

SILVIO BUCHNER

**Caracterização estrutural da liga amorfa
 $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ em função da temperatura usando o
método de Monte Carlo reverso**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Kleber Daum Machado

Curitiba

2007

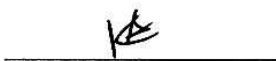
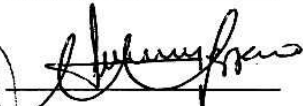

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TÍTULO: “ CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA LIGA AMORFA Ni₄₆Ti₅₄ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA USANDO O MÉTODO DE MONTE CARLO REVERSO ”.

SILVIO BUCHNER

Em sessão pública iniciada às quatorze horas, nesta data, após um Seminário sob o título acima, e posterior arguição esta banca examinadora, esta decidiu atribuir ao candidato o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. KLEBER D. MACHADO (Orientador/Presidente) (UFPR)		<u>A</u>
Prof. IRINEU MAZZARO (UFPR)		<u>A</u>
Prof. LUCIANO BACHMANN (USP)		<u>A</u>

Curitiba, 9 de fevereiro de 2007.

Resumo

Neste trabalho investigamos a estrutura atômica local da liga amorfa $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ produzida por moagem mecânica. Para a determinação da estrutura atômica desta liga utilizamos uma combinação de dados experimentais e simulação computacional. A partir de medidas experimentais de difração de raios-x medidos em duas temperaturas diferentes ($T = 25^\circ\text{C}$ e $T = 350^\circ\text{C}$) obtivemos o fator de estrutura total do material. Este fator de estrutura total foi utilizado para a realização de simulações pelo método de Monte Carlo reverso, onde foi obtido um fator de estrutura total simulado, além das funções de distribuição parciais de pares do material. Após a determinação destas funções, calculamos as distâncias interatômicas médias entre átomos primeiros e segundos vizinhos, os números médios de coordenação e as funções de distribuição dos ângulos entre as ligações entre átomos primeiros-vizinhos. Os resultados obtidos indicam que há uma diminuição na densidade da liga com o aumento de temperatura e que existe uma ordem química de curto alcance, com privilégio para ligações entre átomos de Ni e Ti. Essa ordem química diminui com o aumento de temperatura, pelo menos na faixa considerada. Além disso, o ambiente químico em torno dos átomos de Ni e Ti são alterados com a mudança na temperatura.

Abstract

Here we investigated the local atomic order of an amorphous $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ alloy produced by mechanical alloying. In order to determine the atomic structure of this alloy we have combined experimental data and computer simulations. From x-ray diffraction measurements at two different temperatures ($T = 25^\circ\text{C}$ and $T = 350^\circ\text{C}$) we have calculated the total structure factor of the alloy at both temperatures. These factors were used in simulations using the reverse Monte Carlo method, and from the simulations the partial pair distribution functions were obtained. Next, we have determined the interatomic distances between nearest and next-nearest neighbors, the average coordination numbers and the bond-angle distribution functions. The structural data obtained indicate that there is a decreasing of the density of the alloy with the increasing of the temperature. Besides, the alloy exhibits a chemical short-range order, with preference for forming bonds between Ni and Ti atoms. The chemical short-range order decreases as the temperature is raised, at least in the considered band. Moreover, the chemical environment of Ni and Ti atoms are modified with the change in the temperature.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Kleber Daum Machado
(Orientador)

Ao CNPq
(pelo suporte financeiro)

Ao programa de pós graduação em física da Universidade Federal do Paraná

Ao laboratório de física do estado sólido da UFSC
(pela preparação da amostra)

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS
(pelas medidas de difração de raios-x)

Aos professores
Carlos Maurício Lepiensi e Evaldo Ribeiro
(pelas sugestões durante o exame de qualificação)

Aos professores
Irineu Mazzaro e Luciano Bachmann
(pela participação na banca de defesa da dissertação)

Aos colegas de trabalho e amigos

E a minha querida família
(pelo apoio e incentivo)

Sumário

Resumo	iii
Abstract	iV
Agradecimentos	V
Sumário	Vi
Lista de Figuras	Viii
Lista de Tabelas	Xi
1 Introdução	1
2 Fundamentação Teórica	8
2.1 Caracterização Estrutural	8
2.2 Método de Monte Carlo Reverso	24
3 Técnicas e Procedimentos Experimentais	30
3.1 Preparação da liga	30
3.2 Caracterização da liga	32
4 Resultados e Discussões	37

4.1	Fatores de estrutura experimentais	37
4.2	Determinação da densidade da liga em $T = 350^{\circ}\text{C}$	39
4.3	Estudo da influência do parâmetro σ	40
4.4	Estudo da influência do número de átomos	43
4.5	Estudo da influência das distâncias mínimas de aproximação	44
4.6	Estudo da influência do movimento máximo na taxa de aproveitamento	46
4.7	Fatores de estrutura simulados	47
4.8	Funções de distribuição parciais de pares	49
4.9	Funções de distribuição de ângulos entre as ligações entre átomos primeiros-vizinhos	54
4.10	Ordem química de curto alcance	58
5	Conclusão	60
	Referências Bibliográficas	63

Lista de Figuras

1.1	Aplicações médicas e odontológicas da fase NiTi: a) Malhas utilizada para reforço de veias ou artérias [1] b) Instrumentos cirúrgicos [1], c) Limas usadas em tratamentos endodônticos, [4] d) Aparelho usado em tratamento ortodôntico [4].	2
1.2	Aplicações comerciais da fase NiTi: a) Válvula de uma cafeteira elétrica, b) Armações de óculos [4].	4
2.1	Função de distribuição parcial de pares esquemática.	11
2.2	Definição do vetor de onda \vec{K}	12
2.3	Volume V que contém os átomos que participam da difração, e sua translação por um vetor \vec{R} , de modo que $v'(\vec{R})$ é a intersecção dos dois volumes.	15
2.4	Movimento de um átomo realizado pelo método de Monte Carlo reverso.	27
3.1	a) Moinho de bolas, SPEX 8000, b) Container usado para colocar as amostras.	32
3.2	Difratogramas característicos de materiais cristalinos e amorfos. Vermelho corresponde ao difratograma cristalino obtido para a liga Ni ₄₆ Ti ₅₄ a temperatura de $T = 515^\circ\text{C}$ e, o difratograma preto corresponde ao difratograma amorfo obtido a temperatura de $T = 350^\circ\text{C}$	33
3.3	Anel do LNLS (foto extraída de [42]).	34

3.4	Esquema simplificado da linha XPD. 1: fonte de luz (dipolo); 2: radiação policromática; 3: fendas; 4: monocromador; 5: radiação monocromática; 6: porta-amostra; 7: feixe difratado; 8: analisador; 9: detector.	34
3.5	Dados utilizados para o cálculo do fator de estrutura	36
4.1	Difratograma de raios-x, obtido no LNLS à temperatura de: 25°C (difratograma preto) e 350°C (difratograma vermelho).	38
4.2	Fator de estrutura experimental obtido para temperatura de: a) 25°C e b) 350°C.	39
4.3	χ_{eq}^2 em função da densidade obtido para $T = 350^\circ\text{C}$	40
4.4	Comportamento de $\chi_{relativo}^2$ em função de σ para $T = 25^\circ\text{C}$	41
4.5	Simulações do fator de estrutura a $T = 25^\circ\text{C}$ para vários σ , para distancias mínimas $r_{\text{NiNi}}^{min} = 2,0 \text{ \AA}$, $r_{\text{NiTi}}^{min} = 2,0 \text{ \AA}$ e $r_{\text{TiTi}}^{min} = 2,5 \text{ \AA}$, 3000 átomos e movimento máximo de $0,1 \text{ \AA}$	42
4.6	Simulações obtidas para $T = 25^\circ\text{C}$ para diferentes números de átomos.	43
4.7	Funções $g_{\text{NiTi}}^{MCR}(r)$ obtidas de simulações considerando diferentes distâncias mínimas de aproximação entre os pares de átomos Ni-Ti.	45
4.8	Simulação do fator de estrutura, considerando as distâncias mínimas de aproximação entre os pares de átomos como sendo: $r_{\text{NiNi}}^{min} = 2,5 \text{ \AA}$, $r_{\text{TiTi}}^{min} = 2,7 \text{ \AA}$ e $r_{\text{NiTi}}^{min} = 2,55 \text{ \AA}$	45
4.9	Taxa de aproveitamento dos movimentos testados em função do movimento máximo permitido para eles.	46
4.10	Fator de estrutura simulado para $T = 25^\circ\text{C}$	47
4.11	Fator de estrutura simulado para $T = 350^\circ\text{C}$	48
4.12	Fatores de estrutura parciais obtidos pelo MCR para a) $T = 25^\circ\text{C}$, b) $T = 350^\circ\text{C}$	49

4.13	Funções de distribuição parciais de pares para a) $T = 25^\circ\text{C}$, b) $T = 350^\circ\text{C}$	50
4.14	$g_{\text{TiTi}}(r)$ obtido por Fukunaga <i>et al.</i> [13]. Vermelho corresponde ao valor sugerido pelos autores, e azul corresponde ao valor médio do pico.	51
4.15	Representação das ligações entre átomos.	54
4.16	Funções de distribuição de ângulos entre as ligações entre átomos primeiros-vizinhos. Preto ($T = 25^\circ\text{C}$) e vermelho ($T = 350^\circ\text{C}$).	55

Lista de Tabelas

1.1	Dados estruturais para algumas ligas obtidas na literatura.	5
4.1	Dados estruturais obtidos para a liga amorfa $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$	51
4.2	Dados estruturais da liga cristalina NiTi.	53
4.3	Funções de distribuição de ângulos entre as ligações entre átomos primeiros-vizinhos obtidos para a liga amorfa $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$	56
4.4	Ângulos entre as ligações entre átomos primeiros-vizinhos da liga cristalina NiTi.	57

Capítulo 1

Introdução

O sistema binário de ligas, formado pelos elementos níquel (Ni) e titânio (Ti), é bastante rico para estudos tanto do ponto de vista científico como tecnológico por apresentar algumas propriedades importantes. As fases Ni_xTi_{1-x} são biocompatíveis, mas a única que tem atualmente aplicações comerciais é a fase cúbica NiTi, que é comercializada com o nome de NiTinol. Esta fase apresenta ainda outras propriedades, como memória de forma, superelasticidade e resistência à fadiga e à corrosão [1, 2].

Por biocompatibilidade entende-se a capacidade do sistema biológico de aceitar os biomateriais. Ou seja, quando um material, dito biocompatível, é colocado em contato com alguma parte do sistema biológico, este material passa a ser “parte” do sistema biológico e não sofre rejeições. Nesse aspecto, a fase NiTi apresenta esta propriedade e é usada em aplicações médicas e odontológicas. Na figura 1.1.a observa-se a utilização de malhas (stents) colocadas internamente às veias ou artérias que apresentam coágulos, reforçando-as. Na figura 1.1.b apresentam-se instrumentos cirúrgicos também produzidos com a fase NiTi. Na figura 1.1.c observam-se limas usadas em tratamentos endodônticos e na figura 1.1.d apresenta-se um aparelho usado em tratamentos ortodônticos.

Com relação à superelasticidade e à memória de forma, temos que elas estão relacionadas ao fato de a fase cúbica NiTi possuir duas formas, uma austenita,

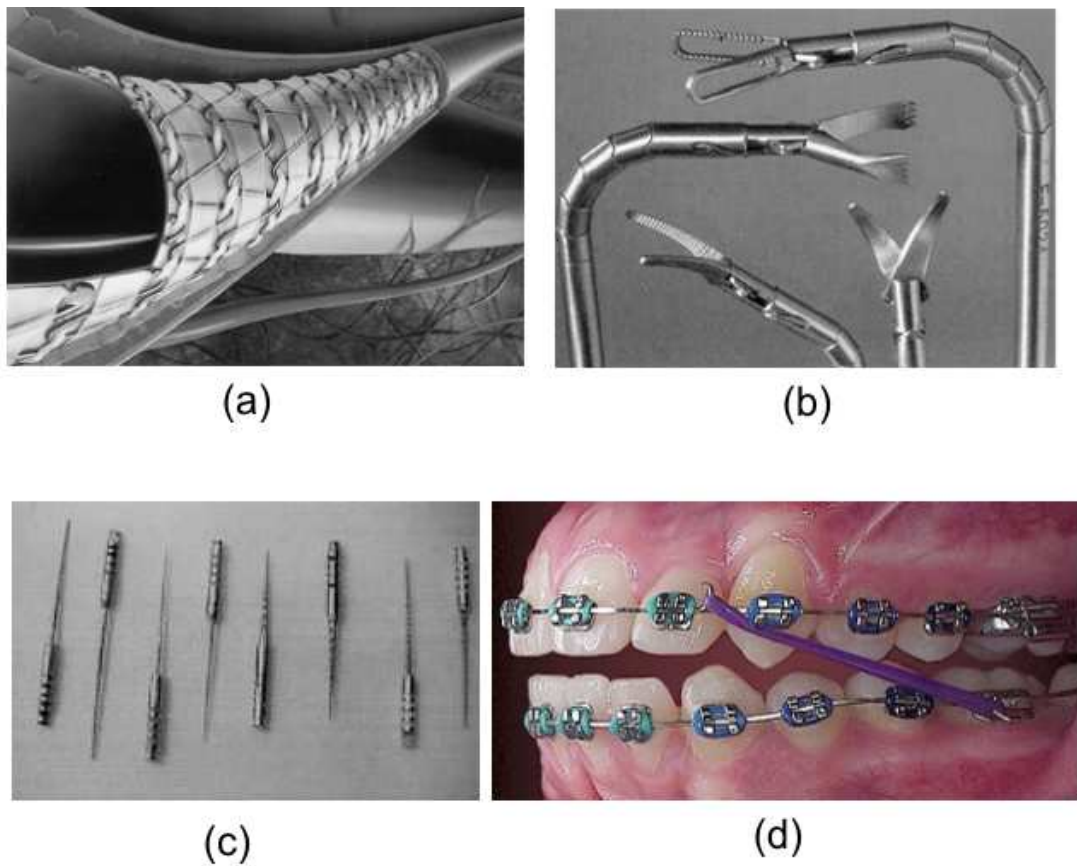


Figura 1.1: Aplicações médicas e odontológicas da fase NiTi: a) Malhas utilizada para reforço de veias ou artérias [1] b) Instrumentos cirúrgicos [1], c) Limas usadas em tratamentos endodônticos, [4] d) Aparelho usado em tratamento ortodôntico [4].

chamada de forma de alta temperatura, que ocorre a partir de 50°C , e uma martensita, ou forma de baixa temperatura, para temperaturas abaixo de 50°C [3]. A forma martensita, quando deformada, apresenta um grau de restituição de 1,5% [3], mas a forma austenita tem um percentual de recuperação muito maior, chegando a 8% [3] e, se for deformada, volta a sua forma original, sem que seja necessário alterar sua temperatura para que isso ocorra. Essa propriedade exibida pela forma austenita é a superelasticidade, e como aplicação desta propriedade mostra-se, na figura 1.1.d, o aparelho usado em tratamentos ortodônticos.

Considere agora um objeto feito com a fase austenita. Se ele for submetido

a um resfriamento rápido, a fase austenita se transforma na fase martensita. Neste processo não ocorrem mudanças macroscópicas mas, se o objeto for deformado, ele não retorna à forma original, permanecendo deformado. Submetendo o objeto a um aquecimento, a fase martensita transforma-se novamente na fase austenita, e o objeto volta a sua forma original. A esse processo dá-se o nome de memória de forma [3].

Outras propriedades que a fase NiTi apresenta são a alta resistência à corrosão e à fadiga. No que se refere à corrosão, é importante que objetos como limas, stents, etc, não se degradem facilmente quando em uso, para evitar a liberação de metais pesados no organismo, por exemplo. Tais objetos também devem apresentar alguma resistência à fadiga pois deseja-se que tenham uma vida útil que permita que eles sejam efetivamente usados em aplicações médicas e odontológicas, por exemplo.

Asai *et al.* [4] descrevem aplicações comerciais da fase NiTi no Japão. A propriedade de memória de forma é usada em válvulas de controle de temperatura em máquinas elétricas de fazer café, como mostra a figura 1.2.a, permitindo a escolha, pelo usuário, da temperatura com que deseja que o café seja passado. A superelasticidade da liga é usada em armações de óculos, como indica a figura 1.2.b.

Existe a sugestão de que, por apresentarem as propriedades de memória de forma e superelasticidade, estas ligas também podem vir a ser utilizadas na construção civil [5, 6]. DesRoches *et al.* [5] investigaram a influência da temperatura e do tamanho de barras feitas com a fase NiTi, produzida por fusão, nas propriedades de memória de forma e superelasticidade dessas barras. Eles indicam que seria possível usar a fase superelástica em aplicações que evitariam danos causados por atividades sísmicas. Tal idéia é confirmada por Dolce *et al.* [6]. Eles prepararam barras de diferentes tamanhos feitas com a fase NiTi e submeteram estas barras a testes de tensões, torções e dobras. Os testes consistem em aplicar deformações às diferentes barras com uma certa frequência. Os resultados revelaram que estas barras têm uma capacidade considerável para dissipar energia além de uma excelente resistência à fadiga. Além disso, os efeitos causados pelas torções nas barras são independentes da frequência com que as deformações são aplicadas. Outras aplicações da fase NiTi

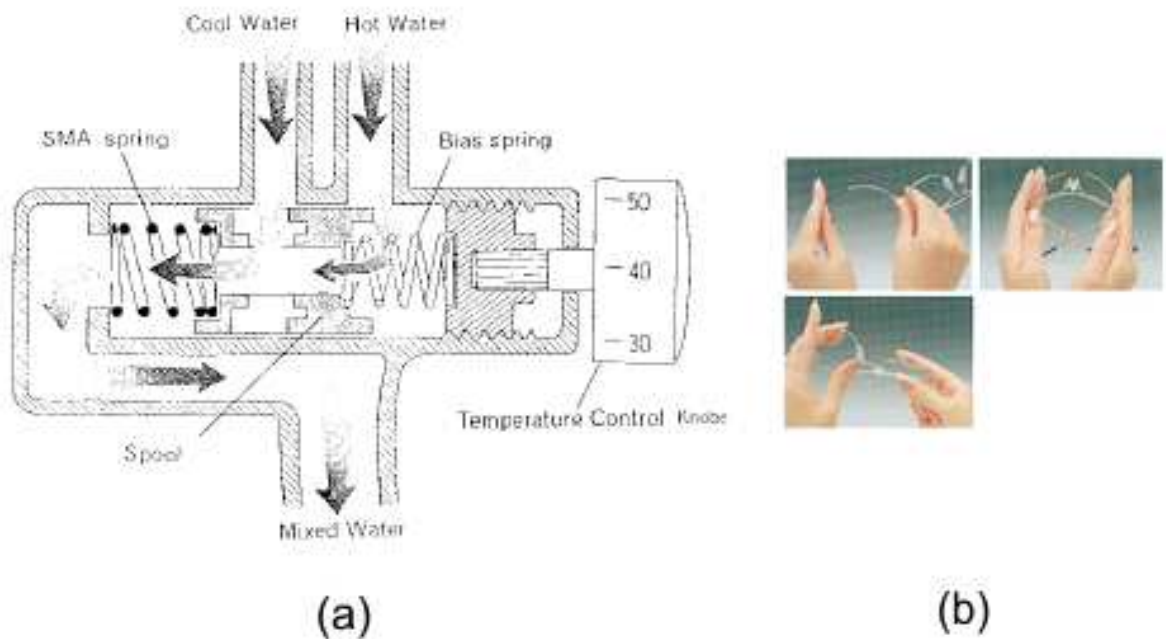


Figura 1.2: Aplicações comerciais da fase NiTi: a) Válvula de uma cafeteira elétrica, b) Armações de óculos [4].

incluem aerofólios e caixas de câmbio em carros de fórmula 1. Como sugestões de aplicações sugere-se peças para efetuar conexões na montagem de satélites, hélices de helicópteros [7, 8] e conectores para asas de avião [9, 10].

