutura romboédrica (D_{3d}^5), A B C A B C ..., (ver figura B2.b) [Kelly, 1981]; observe-se, entretanto, que não se consegue isolar completamente esta fase do grafite hexagonal.

Concentração Atômica do Carbono e Densidade Específica

Em grafite: $1,136 \cdot 10^{23}$ at./cm³, $\rho = 2,26$ g/cm³

Em diamante: $1,76 \cdot 10^{23}$ at./cm³, $\rho = 3,52$ g/cm³

Densidade do carbono amorfo: $\rho = 1,8 - 2,1$ g/cm³.

Microporosidades no grafite

Grafite pirolítico ou grafite natural quase perfeito contém, por definição, poucas porosidades.

Em grafite e carbonos policristalinos existem vários tipos de porosidades possíveis:

- poros formados pelo encontro de duas fronteiras de grão;
- poros gerados pela pressão de gás nos tratamentos térmicos em que o material é formado;
- poros já presentes nos grãos de coke;
- poros criados no resfriamento térmico, devido à expansão térmica diferencial dos micro cristais. A direção fácil de seccionamento desses cristais é paralela aos planos basais e, então, o *stress* gerado pela expansão térmica tende a ser relaxado por uma quebra basal que produz poros planos.

Uma completa descrição do tamanho dos poros no carbono é praticamente impossível. É estimado que grafite com tamanho de grão da ordem de $\sim 1\text{mm}$ (grafite muito bem cristalizado) possui cerca de 10^9 poros/ cm^3 , com dimensão de até 10^{-6} mm. Esses poros são classificados como macroporos se sua dimensão d varia entre 1 e $2 \cdot 10^{-5}$ cm, poros de transição se $10^{-5} \leq d \leq 1,5 \cdot 10^{-7}$ cm e microporos se sua dimensão é da ordem de $1,5 \cdot 10^{-7}$ cm, isto é, dimensões moleculares.

Grafitização do Diamante

Em presença de oxigênio o diamante começa a carbonizar em temperaturas da ordem de $900\text{ }^\circ\text{C}$. Aquecido em atmosfera inerte, grafitiza em temperaturas da ordem de $1800\text{ }^\circ\text{C}$. A razão de grafitização aumenta rapidamente até $2400\text{ }^\circ\text{C}$.

Dureza do Diamante

Uma das mais importantes propriedades do diamante é sua grande dureza. Na escala de Mohs, baseada no fato do material mais duro riscar o mais macio, o diamante está no topo da escala, isto é, tem valor 10, enquanto que o talco, por exemplo, está no início, tem valor 1 nessa escala. Observe-se, porém, que esta escala não é física, mas apenas comparativa.

O diamante em qualquer escala é o material mais duro. Na escala Knoop, cujo método é considerado o mais acurado para a determinação da dureza em sólidos cristalinos, a

dureza é medida por indentação, sendo formado um paralelogramo cuja diagonal maior é cerca de sete vezes a menor. No plano (111) com carga de 500 g, a dureza do diamante é 9000 kg/mm^2 (do BN cúbico é 4500 kg/mm^2 e do Al_2O_3 é 2000 kg/mm^2 , todos medidos a temperatura ambiente). Na escala Vicker's a dureza do diamante fica entre 12000 e 15000 kg/mm^2 .

Índice de Refração do Diamante

2,41

Condutividade Térmica

$10^3 - 10^4 \text{ W/m K}$,

$\Theta_D (293 \text{ K} - 1100 \text{ K}) = 1860 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$,

$\Theta_D (0 \text{ K}) = 2220 \pm 20 \text{ K}$, para o diamante,

$\Theta_D = 1200 \text{ K}$, para o grafite.

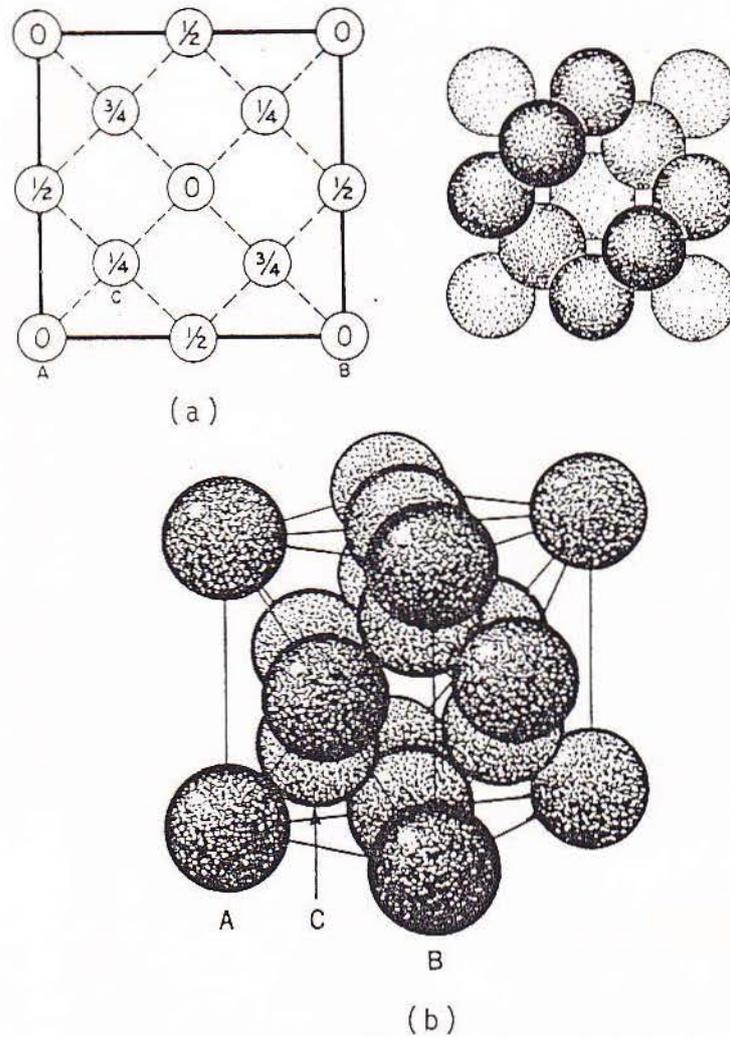


Figura B.1: Estrutura cúbica do diamante: $a = 3,657 \text{ \AA}$; a) estrutura projetada; b) empacotamento dos átomos [Wyckoff, 1964].

