

Universidade Federal de São Carlos – UFSCar
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas – CCET
Programa de Pós Graduação em Física – PPGFIS
Departamento de Física – DF

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE AQUISIÇÃO
E ESTOCAGEM MULTICANAL PARA A ANÁLISE NUMÉRICA DE DADOS COM
ADEQUAÇÃO DE RESOLUÇÃO ESPECTRAL

Willian Takemitsu Shigeyosi

São Carlos,
Janeiro de 2012

Universidade Federal de São Carlos – UFSCar
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas – CCET
Programa de Pós Graduação em Física – PPGFIS
Departamento de Física – DF

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE AQUISIÇÃO
E ESTOCAGEM MULTICANAL PARA A ANÁLISE NUMÉRICA DE DADOS COM
ADEQUAÇÃO DE RESOLUÇÃO ESPECTRAL

Willian Takemitsu Shigeyosi

Dissertação apresentada o Programa de Pós-
Graduação em Física como requisito
parcial à obtenção do título de Mestre em
Física

Orientador: Prof. Dr. Sylvio Dionysio de Souza

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos,
Janeiro de 2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S555em

Shigeyosi, Willian Takemitsu.

Espectroscopia Mössbauer : condições experimentais de aquisição e estocagem multicanal para a análise numérica de dados com adequação de resolução espectral / Willian Takemitsu Shigeyosi. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
150 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Física nuclear. 2. Espectroscopia de Mössbauer. 3. Ajuste gaussiano. 4. Aço inoxidável. 5. Minérios. 6. Espectroscopia de alta resolução. I. Título.

CDD: 539.7 (20^a)

WILLIAN TAKEMITSU SHIGEYOSI

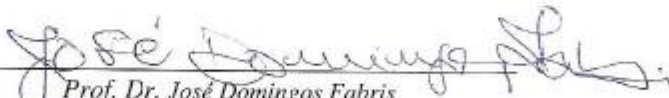
Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovado em: 15 de fevereiro de 2012

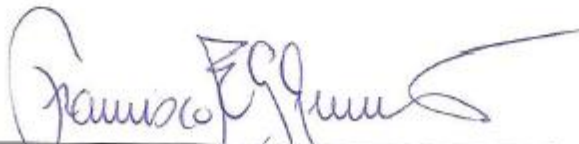
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Sylvio Dionysio de Souza (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos – DF



Prof. Dr. José Domingos Fabris
Universidade Federal de Minas Gerais – DQ



Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães
Universidade de São Paulo – IFSC

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus e logo em seguida ao meu pai Armando Yassuo Shigeyosi o pequeno oriental que sempre foi grandioso e sábio em me dar conselhos, a minha mãe Terezinha Batista Shigeyosi guerreira e heroína nos momentos precisos e a minha irmã Natália Tiemi Shigeyosi que duelou comigo da infância a juventude (na verdade até hoje brigamos) e me ensinou que nem tudo na vida é fácil e muitas coisas exigem paciência e determinação e a minha namorada Ana Carolina Rocha que não me abandonou um momento sequer desde que nossos caminhos se cruzaram.

Deixo um abraço ao meu melhor amigo Anderson Vieira e não preciso falar nada dele, pois tudo o que eu disser será irrelevante perto do que ele é e faz.

Aos meus professores e orientadores Dr. Sylvio Dionysio de Souza e Dra. Maristela Olzon D. Souza que me ofereceram a oportunidade de ouro e foram mais do que orientadores, foram Pais quando preciso.

Ao professor Dr. João Batista Marimon da Cunha da Universidade Federal do Rio Grande do Sul que colaborou na parte das análises Mössbauer e ao professor mais gente fina que conheci na minha vida Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira (para os íntimos “Durão” do Grêmio) e a sua esposa Walkiria Campos Bopp por me hospedarem em sua casa em Porto Alegre e pelas longas prosas com o Durão enquanto desfrutávamos o bom vinho chileno.

Ao professor Dr. Hélio Anderson Duarte que me recebeu na Universidade Federal de Minas Gerais para discutir sobre as fases formadas na nitretação e pela sugestão do tópico “motivação” no meu trabalho e também ao Dr. Maurício por me hospedar em Belo Horizonte e pelas boas conversas científicas.

Ao Marcelo Campos e a Geocris Rodrigues dos Santos que com seus trabalhos concluídos me forneceram seus respectivos dados, que usei para comparações tornando o meu Mestrado uma realidade concreta. Aos meus companheiros de laboratório, Edilaine e a Amina que me ajudaram dia a dia e tornaram as coisas possíveis. E jamais esqueceria os meus amigos Jefferson, Thiago, Daniel e Pablo que infelizmente tiveram que optar por novas escolhas e não puderam chegar onde estou. Portanto esta defesa será especialmente no nome deles e espero fazer de um ideal de muitos uma realidade presente.

Acrescento também um grande abraço aos professores da banca examinadora: o Prof. Dr. José Domingos Fabris do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais que é um grande especialista na área de espectroscopia Mössbauer e foi um grande colaborador na parte técnica do trabalho e o Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães

do Instituto de Física da Universidade de São Paulo – Campus São Carlos que foi criterioso e cuidadoso nas observações e sugestões.

*A palavra progresso nunca terá qualquer
sentido enquanto houver crianças infelizes.*

Albert Einstein

RESUMO

Objetivo deste trabalho é examinar o uso da Espectroscopia Mössbauer em dois aspectos: aquisição de dados, usando quatro diferentes arranjos e a sua análise, comparando três diferentes programas de ajuste.

Relativo à aquisição, mostramos que a adaptação do sistema de aquisição Ortec MCS-32, para usar não só 512 canais, mas também 1024, 2048 e 4096 canais pode melhorar a qualidade dos espectros. Entretanto, o tempo de aquisição aumenta, proporcionalmente ao aumento do número de canais.

Quatro diferentes amostras foram usadas nestes testes, cujos dados foram obtidos usando 512, 1024, 2048 e 4096 canais.

A primeira e a segunda amostra analisadas foram duas “argilas de Sta. Gertrudes”, uma região no estado de São Paulo-BR, as quais foram tratadas em diferentes condições. Embora a resolução dos espectros fiarem melhor, neste caso, mostramos que a qualidade dos resultados são similares, independente do número de canais.

A terceira amostra foi “pelotas” de minério de ferro, produzidas pela “Cia Vale do Rio Doce”. Neste caso, o uso de 2048 canais proporcionou a identificação uma estrutura, não observada quando menor número de canais foi usado. Essa conclusão foi possível, também pelo ajuste com o programa WinNormos for Igor.

Finalmente, nos re-analisamos alguns espectros, obtidos usando 512 canais, de um trabalho anterior produzido em nosso Grupo de pesquisa, no aço inoxidável AISI-316L, aplicando o WinNormos for Igor.

Os espectros foram ajustados usando o “modelo sítio mais distribuição de campo”, o que nos levou a uma melhor identificação das fases e sua porcentagem na amostra.

O estudo e comparação dos três programas de ajuste, mostrou que o *WinNormos for Igor* é o mais apropriado pois é simples e muito mais flexível no uso, possibilitando a distribuição nos diferentes parâmetros sensíveis da função usada no ajuste.

ABSTRACT

The objective of this work is to examine the use of Mossbauer spectroscopy in two aspects: the data acquisition, using four different setups and their analysis, comparing three different fittings programs.

Concerning to acquisition, we showed that the adaptation of the Ortec MCS-32 system acquisition, to use not just 512 channels but as well 1024, 2048 and 4096 channels can improve the spectra quality. However, the time acquisition increases, proportionally to the increase of channels number.

Four different samples were used in these tests, whose data were acquired using 512, 1024, 2048 and 4096 channels.

The first and second samples analyzed, were two “clay from Sta. Gertrudes” region in São Paulo’s state -BR which had been treated in different conditions.

Although the spectra resolution was better, in this case, we showed that the results quality are similar, independently of the channels number.

The third one was pellet of iron ore, produced by “Cia. Vale do Rio Doce”. In this case, the use of 2048 channels data was suitable to identify a structure, not observed when less channels were used. It was propitiante as well by the fitting through the WinNormos for Igor.

At last, we re-analyzed some spectra, acquired using 512 channels, from a previous study of our research group, on the AISI 316L stainless steel, applying the WinNormos for Igor. The spectra were fitted using the “*site plus field distribution model*”, conducting to better identification of the phases and their percent in the samples.

The study and comparison of the three PC fitting programs showed that the *WinNormos for Igor*, is the most appropriate because its use is very simple, and permits much more flexibility on the fittings, making possible distribution on the different sensible parameters on the function used in the fitting.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	26
2. OBJETIVOS E MOTIVAÇÃO	27
3. ASPECTOS TEÓRICOS.....	28
3.1. ABSORÇÃO RESSONANTE E O EFEITO DOPPLER.....	28
3.2. ISÓTOPO ⁵⁷ Fe E AS INTERAÇÕES HIPERFINAS	33
3.3. INTERAÇÃO HIPERFINA ELÉTRICA (IHE).....	37
3.4. O DESLOCAMENTO ISOMÉRICO (δ)	38
3.5. INTERAÇÃO DO QUADRUPOLO ELÉTRICO E O DESDOBRAMENTO QUADRUPOLO ELÉTRICO (ϵ).....	41
3.5.1. INTENSIDADE DAS LINHAS RELATIVAS DO DUBLETO	45
3.5.2. O GRADIENTE DO CAMPO ELÉTRICO (EFG).....	46
3.6. INTERAÇÃO MAGNÉTICA DIPOLAR	46
3.6.1. O DESDOBRAMENTO MAGNÉTICO (B_{hf}).....	47
3.6.2. INTENSIDADE DAS LINHAS RELATIVAS DO SEXTETO	48
3.7. INTERAÇÃO HIPERFINA COMBINADA.....	50
3.8. AMOSTRAS ANALISADAS	52
3.8.1. AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L.....	52
3.8.2. ÓXIDOS DE FERRO.....	56
4. EXPERIMENTAL	63
4.1. TÉCNICAS UTILIZADAS	63
4.1.1. NITRETAÇÃO A PLASMA - Técnica	63
4.1.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) – Técnica	64
4.1.3. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER - Técnica	65
4.2. AQUISIÇÃO DE ESPECTROS COM VARIAÇÃO DO NÚMERO DE CANAIS	69
5. DESENVOLVIMENTO – ANÁLISE COMPARATIVA DOS PROGRAMAS DE AJUSTE MÖSSBAUER	70

5.1.	O PROGRAMA NORMOS® DE AJUSTE.....	70
5.1.1.	O PROGRAMA WSITE.EXE DO NORMOS.....	71
5.1.2.	O PROGRAMA WDIST.EXE DO NORMOS	72
5.1.3.	POSSÍVEIS TIPOS DE AVALIAÇÃO/ANÁLISES USANDO OS DOIS PROGRAMAS DO NORMOS	73
5.2.	O PROGRAMA WINFITTING 2000 DE AJUSTE.....	73
5.2.1.	POSSÍVEIS TIPOS DE ANÁLISES DO WINFITTING2000	74
5.3.	O PROGRAMA WINNORMOS FOR IGOR®	74
5.3.1.	WSITE DO WINNORMOS FOR IGOR	75
5.3.2.	WDIST DO WINNORMOS FOR IGOR.....	75
5.4.	COMPARAÇÃO ENTRE OS TRÊS PROGRAMAS.....	76
5.4.1.	OBSERVAÇÕES IMPORTANTES	80
5.4.2.	PROBLEMAS DE DISTRIBUIÇÃO.....	80
5.5.	METODOLOGIA – MEDIDAS E ANÁLISES	83
5.5.1.	METODOLOGIA – GEOMETRIA DE TRANSMISSÃO PARA AS AMOSTRAS EM PÓ	83
5.5.2.	METODOLOGIA – ANÁLISE DE SÍTIO + DISTRIBUIÇÃO DO AÇO 316L NITRETADO	110
5.5.3.	DISCUSSÃO DA ANÁLISE DE SÍTIO + DISTRIBUIÇÃO DO AÇO 316L NITRETADO	132
6.	REFINAMENTO DO AJUSTE DA AMOSTRA VRD.....	137
7.	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS	142
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	144

Índice de tabelas

Tabela 1 – Distribuição angular das intensidades relativas para as seis transições permitidas no ^{57}Fe , $C = \langle I_g m_g L m \mid I_e m_e \rangle$ são os coeficientes de C-G [45], [46].	49
Tabela 2 – Composição do aço inoxidável 316L	53
Tabela 3 – Tabela dos compostos químicos da Argila de Santa Gertrudes	58
Tabela 4 – Fases das Argilas de Santa Gertrudes por DR-X	58
Tabela 5 – Numeração das linhas de transição de $3/2 - 1/2$	71
Tabela 6 – Valores dos parâmetros hiperfinos obtidos nos três programas para o espectro de calibração Fe-alfa.	79
Tabela 7 - Comparação relativa entre os programas de análise.	82
Tabela 8 – Dados e cálculos para aquisição multicanal interna.	85
Tabela 9- Tabela dos parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 1 composta de argila SG, com 512 canais.	87
Tabela 10 - Tabela dos parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 1 composta de argila SG, com 1024 canais	88
Tabela 11 - Tabela dos parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 1 composta de argila SG, com 2048 canais – Transmissão a $25\text{ }^\circ\text{C}$	89
Tabela 12 - Tabela dos parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 1 composta de argila SG, com 4096 canais	90
Tabela 13 - Tabela dos parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 4 composta de argila SG, com 512 canais	91
Tabela 14 - Tabela dos parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 4 composta de argila SG, com 1024 canais	92
Tabela 15 - Tabela dos parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 4 composta de argila SG, com 2048 canais	93

Tabela 16 - Tabela dos parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 4 composta de argila SG, com 4096 canais	94
Tabela 17 – Tabela dos parâmetros hiperfinos do minério de ferro (hematita) VRD para uma aquisição de 512 canais.	96
Tabela 18 – Tabela dos parâmetros hiperfinos do minério de ferro (hematita) VRD para uma aquisição de 1024 canais.	97
Tabela 19 – Tabela dos parâmetros hiperfinos do minério de ferro (hematita) VRD para uma aquisição de 2048 canais.	98
Tabela 20 – Tabela dos parâmetros hiperfinos do minério de ferro (hematita) VRD para uma aquisição em 4096 canais.	99
Tabela 21 – Parâmetros hiperfinos e das fases associadas do aço 316L nitretado a 350°C por 3h	114
Tabela 22 – Parâmetros hiperfinos e das fases associadas do aço 316L nitretado a 350°C por 4h	116
Tabela 23 – Parâmetros hiperfinos e das fases associadas do aço 316L nitretado a 350°C por 5h	118
Tabela 24 – Parâmetros hiperfinos e das fases associadas do aço 316L nitretado a 400°C por 3h	120
Tabela 25 – Parâmetros hiperfinos e das fases associadas do Aço 316L nitretado a 400°C por 4h	122
Tabela 26 – Parâmetros hiperfinos e das fases associadas do aço 316L nitretado a 400°C por 5h	124
Tabela 27 – Parâmetros hiperfinos e das fases associadas do aço 316L nitretado a 450°C por 3h	126
Tabela 28 – Parâmetros hiperfinos e das fases associadas do aço 316L nitretado a 450°C por 4h	128

Tabela 29 – Parâmetros hiperfinos e das fases associadas do aço 316L nitretado a 450°C por 5h	130
Tabela 30 – Sítios do aço 316L sem tratamento.....	131
Tabela 31 – Tabela modelo de como foi realizado a comparação dos parâmetros hiperfinos. Observação “W” representa análise deste trabalho e “M” representa análise do trabalho do Marcelo Campos [5]	133
Tabela 32 – Parâmetros hiperfinos de ajuste do minério com um único sítio correspondente a hematita –minério VRD (Tabela 20).....	138

Índice de figuras

Figura 1 - Esquema da absorção ressonante e o esquema da largura de meia altura[14].....	28
Figura 2 – Esquema da linha de emissão e da absorção ressoante. Esse experimento foi realizado pelo próprio Mössbauer. Resfriando a sua amostra a fim de diminuir a vibração dos átomos e produzir a ressonância em uma amostra de ^{129}Ir [3].	29
Figura 3 – Esquema do recuo livre do núcleo[3].....	30
Figura 4 – Esquema quando este recuo ocorre no cristal[3].....	30
Figura 5 – Esquema didático de um sistema de Espectroscopia Mössbauer mais o conjunto amostra detector.....	32
Figura 6 – Esquema da formação de um espectro Mössbauer, em que a fonte é movida através de um transdutor para encontrar as ressonâncias das transições hiperfinas (espectro marrom) variando pequenas energias em torno do centro do espectro de absorção (espectro vermelho) o nível de transmissão (poderia ser emissão se fosse invertido) é dado para cada valor de velocidade v (azul)[14].....	33
Figura 7 - Esquema do decaimento do ^{57}Co para o ^{57}Fe e as respectivas possibilidades de interações dos fótons com os elétrons.	35
Figura 8 - (a) deslocamento do nível hiperfino de energia nuclear devido à interação monopolar elétrica (b) espectroscopia Mössbauer na presença de um deslocamento elétrico[15].....	39
Figura 9 – Representando a deformação do núcleo devido ao desdobramento quadrupolar elétrico.	41
Figura 10 - (a) Interação quadrupolar desdobrando os níveis de energia do ^{57}Fe . (b) Um espectro Mössbauer de um desdobramento quadrupolar [15].	43
Figura 11 – (a) Duas cargas pontuais positivas. (b) A distribuição equivalente de carga. (c) Componente de quadrupolo [15].	44
Figura 12 – (a) Desdobramento magnético dos níveis de energia nuclear do ^{57}Fe . (b) Um espectro Mössbauer do FeF_3 a 4.2K mostrando um sexteto devido ao desdobramento magnético [15].	48

Figura 13 - Orientação relativa do B, V_{zz} , e a direção do raio- γ .	50
Figura 14 – Resultado de todas as interações hiperfinas combinadas.	51
Figura 15 – Estrutura cristalina da fase- α	53
Figura 16 – Estrutura cristalina da fase- γ	54
Figura 17 – Estrutura cristalina da fase- γ'	54
Figura 18 – Estrutura cristalina da fase- ε	55
Figura 19 – Estrutura cristalina da fase- ζ	55
Figura 20 – Estrutura cristalina da fase- γ_N	56
Figura 21 – Amostra de Santa Gertrudes à esquerda (amostra mais clara) e o minério da Vale a direita (amostra mais escura)	57
Figura 22 – Estrutura de rede (a) romboédrica e (b) hexagonal da hematita	59
Figura 23 – Estrutura cristalina da hematita (α - Fe_2O_3), os átomos vermelhos são oxigênios e os azuis são ferros	60
Figura 24 – Estrutura de espinélio, o cátion menor é o azul claro, cátion maior é o amarelo e o ânion é o vermelho	60
Figura 25 – Esquema da nitretação a plasma	64
Figura 26 – Esquemática da Lei de Bragg.	65
Figura 27 – (a) Geometria de transmissão e (b) geometria de retroespalhamento.	66
Figura 28 – Espectrômetro Mössbauer com os elementos necessários para o seu funcionamento.	67
Figura 29 – Espectro Fe-alfa calibrado com o Normos e exportado para o OriginLab – Transmissão a 25 °C	77
Figura 30 – Espectro de calibração Fe-alfa com o WinFitting2000 – Transmissão a 25 °C	78
Figura 31 – Espectro de calibração Fe-alfa com o WinNormos for Igor – Transmissão a 25 °C	78

Figura 32 -Aço 316L Nitretado a 350°C por 3h ajustado por: (a) <i>distribuição</i> com WinFitting2000 (b) <i>distribuição mais sítios</i> com WinNormos for Igor;com as respectivas curva de probabilidade dos campos hiperfinos distribuídos.....	81
Figura 33 - Ajuste Mössbauer realizados na amostra 1 composta de argila SG, com uma aquisição de 512 canais – Transmissão a 25 °C	87
Figura 34 - Ajuste Mössbauer realizados na amostra 1 composta de argila SG, com uma aquisição de 1024 canais – Transmissão a 25 °C	88
Figura 35 - Ajuste Mössbauer realizados na amostra 1 composta de argila SG, com uma aquisição de 2048 canais – Transmissão a 25 °C	89
Figura 36 - Ajuste Mössbauer realizados na amostra 1 composta de argila SG, com uma aquisição de 4096 canais – Transmissão a 25 °C	90
Figura 37 - Ajuste Mössbauer realizados na amostra 4 composta de argila SG, com uma aquisição de 512 canais – Transmissão a 25 °C	91
Figura 38 - Ajuste Mössbauer realizados na amostra 4 composta de argila SG, com uma aquisição de 1024 canais – Transmissão a 25 °C	92
Figura 39 - Ajuste Mössbauer realizados na amostra 4 composta de argila SG, com uma aquisição de 2048 canais – Transmissão a 25 °C	93
Figura 40 - Ajuste Mössbauer realizados na amostra 4 composta de argila SG, com uma aquisição de 4096 canais – Transmissão a 25 °C	94
Figura 41 - Ajuste do espectro Mössbauer do minério de ferro (hematita) VRD para uma aquisição realizada em 512 canais – Transmissão a 25 °C.....	96
Figura 42 - Ajuste do espectro Mössbauer do minério de ferro (hematita) VRD para uma aquisição realizada em 1024 canais – Transmissão a 25 °C.....	97
Figura 43 - Ajuste do espectro Mössbauer do minério de ferro (hematita) VRD para uma aquisição realizada em 2048 canais – Transmissão a 25 °C.....	98
Figura 44 - Ajuste do espectro Mössbauer do minério de ferro (hematita) VRD para uma aquisição realizada em 4096 canais – Transmissão a 25 °C.....	99

Figura 45 - Parâmetros do Fe^{3+} - tipo espinélio coordenação octaédrica (SG), amostra 1	100
Figura 46 - Área do Fe^{3+} - tipo espinélio coordenação octaédrica (SG) – amostra 1.....	101
Figura 47 -Parâmetros do Fe^{3+} -tipo espinélio coordenação tetraédrica, amostra 1-(SG).....	101
Figura 48 - Área do Fe^{3+} - tipo espinélio coordenação tetraédrica – amostra 1 - (SG).....	102
Figura 49 - Parâmetros da hematita – amostra 1 - (SG)	102
Figura 50 - Campo hiperfino da hematita – amostra 1 - (SG).....	103
Figura 51 - Área da hematita – amostra 1 - (SG)	103
Figura 52 -Parâmetros do Fe^{3+} -tipo espinélio -coordenação octaédrica, amostra4 -(SG).....	104
Figura 53 - Área do Fe^{3+} - tipo espinélio - coordenação octaédrica – amostra 4 - (SG).....	104
Figura 54 - Parâmetros do Fe^{3+} - tipo espinélio coordenação tetraédrica, amostra 4 - (SG)..	105
Figura 55 - Área do dubleto 2 – amostra 4 - (SG).....	105
Figura 56 - Parâmetros da hematita – amostra 4 - (SG)	106
Figura 57 - CH da hematita (argila) – amostra 4 - (SG).....	106
Figura 58 - Área da hematita - amostra 4 - (SG).....	107
Figura 59- Parâmetros da hematita do minério - VRD.....	107
Figura 60 - Campo hiperfino da hematita do minério - VRD	108
Figura 61 – Chi quadrado do Fe-alfa, amostras 1 e 4–SG e Minério – VRD	109
Figura 62 – Ajuste Mössbauer do aço 316L nitretado a 350° C por 3h – CXMS a 25°C.....	112
Figura 63 – Ajuste de múltiplos picos gaussianos da distribuição do campo BHF do aço 316L nitretado a 350°C por 3h.....	113
Figura 64 – Ajuste Mössbauer do aço 316L nitretado a 350 °C por 4h – CXMS a 25°C.....	115
Figura 65 – Ajuste de múltiplos picos gaussianos da distribuição do campo BHF do aço 316L nitretado a 350°C por 4h.....	115
Figura 66 – Ajuste Mössbauer do aço 316L nitretado a 350°C por 5h – CXMS a 25°C.....	117

Figura 67 – Ajuste de múltiplos picos gaussianos da distribuição do campo BHF do aço 316L nitretado a 350°C por 5h.....	117
Figura 68 – Ajuste Mössbauer do aço 316L nitretado a 400°C por 3h – CXMS a 25°C.....	119
Figura 69 – Ajuste de múltiplos picos gaussianos da distribuição do campo BHF do aço 316L nitretado a 400°C por 3h.....	119
Figura 70 – Ajuste Mössbauer aço 316L nitretado a 400°C por 4h – CXMS a 25°C.....	121
Figura 71 – Ajuste de múltiplos picos gaussianos da distribuição do campo BHF do aço 316L nitretado a 400°C por 4h.....	121
Figura 72 – Ajuste Mössbauer do aço 316L nitretado a 400°C por 5h – CXMS a 25°C.....	123
Figura 73 – Ajuste de múltiplos picos gaussianos da distribuição do campo BHF do aço 316L nitretado a 400°C por 5h.....	123
Figura 74 – Ajuste Mössbauer do aço 316L nitretado a 450°C por 3h – CXMS a 25°C.....	125
Figura 75 – Ajuste de múltiplos picos gaussianos da distribuição do campo BHF do aço 316L nitretado a 450°C por 3h.....	125
Figura 76 – Ajuste Mössbauer do aço 316L nitretado a 450°C por 4h – CXMS a 25°C.....	127
Figura 77 – Ajuste de múltiplos picos gaussianos da distribuição do campo BHF do aço 316L nitretado a 450°C por 4h.....	127
Figura 78 – Ajuste Mössbauer do aço 316L nitretado a 450°C por 5h – CXMS a 25°C.....	129
Figura 79 – Ajuste de múltiplos picos gaussianos da distribuição do campo BHF do aço 316L nitretado a 450°C por 5h.....	129
Figura 80 – Aço 316L sem tratamento – CXMS a 25 °C.....	131
Figura 81 – (a) estrutura cristalina da fase α'' -Fe ₁₆ N ₂ . (b) Fase constituída como uma estrutura cúbica de corpo centrado distorcida.....	134
Figura 82 – Porcentagem das fases ajustadas no trabalho anterior para as amostras nitretadas: (a) 350°C (b) 400°C (c) 450°C.....	135

Figura 83 – Porcentagem das fases ajustadas pelo novo método de ajuste combinado, para as amostras nitretadas: (a) 350°C (b) 400°C (c) 450°C	136
Figura 84 – Figura de dispersão de pontos e espectro Mössbauer ajustado por um único sítio, para a amostra de minério de ferro (modelo com apenas hematita); dados obtidos com 4096 canais (Figura 44)	138
Figura 85 – Espectro Mössbauer da amostra de minério de ferro, coletado com 4096 canais e ajustado por três distribuições.	139
Figura 86 – Distribuição de frequência de valores de campo hiperfino para a hematita, reportados em publicações citadas. As curvas contínuas, que contornam os histogramas, são gaussianas ajustadas aos dados da figura, em faixas de valores de temperatura [83].	140

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
CCET	Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas
PPGFIS	Programa de Pós-Graduação em Física
DF	Departamento de Física
AISI 316L	Tipo de aço inox
Eq.	Equação
Fe	Ferro
Co	Cobalto
MCS	Contador multicanal escalonado
E_γ	Energia do fóton gama
E_R	Energia de recuo
γ	Fóton gama; fase γ conhecida como austenita
γ'	Fase Fe_4N
Ir	Irídio
h	Constante de Planck; unidade de tempo hora
\hbar	Constante de Planck dividido por 2π
f	Fração de átomos que não sofrem recuo
θ_D	Temperatura de Debye
k_B	Constante de Boltzmann
ω_D	Frequência de Debye
σ_0	Secção de choque
Γ	Largura de linha a meia altura

τ	Tempo de meia vida; período da velocidade do transdutor
α	Fator de conversão interna; fase α conhecida como ferrita
I	Estado de spin
eV	Unidade de medida de energia, elétron-volt
mm/s	Unidade de velocidade, milímetros por segundo, que tem sua correspondência com a energia, em quadrupolo, em deslocamento isomérico e em campo magnético hiperfino
CEMS	Espectroscopia Mössbauer de elétron de conversão
CXMS	Espectroscopia Mössbauer de raios-x de conversão
T γ MS	Espectroscopia Mössbauer de transmissão de raios- γ
μ	Unidade de medida magnética magnéton de Bohr atômico
barns	Unidade de medida de quadrupolo elétrico
NMR	Ressonância magnética nuclear
NQR	Ressonância quadrupolar nuclear
NOS	Orientação de spin nuclear
PAC	Correlação angular perturbada
μ SR	Ressonância do spin do muon
IHE	Interação hiperfina elétrica
ρ	Densidade de carga
φ, V	Potencial elétrico
Q	Tensor de quadrupolo elétrico

Ψ	Função de densidade de probabilidade
δ , ISO	Deslocamento isomérico
ε	Fase ε composta de Fe_{2-3}N
ΔE_q , QUA, ε	Deslocamento/desdobramento de quadrupolo elétrico
z	Número atômico
e	Carga do elétron
r	Raio atômico
$S^{\prime}(z)$	Fator relativístico dos elementos pesados
Fe_2O_3	Fórmula química da hematita
η	Parâmetro de assimetria
m	Número quântico de spin no eixo Z
EFG	Gradiente do campo elétrico
Lat.	Rede cristalina
Val.	Valência
\mathcal{H}	Hamiltoniano
g	Fator giromagnético
B_{hf} , BHF	Campo hiperfino magnético
DTB, DTQ, DTI	Tamanho do passo de um determinado parâmetro hiperfino: campo magnético, desdobramento quadrupolar, ou deslocamento isomérico respectivamente.
K, °C	Unidade de medida de temperatura Kelvin, Celsius
F	Flúor

X	Estado quântico do fóton para se calcular os coeficientes de Clebsch-Gordan
Cr	Cromo
Ni	Níquel
C	Carbono
Mn	Manganês
Si	Silício
P	Fósforo
S	Enxofre
Mo	Molibdênio
ζ	Fase composta de Fe ₂ N
γ_N	fase austenita supersaturada
O	Oxigênio
Ca	Cálcio
Na	Sódio
K	Potássio
Ti	Titânio
Mg	Magnésio
DRX	Difração de raio-x
DR	Redução direta (pelotas de minério)
Kr	Criptônio
C	Unidade de medida de atividade radioativa Curie
PHA	Analisador de altura de pulso

SCA	Analisador de canal único
MCA	Analisador multicanal
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
χ^2	Chi-quadrado coeficiente estatístico de ajuste
Sn	Estanho
Au	Ouro
T, kOe	Unidade de medida de campo magnético Tesla, kiloersted
P(Bhf)	Probabilidade do campo hiperfino magnético
α''	Fase Fe ₁₆ N ₂
W	Sigla que representa o trabalho de dissertação do Willian Takemitsu Shigeyosi
M	Sigla que representa o trabalho de dissertação do Marcelo Campos
SG	Amostras de argila de Santa Gertrudes
VRD	Amostras de minério da Vale do Rio Doce

1. INTRODUÇÃO

A espectroscopia Mössbauer é o estudo dos espectros das energias emitidas entre as transições dos estados nucleares. É uma técnica experimental muito boa em termos de resolução de energia que é da ordem de 10^{-8} eV. Além do que, a sua aplicabilidade se estende aos mais diversos campos da Ciência, por exemplo: em Física Nuclear, Física do Estado Sólido, em Ciência dos Materiais, Radiação Síncrotron [1], [2] entre outros.

O efeito Mössbauer é a absorção ressonante para energias relacionadas às transições entre estados nucleares quando a energia de recuo pode ser desprezada. Quem o descobriu foi Rudolf L. Mössbauer [3].

Neste trabalho, apresentaremos os aspectos fundamentais do efeito Mössbauer como: interações hiperfinas; espectroscopia Mössbauer com o isótopo ^{57}Fe e as características físicas observadas através dos parâmetros hiperfinos obtidos; o método de aquisição multicanal escalonado (MCS)[4]; programas de análises espectrais, métodos de ajustes de curvas e o tratamento de superfície por nitretação a plasma. Dissertaremos também sobre algumas outras aplicações da espectroscopia Mössbauer para mostrar a abrangência da técnica avaliando os pontos importantes, para que seja possível otimizar a metodologia aplicada em cada um dos nossos sistemas.

A razão de escolher o primeiro tema relacionado ao estudo das amostras de aço 316L é fornecer uma continuidade ao trabalho de M. Campos [5] e, além disso, propor uma modificação no sistema de aquisição de canais com a finalidade de melhorar a resolução do sistema, visto que este procedimento nunca foi realizado antes pelo nosso grupo. Para a escolha do segundo tema que muda a resolução espectral nos inspiramos em alguns trabalhos [6–8] para realizar este procedimento. Essa mudança no número de canais dobra automaticamente o tempo de medida, observando este fato nós escolhemos algumas amostras com uma alta eficiência de contagem: as amostras 1 e 4 do trabalho G. Rodrigues [9] e um pó produzido de “pelotas de minério” da Vale do Rio Doce.

2. OBJETIVOS E MOTIVAÇÃO

Seguem abaixo os nossos principais objetivos:

1- Análise espectral pelos programas de ajustes: Normos, Winfitting 2000 e WinNormos For Igor. Com isso determinar o programa mais adequado para as análises propostas neste trabalho.

2- Modificar o sistema de aquisição de dados, para que aceite medidas com 512/1024/2048/4096 canais [6–8] e verificar se os programas de análise são adequados a essas novas resoluções escolhidas.

3- Avaliar as características combinadas de ajustes dos sítios e das distribuições na espectroscopia Mössbauer.

4- Re-analisar numericamente os sítios hiperfinos para a amostra de aço AISI 316L nitretado (trabalho anterior do Grupo), propondo uma nova estratégia de ajuste para quantificar essas fases - o ajuste de múltiplos picos gaussianos escolhidos.

A motivação de se escolher a aquisição com variação no número de canais pode ser comparada ao do uso de uma régua, um paquímetro, ou micrômetro. Escolhemos um instrumento de acordo com a nossa necessidade de resolução [6–8], [10], [11]. Para o nosso caso quanto seria essa resolução? Em quais casos seriam recomendados melhorar a precisão? Os programas de ajustes suportam essa resolução? É o que trataremos nesta dissertação.

Já o segundo caso que é a re-análise numérica dos dados de espectroscopia obtida para amostras de aço, deve-se ao fato de que os ajustes anteriores estarem com larguras de linhas exageradas, isto é, os resultados das análises não são precisos.

Outro fato a considerar é que em torno de 80% dos trabalhos encontrados não se faz o ajuste adequado da distribuição dos três parâmetros hiperfinos – deslocamento isomérico, momento de quadrupolo e campo magnético [12–16]. Mais comumente nos artigos [17–23] que encontramos e que utilizam a análise por distribuição, não está explicado como os parâmetros hiperfinos são distribuídos, ou quando está descrito não se faz a quantificação dos parâmetros distribuídos. Na verdade, encontramos apenas o dado final, como se fosse algo preciso, mas que sabemos que não é já que a distribuição é probabilística. Então surge a pergunta: como quantificar a decomposição espectral? Como esse parâmetro se distribui? Quais parâmetros devem estar amarrados entre si? Essas questões serão analisadas neste trabalho.

3. ASPECTOS TEÓRICOS

3.1. ABSORÇÃO RESSONANTE E O EFEITO DOPPLER

A espectroscopia Mössbauer [3] consiste basicamente na emissão de fótons (raios γ) por um núcleo excitado ao decair para o estado fundamental (da fonte) e que é absorvido por outro núcleo (da amostra), idêntico ao primeiro, mas em seu estado fundamental. Após esta absorção este núcleo é excitado para o mesmo estado excitado inicial da fonte, como exemplifica a [14] Figura 1.

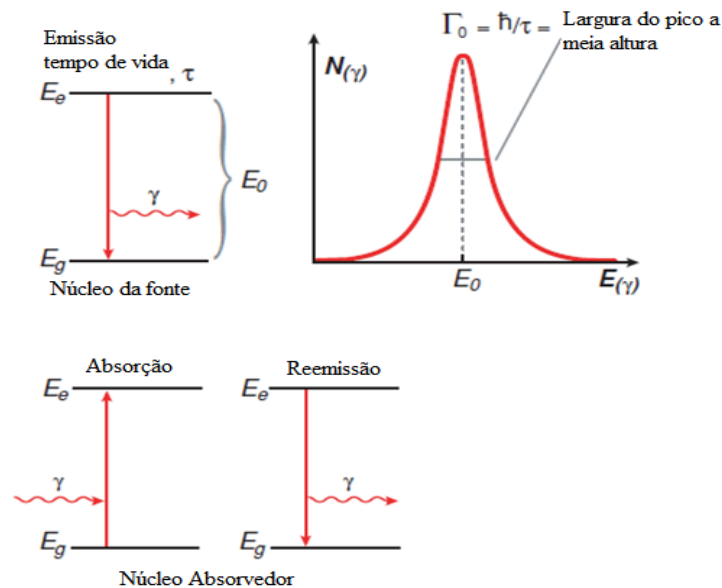


Figura 1 - Esquema da absorção ressonante e o esquema da largura de meia altura[14].

Para a análise usaremos o princípio da conservação de energia e do momento. Devido a esses princípios, ao emitir o fóton de raio γ , o núcleo da fonte sofrerá um recuo. E a energia cinética de recuo (E_R) será:

$$E_R = \frac{p^2}{2M} = \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad (1)$$

Onde,

E_0 - energia de transição nuclear da fonte; M - massa do núcleo; c - velocidade da luz; p - momento do fóton. Em um material sólido temos também a energia associada à vibração da rede (fônons), e isto levará a uma diferença de energia devido ao efeito Doppler em primeira ordem de:

$$E_D = \frac{\vec{p}_a \cdot \vec{p}_\gamma}{2M} = \frac{V}{c} E_\gamma \cos \alpha \quad (2)$$

Onde,

P_a – é o momento do átomo e V a sua velocidade no movimento da vibração. Assim podemos considerar a energia do raio γ emitido:

$$E_\gamma = E_0 - E_R + E_D \quad (3)$$

Temos que considerar que o núcleo do meio absorvedor também sofrerá um recuo com energia E_R . Desta forma, o raio γ somente irá excitar este núcleo se tiver energia igual a $2E_R$ [3] que pode ser acompanhado na Figura 2. Em amostras macroscópicas de átomos excitados a um mesmo nível, a energia deste nível dos átomos não são todas E_0 e sim uma distribuição em torno deste valor, devido ao princípio de incerteza de Heisenberg. Portanto temos que as energias dos fótons de raio γ emitidos possuem uma largura de linha à meia altura (Γ) em torno de $E_0 \pm E_R$.

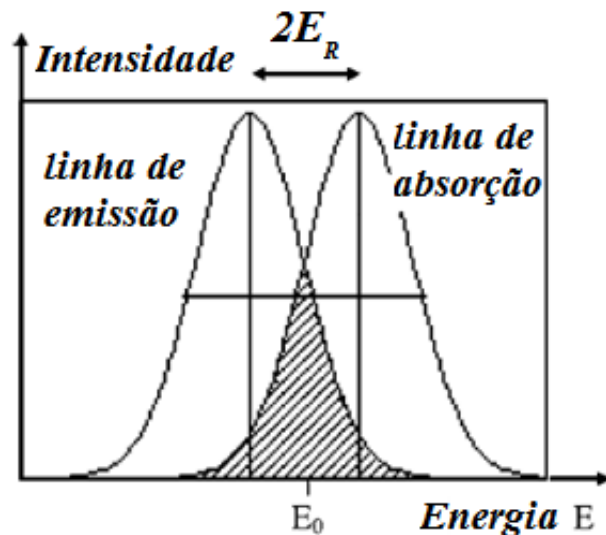


Figura 2 – Esquema da linha de emissão e da absorção ressonante. Esse experimento foi realizado pelo próprio Mössbauer. Resfriando a sua amostra a fim de diminuir a vibração dos átomos e produzir a ressonância em uma amostra de ^{129}Ir [3].