Os elementos níquel e titânio permitem a formação tanto de fases cristalinas como de fases amorfas. No caso de fases cristalinas, temos as seguintes fases listadas no banco de dados JCPDS [11]: uma fase hexagonal Ni_3Ti (JCPDS 750878), uma fase romboédrica Ni_4Ti_3 (JCPDS 391113), três fases cúbicas, a saber, NiTi (JCPDS 180899) (que é a fase que apresenta a transformação martensita - austenita, usada comercialmente), NiTi_2 (JCPDS 720442) e Ni_2Ti (JCPDS 180898), uma fase monoclinica NiTi (JCPDS 351281) e duas fases de alta temperatura, a romboédrica $\text{Ni}_{2,67}\text{Ti}_{1,33}$ (JCPDS 270345) e a monoclinica NiTi (JCPDS 270344). No caso de fases amorfas, temos uma ampla faixa de composição para ligas $\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}$, que vai de $x = 0,3$ a $x = 0,7$ [12]. Algumas ligas amorfas do sistema $\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}$ já foram produzidas e suas estruturas foram estudadas por diferentes métodos. No que se

refere a materiais amorfos, como não há ordem de longo alcance, a qual ocorre em materiais cristalinos, a determinação de sua estrutura consiste na determinação da ordem atômica local, ou seja, na obtenção do número médio de vizinhos, das distâncias interatômicas entre vizinhos mais próximos e, eventualmente, dos ângulos entre as ligações que ocorrem entre os vizinhos mais próximos. A obtenção destes dados pode ser feita se determinarmos as funções de distribuição parciais de pares $g_{ij}(\vec{r})$, que estão relacionadas à probabilidade de encontrar um átomo do tipo j a uma distância \vec{r} de um átomo do tipo i .

Fukunaga *et al.* [13] estudaram uma liga amorfa com a composição $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ produzida por fusão usando as técnicas de difração de raios-x e de difração de nêutrons combinada com substituição isotópica. Eles obtiveram três medidas experimentais e, a partir delas determinaram dados sobre a estrutura atômica local, como o número médio de coordenação e distâncias interatômicas médias e, os resultados são apresentados na tabela 1.1.

Dados obtidos na literatura para os primeiros-vizinhos								
	$\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ [13]		$\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ [17]		$\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ [18]		$\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{40}$ [20]	
	$\langle N \rangle$	$\langle r \rangle$ Å	$\langle N \rangle$	$\langle r \rangle$ Å	$\langle N \rangle$	$\langle r \rangle$ Å	$\langle N \rangle$	$\langle r \rangle$ Å
Ni-Ni	2,3	2,63	3,0	2,55	2,6	2,4	7,0	2,52
Ni-Ti	7,9	2,6	8,9	2,6	7,7	2,45	5,9	2,57
Ti-Ni	5,3	2,6	5,9	2,6	5,1	2,45	8,9	2,57
Ti-Ti	8,0	3,01	5,8	2,9	8,4	2,85	4,5	2,70

Tabela 1.1: Dados estruturais para algumas ligas obtidas na literatura.

Schwarz *et al.* [12] produziram ligas $\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}$ através da técnica de moagem mecânica [14] e mostraram que é possível produzir ligas amorfas por esta técnica na faixa de $x = 0,3$ a $x = 0,7$. Dolgin *et al.* [15] usaram a moagem mecânica para produzir as ligas $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$, $\text{Co}_{50}\text{Ti}_{50}$ e $\text{Fe}_{50}\text{Ti}_{50}$ e, usando difração de raios-x, monitoraram as fases formadas para diferentes tempos de moagem. Após a formação das fases amorfas, eles estudaram a cristalização destas fases, vindo a obter a temperatura de cristalização da liga $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ como sendo 500°C . Hellstern *et al.* [16]

produziram várias ligas por moagem mecânica de composição $MT_{60}Ti_{40}$, onde MT é um dos seguintes metais de transição: Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, vindo a encontrar a temperatura de cristalização da liga $Ni_{60}Ti_{40}$ como $566^{\circ}C$.

A mesma composição estudada por Fukunaga *et al.* [13] foi investigada de forma teórica por Lançon *et al.* [17]. Eles supuseram um potencial de interação e realizaram simulações de Monte Carlo, obtendo os números de coordenação e as distâncias interatômicas médias que estão apresentados na tabela 1.1.

Gazzillo *et al.* [18] realizaram um estudo completamente teórico usando um modelo de esferas rígidas não aditivas, no qual obtiveram também dados estruturais da fase amorfa $Ni_{40}Ti_{60}$, como distâncias interatômicas médias e número médio de coordenação. Estes resultados também são encontrados na tabela 1.1.

Iparraguirre *et al.* [19] aplicaram o método de Monte Carlo reverso para estudar uma liga amorfa com a composição $Ni_{33}Ti_{67}$. Para isso, utilizaram duas medidas experimentais (difração de raios-x e difração de nêutrons) combinando-as com simulações pelo método de Monte Carlo reverso [21-24].

Machado *et al.* [20] estudaram uma liga amorfa produzida por moagem mecânica com a composição $Ni_{60}Ti_{40}$ usando duas medidas experimentais, uma medida de difração de raios-x e uma de difração de nêutrons, as quais foram utilizadas como dados de entrada para o método de Monte Carlo reverso. Com isso, foram obtidos os dados apresentados na tabela 1.1.

Busch *et al.* [25] descrevem processos de amorfização e cristalização de uma liga $Ni_{50}Ti_{50}$, encontrando $480^{\circ}C$ para a temperatura de cristalização desta liga.

Pelletier *et al.* [26, 27] estudaram a dureza e o módulo elástico da liga cristalina $Ni_{50}Ti_{50}$ e concluíram que, apesar de apresentarem propriedades importantes, como a memória de forma, para algumas aplicações elas não possuem dureza e módulo de elasticidade adequados. Com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas das fases cristalinas, eles implantaram íons de argônio e boro em filmes finos feitos com a fase $Ni_{50}Ti_{50}$, e verificaram que houve uma melhora nas propriedades

mecânicas desta liga. Eles atribuíram essa melhora à formação de uma fase amorfa na região de implantação, por causa da geração de defeitos estruturais. Assim, para determinadas aplicações, pode ser interessante produzir fases $\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}$ na forma amorfa.

Dada a relevância das ligas formadas pelos elementos níquel e titânio, tanto na forma cristalina quanto na forma amorfa, esse trabalho se concentrou no estudo da estrutura atômica de uma fase amorfa $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ produzida por moagem mecânica. Note que, em geral, todas as propriedades físicas e químicas de um material estão de alguma forma associadas à estrutura atômica, de modo que conhecer a estrutura é o primeiro passo para tentar entender as propriedades do material. Para o desenvolvimento do trabalho, utilizamos uma combinação de dados experimentais com modelagem estrutural. A parte experimental se baseia na técnica de difração de raios-x, a qual é largamente utilizada em estudos que envolvam caracterização estrutural. A parte teórica baseia-se em modelagem computacional pelo método de Monte Carlo reverso [21-24], o qual pode usar dados experimentais durante a realização das simulações. O mesmo método já foi aplicado anteriormente na determinação da estrutura de outras ligas amorfas [19, 20, 28-30]. Investigamos, também, a influência da temperatura nos números médios de coordenação e distâncias interatômicas médias entre os primeiros e entre os segundos-vizinhos, bem como as distribuições dos ângulos entre as ligações entre os primeiros-vizinhos, as quais são determinadas a partir das simulações pelo método de Monte Carlo reverso. Para isso, foram feitas medidas de difração de raios-x a temperatura ambiente e também em $T = 350^\circ\text{C}$, que é próxima a temperatura em que começa a cristalização da liga.

A dissertação está estruturada como segue: o capítulo 2 trata da fundamentação teórica deste trabalho descrevendo a relação entre as funções $g_{ij}(r)$ e os dados obtidos através de difração de raios-x, bem como o método de Monte Carlo reverso. O capítulo 3 refere-se às técnicas e procedimentos experimentais utilizados na preparação e caracterização da liga amorfa $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$. O capítulo 4 apresenta os resultados e discussões e as conclusões deste trabalho são apresentadas no capítulo 5.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

Neste capítulo várias grandezas relevantes que serão usadas para descrever a estrutura atômica dos materiais são definidas, entre elas estão as funções de distribuição parciais de pares $g_{ij}(\vec{r})$, os fatores de estrutura parciais $S_{ij}(\vec{K})$ e o fator de estrutura total $S(\vec{K})$. As relações entre estas grandezas são estabelecidas, assim como a conexão com a estrutura do material. Descreve-se, ainda, o método de simulação de estruturas amorfas utilizado nesse trabalho, conhecido como método de Monte Carlo reverso (MCR).

2.1 Caracterização Estrutural

Em materiais amorfos há falta de simetria de translação pois não existem células unitárias como ocorre em materiais cristalinos. Assim, não podemos mais descrever o material em termos das posições bem definidas dos átomos em seu interior. As posições ocupadas pelos átomos passam a ser dadas de forma estatística, seguindo funções de distribuição, de modo que, para descrever a estrutura de materiais amorfos, devemos usar grandezas que envolvem médias, ou seja, temos, por exemplo, números médios de coordenação e distâncias interatômicas médias. Consideremos, inicialmente, uma liga qualquer, amorfa ou cristalina, formada por átomos

de n tipos diferentes. Podemos descrever as posições atômicas ocupadas pelos átomos em termos de funções delta de Dirac, de modo que, se considerarmos um dado átomo k do tipo i como origem, podemos escrever [31]

$$\rho_{k,ij}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{j,l}'), & i = j \\ \sum_{l=1}^{N_j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{j,l}'), & i \neq j \end{cases} \quad (2.1)$$

onde $\rho_{k,ij}$ é a densidade numérica dos N_j átomos do tipo j situados nas posições $\vec{r}_{j,l}'$ medidas a partir do átomo k do tipo i , considerado como origem. Quando $i \neq j$, ou seja, os átomos do tipo j são de um tipo diferente dos átomos do tipo i , o índice l pode ser igual ao índice k na equação 2.1. Porém, quando $j = i$, ou seja, estamos considerando os átomos de um dado tipo em torno de um do mesmo tipo considerado como central, precisamos excluir da contagem o átomo na origem. Se o material é cristalino, então a densidade acima poderia representar o cristal como um todo, por causa da simetria de translação. Para um amorfo, no entanto, a vizinhança em torno de um dado átomo pode ser diferente da vizinhança em torno de um outro átomo do mesmo tipo, de modo que devemos considerar densidades médias, descritas por

$$\rho_{ij}(\vec{r}) = \frac{1}{N_i} \sum_{k=1}^{N_i} \rho_{k,ij}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{N_i} \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_j} \delta(\vec{r} + \vec{r}_{i,k} - \vec{r}_{j,l}), & i = j \\ \frac{1}{N_i} \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{l=1}^{N_j} \delta(\vec{r} + \vec{r}_{i,k} - \vec{r}_{j,l}), & i \neq j \end{cases} \quad (2.2)$$

onde $\vec{r}_{i,k}$ é a posição do átomo k do tipo i em relação a uma dada origem e $\vec{r}_{j,l}$ é a posição do átomo l do tipo j em relação a mesma origem. Se o material fosse cristalino, a somatória em k resultaria em N_i , o número de átomos do tipo i , por causa da simetria de translação do cristal. Note que existem, em geral, n^2 densidades ρ_{ij} diferentes, correspondendo a n tipos diferentes de átomos.

A partir da definição das densidades médias (equação 2.2) podemos definir as funções de distribuição parciais de pares $g_{ij}(\vec{r})$. Tais funções fornecem a proba-

bilidade de encontrar um átomo do tipo j numa dada posição \vec{r} medida a partir de um átomo do tipo i , e são escritas como

$$g_{ij}(\vec{r}) = \frac{\rho_{ij}(\vec{r})}{c_j d_0} \quad (2.3)$$

onde c_j é a concentração dos átomos do tipo j ($c_j = \frac{N_j}{N}$) e d_0 é a densidade numérica da liga (dada em átomos/ \AA^3). Note que, a grandes distâncias de um átomo qualquer, o número médio de átomos do tipo j , por unidade de volume, deve se aproximar de $c_j d_0$, já que $c_j = \frac{N_j}{N}$ e $d_0 = \frac{N}{V}$, então $c_j d_0 = \frac{N_j}{N} \frac{N}{V} = \frac{N_j}{V}$, que é a densidade média de átomos do tipo j . Portanto, quando $r = |\vec{r}|$ é grande, $g_{ij}(\vec{r}) \rightarrow 1$.

As funções de distribuição parciais de pares $g_{ij}(\vec{r})$ contêm toda a informação necessária sobre a estrutura do material. A figura 2.1 representa esquematicamente uma $g_{ij}(\vec{r})$. Note que os mínimos correspondem aos valores de r que delimitam as camadas de coordenação, ou seja, definem os primeiros, segundos, terceiros-vizinhos, etc. Os máximos correspondem às distâncias interatômicas médias, e a área dos picos é proporcional aos números médios de coordenação. Portanto, nosso objetivo central é determinar, por algum modo, as funções $g_{ij}(\vec{r})$ para a nossa liga amorfa. É interessante mostrar, então, que essas funções podem ser relacionadas a grandezas que podem ser obtidas experimentalmente, por meio de técnicas de difração (raios-x ou nêutrons). Vamos nos concentrar na relação com a difração de raios-x por ter sido essa a técnica experimental usada nesse estudo.

Vamos considerar que o nosso material é constituído por átomos de n tipos diferentes, o que nos leva a termos n^2 funções de distribuição $g_{ij}(\vec{r})$. Consideramos, também, que um certo volume V de material seja efetivamente submetido aos raios-x. Podemos, matematicamente, escrever V mediante

$$V = \int_{-\infty}^{\infty} s(\vec{r}) dV \quad (2.4)$$

onde a função $s(\vec{r})$, chamada de função de forma [31], é dada por

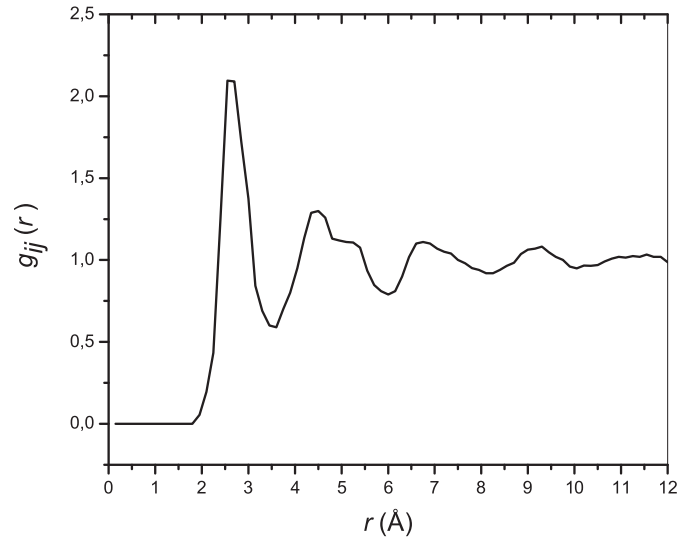


Figura 2.1: Função de distribuição parcial de pares esquemática.

$$s(\vec{r}) = \begin{cases} 1, & \vec{r} \in V \\ 0, & \vec{r} \notin V \end{cases} \quad (2.5)$$

Vamos definir agora uma função $p_i(\vec{r})$ em termos de funções delta de Dirac, ou seja,

$$p_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{i,k}) \quad (2.6)$$

onde $\vec{r}_{i,k}$ é a posição de um átomo do tipo i em relação a uma origem qualquer. Em um experimento de difração, todos os átomos dentro do volume V banhado por radiação contribuem para a difração, e a amplitude de espalhamento $A(\vec{K})$ pode ser então dada por [31, 32]

$$A(\vec{K}) = \sum_{i=1}^n f_i \int_V p_i(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} dV \quad (2.7)$$

O fator f_i chama-se fator de espalhamento atômico dos átomos do tipo i , e descreve a eficiência de espalhamento produzido por um átomo em uma dada direção. Ele é

escrito como

$$f(\vec{K}, E) = f_0(\vec{K}) + f'(E) + if''(E) \quad (2.8)$$

onde o termo $f_0(\vec{K})$ é dado por

$$f_0(\vec{K}) = \frac{A_a(\vec{K})}{A_e(\vec{K})} \quad (2.9)$$

e $A_a(\vec{K})$ é a amplitude da onda espalhada por um átomo e $A_e(\vec{K})$ é a amplitude de espalhamento clássica de Thomson que um elétron livre emitiria nas mesmas condições [31-34]. Os valores de f_0 podem ser parametrizados e encontram-se tabelados na literatura [49]. As correções $f'(E)$ e $f''(E)$ são importantes apenas quando a energia E do feixe incidente é próxima a uma das bordas de absorção dos átomos da liga, quando ocorrem os fenômenos de absorção e dispersão anômalos. A grandeza \vec{K} , que aparece nas equações 2.7–2.9, representa a variação sofrida pelo vetor de onda \vec{k} da radiação incidente que, ao ser difratada, passa a se propagar com o vetor de onda \vec{k}' , como representado na figura 2.2.

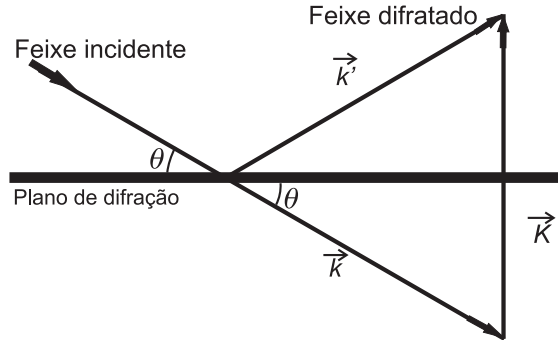


Figura 2.2: Definição do vetor de onda \vec{K} .