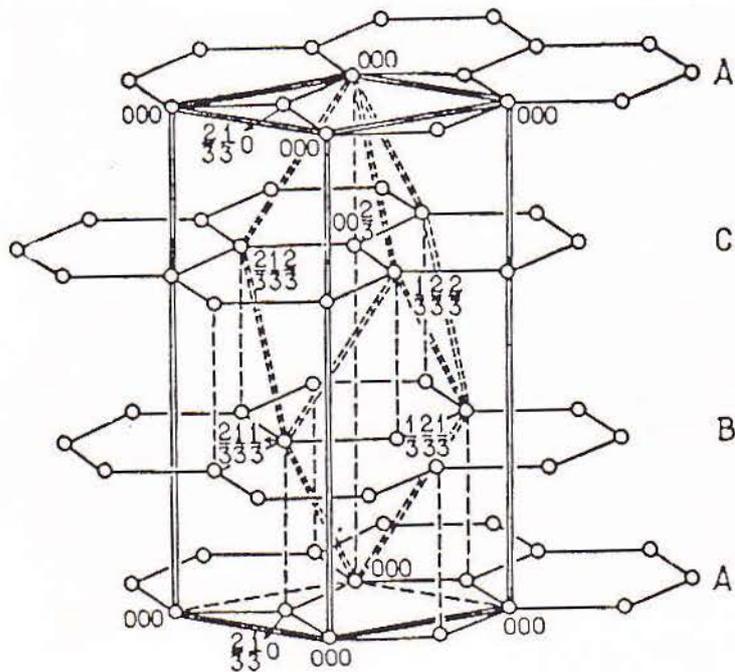
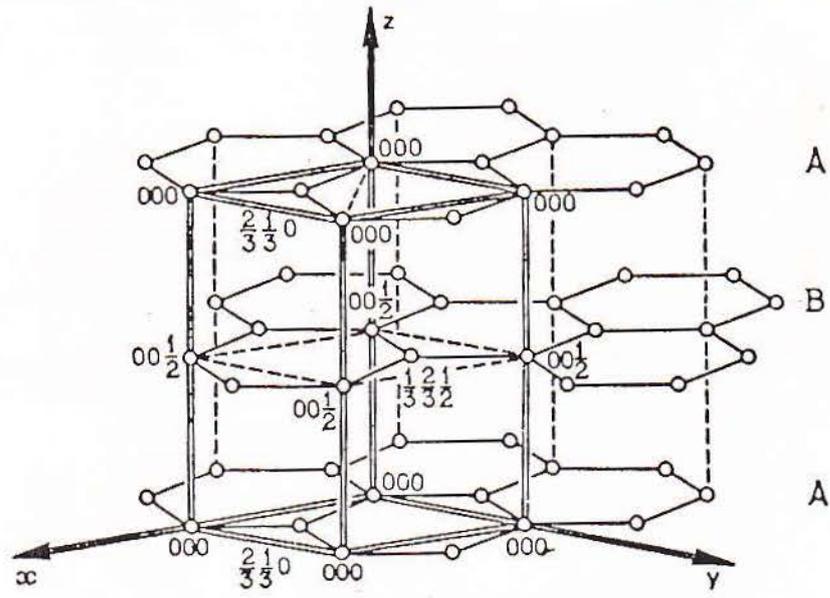


Figura B.2: a) Grafite hexagonal: $a = 2,456 \text{ \AA}$, $c = 6,696 \text{ \AA}$; b) Grafite romboédrico: $a = 3,635 \text{ \AA}$, $\alpha = 39^\circ 30'$ [Wyckof, 1964; Clarke, 1984]. Raio covalente do grafite = $0,77 \text{ \AA}$ (raio covalente do ferro = $1,17 \text{ \AA}$).

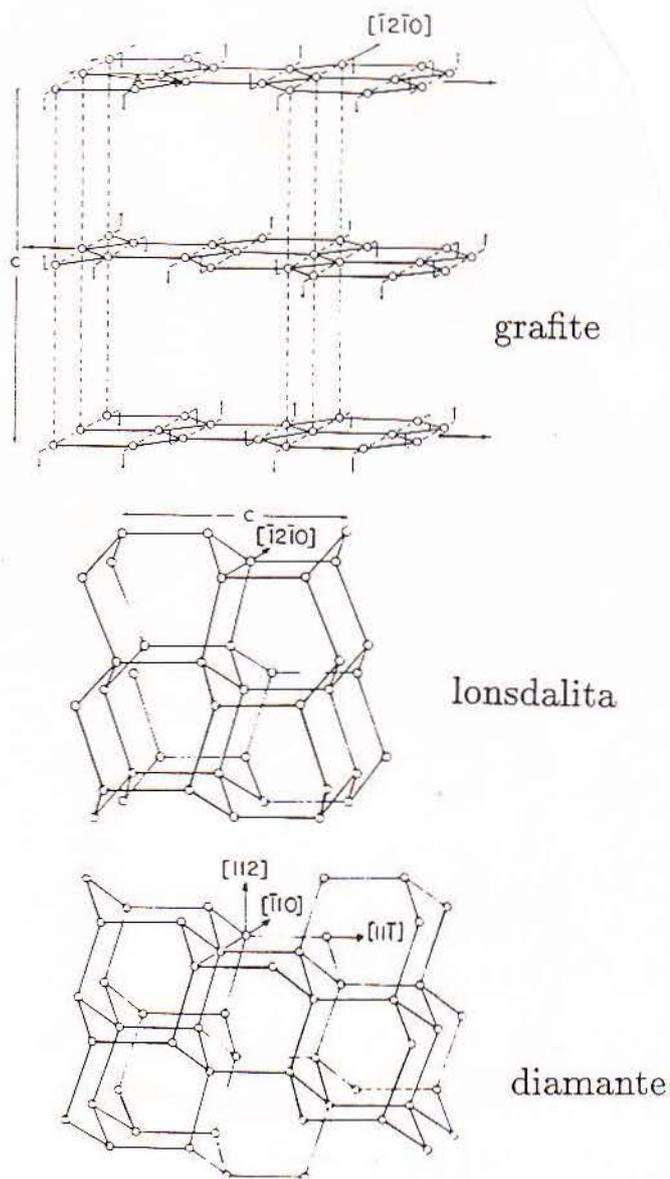


Figura B.3: Estruturas para comparação do grafite, diamante hexagonal (lonsdalita) e diamante cúbico. 60% de compressão e 25% de desvio lateral modifica a estrutura do grafite romboédrico para a estrutura do diamante hexagonal (lonsdalita) [Clarke, 1984].