O fenômeno físico conhecido como efeito Mössbauer é a absorção ressonante para energias relacionadas a transições entre estados nucleares quando o termo E_R na (Eq.3) pode ser desprezado.

Num sólido, E_R pode ser desprezado para uma fração das emissões comparativamente ao núcleo livre, já que o núcleo não tem liberdade suficiente para recuar, isso pode ser observado na Figura 3 e na Figura 4. Para esta fração, é como se a massa no denominador na

(Eq.2) fosse à massa de todo o sólido [15], [16] (a energia de ligação típica num sólido está entre 1 e 10 eV e a E_R é da ordem de 0,1 eV, desta forma o núcleo tende a não sofrer recuo).

I. Recuo do núcleo livre

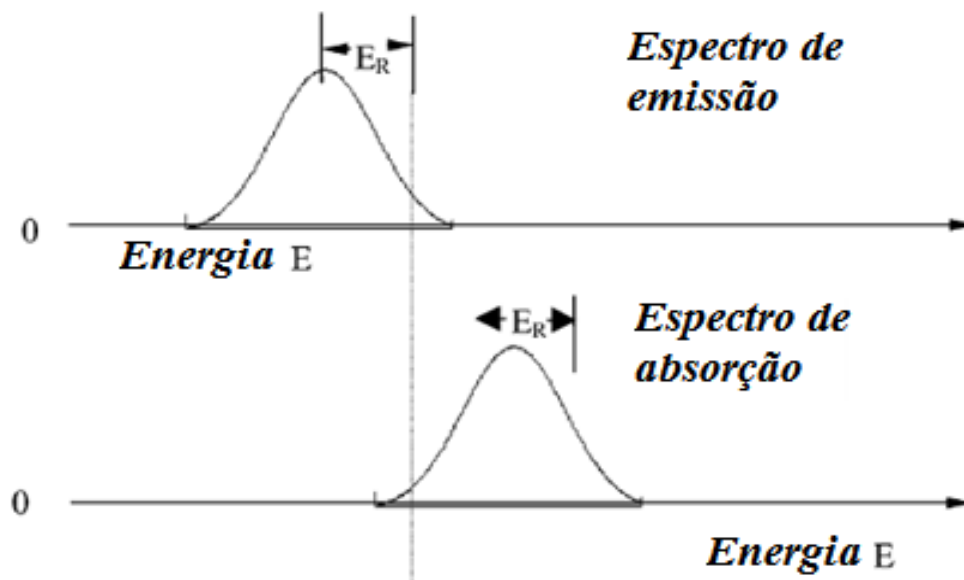


Figura 3 – Esquema do recuo livre do núcleo[3].

II. Núcleo ligado em um cristal

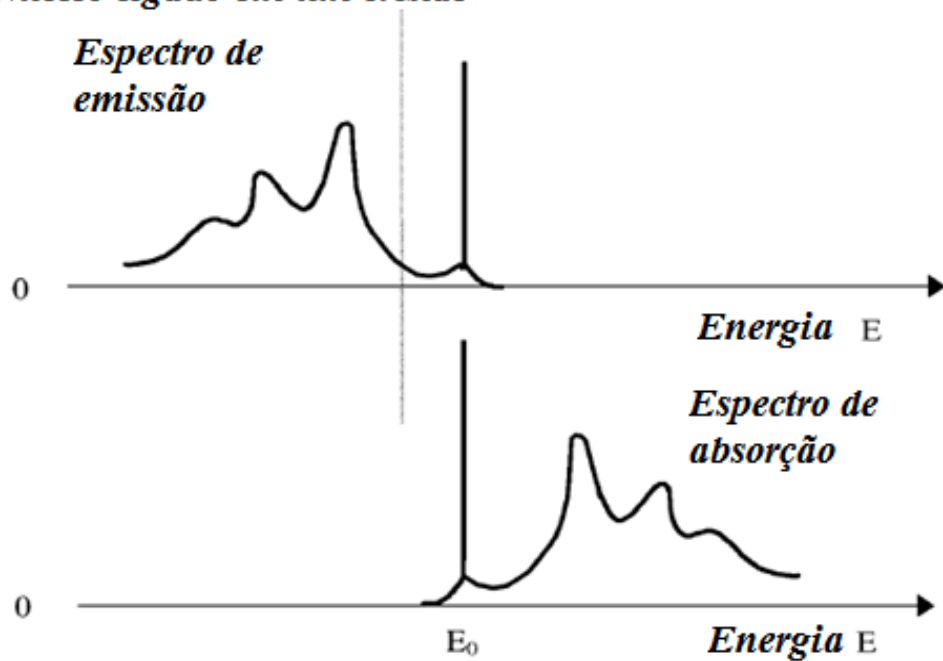


Figura 4 – Esquema quando este recuo ocorre no cristal[3].

Para encontrar as energias de transições das interações hiperfinas é necessário modular a energia do fóton γ , para isso considere uma aproximação de primeira ordem para o efeito Doppler que aparece como uma contribuição da ordem de v_x/c . Na prática, essa velocidade de modulação é adquirida acoplando-se a fonte a um transdutor (mais conhecido como “Drive”) com oscilação longitudinal:

$$\Delta E = \frac{v_x}{c} E_\gamma \quad (4)$$

Se x é a posição do núcleo em relação à sua posição de equilíbrio, a fração dos núcleos que não recuam é:

$$f = \exp \left\{ \frac{-(x^2) E_\gamma^2}{(\hbar c)^2} \right\} \quad (5.1)$$

Utilizando a teoria de Debye [13], [15] é possível reescrever esta equação em termos das vibrações dos fônons da rede e da temperatura do sólido:

$$f = \exp \left\{ \frac{-E_R}{2k_B\theta_D} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \right] \int_0^{\theta_D/T} \frac{x}{(e^x - 1)} dx \right\} \cong 0,79 \quad (5.2)$$

$$\text{Onde, } x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \text{ e } \theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = 400K$$

A principal razão de se realizar um estudo das frações dos átomos que não sofrerão recuo com radiação gama é para se calcular a seção de choque efetiva do material. É conveniente em Física Nuclear expressar a probabilidade de um evento de absorção em termos da seção de choque. A seção de choque da radiação gama está descrita na Eq. 6.

$$\sigma_0 = 2\pi\lambda^2\omega \left(\frac{1}{1+\alpha} \right) = \frac{\lambda^2 (2I_e+1)}{8\pi (2I_0+1)} \left[\frac{\Gamma_r^2}{\Gamma_r^2 + (E-E_0)^2} \right] \quad (6)$$

Em que, λ é o comprimento de onda da radiação, $\alpha = 9,7 \pm 0,2$ é o fator de conversão interna que dependerá da $\Gamma_r = 4,6697 \cdot 10^{-9}$ eV que é a largura de linha do nível de energia a meia altura e ω é o fator estatístico de spin $(2I_e + 1) / (2I_0 + 1)$. Os termos I_e e I_0 referem-se ao estado excitado e fundamental de spins respectivamente, E e E_0 referem-se às energias do estado excitado e fundamental respectivamente. A seção de choque efetiva para a absorção sem recuo será $f\sigma_0$, onde f , é a fração dos núcleos que não sofrerão recuo [15], [24]. É de se observar que a Eq. 6 tem um perfil lorentziano para a curva de espalhamento de acordo com as ressonâncias das energias. Entretanto as medidas finais da espectroscopia Mössbauer e outras espectroscopias não apresentam esse perfil puramente lorentziano, mas sim um misto de gaussiano com lorentziano conhecido como distribuição Voigt e a justificativa para este procedimento é devido as condições experimentais do sistema que será mais bem explicado no tópico de “medidas e ajustes” desse trabalho.

Para realizar a espectroscopia Mössbauer precisamos percorrer todas as energias possíveis das transições hiperfinas como já foi dito e para modularmos experimentalmente a energia do raio- γ utilizamos um transdutor que gera uma movimentação oscilatória na fonte de ^{57}Co . Essa radiação gama da fonte oscila longitudinalmente e sai com uma modulação de energia que depende da velocidade do transdutor. Então, essa radiação modulada interage com a amostra e logo em seguida a interação é registrada no detector, veja na Figura 5.

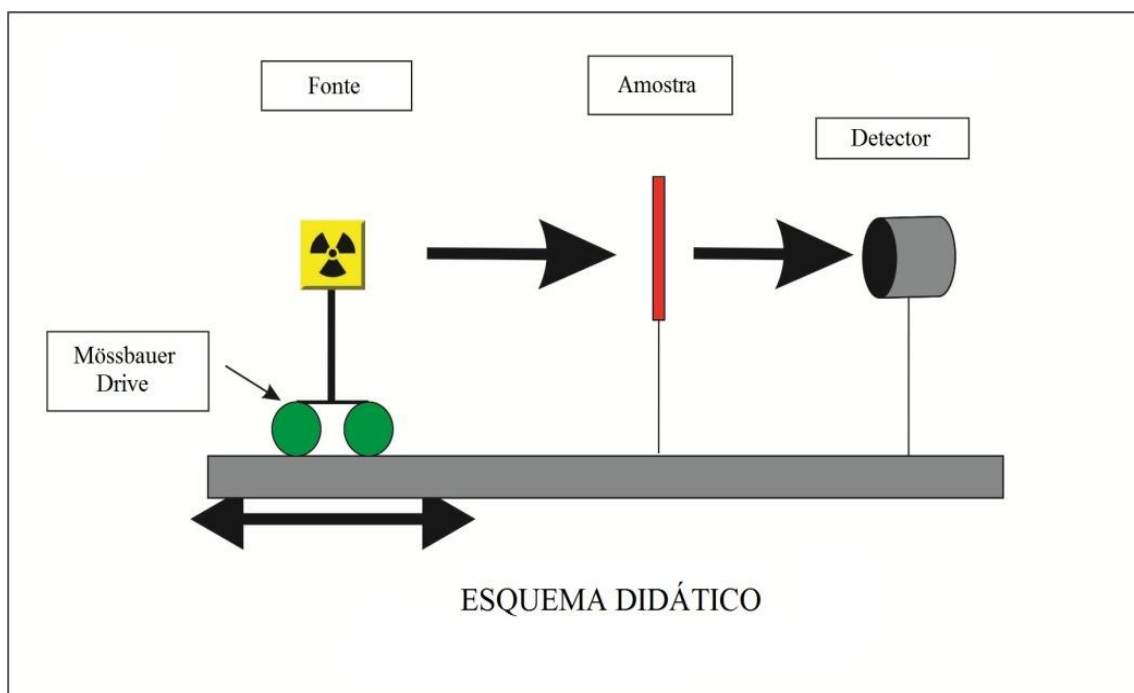


Figura 5 – Esquema didático de um sistema de Espectroscopia Mössbauer mais o conjunto amostra detector.

De acordo com a velocidade do transdutor a radiação gama terá uma determinada energia (espectro marrom na Figura 6) e quando essa energia entrar em ressonância com a energia de transição hiperfina da nossa amostra (espectro vermelho na Figura 6), nós teremos uma contagem de eventos mais elevada (espectro azul na Figura 6).

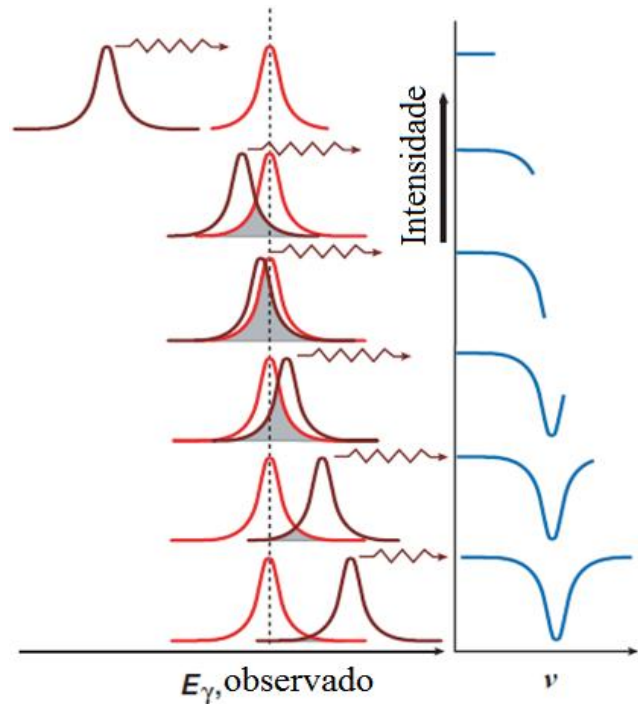


Figura 6 – Esquema da formação de um espectro Mössbauer, em que a fonte é movida através de um transdutor para encontrar as ressonâncias das transições hiperfinas (espectro marrom) variando pequenas energias em torno do centro do espectro de absorção (espectro vermelho) o nível de transmissão (poderia ser emissão se fosse invertido) é dado para cada valor de velocidade v (azul)[14].

3.2. ISÓTOPO ^{57}Fe E AS INTERAÇÕES HIPERFINAS

Uma das fontes radioativas [3], [12], [25], [26] mais utilizadas para a Espectroscopia Mössbauer é o ^{57}Co que decai por captura eletrônica para o estado excitado do ^{57}Fe de paridade e spin $5/2$ respectivamente (Figura 7). Estes núcleos de ^{57}Fe se desexcitam por dois caminhos para o estado fundamenta: Um deles é do estado excitado de spin $5/2$ para o estado $3/2$ (emitindo um fóton γ com 122 keV) e decaindo logo em seguida para o estado fundamental $1/2$ (emitindo outro fóton γ com 14,4 keV), a outra possibilidade de decaimento é diretamente de $5/2$ para $1/2$ (emitindo um fóton γ com 136,3 keV), em todos os casos os decaimentos são por emissão de raios γ .

Em uma fonte Mössbauer, a energia dos raios γ deve estar entre 10 e 100 keV, pois abaixo de 10 keV os raios γ são absorvidos pela matéria e acima de 100 keV a fração sem recuo é pequena (os raios gamas irão passar sem interagir com o meio). Apenas a transição de

menor energia da cascata de decaimento radioativo (14,4 keV) do ^{57}Fe é a usada nesta espectroscopia (Figura 7), cujo valor está dentro da escala de 10 a 100 keV. Vale lembrar que toda amostra contendo ferro, tem naturalmente 2,2% do ^{57}Fe na sua composição.

A desexcitação do ^{57}Fe de 3/2 para o estado fundamental 1/2 ocorrerá de dois modos que estão ilustrados na Figura 7: O primeiro modo é via uma emissão do raio- γ idêntico ao absorvido (8,2% de probabilidade) e o segundo é pela emissão de um elétron pelo processo de conversão interna (91,8% de probabilidade)[14].

O processo de conversão interna ocorre devido à proximidade entre o núcleo e os elétrons mais internos e nessa região, há uma probabilidade de que a energia de excitação do núcleo seja absorvida para que aconteça a emissão desse elétron próximo; esse processo é denominado como conversão interna. Devido à vacância deste elétron na camada, no processo de conversão interna, outro elétron de uma camada adjacente deve ocupá-la, mas por ter energia maior, há a emissão de raios-x característicos da transição da camada eletrônica. Assim, as probabilidades de desexcitação do ^{57}Fe são em [14]: elétrons de conversão, dos quais são provenientes de raios-x de 5,6keV, os elétrons Auger e outros elétrons que estão relacionados com os raios-x de 6,3keV. Com isso, existem três possibilidades para a obtenção de um espectro Mössbauer: raios γ , raios-x e elétrons.

Decaimento nuclear da fonte de ⁵⁷Co e a desexcitação do meio absorvedor com ⁵⁷Fe e a relação do decaimento do isótopo com a Espectroscopia Mössbauer

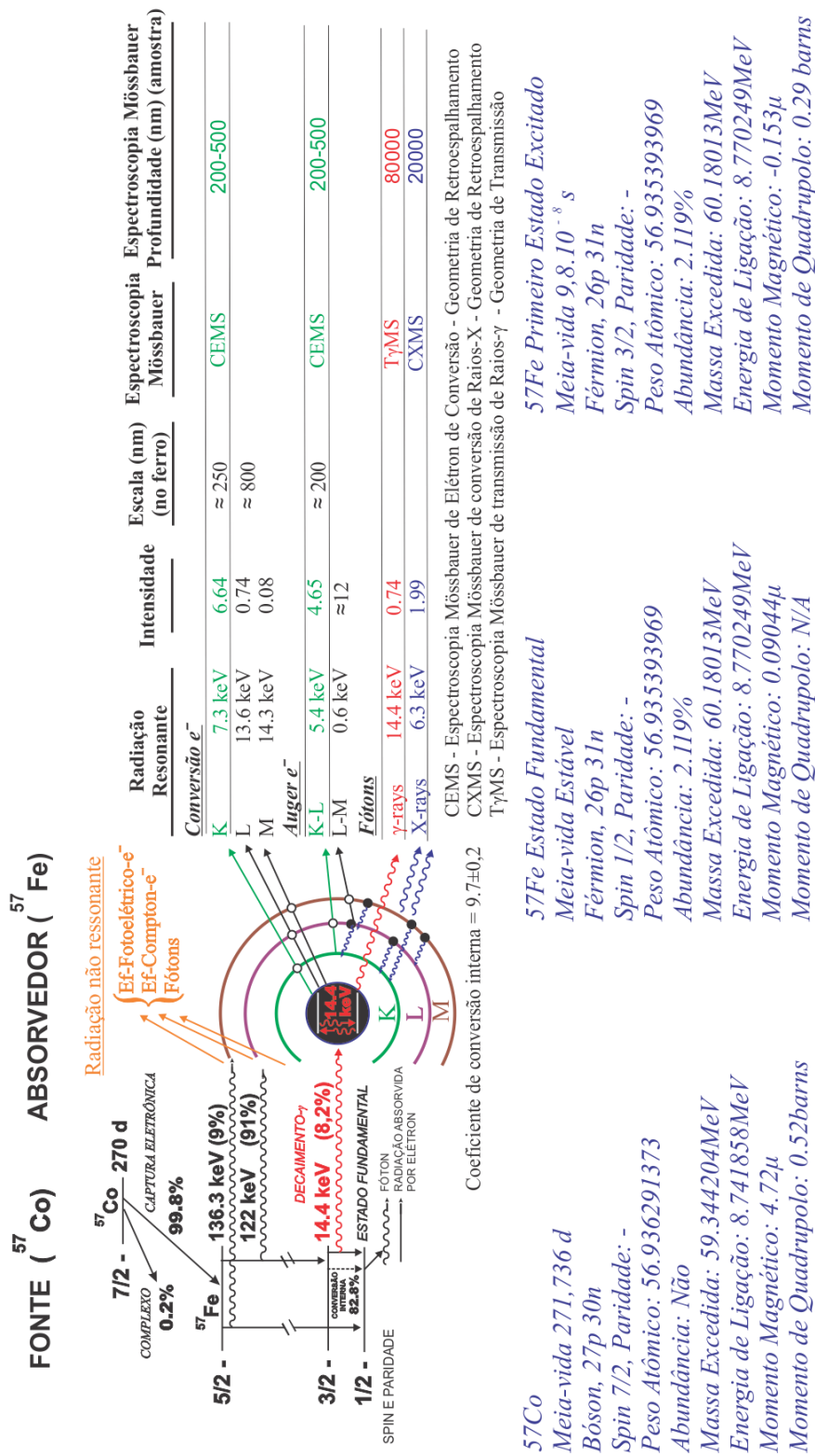


Figura 7 - Esquema do decaimento do ⁵⁷Co para o ⁵⁷Fe e as respectivas possibilidades de interações dos fótons com os elétrons.

Um ponto importante é que estudamos especialmente a transição de energia do estado excitado 3/2 para o estado fundamental 1/2 do Fe⁵⁷. Esse estado excitado apresenta

propriedades hiperfinas importantes: seu estado de meia vida é muito curto $9,8 \cdot 10^{-8}$ s, ele apresenta um momento magnético de $-0,153\mu$ e um momento de quadrupolo de $0,29$ barns (veja mais dados na Figura 7). Essas duas últimas propriedades tornam possível o estudo de características elétricas e magnéticas das amostras que contenham Fe^{57} em sua composição através da espectroscopia Mössbauer, pois se esses momentos fossem nulos seria impossível realizar um estudo desse tipo, já que não haveria se quer interações hiperfinas.

Os valores das energias das interações hiperfinas envolvidas no Fe^{57} são da ordem de 10^{-7} a 10^{-8} eV e a sua seção de choque efetiva em temperatura ambiente é $f_a\sigma_0 = (1,91 \pm 0,14) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$, onde, f_a é a fração de átomos que não sofrerão recuo e absorverão a radiação gama e σ_0 é a seção do choque do Fe^{57} [24].

Para qualquer núcleo em um gás, as interações entre o núcleo e os campos eletromagnéticos produzidos pelos elétrons à sua volta são denominadas de interações hiperfinas. Em um sólido, nós precisamos incluir o campo eletromagnético produzido pela vizinhança atômica ou iônica.

Esse tipo de interação foi primeiramente observado em um espectro atômico em que pequenos desdobramentos das linhas espectrais foram produzidos por um acoplamento nuclear entre o spin nuclear [27–29] e momento angular total do elétron de valência [15], [30], [31]. Muitos anos depois desta observação inicial, um meio encontrado para estudar a interação hiperfina foi através da espectroscopia óptica do átomo livre, o qual teve uma importância histórica em determinar: o spin nuclear do estado, bem como os momentos de dipolos nucleares e momentos de quadrupolos nucleares.

Com o advento da ressonância magnética nuclear (NMR) [27] na matéria condensada, marcou-se o início definitivo do estudo das interações hiperfinas. A NMR é um método de observação da ressonância espectral o qual é muito diferente de um espectro óptico.

Logo após a descoberta do NMR, muitas outras técnicas nucleares para os estudos de interações hiperfinas foram descobertas ou desenvolvidas: ressonância quadrupolar nuclear (NQR) [28], orientação de spin nuclear (NOS) [32], correlação angular perturbada (PAC) [29] e ressonância do spin do muon (μSR) [33]. Gradualmente, foram surgindo novos campos de pesquisa, que envolviam as interações hiperfinas, ligando vários ramos da física dentre eles a Física Nuclear, Física do Estado Sólido entre outros. Mas o desenvolvimento rápido do estudo foi após a descoberta do efeito Mössbauer, porque a resolução da energia do Mössbauer é muito melhor do que muitos outros métodos e melhor que a NMR por uma ordem de magnitude.

A espectroscopia Mössbauer utiliza o efeito Mössbauer (absorção ressonante sem recuo) para observar as interações hiperfinas nas redondezas do núcleo.

Temos três tipos de interações hiperfinas: A interação elétrica monopolar, que causa o deslocamento isomérico δ , ocasionando um deslocamento da totalidade do espectro de ressonância; a interação elétrica quadrupolar e a interação magnética dipolar, que causam desdobramentos nas linhas espectrais.

3.3. INTERAÇÃO HIPERFINA ELÉTRICA (IHE)

A IHE [13], [15] é dependente apenas da interação produzida pela distribuição de elementos nucleares e os campos de natureza elétrica extranuclear. A energia elétrica do sistema é dada por:

$$E = \int \rho(\vec{r})\phi(\vec{r})d\vec{r} \quad (7.1)$$

Onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade de carga nuclear e $\phi(\vec{r})$ o potencial eletrostático.

Expandimos $\phi(\vec{r})$ em série de Taylor de maneira que cada termo da expansão represente certa configuração de cargas, e que quando sobrepostos geram o mesmo efeito de $\phi(\vec{r})$.

$$\phi(\vec{r}) = \phi_o + \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial\phi(\vec{r})}{\partial x_{\alpha}} x_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^3 \frac{\partial^2\phi(\vec{r})}{\partial x_{\alpha}\partial x_{\beta}} x_{\alpha}x_{\beta} + \dots \quad (7.2)$$

x_{α}, x_{β} São coordenadas cartesianas.

Substituindo na equação (7.1) de energia temos:

$$E = \int \rho(\vec{r}) \phi_o d\vec{r} + \int \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\rho(\vec{r})\partial\phi(\vec{r})}{\partial x_{\alpha}} x_{\alpha} d\vec{r} + \int \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^3 \frac{\rho(\vec{r})\partial^2\phi(\vec{r})}{\partial x_{\alpha}\partial x_{\beta}} x_{\alpha}x_{\beta} d\vec{r} + \dots \quad (8)$$

Nesta expansão, o primeiro termo é a energia de interação com o potencial se o núcleo fosse tratado como uma carga pontual. O segundo termo é igual a zero, porque o núcleo não apresenta momento de dipolo elétrico. E o terceiro termo (denotado por E_3) não será igual a zero, e o significado físico pode ser compreendido mais facilmente se nós reescrevermos em termos de uma soma de duas contribuições.

$$E_3 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \Phi(\vec{r})_{\alpha\alpha} \int \frac{1}{3} \rho(\vec{r}) r^2 d\vec{r} + \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta=1}^3 \phi(\vec{r})_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \quad (8.2)$$

Onde,

$$Q_{\alpha\beta} = \int (3x_{\alpha}x_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}r^2)\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (9)$$

Que é conhecido como o tensor do momento quadrupolar, já o tensor do gradiente do campo elétrico (EFG), provindo do núcleo, é igual a:

$$\Phi(\vec{r})_{\alpha\beta} = \left(\frac{\delta^2 \phi}{\delta x_\alpha \delta x_\beta} \right)_{r=0} \quad (10)$$

Na equação (Eq.8.2) a primeira contribuição é devida à energia de interação monopolar, como efeito do volume finito do núcleo. O segundo termo da contribuição é devido à energia de interação quadrupolar por causa da existência de um momento de quadrupolo em alguns estados nucleares.

Agora, nós podemos discutir as características espectrais específicas de cada caso dessas interações hiperfinas elétricas.

3.4. O DESLOCAMENTO ISOMÉRICO (δ)

Para simplificar os cálculos vamos escolher uma nova coordenada x, y, z para o tensor EFG. Nesse sistema de eixos o tensor $\Phi(\vec{r})_{\alpha\beta} = V_{ij}$ é diagonal e pode ser encontrado pela equação de Poisson.

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = -4\pi\rho_e(0) \quad (11)$$

Onde, $\rho_e(0) = -e|\psi(0)|^2$ é a densidade de carga do elétron-s na origem [30], [34].

Se nós usarmos δE para representar o primeiro termo da Eq. 9 e manipularmos a Eq. 11 de Poisson nós teremos:

$$\delta E = \frac{2\pi}{3} z e^2 |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \quad (12)$$

$$\text{Em que } \langle r^2 \rangle = \frac{\int r^2 \rho_n(\vec{r}) d\vec{r}}{\int \rho_n(\vec{r}) d\vec{r}} = \frac{\int r^2 \rho_n(\vec{r}) d\vec{r}}{ze} \quad (13)$$

Que é a média quadrática do raio da distribuição de carga nuclear.

Pela equação (Eq.12), nós vemos que, por causa do volume finito do núcleo, o nível de energia poderá ser mudado por uma quantidade δE como se fosse uma carga pontual nuclear. Isso acontece independentemente do núcleo estar no estado fundamental ou no estado excitado. Entretanto, o raio nuclear em um estado excitado pode ser diferente do raio do estado fundamental, o que corresponde a mudanças de energias δE^g para o estado fundamental e δE^e para o estado excitado, as quais possuem valores diferentes. Todavia, numa fonte de radiação e em um absorvedor, o mesmo isótopo Mössbauer pode apresentar-se em diferentes meios químicos, resultando em $|\psi_s(0)|^2 \neq |\psi_a(0)|^2$ (o índice “s” indica “fonte” e o índice “a” indica o “absorvedor”). Então, no caso geral temos, $\delta E_s^g \neq \delta E_a^g$ e $\delta E_s^e \neq \delta E_a^e$, como será apresentado na Figura 8.a. A energia do raio gama emitido pela fonte será:

$$E_s = E_0 + \delta E_s^e - \delta E_s^g \quad (14)$$

E a absorção ressonante hiperfina pode ocorrer no absorvedor somente se a energia do raio gama for:

$$E_a = E_0 + \delta E_a^e - \delta E_a^g \quad (15)$$

Na Figura 8.b o espectro Mössbauer apresenta um deslocamento δ na linha com referência à velocidade zero. No exemplo, a ressonância ocorre com $v \neq 0$. Em espectroscopia Mössbauer esse δ é conhecido como deslocamento isomérico, que pode ser calculado tomando-se a diferença entre as equações da energia (Eq.14 e Eq.15) do raio gama absorvido pela do emitido.

$$\delta = E_a - E_s = \frac{2\pi}{3} z S^{\prime}(z) e^2 (|\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2) (\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g) \quad (16)$$

$$\delta = \frac{2\pi}{3} z S^{\prime}(z) e \Delta \rho(0) \Delta \langle r^2 \rangle \quad (17)$$

$$\text{Onde, } \Delta \rho(0) = e (|\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2) \quad (18)$$

$$\text{E o } \Delta \langle r^2 \rangle = (\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g) \quad (19)$$

O $S^{\prime}(z)$ é chamado de fator relativístico [35], [36], [37] e é introduzido devido aos efeitos relativísticos nos elementos pesados. Esse fator pode ter diferentes valores para diferentes núcleos, por exemplo, $S^{\prime}(z) = 1.32$ para o ^{57}Fe e $S^{\prime}(z) = 19.4$ para ^{237}Np .

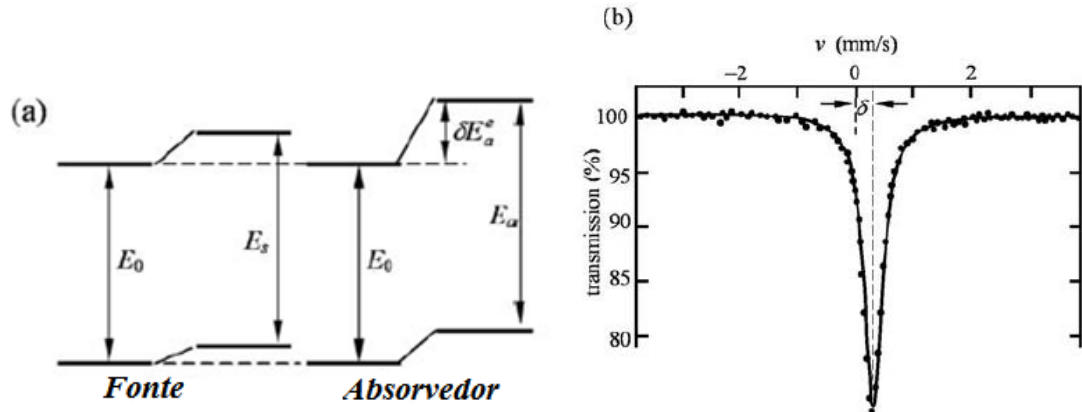


Figura 8 - (a) deslocamento do nível hiperfino de energia nuclear devido à interação monopolar elétrica (b) espectroscopia Mössbauer na presença de um deslocamento elétrico[15].

O primeiro passo para se calcular o δ é considerar que o núcleo seja uma esfera uniformemente carregada quando queremos-lo no estado fundamental (com raio r_g) ou no estado excitado (com raio r_e). Desta forma, nós temos:

$$\rho_n^g = \frac{ze}{\frac{4}{3}\pi r_g^3} \quad e \quad \rho_n^e = \frac{ze}{\frac{4}{3}\pi r_e^3} \quad (20)$$

Usando a equação (da média quadrática do raio), nós podemos calcular ambos os raios quadráticos médios $\langle r^2 \rangle_e$ e $\langle r^2 \rangle_g$, e da equação (do deslocamento isomérico acima) vem:

$$\delta = \frac{4\pi}{5} z S(z) e R^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) \Delta \rho(0) = \alpha \Delta \rho(0) \quad (21)$$

$$\text{Onde, } \Delta R = r_e - r_g, \quad R = (r_e + r_g)/2 \quad (22)$$

Pode ser visto que o δ é diretamente proporcional ao $\Delta \rho(0)$ com um constante de proporcionalidade α (conhecida como constante de calibração). Qualquer uma das quantidades ($\langle r^2 \rangle$, $\Delta R/R$, ou α) é um parâmetro de caracterização nuclear. A equação (Eq.21) claramente nos mostra que o deslocamento isomérico é essencialmente uma medida da diferença entre a densidade de carga do elétron s no núcleo da fonte e no meio absorvedor, somado a diferença entre os tamanhos dos raios. Se a mesma fonte for usada para uma série de absorvedores, então $\rho_s(0)$ será uma constante ($\rho_s(0) = c$) e o deslocamento isomérico será um função linear da densidade do elétron s em um sítio nuclear no absorvedor.

$$\delta = \alpha(\rho(0) - c) \quad (23)$$

O sinal de α pode ser positivo ou negativo e para o ^{57}Fe esse sinal será negativo. Um deslocamento isomérico positivo indica que a densidade do elétron no núcleo absorvedor é menor do que na fonte.

Ainda é interessante comentar que o δ é comumente muito pequeno. Como no exemplo da Figura 8.b, $\delta = 0.3 \text{ mm s}^{-1}$ que corresponde a um deslocamento de energia da ordem de $\sim 10^{-8} \text{ eV}$. Somente no efeito Mössbauer detectaremos em alguns minutos essa mudança de energia.

Desde a observação do deslocamento isomérico no Fe_2O_3 em 1960 [38] o deslocamento isomérico tem sido muito pesquisado em muitos ramos da química e da ciência dos materiais. Através do deslocamento isomérico é possível estudar a estrutura eletrônica nos sólidos e pode ser considerado um método experimental muito poderoso [37].

O deslocamento isomérico pode fornecer informações importantes para caracterizar as ligações químicas[39], como também o estado de oxidação [40], estado do spin [34], eletronegatividade de uma liga[39] e etc. Enfim, um grande número de informações pode ser retirado do deslocamento isomérico, mas isso não implica que todas elas sejam de imediata compreensão.

3.5. INTERAÇÃO DO QUADRUPOLO ELÉTRICO E O DESDOBRAMENTO QUADRUPOLO ELÉTRICO (ϵ)

No caso de uma simetria axial do núcleo, nós podemos escolher um eixo de simetria z' como referência para definir o momento de quadrupolo nuclear. Devido a nossa escolha das coordenadas só sobrarão às componentes diagonais do tensor Q_{11} , Q_{22} e Q_{33} . E também nós teremos que $Q_{11} = Q_{22}$, porque o eixo de simetria garante que $Q_{11} + Q_{22} + Q_{33} = 0$. Desta forma, somente uma componente Q será independente para descrever o momento de quadrupolo nuclear, portanto para este caso:

$$eQ = Q_{33} \quad (24)$$

Ou

$$Q = \frac{1}{e} \int (3z'^2 - r'^2) \rho_n(\vec{r}') d\tau' \quad (25)$$

Quando o spin nuclear $I = 0$ ou $1/2$, o núcleo apresentará uma simetria esférica, $Q = 0$. Somente quando $I > 1/2$ nós teremos uma interação quadrupolar elétrica. O formato do núcleo pode ser observado na Figura 9.

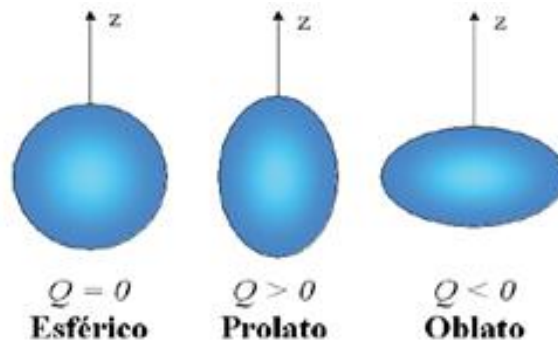


Figura 9 – Representando a deformação do núcleo devido ao desdobramento quadrupolar elétrico.

O estudo de uma interação quadrupolar em um sólido, com o sistema de eixos principal do tensor EFG, deve-se a escolha de que $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$. Desde que o EFG no núcleo possa surgir apenas dos elétrons ou de elétrons s e de cargas de ligas, ambos que tenham densidade eletrônica igual a zero no núcleo, neste caso a equação do tensor se torna uma equação de Laplace:

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (26)$$

Como resultado, apenas dois parâmetros independentes são necessários para descrever o EFG. Desses dois parâmetros, usualmente pegamos o V_{zz} e um parâmetro de assimetria η , definido por:

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz} \quad (27).$$

É evidente que $0 \leq \eta \leq 1$.

A Hamiltoniana para a interação de quadrupolo é

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} Q_{ij} \quad (28)$$

Esta pode ser expressa em termos dos seguintes operadores e parâmetros:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{1}{2}\eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right] \quad (29)$$

Onde, $\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y$ e $\hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y$ são os operadores de levantamento e abaixamento da Eq.29, respectivamente. Os autovalores correspondentes são:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (30)$$

Onde, $m = I, I-1, \dots, -|I|$.

O nível de energia de 14,4 keV do ^{57}Fe possui um spin nuclear de $m = 3/2$, e este nível de energia desdobra em dois subníveis ($m = \pm 3/2$ e $m = \pm 1/2$) devido à interação quadrupolar. Devido ao fato do número quântico m na equação do E_Q aparecer somente como um termo quadrático, cada subnível terá degenerescência dupla. Os autovalores das energias dos dois subníveis e os seus autovetores correspondentes serão:

$$E_0 + E_Q \left(\pm \frac{3}{2}\right) = E_0 + \frac{eQV_{zz}}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (31.1)$$

$$\begin{cases} \left| +\frac{3}{2} \right\rangle = \cos \zeta \left| +\frac{3}{2} \right\rangle + \sin \zeta \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| -\frac{3}{2} \right\rangle = \cos \zeta \left| -\frac{3}{2} \right\rangle + \sin \zeta \left| +\frac{1}{2} \right\rangle \end{cases} \quad (31.2)$$

$$E_0 + E_Q \left(\pm \frac{1}{2}\right) = E_0 - \frac{eQV_{zz}}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (32.1)$$

$$\begin{cases} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = \cos \zeta \left| -\frac{1}{2} \right\rangle - \sin \zeta \left| +\frac{3}{2} \right\rangle \\ \left| +\frac{1}{2} \right\rangle = \cos \zeta \left| +\frac{1}{2} \right\rangle - \sin \zeta \left| -\frac{3}{2} \right\rangle \end{cases} \quad (32.2)$$

Onde,

$$\begin{cases} \cos \zeta = [1 + \sqrt{3}(3 + \eta^2)^{1/2}]^{1/2} / \sqrt{2} \\ \sin \zeta = [1 - \sqrt{3}(3 + \eta^2)^{1/2}]^{1/2} / \sqrt{2} \end{cases} \quad (33)$$

O estado fundamental do ^{57}Fe tem $I = 1/2$, então $Q = 0$ e o nível de energia não desdobrar-se-á como será mostrado na Figura 10.a. Quando o ^{57}Fe está em um cristal sem simetria axial ($\eta \neq 0$), \mathcal{H}_Q e \hat{I}_z não comutarão, e cada um dos novos quatro autovetores serão uma combinação linear do autovetor da equação (Eq.31.2 e Eq.32.2). Entretanto, desde que $0 \leq \eta \leq 1$, o $\sin^2 \zeta$ será extremamente pequeno, e pode ser usado em primeira ordem de expansão. Por exemplo, se $\eta = 0.5$, $\sin^2 \zeta = 0.02$ enquanto $\cos^2 \zeta = 0.98$, e, portanto os quatro novos estados são essencialmente idênticos aos quatro estados puros de $|\pm \frac{3}{2}\rangle$ e $|\pm \frac{1}{2}\rangle$. A diferença de energia entre os dois subníveis (Eq.31.1 e Eq.32.1) é:

$$\varepsilon = \Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (34)$$

Onde, V_{zz} é em $V\text{cm}^{-2}$, Q é em cm^2 , portanto o $\varepsilon = \Delta E_Q$ será em eV.