Quando a energia do feixe difratado é igual à do incidente, temos espalhamento elástico, e $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$. Nesse caso, usando a lei dos cossenos na figura 2.2, e lembrando que $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, temos

$$|\vec{K}| = \frac{4\pi \text{sen } \theta}{\lambda} \quad (2.10)$$

A equação 2.10 mostra uma relação entre $|\vec{K}|$, o ângulo θ de incidência da radiação e o comprimento de onda λ da radiação incidente. Ela permite que dados obtidos em função de θ possam ser convertidos para $|\vec{K}|$, e vice-versa, dependendo do interesse.

Voltando à equação 2.7, vamos reescrevê-la utilizando o fator de forma $s(\vec{r})$, definido em 2.5, de modo que temos

$$A(\vec{K}) = \sum_{i=1}^n f_i \int_{-\infty}^{\infty} p_i(\vec{r}) s(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} dV \quad (2.11)$$

O motivo dessa manipulação algébrica é que, eventualmente, precisaremos efetuar transformadas de Fourier das grandezas acima, o que implica em limites de integração estendidos até infinito. Agora podemos encontrar a intensidade espalhada em um experimento de difração, o que é feito multiplicando a amplitude pelo seu complexo conjugado, ou seja,

$$I(\vec{K}) = |A(\vec{K})|^2 = \overline{A(\vec{K})} A(\vec{K}) \quad (2.12)$$

onde $A(\vec{K})$ é dado por (2.11). Escrevendo a intensidade espalhada, temos

$$I(\vec{K}) = \overline{\left[\sum_{i=1}^n f_i \int_{-\infty}^{\infty} p_i(\vec{r}) s(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} dV \right]} \left[\sum_{j=1}^n f_j \int_{-\infty}^{\infty} p_j(\vec{r}') s(\vec{r}') e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}'} dV' \right] \quad (2.13)$$

Fazendo o complexo conjugado, obtemos

$$I(\vec{K}) = \left[\sum_{i=1}^n f_i^* \int_{-\infty}^{\infty} p_i(\vec{r}) s(\vec{r}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} dV \right] \left[\sum_{j=1}^n f_j \int_{-\infty}^{\infty} p_j(\vec{r}') s(\vec{r}') e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}'} dV' \right] \quad (2.14)$$

Agrupando os termos na equação acima obtemos a seguinte expressão para a intensidade espalhada:

$$I(\vec{K}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i^* f_j \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} p_i(\vec{r}') p_j(\vec{r}'') s(\vec{r}') s(\vec{r}'') e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r}' - \vec{r}'')} dV' dV'' \quad (2.15)$$

Agora, efetuamos uma mudança de variáveis, isto é,

$$\vec{R} = \vec{r}' - \vec{r}'' \quad (2.16)$$

de modo que

$$\vec{r}' = \vec{R} + \vec{r}'' \quad (2.17)$$

Com essa mudança de variáveis escrevemos a intensidade espalhada como

$$I(\vec{K}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i^* f_j \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} p_i(\vec{r}'') p_j(\vec{R} + \vec{r}'') s(\vec{r}'') s(\vec{R} + \vec{r}'') e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}} dV'' dV_R \quad (2.18)$$

ou

$$I(\vec{K}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i^* f_j \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} p_i(\vec{r}'') p_j(\vec{R} + \vec{r}'') s(\vec{r}'') s(\vec{R} + \vec{r}'') dV'' \right] e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}} dV_R \quad (2.19)$$

Na equação 2.19 identificamos uma função chamada de função generalizada de Patterson [35], a qual é dada por

$$q_{ij}(\vec{R}) = \int_{-\infty}^{\infty} p_i(\vec{r}'') p_j(\vec{R} + \vec{r}'') s(\vec{r}'') s(\vec{R} + \vec{r}'') dV'' \quad (2.20)$$

Usando esta definição, escrevemos a intensidade espalhada 2.19 como

$$I(\vec{K}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i^* f_j \int_{-\infty}^{\infty} q_{ij}(\vec{R}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}} dV_R \quad (2.21)$$

Substituindo a densidade atômica dada pela equação 2.6 na equação 2.20, temos

$$q_{ij}(\vec{R}) = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{k=1}^{N_i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{i,k}) \sum_{l=1}^{N_j} \delta(\vec{R} + \vec{r} - \vec{r}_{j,l}) s(\vec{r}) s(\vec{R} + \vec{r}) dV \quad (2.22)$$

a qual pode ser escrita como

$$q_{ij}(\vec{R}) = \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{l=1}^{N_j} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{i,k}) \delta(\vec{R} + \vec{r} - \vec{r}_{j,l}) s(\vec{r}) s(\vec{R} + \vec{r}) dV \quad (2.23)$$

Vamos agora definir uma função $v'(\vec{r})$ através de

$$v'(\vec{R}) = \int_{-\infty}^{\infty} s(\vec{r}) s(\vec{R} + \vec{r}) dV \quad (2.24)$$

cuja interpretação geométrica consiste em considerar o volume V da amostra que contém os átomos que difratam e transladá-lo de \vec{R} , de modo que $v'(\vec{R})$ é o volume que resulta da intersecção do volume V original com o transladado, como ilustra a figura 2.3. Note que $v'(0) = V$.

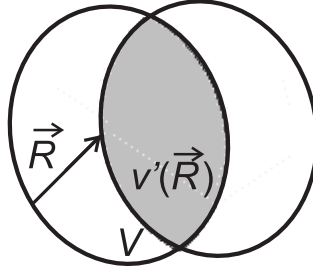


Figura 2.3: Volume V que contém os átomos que participam da difração, e sua translação por um vetor \vec{R} , de modo que $v'(\vec{R})$ é a intersecção dos dois volumes.

Vamos definir, também,

$$v(\vec{R}) = \frac{v'(\vec{R})}{V} \quad (2.25)$$

Com estas definições podemos escrever a função generalizada de Patterson dada pela equação 2.23 como uma equação cuja integral é feita somente no volume $v'(\vec{R})$, ou seja,

$$q_{ij}(\vec{R}) = \sum_{k=1}^{N'_i} \sum_{l=1}^{N'_j} \int_{v'(\vec{R})} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{i,k}) \delta(\vec{R} + \vec{r} - \vec{r}_{j,l}) dV \quad (2.26)$$

Note, no entanto, que nem todos os átomos que estão difratando são considerados nessa expressão, apenas aqueles que estão situados no volume $v'(\vec{R})$ (N'_i e N'_j). Supondo que a amostra seja macroscopicamente homogênea, podemos considerar que vale a relação

$$\frac{q_{ij}(\vec{R})}{v'(\vec{R})} = \frac{Q_{ij}}{V} \quad (2.27)$$

onde

$$Q_{ij} = \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{l=1}^{N_j} \int_V \delta(\vec{r} - \vec{r}_{i,k}) \delta(\vec{R} + \vec{r} - \vec{r}_{j,l}) dV \quad (2.28)$$

Então, podemos escrever

$$\frac{q_{ij}(\vec{R})}{v'(\vec{R})} = \frac{1}{V} \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{l=1}^{N_j} \int_V \delta(\vec{r} - \vec{r}_{i,k}) \delta(\vec{R} + \vec{r} - \vec{r}_{j,l}) dV \quad (2.29)$$

Considerando que a densidade numérica dos átomos do tipo i é dada por $d_i = \frac{N_i}{V}$, podemos reescrever a equação 2.29 como

$$q_{ij}(\vec{R}) = v'(\vec{R}) \frac{d_i}{N_i} \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{l=1}^{N_j} \int_V \delta(\vec{r} - \vec{r}_{i,k}) \delta(\vec{R} + \vec{r} - \vec{r}_{j,l}) dV \quad (2.30)$$

Efetuada a integral, esta expressão reduz-se a

$$q_{ij}(\vec{R}) = v'(\vec{R}) \frac{d_i}{N_i} \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{l=1}^{N_j} \delta(\vec{R} + \vec{r}_{i,k} - \vec{r}_{j,l}) \quad (2.31)$$

Vamos precisar definir mais uma função, dada por

$$z_{ij}(\vec{R}) = \frac{1}{N_i} \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{l=1}^{N_j} \delta(\vec{R} + \vec{r}_{i,k} - \vec{r}_{j,l}) \quad (2.32)$$

Com esta definição, a equação 2.31 fica

$$q_{ij}(\vec{R}) = v'(\vec{R}) d_i z_{ij}(\vec{R}) \quad (2.33)$$

ou, lembrando que $d_i = \frac{N_i}{V}$ e também usando a equação 2.25, obtemos

$$q_{ij}(\vec{R}) = v(\vec{R}) N_i z_{ij}(\vec{R}) \quad (2.34)$$

A função $z_{ij}(\vec{R})$ definida em 2.32 pode também ser escrita na seguinte forma:

$$z_{ij}(\vec{R}) = \begin{cases} \frac{1}{N_i} \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{l=1}^{N_j} \delta(\vec{R} + \vec{r}_{i,k} - \vec{r}_{j,l}), & i \neq j \\ \frac{1}{N_i} \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_i} \delta(\vec{R} + \vec{r}_{i,k} - \vec{r}_{i,l}) + \frac{1}{N_i} \sum_{k=1}^{N_i} \delta(\vec{R}), & i = j \end{cases} \quad (2.35)$$

Note que quando $i = j$, a somatória pode ser decomposta em duas. Comparando essa expressão com a definição da densidade média ρ_{ij} dada pela equação 2.2, vemos que

$$z_{ij}(\vec{R}) = \begin{cases} \rho_{ij}(\vec{R}), & i \neq j \\ \rho_{ij}(\vec{R}) + \delta(\vec{R}), & i = j \end{cases} \quad (2.36)$$

ou, utilizando uma delta de Kronecker,

$$z_{ij}(\vec{R}) = \rho_{ij}(\vec{R}) + \delta_{ij} \delta(\vec{R}) \quad (2.37)$$

Usando a definição 2.3 para as funções $g_{ij}(\vec{r})$, temos

$$z_{ij}(\vec{R}) = c_j d_0 g_{ij}(\vec{R}) + \delta_{ij} \delta(\vec{R}) \quad (2.38)$$

Vamos somar e subtrair o termo $c_j d_0$ à equação 2.38, como segue

$$z_{ij}(\vec{R}) = \delta_{ij} \delta(\vec{R}) + c_j d_0 [g_{ij}(\vec{R}) - 1] + c_j d_0 \quad (2.39)$$

Voltando agora à equação 2.34, achamos

$$q_{ij}(\vec{R}) = N_i v(\vec{R}) \left\{ c_j d_0 [g_{ij}(\vec{R}) - 1] + c_j d_0 + \delta_{ij} \delta(\vec{R}) \right\} \quad (2.40)$$

Em seguida, substituímos a equação 2.40 na equação da intensidade espalhada dada por 2.21, e temos

$$I(\vec{K}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i^* f_j \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ N_i v(\vec{R}) \left\{ c_j d_0 [g_{ij}(\vec{R}) - 1] + c_j d_0 + \delta_{ij} \delta(\vec{R}) \right\} \right\} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}} dV_R \quad (2.41)$$

ou

$$I(\vec{K}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i^* f_j \int_{-\infty}^{\infty} N_i v(\vec{R}) c_j d_0 [g_{ij}(\vec{R}) - 1] e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}} dV_R \\ + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i^* f_j \int_{-\infty}^{\infty} N_i v(\vec{R}) c_j d_0 e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}} dV_R \\ + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i^* f_j \int_{-\infty}^{\infty} N_i v(\vec{R}) \delta_{ij} \delta(\vec{R}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}} dV_R \quad (2.42)$$

ou ainda,

$$\begin{aligned}
I(\vec{K}) = & \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i^* f_j N_i c_j d_0 \int_{-\infty}^{\infty} v(\vec{R}) [g_{ij}(\vec{R}) - 1] e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}} dV_R \\
& + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i^* f_j N_i c_j d_0 \int_{-\infty}^{\infty} v(\vec{R}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}} dV_R \\
& + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i^* f_j N_i \delta_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} v(\vec{R}) \delta(\vec{R}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}} dV_R \quad (2.43)
\end{aligned}$$

Definindo

$$V(\vec{K}) = \int_{-\infty}^{\infty} v(\vec{R}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}} dV_R \quad (2.44)$$

e efetuando a última integral da equação 2.43, temos

$$\begin{aligned}
I(\vec{K}) = & \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i^* f_j N_i c_j d_0 \int_{-\infty}^{\infty} v(\vec{R}) [g_{ij}(\vec{R}) - 1] e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}} dV_R \\
& + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i^* f_j N_i c_j d_0 V(\vec{K}) + \sum_{i=1}^n f_i^* f_i N_i \quad (2.45)
\end{aligned}$$

Lembrando que $c_i = \frac{N_i}{N}$, temos

$$\begin{aligned}
I(\vec{K}) = & N d_0 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i^* f_j c_i c_j \int_{-\infty}^{\infty} v(\vec{R}) [g_{ij}(\vec{R}) - 1] e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}} dV_R \\
& + N d_0 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i^* f_j c_i c_j V(\vec{K}) + N \sum_{i=1}^n c_i |f_i|^2 \quad (2.46)
\end{aligned}$$

Definindo a média ponderada do quadrado do fator de espalhamento atômico como sendo

$$\langle f^2 \rangle = \sum_i^n c_i |f_i|^2 \quad (2.47)$$

achamos

$$\begin{aligned} \frac{I(\vec{K})}{N} = d_0 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i^* f_j c_i c_j \int_{-\infty}^{\infty} v(\vec{R}) [g_{ij}(\vec{R}) - 1] e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}} dV_R \\ + d_0 V(\vec{K}) \left[\sum_{i=1}^n c_i f_i^* \right] \left[\sum_{j=1}^n c_j f_j \right] + \langle f^2 \rangle \end{aligned} \quad (2.48)$$

Definindo também a média ponderada do fator de espalhamento atômico mediante

$$\langle f \rangle = \sum_i^n c_i f_i \quad (2.49)$$

achamos

$$\begin{aligned} \frac{I(\vec{K})}{N} = d_0 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i^* f_j c_i c_j \int_{-\infty}^{\infty} v(\vec{R}) [g_{ij}(\vec{R}) - 1] e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}} dV_R \\ + d_0 V(\vec{K}) \langle f \rangle^2 + \langle f^2 \rangle \end{aligned} \quad (2.50)$$

O termo $I_a(\vec{K}) = \frac{I(\vec{K})}{N}$ é a intensidade espalhada por átomo. Somando e subtraindo na equação 2.50 o quadrado da equação 2.49, ficamos com

$$\begin{aligned} I_a(\vec{K}) = d_0 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i^* f_j c_i c_j \int_{-\infty}^{\infty} v(\vec{R}) [g_{ij}(\vec{R}) - 1] e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}} dV_R \\ + \langle f \rangle^2 - \langle f \rangle^2 + d_0 V(\vec{K}) \langle f \rangle^2 + \langle f^2 \rangle \end{aligned} \quad (2.51)$$

Agrupando alguns termos na equação acima, obtemos

$$\begin{aligned} I_a(\vec{K}) = \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 + d_0 V(\vec{K}) \langle f \rangle^2 \\ + \langle f \rangle^2 \left\{ 1 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{f_i^* f_j c_i c_j}{\langle f \rangle^2} \int_{-\infty}^{\infty} v(\vec{R}) d_0 [g_{ij}(\vec{R}) - 1] e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}} dV_R \right\} \end{aligned} \quad (2.52)$$

O termo entre chaves na equação acima é chamado fator de estrutura total $S(\vec{K})$ de Faber e Ziman [36], ou seja,

$$S(\vec{K}) = 1 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{f_i^* f_j c_i c_j}{\langle f \rangle^2} \int_{-\infty}^{\infty} v(\vec{R}) d_0 [g_{ij}(\vec{R}) - 1] e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}} dV_R \quad (2.53)$$

O fator de estrutura total $S(\vec{K})$ pode ser escrito em termos dos fatores de estrutura parciais $S_{ij}(\vec{K})$ [36], definidos mediante

$$S_{ij}(\vec{K}) = 1 + \int_{-\infty}^{\infty} d_0 [g_{ij}(\vec{R}) - 1] v(\vec{R}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}} dV_R \quad (2.54)$$

Para isso, considere os coeficientes $w_{ij}(\vec{K})$ dados por

$$w_{ij}(\vec{K}) = \frac{c_i c_j f_i^* f_j}{\langle f \rangle^2} \quad (2.55)$$

É imediato mostrar que, combinando as equações 2.53, 2.54 e 2.55, temos

$$S(\vec{K}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n w_{ij}(\vec{K}) S_{ij}(\vec{K}) \quad (2.56)$$

Da equação 2.56 vemos que o fator de estrutura total pode ser obtido por uma combinação linear dos fatores de estrutura parciais, com coeficientes dados por $w_{ij}(\vec{K})$.