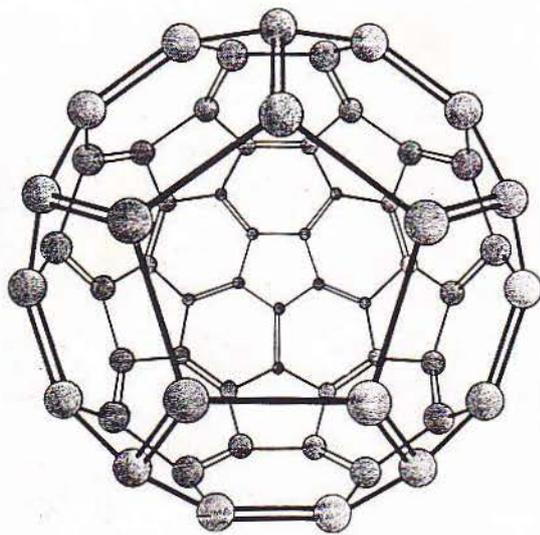


Figura B.4: C₆₀ - buckyball

Apêndice C

Óxidos e Hidróxidos de Ferro

São conhecidos ao todo nove óxidos cristalinos de ferro, sendo quatro hidróxidos: α -FeOOH (Goetita), β -FeOOH (Akaganeita), γ -FeOOH (Lepidocrocita) e δ -FeOOH. São cinco os óxidos anidro: α -Fe₂O₃ (Hematita), γ -Fe₂O₃ (Maguemita), Fe₃O₄ (Magnetita), ϵ -Fe₂O₃ e FeO (Wustita).

Propriedades Magnéticas

A goetita, akaganeita e a lepidocrocita são antiferromagnéticas com temperaturas de Neél 400 K, 295 K e 73 K, respectivamente. Observe-se, entretanto, que existe a possibilidade de variações dependendo do estado de cristalização em que forem formadas. A maguemita é ferromagnética ($T_c = 858$ K). α -Fe₂O₃ (hematita) é antiferromagnética em baixas temperaturas, possuindo uma transição de fase, tornando-se fracamente ferromagnética acima da temperatura de Morim ($T_M = 260$ K), antes de se tornar paramagnética a alta temperatura. Os óxidos de ferro são caracterizados por íons de Fe³⁺ cercados em coordenação seis por átomos de oxigênio, sendo então a carga e a vizinhança eletrônica dos núcleos de ferro semelhantes, de forma que o deslocamento quadrupolar e o deslocamento isomérico são, em geral, próximos. São uma exceção a magnetita ([Fe³⁺ Fe²⁺ Fe²⁺]O₄) e a maguemita ([Fe (Fe_{5/3} []_{1/3}) O_{1/4}]. O símbolo [] significa uma vacância.

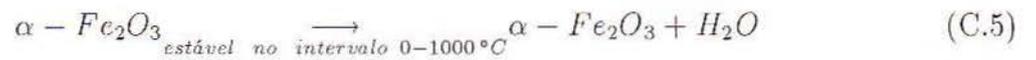
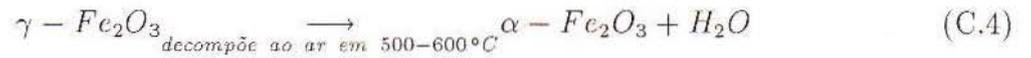
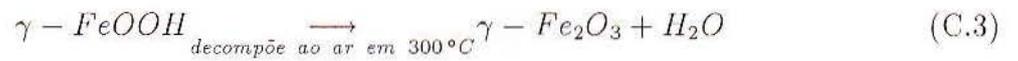
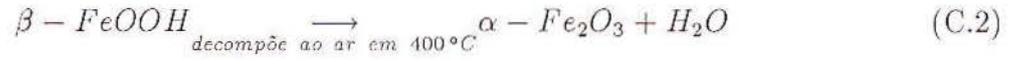
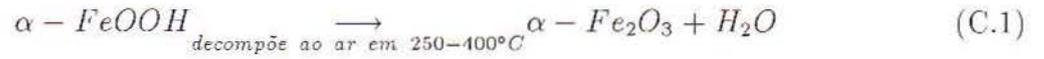
Os campos hiperfinos são parâmetros mais adequados para a identificação de um óxido,

embora a substituição do ferro por algum cátion não magnético pode causar a redução nos campos hiperfinos medidos. Além disso, se o tamanho de partícula que compõe o material for muito pequeno, pode ocorrer a diminuição do campo hiperfino, ou mesmo, a relaxação para um dubleto, devido ao fenômeno do superparamagnetismo, efeito semelhante ao observado acima da temperatura de Néel.

Um exemplo de superparamagnetismo é observado na hematita. Para amostra *bulk* são medidos campos hiperfinos em torno de 518 kOe e 542 kOe, para temperatura de 298 K e 98 K, respectivamente. Estes valores se reduzem para hematita com grão fino. Observa-se que o desdobramento magnético para hematita não aparece quando o tamanho de partícula é menor do que 180 Å (ver figura III.18) [Kündig, 1966]. O volume crítico de partícula varia de material para material e é função da temperatura. Por exemplo, é necessário um maior decréscimo no volume de partícula na hematita do que na goetita para que surja o efeito de superparamagnetismo (ver figura C.1) [Bigham, 1977]. No caso da hematita, o desdobramento quadrupolar aumenta quando diminui o tamanho de partícula. Esse ΔE_Q é atribuído ao aumento dos efeitos de superfície que causam um acréscimo uniforme no espaçamento de rede [Bigham, 1977]. Já o comportamento superparamagnético do Fe_3O_4 é observado por efeito Mössbauer quando o tamanho médio de partícula é menor do que 150 Å [Topsøe, 1974].

Os parâmetros Mössbauer para os óxidos e óxidos hidróxidos, obtidos na literatura são relatados nas tabelas C1 e C2.

Reações Normais¹



Estas reações são válidas para amostras bem cristalizadas.

Diâmetro de Partícula (Å)	H _A (kOe)	H _B (kOe)	Γ _A (mm/s)	Γ _B (mm/s)
93	483	508	0,88	0,66
175	489	513	0,86	0,62
300	497	517	0,65	0,50
8000	508	525	0,56	0,53

Tabela C.1: Parâmetros Mössbauer para o γ -Fe₂O₃ na temperatura de 77 K com alguns tamanhos médios de partícula. A razão de intensidades no espectro dos sítios A e B é 1:1.67 [Haneda, 1977].