Agora sabemos que o ^{57}Fe no estado excitado desdobra-se em dois subníveis e o espectro torna-se um dubleto como é mostrado na Figura 10.

A separação $\varepsilon = \Delta E_Q$ entre as duas linhas de ressonância é conhecida como desdobramento quadrupolar, que é outro importante parâmetro na espectroscopia Mössbauer.

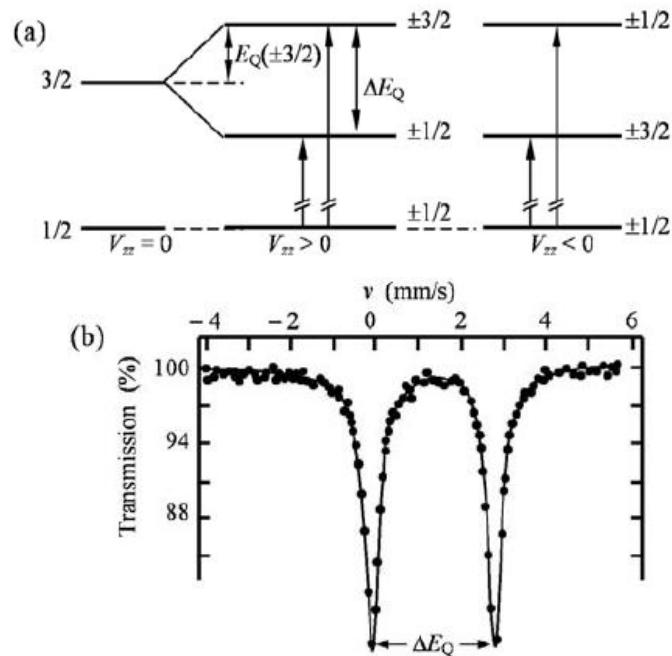


Figura 10 - (a) Interação quadrupolar desdobrando os níveis de energia do ^{57}Fe . (b) Um espectro Mössbauer de um desdobramento quadrupolar [15].

Uma interação quadrupolar é essencialmente uma interação elétrica, que pode ser compreendida considerando um seguimento simples de uma imagem física. Suponha que temos duas cargas pontuais que estão localizadas em a e $-a$, sobre o eixo- z como é mostrado na Figura 11 e nós queremos calcular o potencial $V(z_0)$ no ponto z_0 longe das cargas pontuais ($z_0 \gg a$). Da teoria eletromagnética teremos:

$$V(z_0) = \left(\frac{2e}{z_0} + \frac{2ea^2}{z_0^3} \right) \quad (35)$$

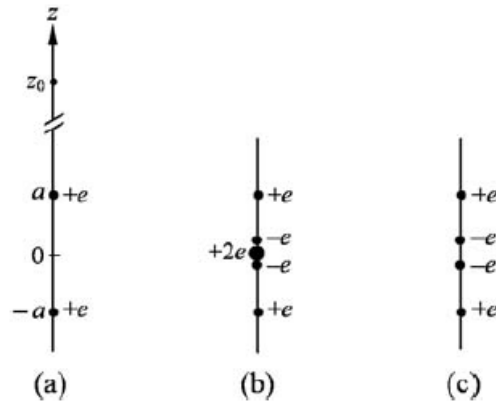


Figura 11 – (a) Duas cargas pontuais positivas. (b) A distribuição equivalente de carga. (c) Componente de quadrupolo [15].

Esta expressão é a soma do potencial devido à carga pontual $2e$ situada na origem e o potencial devido ao quadrupolo, como mostrado na Figura 11.b, que é equivalente a Figura 11.a. Quando a Eq. (35) é aplicada para calcular o momento do quadrupolo de cargas mostrados na Figura 11.c, o resultado será de: $Q = 4a^2$. Desde que o potencial devido ao quadrupolo seja:

$$\frac{1}{2} \frac{eQ}{z_0^3} \quad (36)$$

O segundo termo da Eq. (35) é fornecido pela contribuição do quadrupolo. Nós também vemos que no caso $Q = 4a^2 > 0$. Se as cargas estiverem arranjadas no eixo x (teremos a situação oblata), um cálculo similar mostraria que $Q = -2a^2 < 0$.

Outra maneira de entender as interações quadrupolares [15] é tratarmos o quadrupolo como dois dipolos Figura 11.c ao longo do eixo z . Um dipolo em um campo elétrico nada mais é que um experimento de torque que tende a orientar-se até alinhar-se ao campo elétrico externo. Entretanto, o torque resultante sobre o quadrupolo em um campo elétrico uniforme será igual a zero, resultado típico de sua tendência rotacional. Se o campo elétrico não é uniforme e tem uma inclinação (EFG) a situação será completamente diferente. Um dipolo

tenderá a se mover em uma direção aonde o campo elétrico é mais positivo e os outros tenderão a se mover na direção oposta.

Dessa maneira, o torque resultante será aplicado sobre o quadrupolo e ele irá girar para uma posição onde a energia do sistema será a mais baixa. Isso é um ponto de vista semi-clássico. Se o EFG varia no espaço de um ponto para o outro, também haverá uma força resultante sobre o quadrupolo, causando um movimento de translação, porém essa força é extremamente pequena e pode ser desprezada.

Vamos considerar o caso em que $V_{zz} > 0$, o que significa que há excesso de cargas negativas no plano xy em torno do núcleo. Além disso, para o estado excitado do ^{57}Fe , $Q > 0$. O quadrupolo nuclear pode, portanto se “mascarar” perto do plano xy para minimizar a energia de interação. Em consequência, os estados $m = \pm 1/2$, poderiam ter a menor energia do que a dos estados $m = \pm 3/2$. Isso pode ser facilmente verificado calculando os autovalores das equações (Eq.31.2 e Eq.32.2).

3.5.1. INTENSIDADE DAS LINHAS RELATIVAS DO DUBLETO

Baseado nos cálculos feitos por Karyagin [41], as intensidades relativas das linhas espectrais do dubleto de quadrupolo em um monocristal pode ser escrito como:

$$\begin{cases} I_{3/2} = \frac{c}{\sqrt{(1+(\eta^2/3))}} (4\sqrt{(1+(\eta^2/3))} + 3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \\ I_{1/2} = \frac{c}{\sqrt{(1+(\eta^2/3))}} (4\sqrt{(1+(\eta^2/3))} - 3 \cos^2 \theta + 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \end{cases} \quad (37)$$

Onde c é constante e (θ, ϕ) são os ângulos do raio- γ incidente no sistema de eixos do EFG.

No caso em que existe uma simetria axial no EFG, $\eta = 0$, então as equações das intensidades ficam:

$$\frac{I_{3/2}}{I_{1/2}} = \frac{1 + \cos^2 \theta}{\frac{5}{3} - \cos^2 \theta} \quad (38)$$

Para um material policristalino ou pó, o eixos do cristal são orientados ao acaso. A média espacial das duas intensidades da equação (35) fica:

$$\frac{\langle I_{3/2} \rangle}{\langle I_{1/2} \rangle} = \frac{\frac{1}{4\pi} \int I_{3/2} \sin \theta \, d\theta \, d\phi}{\frac{1}{4\pi} \int I_{1/2} \sin \theta \, d\theta \, d\phi} \quad (39)$$

Que em média as duas linhas do quadrupolo apresentam a mesma intensidade.

3.5.2. O GRADIENTE DO CAMPO ELÉTRICO (EFG)

As distribuições de cargas elétricas em torno do núcleo Mössbauer podem contribuir para o tensor EFG [13], [15] somente quando elas possuem simetria menor do que a cúbica. Em geral, temos dois tipos de fontes para EFG:

Primeiro, as cargas da vizinhança íons ou ligações em volta do átomo Mössbauer, conhecido como contribuições das ligações da rede $(V_{zz})_{Lat}$. Segundo, as cargas vão parcialmente enchendo os orbitais de valência do átomo Mössbauer, conhecido como a contribuição da valência eletrônica $(V_{zz})_{val}$.

É importante saber também que a temperatura influencia na componente V_{zz} do tensor EFG de acordo com uma relação de distribuição de Boltzmann. [42]

3.6. INTERAÇÃO MAGNÉTICA DIPOLAR

A interação entre o núcleo e os elétrons da vizinhança através do momento de dipolo magnético nuclear μ e o campo magnético B no núcleo, que são produzidos pelos elétrons ou íons que ficam em volta do mesmo, é chamada de interação hiperfina magnética [13], [15]. Essa interação levanta a degenerescência do nível de energia de um núcleo de spin I e se desdobra em $(2I+1)$ subníveis. Esse tipo de desdobramento nuclear no estado fundamental tem sido observado na ressonância nuclear magnética e paramagnética[43]. Na espectroscopia óptica, o efeito Zeeman [44] nos átomos foi observado muito tempo depois. Mas o efeito Zeeman, um efeito similar em princípio, era impossível de se observar antes da descoberta do efeito Mössbauer já que os desdobramentos nucleares são pequenos demais para se resolver.

3.6.1. O DESDOBRAMENTO MAGNÉTICO (B_{hf})

A Hamiltoniana da interação entre o momento de dipolo magnético nuclear μ e o campo B é:

$$\mathcal{H}_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g\mu_N \vec{I} \cdot \vec{B} \quad (40)$$

E corresponde ao subnível de energia:

$$E_M = -g\mu_N m B_{hf} \quad (41)$$

Onde o g é o fator giromagnético, $m = I, I - 1, \dots, -I$, e μ_N é o magnéton nuclear.

O primeiro estado excitado do ^{57}Fe com o spin $3/2$ desdobra em quatro subníveis igualmente separados por $g_e B \mu_N$, já o estado fundamental $1/2$ desdobra em dois subníveis. O fator g_g do estado fundamental é, em geral, diferente do g_g do estado excitado; entretanto a separação entre os subníveis do estado fundamental é diferente da do estado excitado, o que justifica a diferença dos fatores. Desde que a transição γ no ^{57}Fe seja do tipo dipolo magnético (M1), ela pode ocorrer desde que a regra de seleção seja obedecida $\Delta m = \pm 1$ ou 0 . Assim, as seis transições permitidas fornecem as seis linhas de absorção mostradas na Figura 12.a. As transições $\Delta m = \pm 2$ são proibidas.

A posição de cada linha característica do espectro do sexteto é facilmente calculada de acordo com a Eq. 41. Como pode ser visto na Figura 12.b, as separações sucessivas entre as linhas adjacentes são em média de $1:1:x:1:1$, onde para o ^{57}Fe $x = \frac{g_g - |g_e|}{|g_e|} \approx 3/4$, $g_g = 0.1808$, e $g_e = -0.1031$.

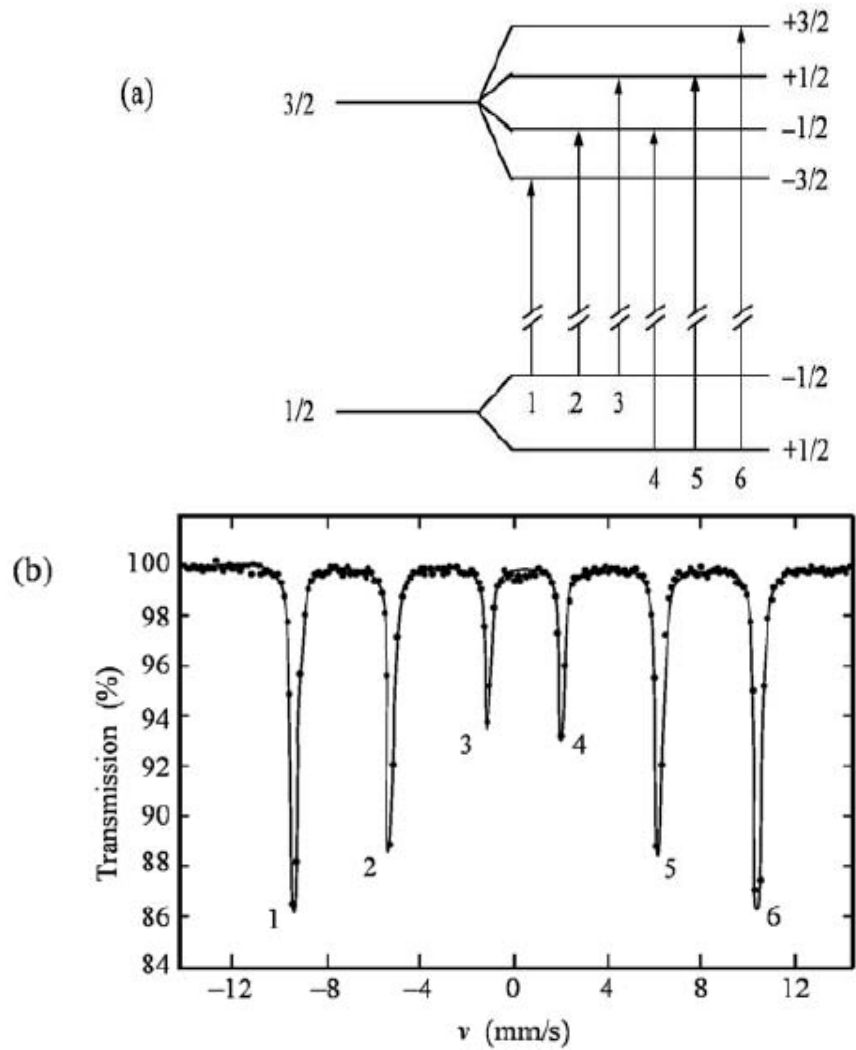


Figura 12 – (a) Desdobramento magnético dos níveis de energia nuclear do ^{57}Fe . (b) Um espectro Mössbauer do FeF_3 a 4.2K mostrando um sexteto devido ao desdobramento magnético [15].

3.6.2. INTENSIDADE DAS LINHAS RELATIVAS DO SEXTETO

Os subestados excitados $|I_e m_e\rangle$, os subestados fundamentais $|I_g m_g\rangle$, e o estado quântico do fóton $|\chi_L^m\rangle$ são relacionados pelos coeficientes de Clebsch-Gordan [45], [46](C-G):

$$|I_e m_e\rangle = \sum_{m=m_e-m_g} \langle I_g m_g L m | I_e m_e \rangle |I_g m_g\rangle |\chi_L^m\rangle \quad (42)$$

A probabilidade de absorção relativa W para cada transição está na Tabela 1 e pode ser dada por:

$$W(\theta) = |\langle I_g m_g L m | I_e m_e \rangle \chi_L^m(\theta\phi)|^2 \quad (43)$$

A dependência angular da probabilidade esta contida em χ_L^m , e para o tipo de radiação M1 teremos:

$$\chi_1^{\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{4}}(-\mathbf{z} \sin \theta \cos \phi + \mathbf{x} \cos \theta) \pm i(-\mathbf{z} \sin \theta \sin \phi + \mathbf{y} \cos \theta) \quad (44)$$

$$\chi_1^0 = i\sqrt{\frac{3}{4}}\sin \theta (-\mathbf{x} \sin \phi + \mathbf{y} \cos \phi) \quad (45)$$

Onde \mathbf{x} , \mathbf{y} , \mathbf{z} são vetores unitários, e θ, ϕ são os ângulos polar e azimutal que descrevem a direção do raio- γ incidente com relação à direção do campo magnético.

Tabela 1 – Distribuição angular das intensidades relativas para as seis transições permitidas no ^{57}Fe , $C = \langle \mathbf{I}_g m_g L m \mid \mathbf{I}_e m_e \rangle$ são os coeficientes de C-G [45], [46].

Subspectral line	Transition	Δm	C^2	$W(\theta)$	$W(0)$	$W(90^\circ)$	W
1 (6)	$\pm\frac{1}{2} \rightarrow \pm\frac{3}{2}$	± 1	1	$\frac{3}{4}(1 + \cos^2 \theta)$	3/2	3/4	1
2 (5)	$\pm\frac{1}{2} \rightarrow \pm\frac{1}{2}$	0	2/3	$\sin^2 \theta$	0	1	2/3
3 (4)	$\pm\frac{1}{2} \rightarrow \mp\frac{1}{2}$	∓ 1	1/3	$\frac{1}{4}(1 + \cos^2 \theta)$	1/2	1/4	1/3

Em que, Δm indica o valor do número quântico de spin projetado no eixo z ; C^2 representa o coeficiente de Clebsch-Gordan ao quadrado da correspondente transição; $W(\theta)$ é a probabilidade de absorção relativa e θ é o ângulo de orientação.

A dependência de ϕ desaparece no $W(\theta)$ porque neste caso $|\chi_L^m|^2$ depende somente de θ . A função χ_L^m é normalizada abaixo:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\chi_L^m|^2 \sin \theta d\theta d\phi = 4\pi \quad (46)$$

A distribuição angular das intensidades relativas para as seis transições permitidas está listada na tabela acima. Para um absorvedor fino, a fração Mössbauer f é isotrópica, e quando o ângulo entre \mathbf{B} e o raio- γ é $\theta = 0$, as intensidades relativas das seis linhas subspectrais são em média de 3:0:1:1:1:0:3. Quando $\theta = 90^\circ$, a média será 3:4:1:1:4:3. Se os vetores do campo magnético no núcleo forem orientados ao acaso, então uma integral sobre o θ dará uma intensidade média de 3:2:1:1:2:3.

Na prática os picos nem sempre ficam com essa relação, porque essas intensidades dependem intimamente das orientações preferenciais da amostra em estudo. Muitas vezes as amostras são finas, o que acarreta efeitos de textura (orientações preferenciais), alterando as

intensidades dos picos; todos os problemas com esse perfil devem ser tratados segundo a teoria Goldanskii-Karyagin [41].

3.7. INTERAÇÃO HIPERFINA COMBINADA

São bem freqüentes os casos em que se encontra um campo magnético e um gradiente do campo elétrico simultaneamente em uma amostra [13], [15]. A curva do espectro Mössbauer depende não somente das intensidades destas duas interações, mas também de uma orientação relativa do sistema de eixos do EFG, o campo magnético, e o raio- γ incidente. No sistema de eixos do EFG (veja na Figura 13), a hamiltoniana é uma soma das duas hamiltonianas projetadas que é:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{QM} &= \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_M = \\ &= \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{1}{2}\eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right] - g\mu_N B \left\{ \left[\frac{1}{2}(\hat{I}_+ + \hat{I}_-) \cos \phi + \frac{1}{2}(\hat{I}_+ - \hat{I}_-) \sin \phi \right] \sin \theta + \right. \\ &\left. \hat{I}_z \cos \theta \right\} \end{aligned} \quad (47)$$

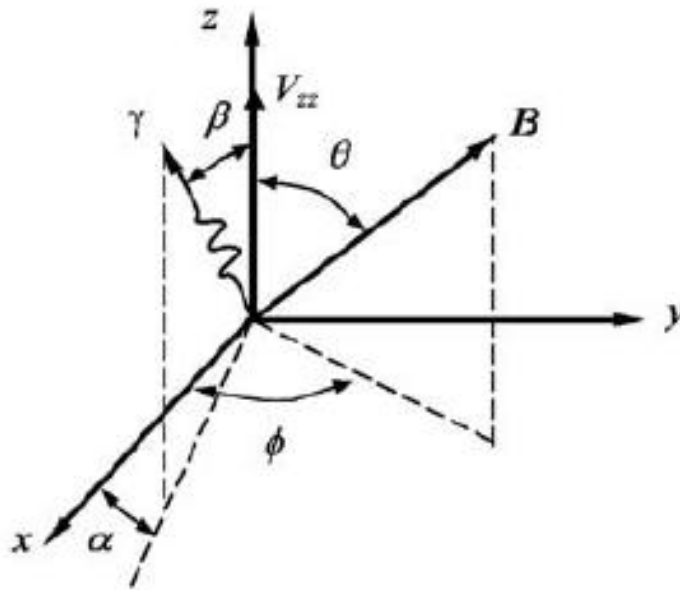


Figura 13 - Orientação relativa do B , V_{zz} , e a direção do raio- γ .

É relativamente fácil de obter os autovalores e os autoestados do Hamiltoniano (Eq. 47) para $I = 1/2$, mas é um pouco mais complicado para $I > 1/2$. Atualmente, os problemas de autovalores são resolvidos por métodos numéricos. Vários programas computacionais

desenvolvidos para estes propósitos são amplamente usados. Soluções analíticas para os autovalores são somente avaliadas em casos onde a interação de quadrupolo é muito mais fraca que a interação magnética, por exemplo, $V_{zz}eQ/2 \ll g_e\mu_N B$, ou quando η e θ ambos são zero.

O resultado dessa interação combinada pode ser, por exemplo, o resultado da Figura 14.

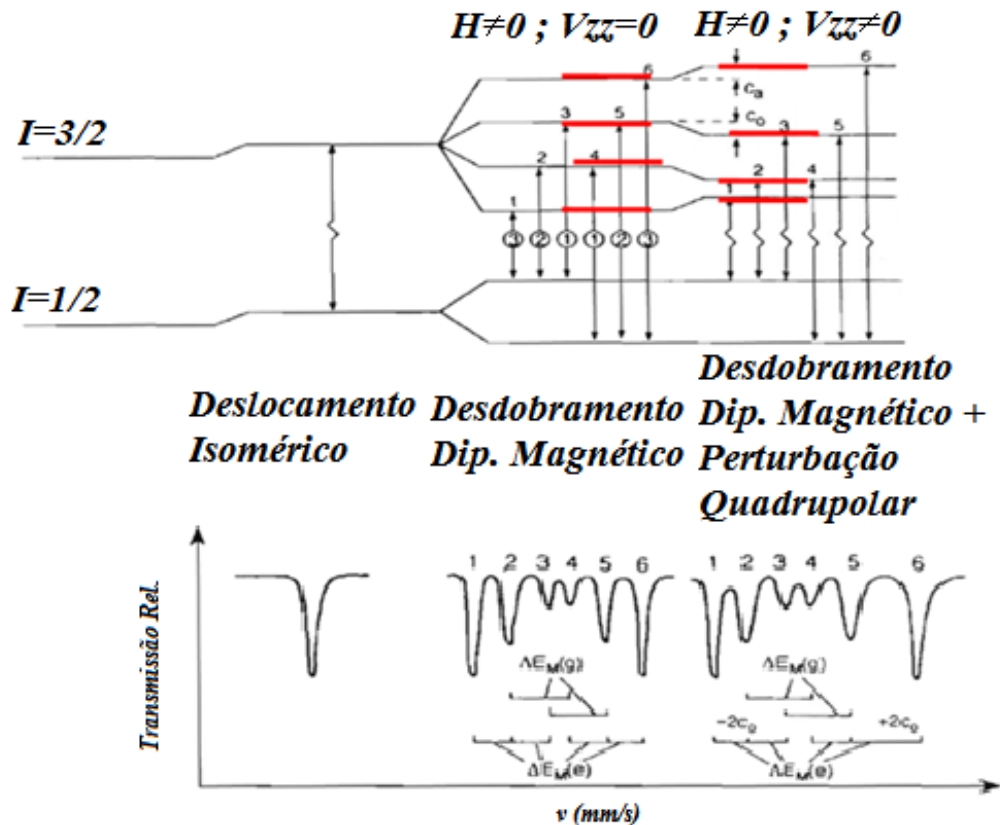


Figura 14 – Resultado de todas as interações hiperfinas combinadas.

Um ponto importante, porém pouco comentado na literatura e motivo para erros freqüentes de interpretações, é que quando ocorre uma interação hiperfina combinada há uma mudança na denominação da parte elétrica que passa a se chamar “deslocamento elétrico” e não mais desdobramento elétrico, já que as linhas do sexteto serão apenas deslocadas e não desdobradas.

3.8. AMOSTRAS ANALISADAS

Apesar do foco do nosso trabalho não ser a caracterização de amostras é importante conhecer as características químicas e composições das mesmas.

3.8.1. AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L

Os aços inoxidáveis [5], [19], [40], [47–50] são ligas com muitos elementos químicos de tal forma que os compostos principais são o ferro e o carbono. O aço inoxidável tem um teor mínimo de 11% de cromo. Sua denominação vem da sua alta resistência a corrosão e essa característica é intrínseca ao cromo, o qual forma um filme fino e aderente conhecido como camada passivada que protege o metal [51]. Esse filme é formado especialmente pelo óxido de cromo.

Outra característica é que este aço resiste a temperaturas altas e baixas, apresenta uma boa ductibilidade e possui a superfície lisa e pouco porosa. Devido a essas propriedades esse aço é utilizado em utensílios domésticos, instrumentos hospitalares e como biomaterial em implantes ortopédicos.

Os aços podem ser classificados de acordo com a sua estrutura metalúrgica:

1 – Martensíticos: São ligas de Fe-Cr ferromagnéticas, com porcentagem de 11 a 13% em peso de Cr.

2 – Ferríticos: São ligas de Fe-Cr ferromagnéticas, com porcentagem de 15 a 18% em peso de Cr.

3 – Austeníticos: São ligas de Fe-Cr-Ni, com porcentagens de 16 a 26% em peso de Cr e de 8 a 22% em peso de Ni.

De todos os aços inoxidáveis o austenítico apresenta melhor resistência à corrosão, devido principalmente ao Cr em sua composição.

O Aço inoxidável ISI 316L, é do tipo austenítico que apresenta a composição disposta na Tabela 2:

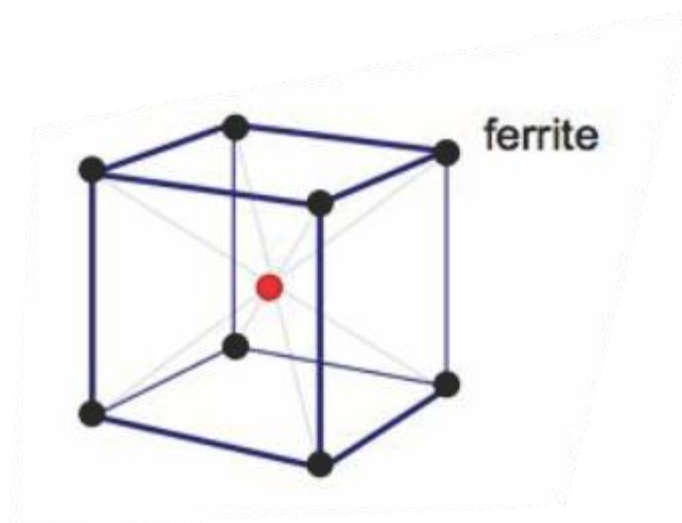
Tabela 2 – Composição do aço inoxidável 316L

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe
Máx 0,03%	Máx 2,00%	Máx 1,00%	Máx 0,045%	Máx 0,030%	de 16,0 a 18,0%	de 10,0 a 14,0%	de 2,00 a 3,00%	Balanço

Para a espectroscopia Mössbauer com fonte radioativa de ^{57}Co , o que mais nos interessa, são os compostos formados com o ferro e dentre estes se destacam os nitretos de ferro, produzidos via nitretação a plasma e responsáveis por diversas propriedades desse inoxidável.

A camada nitretada é formada por nitretos de ferro e nitrogênio difundido na matriz [52], [53], desta forma podemos observar as seguintes fases sólidas formadas na nitretação:

- *Fase α* : conhecida como ferrita (ou “ferrite”) [39], com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado que pode ser vista na Figura 15.

Figura 15 – Estrutura cristalina da fase- α

- *Fase γ* : conhecida como austenita [54] com estrutura cristalina cúbica de face centrada, veja na Figura 16.

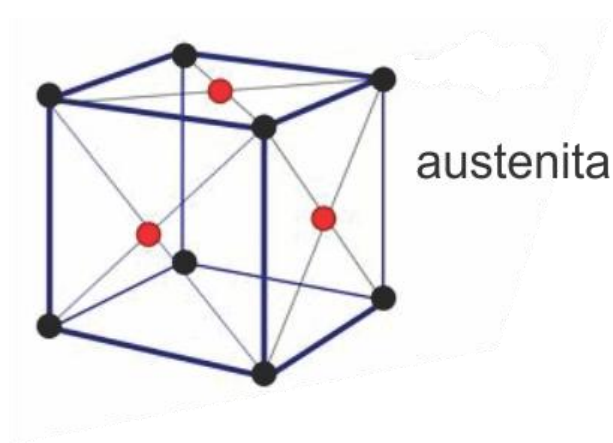


Figura 16 – Estrutura cristalina da fase- γ

· Fase γ' (Fe_4N): este nitreto [5], [40], [48–50], [55], [56], possui uma estrutura cúbica de face centrada, que podemos considerar como sendo uma rede da austenita, onde temos dois sítios não-equivalentes para o ferro, um nos vértices do cubo (posição 1a) e outro nas faces centradas do cubo (posição 3c), com um átomo de nitrogênio na posição intersticial central, como mostra a Figura 17.

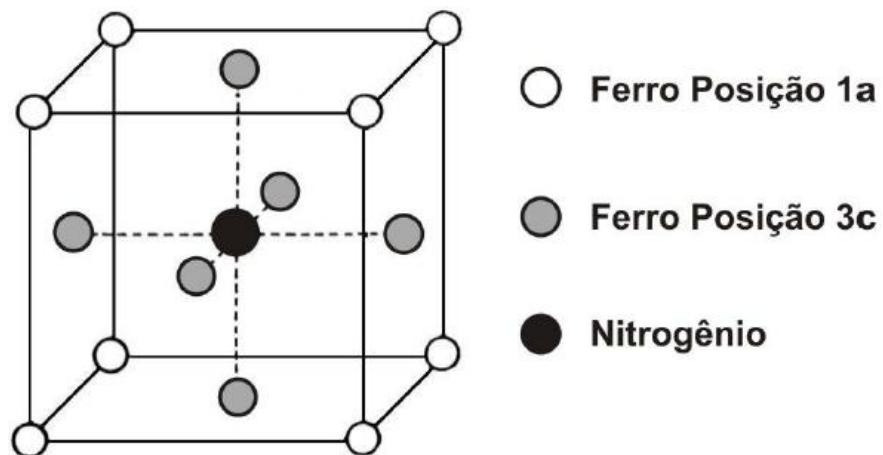


Figura 17 – Estrutura cristalina da fase- γ'

· Fase ϵ ($Fe_{2-3}N$): este nitreto [5], [40], [48–50], [56], [57], possui uma faixa estequiométrica grande. Os átomos de ferro formam uma estrutura hexagonal compacta [58], como pode ser visto na Figura 18, com os átomos de nitrogênio ocupando os interstícios octaédricos em planos perpendiculares ao eixo c, localizados em $c/4$ e $3c/4$, de modo que a distância interplanar é $c/2$.

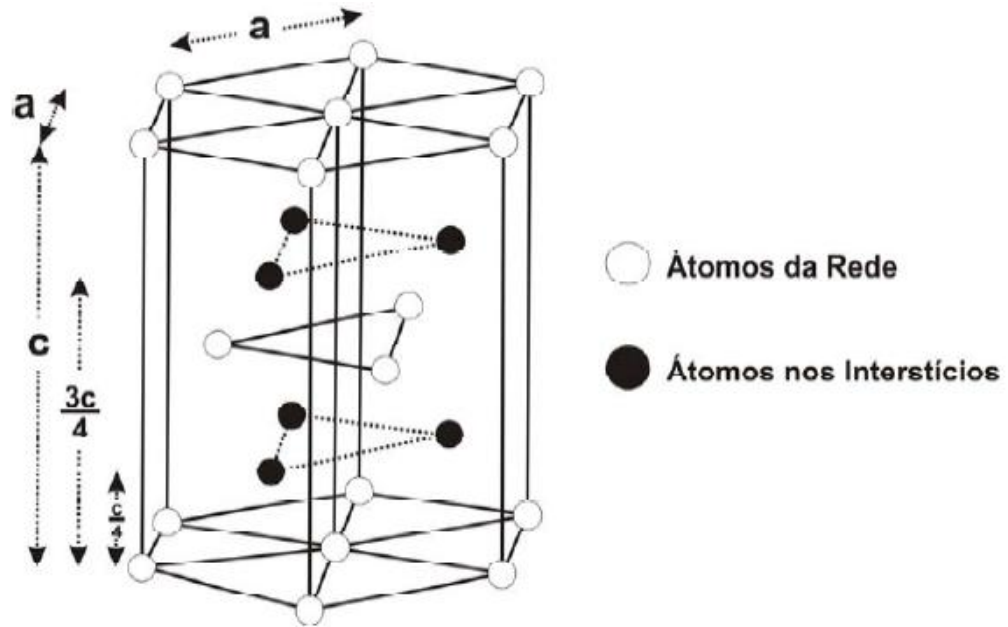


Figura 18 – Estrutura cristalina da fase- ϵ

· *Fase ζ (Fe_2N):* esta fase [5], [40], [48–50], [56], [57], tem faixa estequiométrica bem estreita, que é de aproximadamente 11 a 11,35% em peso de nitrogênio. A estrutura cristalina [58], é ligeiramente distorcida da simetria hexagonal para a ortorrômbica, apresentada na Figura 19.

Esta estrutura é completamente ordenada, onde somente metade dos interstícios octaédricos está ocupada por átomos de nitrogênio, os quais estão mais afastados, tanto quanto possível, um dos outros.

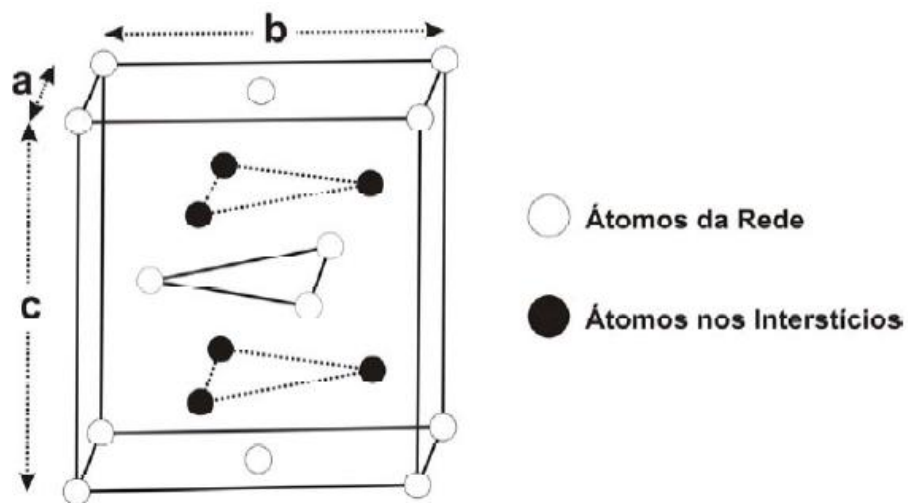


Figura 19 – Estrutura cristalina da fase- ζ

· Por último, *fase austenita supersaturada* γ_N : Esta fase é conhecida como fase austenita expandida [5], [40], [48–50], [56], [57], mas pode receber outros nomes como *fase S* ou *fase m*. O entendimento desta fase ainda não é completo e seu estudo vem sendo motivo de várias publicações recentes em nosso Grupo.

Quanto à estrutura desta fase [59], [60] ainda persistem muitas dúvidas. Muitos autores indicam que sua estrutura é a mesma da estrutura da fase γ do material, portanto cúbica. Entretanto, seu difratograma não concorda com um difratograma típico de estrutura cúbica, uma vez que apresenta o plano $\{100\}$ com uma expansão anormal de sua largura, conforme observado por muitos autores.

Por outro lado, um trabalho recente, parece indicar que a estrutura cristalina seja influenciada pela concentração de nitrogênio presente na amostra. Para concentrações abaixo de 25% a estrutura é cúbica de face centrada com nitrogênio difundido na mesma, ocupando seus interstícios octaédricos, como mostra a Figura 20.

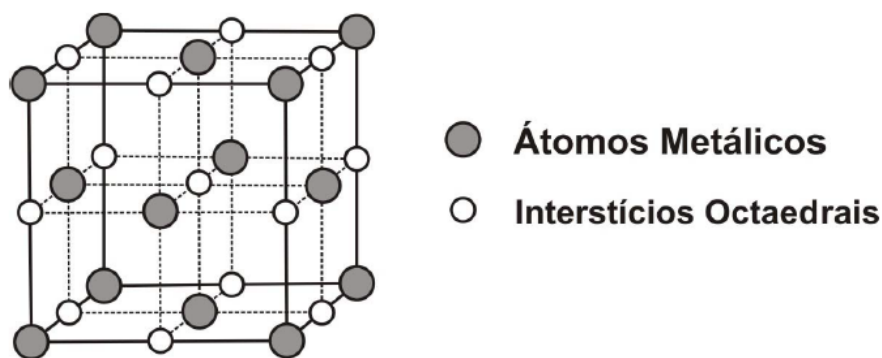


Figura 20 – Estrutura cristalina da fase- γ_N

3.8.2. ÓXIDOS DE FERRO

Para realizarmos a espectroscopia Mössbauer nas amostras de óxidos de ferro [61], maceramos a duas amostras da “argila de Santa Gertrudes”, (trabalho de Doutorado) [9]” e as “pelotas de minério de ferro da Vale”, como mostrado na Figura 21. As composições, o processo e a origem de cada amostra serão explicados logo adiante.



Figura 21 – Amostra de Santa Gertrudes à esquerda (amostra mais clara) e o minério da Vale a direita (amostra mais escura)

3.8.2.1. ARGILA DE SANTA GERTRUDES E SUAS FASES

A origem da amostra e aplicabilidade estão descritas abaixo, tirados diretamente da ref. [9].

“O porcelanato é a tipologia de maior crescimento no mercado de revestimentos cerâmicos nos últimos anos. Esse destaque se deve as elevadas propriedades técnicas e estéticas que este produto oferece e isso implica fazer uso de matérias-primas, principalmente fundentes, com baixos teores de óxidos cromóforos. A incorporação do fundente descolorante nas massas cerâmicas permite a utilização de matérias-primas com elevados teores de óxidos de ferro e de menor custo, pois este promove a alteração da cor de queima durante a sinterização, da cor de queima vermelha para clara. Para verificar a viabilidade desses fundente em massas de porcelanatos foram propostas algumas formulações, usando argila de Santa Gertrudes-SP que possui cor de queima vermelha, avaliando as características físicas de acordo as exigências das normas. Os resultados mostram que o fundente descolorante

contribui efetivamente para a cor de queima clara e aumenta significativamente a fusibilidade das composições, diminuindo assim a temperatura e o tempo de queima.”

Escolhemos duas amostras (1 e 4, enumeração que foi mantida, em relação ao trabalho original, da ref. [9]) da argila devido a suas altas contagens na espectroscopia Mössbauer. Os compostos químicos encontrados [9] nessas amostras podem ser vistos na Tabela 3.