Usando a definição do fator de estrutura total dado pela equação 2.53, podemos escrever a intensidade espalhada por átomo, dada pela equação 2.52, como sendo

$$I_a(\vec{K}) = \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 + d_0 V(\vec{K}) \langle f \rangle^2 + \langle f \rangle^2 S(\vec{K}) \quad (2.57)$$

Isolando o fator de estrutura, temos

$$S(\vec{K}) = \frac{I_a(\vec{K})}{\langle f \rangle^2} - \frac{\langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} + 1 - d_0 V(\vec{K}) \quad (2.58)$$

Essa expressão é extremamente importante, pois ela estabelece o modo de obter o fator de estrutura total a partir dos dados experimentais. É preciso lembrar que a intensidade por átomo $I_a(\vec{K})$ vem justamente de um tratamento de dados feito a partir

dos dados experimentais referente às medidas de difração realizadas. Tais correções precisam ser feitas para que se obtenha a grandeza $I_a(\vec{K})$ e a partir dela, o fator de estrutura possa ser calculado a partir da equação 2.58. É comum, durante esse tratamento de dados [31], desconsiderar o último fator que aparece nessa expressão, de modo que ela fica

$$S(\vec{K}) = \frac{I_a(\vec{K})}{\langle f \rangle^2} - \frac{\langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} + 1 \quad (2.59)$$

Para um material amorfo os átomos devem se distribuir de forma isotrópica, de modo que, considerando um dado átomo, espera-se que os outros sigam uma distribuição com simetria esférica em torno dele. Nesse caso, as funções $g_{ij}(\vec{R})$ passam a depender apenas de $R = |\vec{R}|$, e ocorrem algumas simplificações interessantes. Em particular, podemos considerar um eixo z orientado paralelamente ao vetor \vec{K} , e no mesmo sentido e, usando coordenadas esféricas, podemos reescrever a equação 2.54 como

$$S_{ij}(\vec{K}) = 1 + \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d_0 [g_{ij}(R) - 1] v(R) e^{-iKR \cos \theta} R^2 \sin \theta dR d\theta d\phi \quad (2.60)$$

A integral em ϕ é imediata e resulta em 2π . A integral em θ usa a substituição

$$u = \cos \theta \quad (2.61)$$

resultando em

$$S_{ij}(\vec{K}) = 1 + \int_0^\infty 2\pi d_0 R^2 [g_{ij}(R) - 1] v(R) \frac{e^{iKR} - e^{-iKR}}{iKR} dR \quad (2.62)$$

ou

$$S_{ij}(K) = 1 + \int_0^\infty 4\pi d_0 R^2 [g_{ij}(R) - 1] v(R) \frac{\text{sen } KR}{KR} dR \quad (2.63)$$

Note que os fatores de estrutura parciais, assim como o total, dependem agora apenas do módulo de \vec{K} . Sendo assim, temos, na equação 2.63, a relação que buscávamos entre os fatores de estrutura parciais e as funções de distribuição parciais de pares. Para o fator de estrutura total, temos

$$S(K) = \frac{I_a(K)}{\langle f \rangle^2} - \frac{\langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} + 1 \quad (2.64a)$$

$$= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n w_{ij}(K) S_{ij}(K) \quad (2.64b)$$

Além da determinação das distâncias interatômicas médias entre os átomos, podemos determinar os números médios de coordenação, os quais também são determinados através das $g_{ij}(r)$. Usando a definição das $g_{ij}(r)$ dada pela equação 2.3, temos

$$\rho_{ij}(\vec{r}) = c_j d_0 g_{ij}(\vec{r}) \quad (2.65)$$

Considerando a simetria esférica temos que, integrando a equação acima entre r_1 e r_2 , obteremos o número médio de átomos do tipo j situados a uma distância r de um átomo i tal que $r_1 \leq r \leq r_2$. Portanto, se r_1 e r_2 forem dois mínimos consecutivos da função $g_{ij}(r)$, temos o número médio de coordenação referente à camada delimitada por r_1 e r_2 . Assim,

$$N_{ij}(r_1, r_2) = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 c_j d_0 g_{ij}(r) dr \quad (2.66)$$

onde $N_{ij}(r_1, r_2)$ é o número médio de átomos do tipo j situados a uma distância r de um átomo i , sendo que $r \in [r_1, r_2]$.

É importante notar que, para ligas formadas por 2 tipos de átomos, temos três funções $g_{ij}(r)$, a saber, $g_{11}(r)$, $g_{22}(r)$ e $g_{12}(r)$, isso porque $g_{21}(r) = g_{12}(r)$. Essa igualdade decorre do fato de que $N_i z_{ij} = N_j z_{ji}$. Isso implica em que existem três fatores de estrutura parciais, já que, da equação 2.63, se $g_{21}(r) = g_{12}(r)$ temos

$S_{21}(K) = S_{12}(K)$. Conseqüentemente, o fator de estrutura total de uma liga amorfa binária pode ser escrito como sendo [35-38]

$$S(K) = w_{11}(K)S_{11}(K) + w_{22}(K)S_{22}(K) + 2w_{12}(K)S_{12}(K) \quad (2.67)$$

lembrando que os fatores de estrutura parciais $S_{ij}(K)$ são definidos pela equação 2.63 e os $w_{ij}(K)$ são dados pela equação 2.55.

Os fatores de estrutura parciais $S_{ij}(K)$ podem ser obtidos, em princípio, medindo-se pelo menos três fatores de estrutura totais $S(K)$ diferentes, correspondendo a coeficientes $w_{ij}(K)$ diferentes. Como os $w_{ij}(K)$ dependem da amplitude de espalhamento f_i , e como f_i depende da energia da radiação utilizada (no caso de raios-x) e também da técnica de difração utilizada (raios-x, nêutrons, elétrons), o uso de radiações com energias diferentes ou de substituição isotópica pode dar origem a três fatores de estrutura totais $S(K)$ diferentes, o que, por sua vez, pode resultar em três $S_{ij}(K)$. Este método foi sugerido por Vineyard [39] e também por Keating [38]. Entretanto, não dispomos de três medidas com coeficientes $w_{ij}(K)$ diferentes. Por causa disso, utilizamos o método de Monte Carlo reverso para determinar as $g_{ij}(r)$ para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$.

2.2 Método de Monte Carlo Reverso

O método de Monte Carlo reverso (MCR) [21-24] é um método de modelagem estrutural que utiliza, durante a realização das simulações, dados experimentais como o fator de estrutura total experimental $S(K)$.

Para realizar a modelagem estrutural de uma liga pelo método MCR necessitamos conhecer a densidade numérica da liga e a sua estequiometria. Em seguida, utilizamos um programa chamado *random* para gerar um arquivo formado por um conjunto de coordenadas (x, y, z) sorteadas aleatoriamente dentro de uma caixa cúbica de simulação. O programa funciona do seguinte modo: primeiro, entramos com a den-

tidade numérica da liga (d_0), e com o número de átomos desejado para cada espécie atômica (N_i), respeitando a estequiometria da liga. Com esses dados, o programa determina o volume V_{MCR} necessário para a caixa de simulação, mediante

$$V_{MCR} = \frac{\sum_i N_i}{d_0} = \frac{N}{d_0}$$

Em seguida, ele determina a aresta do cubo correspondente, por meio de

$$L = \sqrt[3]{V_{MCR}} \quad (2.68)$$

e define uma origem para um sistema de coordenadas no centro do cubo. Depois, os valores de x , y e z para os N átomos são sorteados aleatoriamente na faixa $[-1,1]$, e um arquivo contendo uma lista de coordenadas relativas juntamente com uma matriz de conversão é gerado. Esse é o arquivo de configuração necessário para a execução dos passos posteriores.

O passo seguinte consiste em usar o programa *moveout* cuja função é separar os átomos de modo que haja uma distância mínima entre eles. As posições atômicas sorteadas usando o programa *random*, que correspondem aos átomos da simulação, estão separadas por distâncias cujos valores podem ser muito próximos de zero. Assim, o procedimento de introduzir distâncias mínimas de separação é importante, pois considera parâmetros físicos relacionados aos átomos utilizados nas simulações, como o tamanho de cada tipo de átomo, bem como uma possível interação entre eles. Este procedimento é realizado da seguinte maneira: primeiramente é fornecido ao programa o arquivo de configuração aleatório gerado pelo programa *random*. Na seqüência, as distâncias mínimas que os átomos podem se aproximar são definidas. Neste momento o programa conta quantos átomos estão separados por distâncias menores que as distâncias mínimas fornecidas. Sabendo o número de átomos que estão separados por distâncias menores que as distâncias mínimas desejadas, o usuário decide se quer mover estes átomos. Após separá-los, de maneira a formar uma configuração em que os átomos estejam separados pelas distâncias mínimas desejadas,

passa-se para o passo a seguir.

Para que não ocorra nenhum efeito de memória na configuração dos átomos proveniente do procedimento utilizado para criá-la, realizamos o que chamamos de “termalização” da configuração. Para isso, realizamos as simulações sem dados experimentais, com o objetivo de alterar de forma aleatória a configuração dos átomos. Após realizados os processos descritos acima, o arquivo de configuração contendo as coordenadas atômicas pode ser usado para a realização das simulações pelo método de Monte Carlo reverso. São introduzidos os dados experimentais e, como as coordenadas atômicas são conhecidas, o número de vizinhos do tipo j de um dado átomo do tipo i pode ser determinado por meio de um processo simples de contagem, onde considera-se uma certa distância r a partir do átomo i , e um intervalo Δr , definindo uma coroa esférica. Os átomos do tipo j dentro dessa coroa são contados, e passa-se a um novo valor de r , dado por $r + \Delta r$, e assim sucessivamente. O valor mínimo de r é zero, e o valor máximo de r , ou seja, r_{max} , corresponde a $\frac{L}{2}$, onde L é dado pela equação 2.68. Em seguida, considera-se outro átomo do mesmo tipo i , e repete-se todos os cálculos, de modo a obter a grandeza $n_{ij}^{MCR}(r)$, que é o número médio de átomos do tipo j situados a uma faixa de distâncias de um átomo do tipo i que vai de r até $r + \Delta r$. De posse dessa grandeza, as funções $g_{ij}(r)$ são calculadas diretamente através de

$$g_{ij}^{MCR}(r) = \frac{n_{ij}^{MCR}(r)}{4\pi r^2 \Delta r d_0 c_j} \quad (2.69)$$

Para a realização das simulações, o primeiro passo consiste em calcular as funções $g_{ij,0}^{MCR}(r)$ iniciais, que correspondem à configuração inicial que foi obtida após a termalização. Após o cálculo das funções $g_{ij,0}^{MCR}(r)$, utiliza-se a equação 2.63 para calcular os fatores de estrutura parciais $S_{ij,0}^{MCR}(K)$ iniciais correspondentes. Na sequência, usa-se a equação 2.64b para calcular o fator de estrutura total simulado $S_0^{MCR}(K)$ inicial, e este é comparado com o fator de estrutura medido experimentalmente $S^{EXP}(K)$ através de

$$\chi_0^2 = \sum_i \frac{[S_0^{MCR}(K_i) - S^{EXP}(K_i)]^2}{\sigma^2} \quad (2.70)$$

onde a soma é sobre todos os n pontos experimentais e σ é um parâmetro de ajuste, que será discutido em seguida.

Após o cálculo do parâmetro χ_0^2 inicial, um átomo da configuração de simulação é escolhido aleatoriamente, e tenta-se alterar a sua posição inicial \vec{r}_0 para uma nova posição \vec{r}_n , como ilustrado na figura 2.4.

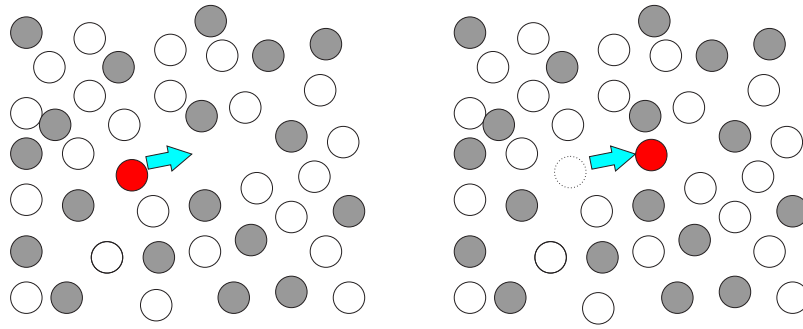


Figura 2.4: Movimento de um átomo realizado pelo método de Monte Carlo reverso.

Para que o movimento seja aceito, ele precisa satisfazer algumas condições, que dependem do cálculo de algumas grandezas. Primeiro, as novas funções $g_{ij,n}^{MCR}(r)$, que correspondem à configuração com o átomo na nova posição, são determinadas. Em seguida, os fatores de estrutura parciais correspondentes $S_{ij,n}^{MCR}(K)$ são calculados e, a partir deles, determina-se o fator de estrutura total $S_n^{MCR}(K)$ correspondente. Em seguida, $S_n^{MCR}(K)$ é comparado com o fator de estrutura experimental através de

$$\chi_n^2 = \sum_i \frac{[S_n^{MCR}(K_i) - S^{EXP}(K_i)]^2}{\sigma^2} \quad (2.71)$$

Se este movimento do átomo fizer com que o valor de χ^2 diminua, isto é, se $\chi_n^2 < \chi_0^2$, o movimento do átomo é sempre aceito. Se este movimento do átomo aumentar o valor de χ^2 , ou seja, se $\chi_n^2 > \chi_0^2$, o movimento é aceito com a probabilidade

$$P = \exp\left(-\frac{\chi_n^2 - \chi_o^2}{2}\right) \quad (2.72)$$

ou seja, sorteia-se um número aleatório entre 0 e 1 e, se esse número for menor que P , então o movimento é aceito, caso contrário é recusado. Portanto, somente parte dos movimentos tentados durante as simulações são aceitos. Dividindo-se o número de movimentos aceitos pelo número de movimentos gerados obtém-se a taxa de aproveitamento dos movimentos.

Se o movimento for aceito, a nova configuração substitui a anterior, as funções $g_{ij,n}^{MCR}(r)$ tornam-se $g_{ij,0}^{MCR}(r)$ e a simulação continua. Se o movimento não for aceito, outro átomo é sorteado e os cálculos continuam. Esta rotina de cálculo é realizada até que χ^2 atinja um valor de equilíbrio χ_{eq}^2 . Se o fator de estrutura total obtido a partir da simulação quando $\chi^2 \rightarrow \chi_{eq}^2$ efetivamente simular bem o fator experimental, então a caixa de simulação contém átomos que estão numa configuração tal que produzem um fator de estrutura similar ao experimental. Portanto, as posições dos átomos na caixa podem ser usadas para a determinação das funções $g_{ij}^{MCR}(r)$ e, a partir delas, os números médios de coordenação, distâncias interatômicas médias entre átomos vizinhos e distribuição de ângulos entre as ligações entre átomos primeiros-vizinhos podem ser obtidos, ou seja, temos como determinar a estrutura atômica da liga a partir dos dados da simulação.

Para efetuar as simulações precisamos fornecer, como dados de entrada, dados experimentais de difração e também alguns parâmetros, os quais são usados durante as simulações. Dois deles são a densidade e a estequiometria da liga. Os demais parâmetros necessários para a realização das simulações são:

- σ : é um parâmetro de controle das simulações e está diretamente aplicado na comparação do fator de estrutura simulado e experimental, o qual precisa ser definido como condição inicial. O análogo do parâmetro σ em uma simulação usual de Monte Carlo (MC) é a temperatura. Assim, o decréscimo do σ equivale a diminuir a temperatura numa simulação de Monte Carlo usual.

- δr_i : representa o módulo do deslocamento máximo possível para o átomo do tipo i . Geralmente está situado na faixa de 0,1 Å a 0,3 Å. Este parâmetro está relacionado com a taxa de aproveitamento dos movimentos testados. Quando este parâmetro é pequeno muitos movimentos são aceitos, porém como o deslocamento gerado por este movimento é pequeno, vai alterar muito pouco a configuração dos átomos, o que faz com que o tempo necessário para executar as simulações aumente muito. Quando δr_i é grande poucos movimentos são aceitos, o que também faz com que o tempo necessário para a simulação aumente.
- r_{ij}^{min} : um importante vínculo físico que deve ser levado em consideração são as distâncias mínimas que os átomos podem se aproximar uns dos outros. Estes parâmetros estão relacionados ao tamanho dos átomos e também às interações entre eles. Uma escolha incorreta para esses parâmetros leva ao aparecimento de efeitos espúrios nas funções $g_{ij}(\vec{r})$, como picos em regiões não físicas ou deformações nos picos. No nosso caso, temos três distâncias mínimas para considerar, ou seja, a distância mínima entre dois átomos de níquel (r_{NiNi}^{min}), entre dois átomos de titânio (r_{TiTi}^{min}) e entre um átomo de níquel e um de titânio (r_{NiTi}^{min}).
- Δr : é a tamanho do intervalo usado para o cálculo do histograma que determina as funções $g_{ij}(r)$.

Nesse capítulo descrevemos a fundamentação teórica relacionada a este trabalho. Passaremos, no capítulo seguinte, a descrever as técnicas e procedimentos experimentais utilizados.

Capítulo 3

Técnicas e Procedimentos Experimentais

Neste capítulo vamos descrever as técnicas e procedimentos experimentais para preparação e caracterização da liga amorfa $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$.

3.1 Preparação da liga

A técnica utilizada para preparação da amostra foi a moagem mecânica (MM) [14], conhecida também como *Mechanical Alloying*. A técnica de moagem mecânica é bastante utilizada para a produção de ligas cristalinas e amorfas, estáveis e metaestáveis [12, 15, 16, 20, 40, 41]. Ela se destaca pelo baixo custo dos equipamentos necessários para o processo de moagem, por sua relativa simplicidade operacional e pela possibilidade de produção em larga escala. Como desvantagens desta técnica, temos a possibilidade de ocorrências de contaminação da amostra pelo meio de moagem e também o fato de que a composição final da liga obtida pode ser ligeiramente diferente da inicial, pois parte do material pode aderir às paredes do vaso ou das esferas.

Para a preparação de uma liga por MM, pós de alto grau de pureza dos

elementos químicos com os quais se quer formar a liga são colocados em um recipiente (“container”), geralmente de aço, juntamente com esferas também de aço, sendo observada uma dada proporção entre a massa das esferas e a massa dos pós. Depois de as esferas e os pós serem colocados no container, este é lacrado sob atmosfera inerte quando se quer evitar a contaminação da amostra por oxigênio ou nitrogênio do ar, por exemplo. O container é, então, colocado em um moinho de bolas.

Durante o processo de moagem, as esferas colidem com as partículas dos pós, fraturando-as e soldando-as e, sendo o movimento realizado repetidamente, produz uma diminuição do tamanho dos grãos. Como consequência da diminuição do tamanho dos grãos, ocorre um aumento das superfícies de contato. Além disso, as colisões envolvem transferência de energia para os pós, e essa energia pode ser utilizada para a formação de uma liga entre os elementos.

Os elementos utilizados para a preparação da liga estudada foram níquel (Merck, 99,9% de pureza) e titânio (Merck, 99,7% de pureza). A liga foi feita num moinho de bolas SPEX 8000 mostrado na figura 3.1.a, sendo o procedimento de preparação da liga realizado no departamento de física da Universidade Federal de Santa Catarina, pelo professor João Cardoso de Lima.

A composição de partida foi $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$. Esta mistura de pós foi colocada em um cilindro de aço como mostra a figura 3.1.b, juntamente com esferas também de aço, sendo observada a proporção de 5:1 entre a massa das esferas e a massa total dos pós.

O container contendo a mistura de pós e as esferas foi lacrado em atmosfera inerte de argônio para evitar a formação de fases indesejadas, como óxidos e nitretos. Ele foi, então, colocado no moinho de bolas e a amostra foi moída durante 9 horas. Durante o processo de moagem o moinho foi submetido a um sistema de ventilação, de tal maneira que a temperatura do container fosse mantida próximo à temperatura ambiente. Transcorrido este tempo de moagem a amostra foi retirada para verificação se houve a formação de fase amorfa. A confirmação da formação da fase amorfa foi verificada através da técnica de difração de raios-x.



a)



b)

Figura 3.1: a) Moinho de bolas, SPEX 8000, b) Container usado para colocar as amostras.

3.2 Caracterização da liga

A técnica utilizada para a caracterização da liga foi a difração de raios-x, a qual é uma das mais bem estabelecidas técnicas de caracterização estrutural, tanto para caracterização de materiais cristalinos como de amorfos. A técnica de difração de raios-x está baseada no espalhamento dos fótons de raios-x pelos elétrons dos átomos da amostra. A intensidade observada nos difratogramas depende da interferência construtiva ou destrutiva das ondas espalhadas pelos diferentes átomos que constituem a amostra. A figura 3.2 mostra as diferenças qualitativas entre os difratogramas para materiais cristalinos e amorfos. Observa-se uma forma bem mais larga e menos intensa para os picos de materiais amorfos quando comparado com os picos de materiais cristalinos.