¹[Dézsi, 1967]

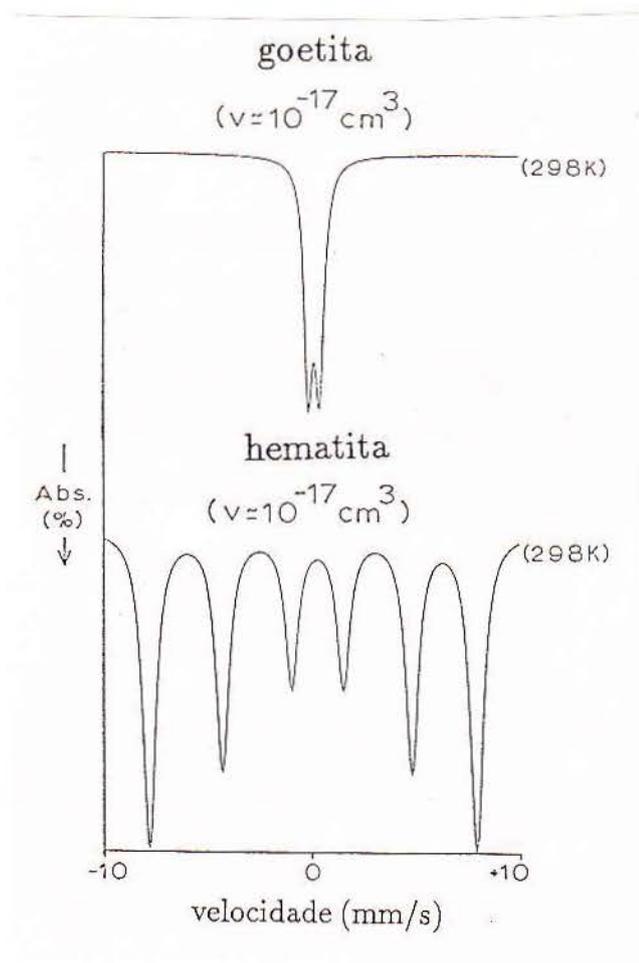


Figura C.1: Espectros Mössbauer para goetita e hematita com mesmo tamanho médio de partícula, [Bighan, 1977].

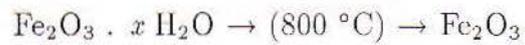
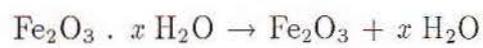
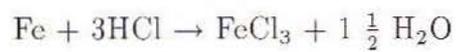
Composto	T (K)	ΔE_Q (mm/s)	IS (mm/s)	H (kOe)	ref.
α -Fe ₂ O ₃	298	0,12	0,38	515	1
	80	-0,22			
	300	0,39	0,38	518	2
	80	-0,82	0,46	542	
γ -Fe ₂ O ₃	300	0,03	0,33	501	2
	80	0,02	0,44	526	
Fe ₃ O ₄	300			491(A) 453(B)	1
	78		0,42	512	1
α -FeOOH	295	0,66	0,33		2
	295	0,63	0,22	342	2
	77	0,11	0,44	493	
	4	-0,30		504	
β -FeOOH	295	0,75	0,39		3
	80	0,47	0,37	460	
γ -FeOOH	295	0,78	0,33		2
	80	0,78	0,33		
	300	0,57	0,79		2
	80	0,62	0,48		
	80	0,54	0,49		1
	4	< 0,1		460	
Fe(OH) ₂	80	3,0	1,16		4
	78	3,08	1,25		
	4	3,06		202	
Fe(OH) ₃	300	0,72	0,35		
γ -Fe ₂ O ₃	300		0,33	494	2
Fe ₃ O ₄	300		0,28	491(A)	
			0,65	458(A)	
FeO			1,00		1
		0,73	0,76 I		
		0,50	0,88 II		
	297	0,46	0,91 I		1
		0,78	0,86 II		1
Fe	4		0,12	341	
			0,23	315	

Tabela C.1: Parâmetros Mössbauer para óxidos e hidróxidos de ferro. α -Fe₂O₃ (hematita), γ -Fe₂O₃ (maghemita), Fe₃O₄ (magnetita), α -FeOOH (goetita), β -FeOOH (akaganeita), γ -FeOOH (lepidocrocita), Fe(OH)₂ (hidróxido ferroso), Fe(OH)₃ (hidróxido férrico) e FeO (wustita). IS em relação ao α -Fe. Ref: 1- [Greenwood, 1971]; 2- [M.D.I., 1975]; 3- [Bighan, 1977]; 4- [M.D.I., 1972].