Tabela 3 – Tabela dos compostos químicos da Argila de Santa Gertrudes

Elementos %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MgO	PF
Amostra 1	68,18	14,20	5,31	0,72	2,66	3,59	0,61	1,88	2,69
Amostra 4	68,18	14,20	5,31	0,72	2,66	3,59	0,61	1,88	2,69

Foi realizada difração de raios-X seguida de um ajuste Rietveld nas amostras 1 e 4 que consta na tese [9], onde encontramos as seguintes fases [38], [62], [63] na Tabela 4:

Tabela 4 – Fases das Argilas de Santa Gertrudes por DR-X

Amostra	Fase Cristalográfica	Fórmula Química	Teor/massa%
Amostra 1	Quartzo	α -SiO ₂	73,5(3)
	Hematita	α -Fe ₂ O ₃	8,5(1)
	Espinélio	Mg _{1,002} Al _{1,797} Fe _{0,202} O ₄	13,2(2)
	Albita	Na (Si ₃ Al)O ₈	4,8(2)
Amostra 4	Quartzo	α -SiO ₂	63,8(3)
	Hematita	α -Fe ₂ O ₃	6,4(1)
	Espinélio	Mg _{1,002} Al _{1,797} Fe _{0,202} O ₄	14,3(2)
	Albita	Na(Si ₃ Al)O ₈	15,5(2)

Para fins de diferenciação a amostra 1 foi sinterizada na temperatura de 1100°C, com patamar de 5min nessa temperatura, com rampa de aquecimento de 10°C/min e resfriamento natural. A Amostra 4 foi sinterizada na temperatura de 1100°C, com patamar de 1 hora nessa temperatura, com rampa de aquecimento de 10°C/min e resfriamento natural.

Temos duas fases que apresentam ferro em sua composição: hematita e espinélio. São estas as fases que serão estudadas e comparadas no nosso trabalho mais adiante por espectroscopia Mössbauer através de uma fonte de radiação gama de ⁵⁷Co, cuja finalidade é estudar os compostos de ferro. Portanto, focaremos o estudo nas fases: hematita e espinélio.

A *hematita* [64] é um mineral na forma de Óxido de Ferro (III) (Fe₂O₃). A sua estrutura cristalográfica é trigonal e estruturas de redes: romboédrica e hexagonal Figura 22

(a, b). O pó deste minério pode ter uma aparência de cor marrom avermelhada, ou vermelha, ou preto misturado com cinza.

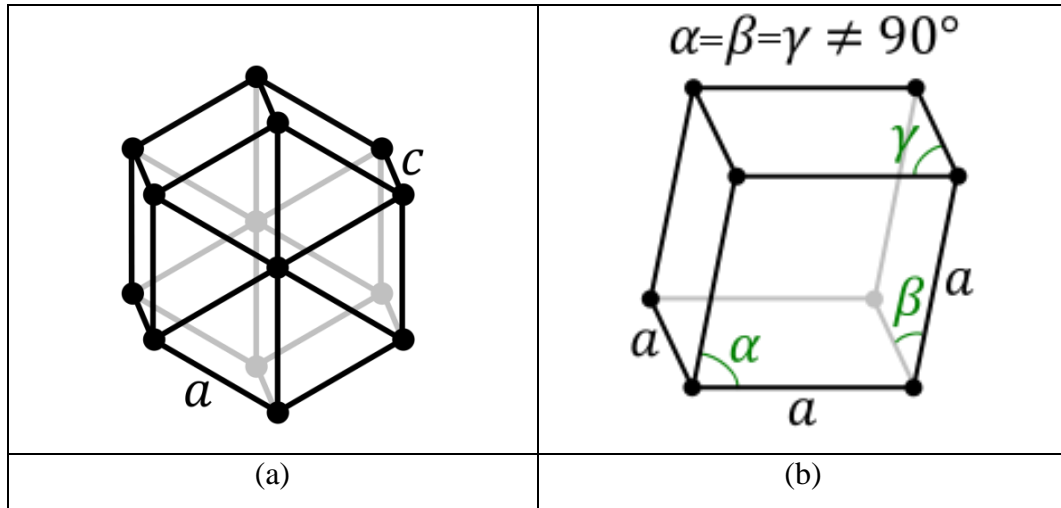


Figura 22 – Estrutura de rede (a) romboédrica e (b) hexagonal da hematita

Enormes depósitos de hematita são encontrados em de fontes térmicas. Outra possibilidade sem água pode ser resultado de atividades vulcânicas.

Para cristais de argila a hematita pode ocorrer como um mineral secundário formado pelo processo intemperismo (quebra de rochas/minerais) no solo, obviamente junto com outros óxidos de ferro e outros compostos como, por exemplo, hidróxidos.

A hematita é um material antiferromagnético abaixo de 250K e fracamente ferromagnético entre 250-946K e acima de 946K é paramagnético.

A hematita é parte de um sistema com vários graus de água e poucas impurezas que afetam suas propriedades químicas do cristal magnético que pode ser visto na Figura 23.

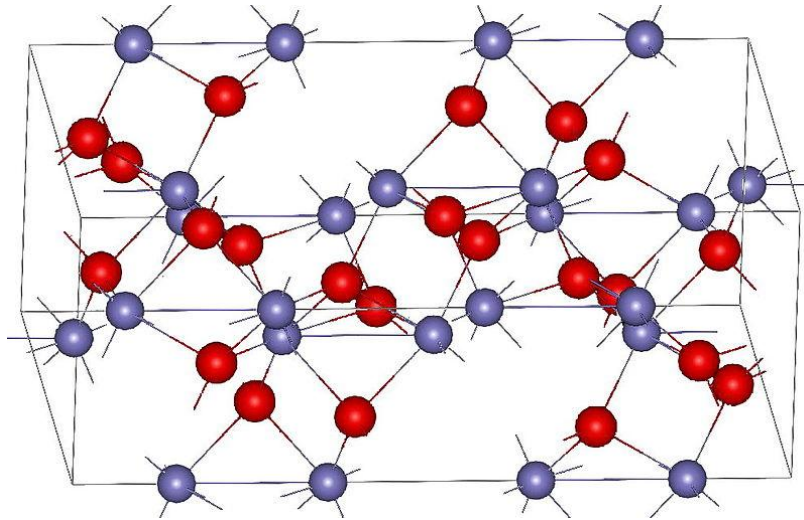


Figura 23 – Estrutura cristalina da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), os átomos vermelhos são oxigênios e os azuis são ferros

Desta forma, espera-se na espectroscopia Mössbauer apenas uma fase magnética da hematita. Os parâmetros hiperfinos da hematita [14] são: um desvio isomérico de $\delta=0,37\text{mm/s}$ (em relação ao $\alpha\text{-Fe}$), um quadrupolo elétrico de $\epsilon= - 0,20\text{mm/s}$ e um campo hiperfino $B_{\text{hf}}=51,8\text{ T}$.

Os *espinélios* [65] são uma classe de minerais e cerâmicas com a fórmula $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$ que apresentam estruturas cristalinas cúbicas veja na Figura 24. Onde um dos cátions está arranjado octaédricamente e o outro tetraedricamente.

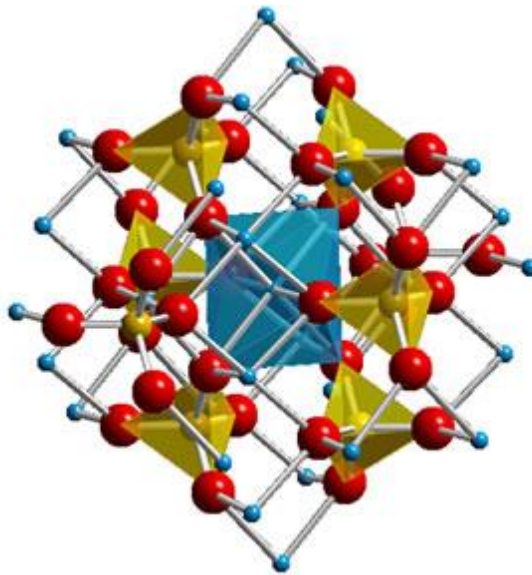


Figura 24 – Estrutura de espinélio, o cátion menor é o azul claro, cátion maior é o amarelo e o ânion é o vermelho

No nosso caso [9], nós temos a estrutura $Mg_{1,002}Al_{1,797}Fe_{0,202}O_4$, em que o ferro pode aparecer de duas possibilidades [66], [67] de formas: Fe^{2+} (íon d^6 de *high-spin*) e Fe^{3+} (íon d^5 de *high-spin*) conseqüentemente o Fe pode estar tanto no sítio do magnésio que é um cátion $2+$ tanto como no sítio do alumínio que é um cátion $3+$, isso vai depender do tipo do tratamento que a amostra foi submetida para garantir a ocupação de um sítio ou de outro. Para o tipo do tratamento realizado em [9] apenas o Fe^{3+} ocupará o sítio do Al, e isso será visto nos espectros Mössbauer neste trabalho.

Outro dado importante é que o Fe^{3+} cobre uma escala pequena no desvio isomérico nos óxidos. O limite superior para Fe^{3+} em coordenada tetraédrica é de $\delta=0,25\text{mm/s}$, todavia o limite inferior para Fe^{3+} octaédrico é de aproximadamente de $\delta=0,29\text{mm/s}$. Ambas com o quadrupolo elétrico aproximadamente entre $0,5\text{mm/s} < \epsilon < 1\text{mm/s}$. Estas informações [14], [39], [68], [69] serão importantes para a análise numérica dos ajustes dos espectros.

3.8.2.2. PELOTAS DE MINÉRIO FORNECIDA PELA VALE DO RIO DOCE – VRD

Infelizmente para esta amostra não tínhamos um banco de dados dos compostos químicos. Assim, realizamos a difração de raios-X e seu difratograma será discutido no “refinamento do ajuste das amostras VRD” desse trabalho devido a alguns detalhes importantes que serão tratados nesse novo tópico.

Entretanto quando realizamos a espectroscopia Mössbauer, o ajuste do espectro evidenciou a existência de um único sítio e que seus parâmetros de ajuste correspondem à estrutura da hematita [38], [62], [63] que foi descrita na amostra de argila.

Todo o processo de produção das pelotas de minério segue abaixo:

O produto: Pelotas são esferas endurecidas de pó do minério de ferro, que não pode ser introduzido no forno de fusão, apresentando alta concentração de ferro e qualidade uniforme. Plantas de pelletização podem produzir duas variedades de pelotas: pelotas dos fornos de chaminés e pelotas de redução direta (pelotas DR).

As pelotas dos fornos de chaminés são utilizadas em processos de alto forno de coque, que é o método mais comum de produção de metal quente (ferro líquido para produção de aço). Pelotas de alto-forno são fornecidas principalmente para usinas de aço.

Pelotas DR são usadas em processos de redução direta para produzir ferro esponjoso, que é um processo alternativo, um estágio inicial do ferro ao aço. O processo DR é baseado no uso de gás natural e se torna cada vez mais comum em países com acesso ao gás natural de baixo custo.

O processo: o objetivo do processo é transformar o concentrado pelletizado em pelotas endurecidas que podem ser usadas na alimentação de alto-fornos ou de fornos de redução direta. A transformação é alcançada pelo forno e grelha móveis. A grelha transporta o concentrado pelletizado por uma série de zonas de temperatura controladas para produzir uma pelota pré-aquecida de 800-900°C, que é jogada dentro do forno rotativo o qual finaliza o endurecimento das mesmas, operando a 1200-1350°C. As pelotas passam então para um resfriador anular onde são resfriadas até uma temperatura ideal para o transporte por correias para depósito. Os gases do resfriador são reciclados para o forno e a grelha, resultando em um alto-forno da mais alta eficiência energética para produção de pelotas.

Os equipamentos: Uma planta de minério de ferro necessita de vários equipamentos. As principais áreas ou processos são concentração, formação de pelotas, endurecimento e manuseio. A concentração é onde o minério é reduzido a um tamanho de 80% - 45 microns, e separado de impurezas por flotação e separação magnética. Na formação de pelotas o minério em pó é misturado com água e aglomerante, e centrifugado em tambores rotativos para criar bolas esféricas. O endurecimento pode ser dividido em três partes: grelha, forno e resfriamento. A grelha é onde as pelotas são secas e o processo de endurecimento inicia. As pelotas, neste estágio, tornam-se estáveis e podem ser jogadas no forno sem quebras. O forno é usado para fornecer calor e forçar a reação dos componentes das pelotas. Para recuperar o calor das pelotas após a passagem pelo forno, elas passam por um resfriador. O sistema de alto-forno é, basicamente, uma troca de calor no contra-fluxo; ou seja, o material se move na direção oposta ao fluxo do gás. [70]

4. EXPERIMENTAL

4.1. TÉCNICAS UTILIZADAS

4.1.1. NITRETAÇÃO A PLASMA - Técnica

Para efeito didático, consideremos um capacitor de placas paralelas, que possui em seu interior um gás a baixa pressão. Aplicando-se uma diferença de potencial entre suas placas, os elétrons são acelerados e colidem com os átomos formando íons, os quais também são acelerados. [21], [49], [71].

Na nitretação a plasma, o gás usado entre as placas é uma mistura de nitrogênio e hidrogênio, tendo sido utilizada a proporção de 20% N₂ + 80% H₂ [5]. A função principal do hidrogênio é limpar a superfície do material a ser nitretado por ejeção de impurezas e esse processo é conhecido por “sputtering”.

Após o processo de limpeza começa o processo de implantação de nitretos na superfície da amostra, sendo que a eficiência e profundidade desse processo dependem intimamente das condições de temperatura, pressão dentro da câmara, concentração dos gases, tensão e corrente do plasma e tempo de nitretação. Desta forma, os nitretos se formarão na zona de implantação e de acordo com as condições de contorno esse nitrogênio difundirá na amostra. Todo esse processo pode ser exemplificado pela Figura 25.

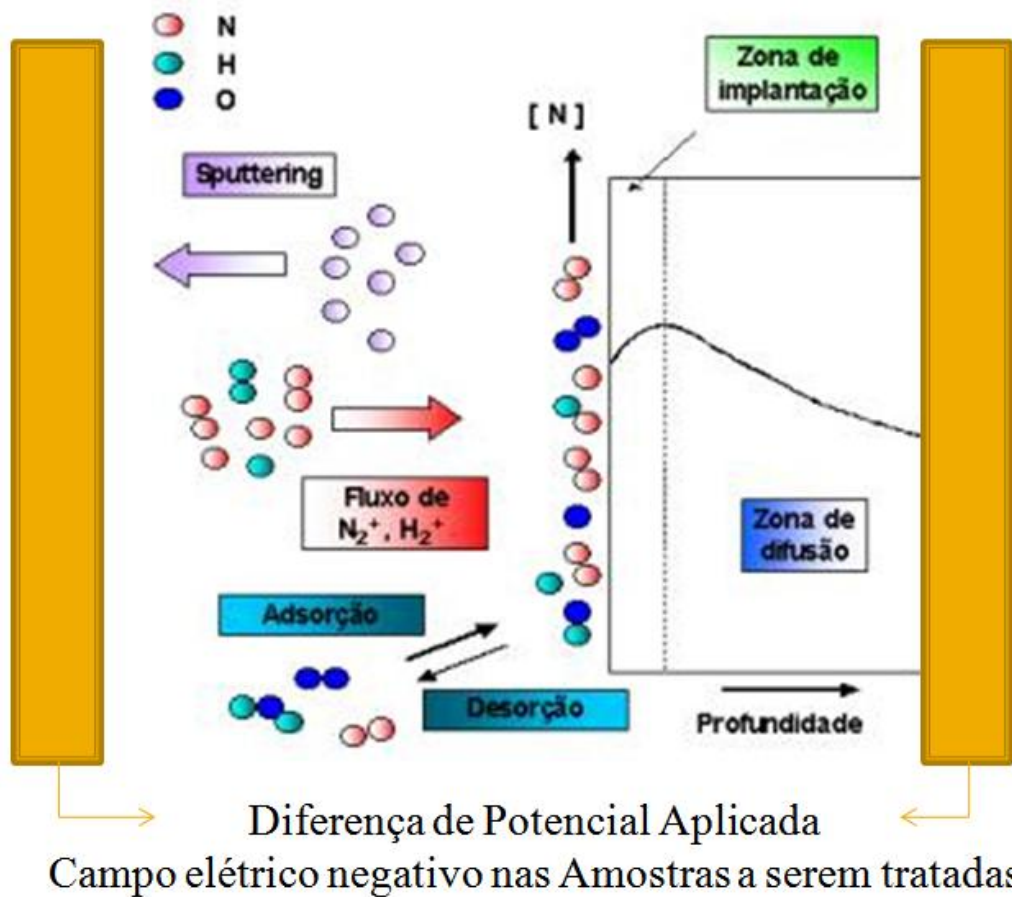


Figura 25 – Esquema da nitretação a plasma

4.1.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) – Técnica

Quando se incide raios-x em um cristal [72] com um ângulo θ uma fração deste feixe é espalhada com o mesmo ângulo θ de incidência e outra parte destes raios penetra no material até um segundo plano onde novamente é espalhado. Se o comprimento de onda do segundo feixe for um múltiplo inteiro do primeiro temos uma interação construtiva, o qual é contado no detector (para mais informação checar as referências [18], [62], [63]. Ver Figura 26.

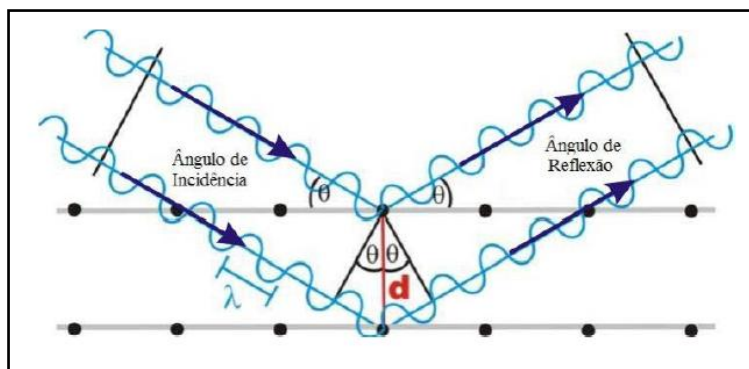


Figura 26 – Esquematização da Lei de Bragg.

O feixe de raios-x é produzido em um equipamento (difratômetro), e o contador move-se com uma velocidade constante em um arco de círculo, cujo centro é o mesmo da amostra. O equipamento registra graficamente a posição, intensidade, e os ângulos das difrações correspondentes.

Bragg [73] foi o primeiro a parametrizar os dados deste experimento e a deduzir a seguinte equação que é utilizada nos dias de hoje.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (48)$$

Onde: n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios x, θ é o ângulo entre o feixe de raios-x e o plano cristalino e d é a distância interplanar.

O uso da difração de raios-x permite determinar as fases constituintes do material estudado bem como determinar os parâmetros de rede.

4.1.3. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER - Técnica

Existem dois modos de detecção [13], [15]:

O primeiro é conhecido como geometria de transmissão Figura 27.a, onde os raios γ incidem na amostra, sendo que os raios de energia igual a 14,4 keV serão absorvidos já os demais atravessarão a amostra e atingirão o detector. Esse modo é normalmente usado para amostras em pó ou bem finas (até 75 μ m, para aço-inox) [5]. Se detectarmos esses raios γ , temos a Espectroscopia de Transmissão. No segundo caso, conhecido como geometria de retro-espalhamento (Figura 27.b), o raio γ é absorvido, excitando o núcleo receptor contido na amostra.

A detecção de elétrons de conversão interna é à base da espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (ou CEMS, “Conversion Electrons Mössbauer Spectroscopy”), que é

utilizada para medidas superficiais em aços inoxidáveis, pois alcança profundidades em torno de 0,4 a 0,5 μm [71].

No entanto, se forem detectados os raios-X provenientes do mesmo processo de conversão interna, temos a espectroscopia Mössbauer de raios-X de conversão (ou CXMS, “Conversion X-Ray Mossbauer Spectroscopy”) que é utilizada para informações de regiões mais internas em aços inoxidáveis, em torno de 20 μm [74].

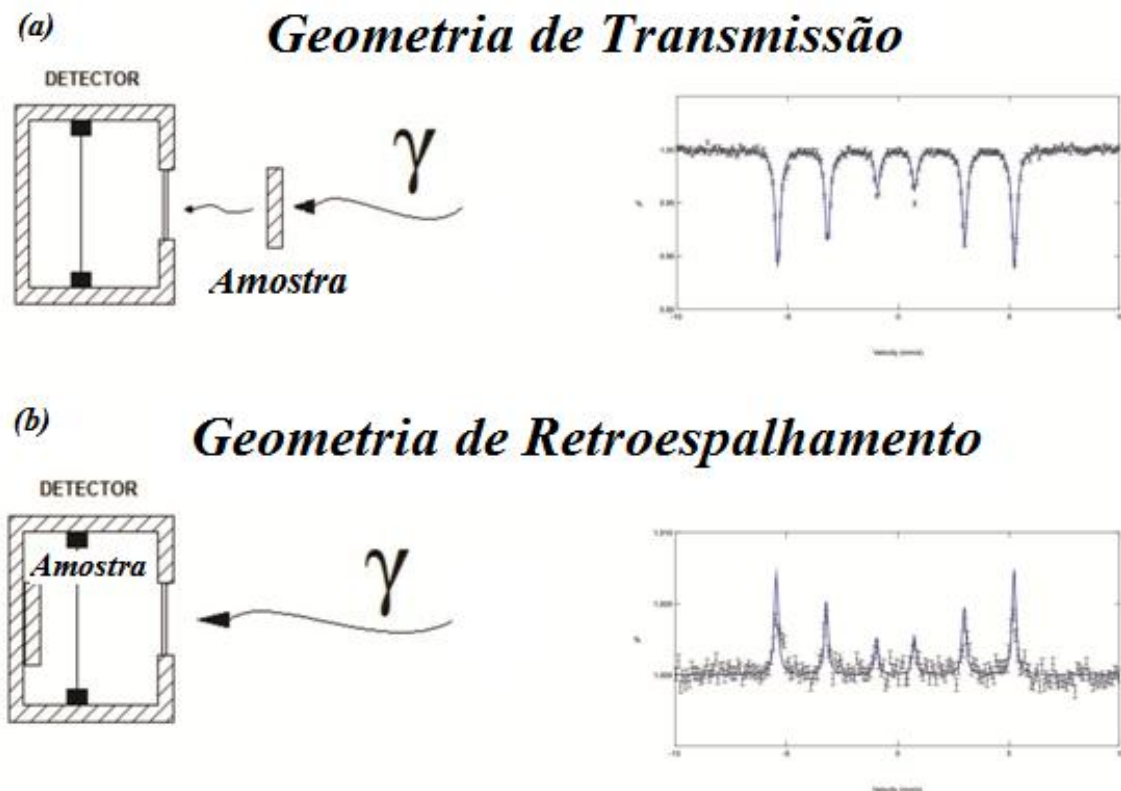


Figura 27 – (a) Geometria de transmissão e (b) geometria de retroespalhamento.

4.1.3.1. O ESPECTRÔMETRO MÖSSBAUER

Para as medidas Mössbauer, utilizamos um espectrômetro que é formado por módulos nucleares [4] como esquematizado na Figura 28. E a descrição detalhada de seus itens segue no próximo tópico.

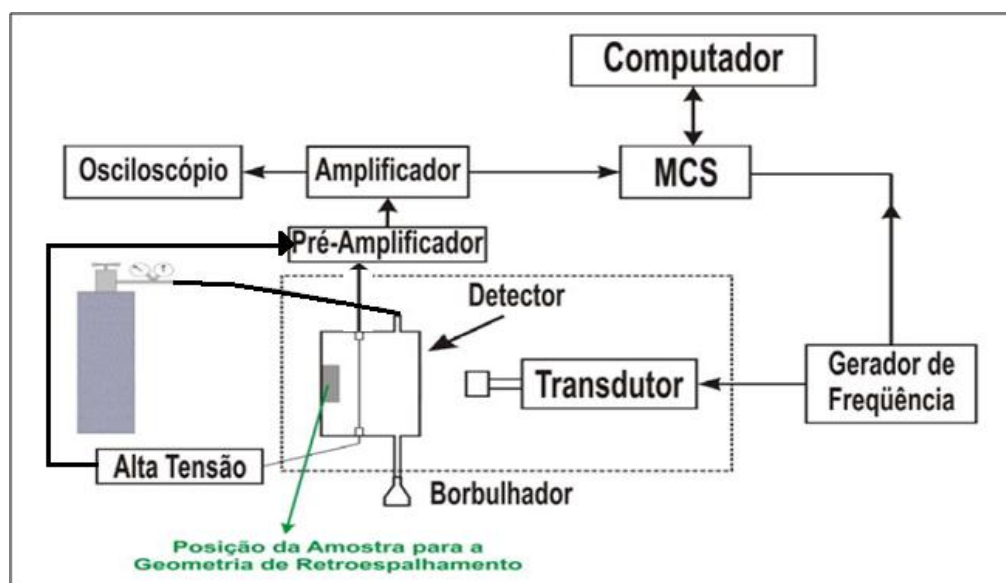


Figura 28 – Espectrômetro Mössbauer com os elementos necessários para o seu funcionamento.

4.1.3.2. O SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE ESPECTROS MULTICANAL

O analisador de espectros Mössbauer [4], [75] é composto por uma série de instrumentos individuais e cada um deles deve estar devidamente ajustado a fim de se coletarem dados com sucesso. Abaixo segue a descrição de cada dispositivo:

1. Fonte radioativa de ^{57}Co – possuindo à época das medidas, uma intensidade da ordem de 10 mC e está difundida em uma matriz de ródio.
2. Meio Absorvedor – amostras.
3. Contador Proporcional de Kr – usado para detectar a radiação gama no modo “transmissão”, que penetra no detector através de uma janela de berílio muito delicada

que jamais deve ser tocada. Esse detector gera pulsos carregados de acordo com a energia dos raios gamas incidentes, sendo utilizado com uma tensão aproximada de 1300V.

4. Pré-amplificador – permite a pré-amplificação do pulso de saída do detector.
5. Amplificador – aumenta a amplitude dos pulsos conforme exigida para a entrada do analisador de intensidade de pulso (até 10 Volts). O mesmo também molda os pulsos para diferenciar melhor a relação sinal ruídos.
6. Contador Multicanal Escalonado (MCS) – é uma placa introduzida no computador que recebe os pulsos analógicos do detector proporcional vindos do amplificador. Nela estão incluídos o seguinte: Analisador de Altura de Pulso (PHA) que pode gerar um espectro de energia da radiação gama incidente; um Analisador de Canal Único (SCA) e o contador multicanal escalonado propriamente dito MCS, descritos a seguir.
7. O MCS gera um histograma de contagens (eixo Y) versus velocidade (eixo X), pois se o Drive muda de velocidade linearmente com o tempo, a escala horizontal pode ser calibrada em unidades de velocidade.
8. O Analisador de Altura de Pulso (PHA) produz um espectro da contagem dos pulsos de tensão (proporcionais à energia do gama incidente) provindos do detector de Kr (eixo Y), em função da energia dos mesmos (eixo X) . Obtém-se assim o espectro de energia da fonte radioativa (no nosso caso ^{57}Co).
9. Discriminadores – São comparadores de intensidade de pulso embutidos na placa MCS com ajustes superiores e inferiores, usados para selecionar uma região de pulsos com amplitudes acima ou abaixo dos limites pré-estabelecidos (delimita janela de energia).
10. Analisador de Canal Único (SCA) – Faz parte da placa MCS, produzindo um pulso lógico sempre que a energia gama cai dentro da janela de energia definida pelos discriminadores.
11. Motor linear (Transdutor/"Driver") – É um motor de rolamento especialmente construído para se movimentar na posição axial de um eixo, uma fonte radioativa (^{57}Co). O acionamento do motor é controlado por um servo motor e um amplificador de potência (Mössbauer Driver). Um sensor de posição fornece o "feedback" analógico para fechar o ciclo do controlador do motor. Um programa no computador/Mössbauer Driver é usado para se comunicar com o controlador do motor através de uma porta serial. O motor é comandado por meio de uma programação para reproduzir uma velocidade com onda triangular, ou senoidal. O controlador do motor

também gera um pulso a cada fechamento de ciclo, a fim de desencadear uma varredura no MCS. É o “trigger” do sistema.

Os espectros Mössbauer obtidos no espectrômetro são analisados através de outros softwares, os quais ajustam os espectros com funções Lorentzianas, Gaussianas ou Voigt.

4.2. AQUISIÇÃO DE ESPECTROS COM VARIAÇÃO DO NÚMERO DE CANAIS

A aquisição de dados para espectroscopia Mössbauer via um contador multicanal escalonado (MCS) [75] tem uma série de dispositivos envolvidos e basicamente é mais fácil pensar em um analisador multicanal (MCA) [75] que será descrito logo adiante. Esse analisador multicanal permite a variação do número de canais que são utilizados para se realizar a aquisição dos sinais do espectro Mössbauer, conseqüentemente variando sua resolução. Nessa comparação, cada canal (que corresponde a um intervalo de tensão), equivale a um intervalo de velocidade no MCS. Assim, com o aumento da resolução teremos em contrapartida a diminuição da eficiência das contagens e desta forma o tempo da contagem efetiva aumentará. Isso porque ao aumentar o número de canais o tempo que o canal precisa permanecer aberto para receber o sinal continuará sendo o mesmo, portanto o tempo efetivo de medida também aumentará. Basicamente aumentar a resolução é a mesma coisa que aumentar o número de divisões da escala da velocidade do transdutor, por exemplo, se temos uma velocidade máxima de 12 mm/s em 512 canais temos que a diferença entre cada canal será de 0,023 mm/s, já para 1024 canais teremos 0,012 mm/s para a mesma velocidade. Assim, quanto mais aumentarmos o número de canais melhor será a definição da nossa medida.

Porém como todo processo apresenta suas vantagens e desvantagens... Esse também apresenta suas desvantagens, sendo que uma delas é que o tempo de contagem efetiva dobra à medida que dobramos o número de canais. Assim, uma medida que antes era realizada em 1 dia passará a ser obtida em 2 dias. Portanto, nem todo caso é indicado para uma aquisição com um grande número de canais. Esse processo torna-se valioso quando necessitamos de algum detalhe do espectro e temos amostras com alto nível de contagem efetiva, permitindo assim, um trabalho de variação do número de canais em um tempo hábil com uma boa contagem relativa.

5. DESENVOLVIMENTO – ANÁLISE COMPARATIVA DOS PROGRAMAS DE AJUSTE MÖSSBAUER

A idéia do trabalho é analisar o espectro Mössbauer com os três programas de análise espectral (Normos®, WinFitting2000 e WinNormos For Igor®) e avaliar os espectros de acordo com os parâmetros hiperfinos obtidos. Desta forma, deve-se realizar uma análise comparativa entre eles apontando suas vantagens e desvantagens.

É importantíssimo neste momento comentar que a técnica Mössbauer, como todas as outras técnicas, apresenta vantagens e desvantagens. Uma desvantagem dela é a necessidade de se ter um “pré-conjunto” de parâmetros das possíveis fases presentes no espectro, a serem ajustadas. Essas fases podem também ser obtidas através de outras técnicas como difração de raios-x, MEV [73](microscopia eletrônica de varredura), calorimetria em função da magnetização. São técnicas complementares, portanto para definirmos com convicção as fases no Mössbauer realizamos alguns destes outros experimentos com a nossa amostra de acordo com a necessidade. A vantagem da espectroscopia Mössbauer é conseguir identificar e quantificar as fases do Fe presentes na amostra através dos seus parâmetros hiperfinos.

5.1. O PROGRAMA NORMOS® DE AJUSTE

Normos [76] é um pacote de dois programas que ajustam através dos mínimos quadrados o espectro Mössbauer, comercializados pela WissEl® - Wissenschaftliche Elektronik GmbH. Os programas são estruturados de uma forma semelhante, desta forma um máximo de compatibilidade é mantido entre eles.

Eles são significativos para resolver dois tipos de problemas comuns encontrados em espectroscopia Mössbauer.

Os programas de ajuste do Normos são: **WSITE.EXE** e o **WDIST.EXE** os quais são compilados em um sistema de 32-bits. Eles requerem que a extensão do DOS- DOS4G.EXE seja acessada através do pacote declarado.

5.1.1. O PROGRAMA WSITE.EXE DO NORMOS

Este programa foi projetado para diferenciar numericamente grupos de diferentes subespectros, onde cada representação é um diferente meio (por exemplo, a fase metalúrgica). Esses diferentes “sítios” (daí o nome do programa) são supostamente distinguíveis por valores do deslocamento do isômero δ , o desdobramento/deslocamento quadrupolar $\Delta E_Q = \varepsilon$, o campo magnético hiperfino B_{hf} , a largura Γ , a área, entre outros.

O programa encontrará os valores ajustados destes parâmetros dado pelo modelo (isótopo do Mössbauer; número e tipo de sub-espectro; quais parâmetros são variados, e quais são constantes e os valores dessas constantes). O programa usa um ajuste não linear que é o método dos mínimos quadrados (também chamado de método- χ^2). Este é um tipo especial muito comum na espectroscopia Mössbauer, mas nem sempre o programa é conveniente. Isto é, quando há uma distribuição contínua dos parâmetros hiperfinos pelo menos em parte do espectro. Um exemplo típico pode ser um vidro metálico magnético amorfo. Neste caso, o campo hiperfino varia suavemente ao longo de um determinado intervalo de valores; deve-se usar a outra rotina do Normos que será descrita no WDIST.

Principais recursos do WSITE.EXE:

- Transições de $3/2 - 1/2$ do Mössbauer (^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{197}Au): linhas únicas, dubleto de quadrupolo, sextetos magnéticos. As linhas são numeradas de acordo com a transição disposta na Tabela 5:

Tabela 5 – Numeração das linhas de transição de $3/2 - 1/2$

Transição de estados	-3/2	-1/2	+1/2	+3/2	-3/2	-1/2	+1/2	+3/2
	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2	+1/2	+1/2	-1/2	-1/2
Linha	1	2	3	8	7	4	5	6
Área	3	2	1	0	0	1	2	3

- Qualquer isótopo Mössbauer: tem solução na hamiltoniana estatística, qualquer monocristal, pó ou textura.
- Durante o ajuste é possível inserir até 15 diferentes subespectros de ajuste

Os casos típicos incluem:

- Formas especiais de linhas que compõe o espectro (lorentziana, gaussiana, Voigt).

- Solução exata para um pó EFG + campo magnético para a hamiltoniana.
- Alguns perfis simples de relaxação
- Experimentos com fonte polarizada.

5.1.2. O PROGRAMA WDIST.EXE DO NORMOS

Este programa é destinado a tratar os problemas de distribuição mencionados acima (daí vem o a denominação do pacote). A distribuição pode ser um campo hiperfino magnético $B_{hf} = BHF$, um desdobramento quadrupolar $\varepsilon = \Delta E_Q = QUA$, ou a linha de deslocamento do isomérico $\delta = ISO$. A possibilidade de aplicações desse programa abrange desde problemas muito simples a outros mais complexos e específicos. O método básico utiliza o método dos mínimos quadrados ajustando como o WSITE.EXE, combinado com a regressão linear para encontrar as áreas de cada subespectro a fim de ganhar velocidade e precisão na análise. A última parte é denominada de método do histograma, onde se devem definir quantos passos serão necessários e qual é o tamanho desse passo para ajustar o parâmetro hiperfino a ser distribuído (basicamente ajustar a ordem de grandeza dos parâmetros hiperfinos aos quais serão aplicados à distribuição). O resultado da distribuição $P(x)$ (onde, $x = BHF, QUA$ ou ISO) é restrito a valores positivos e pode ser ajustado, evitando assim as oscilações que são comuns nos programas de distribuição.

Principais recursos do WDIST.EXE:

- Transições de $1/2 - 3/2$ do Mössbauer (^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{197}Au).
- Distribuição no B_{hf} , ε ou δ .
- Combinação de duas (até três com um bom funcionamento) distribuições de blocos incluindo distribuições diferentes de parâmetros hiperfinos.
- Inclui a separação de subespectros para componentes cristalinos útil para cristais parcialmente amorfos ou materiais nano cristalinos.
- Inclui efeitos correlações diferentes entre os parâmetros hiperfinos tais como o campo hiperfino B_{hf} e o deslocamento do isômero δ , ou campo hiperfino e o efeito de quadrupolo ε .
- Diferentes tipos de perfis de distribuição e formas de linhas incluindo distribuições gaussianas ou Voigt.

5.1.3. POSSÍVEIS TIPOS DE AVALIAÇÃO/ANÁLISES USANDO OS DOIS PROGRAMAS DO NORMOS

Abaixo segue a lista das possibilidades de análises do WSITE e do WDIST:

- Diferentes isótopos Mössbauer podem ser escolhidos no tempo de execução (runtime). Isótopos mais comuns são predefinidos e podem ser escolhidos por usar um simples comando no tempo de execução (runtime) que atribui os valores para os parâmetros nucleares.
- Lista de nomes com formato livre de entrada dos valores iniciais facilitando o uso do programa mesmo para usuários inexperientes.
- O formato do espectro pode ser especificado no tempo de execução.
- Dobradura do espectro automática: forma da velocidade triangular ou senoidal.
- Cria o arquivo para plotar. Que pode ser aberto em qualquer Ploter.
- Pode se inserir até 20 variáveis de parâmetros de ajuste (pode ser aumentado o tempo de compilação quando requisitado).
- É possível trabalhar com espectros de fontes polarizadas.
- Trabalha tanto com emissão quanto em transmissão espectral.
- O Programa é feito em Fortran para se ler em DOS e isso dificulta muito no momento de manipular os dados.

5.2. O PROGRAMA WINFITTING 2000 DE AJUSTE

É um programa muito parecido com o Normos, que apesar de utilizar o método dos mínimos quadrados como o Normos; apresenta funções de análises pré-definidas para realizar os ajustes necessários. O WinFitting2000 foi desenvolvido pelos pesquisadores da UFRGS liderados pelo professor João Batista Marimon da Cunha.

Assim o WinFitting2000 não apresenta uma subdivisão em dois programas de análises como o Normos, mas sim uma biblioteca de funções pré-definidas para os casos de sítios, distribuições ou Hamiltonianos definidos. Cada função apresenta uma característica peculiar, mas uma delas tem uma característica interessantíssima que é gerar uma calibração para as velocidades do espectro Mössbauer, coisa que no Normos encontramos dificuldades para ajustar.

Além do mais o programa encontra-se na plataforma Windows o que facilita a manipulação dos dados em diversos aspectos.

5.2.1. POSSÍVEIS TIPOS DE ANÁLISES DO WINFITTING2000

Abaixo segue a lista das possibilidades e recursos de análises do WinFitting2000:

- Dobra o espectro automaticamente.
- Converte pelo método dos mínimos quadrados.
- Seleção da função de ajuste necessária de acordo com a sua característica (sítio ou distribuição).
- Manipula os dados obtidos com uma maior versatilidade.
- É possível inserir novas funções de ajustes de acordo com a necessidade do problema a ser tratado.
- O programa apresenta uma grande biblioteca de análises de dados.
- Apresenta instabilidades como: as funções de distribuições e a limitação de subspectros nos sítios.
- O WinFitting consegue exportar/importar/ler dados com uma versatilidade muito boa também para os dados obtidos.