A composição final da liga foi verificada pelo professor João Cardoso de Lima do departamento de física da UFSC, através da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios-x. Não foram encontradas impurezas na liga formada, mas a composição final obtida foi um pouco diferente da de partida, sendo dada por $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$. Esta pequena diferença encontrada pode ser atribuída ao material que fica

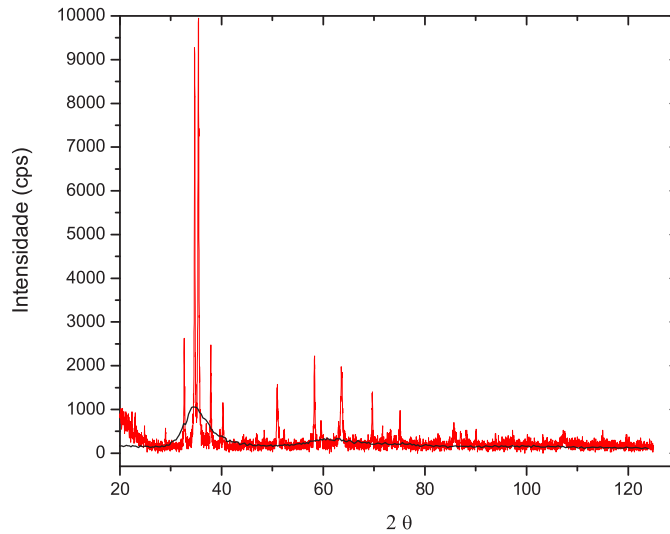


Figura 3.2: Difratogramas característicos de materiais cristalinos e amorfos. Vermelho corresponde ao difratograma cristalino obtido para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ a temperatura de $T = 515^\circ\text{C}$ e, o difratograma preto corresponde ao difratograma amorfo obtido a temperatura de $T = 350^\circ\text{C}$.

aderido às esferas e ao container.

Para obter uma boa resolução do difratograma dessas amostras recorreremos a uma fonte de radiação mais intensa, ou seja, utilizamos uma fonte de radiação síncrotron. As medidas de difração de raios-x foram realizadas na linha XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas - SP, projeto número XRD1 1419/02. A figura 3.3 mostra uma foto do anel do LNLS. Esta fonte de radiação proporciona um alto fluxo de fótons, ocasionando com isso uma melhora significativa na relação sinal/ruído quando comparada com fontes tradicionais.

No síncrotron os elétrons são armazenados num anel de armazenamento. Acoplada ao anel está a instrumentação necessária para a realização dos experimentos, a qual é denominada *linha de luz*. O anel atende a várias linhas de luz e em cada uma dessas linhas chegam fótons gerados pelos elétrons que circulam no anel de armazenamento. Na extremidade de cada linha de luz existe uma estação experimental onde são efetivados os experimentos. Cada estação experimental é formada



Figura 3.3: Anel do LNSL (foto extraída de [42]).

por equipamentos e instrumentos de interesse a cada tipo de pesquisa. A figura 3.4 representa, de forma esquemática, a linha de luz XPD utilizada neste trabalho, a qual é usada para difração de raios-x em policristais e materiais amorfos. Nela, o feixe de raios-x pode ser utilizado com uma energia na faixa de 5-14 keV.

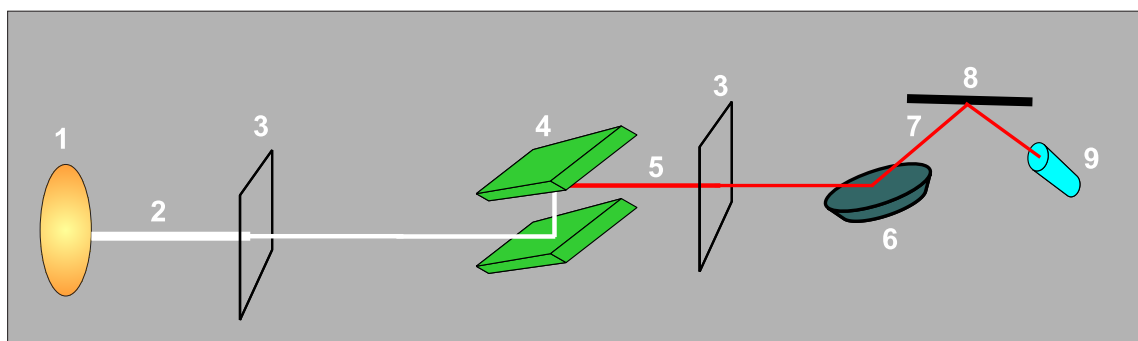


Figura 3.4: Esquema simplificado da linha XPD. 1: fonte de luz (dipolo); 2: radiação policromática; 3: fendas; 4: monocromador; 5: radiação monocromática; 6: porta-amostra; 7: feixe difratado; 8: analisador; 9: detector.

A energia do feixe incidente utilizada nas medidas de difração de raios-x para esta liga foi de 9500 eV, correspondendo a um comprimento de onda $\lambda = 1,30509 \text{ \AA}$. A corrente média no anel durante a realização das medidas foi de 175 mA e a energia média do anel foi de 1,37 GeV. As medidas da liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ foram realizadas a

$T = 25^{\circ}\text{C}$ (temperatura ambiente) e a $T = 350^{\circ}\text{C}$, em varreduras θ - 2θ com passo constante de $\Delta K = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$. Foi utilizado um monocromador de Si(111) e um analisador de Ge(111), a fenda utilizada foi de $0,1\text{\AA}$. Os componentes da linha XPD possuem as seguintes funções:

- **DIPOLO:** este pertence ao anel de armazenamento e é importante pois é neste que é gerada a radiação. Ela é produzida durante a deflexão dos elétrons presentes no anel de armazenamento quando estes atravessam os dipolos. Esta radiação é policromática.
- **MONOCROMADOR:** como a radiação gerada no anel é policromática, é necessário selecionar os comprimentos de onda de interesse para a realização dos experimentos. Para isto a linha utiliza um monocromador que, através de duas reflexões de Bragg consecutivas, seleciona um comprimento de onda λ específico dentre aqueles que formam a radiação policromática. As reflexões de Bragg ocorrem devido à existência de dois monocristais paralelos de silício ou germânio e, como nestes monocristais as distâncias entre os planos atômicos são bem conhecidas, podemos escolher o comprimento de onda λ da radiação que passa pelo monocromador escolhendo o ângulo de incidência no primeiro cristal. Na linha XPD o segundo cristal é curvo para focalizar o feixe de luz em uma região entre amostra e detector.
- **FENDAS:** a função das fendas é definir a seção do feixe.
- **ANALISADOR:** este é utilizado em experimentos de difração de alta resolução. Com a utilização de um analisador obtém-se uma melhor resolução do feixe difratado. Sua função é selecionar o comprimento de onda da radiação espalhada elasticamente, permitindo a chegada no detector somente de radiação com comprimento de onda λ , ou seja, escolher espalhamento elástico, eliminando as radiações indesejadas como a proveniente do espalhamento ocasionado pelo ar. O analisador é um monocristal cujas distâncias entre os planos atômicos são bem conhecidas. Podemos selecionar λ que chega no analisador

ajustando o ângulo de incidência do feixe difratado pela amostra. A maneira como o analisador atua é semelhante a do monocromador.

- **DETECTOR:** detecta o sinal proveniente do analisador.
- **PORTA-AMOSTRA:** é onde é colocada a amostra. No LNLS existe a possibilidade de usar os porta-amostras exposto ao ambiente, em vácuo ou em câmaras de temperatura, permitindo assim medidas de difração de raios-x em diferentes condições.

Para o cálculo do fator de estrutura, apresentado no capítulo anterior, utilizamos a equação 2.64a, precisamos dos valores de $\langle f^2 \rangle$ dado pela equação 2.47, e dos valores de $\langle f \rangle^2$, o qual é obtido elevando-se ao quadrado a equação 2.49, além de efetuar as devidas correções relativas ao efeito Compton, descritas em [46, 47, 48]. Para o cálculo dos fatores de espalhamento atômico f_i (ver equação 2.8), os valores de $f_0(K)$ foram retirados de [49] e temos $f'_{\text{Ni}} = -1,048$, $f''_{\text{Ni}} = 3,143$, $f'_{\text{Ti}} = 0,345$ e $f''_{\text{Ti}} = 1,358$. A figura 3.5 apresenta os gráficos dessas grandezas em função de K .

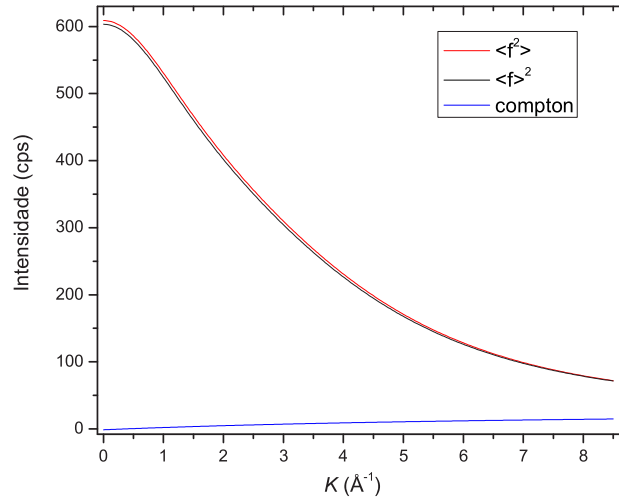


Figura 3.5: Dados utilizados para o cálculo do fator de estrutura

Após a descrição dos procedimentos experimentais passaremos a descrever e discutir os resultados obtidos para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão abordados e discutidos os resultados para a estrutura atômica local da liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ a 25°C e a 350°C obtidos pela combinação das medidas de difração de raios-x com as simulações pelo método de Monte Carlo reverso.

4.1 Fatores de estrutura experimentais

Para calcular o fator de estrutura total que foi usado nas simulações usando o método de Monte Carlo reverso usamos os difratogramas de raios-x medidos no LNLS para temperatura de $T = 25^\circ\text{C}$ e $T = 350^\circ\text{C}$. Estes difratogramas são apresentados na figura 4.1.

Os dois difratogramas apresentam picos largos e pouco intensos e, como discutido no capítulo 3, são característicos de materiais amorfos. Destes difratogramas medidos no LNLS obtivemos os fatores de estrutura experimentais através da equação 2.64a, onde os valores necessários para o cálculo são apresentados na figura 3.5. Os fatores de estrutura experimentais são apresentados nas figuras 4.2.a ($T = 25^\circ\text{C}$) e 4.2.b ($T = 350^\circ\text{C}$).

Analisando as duas medidas experimentais e, conseqüentemente, os dois fatores de estrutura obtidos a partir dos dados experimentais, vemos que existe uma

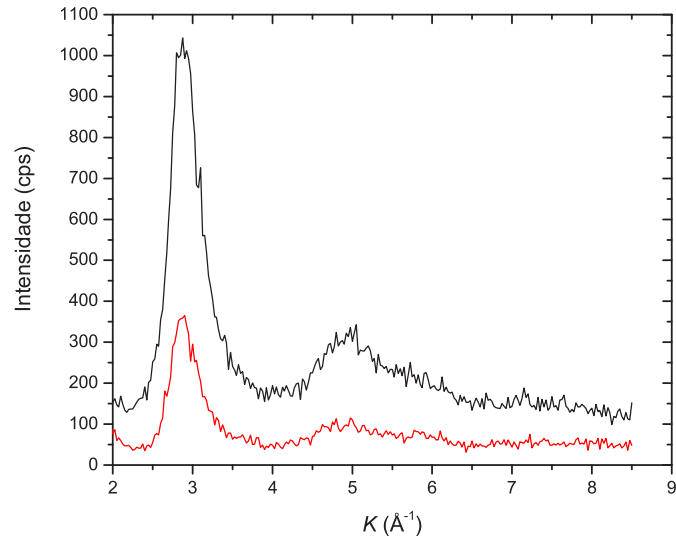


Figura 4.1: Difratoograma de raios-x, obtido no LNLS à temperatura de: 25°C (difratograma preto) e 350°C (difratograma vermelho).

clara diferença com relação à intensidade do sinal, que é bem menor a 350°C do que a 25°C, o que faz com que a relação sinal/ruído seja bem baixa em $T = 350^\circ\text{C}$, quando comparado com a medida em $T = 25^\circ\text{C}$. Esta diferença fica mais evidente na figura 4.2.

Determinamos aqui dois fatores de estrutura experimentais e, como discutimos no capítulo anterior, o fator de estrutura contém as informações sobre a estrutura do material. Nosso objetivo é determinar os números médios de coordenação e as distâncias interatômicas médias relativas aos átomos primeiros-vizinhos. Para isso, precisamos determinar as funções de distribuição parciais de pares $g_{ij}(r)$, pois são elas que contêm as informações que desejamos. Assim, utilizamos o método de Monte Carlo reverso para simular os fatores de estrutura totais $S(K)$ e, a partir deles, determinar a estrutura atômica do material.

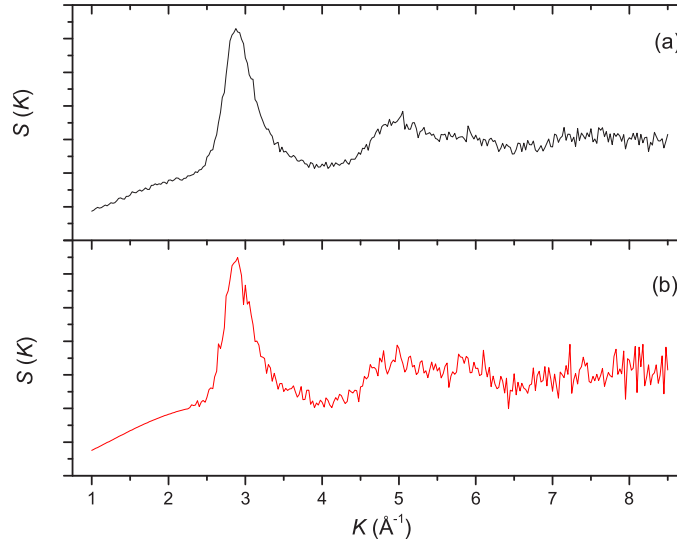


Figura 4.2: Fator de estrutura experimental obtido para temperatura de: a) 25°C e b) 350°C .

4.2 Determinação da densidade da liga em $T = 350^\circ\text{C}$

Para efetuar as simulações precisamos conhecer alguns parâmetros referentes à amostra em estudo. Os primeiros correspondem à composição química (Ni e Ti) e à estequiometria do material ($\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$). Em seguida precisamos determinar a densidade do material. Para isso, usamos o método desenvolvido por Gereben *et al.* [43] que consiste em efetuar simulações considerando os mesmos parâmetros exceto a densidade, que é variada, ou seja, mantivemos os parâmetros σ , distância mínima de aproximação dos átomos, movimento máximo e número de átomos fixos. Quando a densidade corresponde à densidade da liga, o fator χ^2 (ver equação 2.71) atinge um valor de equilíbrio χ_{eq}^2 mínimo. Para a temperatura ambiente a densidade da liga já foi obtida [44] e vale $0,06300$ átomos/ Å^3 . Para $T = 350^\circ\text{C}$, fizemos simulações considerando 3000 átomos (1380 de níquel e 1620 de titânio), $\sigma = 0,003$ e distâncias mínimas de aproximação $r_{\text{NiNi}}^{\text{min}} = 2,0 \text{ Å}$, $r_{\text{NiTi}}^{\text{min}} = 2,0 \text{ Å}$ e $r_{\text{TiTi}}^{\text{min}} = 2,5 \text{ Å}$. Com isso, obtivemos o gráfico mostrado na figura 4.3.

Da figura, vemos que a densidade mínima vale $d_{350^\circ\text{C}} = 0,05175$ átomos/ Å^3 .

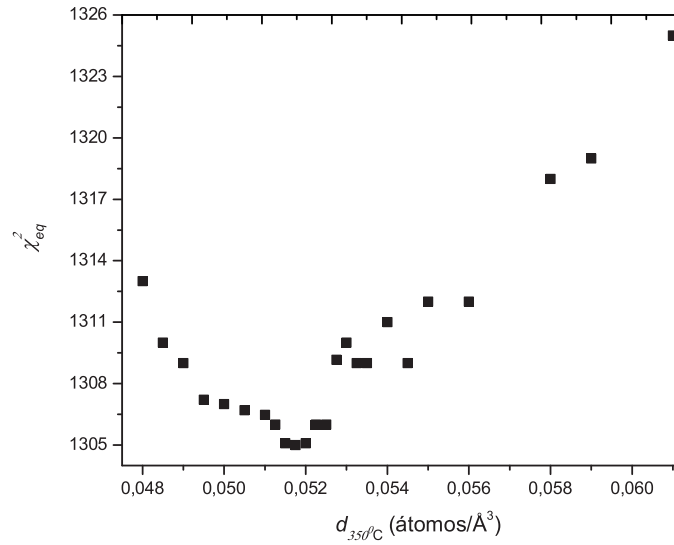


Figura 4.3: χ_{eq}^2 em função da densidade obtido para $T = 350^\circ\text{C}$.

Este valor de densidade será usado na sequência do nosso trabalho para $T = 350^\circ\text{C}$. É interessante notar que há uma grande diminuição na densidade da liga, de modo que o volume de material aumenta bastante, o que pôde ser confirmado experimentalmente durante a medida, pois parte do pó extravasou do porta-amostra durante a medida em 350°C .