Apêndice D

Informações Adicionais

Reação de Síntese do Óxido de Ferro utilizado na Preparação das Amostras



Obs.: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3$

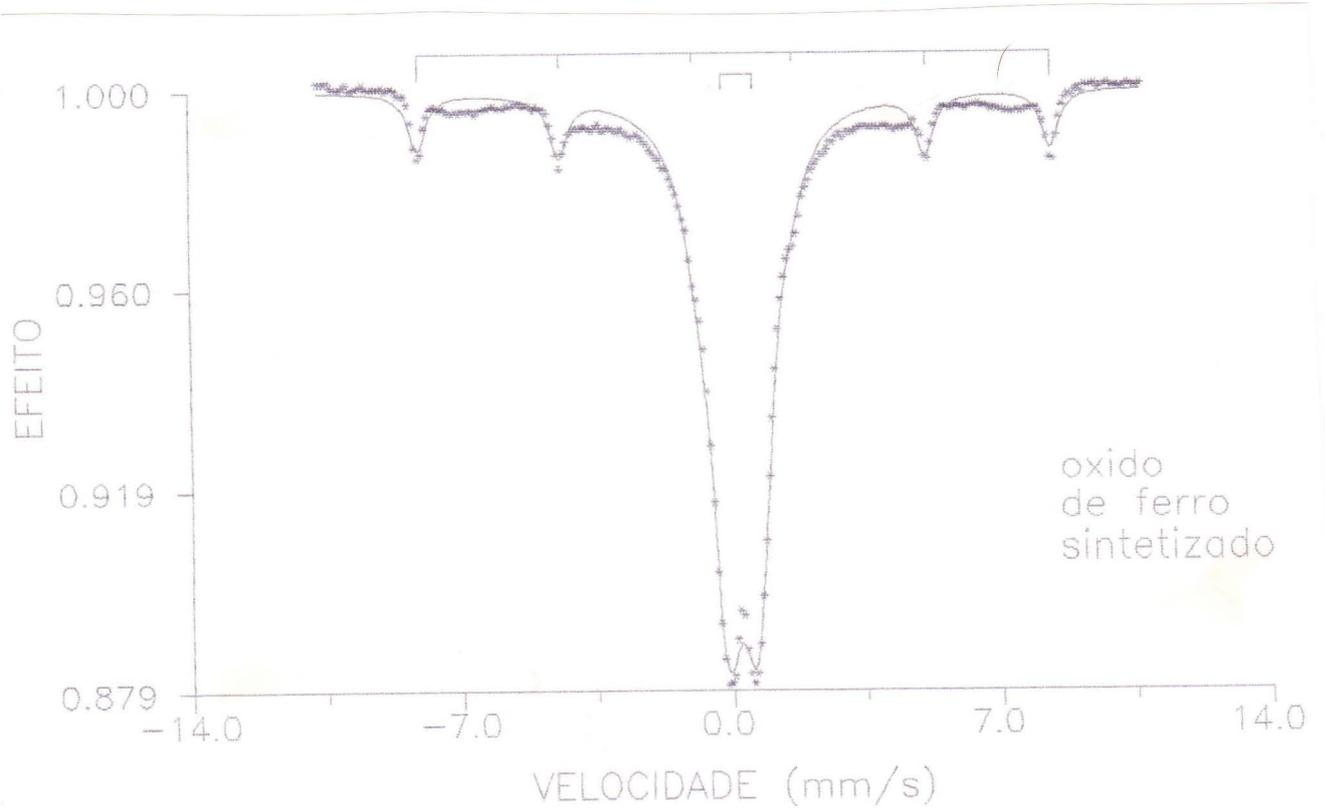


Figura C.1: Óxido de ferro sintetizado - Fe_2O_3 , com um componente magnético, contribuindo com 10 % ao total de espectro, cujos parâmetros são: $H = 509 \pm 2$ kOe, $\Delta E_Q = -0,20 \pm 0,01$ mm/s e $IS_{\alpha-\text{Fe}} = 0,37 \pm 0,02$ mm/s, e um componente superparamagnético contribuindo com 90 %, cujos parâmetros são: $\Delta E_Q = 0,80 \pm 0,02$ mm/s e $IS_{\alpha-\text{Fe}} = 0,24 \pm 0,12$ mm/s. A largura de linha para este ajuste é $\Gamma = 0,7$ mm/s.

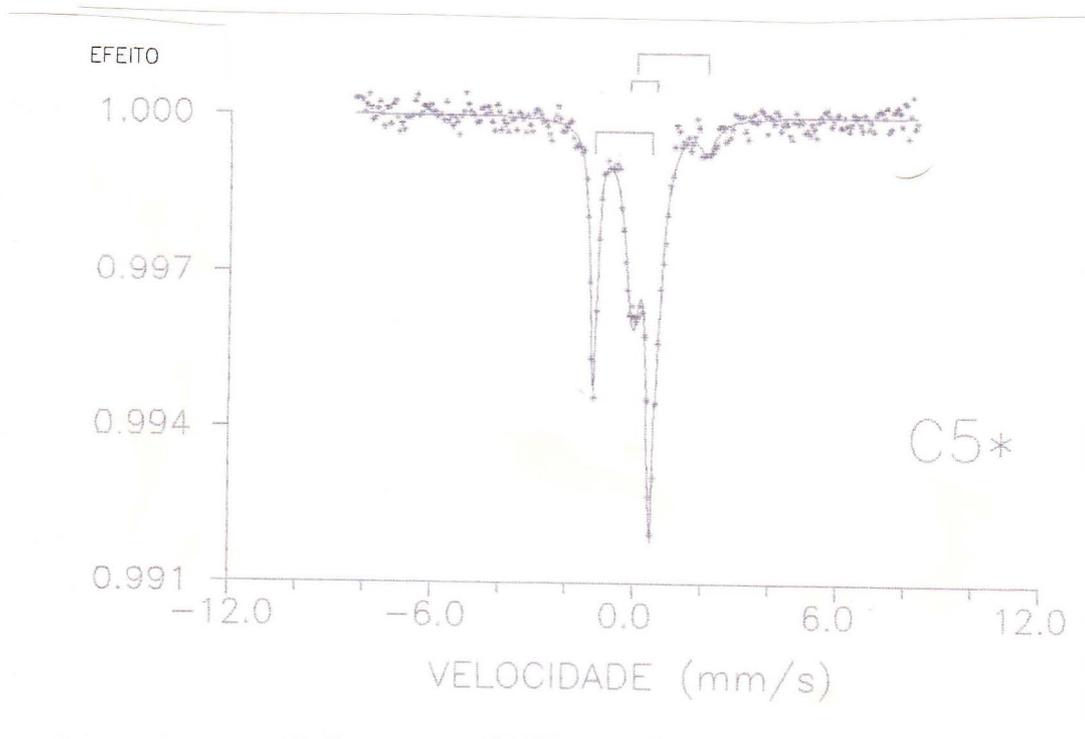


Figura C.2: Espectro da medida C5* em que aparece a contribuição do nitroprussiato de sódio, indicada.

PROCESSOS DE REDUÇÃO						
		a	b	c	d	e
C4	H	327	299	268	193	
	ΔE_Q		-0,06	-0,16	-0,24	
	IS	0,02	0,04	0,01	0,18	0,10
	Γ	0,60	0,42	0,60	0,42	0,46
	a%	64	12	13	6	4
D2	H	318				
	ΔE_Q			0,68		
	IS	0,04		0,38		-0,10
	Γ	0,79		0,59		0,51
	a%	65		21		14