5.3. O PROGRAMA WINNORMOS FOR IGOR®

Antes de falar do WinNormos é interessante salientar que o IGOR Pro é um ambiente interativo para experimentos com dados científicos e de engenharia e para a produção de qualidade de publicação, gráficos e esquemas de página. A plataforma Igor é da WaveMetrics Inc.

O WinNormos-for-Igor [77] é destinado a resolver muitos problemas encontrados na espectroscopia Mössbauer. A nova versão combina o antigo DOS e as rotinas do Normos Site e Dist em um pacote dentro do Igor, fornecendo uma análise espectral completa com dados atualizados e com um poder matemático elevado.

O "Workspace" do programa é um ambiente para a manipulação de espectros. O programa contém arquivos modelos para serem utilizados que facilitam o ajuste. Esses são armazenados como um "experimento". Então, o novo arquivo "experiência" pode ser aberto,

fornecendo ao usuário todos os resultados e ajustes armazenados. Assim, o usuário pode armazenar diversos projetos diferentes.

O experimento contém um painel gráfico com abas. A primeira aba "Spectrum" é para a leitura dos espectros e dobrá-los (se necessário), bem como a definição da escala de velocidade. O painel mostra um arquivo de demonstração. Espectros diferentes são lidos utilizando o "Read new spectrum".

5.3.1. WINSITE DO WINNORMOS FOR IGOR

O programa trata um conjunto subespectros discretos, cada subespectro representa diferentes valores das constantes hiperfinas, que pode ser acessado através das guias.

O Site-Data estabelece as condições gerais de montagem e selecionam parâmetros de ajuste que se referem a todo o espectro e o Site-Para estabelece as variáveis de cada subespectro e quais serão variadas.

O ajuste é iniciado clicando no botão "Do Fit" com o botão "Fit" selecionado no menu. Caso contrário, um processo de ajuste zero também poderá ser feito. O "Do Report" constrói um relatório incluindo os gráficos e resultados numéricos. Isso pode ser impresso e / ou armazenado separadamente em um formato legível em Word. Além disso, ele gera uma tabela de resultados e um gráfico separados. A janela gráfica pode ser editada e armazenadas em qualquer formato conveniente. A tabela pode ser copiada e colocada em qualquer programa com matrizes de números (por exemplo, no Excel ou Origin...).

5.3.2. WINDIST DO WINNORMOS FOR IGOR

O Dist-Data, Dist-Block e Dist-Xls são painéis para usar o programa de distribuição. Este programa destina-se a tratar os problemas, incluindo a distribuição dos parâmetros hiperfinos (e daí o nome) útil principalmente para os vidros metálicos, etc. A distribuição pode ser tanto no campo magnético hiperfino B_{hf} , (Eq.41) como desdobramento quadrupolar ϵ (Eq.34), ou desvio isomérico (Eq.23). As possíveis aplicações desta faixa de programa são desde muito simples ao complexo e específico.

As possibilidades são as mesmas do Normos-Dist com melhorias na manipulação dos dados e dos gráficos. Em cada bloco, devem-se definir os parâmetros da distribuição e o tipo

dos subespectros. O valor inicial do histograma (exemplo BHF) e o valor do passo (por exemplo, um passo de campo magnético DTB) devem ter um valor de partida. Para um ajuste de histograma estes dois não podem ser definidos como variáveis, mas seus valores podem ser alterados.

5.4. COMPARAÇÃO ENTRE OS TRÊS PROGRAMAS

Para comparação entre os três programas de ajuste citados, realizamos a calibração do espectrômetro com ferro-alfa, utilizando os três programas de ajuste citados.

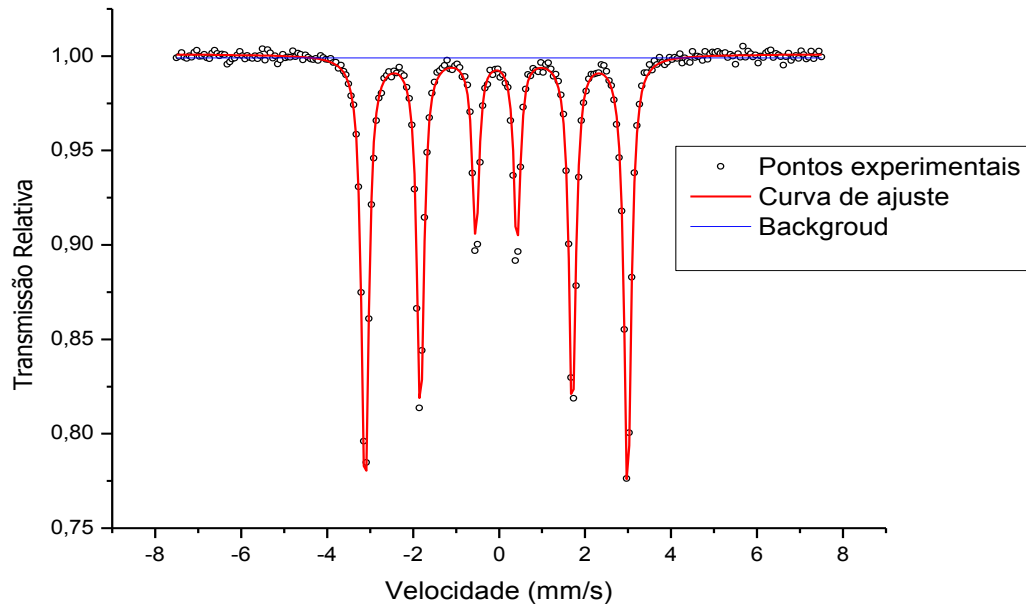
Para os outros testes:

- Utilizamos os dados de espectroscopia Mössbauer, obtidos em amostras do nosso grupo [5] do aço 316L, preparadas e medidas no MCS com 512 canais (ver - item amostras analisadas) e utilizamos o padrão ferro-alfa para comparar os parâmetros de calibração. Refizemos os ajustes, utilizando os 3 programas e comparamos os resultados.

- Calibração com Ferro-Alfa[14]:

Para o padrão ferro-alfa encontramos valores tabelados para a estrutura [14]. Para o deslocamento isomérico temos o valor de $-0,11\text{mm/s}$ e encontramos $33,1\text{T}$ para o campo magnético hiperfino junto com a relação a relação 3:2:1:1:2:3 para as linhas de energia. Portanto em cada ajuste para calibrar as velocidades é esperado encontrar esses parâmetros citados.

O Programa Normos compila em MS-DOS como já foi citado, o que dificulta a sua manipulação que deve ser nas linhas de comando dos arquivos da rotina. O espectro obtido para o padrão Fe-alfa está representado na Figura 29. Uma observação é que o espectro já está normalizado no eixo Y de acordo com o “background”.



**Figura 29 – Espectro Fe-alfa calibrado com o Normos e exportado para o OriginLab –
Transmissão a 25 °C**

Os dados resultantes também são fornecidos em linhas de comando.

No Programa WinFitting2000 o mesmo espectro Fe-alfa fica como indicado na Figura 30 e os resultados ajustados já se dispõem do lado esquerdo. Além do que o programa já se encontra na plataforma Windows. Um fato importante é que o programa WinFitting 2000 não normaliza os espectros, portanto no eixo Y do gráfico encontramos a contagem real do sistema.

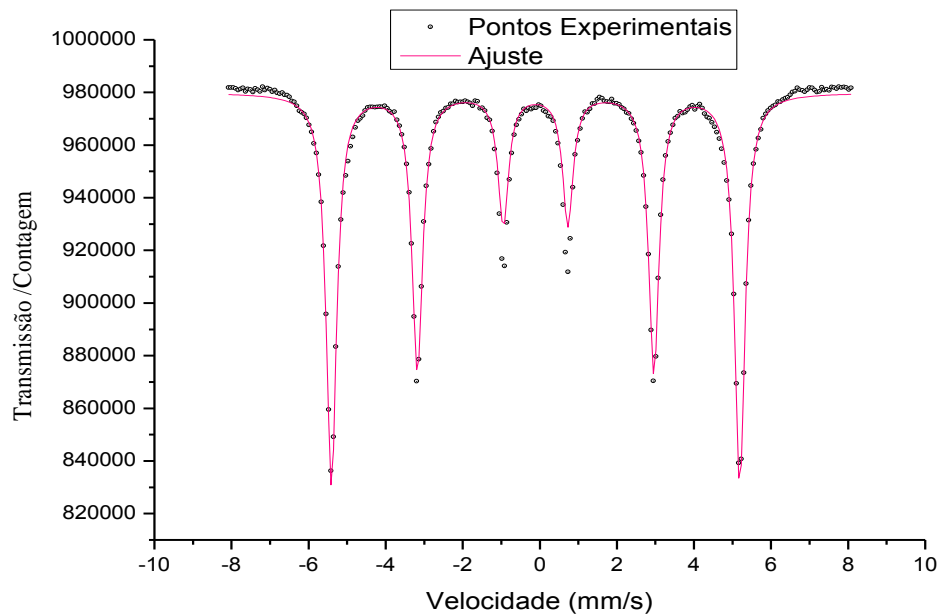


Figura 30 – Espectro de calibração Fe-alfa com o WinFitting2000 – Transmissão a 25 °C.

Já no WinNormos for Igor encontramos uma plataforma bem mais amigável e poderosa, que combina o poder de cálculo do Normos com uma nova interface gráfica do Igor, o que permite desenvolver várias análises simultâneas dispostas na Figura 31. Uma observação é que o espectro já está normalizado no eixo Y de acordo com o “background” assim como no Normos.

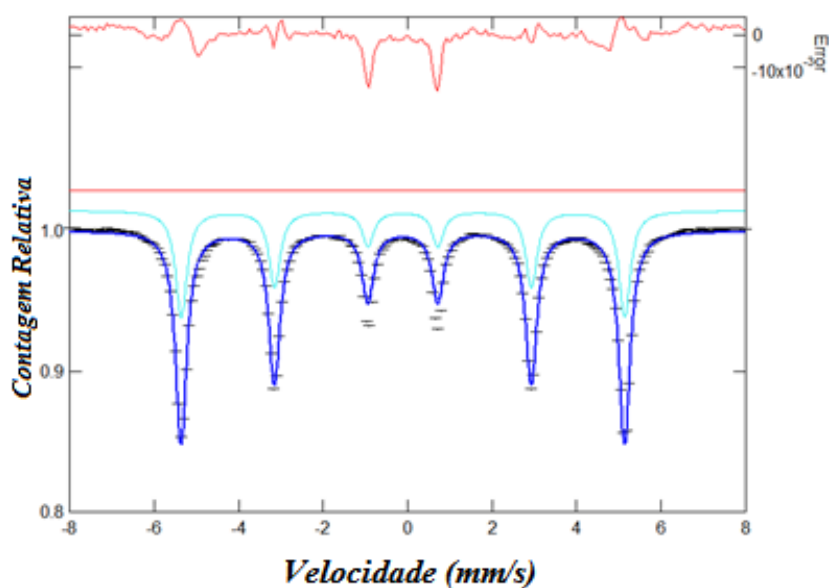


Figura 31 – Espectro de calibração Fe-alfa com o WinNormos for Igor – Transmissão a 25 °C

O método para a comparação foi ajustar o espectro de calibração no WinNormos for Igor e calibrar a velocidade no mesmo, em seguida usamos a mesma velocidade já calibrada no WinNormos for Igor nos outros dois programas e ajustamos o campo hiperfino como se fosse um espectro normal para verificar como os parâmetros de ajuste se comportavam o resultado disso está disposto na Tabela 6 abaixo que compara os valores para os parâmetros hiperfinos obtidos no espectro de calibração Fe-alfa nos diferentes programas:

Tabela 6 – Valores dos parâmetros hiperfinos obtidos nos três programas para o espectro de calibração Fe-alfa.

	δ /(mm/s)	ϵ /(mm/s)	Bhf /(T)	ARE	Γ /(mm/s)	A1/ A3	A2/ A3	A2/ A1	BKG
Normos	$-0,11 \pm 0,01$	0	$32,8 \pm 1,6$	1	0,32	3	2,12	-	981614
WinFitting 2000	$-0,11 \pm 0,01$	0	$32,7 \pm 1,6$	1	0,33	3	2,14*	0,71	979906
WinNormos for Igor	$-0,11 \pm 0,01$	0	$33,1 \pm 1,7$	1	0,33	3	2,15	-	981610

Onde, as três primeiras colunas são os parâmetros hiperfinos; ARE é a área do espectro relativo; Γ é a largura de linha; A1, A2 e A3 são as intensidades do pico 1, 2 e 3 respectivamente e BKG é o Background; o * indica que o valor A2/A3 foi calculado para efeito de comparação, pois o WinFitting2000 só fornece o valor A2/A1.

O resultado para o espectro de calibração foi que os três programas apresentaram análises equivalentes e coerentes. O modo como o WinFitting2000 calcula a área é um pouco diferente do Normos e do WinNormos, mas em suma seus valores estão dentro do aceitável, pois os valores tabelados para a estrutura Fe-alfa [14] são de 0,11mm/s para o deslocamento isomérico, 33,1T para o campo magnético hiperfino e a relação 3:2:1:1:2:3 para os picos. A diferença entre as razões dos picos podem ser justificadas devido a uma quantidade considerável de orientação preferencial dos spins, visto que o material é muito fino e causa um pequeno efeito de textura modificando as intensidades dos picos.

5.4.1. OBSERVAÇÕES IMPORTANTES

Equivalência entre os programas – Em geral, quando o assunto é cálculo matemático para ajustar os espectros com sites definidos todos eles apresentam versatilidade e coerência nos resultados. A questão são os problemas: o Normos tem um algoritmo com um forte poder matemático, porém apresenta o problema da interface complicada, o WinFitting2000 é de fácil manipulação, mas é limitado quando o assunto é inserir mais que 10 subspectros no ajuste, já o WinNormos for Igor supera os dois programas nestes quesitos. O WinNormos for Igor combina a eficiência matemática do Normos (com uma biblioteca atualizada) com uma interface gráfica surpreendente, que possibilita vários ajustes simultâneos.

5.4.2. PROBLEMAS DE DISTRIBUIÇÃO

Outra questão importante é quando precisamos tratar problemas de distribuição, que nada mais é do que tratar problemas em que as linhas das energias estão alargadas devido a superposições de várias outras linhas de energias que correspondem a fases com diferentes propriedades e conseqüentemente diferentes parâmetros hiperfinos. O resultado disso é um espectro alargado, tornando-se necessário um ajuste probabilístico e para este problema utilizamos ajustes de distribuições gaussianas. É o caso do espectro CEMS, obtido à temperatura ambiente, de amostras produzidas em nosso grupo, de aço 316L nitretado, usado aqui para ilustrar este problema.

O programa Normos é capaz de realizar as distribuições dos três parâmetros hiperfinos (deslocamento isomérico, momento de quadrupolo e campo magnético hiperfino) só que devido a sua interface complicada não conseguimos ajustar corretamente os espectros de distribuição. Já o WinFitting2000 realiza algumas distribuições espectrais e o que observamos foi a limitação matemática do programa (60 passos para todas as distribuições) somado à instabilidade, já que as funções de distribuições muitas vezes geravam probabilidades negativas nos histogramas; o que fisicamente é impossível. Neste quesito o WinNormos for Igor supera os dois programas porque ele é estável e não apresenta probabilidades negativas, além disso, ele consegue trabalhar em torno de 70 passos para cada distribuição podendo este número ser estendido quando necessário. As figuras 32 (a) e (b) apresentam os ajustes com os dois programas, para aço AISI 316L nitretado, seguidos das curvas de probabilidade da distribuição dos campos hiperfinos magnéticos.

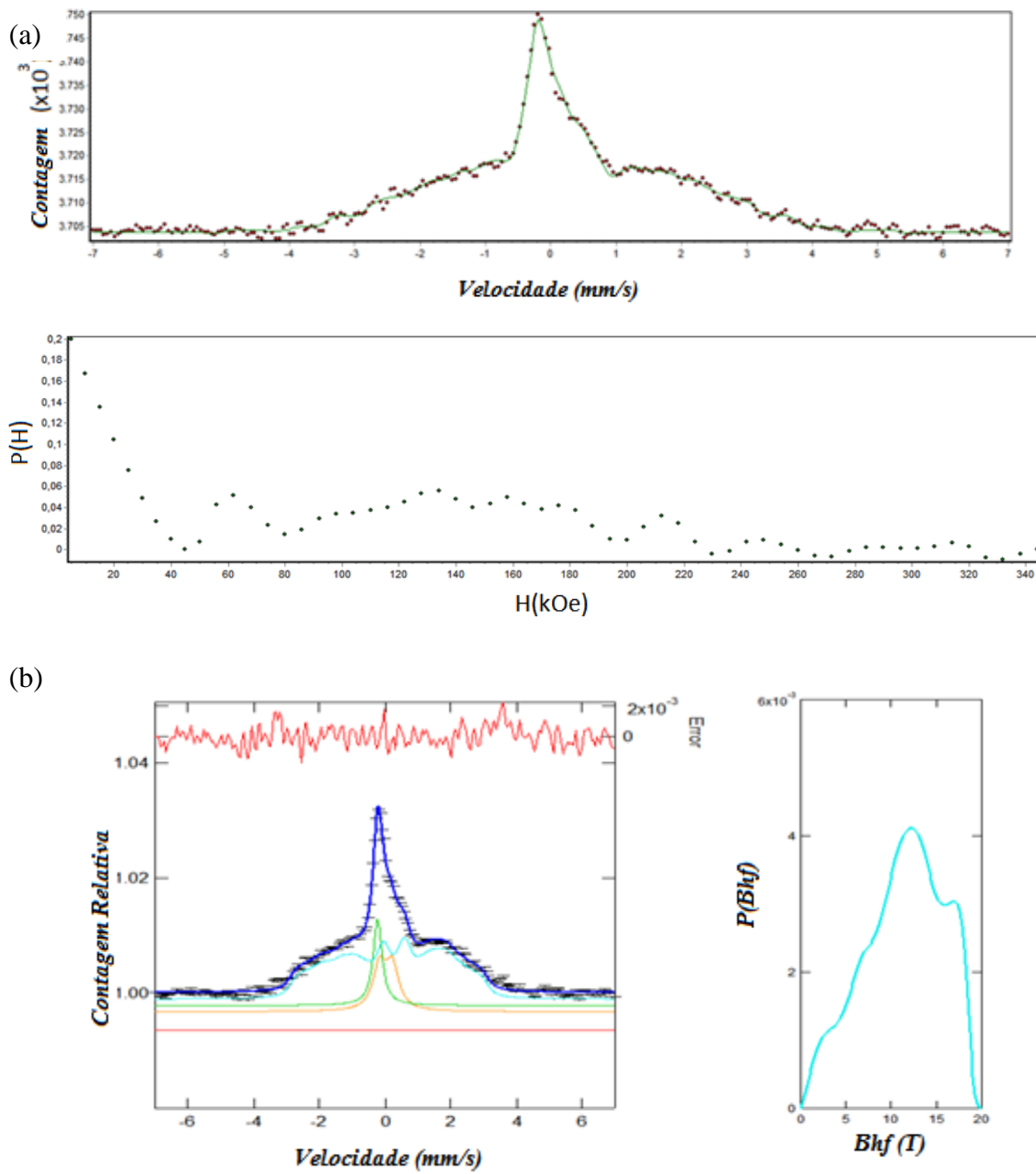


Figura 32 -Aço 316L Nitretado a 350°C por 3h ajustado por: (a) distribuição com WinFitting2000 (b) distribuição mais sítios com WinNormos for Igor; com as respectivas curva de probabilidade dos campos hiperfinos distribuídos.

O ponto principal da análise comparativa entre os programas é que tanto o Normos como WinNormos for Igor são capazes de realizar análises misturadas, ou seja, espectros que apresentem sítios e distribuição ao mesmo tempo, porém mais uma vez, devido a complexidade de interface no Normos só conseguimos realizar estes tipos de análises no WinNormos for Igor, vide Figura 32.b. Já o WinFitting2000 (Figura 32.a) não é capaz de realizar este tipo de ajuste.

Tabela 7 - Comparação relativa entre os programas de análise.

QUESITO	Normos	WinFitting 2000	WinNormos For Igor
Poder de cálculo	EXCELENTE	BOM	EXCELENTE
Interface	RUIM	BOM	EXCELENTE
Análise de sítios	BOM	BOM	EXCELENTE
Análise de distribuições	NÃO CONSEGUIMOS	RUIM E INSTÁVEL	EXCELENTE
Análise mista (sítio + distribuição)	NÃO CONSEGUIMOS	NÃO POSSUI ESSA OPÇÃO	EXCELENTE
Biblioteca	BOM	BOM	BOM
Gerenciamento de dados	RUIM E CONFUSO	REGULAR	BOM
Análise para aquisição multicanal	512/1024	512	512/1024/2048/4096*

*O programa não informa o limite de canais que podem ser utilizados.

Estes tipos de novas análises combinadas (sítios + distribuição) é que foram implementadas nas amostras nitretadas do aço 316L, acima referida na Figura 32.b.

Por fim, a Tabela 7 ilustra uma breve comparação realizada para alguns quesitos.

5.5. METODOLOGIA – MEDIDAS E ANÁLISES

5.5.1. METODOLOGIA – GEOMETRIA DE TRANSMISSÃO PARA AS AMOSTRAS EM PÓ

5.5.1.1. SOFTWARE

Por razões já discutidas anteriormente o programa escolhido para as análises com variação multicanal será o WinNormos for Igor devido à sua capacidade de solução do problema proposto.

A motivação para se realizar este tipo de estudo se embasa no fato de que muitas vezes o espectro Mössbauer não fica muito bem definido em termos das energias, pois muitas vezes os picos se confundem com ruídos ou superposições espectrais, impossibilitando muitas vezes de discernir com clareza os picos característicos.

5.5.1.2. SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS - ALTERAÇÕES

Para resolver este problema propomos neste trabalho realizar várias aquisições espectrais variando a escala de canais ([6], [8], [10], [11]) em 512/1024/2048/4096. Desta forma, variamos a resolução horizontal (velocidade) do espectro Mössbauer buscando melhorar a definição dos picos característicos.

Para tal realizamos uma alteração no sistema de aquisição de dados do espectro Mössbauer que pode ser de dois modos: internamente, ou externamente.

A alteração interna consiste em mudar a aquisição via software MCS deixando que o computador controle o número de canais utilizados na aquisição, o “clock” de início de contagens (o pulso eletrônico que indica que a contagem se iniciou novamente), o avanço de canal e o tempo de leitura de cada canal.

O nosso sistema possui um temporizador interno que comunica o sistema toda vez quando deve ser fornecido o “clock” para iniciar contagem e isto não pode ser alterado via software, mas apenas por via hardware através de um “jumper”. Para uma analogia simples, imaginemos uma régua... Se olharmos do começo ao fim dela levará um tempo para se

observar todas as divisões da régua, para a lermos novamente a régua como um todo temos que voltar os nossos olhos para o início da escala, isso seria um análogo ao “clock” do nosso sistema.

Agora imaginemos que o tempo para se observar a medida se mantenha o mesmo da régua (que é o parâmetro que não podemos mudar no nosso sistema via software), porém agora temos um paquímetro/micrômetro para se ler toda a escala ao invés de uma régua. É obvio que o tempo para observar cada escala será menor (esse tempo é o “dwell time”). Portanto, ao aumentar a escala e manter o tempo de “clock” diminuiremos o “dwell time” que é o tempo em que ficamos observando a medida naquele determinado canal, portanto teremos que passar mais vezes a leitura para se ter uma boa contagem, já que ficamos menos tempo contando naquele canal.

Se fizéssemos o processo via hardware e mudássemos o tempo do “clock” seria o mesmo que se pudéssemos fornecer mais tempo para se executar a leitura por toda escala mantendo o “dwell time” fixo. Porém no final teríamos basicamente a mesma condição, pois no caso via software passamos menos tempo contando e por isso temos que passar o contador mais vezes. Já no segundo caso via hardware, teríamos mais tempo contando, teríamos menos “clocks”, porém teríamos um “clock” com um tempo bem maior. Para o segundo método de aquisição deve-se abrir o “Mössbauer Driver” para alterar o “jumper” da aquisição pré-escolhida variando entre 512/1024/2048/4096 acertando assim o “clock” para cada caso. Logo após isso, deve-se informar ao programa MCS que o controle da aquisição será realizado por um meio externo.

No final teremos basicamente o mesmo tempo gasto em média em qualquer um dos métodos adotados, portanto por uma questão de praticidade escolhemos o método “via software”.

Para o método via software, é necessário realizar uma conta simples para acertar a escala de aquisição:

$$dwell\ time = \frac{\tau}{\text{Número de Canais}} \quad (49)$$

Onde,

τ é o período da velocidade do transdutor (no nosso caso 51ms) e o “dwell time” é o tempo que o canal ficará aberto para realizar a leitura em cada canal.

Veja que o corolário também é verdade se multiplicarmos o número de canais vezes o tempo de abertura de cada um, obviamente, obtemos período.

A Tabela 8 ilustra essas contas realizadas para a aquisição em todos os canais:

Tabela 8 – Dados e cálculos para aquisição multicanal interna.

Número de canais	Velocidade/ (mm/s)	Resolução/ (mm/s)	Período /(ms)	Dweel Time (ms)
512	10	0,020	51	0,100
1024	10	0,010	51	0,050
2048	10	0,005	51	0,025
4096	10	0,002	51	0,012

5.5.1.3. *RELAÇÃO ENTRE AS MEDIDAS DOS ESPECTROS*

Para boas medidas de transmissão mantivemos um padrão consistente entre todas as medidas: fixamos a relação entre a contagem de pico da linha mais intensa com o fundo para aproximadamente 40.000 contagens.

Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente de 25 °C.

Para as análises de retroespalhamento e análises de distribuição só tivemos acesso às medidas realizadas no trabalho da ref. [5].

5.5.1.4. *MEDIDAS E AJUSTES – TRANSMISSÃO*

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram separadas em três conjuntos de acordo com as amostras.

As fases presentes nas amostras, obtidas pelos ajustes já foram discutidas no item desta dissertação, adequado para esse fim.

Para realizar as medidas separamos as três amostras em pó (para maiores informações ver no item amostras) e os conjuntos das medidas seguem abaixo:

- O primeiro conjunto trata-se da amostra 1 Argila Sta.Gerturudes (SG) [9];
- O segundo conjunto trata-se da amostra 4 Argila Sta.Gerturudes (SG) [9];
- E o último conjunto são as “pelotas” de minério da Vale do Rio Doce (VRD);
- Em todos os conjuntos de medidas foram realizadas medidas com 512/1024/2048/4096 canais e calibrados com o padrão Fe-alfa

Todas as fases dos espectros de transmissão estão ajustadas de acordo com trabalhos atuais [14], [38], [39], [62], [63], [68], [69]. Usamos estes trabalhos para encontrar os parâmetros hiperfinos numéricos das fases: hematita, espinélios de ferro. E assim, comparamos os valores numéricos dos parâmetros hiperfinos presentes neste trabalho com os trabalhos citados acima associando as possíveis fases encontradas no nosso ajuste. Além disso, todos os parâmetros numéricos foram ajustados com o WinNormos for Igor.

Os resultados dessas medidas e ajustes estão nas figuras e tabelas abaixo:

A Figura 33 representa um ajuste Mössbauer realizado na amostra 1 composta de argila [9] com uma aquisição de 512 canais. É importante observarmos a diferença (linha vermelha) do erro entre a medida e o ajuste. O comportamento deles será discutido no final das medidas.

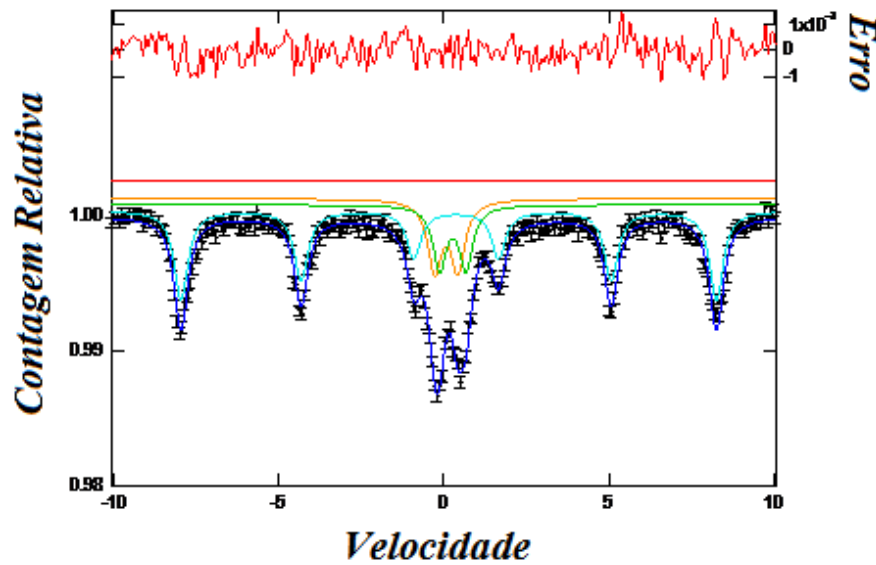


Figura 33 - Ajuste Mössbauer realizados na amostra 1 composta de argila SG, com uma aquisição de 512 canais – Transmissão a 25 °C

Na Tabela 9 encontramos os parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 1 para 512 canais. Estes parâmetros serão comparados em gráficos com todos os canais mais a frente nessa discussão.

Tabela 9- Tabela dos parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 1 composta de argila SG, com 512 canais.

	Γ / (mm/s)	Área %	δ / (mm/s)	ϵ / (mm/s)	Bhf/ (T)	χ^2
Dubleto 1	0,48	17	$0,38 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,06$	X	1,31
Dubleto 2	0,47	21	$0,18 \pm 0,01$	$0,71 \pm 0,06$	X	
Sexteto	0,51	62	$0,37 \pm 0,03$	$-0,23 \pm 0,02$	$50,3 \pm 4,02$	

X – Indica que não existe esse parâmetro para esse tipo de sítio

A fase associada ao dubleto 1 é a Fe^{3+} - *tipo espinélio* - *coordenação octaédrica*, ao dubleto 2 Fe^{3+} - *tipo espinélio* – *coordenação tetraédrica* e ao sexteto a *hematita*.

A Figura 34 representa o ajuste Mössbauer da mesma amostra 1 porém com uma aquisição de 1024 canais. Observe que a partir de 1024 canais já é possível observar que os espectros estão com os as intensidades das linhas mais definidas, especialmente nas linhas do centro.

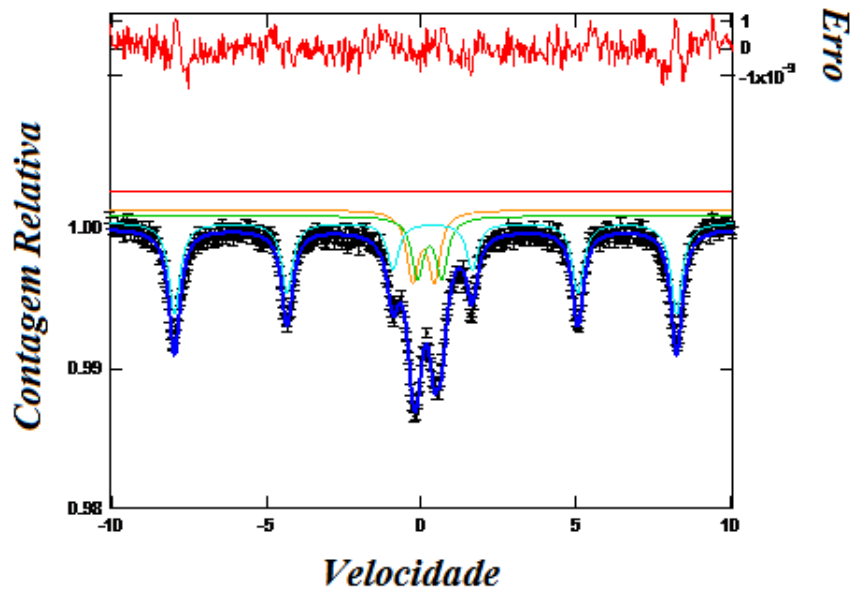


Figura 34 - Ajuste Mössbauer realizados na amostra 1 composta de argila SG, com uma aquisição de 1024 canais – Transmissão a 25 °C

Na Tabela 10 encontramos os parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 1 para 1024 canais.

Tabela 10 - Tabela dos parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 1 composta de argila SG, com 1024 canais

	Γ / (mm/s)	Área %	δ / (mm/s)	ε / (mm/s)	Bhf/ (T)	χ^2
Dubleto 1	0,46	18	$0,39 \pm 0,03$	$0,78 \pm 0,06$	X	1,32
Dubleto 2	0,46	21	$0,19 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,06$	X	
Sexteto	0,45	61	$0,37 \pm 0,03$	$-0,23 \pm 0,02$	$50,3 \pm 4,02$	

X – Indica que não existe esse parâmetro para esse tipo de sítio

A fase associada ao dubleto 1 é a Fe^{3+} - tipo *espinélio* - coordenação *octaédrica*, ao dubleto 2 Fe^{3+} - tipo *espinélio* – coordenação *tetraédrica* e ao sexteto a *hematita*.

A Figura 35 representa o ajuste Mössbauer da mesma amostra 1 porém com uma aquisição de 2048 canais. Veja que o espectro com 2048 canais já fica bem mais clara a definição das intensidades, não somente nas linhas do centro, mas do espectro como um todo.

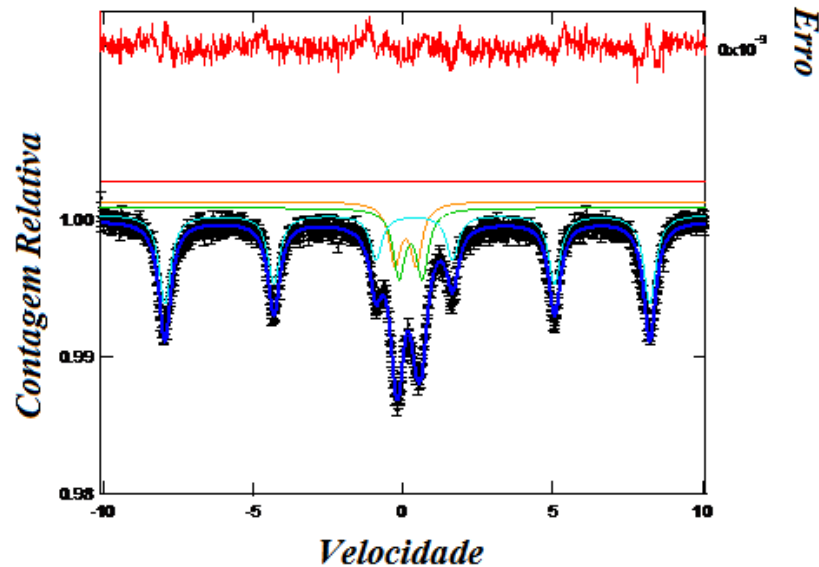


Figura 35 - Ajuste Mössbauer realizados na amostra 1 composta de argila SG, com uma aquisição de 2048 canais – Transmissão a 25 °C

Na Tabela 11 encontramos os parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 1 para 2048 canais.

Tabela 11 - Tabela dos parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 1 composta de argila SG, com 2048 canais – Transmissão a 25 °C

	Γ / (mm/s)	Área %	δ / (mm/s)	ϵ / (mm/s)	Bhf/ (T)	χ^2
Dubleto 1	0,48	20	$0,32 \pm 0,03$	$0,79 \pm 0,06$	X	1,38
Dubleto 2	0,48	18	$0,20 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,06$	X	
Sexteto	0,48	63	$0,37 \pm 0,03$	$-0,23 \pm 0,02$	$50,2 \pm 4,01$	

X – Indica que não existe esse parâmetro para esse tipo de sítio

A fase associada ao dubleto 1 é a Fe^{3+} - tipo *espinélio* - coordenação *octaédrica*, ao dubleto 2 Fe^{3+} - tipo *espinélio* – coordenação *tetraédrica* e ao sexteto a *hematita*.

A Figura 36 representa o ajuste Mössbauer da mesma amostra 1 porém com uma aquisição de 4096 canais. Neste espectro tivemos dois canais com problemas que pode ser observado no início do fundo do espectro duas medidas fora das outras, porém como este erro se encontra no fundo do espectro ele não se torna significativo para a análise.

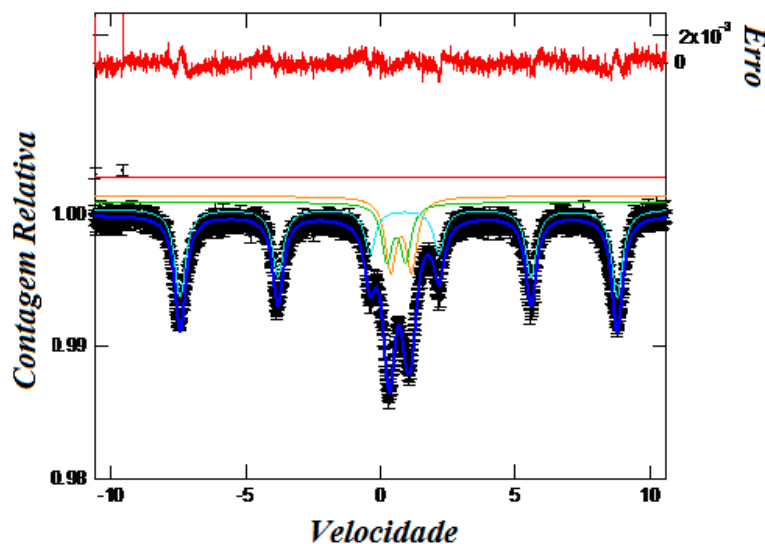


Figura 36 - Ajuste Mössbauer realizados na amostra 1 composta de argila SG, com uma aquisição de 4096 canais – Transmissão a 25 °C

Na Tabela 12 encontramos os parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 1 para 4096 canais.

Tabela 12 - Tabela dos parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 1 composta de argila SG, com 4096 canais

	Γ / (mm/s)	Área %	δ / (mm/s)	ϵ / (mm/s)	Bhf/ (T)	χ^2
Dubleto 1	0,46	22	$0,35 \pm 0,03$	$0,78 \pm 0,06$	X	2,28
Dubleto 2	0,46	16	$0,18 \pm 0,01$	$0,70 \pm 0,06$	X	
Sexteto	0,49	62	$0,37 \pm 0,03$	$-0,22 \pm 0,02$	$50,3 \pm 4,02$	

X – Indica que não existe esse parâmetro para esse tipo de sítio

A fase associada ao dubleto 1 é a Fe^{3+} - tipo *espinélio* - coordenação *octaédrica*, ao dubleto 2 Fe^{3+} - tipo *espinélio* – coordenação *tetraédrica* e ao sexteto a *hematita*.

A Figura 37 exibe o ajuste Mössbauer para amostra 4 composta também por argila [9] com uma aquisição realizada em 512 canais. O mesmo vale o comentário da amostra 1, o erro de fundo é dificilmente distinguível do erro do ajuste nos picos.