4.3 Estudo da influência do parâmetro σ

Após conhecermos a densidade para as duas temperaturas consideradas, procuramos estudar a influência do parâmetro σ , que aparece na equação 2.71 e que está associado ao quanto permitimos que um movimento altere a distribuição dos átomos no interior da caixa de simulação e, conseqüentemente, as funções $g_{ij}(r)$. Para isso, efetuamos simulações a 25°C para vários valores de σ , considerando 3000 átomos e distâncias mínimas $r_{\text{NiNi}}^{\text{min}} = 2,0 \text{ \AA}$, $r_{\text{NiTi}}^{\text{min}} = 2,0 \text{ \AA}$ e $r_{\text{TiTi}}^{\text{min}} = 2,5 \text{ \AA}$. Esperamos as simulações convergirem e obtivemos valores de χ_{eq}^2 para cada σ . Em seguida, para podermos comparar os resultados obtidos calculamos um χ_{eq}^2 relativo, dado por

$$\chi_{\text{relativo},i}^2 = \left(\frac{\sigma_r}{\sigma_i}\right)^2 \chi_{eq,i}^2, \quad (4.1)$$

onde σ_r é o σ de referência e os $\chi_{eq,i}^2$ são os valores de equilíbrio para χ^2 obtidos quando $\sigma = \sigma_i$. A figura 4.4 mostra o gráfico do $\chi_{\text{relativo},i}^2$ em função de σ . Nesta figura fizemos um ajuste e obtivemos a seguinte equação

$$\chi_{\text{relativo},i}^2 = 8,29 \exp\left(\frac{\sigma}{0,007}\right) + 263,50 \quad (4.2)$$

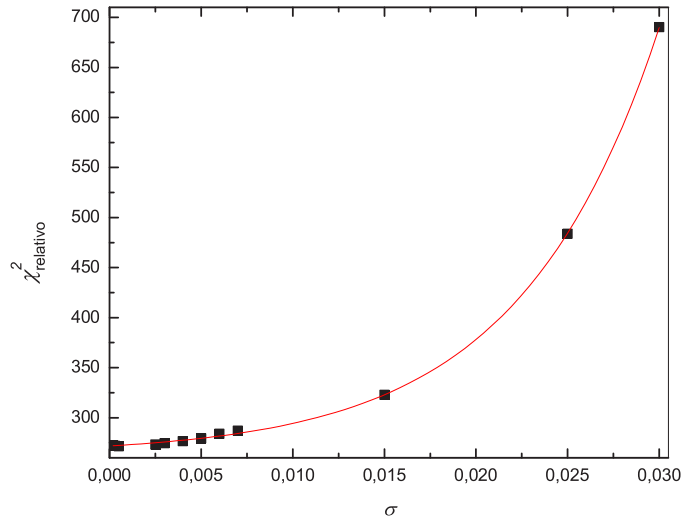


Figura 4.4: Comportamento de χ_{relativo}^2 em função de σ para $T = 25^\circ\text{C}$.

Note que, à medida que σ diminui, o valor de $\chi_{\text{relativo},i}^2$ também diminui, indicando que a simulação tornou-se mais próxima ao dado experimental. Entretanto, deve-se notar que isso faz com que o tempo necessário para que a convergência ocorra aumente. Além disso, quando σ é muito pequeno pode ocorrer que pouquíssimos movimentos sejam aceitos e o sistema pode não conseguir sair de um mínimo local (mínimo secundário) em que eventualmente ele venha a cair. Se a configuração inicial aleatória criada para a realização das simulações for muito diferente de uma configuração compatível com os dados experimentais, a escolha de valores muito pequenos

para σ pode não permitir sair daquela configuração e chegar em uma aceitável. Outro aspecto a notar é que, se os dados experimentais forem muito ruidosos, como ocorre com nossos dados em 350°C, se σ for muito pequeno haverá a tendência a ajustar os erros experimentais, o que é artificial. Por outro lado, quando σ é grande, muitos movimentos são aceitos, tanto aqueles “úteis” como aqueles que não levam o sistema para configurações condizentes com os dados experimentais. Para ilustrar o comportamentos das simulações com σ , mostramos, na figura 4.5, os resultados obtidos para algumas simulações em $T = 25^\circ\text{C}$ utilizando vários valores de σ .

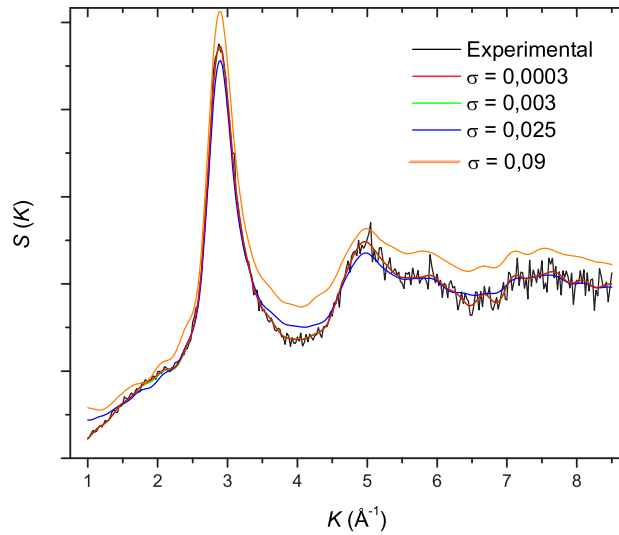


Figura 4.5: Simulações do fator de estrutura a $T = 25^\circ\text{C}$ para vários σ , para distâncias mínimas $r_{\text{NiNi}}^{\text{min}} = 2,0 \text{ \AA}$, $r_{\text{NiTi}}^{\text{min}} = 2,0 \text{ \AA}$ e $r_{\text{TiTi}}^{\text{min}} = 2,5 \text{ \AA}$, 3000 átomos e movimento máximo de $0,1 \text{ \AA}$.

Da figura 4.5 percebemos que, para 3000 átomos, um valor $\sigma = 0,003$ é aceitável para a realização das simulações. O tempo de simulação necessário é razoável e a convergência mostra-se muito boa.

4.4 Estudo da influência do número de átomos

Outro parâmetro importante estudado nas simulações foi o número de átomos. Este parâmetro, juntamente com a densidade, define o tamanho da caixa de simulação. O número de átomos não pode ser exageradamente grande pois existe uma limitação imposta pela quantidade de memória disponível. Além disso, o tempo de simulação também cresce rapidamente com o número de átomos que estão contidos na caixa de simulação. Por outro lado, também não pode ser muito pequeno, isso porque o tamanho da caixa define o valor máximo da distância r entre os átomos, de modo que define também até que valores de r as funções $g_{ij}(r)$ podem ser calculadas. Como os fatores de estrutura parciais $S_{ij}(K)$ são obtidos mediante transformadas de Fourier das $g_{ij}(r)$ (ver equação 2.63), vai ocorrer necessariamente um erro devido ao truncamento durante o cálculo, e se r_{max} for muito pequeno, esse erro será grande. A figura 4.6 mostra o comportamento das simulações para vários números de átomos.

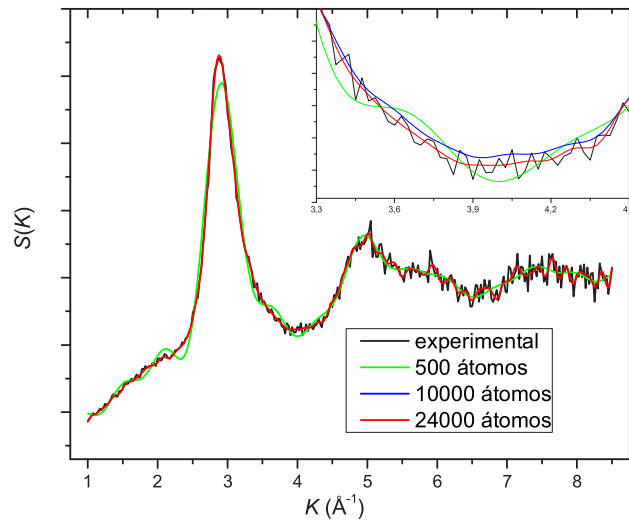


Figura 4.6: Simulações obtidas para $T = 25^\circ\text{C}$ para diferentes números de átomos.

Note, na figura, que os efeitos de truncamento podem ser percebidos claramente para 500 átomos. Estas simulações foram feitas considerando os dados em $T = 25^\circ\text{C}$, distâncias mínimas de aproximação $r_{\text{NiNi}}^{\text{min}} = 2,0 \text{ \AA}$, $r_{\text{NiTi}}^{\text{min}} = 2,0 \text{ \AA}$ e $r_{\text{TiTi}}^{\text{min}} = 2,5 \text{ \AA}$, $\sigma = 0,003$ e movimento máximo de $0,1 \text{ \AA}$.

4.5 Estudo da influência das distâncias mínimas de aproximação

Durante a realização das simulações também estudamos a influência das distâncias mínimas de aproximação entre dois átomos de níquel ($r_{\text{NiNi}}^{\text{min}}$), entre dois átomos de titânio ($r_{\text{TiTi}}^{\text{min}}$) e entre um átomo de níquel e um de titânio ($r_{\text{NiTi}}^{\text{min}}$). Uma primeira hipótese para essas grandezas seria a soma dos raios atômicos dos elementos. O raio atômico do Ni vale 1,25 Å e o do titânio vale 1,49 Å, de modo que teríamos $r_{\text{NiNi}}^{\text{min}} = 2,5$ Å, $r_{\text{TiTi}}^{\text{min}} = 2,98$ Å e $r_{\text{NiTi}}^{\text{min}} = 2,74$ Å, o que corresponde a termos um modelo de esferas rígidas aditivas para os átomos. Entretanto, Fukunaga *et al.* [13] obtiveram experimentalmente dados estruturais para a liga Ni₄₀Ti₆₀ que indicam que há interpenetração entre os átomos, principalmente no que se refere ao par cruzado Ni-Ti. Outro dado a ressaltar é que Hauleitner e Hafner [45], estudando teoricamente ligas binárias formadas por metais de transição, concluem que, para ligas formadas por átomos que tenham grande diferença entre o número de elétrons no subnível d mais externo, a interação entre átomos de tipos diferentes é favorecida, e pode ser mais intensa do que a interação entre átomos de mesmo tipo. Isso sugere que, para ligas Ni _{x} Ti_{1- x} , o par cruzado Ni-Ti seja fortemente ligado, já que o níquel tem 10 elétrons no subnível d e o titânio 4. A título de ilustração, a figura 4.7 mostra várias funções $g_{\text{NiTi}}(r)$ obtidas das simulações para várias distâncias mínimas de aproximação. Nessa figura vemos que, quando as distâncias mínimas de aproximação entre os pares Ni-Ti são muito pequenas aparece um pico espúrio no começo do gráfico, na região de r pequeno, onde não podem existir átomos por razões físicas. Com o aumento das distâncias mínimas este pico desaparece mas, se aumentarmos ainda mais as distâncias mínimas começamos novamente a ter problemas, como o que acontece com o primeiro pico da $g_{\text{NiTi}}^{\text{MCR}}(r)$, que artificialmente começa a se dividir em dois.

A influência das distâncias mínimas de aproximação também pode ser vista na simulação do fator de estrutura total. A figura 4.8 mostra uma simulação realizada

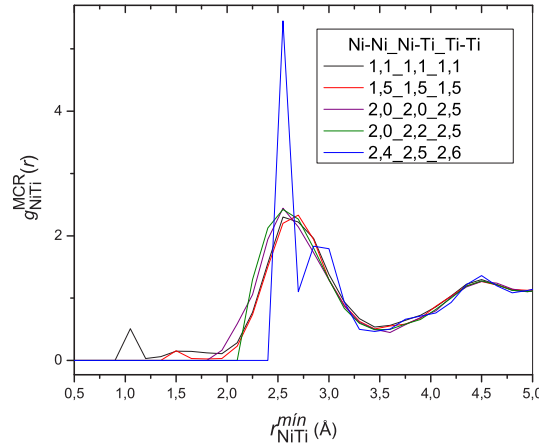


Figura 4.7: Funções $g_{\text{NiTi}}^{\text{MCR}}(r)$ obtidas de simulações considerando diferentes distâncias mínimas de aproximação entre os pares de átomos Ni-Ti.

pele método de Monte Carlo reverso que não ficou de acordo com o dado experimental pois as distâncias mínimas de aproximação escolhidas foram muito grandes ($r_{\text{NiNi}}^{\text{min}} = 2,5 \text{ \AA}$, $r_{\text{TiTi}}^{\text{min}} = 2,7 \text{ \AA}$ e $r_{\text{NiTi}}^{\text{min}} = 2,55 \text{ \AA}$). Estas simulações foram realizadas para $T = 25^\circ\text{C}$ considerando 5000 átomos (2300 de níquel e 2700 de titânio) e $\sigma = 0,003$.

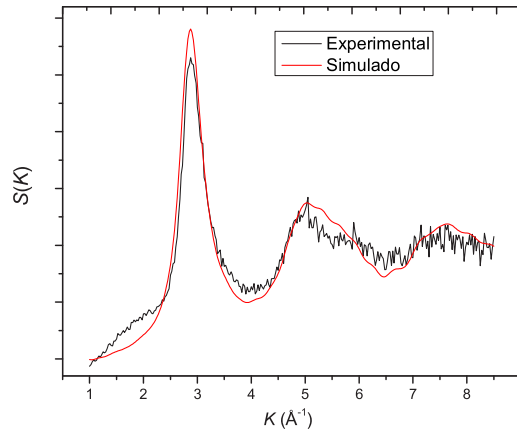


Figura 4.8: Simulação do fator de estrutura, considerando as distâncias mínimas de aproximação entre os pares de átomos como sendo: $r_{\text{NiNi}}^{\text{min}} = 2,5 \text{ \AA}$, $r_{\text{TiTi}}^{\text{min}} = 2,7 \text{ \AA}$ e $r_{\text{NiTi}}^{\text{min}} = 2,55 \text{ \AA}$.

Após a realização das várias simulações, verificamos que os melhores valores para as distâncias mínimas, para o nosso caso, são $r_{\text{NiNi}}^{\text{min}} = 2,0 \text{ \AA}$, $r_{\text{TiTi}}^{\text{min}} = 2,5 \text{ \AA}$ e $r_{\text{NiTi}}^{\text{min}} = 2,0 \text{ \AA}$.

4.6 Estudo da influência do movimento máximo na taxa de aproveitamento

Na seqüência, investigamos a influência do movimento máximo permitido para os átomos na taxa de aproveitamento dos movimentos testados. A figura 4.9 mostra os dados obtidos para $T = 25^\circ\text{C}$, 3000 átomos e $\sigma = 0,003$, e nela observamos que, quanto menor for o movimento máximo permitido, maior é a taxa de aproveitamento dos movimentos testados mas, como esses movimentos são pequenos, eles alteram muito pouco as funções $g_{ij}(r)$, e o tempo de realização das simulações aumenta muito. Por outro lado, um movimento máximo permitido muito grande faz com que a taxa de aproveitamento caia muito, o que também faz com que o tempo necessário aumente. Da análise dos resultados apresentados na figura 4.9 obtivemos uma equação de ajuste para a taxa de aproveitamento (T.A.) em função do movimento máximo possível. Esta equação é dada por

$$T.A. = 71,60 \exp\left(-\frac{\delta r_i}{0,15}\right) + 2,88 \quad (4.3)$$

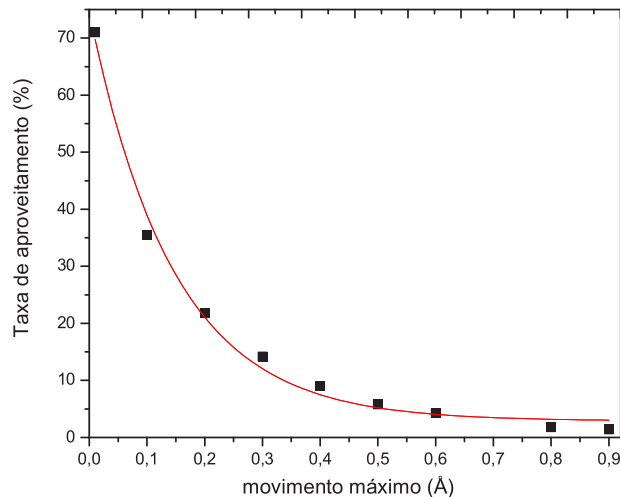


Figura 4.9: Taxa de aproveitamento dos movimentos testados em função do movimento máximo permitido para eles.

É necessário, então, escolher um movimento máximo que gere um bom aproveitamento dos movimentos testados e que corresponda a um tempo de simulação não muito grande. Sendo assim, escolhemos um movimento máximo permitido de $0,1 \text{ \AA}$ para os átomos.

4.7 Fatores de estrutura simulados

Após o estudo dos vários parâmetros usados nas simulações apresentamos, na figura 4.10, os resultados para a simulação do fator de estrutura experimental da liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ correspondente a $T = 25^\circ\text{C}$. Estas simulações foram feitas considerando 24000 átomos (11040 átomos de níquel e 12960 átomos de titânio), $d_{25^\circ\text{C}} = 0,0630 \text{ \AA}^3$, $r_{\text{NiNi}}^{\text{min}} = 2,0 \text{ \AA}$, $r_{\text{TiTi}}^{\text{min}} = 2,5$ e $r_{\text{NiTi}}^{\text{min}} = 2,0 \text{ \AA}$, $\sigma = 0,0005$ e um movimento máximo permitido de $0,1 \text{ \AA}$.

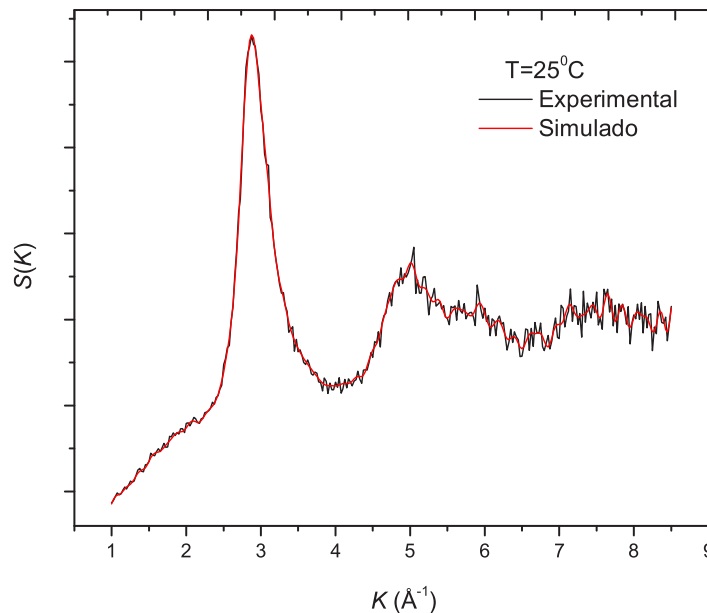


Figura 4.10: Fator de estrutura simulado para $T = 25^\circ\text{C}$.

Para $T = 350^\circ\text{C}$, os parâmetros utilizados foram 24000 átomos (11040 áto-

mos de níquel e 12960 átomos de titânio), $d_{350^{\circ}\text{C}} = 0,05175$ átomos/ \AA^3 , $r_{\text{NiNi}}^{\text{min}} = 2,0$ \AA , $r_{\text{TiTi}}^{\text{min}} = 2,5$ \AA e $r_{\text{NiTi}}^{\text{min}} = 2,0$ \AA , $\sigma = 0,001$ e movimento máximo permitido de 0,1 \AA . Note que σ é maior que o utilizado para $T = 25^{\circ}\text{C}$ porque o fator de estrutura obtido para $T = 350^{\circ}\text{C}$ é mais ruidoso. Assim, se utilizássemos um σ menor, iríamos fitar estes ruídos. O fator de estrutura simulado e o experimental são mostrados na figura 4.11.