Tabela D.1: Parâmetros Mössbauer obtidos para os processos de redução C4 e D2. Os erros em H são da ordem de $\pm 2kOe$; em IS e ΔE_Q são da ordem de $\pm 0,1$ mm/s.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ÅGREN, J. *Metall. Trans. A*, **10A**, 1847, 1979.
- ALDER, B.J., CHRISTIAN, R.H. *Phys. Rev. Lett.*, **7**, 367, 1961.
- ARENTS, R.A., MAKSIMOV, Yu.V., SUZDALEV, I.P., IMSHENNIK, V.K., KRUPYANSKIY, Yu.F. *Phys. Met. & Metallogr*, **36(2)**, 46, 1974.
- BASS, J., LAZARUS, D. *Phys. & Chem. Solids*, **23**, 1820, 1962.
- BAUER-GROSSE, E., MORNIROLI, J.P., Le CAER, G., FRANTZ, C. *Acta Metall.*, **29**, 1983, 1981.
- BAUER-GROSSE, E., Le CAER, G. *J.Phys. F: Met. Phys.*, **16**, 399, 1986.
- BERMAN, R., SIMON, Sir F. *Z. Elektrochem.*, **59**, 333, 1955.
- BERMAN, R. In: FIELD, J.E. ed. *The properties of diamond* London: Academic Press, 1979. p.3.
- BERNAS, H., CAMPBELL, I.A., FRUCHART, R. *J. Phys. & Chem. Solids*, **28**, 17, 1967.
- BIGHAM, J.M. Columbus: Ohio State University, 1978. These.
- BOEHN, H.P. *High Temp.-High Pressure*, **22**, 275, 1990.
- BOETTCHER, A.L., WINDOM, K.E., BOHLEN, S.R., LUTH, R.W. *Rev. Mod. Phys.*, **52**, 1903, 1981.
- BOSMAN, A.J., BROMMER, P.E., EIJKELENBOOM, L.C.H., SCHINKEL, C.J., RATHENAU, G.W. *Physica*, **26**, 533, 1960.
- BOYD, F.R., ENGLAND, J.L. *J. Geophys. Res.*, **65**, 741, 1960.
- BRADLEY, C.C. *High pressure methods in solid state research*. New York: Plenum, 1969.
- BRADLEY, R.S. *J. Colloid Sci.*, **15**, 525, 1960.
- BRADLEY, R.S. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 1969, 1971.
- BUNDY, F.P., HALL, H.T., STRONG, H.M., WENTORF, R.H. *Nature*, **176**, 51, 1955.

- BUNDY, F.P., BOVENKERK, H.P., STRONG, H.M., WENTORF Jr., R.H. *J. Chem. Phys.*, **35**, 383, 1961.
- BUNDY, F.P. *Science*, **137**, 1057, 1962.
- BUNDY, F.P. *J. Chem. Phys.*, **38**, 631, 1963.
- BUNDY, F.P., KASPER, J.S. *J. Chem. Phys.*, **49**, 3437, 1967.
- BUNDY, F.P. *J. Geophys. Res.*, **85**, 6930, 1980.
- CHAMPION, A.R., VAUGHAN, R.W., DRICKAMER, H.G. *J. Chem. Phys.*, **47**, 2583, 1967.
- CHARLIER, A., CHARLIER, M.F., FRISTOT, D. *J. Phys. & Chem. Solids*, **50**, 987, 1989.
- CHIPMAN, J. *Metall. Trans.*, **3**, 55, 1972.
- CHOO, W.K., KAPLOW, R. *Acta Metall.*, **21**, 725, 1973.
- CHRISTENSEN, P.H., MØRUP, S. *Hyperfine Interact.*, **28**, 911, 1986.
- CHRISTIAN, J.W. *The theory of transformations in metals and alloys*. 2.ed. Oxford: Pergamon Press, 1981. pt.1.
- CLARKE, R., UHER, C. *Adv. Phys.*, **33**, 469, 1984.
- COLLINS, D.W., DEHN, J.T., MULAY, L.N., In: GRUVERMAN, I.J. ed. *Mössbauer effect methodology*. New York: Plenum, 1967. p.103-122.
- DARKEN, L., GURRY R. *Physical chemistry of metals*. New York: McGraw-Hill, 1953.
- DEARNALY, G., FREEMAN, J.H., NELSON, R.S., STEPHEN, J. *Ion implantation*. Amsterdam: North-Holland, 1973.
- DE CARLI, P.S., JAMIESON, J.C. *Science*, **133**, 1821, 1961.
- DE CRISTOFARO, N., KAPLOW, R. *Metall. Trans. A*, **8**, 35, 1977.
- DE OLIVEIRA, L.S., BELANCA, J., DA JORNADA, J.A.H. *Ciência e Cultura*, **35**, 261, 1983. Suplemento.
- DE OLIVEIRA, L.S., SILVA, M.T.X., DA JORNADA, J.A.H. *J. Phys. Chem. Solids*, **50**, 763, 1989.
- DE OLIVEIRA, L.S., SILVA, M.T.X., DA JORNADA, J.A.H., VASQUEZ, A. *Hyperfine Interact.*, a ser publicado, 1991.

- DE OLIVEIRA, DA JORNADA, J.A.H. em redação, 1991.
- DE OLIVEIRA, DA JORNADA, J.A.H. em redação, 1992.
- De POTTER, M., LANGOUCHE, G. *Phys. Lett. A*, **97**, 404, 1983.
- DERIAGUIN, B.V., FEDOSEEV, D.V. *Los diamantes son preparados por los quimicos*. Moscú: Mir, 1980.
- De VRIES, R.C. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **17**, 161, 1987.
- DÉZSI, I., KESZTHELY, L., KULGAWCZUK, D., McLNÁR, B., EISSA, N.A. *Phys. Status Solidi*, **22**, 617, 1967.
- DRAKO, V.M., GUMANSKIJ, G.A. *Radiat. Eff.*, **66**, 101, 1982.
- DUGGIN, M.J., HOFER, L.J.E. *Nature*, **212**, 248, 1966.
- ECKSTROM, H.C., ADCOCK, W.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1042, 1950.
- FEDOSEEV, D.V., DERYAGIN, B.V. *Kolloidn Zh.*, **41**, 637, 1979.
- FEDOSEEV, D.V., SEMENOVA-TYAN-SHANSKAYA, A.S. *Sov. J. Superhard Mater.*, **6**(3), 1, 1984.
- FRUCHART, R., SÉNATEUR, J.P., BOUCHAUD, J.-P., MICHEL, A. *C. R. Sciences Acad. Sci.*, **260**, 913, 1965.
- GENIN, J.M., FLINN, P.A. *Trans. TMS-AIME*, **242**, 1419, 1968.
- GENIN, J.M., Le CAER, G., SIMON, A. In: HUCL, M., ZEMCIK, T. ed. *International conference on Mössbauer spectroscopy*, 5. Bratislava, 3-7 September 1973. Praha: Nuclear Information Centre, 1975, p.318-327.
- GIARDINI, A.A., TYDINGS, J.E. *Am. Mineralogist*, **47**, 1393, 1962.
- GOMON, G.O., ROVSHA, V.S., SHEMANIN, V.I. *Sov. Phys.-Dokl.*, **18**, 715, 1974.
- GREENWOOD, N.N., GIBB, T.C. *Mössbauer spectroscopy*. London: Chapman and Hall, 1971.
- GÜTLICH, P., LINK, R., TRAUTWEIN, A. *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry*. Berlin: Springer-Verlag, 1978.
- HALL, T.H.H. *The Rev. Sci. Inst.*, **31**, 125, 1960.
- HANEDA, K., MORRISH, A.H. *Phys. Lett. A*, **64**, 259, 1977.