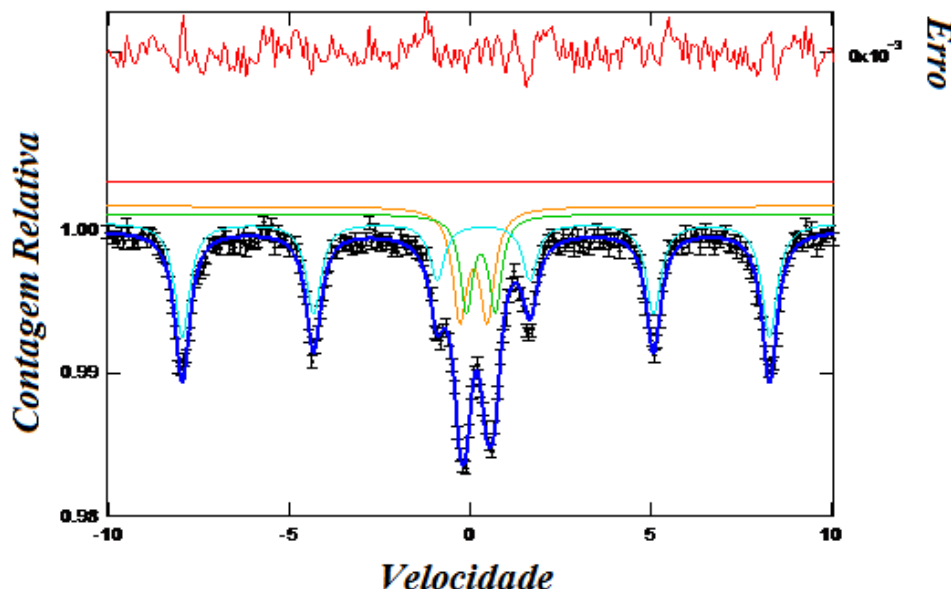


Figura 37 - Ajuste Mössbauer realizados na amostra 4 composta de argila SG, com uma aquisição de 512 canais – Transmissão a 25 °C

Na Tabela 13 encontramos os parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 4 para 512 canais.

Tabela 13 - Tabela dos parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 4 composta de argila SG, com 512 canais

	Γ / (mm/s)	Área %	δ / (mm/s)	ϵ / (mm/s)	Bhf / (T)	χ^2
Dubleto 1	0,42	15	$0,40 \pm 0,03$	$0,79 \pm 0,06$	X	1,33
Dubleto 2	0,48	23	$0,20 \pm 0,02$	$0,75 \pm 0,06$	X	
Sexteto	0,50	62	$0,37 \pm 0,03$	$-0,21 \pm 0,02$	$50,4 \pm 4,03$	

X – Indica que não existe esse parâmetro para esse tipo de sítio

A fase associada ao dubleto 1 é a Fe^{3+} - tipo *espinélio* - coordenação *octaédrica*, ao dubleto 2 Fe^{3+} - tipo *espinélio* – coordenação *tetraédrica* e ao sexteto a *hematita*.

A Figura 38 representa o ajuste Mössbauer da mesma amostra 4 porém com uma aquisição de 1024 canais. Como já comparado há uma melhora nas intensidades das linhas, porém o erro de fundo ainda não é distinguível do erro do ajuste da linha.

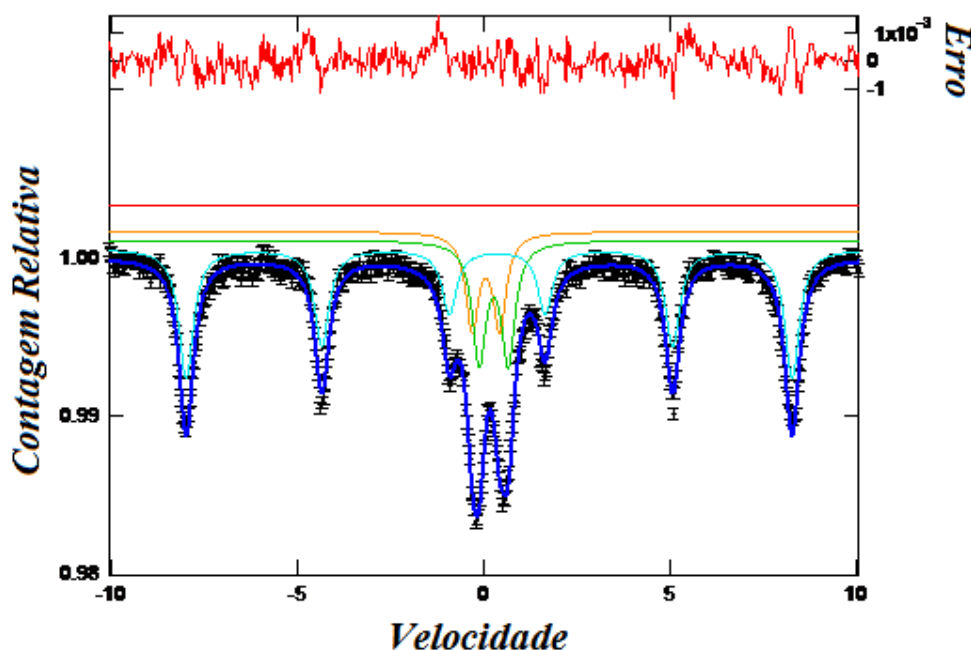


Figura 38 - Ajuste Mössbauer realizados na amostra 4 composta de argila SG, com uma aquisição de 1024 canais – Transmissão a 25 °C

A Tabela 14 representa encontramos os parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 4 para de 1024 canais.

Tabela 14 - Tabela dos parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 4 composta de argila SG, com 1024 canais

	Γ / (mm/s)	Área %	δ / (mm/s)	ε / (mm/s)	Bhf/ (T)	χ^2
Dubleto 1	0,44	22	$0,39 \pm 0,03$	$0,78 \pm 0,06$	X	1,46
Dubleto 2	0,43	16	$0,18 \pm 0,01$	$0,74 \pm 0,06$	X	
Sexteto	0,47	62	$0,37 \pm 0,03$	$-0,22 \pm 0,02$	$50,4 \pm 4,03$	

X – Indica que não existe esse parâmetro para esse tipo de sítio

A fase associada ao dubleto 1 é a Fe^{3+} - tipo *espinélio* - coordenação *octaédrica*, ao dubleto 2 Fe^{3+} - tipo *espinélio* – coordenação *tetraédrica* e ao sexteto a *hematita*.

A Figura 39 representa o ajuste Mössbauer da mesma amostra 4 porém com uma aquisição de 2048 canais. A partir de 2048 já conseguimos claramente observar aonde se concentram as diferenças dos ajustes como as intensidades dos picos são bem claras em todo o espectro.

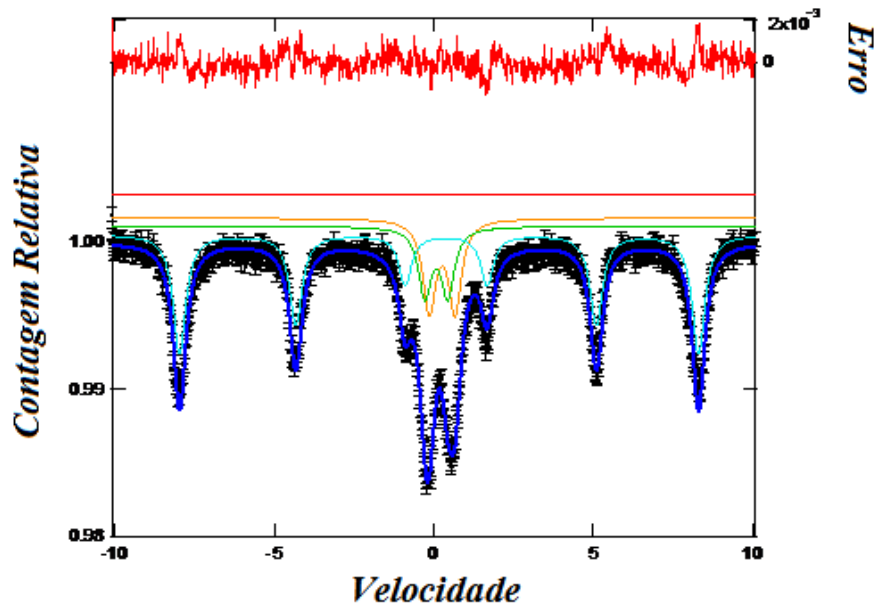


Figura 39 - Ajuste Mössbauer realizados na amostra 4 composta de argila SG, com uma aquisição de 2048 canais – Transmissão a 25 °C

A Tabela 15 representa encontramos os parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 4 para de 2048 canais.

Tabela 15 - Tabela dos parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 4 composta de argila SG, com 2048 canais

	Γ / (mm/s)	Área %	δ / (mm/s)	ϵ / (mm/s)	Bhf / (T)	χ^2
Dubleto 1	0,42	15	$0,40 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,06$	X	1,33
Dubleto 2	0,48	23	$0,20 \pm 0,03$	$0,75 \pm 0,06$	X	
Sexteto	0,51	62	$0,37 \pm 0,03$	$-0,21 \pm 0,02$	$50,4 \pm 4,03$	

X – Indica que não existe esse parâmetro para esse tipo de sítio

A fase associada ao dubleto 1 é a Fe^{3+} - tipo espinélio - coordenação octaédrica, ao dubleto 2 Fe^{3+} - tipo espinélio – coordenação tetraédrica e ao sexteto a hematita.

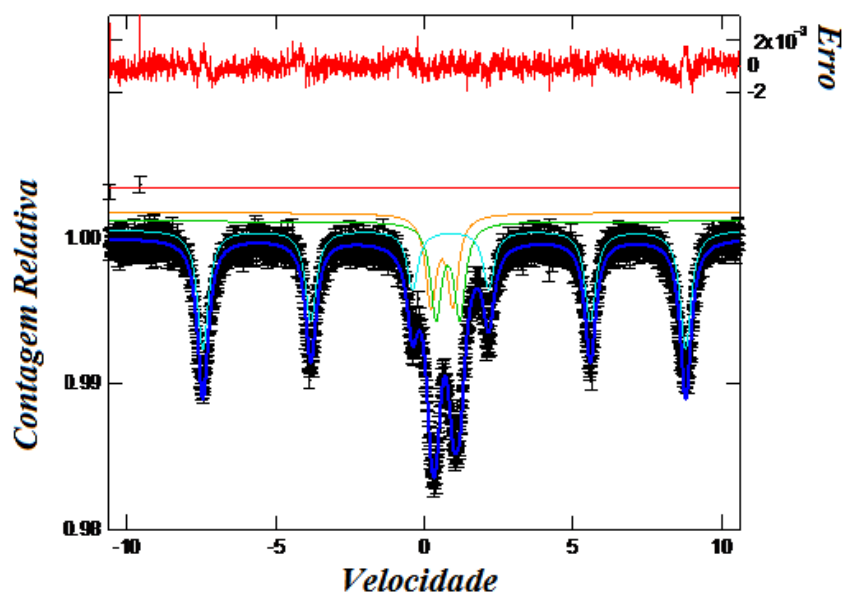


Figura 40 representa o ajuste Mössbauer da mesma amostra 4 porém com uma aquisição de 4096 canais. O mesmo problema nos canais iniciais no erro de fundo que houve na amostra 1 se repete aqui, e como já foi dito este erro é irrelevante para a análise final.

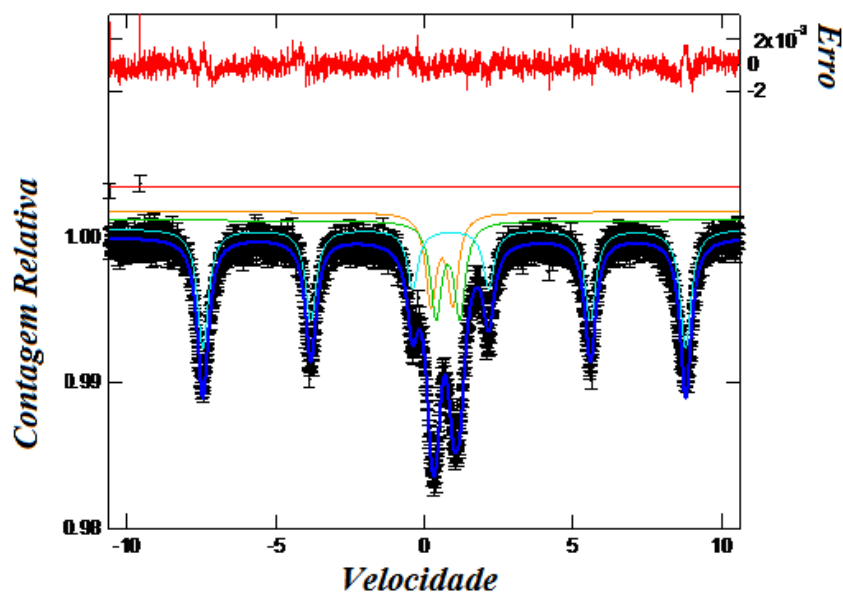


Figura 40 - Ajuste Mössbauer realizados na amostra 4 composta de argila SG, com uma aquisição de 4096 canais – Transmissão a 25 °C

A Tabela 16 representa encontramos os parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 4 para de 4096 canais.

Tabela 16 - Tabela dos parâmetros hiperfinos do ajuste realizado na amostra 4 composta de argila SG, com 4096 canais

	Γ / (mm/s)	Área %	δ / (mm/s)	ε / (mm/s)	Bhf/ (T)	χ^2
Dubleto 1	0,44	21	$0,38 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,06$	0,0	1,17
Dubleto 2	0,44	19	$0,18 \pm 0,01$	$0,74 \pm 0,06$	0,0	
Sexteto	0,45	60	$0,37 \pm 0,03$	$-0,22 \pm 0,02$	$50,4 \pm 4,03$	

X – Indica que não existe esse parâmetro para esse tipo de sítio

A fase associada ao dubleto 1 é a Fe^{3+} - tipo *espinélio* - coordenação *octaédrica*, ao dubleto 2 Fe^{3+} - tipo *espinélio* – coordenação *tetraédrica* e ao sexteto a *hematita*.

Minério de ferro - A Figura 41 expõe o ajuste do espectro Mössbauer do minério de ferro (hematita) em forma de “pelotas”, fornecido pela companhia Vale do Rio Doce para uma aquisição realizada em 512 canais. Mais uma vez temos que observar que as linhas do erro não são muito boas para distinguir uma boa diferença entre do ajuste e as medidas nas linhas do espectro.

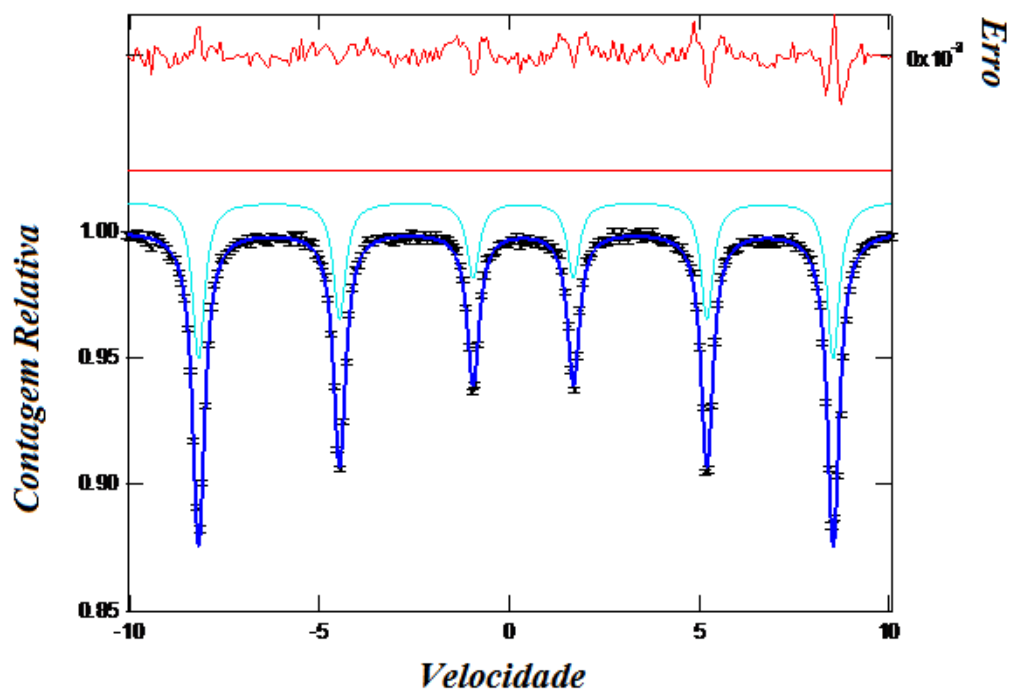


Figura 41 - Ajuste do espectro Mössbauer do minério de ferro (hematita) VRD para uma aquisição realizada em 512 canais – Transmissão a 25 °C

A Tabela 17 abaixo expõe os dados do minério de ferro (hematita) para uma aquisição de 512 canais.

Tabela 17 – Tabela dos parâmetros hiperfinos do minério de ferro (hematita) VRD para uma aquisição de 512 canais.

	Γ / (mm/s)	Área %	δ / (mm/s)	ϵ / (mm/s)	Bhf/ (T)	χ^2
Sexteto	0,39	100	$0,38 \pm 0,03$	$-0,19 \pm 0,02$	$51,8 \pm 4,14$	3,05

Esta fase do sexteto corresponde à hematita.

A Figura 42 expõe o ajuste do espectro Mössbauer do minério de ferro (hematita) – Pelotas, fornecido pela companhia Vale do Rio Doce para uma aquisição realizada em 1024 canais. Observando a linha do erro (vermelha) conseguimos ver alguns picos diferenciados nas curvas de erro especialmente nas linhas 1, 2, 5 e 6. Esta diferença será mais bem observada nos próximos espectros.

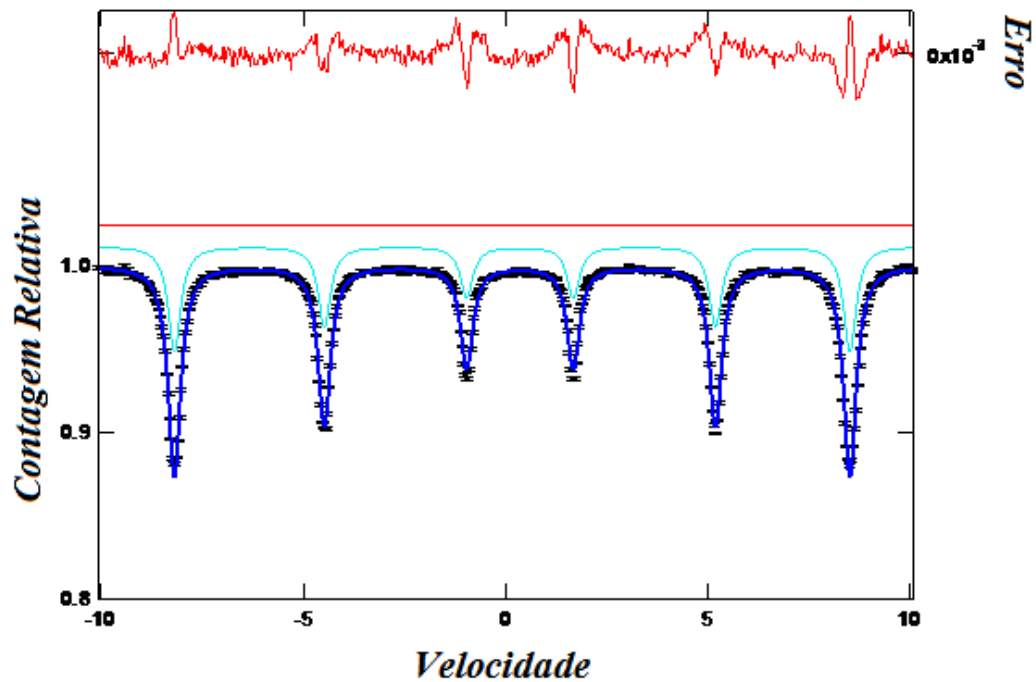


Figura 42 - Ajuste do espectro Mössbauer do minério de ferro (hematita) VRD para uma aquisição realizada em 1024 canais – Transmissão a 25 °C

A Tabela 18 abaixo expõe os dados do minério de ferro (hematita) para uma aquisição de 1024 canais.

Tabela 18 – Tabela dos parâmetros hiperfinos do minério de ferro (hematita) VRD para uma aquisição de 1024 canais.

	Γ / (mm/s)	Área %	δ / (mm/s)	ε / (mm/s)	Bhf/ (T)	χ^2
Sexteto	0,38	100	$0,37 \pm 0,03$	$-0,19 \pm 0,02$	$51,8 \pm 4,14$	5,00

Esta fase do sexteto corresponde à hematita

A Figura 43 expõe o ajuste do espectro Mössbauer do minério de ferro (hematita)-Pelota, fornecido pela companhia Vale do Rio Doce para uma aquisição realizada em 2048 canais. Neste espectro fica claramente evidente que falta algo no ajuste, verificado pelas diferenças de desvios na curva do erro especialmente nas linhas 1, 2, 5 e 6. Desta forma, podemos supor que existe mais algum sítio espectroscópico neste ajuste. Esse novo sítio será discutido em detalhes no item-5 “Refinamento do Ajuste da Amostra VRD” desse trabalho.

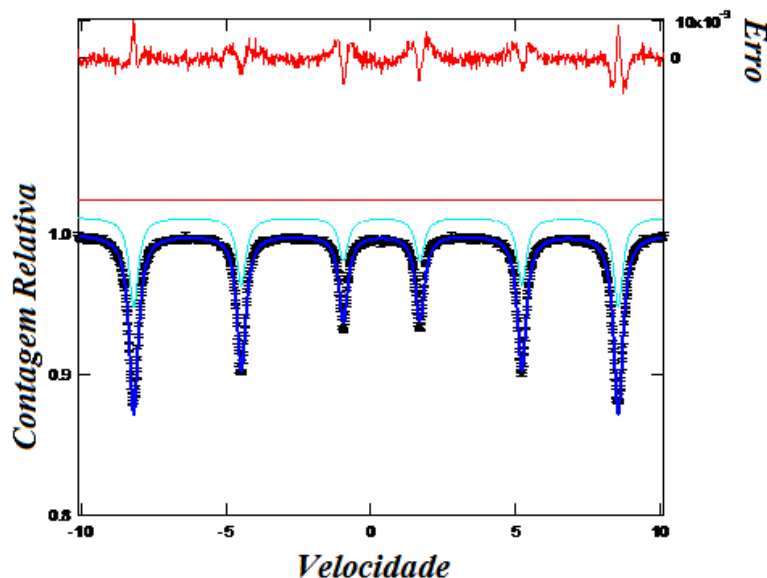


Figura 43 - Ajuste do espectro Mössbauer do minério de ferro (hematita) VRD para uma aquisição realizada em 2048 canais – Transmissão a 25 °C

A Tabela 19 abaixo expõe os dados do minério de ferro (hematita) para uma aquisição de 2048 canais.

Tabela 19 – Tabela dos parâmetros hiperfinos do minério de ferro (hematita) VRD para uma aquisição de 2048 canais.

	Γ / (mm/s)	Área %	δ / (mm/s)	ε / (mm/s)	Bhf/ (T)	χ^2
Sexteto	0,38	100	$0,38 \pm 0,03$	$-0,19 \pm 0,02$	$51,9 \pm 4,15$	3,91

Esta fase do sexteto corresponde à hematita

A Figura 44 expõe o ajuste do espectro Mössbauer do minério de ferro (hematita) fornecido pela companhia Vale do Rio Doce para uma aquisição realizada em 4096 canais. Neste espectro temos a mesma constatação observada no espectro de 2048 canais apenas temos uma maior definição do evento que será discutido no item-5 “Refinamento do Ajuste da Amostra VRD” desse trabalho.

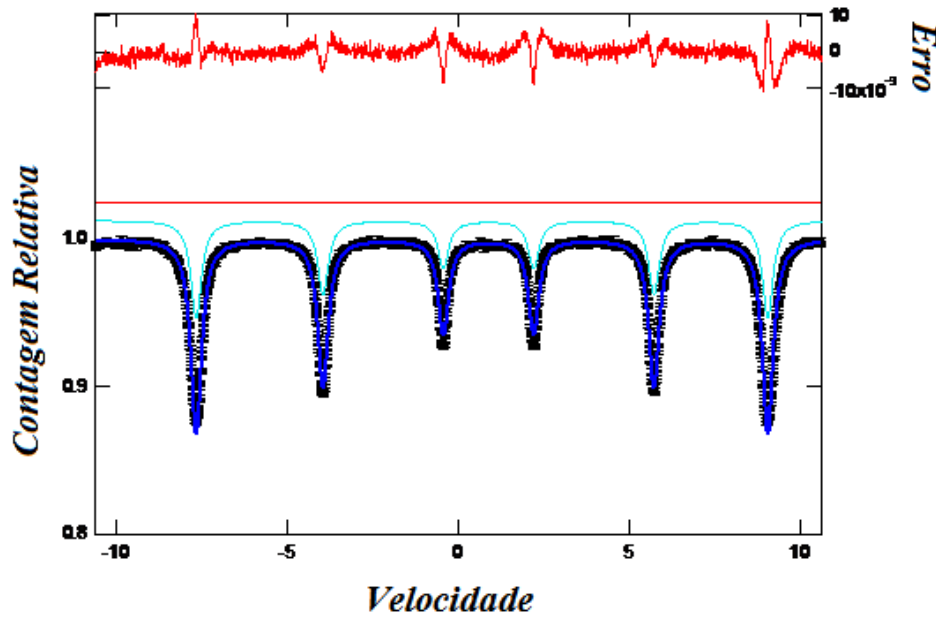


Figura 44 - Ajuste do espectro Mössbauer do minério de ferro (hematita) VRD para uma aquisição realizada em 4096 canais – Transmissão a 25 °C

A Tabela 20 abaixo expõe os dados do minério de ferro (hematita) para uma aquisição de 4096 canais.

Tabela 20 – Tabela dos parâmetros hiperfinos do minério de ferro (hematita) VRD para uma aquisição em 4096 canais.

	Γ / (mm/s)	Área %	δ / (mm/s)	ε / (mm/s)	Bhf/ (T)	χ^2
Sexteto	0,38	100	$0,38 \pm 0,03$	$-0,19 \pm 0,02$	$51,8 \pm 4,14$	4,60

Esta fase do sexteto corresponde à hematita

5.5.1.5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DA AQUISIÇÃO DE VÁRIOS CANAIS

Para discutir os resultados obtidos montamos gráficos comparativos dos parâmetros hiperfinos, das áreas quando cabível e da largura de linha.

Para todos os gráficos que serão exibidos referentes à comparação dos diferentes parâmetros hiperfinos, entre os diferentes números de aquisição de canais, valerá a mesma discussão de que os parâmetros são estáveis e com oscilações menores que 0,1 mm/s, mostrando que os ajustes estão coerentes entre si. E ainda comprova que variar o numero de canais não interfere no valor dos parâmetros hiperfinos encontrados, obviamente como já era de se esperar, afinal o que foi modificado no sistema foi apenas a resolução de energia do sistema.

Uma observação é que nestes gráficos não estão adicionados as barras de erro, pois os erros poluiriam visualmente o gráfico e não daria para observar as sutis diferenças dos parâmetros.

Para a amostra 1 composta de argila Sta.Gertrudes (SG) [9] teremos as seguintes variações dos parâmetros hiperfinos na Figura 45 e da área na Figura 46 para o sítio do dubleto 1:

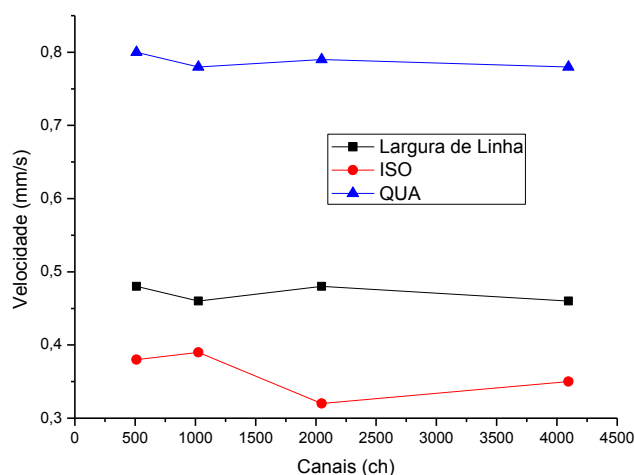


Figura 45 - Parâmetros do Fe^{3+} - tipo espinélio coordenação octaédrica (SG), amostra 1

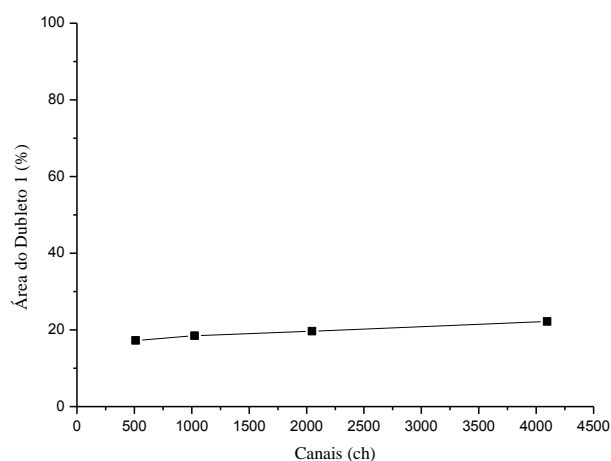


Figura 46 - Área do Fe^{3+} - tipo espinélio coordenação octaédrica (SG) – amostra 1

Para a amostra 1 composta de argila (SG) [9] teremos as seguintes variações dos parâmetros hiperfinos na Figura 47 e da área na Figura 48 para o sítio do dubleto 2

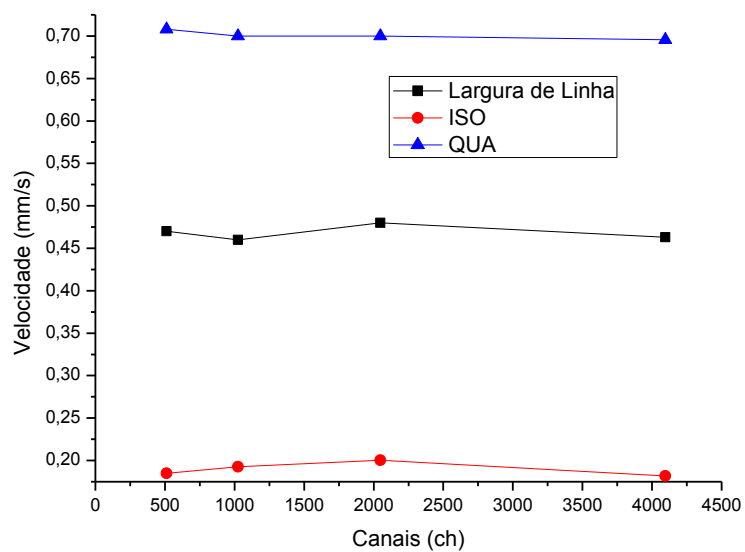


Figura 47 -Parâmetros do Fe^{3+} -tipo espinélio coordenação tetraédrica, amostra 1-(SG)

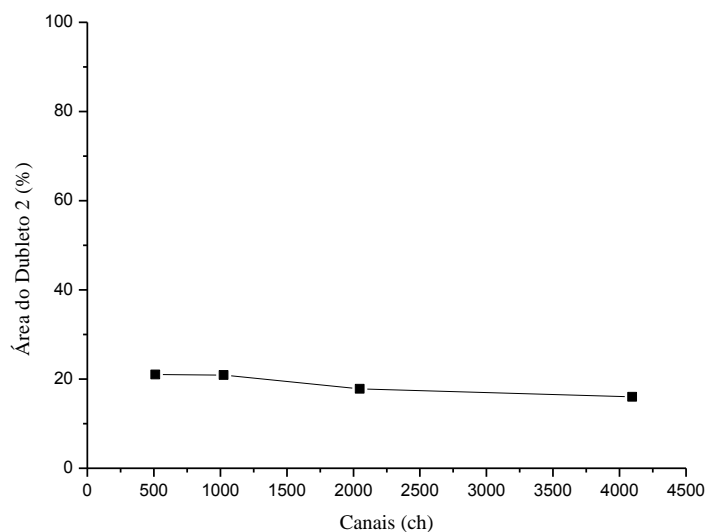


Figura 48 - Área do Fe^{3+} - tipo espinélio coordenação tetraédrica – amostra 1 - (SG)

Para a amostra 1 composta de argila (SG) [9] teremos as variações dos parâmetros hiperfinos na Figura 49 e o campo hiperfino na Figura 50 já a área está Figura 51 para o sítio do sexteto

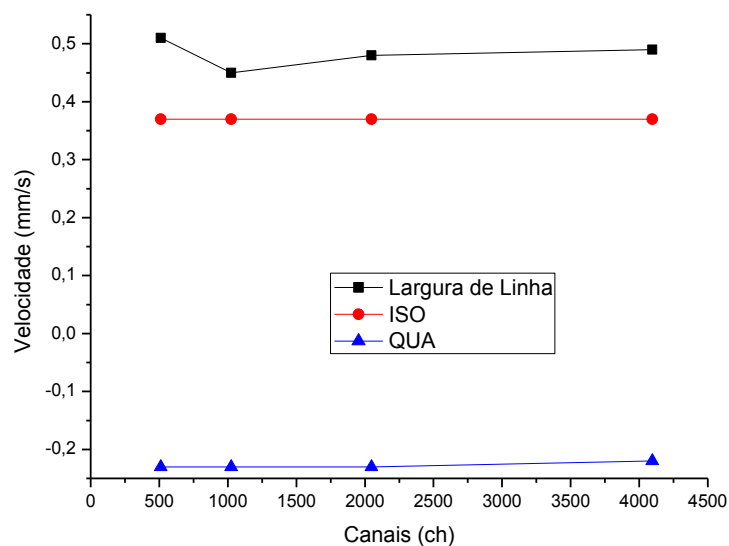


Figura 49 - Parâmetros da hematita – amostra 1 - (SG)

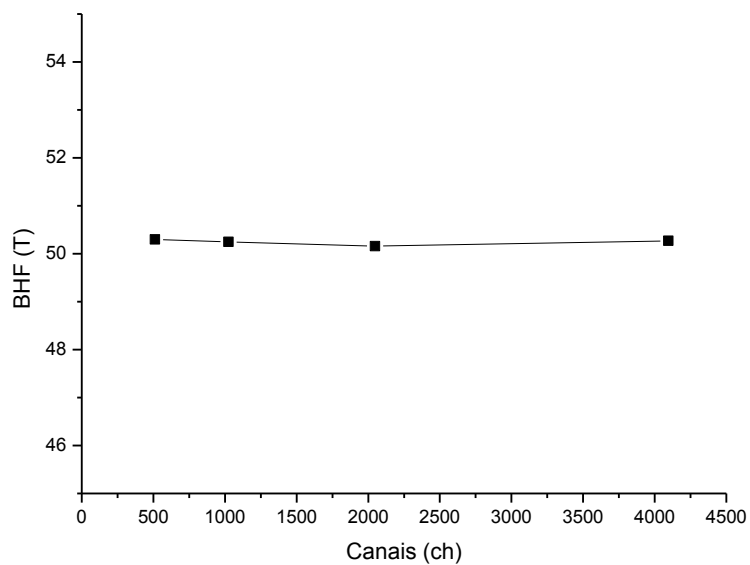


Figura 50 - Campo hiperfino da hematita – amostra 1 - (SG)

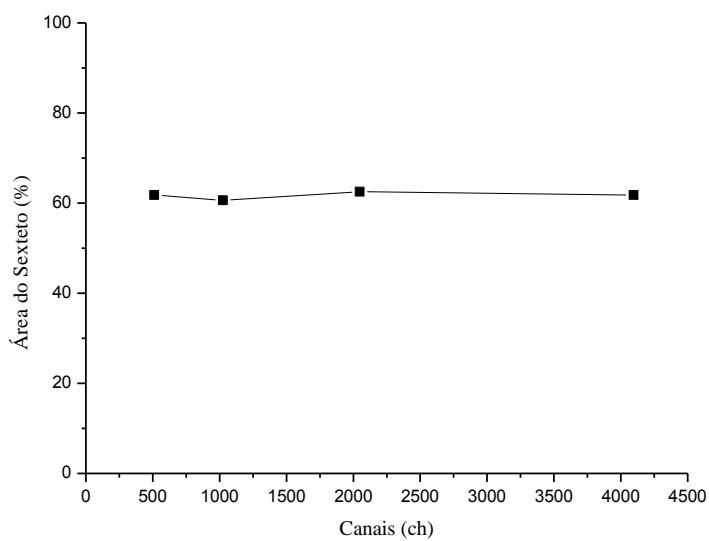


Figura 51 - Área da hematita – amostra 1 - (SG)

Na amostra 4 de argila (SG) [9] teremos as seguintes variações dos parâmetros hiperfinos na Figura 52 e para a área na Figura 53 para o sítio do dubleto 1

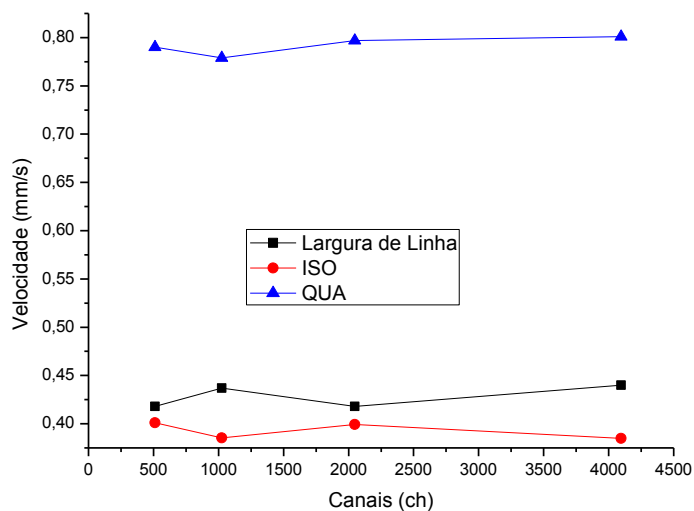


Figura 52 -Parâmetros do Fe^{3+} -tipo espinélio -coordenação octaédrica, amostra4 -(SG)

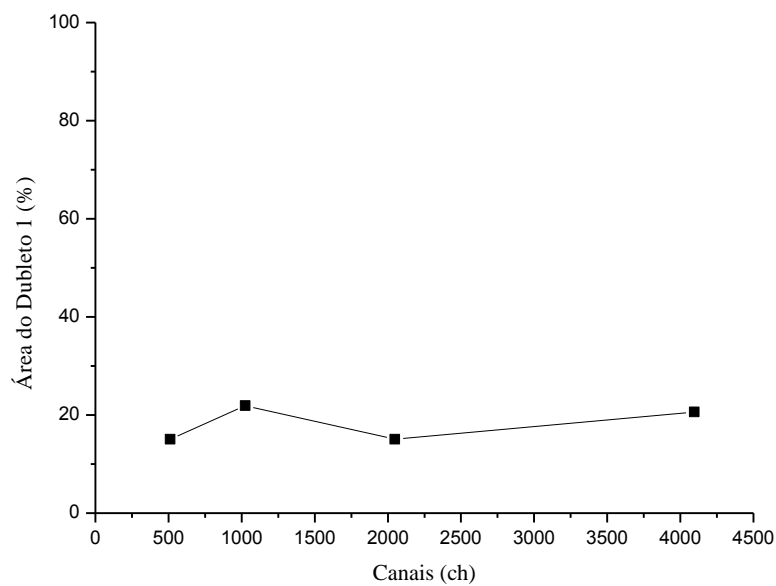


Figura 53 - Área do Fe^{3+} - tipo espinélio - coordenação octaédrica – amostra 4 - (SG)

Na amostra 4 de argila (SG) [9] teremos as seguintes variações dos parâmetros hiperfinos na Figura 54 e para a área na Figura 55 para o sítio do dubleto 2

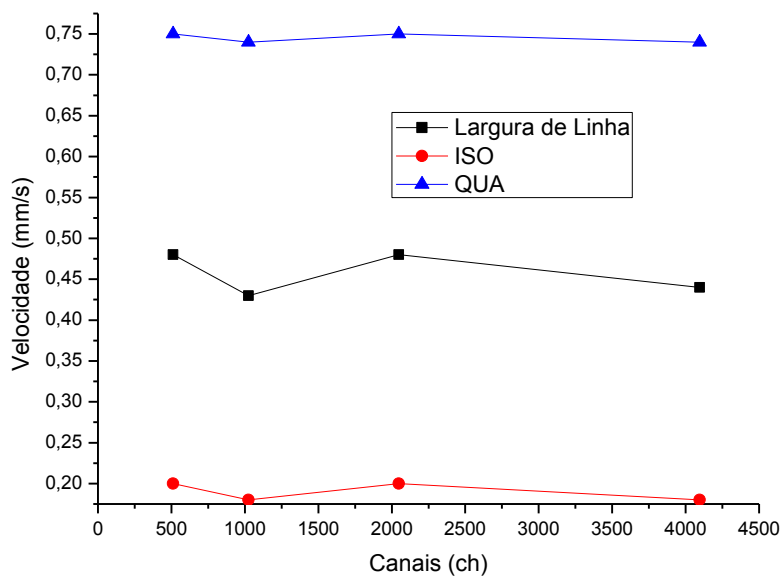


Figura 54 - Parâmetros do Fe^{3+} - tipo espinélio coordenação tetraédrica, amostra 4 - (SG)

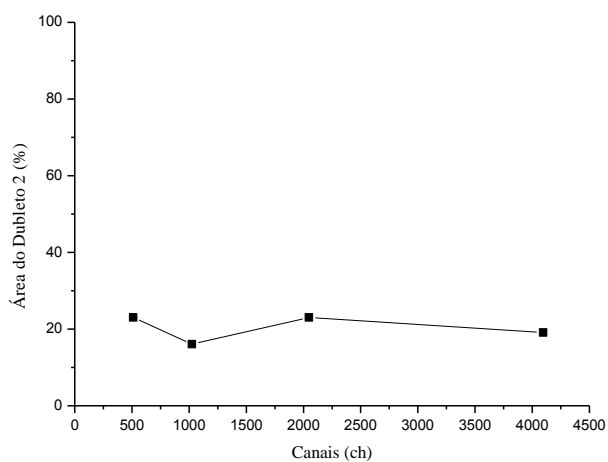


Figura 55 - Área do duplete 2 – amostra 4 - (SG)

Na amostra 4 de argila (SG) [9] teremos as seguintes variações dos parâmetros hiperfinos na Figura 56 e do campo hiperfino na Figura 57, já a área na Figura 58 para o sítio do sexteto.