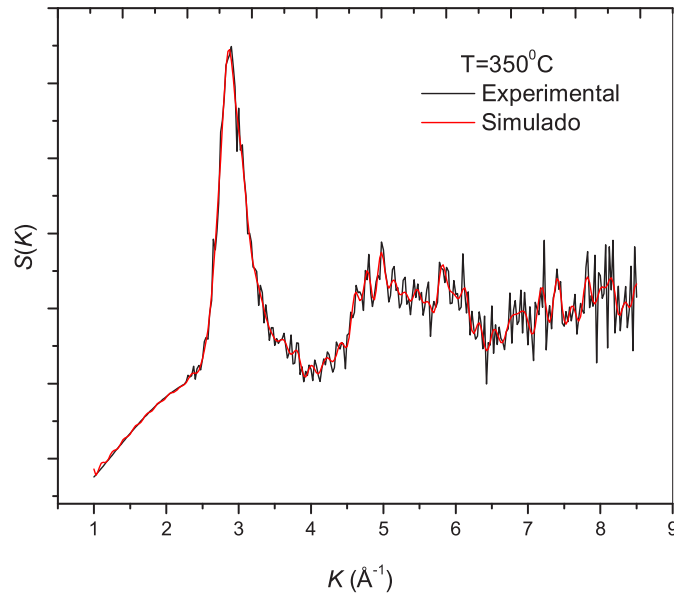


Figura 4.11: Fator de estrutura simulado para $T = 350^{\circ}\text{C}$.

Observando as figuras 4.10 e 4.11 percebemos que há uma boa concordância entre os fatores de estrutura totais $S(K)$ e os simulados $S^{\text{MCR}}(K)$. Com isso, os fatores de estrutura parciais $S_{ij}^{\text{MCR}}(K)$ e as funções $g_{ij}^{\text{MCR}}(r)$ correspondentes à liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ foram determinados. Na figura 4.12.a apresentamos os fatores de estrutura parciais para $T = 25^{\circ}\text{C}$, e na figura 4.12.b estão os fatores de estrutura parciais para $T = 350^{\circ}\text{C}$.

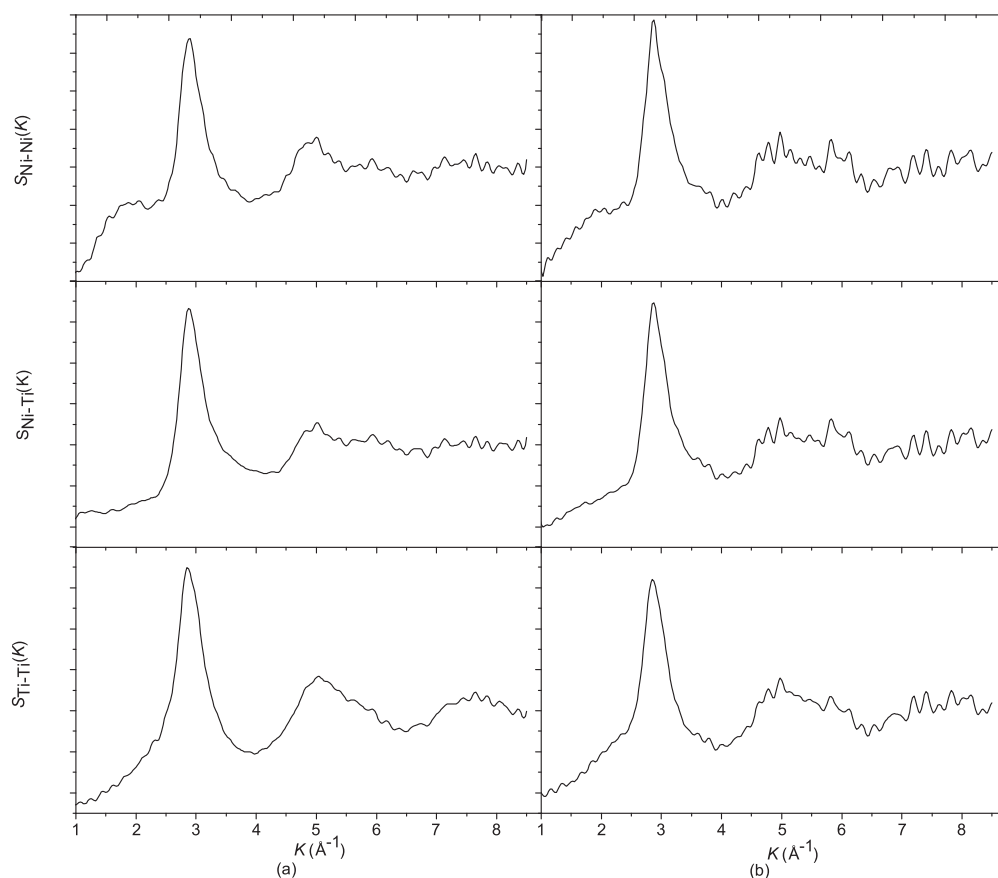


Figura 4.12: Fatores de estrutura parciais obtidos pelo MCR para a) $T = 25^\circ\text{C}$, b) $T = 350^\circ\text{C}$.

4.8 Funções de distribuição parciais de pares

As funções de distribuição de pares parciais $g_{ij}^{MCR}(r)$ para $T = 25^\circ\text{C}$ são apresentadas na figura 4.13.a, e para $T = 350^\circ\text{C}$ na figura 4.13.b. Estas funções foram calculadas através da equação 2.69. Das funções $g_{ij}^{MCR}(r)$ podemos extrair os números médios de coordenação e as distâncias interatômicas médias entre pares primeiros-vizinhos. Estes dados são apresentados na tabela 4.1.

Os dados mostrados na tabela 4.1 indicam que os pares Ni-Ni são encontrados a uma distância interatômica média maior que os pares Ni-Ti, tanto para $T =$

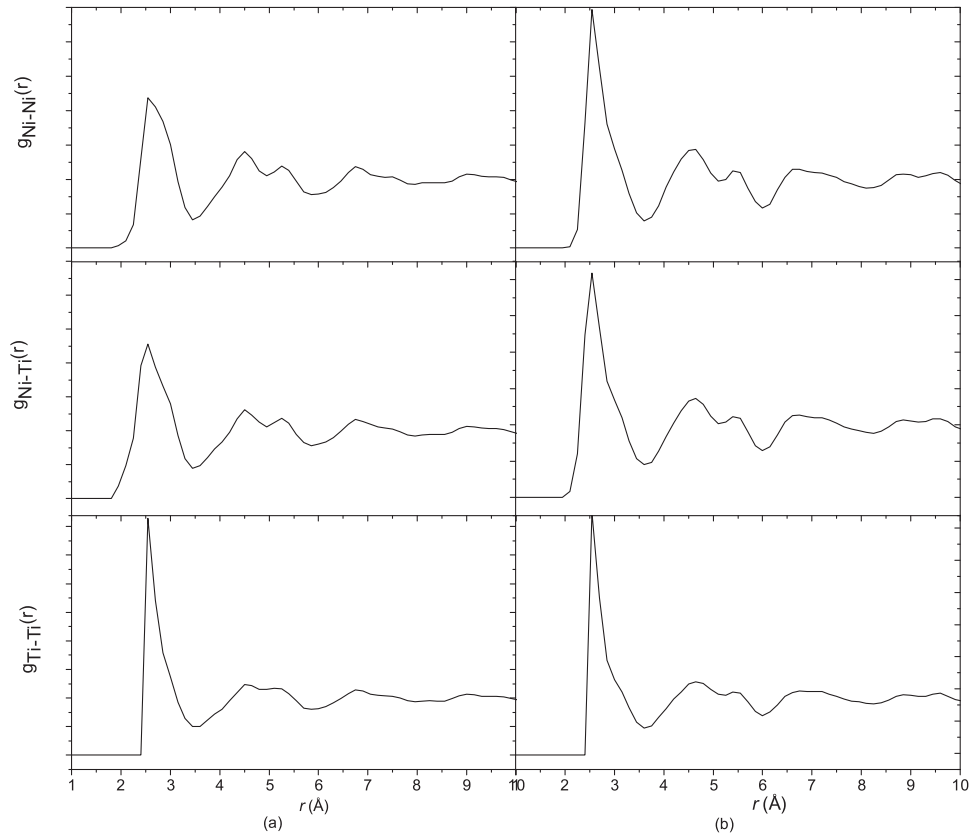


Figura 4.13: Funções de distribuição parciais de pares para a) $T = 25^\circ\text{C}$, b) $T = 350^\circ\text{C}$.

25°C quanto para $T = 350^\circ\text{C}$. Esses resultados concordam qualitativamente com os resultados experimentais obtidos por Fukunaga *et al.* [13] para a liga $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$, apresentados na tabela 1.1. Os dois casos corroboram a idéia descrita por Hausleitner e Hafner [45] a respeito da forte interação que existe entre o par cruzado Ni-Ti. Com relação às distâncias interatômicas médias para os pares Ti-Ti, nossos valores são bem menores que os obtidas por Fukunaga *et al.* [13]. Esta diferença deve-se ao fato de os valores numéricos apresentados pelos autores não condizerem com os valores reais observados na função $g_{\text{TiTi}}(r)$. Confirmamos este fato apresentando a função $g_{\text{TiTi}}(r)$ na figura 4.14, a qual, foi obtida por Fukunaga *et al.* [13] e traçamos uma

Ni ₄₆ Ti ₅₄ (MCR)								
	T = 25°C				T = 350°C			
	primeiros-vizinhos		segundos-vizinhos		primeiros-vizinhos		segundos-vizinhos	
	$\langle N \rangle$	$\langle r \rangle$ Å	$\langle N \rangle$	$\langle r \rangle$ Å	$\langle N \rangle$	$\langle r \rangle$ Å	$\langle N \rangle$	$\langle r \rangle$ Å
Ni-Ni	4,7	2,64	19,5	4,89	4,9	2,68	16,8	4,97
Ni-Ti	5,9	2,56	22,4	4,92	5,7	2,58	19,6	4,99
Ti-Ni	5,1	2,56	19,1	4,92	4,8	2,58	16,7	4,99
Ti-Ti	6,0	2,79	22,4	4,83	5,4	2,82	19,6	5,00

Tabela 4.1: Dados estruturais obtidos para a liga amorfa Ni₄₆Ti₅₄.

reta que corresponde ao valor numérico sugerido pelos autores e, uma reta no valor médio do pico que corresponde a 2,88 Å. Assim a distância interatômica média para os pares Ti-Ti obtidos por Fukunaga *et al.* [13] e a obtida neste trabalho ficam mais próximos.

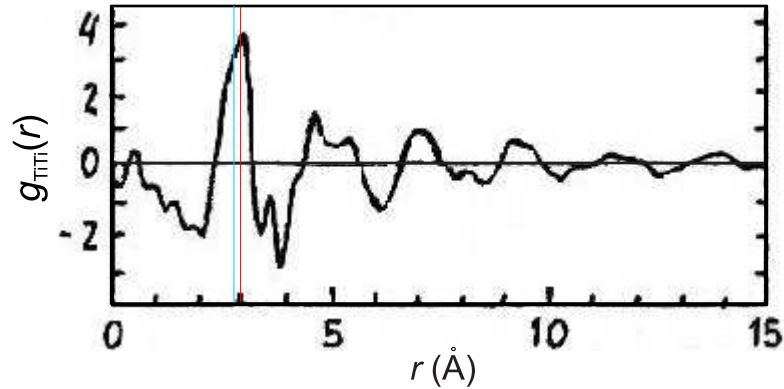


Figura 4.14: $g_{\text{TiTi}}(r)$ obtido por Fukunaga *et al.* [13]. Vermelho corresponde ao valor sugerido pelos autores, e azul corresponde ao valor médio do pico.

Comparando-se agora os números médios de coordenação, vemos que nossa liga, a 25°C, apresenta mais pares Ni-Ni que a de Fukunaga *et al.* [13], enquanto o número médio de átomos primeiros-vizinhos do tipo Ni-Ti e Ti-Ti é menor. Esta diferença no número de coordenação pode ter ocorrido devido à diferença na composição química entre as duas ligas, além da diferença de método de fabricação para as ligas, já que a liga estudada por Fukunaga *et al.* [13] foi produzida por fusão e a liga Ni₄₆Ti₅₄ foi produzida por moagem mecânica.

É interessante compararmos nossos resultados a 25°C com outros dois estudos teóricos feitos em ligas de composição semelhante, os quais foram apresentados na tabela 1.1. Lançon *et al.* [17] supuseram um potencial de interação entre os átomos para uma composição Ni₄₀Ti₆₀ e realizaram simulações de Monte Carlo usuais para obter a estrutura atômica da liga. Para a realização das simulações, eles consideraram distâncias interatômicas médias entre os átomos que correspondiam a mínimos nos potenciais de interação supostos durante as simulações. A questão é que eles utilizaram uma distância interatômica para o par Ni-Ni menor que para o par Ni-Ti, o que resultou nos dados mostrados na tabela 1.1. É importante notar que os dados obtidos por Lançon *et al.* [17] para as distâncias interatômicas médias são incompatíveis com os dados obtidos experimentalmente por Fukunaga *et al.* [13], o que explica o fato de que nossos resultados também discordam dos obtidos por Lançon *et al.* [17]. No nosso caso, a distância interatômica média Ni-Ti pode ser menor que a Ni-Ni, e de fato isso ocorre.

O trabalho realizado por Gazzillo *et al.* [18] considerou um modelo de esferas rígidas não-aditivas de modo que a distância interatômica média para os pares Ni-Ti era sempre maior que a distância interatômica média dos pares Ni-Ni. Portanto, também era impossível, pelo modelo adotado, obter pares Ni-Ni a uma distância média maior que os pares Ni-Ti.

Podemos ainda comparar o nosso trabalho com o realizado por Machado *et al.* [20] (ver resultados apresentados na tabela 1.1), o qual, a composição é diferente da investigada neste trabalho e, por este motivo não podemos efetuar a comparação quantitativamente. Neste trabalho os autores obtiveram que a distância interatômica média do par Ni-Ti é ligeiramente maior que o par Ni-Ni, concordando com a idéia da forte interação entre o par Ni-Ti como descrito por Hausleitner e Hafner [45]. Além disso, a distância interatômica média entre o par Ti-Ti é bem menor que o obtido por Fukunaga *et al.* [13], concordando assim com os resultados deste trabalho em relação a distância interatômica média entre o par Ti-Ti.

Além da comparação com dados estruturais de ligas amorfas, podemos ana-

lisar o que acontece em relação a liga cristalina NiTi. Os dados estruturais da liga cristalina NiTi são apresentados na tabela 4.2.

Liga cristalina NiTi						
	primeiros-vizinhos		segundos-vizinhos		terceiros-vizinhos	
	N	r (Å)	N	r (Å)	N	r (Å)
Ni-Ni	6,0	3,01	12,0	4,26	8,0	5,21
Ni-Ti	8,0	2,60	24,0	4,99	24,0	6,56
Ti-Ni	8,0	2,60	24,0	4,99	24,0	6,56
Ti-Ti	6,0	3,01	12,0	4,26	8,0	5,21

Tabela 4.2: Dados estruturais da liga cristalina NiTi.

Com relação à fase cristalina NiTi, os dados apresentados na tabela 4.2 mostram que a distância interatômica média para o par Ni-Ni é maior que para o par Ni-Ti, fato que concorda com a previsão de Hausleitner e Hafner [45] devido a forte interação entre átomos de Ni e Ti e que ocorre também com a nossa liga amorfa. Quanto aos números médios de coordenação dos átomos primeiros-vizinhos, obtido para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$, temos o mesmo número de coordenação para o par Ti-Ti que a liga cristalina NiTi. Os demais números de coordenação são sempre menores para a liga amorfa. No caso dos números médios de coordenação dos segundos-vizinhos, para efetuar comparações devemos considerar que calculamos os segundos-vizinhos para a liga amorfa considerando a faixa $3,45 \text{ \AA} \leq r \leq 5,85 \text{ \AA}$. Assim, nessa faixa, a liga amorfa possui menos segundos-vizinhos que a liga cristalina, indicando uma densidade menor que a da fase cristalina, o que concorda com o fato de que a densidade da fase NiTi vale $d_{\text{NiTi}} = 0,073 \text{ \AA}^3$.

Comparando os resultados obtidos para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ (tabela 4.1) para as duas temperaturas estudadas vemos que o número médio de coordenação para os primeiros-vizinhos, no caso de pares Ni-Ni, é ligeiramente maior para 350°C do que para 25°C . Já para os pares Ni-Ti e Ti-Ti o número de coordenação é maior à temperatura ambiente. No caso dos números médios de segundos-vizinhos, o que ocorre é que a 25°C existem mais segundos-vizinhos do que a 350°C . Com relação

às distâncias interatômicas médias entre átomos primeiros-vizinhos vemos que elas são sempre maiores a 350°C do que a 25°C , e o mesmo ocorre com as distâncias interatômicas médias entre os segundos-vizinhos. A combinação dos fatos descritos acima pode explicar a diminuição da densidade da liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ que ocorre com o aumento da temperatura.

4.9 Funções de distribuição de ângulos entre as ligações entre átomos primeiros-vizinhos

O resultado das simulações é uma configuração tridimensional para a liga, o que faz com que seja possível determinar as funções de distribuição de ângulos entre as ligações entre átomos primeiros-vizinhos $\Theta_{ijk}(\cos \theta)$, onde j representa o átomo situado no vértice, como mostra a figura 4.15.

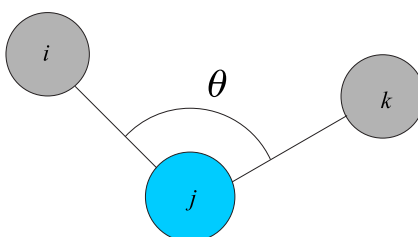


Figura 4.15: Representação das ligações entre átomos.

Apresentamos, na figura 4.16, as funções de distribuição de ângulos $\Theta_{ijk}(\cos \theta)$ para $T = 25^{\circ}\text{C}$ e $T = 350^{\circ}\text{C}$.

A análise das funções de distribuição de ângulos entre as ligações entre átomos primeiros-vizinhos consiste em analisarmos o ambiente químico em torno dos átomos de Ni e Ti. Com isso, torna-se necessário a determinação das posições médias dos picos e da área de cada pico mostrado na figura 4.16. Calculamos o valor médio de cada pico e como este é apresentado em $\cos \theta$ calculamos o ângulo θ correspondente ao valor médio. Os resultados das funções $\Theta_{ijk}(\cos \theta)$ para as duas temperaturas estudadas neste trabalho são apresentados na tabela 4.3.