- HANNEMAN, R.E., STRONG, H.M., BUNDY, F.B., *Science*, **155**, 955, 1967.
- HARTLEY, N.E.W. *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 485, 1975.
- HERBSTEIN, F.H., SNYMAN, J.A. *Inorg. Chem.*, **3**, 894, 1964.
- HERR, U., JING, J., GONSER, U., GLEITER, H. *Solid State Commun.*, **76**, 197, 1990.
- HIRANO, Shin-Ichi, SHIMONO, K., NAKA, S. *J. Mater. Sci.*, **17**, 1856, 1982.
- HIROTSU, Y., NAGAKURA, S. *Acta Metall.*, **20**, 645, 1972.
- HORTON M.D., PETERSON, G.R. *High Temp.-High Pressures*, **10**, 399, 1978.
- INO, H., MORIYA, T., FUJITA, F.E., MAEDA, Y., ONO, Y., INOKUTI, Y. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **25**, 88, 1968.
- INO, H., ITO, T., NASU, S., GONSER, U. *Acta Metall.*, **30**, 9, 1982.
- JACK, K.H., WILD, S. *Nature*, **212**, 248, 1966.
- JUNG, H.J., VANNICE, M.A., MULAY, L.N., STANFIELD, R.M., DELGASS, W.N., *Journal of Catalysis*, **76**, 208, 1982.
- JUNG, J., LEFELD-SOSNOWSKA, M. High pressure method for identification of crystal elastic imperfections-generation of defects in silicon single crystals under pressure. In HOMAN, C., MacCRONE, R.K., WHALLEY, E. ed. *High pressure in science and technology*. New York: North-Holland, 1984. p. 311-314. (Materials Research Society Symposia Proceedings, 22).
- KALASHNIKOV, Ya.A., TIMOFEYEVA, N.V., FARAFONTOV, V.I., GOLDANSKY, V.I., STUKAN, R.A., NEFEDYEV, V.A., VOL'PIN, M.E., NOVIKOV, Yu.N., LAPKINA, N.D. *Synth. Met.*, **14**, 363, 1982.
- KANDA, H. *Effects of metal solvents and water on growth and dissolution morphologies of diamond crystals*. Sendai: Tohoku University, 1985. These.
- KALISH, D., ROBERTS, E.M. *Metall. Trans. A*, **2**, 2783, 1971.
- KASATOCHKIN, V.I., SHTERENBERG, L.E., SLESAREV, V.N., NEDOSHIVIN, Yu.N. *Sov. Phys.-Dokl.*, **15**, 930, 1971.
- KELLY, B.T. *Physics of graphite*. London: Applied Sciences Publishers, 1981.
- KENNEDY, C.S., KENNEDY, G.C. *J. Geophys. Res.*, **81**, 2467, 1976.
- KNUDSEN, J.E., MØRUP, S. *Jour. de Physique*, **41**, colloque C1, supplément au n.1, C1-155, 1980.

- KRÄTSCHMER, N., LAMB, L.D. FOSTIROPOULOS, K., HUFMAN, D.R. *Nature*, **347**, 354, 1990.
- KÜNDIG, W., BÖMMEL, H., CONSTABARIS, G., LINDQUIST, R.H. *Phys. Rev.*, **142**, 327, 1966.
- LE CAER, G., SIMON, A., LORENZO, A., GÉNIN, J.M. *Phys. Status Solidi a*, **6**, K97, 1971.
- LE CAER, G., DUBOIS, J.M., SENATEUR, J.P. *J. Solid State Chem.*, **19**, 19, 1976.
- LONGWORTH, G., ATKINSON, R. *Mössbauer spectroscopy and its applications*. Washington: American Chemical Society, 1981, p.101.
- LUSNIKOV, A., OHANA, I., DRESSELHAUS, M.S., WITHROW, S.P. *J. Appl. Phys.*, **63**, 195, 1988.
- LYSAK, L.I., VOVK, Y.A.N., POLISHCHUK, Yu.M. *Phys. Met. & Metallogr.*, **23**, 123, 1967.
- MAKSIMOV, Yu.V., SUZDALEV, I.P., ARENTS, R.A. *Sov. Phys.-Solid State*, **14**, 2832, 1973.
- MØRUP, S., TOPSØE, H., CLAUSEN, B.S. *Phys. Scr.*, **25**, 713, 1982.
- NAKA, S., TSUZUKI, A., TAKEDA, Y., HIRANO, Shin-Ichi. - "Ferrites: Proceedings of the international conference". Sept.1980, Japan. Behaviour of iron carbides under high pressure and temperature conditions, p.929-931.
- NAKA, S., TSUZUKI, A., HIRANO, Shin-Ichi. *J. Mater. Sci.*, **19**, 259, 1984.
- NAKA, S., ITOH, H., TSUTSUI, T. *J. Mater. Sci.*, **22**, 1081, 1987.
- NARKHOV, A.V., MAKAROV, V.A., KOZLOVA, O.S. *Fiz. Met. & Metallogr.*, **40**, 1234, 1975.
- NIEMANTSVERDRIET, J.W., van der KRAAN, A.M., DELGASS, W.N., VAN-NICE, M.A. *J. Phys. Chem.*, **89**, 67, 1985.
- NYGREN, E., AZIZ, M.J., TURNBULL, D., POATE, J.M., JACOBSON, D.C., HULL, R. *Appl. Phys Lett.*, **47**, 105, 1985.
- OLWE, A.A., GENIN, J.M.R., BAUER, Ph. *Hyperfine Interact.*, **41**, 501, 1988.
- PASCAL, P. *Nouveau traité de chimie minérale*. Paris: Masson, 1967. v.17, p.682-688.