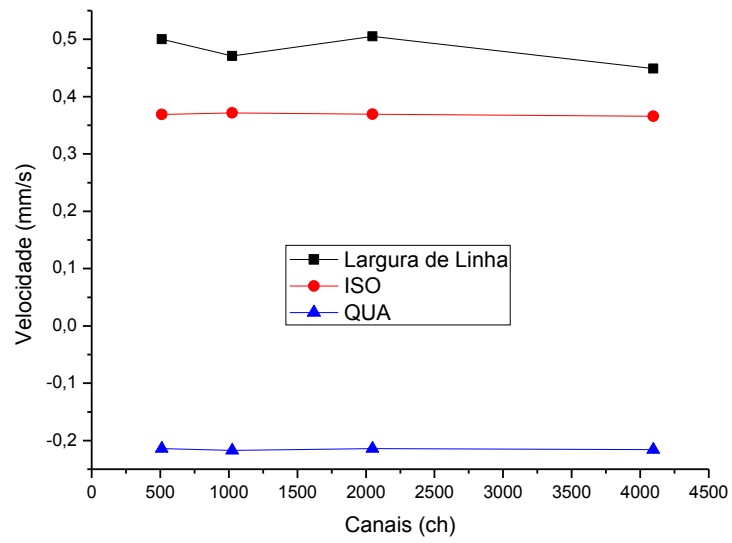


Figura 56 - Parâmetros da hematita – amostra 4 - (SG)

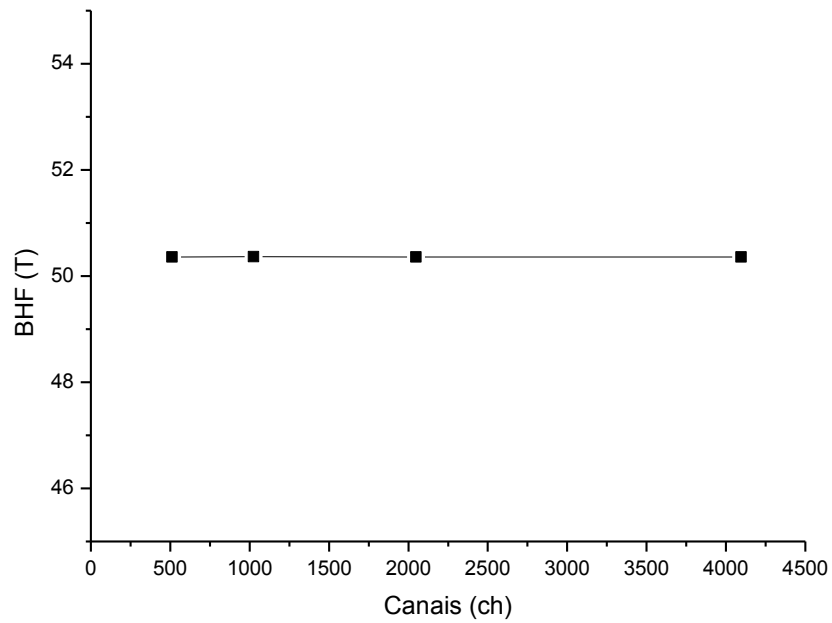


Figura 57 - CH da hematita (argila) – amostra 4 - (SG)

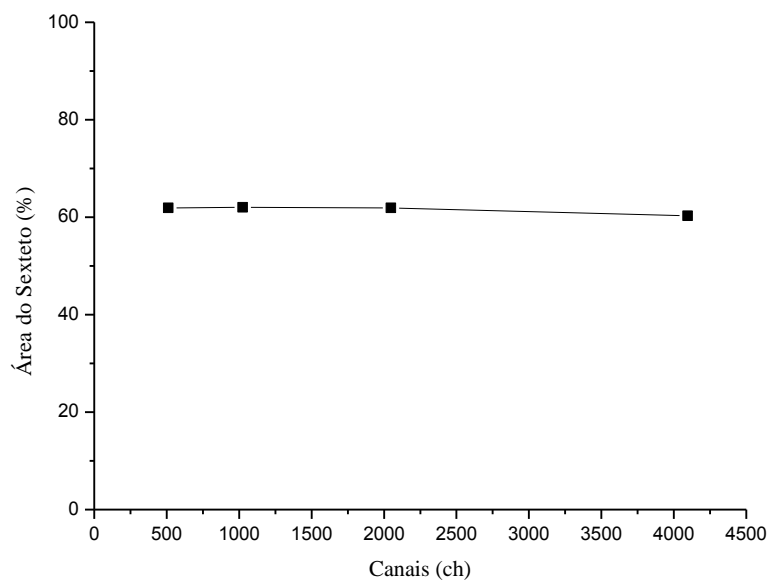


Figura 58 - Área da hematita - amostra 4 - (SG)

Para a o minério de ferro (Vale do Rio Doce -VRD), teremos uma área de 100% e por isso não representaremos o gráfico das áreas, apenas dos parâmetros hiperfinos na Figura 59 e do campo hiperfino na Figura 60.

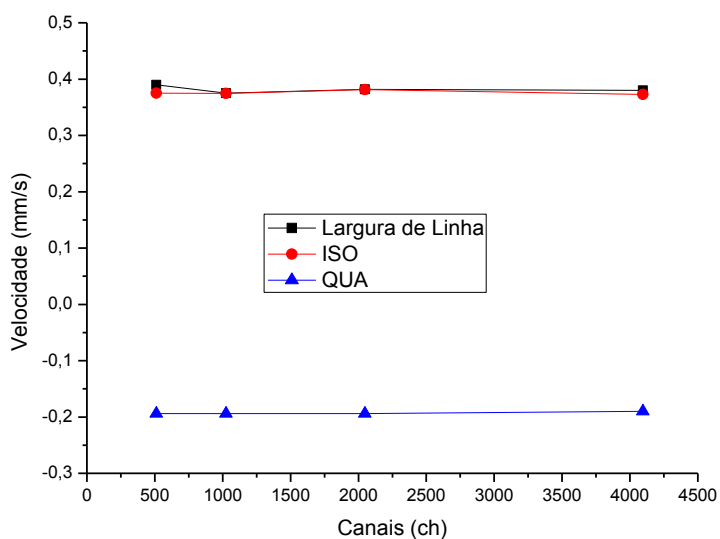


Figura 59- Parâmetros da hematita do minério - VRD

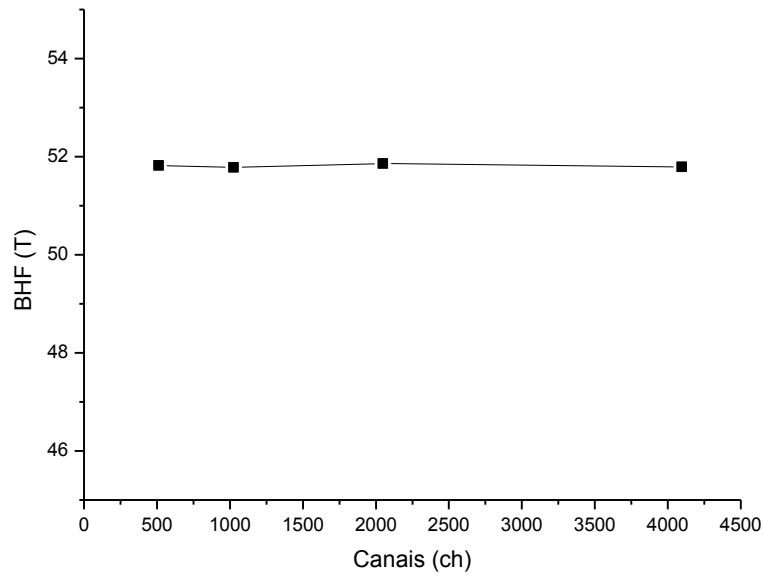


Figura 60 - Campo hiperfino da hematita do minério - VRD

Ao observar todos esses gráficos, é possível constatar que a variação multicanal é estável e mantém seus parâmetros muito bem definidos. Esperávamos que houvesse uma melhoria na largura de linha, já que estávamos melhorando a resolução do sistema, porém o mesmo não ocorreu. Entretanto, o que melhorou significativamente foi à visão clara do espectro formado e das linhas mais definidas, observado também por outros trabalhos [6], [8], [10], [11]. Este tipo de alteração é recomendado para análises que envolvam “sítio + distribuição”, pois teremos uma melhor visão das linhas sobrepostas. A grande questão seria: Quantos canais seriam necessários para realizar se uma medida? A resposta é similar a da régua, paquímetro e do micrômetro... Usamos o mais conveniente para cada caso. Se for uma medida simples e rápida 512 são suficientes, porém se for algo mais delicado que envolva linhas definidas combinados com linhas alargadas sugerimos que seja feita uma medida em 2048 e 4096 se seu sistema for otimizado. É fácil notar que um ponto negativo de 4096 canais deixa o programa de análise mais lento, além do mais, o tempo de aquisição de dados torna-se gigantesco. Entretanto o resultado da aquisição em 4096 apresenta um potencial incrível para ajustes e análises, melhorando a visibilidade da curva de erro tornando-se possível a visualização de alguns problemas que antes não eram vistos.

Por fim, mas não menos importante, comparamos o chi-quadrado (χ^2) [78] para verificar como as variáveis se comportam, Figura 61.

Quanto mais próximo de 1 melhor é o resultado, ou seja, o número 1 é a referência ideal para se ter um bom ajuste de acordo com os dados. Porém quando estamos abaixo de 1 significa que temos mais parâmetros matemáticos do que informações o que sabemos que não é bom para analisar as propriedades da amostra, já quando o chi-quadrado é grande temos muitos dados e ajustes insuficientes, portanto novamente estamos longe de realizar uma boa análise.

Podemos ver que em 4096 começamos a ter muitas variáveis independentes (informação em excesso) e por isso há um acréscimo significativo no chi-quadrado. Já nos outros canais, o chi se comporta bem. Apesar de que, o chi-quadrado dá um “salto” em 2048 canais, justamente para o nosso padrão Fe-alfa, mas como os parâmetros do Fe-alfa estavam dentro dos valores aceitáveis acreditamos que aconteceu alguma falha sistemática durante a aquisição de dados.

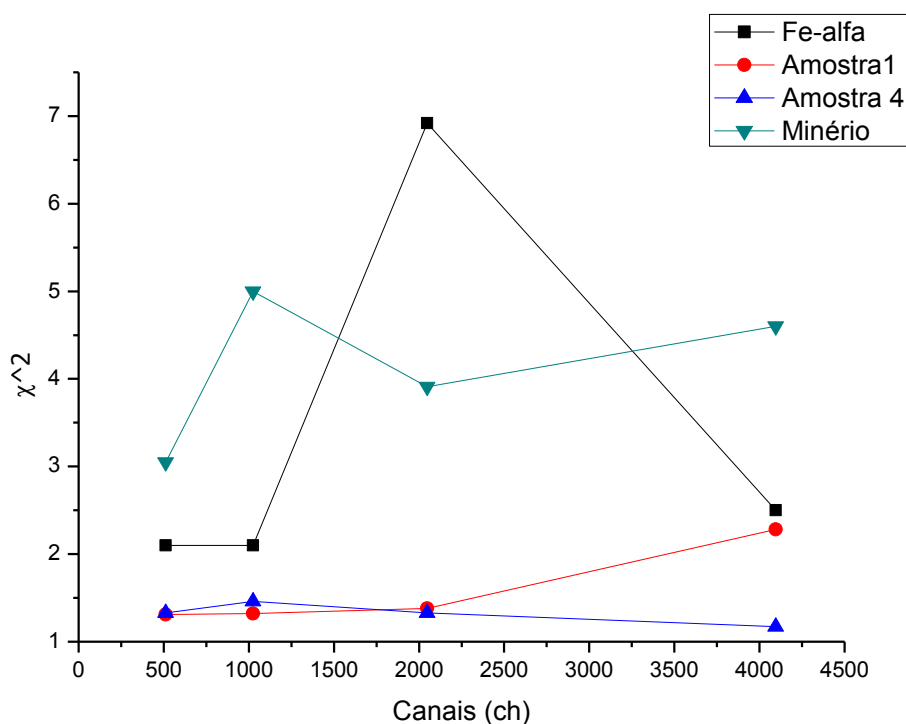


Figura 61 – Chi quadrado do Fe-alfa, amostras 1 e 4–SG e Minério – VRD

É fácil perceber que este processo de aumentar o número de canais melhora a qualidade do espectro apenas melhorando a resolução, porém isso demanda um tempo maior de aquisição e aumenta o tempo de processamento na máquina para as análises. Considerando

que cada vez mais temos computadores melhores, este último empecilho é fácil de ser sanado, já o primeiro é intrínseco ao sistema.

Portanto, antes de realizarmos todas as alterações com a finalidade de melhorarmos as medidas devemos antes pensar se isso é interessante para a amostra em estudo. Uma maneira simples de se testar essa viabilidade é realizar uma aquisição rápida em 512 e ver como o espectro se comporta e se as contagens são boas, lembrando que ao dobrar o número de canais dobramos o tempo de aquisição.

Para se decidir qual o número de canais que se deve utilizar em uma aquisição basta observar como o espectro se comporta. Se tiver interações mistas (sítios + distribuições) sugiro que uma aquisição de 1024/2048 canais seja imprescindível, caso o espectro não apresente análises combinadas, 512 canais resolve o problema muito bem, porém para uma aquisição de 4096, somente em casos especiais, como observado anteriormente.

5.5.2. METODOLOGIA – ANÁLISE DE SÍTIO + DISTRIBUIÇÃO DO AÇO 316L NITRETADO

Para analisar os dados [5] utilizamos o programa WinNormos for Igor e a opção de ajuste com distribuição e sítios definidos. Fixamos o passo do campo hiperfino (DTB) em 0,5T e deixamos percorrer de 50 a 80 passos; fixamos a largura de linha em 0,344mm/s e ajustamos o quadrupolo e o deslocamento isomérico para a distribuição como um todo. A Eq. 50 é a que o programa utiliza para realizar qualquer distribuição gaussiana, a densidade de probabilidade está descrita abaixo:

$$P(x)dx = \frac{dx}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\langle x \rangle}{\sigma}\right)^2\right) \quad (50)$$

Onde, $\langle x \rangle = BHF$ é o campo hiperfino magnético neste caso, porém ele pode ser o desvio isomérico, ou mesmo o quadrupolo elétrico, depende apenas da escolha da distribuição do parâmetro hiperfino. Assim a próxima etapa é separar as linhas características do histograma gerado pela distribuição gaussiana [42]. Para isso, utilizamos o programa OriginLab® que realiza análises de múltiplos picos gaussianos [79–82] utilizando curvas gaussianas com a seguinte equação Eq.51:

$$y = \frac{y_0}{w\sqrt{\pi/2}} + \exp\left(-2\left(\frac{x-\langle x \rangle}{w}\right)^2\right) \quad (51)$$

Esta equação tem o mesmo perfil da distribuição com a diferença que o OriginLab® muda o parâmetro da variância por um fator $1/2$.

Torna-se necessário nesse momento uma discussão da razão da escolha do ajuste, pois se olharmos para a Eq. 6 observaremos rapidamente que deveríamos utilizar um perfil lorentziano no ajuste, já que a curva de energia de ressonância dos fótons apresenta um perfil lorentziano.

Entretanto, as condições experimentais geram um “afastamento” da geometria lorentziana. Para resolver este problema podemos usar duas estratégias:

- Utilizar uma função assimétrica (Voigt);
- Ou uma função simétrica gaussiana.

Para ajudar na escolha da estratégia vamos olhar para as nossas condições experimentais que geram uma má formação de uma amostra ideal:

- Aleatoriedade de spins;
- Estrutura cristalográfica da amostra fica imperfeita, isso implica em uma deformação nas estruturas cristalográficas no interior da amostra, ou na superfície da amostra.

Para resolver o problema de imperfeições da amostra é utilizada uma distribuição normal probabilística de defeitos que tem o perfil puramente gaussiano, portanto a razão de se utilizar um ajuste gaussiano no nosso problema é devido aos fatores experimentais. Desta forma, utilizamos a Eq. 50 para ajustar os nossos dados de distribuição.

5.5.2.1. *MEDIDAS E AJUSTES DO AÇO 316L – RETROESPALHAMENTO*

Abaixo seguem os espectros Mössbauer obtidos em 512 canais, re-analisados por “sítio + distribuição”, nas amostras do trabalho [5] com aço 316L, nitretadas e suas respectivas fases com seus parâmetros hiperfinos.

Todos dados de medidas foram importados do trabalho [5]:

- 3 amostras nitretadas a 350 °C, nitretadas por 3, 4 e 5 horas;
- 3 amostras nitretadas a 400 °C, nitretadas por 3, 4 e 5 horas;
- 3 amostras nitretadas a 450 °C, nitretadas por 3, 4 e 5 horas;

Todas as medidas feitas com Mössbauer foram realizadas à temperatura ambiente (25 °C) e todos os parâmetros numéricos foram ajustados com o WinNormos for Igor.

Abaixo seguem os ajustes dos dados citados:

Para o aço 316L nitretado a 350°C por 3h temos o ajuste Mössbauer mostrado na Figura 62. Em que o $P(Bhf)$ é a probabilidade do campo hiperfino e $Bhf(T)$ é o campo hiperfino medido em tesla.

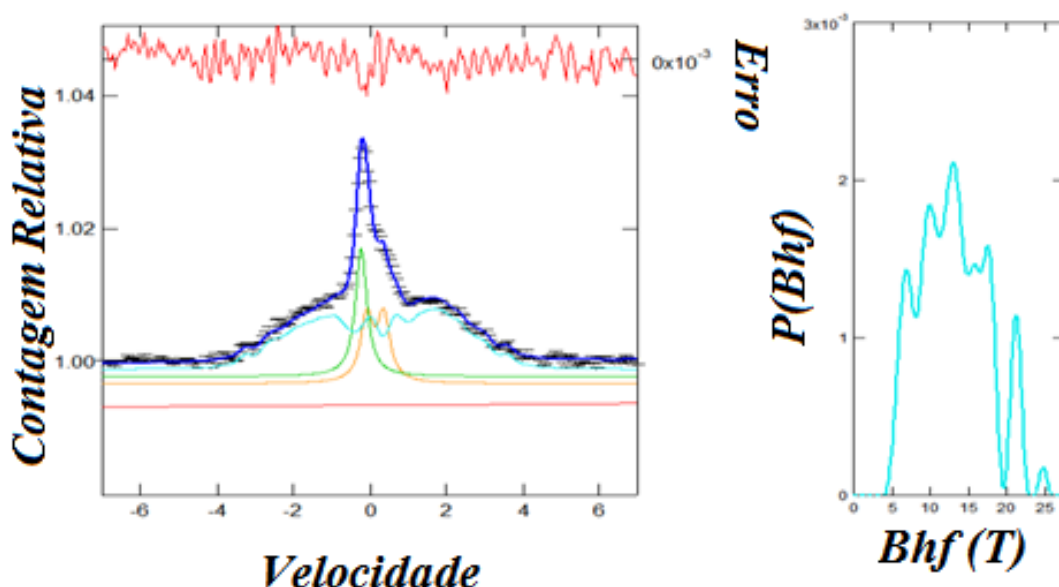


Figura 62 – Ajuste Mössbauer do aço 316L nitretado a 350° C por 3h – CXMS a 25°C.

E a análise por múltiplos picos gaussianos aço 316L nitretado a 350°C por 3h mostrado na Figura 63. Essa curva é a mesma curva $P(Bhf) \times Bhf(T)$ (em azul claro) da Figura 62, porém com seus picos ajustados através de gaussianas.

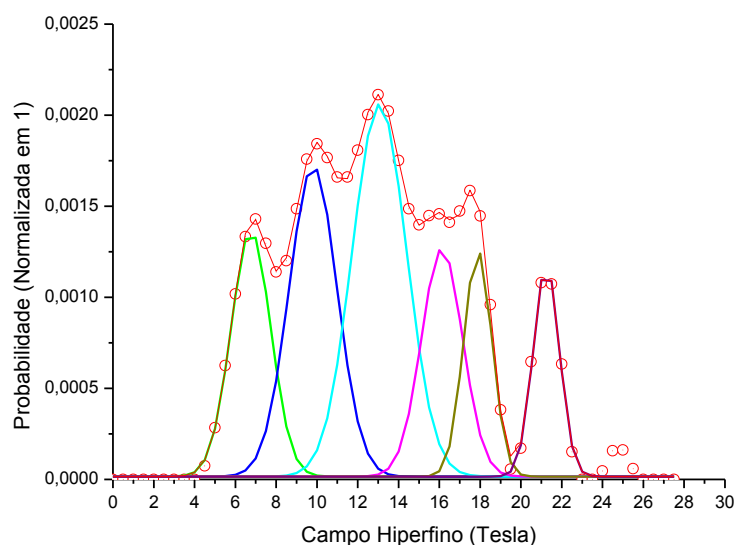


Figura 63 – Ajuste de múltiplos picos gaussianos da distribuição do campo BHF do aço 316L nitretado a 350°C por 3h

Tabela 21 abaixo expõe os parâmetros hiperfinos encontrados no ajuste do aço 316L nitretado a 350°C por 3h e das fases associadas com cada ajuste

Tabela 21 – Parâmetros hiperfinos e das fases associadas do aço 316L nitretado a 350°C por 3h

350_3h					
	Área %	$\delta/$ (mm/s)	$\varepsilon/$ (mm/s)	$\Gamma/$ (mm/s)	Fase
Singleto	16%	$-0,12 \pm 0,01$	X	0,36	$\gamma\text{N(p)}$
Dubleto	18%	$0,25 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,04$	0,39	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$
Distribuição Multipico do Sexteto	Área %	Centro Campo BHF/(T)	Largura do BHF/(T)	Intensidade	
1	10%	$6,8 \pm 0,5$	1,9	0,0014	$\varepsilon\text{-Fe}_3\text{+XN}$
2	15%	$9,8 \pm 0,08$	2,4	0,0017	$\varepsilon\text{-Fe}_{2,6}\text{N}$
3	20%	$13,1 \pm 1,0$	2,7	0,0021	$\gamma\text{N(m)}$

4	9%	$16,1 \pm 1,3$	2,0	0,0013	$\gamma\text{N(m)}$
5	6%	$17,9 \pm 1,4$	1,4	0,0012	$\varepsilon\text{-Fe}_{2,4\text{N}}$
6	6%	$21,3 \pm 1,7$	1,3	0,0012	$\varepsilon\text{-Fe}_{2,6\text{N}}$
Parâmetros da distribuição					
% Área total da distribuição	66%				
δ	$0,37 \pm 0,03$				
ε	$-0,18 \pm 0,01$				
DTB	0,50				
Γ	0,34				

X – indica que este parâmetro não existe para este determinado sítio.

A variação da área é de 10% do valor encontrado.

Para o aço 316L nitretado a 350°C por 4h temos o ajuste Mössbauer mostrado na Figura 64.

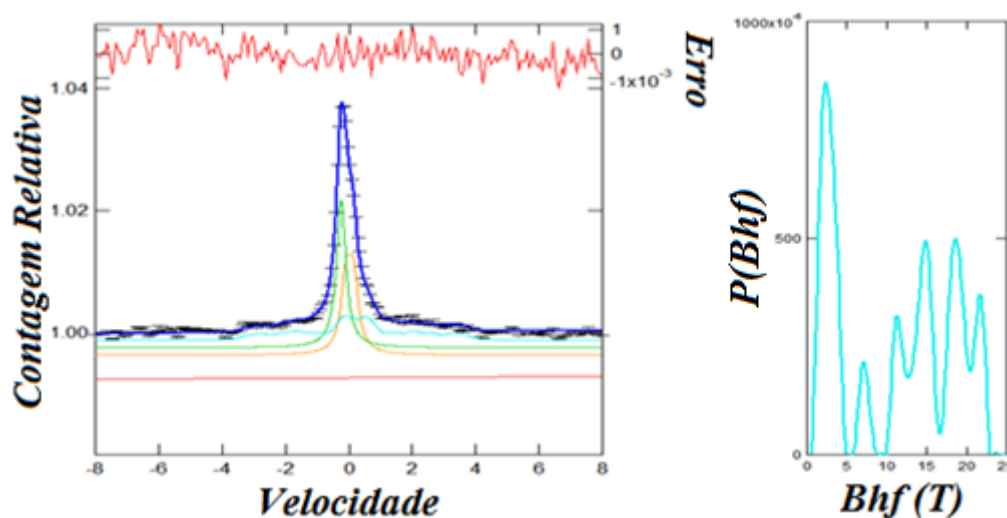


Figura 64 – Ajuste Mössbauer do aço 316L nitretado a 350 °C por 4h – CXMS a 25°C.

E a análise por múltiplos picos gaussianos aço 316L nitretado a 350°C por 4h mostrado na Figura 65.

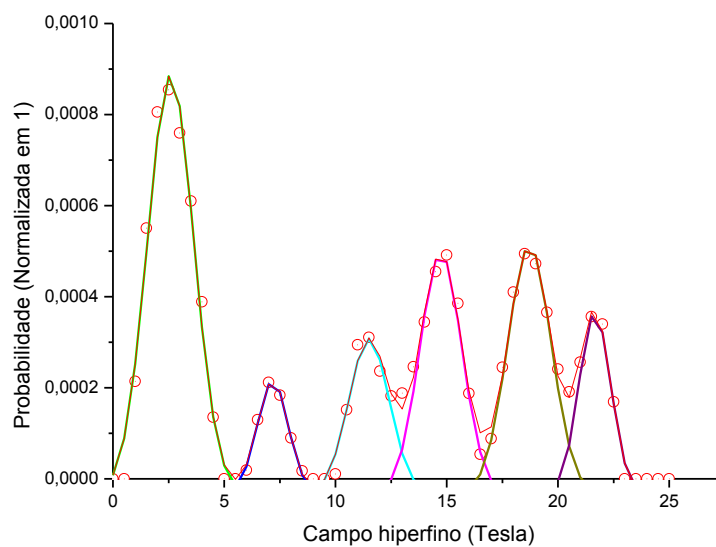


Figura 65 – Ajuste de múltiplos picos gaussianos da distribuição do campo BHF do aço 316L nitretado a 350°C por 4h

A Tabela 22 abaixo expõe os parâmetros hiperfinos encontrados no ajuste do aço 316L nitretado a 350°C por 4h e das fases associadas com cada ajuste

Tabela 22 – Parâmetros hiperfinos e das fases associadas do aço 316L nitretado a 350°C por 4h

350_4h***					
	Área %	δ / (mm/s)	ϵ / (mm/s)	Γ / (mm/s)	Fase
Singleto	32%	-0,13 \pm 0,01	X	0,35	γ N(p)
Dubleto	31%	0,13 \pm 0,01	0,24 \pm 0,02	0,37	ϵ (ζ)-Fe ₂ N
Distribuição Multiplico do Sexteto	Área %	Centro Campo BHF/(T)	Largura do BHF/(T)	Intensidade	
1	13%	2,6 \pm 0,2	2,1	0,0009	-
2	2%	7,2 \pm 0,6	1,4	0,0002	ϵ -Fe ₃ +XN
3	4%	11,5 \pm 0,9	1,8	0,0003	ϵ -Fe _{2,08} N
4	7%	14,7 \pm 1,2	1,9	0,0005	γ N(m)
5	7%	18,7 \pm 1,5	2,0	0,0005	ϵ -Fe _{2,4} N
6	4%	21,7 \pm 1,7	1,4	0,0004	γ' -Fe ₄ N
Parâmetros da distribuição					
% Área total da distribuição	37%				
δ	0,33 \pm 0,03				
ϵ	0,06 \pm 0,02				
DTB	0,5				
Γ	0,34				

X – indica que este parâmetro não existe para este determinado sítio.

A variação da área é de 10% do valor encontrado.

*** Indica que estes dados e os ajustes não estão muito coerentes com a evolução esperada. Deve ter acontecido algo durante a nitretação, mas infelizmente não possuímos acesso a este tipo de informação.

Para o aço 316L nitretado a 350°C por 5h temos o ajuste Mössbauer mostrado na Figura 66.

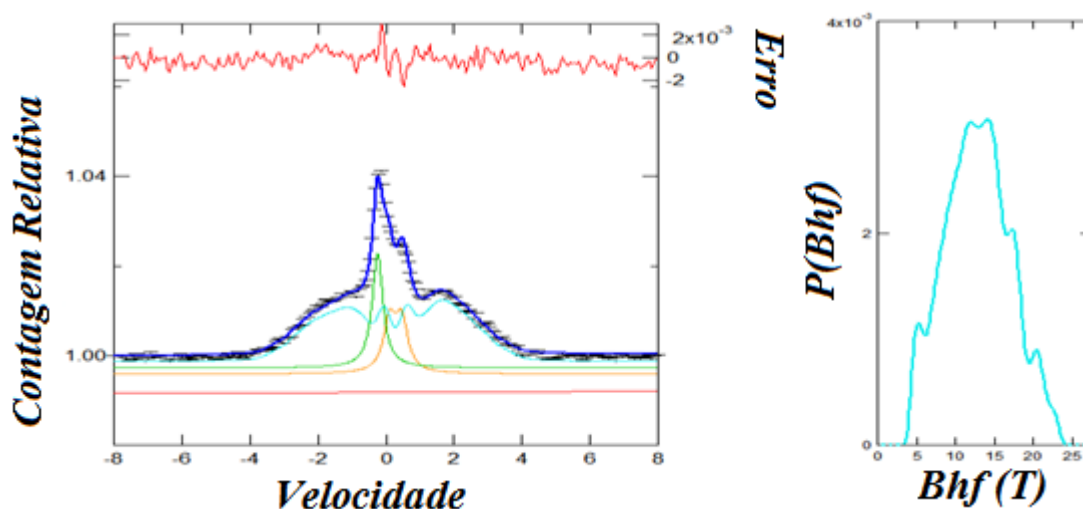


Figura 66 – Ajuste Mössbauer do aço 316L nitretado a 350°C por 5h – CXMS a 25°C.

E a análise por múltiplos picos gaussianos aço 316L nitretado a 350°C por 5h mostrado na Figura 67.

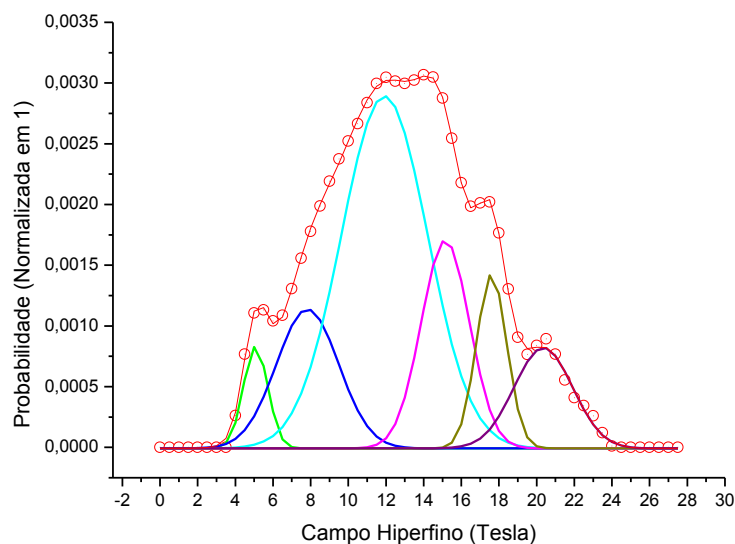


Figura 67 – Ajuste de múltiplos picos gaussianos da distribuição do campo BHF do aço 316L nitretado a 350°C por 5h

A Tabela 23 abaixo expõe os parâmetros hiperfinos encontrados no ajuste do aço 316L nitretado a 350°C por 5h e das fases associadas com cada ajuste

Tabela 23 – Parâmetros hiperfinos e das fases associadas do aço 316L nitretado a 350°C por 5h

350_5h					
	Área %	δ / (mm/s)	ε / (mm/s)	Γ / (mm/s)	Fase
Singleto	16%	$-0,14 \pm 0,01$	X	0,38	$\gamma\text{N(p)}$
Dubleto	16%	$0,39 \pm 0,03$	$0,35 \pm 0,03$	0,43	$\varepsilon(\zeta)\text{-Fe}_2\text{N}$
Distribuição Multiplico do Sexteto	Área %	Centro Campo BHF/(T)	Largura do BHF/(T)	Intensidade	
1	3%	$5,1 \pm 0,4$	1,3	0,0008	$\varepsilon\text{-Fe}_3\text{+XN}$
2	9%	$7,8 \pm 0,6$	3,3	0,0012	$\varepsilon\text{-Fe}_{2,4}\text{N}$
3	33%	$11,9 \pm 1,0$	4,6	0,0029	$\gamma\text{N(m)}$
4	11%	$15,2 \pm 1,2$	2,6	0,0017	$\varepsilon\text{-Fe}_{2,5}\text{N}$
5	6%	$17,6 \pm 1,4$	1,6	0,0014	$\varepsilon\text{-Fe}_{2,4}\text{N}$
6	7%	$20,4 \pm 1,6$	3,1	0,0008	$\varepsilon\text{-Fe}_{2,67}\text{N}$
Parâmetros da distribuição					
% Área total da distribuição	69%				
δ	$0,32 \pm 0,03$				
ε	$-0,13 \pm 0,05$				
DTB	0,5				
Γ	0,34				

X – indica que este parâmetro não existe para este determinado sítio.

A variação da área é de 10% do valor encontrado.

Para o aço 316L nitretado a 400°C por 3h temos o ajuste Mössbauer mostrado na Figura 68.

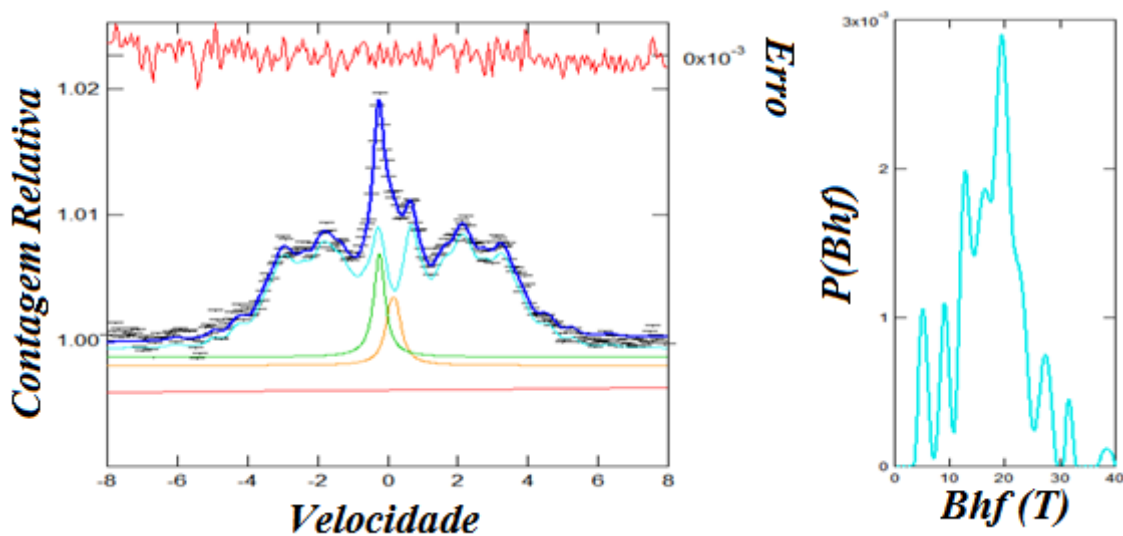


Figura 68 – Ajuste Mössbauer do aço 316L nitretado a 400°C por 3h – CXMS a 25°C.

E a análise por múltiplos picos gaussianos aço 316L nitretado a 400°C por 3h mostrado na Figura 69.