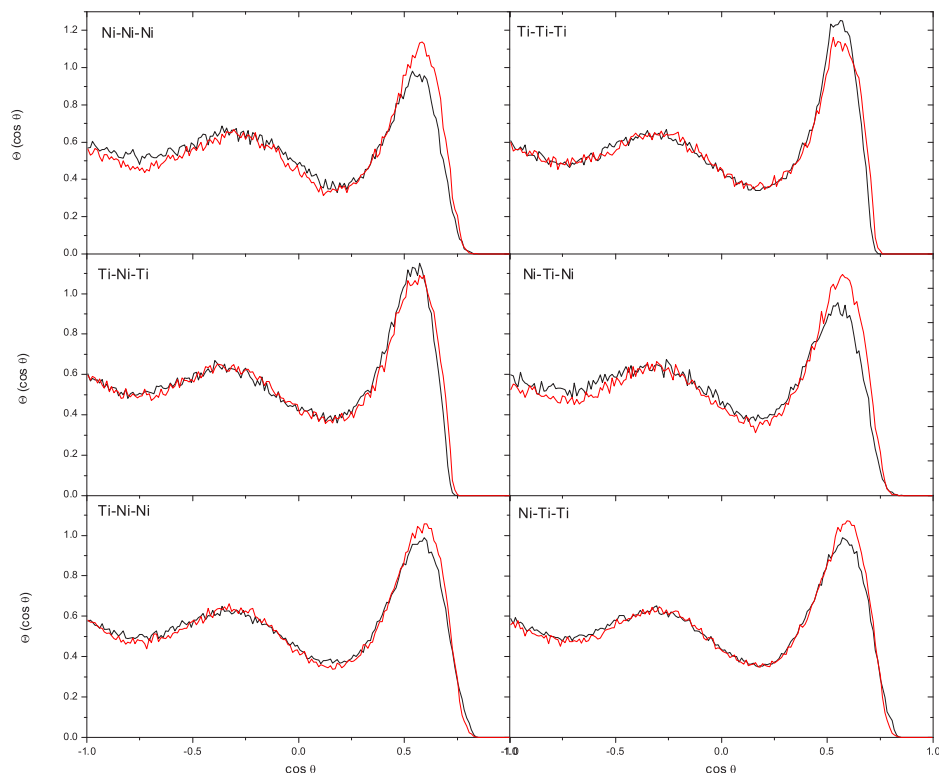


Figura 4.16: Funções de distribuição de ângulos entre as ligações entre átomos primeiros-vizinhos. Preto ($T = 25^{\circ}\text{C}$) e vermelho ($T = 350^{\circ}\text{C}$).

Da análise do ambiente químico em torno dos átomos de Ni, observamos que quando tivermos a configuração Ni-Ni-Ni, ocorre mudança no ambiente químico quando a temperatura é alterada. O ângulo correspondente ao primeiro pico diminui com o aumento da temperatura e, a área deste pico aumenta. No segundo pico a área é menor em $T = 350^{\circ}\text{C}$ quando comparado com a área em $T = 25^{\circ}\text{C}$. Para interpretar estes resultados podemos pensar que algumas ligações que apareciam no segundo pico, com o aumento da temperatura estas ligações aparecem no primeiro pico.

Quanto ao ambiente químico em torno do Ni quando este formar ligações com Ti, ou seja, tivermos Ti-Ni-Ti, praticamente não é observado mudança no ambiente químico em torno do Ni, quando a temperatura for mudada. No caso de Ti-Ni-Ni

		1° pico		2° pico		3° pico	
		$T = 25^\circ\text{C}$	$T = 350^\circ\text{C}$	$T = 25^\circ\text{C}$	$T = 350^\circ\text{C}$	$T = 25^\circ\text{C}$	$T = 350^\circ\text{C}$
Ni-Ni-Ni	centróide	61°	60°	107°	107°	150°	150°
	área	0,37	0,41	0,50	0,46	0,13	0,13
	máximo	57°	54°	111°	108°	180°	180°
Ti-Ti-Ti	centróide	61°	60°	107°	107°	150°	150°
	área	0,39	0,37	0,48	0,50	0,13	0,13
	máximo	58°	56°	105°	106°	180°	180°
Ti-Ni-Ti	centróide	62°	61°	107°	107°	150°	150°
	área	0,41	0,40	0,45	0,46	0,14	0,14
	máximo	53°	55°	112°	113°	180°	180°
Ni-Ti-Ni	centróide	61°	60°	107°	107°	150°	150°
	área	0,36	0,41	0,48	0,45	0,16	0,14
	máximo	55°	57°	105°	108°	180°	180°
Ti-Ni-Ni	centróide	60°	59°	107°	107	150°	150°
	área	0,38	0,40	0,47	0,46	0,15	0,14
	máximo	53°	53°	111°	109°	180°	180°
Ni-Ti-Ti	centróide	59°	59°	107°	107°	150°	150°
	área	0,37	0,38	0,47	0,47	0,16	0,15
	máximo	55°	54°	108°	107°	180°	180°

Tabela 4.3: Funções de distribuição de ângulos entre as ligações entre átomos primeiros-vizinhos obtidos para a liga amorfa Ni₄₆Ti₅₄.

ocorre mudanças no ambiente químico, pois a área do primeiro pico é maior em $T = 350^\circ\text{C}$ do que em $T = 25^\circ\text{C}$, no entanto, a área dos outros dois picos é menor em $T = 350^\circ\text{C}$ do que em $T = 25^\circ\text{C}$, indicando que ligações que estavam formadas nos segundo e terceiro pico, com o aumento da temperatura passam a ser formadas na região do primeiro pico.

Agora, vamos analisar o que acontece com o ambiente químico em torno do Ti. A primeira configuração a ser analisada é o caso Ti-Ti-Ti. Nesta configuração observamos que a área do primeiro pico é maior em $T = 25^\circ\text{C}$ do que em $T = 350^\circ\text{C}$. Porém a área do segundo pico é maior em $T = 350^\circ\text{C}$. Isso indica que algumas ligações que em $T = 25^\circ\text{C}$ se formavam na região do primeiro pico, com o aumento

da temperatura passam a ser formadas com ângulos correspondente ao segundo pico.

Ao termos um Ti no vértice da ligação e, ao seu redor tivermos Ni, formando Ni-Ti-Ni o ambiente químico é alterado com a temperatura. Quanto a análise das áreas dos picos observamos que o primeiro pico possui área maior em $T = 350^\circ\text{C}$, já o segundo e terceiro pico a área é maior em $T = 25^\circ\text{C}$. Assim, temos alteração do ambiente químico em torno do Ti, pois, algumas ligações que formavam ângulos de 107° e 150° passam com o aumento da temperatura a ser formadas com ângulos de 60° .

No caso Ni-Ti-Ti temos uma suave diferença entre as áreas do primeiro e terceiro pico. Indicando que algumas ligações que se formavam em 150° em $T = 25^\circ\text{C}$ passam a ser formadas com ângulos de 59° em $T = 350^\circ\text{C}$.

Com relação aos ângulos que formam as ligações, observamos que existe uma tendência na diminuição dos ângulos na temperatura maior. Para explicar este fato, colocamos na tabela 4.4 os ângulos da liga cristalina NiTi.

NiTi	
	ângulos
Ni-Ni-Ni	$90^\circ, 180^\circ$
Ti-Ti-Ti	$90^\circ, 180^\circ$
Ti-Ni-Ti	$54^\circ, 70^\circ, 109^\circ, 180^\circ$
Ni-Ti-Ni	$54^\circ, 70^\circ, 109^\circ, 180^\circ$
Ti-Ni-Ni	$54^\circ, 125^\circ$
Ni-Ti-Ti	$54^\circ, 125^\circ$

Tabela 4.4: Ângulos entre as ligações entre átomos primeiros-vizinhos da liga cristalina NiTi.

Assim, mesmo estando em $T = 350^\circ\text{C}$, longe da temperatura de cristalização da liga, podemos observar que existe a tendência da liga amorfa $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ em cristalizar. Já, que os ângulos entre as ligações estão diminuindo e assim se aproximando dos ângulos da liga cristalina NiTi mostrados na tabela 4.4.

4.10 Ordem química de curto alcance

Como último resultado, podemos determinar se existe uma ordem química de curto alcance, mediante o cálculo do parâmetro de Warren α_W [50] dado por

$$\alpha_W = 1 - \frac{N_{12}^1}{c_2(c_1N_2^1 + c_2N_1^1)}, \quad (4.4)$$

onde $N_1^1 = N_{11} + N_{12}$, $N_2^1 = N_{22} + N_{21}$, onde N_{11} é o número médio de coordenação Ni-Ni, N_{12} número médio de coordenação NiTi, N_{21} número médio de coordenação TiNi e, N_{22} é o número médio de coordenação TiTi referentes aos primeiros-vizinhos. Ainda, c_1 e c_2 são as concentrações da liga. Se α_W é positivo temos uma tendência à formação das ligações entre elementos químicos do mesmo tipo, se for negativo temos uma preferência pelas ligações entre elementos químicos diferentes, e se for nulo a distribuição de pares é randômica, não ha preferência para a formação das ligações. No nosso caso, usando os dados da tabela 4.1 temos que, para 25°C, o parâmetro de Warren vale $-0,0120$ enquanto para 350°C ele vale $-0,0109$, indicando que a liga tem ordem química de curto alcance, tanto em 25°C como em 350°C. Como o parâmetro de Warren é negativo nas duas temperaturas, há preferência pelos pares formados por átomos Ni e Ti nos dois casos. Este parâmetro é menor para temperatura menor indicando que a ordem química de curto alcance da liga é maior para 25°C do que para 350°C.

Calculamos também o parâmetro de Warren α_W [50] para a liga cristalina. Neste caso o parâmetro de Warren vale $-0,142$. Este resultado indica que a ordem química da liga cristalina NiTi é similar a liga amorfa Ni₄₆Ti₅₄.

Assim, dos resultados apresentados anteriormente, referentes aos dados da estrutura atômica, dos ângulos entre as ligações entre átomos primeiros-vizinhos e, do parâmetro de Warren, temos que a liga amorfa se aproxima da liga cristalina NiTi, a qual, é usada em várias aplicações citadas no capítulo 1. Assim, existe a possibilidade da utilização da liga amorfa em algumas aplicações comerciais.

Descrevemos neste capítulo os resultados obtidos para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ por meio de uma combinação de dados experimentais com modelagem estrutural usando o método de Monte Carlo reverso. As conclusões obtidas são sumarizadas no próximo capítulo.

Capítulo 5

Conclusão

Neste trabalho estudamos a influência da temperatura na estrutura atômica da liga amorfa $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ produzida por moagem mecânica através de medidas de difração de raios-x combinadas com simulações utilizando o método de Monte Carlo reverso, e destacamos as seguintes conclusões:

1. A liga amorfa $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ pode ser produzida por moagem mecânica.
2. A utilização do método de Monte Carlo reverso para simular os fatores de estrutura experimentais medidos para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ a $T = 25^\circ\text{C}$ e a $T = 350^\circ\text{C}$ permitiu determinar as funções de distribuição parciais de pares $g_{ij}(r)$ e os fatores de estrutura parciais $S_{ij}(K)$.
3. A liga, com o aumento da temperatura, sofre uma diminuição apreciável na densidade, conforme verificamos durante as simulações para 350°C , confirmando a observação experimental de extravasamento do pó durante a medida de difração de raios-x. Os valores obtidos foram $d_{25^\circ\text{C}} = 0,06300$ átomos/ Å^3 e $d_{350^\circ\text{C}} = 0,05175$ átomos/ Å^3 .
4. Através das $g_{ij}(r)$ foram obtidos os números médios de coordenação e distâncias interatômicas médias entre primeiros e segundos-vizinhos para as duas temperaturas em estudo ($T = 25^\circ\text{C}$ e $T = 350^\circ\text{C}$).

5. Os resultados obtidos para números de coordenação e distâncias interatômicas concordam qualitativamente com os resultados experimentais obtidos por Fukunaga *et al* [13] para a liga Ni₄₀Ti₆₀. As diferenças quantitativas são discutidas no texto (ver capítulo 4). Eles discordam, entretanto, dos resultados teóricos obtidos por Gazzillo *et al* [18] e Lançon *et al* [17], conforme discutido no texto. Além disso, os pares Ni-Ti são encontrados a uma distância média menor que os pares Ni-Ni, em acordo com a previsão teórica de Hausleitner e Hafner [45].
6. Como o método de Monte Carlo reverso gera uma configuração tridimensional para a liga, é possível determinar as funções de distribuição de ângulos entre as ligações entre os primeiros-vizinhos, para as duas temperaturas. Estas funções indicam que o ambiente químico em torno dos átomos de Ni e Ti são alterados com a temperatura. Alguns ângulos entre as ligações começam a diminuir com o aumento da temperatura e, com isso, aproximam-se dos ângulos entre as ligações da liga cristalina NiTi.
7. Através do cálculo do parâmetro de Warren [50] determinamos que a liga Ni₄₆Ti₅₄ tem ordem química de curto alcance para 25°C e 350°C, sendo que ela diminui com o aumento da temperatura.

Sugestões para trabalhos futuros:

1. Supor um potencial de interação entre os átomos, e executar simulações de Monte Carlo usual.
2. Continuar o estudo desta liga obtendo outros dados importantes como a dureza e o módulo elástico.
3. Obter dados de difração de nêutrons e combinar o método de Monte Carlo reverso com as duas medidas experimentais.

4. Produzir ligas $\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}$ em outras faixas de composição e efetuar a sua caracterização estrutural pelo método de Monte Carlo reverso.
5. Produzir a liga amorfa $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ por outros métodos e efetuar a sua caracterização.

Bibliografia

- [1] T. Duerig, A. Pelton, D. Stockel, *Mat. Sci. & Eng. A*, **273-275** (1999) 149.
- [2] K. Yokoyama, T. Ogawa, K. Asaoka, J. Sakai, M. Nagumo, *Mat. Sci. & Eng. A*, **360** (2003) 153.
- [3] T. Tautzenberger, D. Stoeckel, *G. RAU GmbH & Co* **103** (1984) 449.
- [4] M. Asai and Y. Suzuki, *Mat. Sci. Forum*, **327-328** (2000) 17.
- [5] R. DesRoches, M. ASCE, J. McCormick, Michael Delemont, *J. Str. & Eng.*, **130** (2004) 38.
- [6] M. Dolce, D. Cardone, *Int. J. of Mec. Sci.* **43** (2001) 2631.
- [7] F. K. Straub, D. J. Merkley, Design of a servo-flap rotor for reduced control loads. *50th Annual American Helicopter Society Forum* (1994) 305.
- [8] R. C. Fenn, J. R. Downer, D. A. Bushko, V. Gondhalekar, N. D. Ham, Terfenol-d driven flaps for helicopter vibration reduction *SPIE North American Conf. on Smart Structures and Materials*, Albuquerque NM (1993) 407.
- [9] R. Chandra, *Smart Mater. Struct*, **10** (2001) 1018.
- [10] C. H. Beauchamp, Shape memory alloy adjustable camber (SMAAC) control surfaces, *Proc. Ist European Conf. on Smart Structures and Materials*, Glasgow (1992) 189.

- [11] Power Diffraction File Search Manual, *International Centre For Diffraction Data*, Pennsylvania, U.S.A., 1981.
- [12] R. B. Schwarz, R. R. Petrich, C. K. Saw. *J. Non-Cryst. Solids.*, **76** (1985) 281.
- [13] T. Fukunaga, N. Watanabe, K. Suzuki, *J. Non-Cryst. Solids*, **61 & 62** (1984) 343.
- [14] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.*, **46** (2001) 1.
- [15] B. P. Dolgin, M. A. Vanek, T. McGory, *J. Non-Cryst. Solids*, **87** (1986) 281.
- [16] E. Hellstern, L. Schultz, *Mater. Sci. & Eng.*, **93** (1987) 213.
- [17] F. Lançon, L. Billard, A. Pasturel, *Europhys. Lett.*, **2** (1989) 147.
- [18] D. Gazzillo, G. Pastore, Senzo, *J. Phys.: Condens. Mater.*, **1** (1989) 3469.
- [19] E. W. Iparraguirre, J. Sietsma, B. J. Thijsse, *J. Non-Cryst. Solids*, **156-158** (1993) 969.
- [20] K. D. Machado, P. Jóvári, J. C. de Lima, A. A. M. Gasperini, S. M. Souza, C. E. Maurmann, R. G. Delaplane, A. Wannberg, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **17** (2005) 1.
- [21] R. L. McGreevy and L. Pusztai, *Mol. Simul.*, **1** (1988) 359.
- [22] R. L. McGreevy, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **354** (1995) 1.
- [23] R. L. McGreevy, M. A. Howe, J. D. Wicks, RMCA version 3 disponível em <http://www.studsvik.uu.se>.
- [24] R. L. McGreevy, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **13** (2001) 877.
- [25] J. D. Busch, A. D. Johnson *J. Appl. Phys.* **68** (2005) 12.
- [26] H. Pelletier, D. Mulher, P. Mille, J. J. Grob, *Surf. & Coat. Tech.*, **158-159** (2002) 301.

- [27] H. Pelletier, D. Mulher, P. Mille, J. J. Grob, *Surf. & Coat. Tech.*, **158-159** (2002) 309.
- [28] K. D. Machado, J.C. de Lima, C. E. M. de Campos, T. A. Grandi, and D. M. Trichês, *Phys. Rev. B.*, **66** (2002) 094205.
- [29] P. Jóvári, L. Pusztai, *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 14202.
- [30] M. Bionducci, G. Navarra, R. Bellissent, G. Concas, F. Congiu, *J. Non-Cryst. Solids* **250** (1999) 605.
- [31] C. N. J. Wagner, *Diffraction Analysis of Liquid Metals and alloys*, Los Angeles, California, Marcel Dekker, 1972.
- [32] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Prentice Hall, 2nd ed, 2001.
- [33] A. Guinier, *X-Ray Diffraction*, W. H. Freeman and Company, 1963.
- [34] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, U.S.A, 8th ed, 2005.
- [35] R. Hosemann and S. N. Bagchi, *Direct Analysis of Diffraction by Matter*, North Holland Publ. Co, Amsterdam, 1962.
- [36] T. E. Faber, J. M. Ziman *Phil. Mag.*, **11** (1965) 153.
- [37] C. N. J. Wagner, *Adv. X-Ray Analysis*, **12** (1969) 50.
- [38] D. T. Keating, *J. Appl. Phys.*, **39** (1963) 923.
- [39] G. H. Vineyard, *Liquid Metals and Solidification*, American Society for Metals, Cleveland Ohio, 1958.
- [40] X. G. Zhao, Z. D. Zhang, Q. Yao, J. J. Liu, W. J. Ren, W. Li, D. Y. Geng, *J. Mater. Sci. & Tech.*, **6** (2006) 843.
- [41] F. G. Cuecas, J. Cintas, J. M. Montes, J. M. Gallardo, *J. Mater. Sci.*, **24** (2006) 8339.

- [42] Página do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, <http://www.lnls.br>
- [43] O. Gereben, L. Pusztai, *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 14136.
- [44] A. A. M. Gasperini, dissertação de mestrado, curso de pós-graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.
- [45] C. Hausleitner, J. Hafner *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 128.
- [46] J. Krogh-Moe, *Acta Crystallogr.*, **9** (1956) 951.
- [47] N. Norman, *Acta Crystallogr.*, **10** (1957) 370.
- [48] G. Pálinkas, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.*, **29** (1973) 10.
- [49] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.*, **24** (1968) 321.
- [50] C. Wagner, H. Ruppensberg, *Atom. Energy Rev.*, **1** (1981) 101.