- PAVEL, E., BALUTA, Gh., BARB, D., LAZAR, D.P. *Solid State Commun.*, **76**, 531, 1990.
- POLLARD, R.J. *Hyperfine Interact.*, **40**, 417, 1988. 1988.
- POLYAKOV, V.P., ELYUTIN, V.P., TEREENT'EV, S.A., PERFILOV, S.A. *Sov. Phys.-Dokl.*, **34**, 655, 1989.
- POLYAKOV, V.P., ELYUTIN, V.P., POLUSHIN, S.A., PERFILOV, S.A. LAPIN, V.V. *Sov. Phys.-Dokl.*, **35**, 294, 1990.
- PORTER, D.A., EASTERLING, K.E. *Phase transformations in metals and alloys*. Berkshire: Van Nostrand, 1986.
- REED-HILL, R.E. *Physical metallurgy principles*. 2.ed. New York: Van Nostrand, 1973.
- REZEL, D., BAUER, Ph., GENIN, J.M.R. *Hyperfine Interact.*, **42**, 1075, 1988.
- SAWICKA, B.D., SAWICKI, J.A. *J. Appl. Phys.*, **62**, 4853, 1987, a.
- SAWICKA, B.D., SAWICKI, J.A., BEHERISH, R. *J. Appl. Phys.*, **62**, 4849, 1987, b.
- SAWICKI J.A., SAWICKA, B.D. *Nucl. Instr. & Methods*, **194**, 465, 1982.
- SÉNATEUR, J.P., FRUCHART, R., MICHEL, A. *C.R. Seances Acad. Sci.*, **255**, 1615, 1962.
- SÉNATEUR, J.P., FRUCHART, R. *C.R. Seances Acad. Sci.*, **256**, 3114, 1963.
- SIGALAS, I., VLACHOS, A., VEKINIS, G. *High Temp. - High Pressures*, **18**, 293, 1986.
- SPIJKERMAN, J.J. In: GRUVERMAN, I.J. ed. *Mössbauer effect methodology*. New York: Plenum, 1971. v.7, p.85-96.
- STEWART, J.W. *El mundo de la alta presion*. Mexico: Editorial Reverté, 1971.
- STRONG, H.M. *J. Chem. Phys.*, **39**, 2057, 1963.
- STRONG, H.M., HANNEMAN, R.E. *J. Chem. Phys.*, **46**, 3668, 1967.
- STRONG, H.M., CHRENKO, R.M. *J. Phys. Chem.*, **75**, 1838, 1971.
- STRONG, H.M. *Am. J. Phys.*, **57**, 794, 1989.
- SWARTZ, J.C. *Trans. Metall. Soc. AIME*, **239**, 68, 1967.

- TAMURA, T., HAYASHI, M. **J. Magn. & Magn. Mater.**, **31/34**, 945, 1983.
- TOPSØE, H., DUMESIC, J.A., BOUDART, M. **J. Phys. Colloque**, **35**, C6-411, 1974.
- TREUTLER, C.P., DIENEL, G., HOHMUTH, K. **Thin Solid Films**, **79**, 201, 1981.
- TRICKER, M.J., THORPE, R.K., FREEMAN, J.H., GARD, G.A. **Phys. Status Solidi a**, **33**, K97, 1976.
- TSUZUKI, A., HIRANO, Shin-Ichi, NAKA, S. **J. Mater. Sci.**, **19**, 1153, 1984, a.
- TSUZUKI, A., SAGO, S., HIRANO, S.-I., NAKA, S. **J. Mater. Sci.**, **19**, 2513, 1984, b.
- TSUZUKI, A., HIRANO, S.-I., NAKA, S. **J. Mater. Sci.**, **20**, 2477, 1985, a.
- TSUZUKI, A., HIRANO, S.-I., NAKA, S. **J. Mater. Sci.**, **20**, 2260, 1985, b.
- VERESHCHAGIN, L.F., KALASHNIKOV, Ya.A., FEKLIČHEV, E.M., NIKOL'SKAYA, I.V., TIKHOMIROVA, L.M. **Sov. Phys. -Dokl.**, **10**, 534, 1965.
- VERESHCHAGIN, L.F., SHTERENBERG, L.E., SLESAREV, V.N. **Sov. Phys. -Dokl.**, **15**, 556, 1970.
- VERESCHCHAGIN, L.F., RYABININ, Yu.N., SEMERCHAN, A.A., LIVSHITS, L.D., DEMYASHKEVICH, B.P., POPOVA, S.V. **Sov. Phys. - Dokl.**, **17**, 895, 1973.
- VERESHCHAGIN, L.F., KALASHNIKOV, Ya.A., SHALIMOV, M.D. **High Temp. - High Pressures**, **7**, 41, 1975.
- WENTORF Jr., R.H. **Carbonaceous materials and high pressures and temperatures**, **69**, 3063, 1965.
- WENTORF Jr., R.H. **Ber. Bunsenges. Phys.**, **70**, 975, 1966.
- WENTORF Jr., R.H. **J. Phys. Chem.**, **75**, 1833, 1971.
- VOL'PIN, M.E., NOVIKOV, Yu.N., LAPKINA, N.D., KASATOCHKIN, V.I., STRUCHIKOV, Yu.T., KAZAROV, M.E., STUKAN, R.A., POVITSKIJ, V.A., KARIMOV, Yu.S., ZVARIKINA, A.V. **J. Am. Chem. Soc.**, **97**, 3366, 1975.
- WILLIAMSON, D.L., NAKAZAWA, K., KRAUSS, G. **Metall. Trans. A**, **10**, 1351, 1979.
- WROBLESKI, J.T., BROWN, D.B. **Inorg. Chem.**, **18**, 2738, 1979.

WYCKOFF, R.W.G. *Crystal structures*. 2.ed. New York: John Wiley, 1964-1965, v.1-2.

YERSHOVA, T.P., PONYATOVSKIY, Ye G. *Phys. Met. & Metallogr.*, **17**, (n.4), 584, 1964.

ZENER, C. *Phys. Rev.*, **74**, 639, 1948.

ZENER, C. *J. of Appl. Phys.*, **20**, 950, 1949.

ZIEGLER, J.F., BIRSACK, J.P., LITTMARK, U. *Stopping and ranges of ions in matter*. New York: Pergamon, 1985.

ZHUKOV, A.A., SITERENBERG, L.E., SHALASHOV, V.A., THOMAS, V.K., BERZOVSKAYA, N.A. *Acta Metall.*, **21**, 195, 1973.