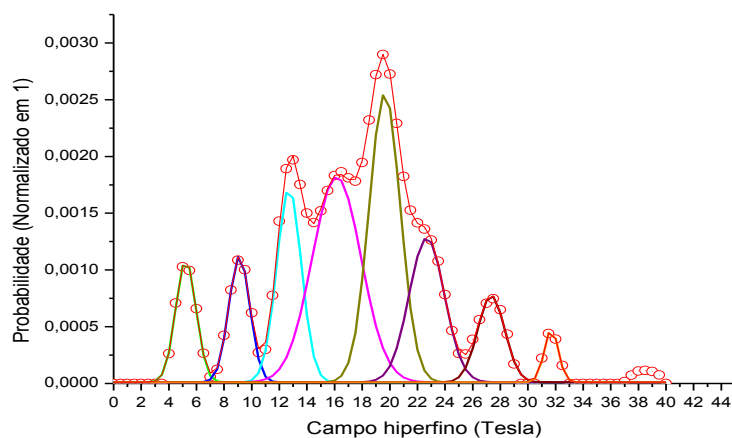


Figura 69 – Ajuste de múltiplos picos gaussianos da distribuição do campo BHF do aço 316L nitretado a 400°C por 3h

A Tabela 24 abaixo expõe os parâmetros hiperfinos encontrados no ajuste do aço 316L nitretado a 400°C por 3h e das fases associadas com cada ajuste

Tabela 24 – Parâmetros hiperfinos e das fases associadas do aço 316L nitretado a 400°C por 3h

400_3h					
	Área %	$\delta/$ (mm/s)	$\varepsilon/$ (mm/s)	$\Gamma/$ (mm/s)	Fase
Singleto	7%	$-0,13 \pm 0,01$	X	0,38	$\gamma\text{N(p)}$
Dubleto	6%	$0,27 \pm 0,02$	$0,17 \pm 0,01$	0,39	$\varepsilon(\zeta)\text{-Fe}_{2,1\text{N}}\text{-Fe}$
Distribuição Multiplico do Sexteto	Área %	Centro Campo BHF/(T)	Largura do BHF/(T)	Intensidade	
1	6%	$5,3 \pm 0,4$	1,5	0,0011	$\zeta\text{-Fe}_{2\text{N}}$
2	6%	$9,1 \pm 0,7$	1,5	0,0011	$\varepsilon\text{-Fe}_{2,47\text{N}}$
3	11%	$12,7 \pm 1,0$	1,8	0,0017	$\gamma\text{N(m)}$
4	24%	$16,2 \pm 1,3$	3,5	0,0018	$\gamma\text{N(m)}$
5	21%	$19,6 \pm 1,6$	2,3	0,0026	$\gamma'\text{-Fe}_{4\text{N}}$
6	12%	$22,7 \pm 1,8$	2,6	0,0013	$\varepsilon\text{-Fe}_{3,2\text{N}}$
7	5%	$27,3 \pm 2,2$	2,0	0,0008	$\varepsilon\text{-Fe}_{2,67\text{N}}$
8	2%	$31,7 \pm 2,5$	1,0	0,0005	$\alpha''\text{-Fe}_{16\text{N}2}$
Parâmetros da distribuição					
% Área total da distribuição	87%				
δ	$0,28 \pm 0,02$				
ε	$-0,04 \pm 0,05$				
DTB	0,5				
Γ	0,34				

X – indica que este parâmetro não existe para este determinado sítio.

A variação da área é de 10% do valor encontrado.

Para o aço 316L nitretado a 400°C por 4h temos o ajuste Mössbauer mostrado na Figura 70.

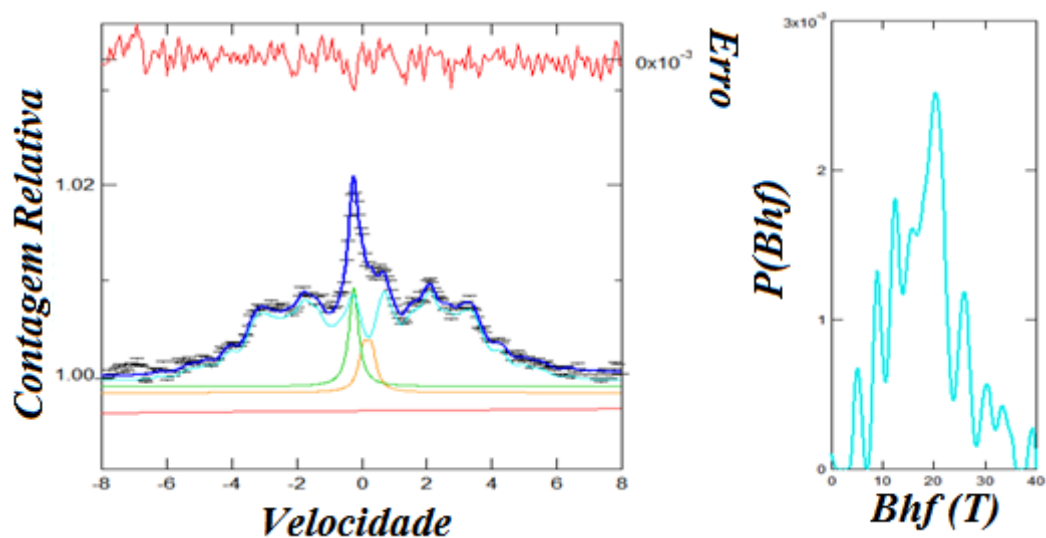


Figura 70 – Ajuste Mössbauer aço 316L nitretado a 400°C por 4h – CXMS a 25°C.

E a análise por múltiplos picos gaussianos aço 316L nitretado a 400°C por 4h mostrado na Figura 71.

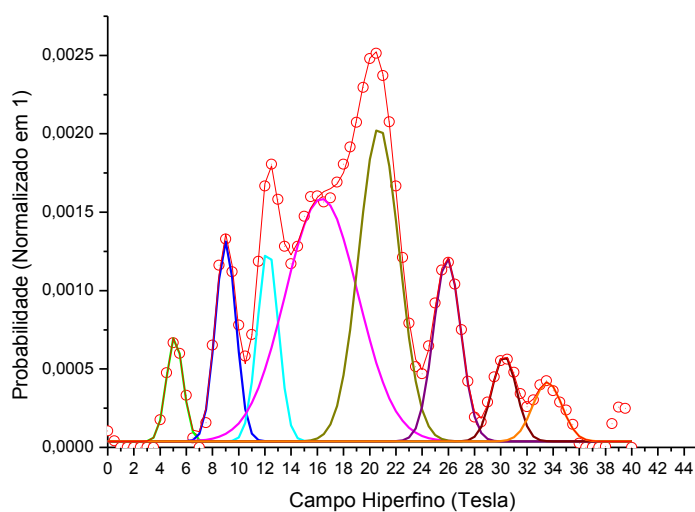


Figura 71 – Ajuste de múltiplos picos gaussianos da distribuição do campo BHF do aço 316L nitretado a 400°C por 4h

A Tabela 25 abaixo expõe os parâmetros hiperfinos encontrados no ajuste do aço 316L nitretado a 400°C por 4h e das fases associadas com cada ajuste

Tabela 25 – Parâmetros hiperfinos e das fases associadas do Aço 316L nitretado a 400°C por 4h

400_4h					
	Área %	δ / (mm/s)	ε / (mm/s)	Γ / (mm/s)	Fase
Singleto	8%	$-0,15 \pm 0,01$	X	0,35	$\gamma\text{N}(\text{p})$
Dubleto	6%	$0,28 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,02$	0,36	$\varepsilon\text{-Fe}_{2,1\text{N}}$ - Fe II
Distribuição Multiplico do Sexteto	Área %	Centro Campo BHF/(T)	Largura do BHF/(T)	Intensidade	
1	3%	$5,1 \pm 0,4$	1,3	0,0007	$\zeta\text{-Fe}_{2\text{N}}$
2	7%	$9,0 \pm 0,7$	1,6	0,0013	$\varepsilon\text{-Fe}_{2,47\text{N}}$
3	7%	$12,2 \pm 1,0$	1,6	0,0012	$\gamma\text{N}(\text{m})$
4	31%	$16,3 \pm 1,3$	5,6	0,0016	$\gamma\text{N}(\text{m})$
5	22%	$20,7 \pm 1,7$	3,1	0,0020	$\gamma'\text{-Fe}_{4\text{N}}$
6	9%	$25,9 \pm 2,1$	2,1	0,0012	$\alpha''\text{-Fe}_{16\text{N}2}$
7	4%	$30,3 \pm 2,4$	1,9	0,0005	$\alpha''\text{-Fe}_{16\text{N}2}$
8	3%	$33,6 \pm 2,7$	2,2	0,0004	$\alpha''\text{-Fe}_{16\text{N}2}$
Parâmetros da distribuição					
% Área total da distribuição	86%				
δ	$0,26 \pm 0,02$				
ε	$-0,10 \pm 0,15$				
DTB	0,5				
Γ	0,34				

X – indica que este parâmetro não existe para este determinado sítio.

A variação da área é de 10% do valor encontrado.

Para o aço 316L nitretado a 400°C por 5h temos o ajuste Mössbauer mostrado na Figura 72.

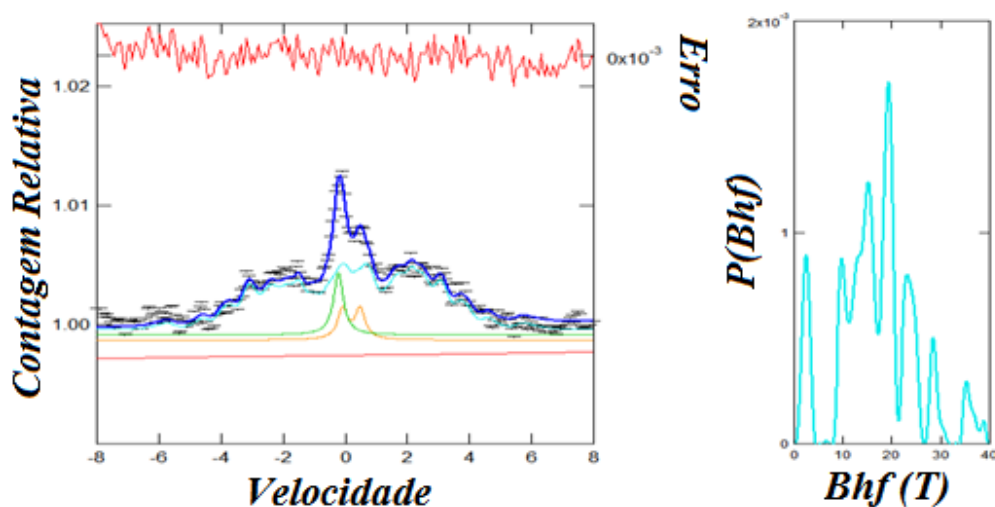


Figura 72 – Ajuste Mössbauer do aço 316L nitretado a 400°C por 5h – CXMS a 25°C.

E a análise por múltiplos picos gaussianos aço 316L nitretado a 400°C por 5h mostrado na Figura 73.

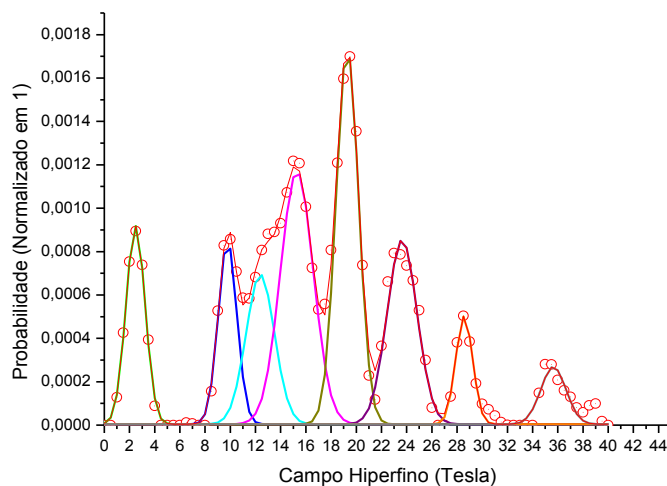


Figura 73 – Ajuste de múltiplos picos gaussianos da distribuição do campo BHF do aço 316L nitretado a 400°C por 5h

A Tabela 26 abaixo expõe os parâmetros hiperfinos encontrados no ajuste do aço 316L nitretado a 400°C por 5h e das fases associadas com cada ajuste

Tabela 26 – Parâmetros hiperfinos e das fases associadas do aço 316L nitretado a 400°C por 5h

400_5h					
	Área %	δ / (mm/s)	ε / (mm/s)	Γ / (mm/s)	Fase
Singleto	8%	$-0,11 \pm 0,01$	X	0,38	$\gamma\text{N}(\text{p})$
Dubleto	8%	$0,31 \pm 0,03$	$0,56 \pm 0,04$	0,39	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$
Distribuição Multiplico do Sexteto	Área %	Centro Campo BHF/(T)	Largura do BHF/(T)	Intensidade	
1	9%	$2,5 \pm 0,2$	1,5	0,0009	-
2	8%	$9,8 \pm 0,8$	1,5	0,0008	$\varepsilon\text{-Fe}_{2,47}\text{N}$
3	10%	$12,4 \pm 1,0$	2,4	0,0007	$\gamma\text{N}(\text{m})$
4	19%	$15,3 \pm 1,2$	2,6	0,0012	$\gamma\text{N}(\text{m})$
5	19%	$19,3 \pm 1,5$	1,8	0,0017	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$
6	13%	$23,6 \pm 1,9$	2,4	0,0009	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$
7	4%	$28,6 \pm 2,3$	1,3	0,0005	$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$
8	3%	$35,6 \pm 2,9$	2,0	0,0003	$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$
Parâmetros da distribuição					
% Área total da distribuição	84%				
δ	$0,28 \pm 0,02$				
ε	$-0,34 \pm 0,17$				
DTB	0,5				
Γ	0,34				

X – indica que este parâmetro não existe para este determinado sítio.

A variação da área é de 10% do valor encontrado.

Para o aço 316L nitretado a 450°C por 3h temos o ajuste Mössbauer mostrado na Figura 74.

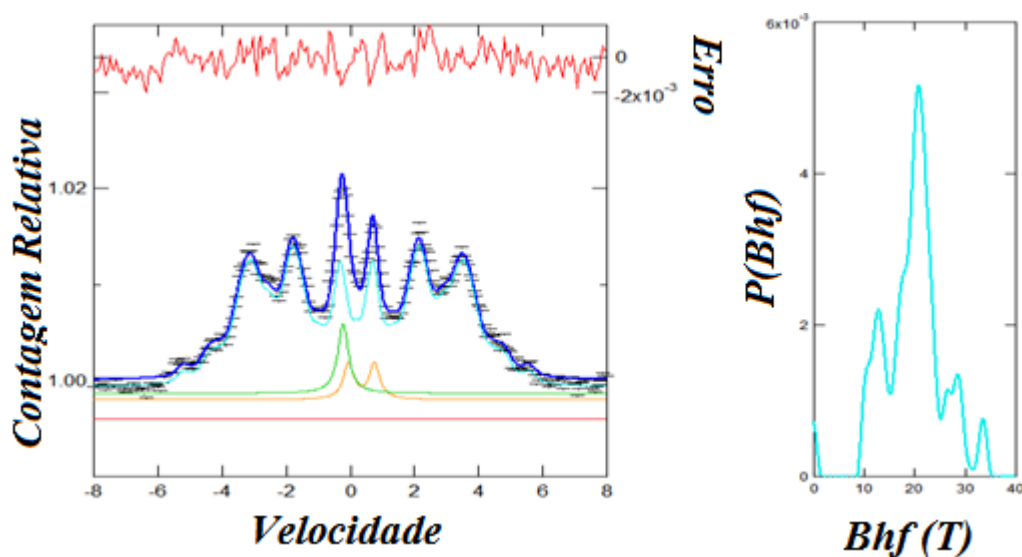


Figura 74 – Ajuste Mössbauer do aço 316L nitretado a 450°C por 3h – CXMS a 25°C.

E a análise por múltiplos picos gaussianos aço 316L nitretado a 450°C por 3h mostrado na Figura 75.

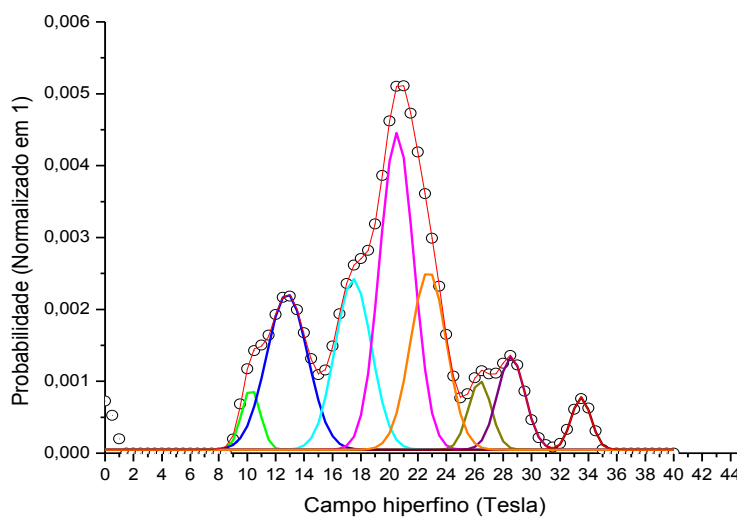


Figura 75 – Ajuste de múltiplos picos gaussianos da distribuição do campo BHF do aço 316L nitretado a 450°C por 3h

A Tabela 27 abaixo expõe os parâmetros hiperfinos encontrados no ajuste do aço 316L nitretado a 450°C por 3h e das fases associadas com cada ajuste

Tabela 27 – Parâmetros hiperfinos e das fases associadas do aço 316L nitretado a 450°C por 3h

450_3h					
	Área %	δ / (mm/s)	ε / (mm/s)	Γ / (mm/s)	Fase
Singleto	4%	-0,11 \pm 0,01	X	0,39	γ N(p)
Dubleto	5%	0,46 \pm 0,04	0,8 \pm 0,06	0,39	ε -Fe _{2,66} N
Distribuição Multiplico do Sexteto	Área %	Centro Campo BHF/(T)	Largura do BHF/(T)	Intensidade	
1	3%	10,3 \pm 0,8	1,3	0,0009	γ N(m)
2	16%	12,8 \pm 1,0	2,9	0,0022	γ N(m)
3	16%	17,5 \pm 1,4	2,5	0,0024	ε -Fe _{2,4} N
4	27%	20,5 \pm 1,6	2,4	0,0044	γ' -Fe ₄ N
5	4%	26,4 \pm 2,1	1,6	0,0010	α'' -Fe ₁₆ N ₂
6	6%	28,6 \pm 2,3	1,9	0,0013	ε -Fe ₃ +XN
7	3%	33,5 \pm 2,7	1,4	0,0007	γ' -Fe ₄ N
8	16%	22,7 \pm 1,8	2,5	0,0025	ε -Fe _{2,66} N
Parâmetros da distribuição					
% Área total da distribuição	91%				
δ	0,29 \pm 0,02				
ε	0,00 \pm 0,10				
DTB	0,5				
Γ	0,34				

X – indica que este parâmetro não existe para este determinado sítio.

A variação da área é de 10% do valor encontrado.

Para o aço 316L nitretado a 450°C por 4h temos o ajuste Mössbauer mostrado na Figura 76.

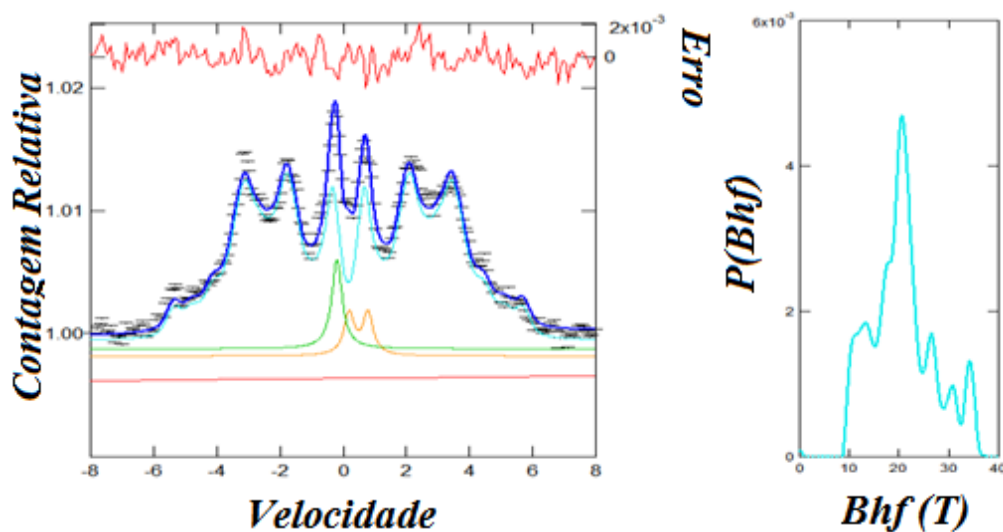


Figura 76 – Ajuste Mössbauer do aço 316L nitretado a 450°C por 4h – CXMS a 25°C.

E a análise por múltiplos picos gaussianos aço 316L nitretado a 450°C por 4h mostrado na Figura 77.

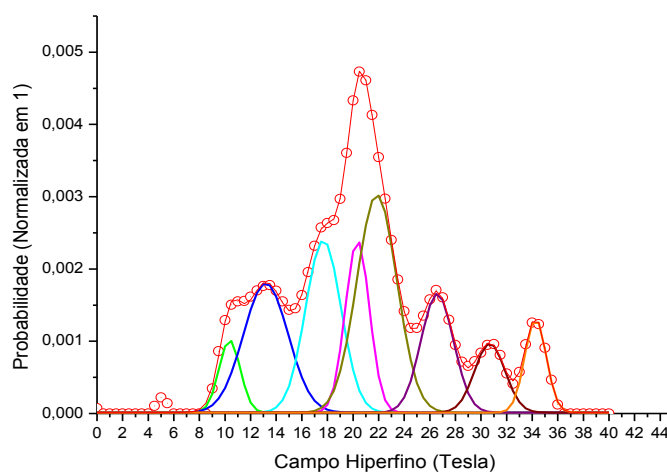


Figura 77 – Ajuste de múltiplos picos gaussianos da distribuição do campo BHF do aço 316L nitretado a 450°C por 4h

A Tabela 28 abaixo expõe os parâmetros hiperfinos encontrados no ajuste do aço 316L nitretado a 450°C por 4h e das fases associadas com cada ajuste

Tabela 28 – Parâmetros hiperfinos e das fases associadas do aço 316L nitretado a 450°C por 4h

450_4h					
	Área %	δ / (mm/s)	ε / (mm/s)	Γ / (mm/s)	Fase
Singleto	4%	-0,09 \pm 0,01	X	0,40	γ N(p)
Dubleto	3%	0,33 \pm 0,03	0,44 \pm 0,04	0,40	$\varepsilon(\zeta)$ -Fe2N
Distribuição Multiplico do Sexteto	Área %	Centro Campo BHF/(T)	Largura do BHF/(T)	Intensidade	
1	4%	10,4 \pm 0,8	1,6	0,0011	γ N(m)
2	15%	13,2 \pm 1,1	3,5	0,0019	γ N(m)
3	18%	17,7 \pm 1,4	2,8	0,0025	ε -Fe2,4N
4	11%	20,3 \pm 1,6	1,9	0,0024	ε -Fe2,6N
5	23%	21,9 \pm 1,7	3,1	0,0030	γ' -Fe4N
6	10%	26,6 \pm 2,1	2,5	0,0017	α'' -Fe16N2
7	6%	30,7 \pm 2,5	2,4	0,0010	α'' -Fe16N2
8	5%	34,2 \pm 2,7	1,7	0,0013	γ' -Fe4N
Parâmetros da distribuição					
% Área total da distribuição	93%				
δ	0,27 \pm 0,02				
ε	0,00 \pm 0,12				
DTB	0,5				
Γ	0,34				

X – indica que este parâmetro não existe para este determinado sítio.

A variação da área é de 10% do valor encontrado.

Para o aço 316L nitretado a 450°C por 5h temos o ajuste Mössbauer mostrado na Figura 78.

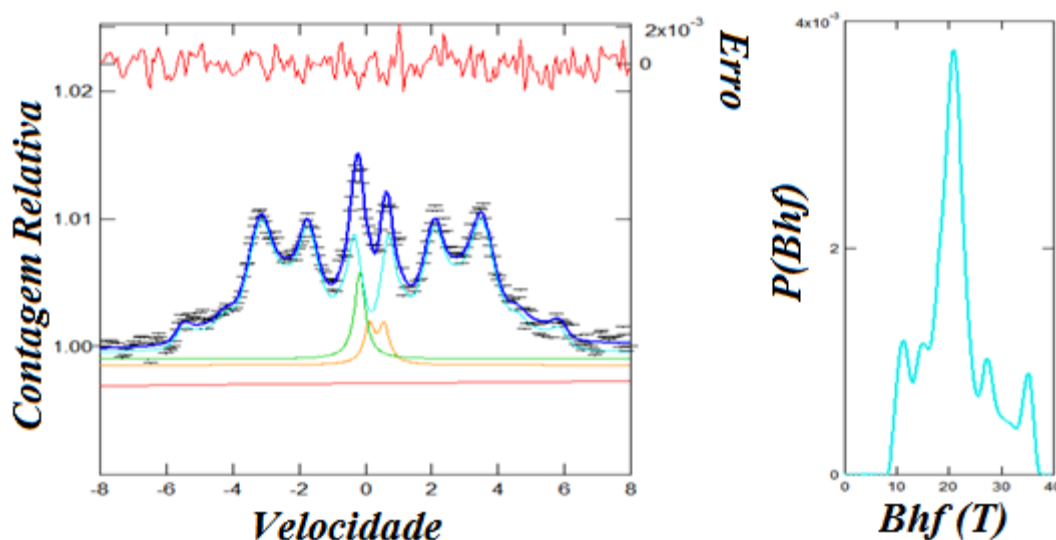


Figura 78 – Ajuste Mössbauer do aço 316L nitretado a 450°C por 5h – CXMS a 25°C.

E a análise por múltiplos picos gaussianos aço 316L nitretado a 450°C por 5h mostrado na Figura 79.

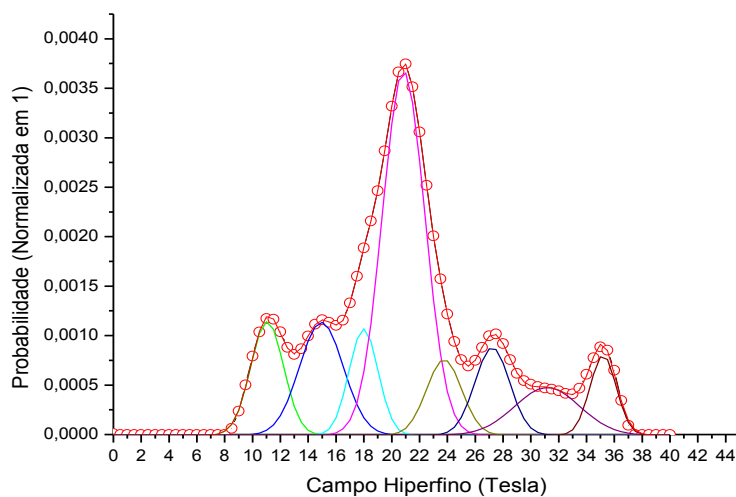


Figura 79 – Ajuste de múltiplos picos gaussianos da distribuição do campo BHF do aço 316L nitretado a 450°C por 5h

A Tabela 29 abaixo expõe os parâmetros hiperfinos encontrados no ajuste do aço 316L nitretado a 450°C por 5h e das fases associadas com cada ajuste

Tabela 29 – Parâmetros hiperfinos e das fases associadas do aço 316L nitretado a 450°C por 5h

450_5h					
	Área %	δ / (mm/s)	ε / (mm/s)	Γ / (mm/s)	Fase
Singleto	5%	$-0,06 \pm 0,01$	X	0,39	$\gamma\text{N(p)}$
Dubleto	5%	$0,45 \pm 0,04$	$0,45 \pm 0,04$	0,39	$\varepsilon\text{-Fe}_{2,66}\text{N}$
Distribuição Multiplico do Sexteto	Área %	Centro Campo BHF/(T)	Largura do BHF/(T)	Intensidade	
1	8,8%	$11,0 \pm 0,9$	2,3	0,0012	$\gamma\text{N(m)}$
2	11,7%	$14,9 \pm 1,2$	3,2	0,0011	$\gamma\text{N(m)}$
3	7,3%	$18,0 \pm 1,4$	2,1	0,0011	$\varepsilon\text{-Fe}_{2,4}\text{N}$
4	36,5%	$20,8 \pm 1,7$	3,0	0,0037	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$
5	6,3%	$23,8 \pm 1,9$	2,5	0,0008	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$
6	7,1%	$27,2 \pm 2,2$	2,5	0,0009	$\varepsilon\text{-Fe}_{2,6}\text{N}$
7	7,3%	$31,2 \pm 2,5$	4,7	0,0005	$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$
8	5,0%	$35,2 \pm 2,8$	1,9	0,0008	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$
Parâmetros da distribuição					
% Área total da distribuição	90%				
δ	$0,29 \pm 0,02$				
ε	$0,00 \pm 0,11$				
DTB	0,5				
Γ	0,34				

X – indica que este parâmetro não existe para este determinado sítio.

A variação da área é de 10% do valor encontrado.

Por fim apresentamos a amostra sem tratamento na Figura 80 e os dados na Tabela 30

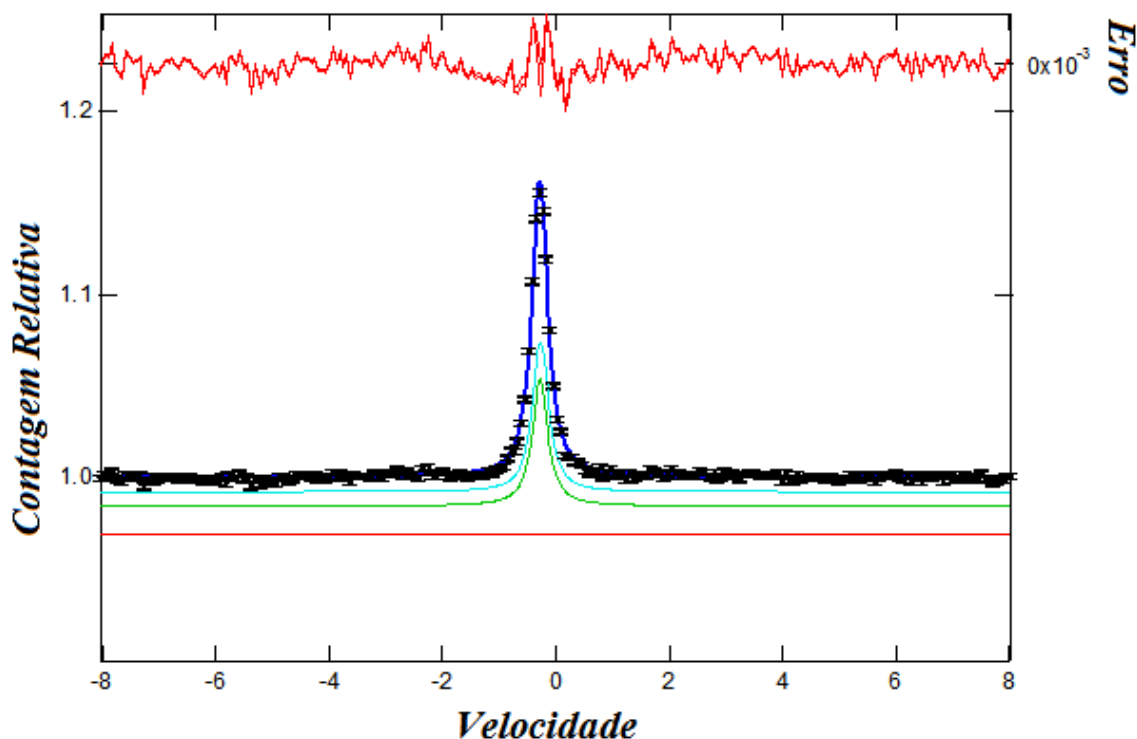


Figura 80 – Aço 316L sem tratamento – CXMS a 25 °C.

Tabela 30 – Sítios do aço 316L sem tratamento

Amostra em branco (sem tratamento)				
	$\delta/$ (mm/s)	$\varepsilon/$ (mm/s)	$\Gamma/$ (mm/s)	ÁREA %
SINGLETO	$-0,09 \pm 0,01$	X	0,30	50
QUADRUPOLO	$-0,11 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,02$	0,29	50

X – indica que este parâmetro não existe para este determinado sítio.

A variação da área é de 10% do valor encontrado.

A matriz serve de orientação para encontrarmos as fases austenita expandida γ_N e hexagonal ε , formadas durante a nitretação. Apesar do quadrupolo ser bem pequeno ele existe, pois segundo o trabalho [5] é possível identificar essa fase elétrica quando comparamos e amarramos os difratogramas com os espectros Mössbauer.

5.5.3. DISCUSSÃO DA ANÁLISE DE SÍTIO + DISTRIBUIÇÃO DO AÇO 316L NITRETADO

A amostra nitretada a 350°C por 4h apresentam parâmetros e espectro que não são condizentes com a evolução das outras amostras, pode-se observar inclusive que seus valores são estranhos, mas mesmo assim mantivemos seus dados para realizar uma análise comparativa, já que foi mantido no trabalho [5].

De posse destes dados ajustados realizamos uma comparação com os dados analisados por sítios do trabalho anterior [5]. Para efeito de explicação mostraremos apenas uma tabela (Tabela 31) como modelo de comparação e explicaremos o que foi feito com todas as outras tabelas para não ficar muito cansativa a leitura e para tornar mais fácil a compreensão comparamos tudo em termos de gráficos que é muito mais simples.

A Tabela 31 demonstra como foram realizadas as comparações dos dados entre os dois trabalhos “W” este trabalho e “M” trabalho [5]. Acompanhando a tabela observamos que as larguras de linhas sugeridas pela análise combinada apresentadas neste trabalho são muito melhores e mais aceitáveis do que as do trabalho “M”. Os parâmetros mais importantes da tabela são as larguras de linhas que agora são bem menores no novo método proposto, os campos hiperfinos encontrados e as suas respectivas quantificações e por fim as fases associadas aos ajustes.

Para as fases dos sítios formadas os parâmetros dos dois trabalhos são muito próximos um do outro, com variações pequenas. A grande diferença está nas fases magnéticas, pois que no novo método proposto é possível quantificar as fases formadas.

Tabela 31 – Tabela modelo de como foi realizado a comparação dos parâmetros hiperfinos. Observação “W” representa análise deste trabalho e “M” representa análise do trabalho do Marcelo Campos [5]

AÇO NITRETADO A 350° 3H														
	LARG-W	LARG-M	ÁREA %-W	ÁREA %-M	ISO-W (mm/s)	ISO-M (mm/s)	QUA-W (mm/s)	QUA-M (mm/s)	CENTRO DO BHF-W (T)	CENTRO DO BHF-M (T)	LARG DO BHF-W (T)	LARG DO BHF-M (T)	FASE-W	FASE-M
Singleto	0,36	0,41	16,1	15,9	-0,12	-0,11	X	X	X	X	X	X	γN(p)	γN(p)
Dubleto	0,39	0,59	17,5	19,9	0,25	0,33	0,44	0,5	X	X	X	X	ε-Fe2N	ε-Fe2N
ANÁLISE POR SÍTIO-M VS DISTRIBUIÇÃO MULTIPICO-W														
1	0,344	X	9,8	X	0,37	X	-0,18	X	6,76	X	1,95	X	ε-Fe3+XN	X
2	0,344	X	15,0	X	0,37	X	-0,18	X	9,81	X	2,36	X	ε-Fe2,6N	X
3	0,344	X	20,3	X	0,37	X	-0,18	X	13,06	X	2,66	X	γN(m)	X
4	0,344	1,50	9,4	62,9	0,37	0,25	-0,18	0	16,13	X	2,03	15,5	γN(m)	γN(m)
5	0,344	0,67	6,4	1,3	0,37	0,04	-0,18	-0,04	17,88	X	1,38	18,8	ε-Fe2,4N	γ' - Fe4N
6	0,344	X	5,5	X	0,37	X	-0,18	X	21,25	X	1,27	X	ε-Fe2,6N	X

X – Representa que o valor não existe para aquele sítio, ou que o valor não foi encontrado para determinada análise.

Do ponto de vista físico sabe-se que o nitrogênio vai difundindo na matriz do aço formando um gradiente na concentração do mesmo. Consequentemente teremos várias

componentes das fases magnéticas com diferentes concentrações de nitrogênio que são observadas no novo método de ajuste proposto e não apenas duas fases com larguras exageradas como sugerido no trabalho “M”. Outro ponto importante é que existe um padrão na evolução das curvas de distribuição dos campos hiperfinos.

Outro ponto importante é o aparecimento de uma nova fase em 400°C α'' -Fe₁₆N₂, que é uma fase metaestável devido as suas propriedades magnéticas, e que apresenta um grande campo hiperfino (em torno de 30 a 40T), o qual se deve a tensões induzidas durante a implantação de nitrogênio ou pelas transformações de fase. Na estrutura α' os átomos de nitrogênio são completamente ordenados.

Análises de difração de raios-X realizadas [50], [52], [53], mostram que sua célula unitária é constituída de oito células da fase de cúbica de face centrada como mostra a Figura 81(a), sendo que esta fase também pode ser apresentada como uma estrutura cúbica de face centrada distorcida como se vê na Figura 81(b). A estrutura [40] α'' é uma seqüência de estruturas cúbicas de face centrada como a do nitreto γ' -Fe₄N, porém com a remoção alternada dos átomos de nitrogênio do centro da célula, que acarreta distorções na rede.

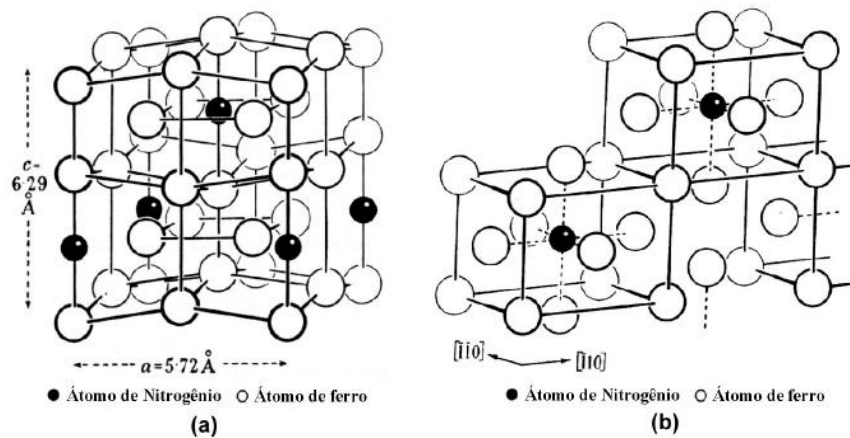


Figura 81 – (a) estrutura cristalina da fase α'' -Fe₁₆N₂. (b) Fase constituída como uma estrutura cúbica de corpo centrado distorcida.

Este processo foi realizado para todas as nitreções e para todos os intervalos de tempos de nitreção (3, 4 e 5h), para depois compararmos com o trabalho “M”. Juntamos as porcentagens da área da fase ϵ com a fase ζ e as fases $\gamma_N(p)$ com $\gamma_N(m)$. As comparações gráficas estão descritas na Figura 82 e na Figura 83.

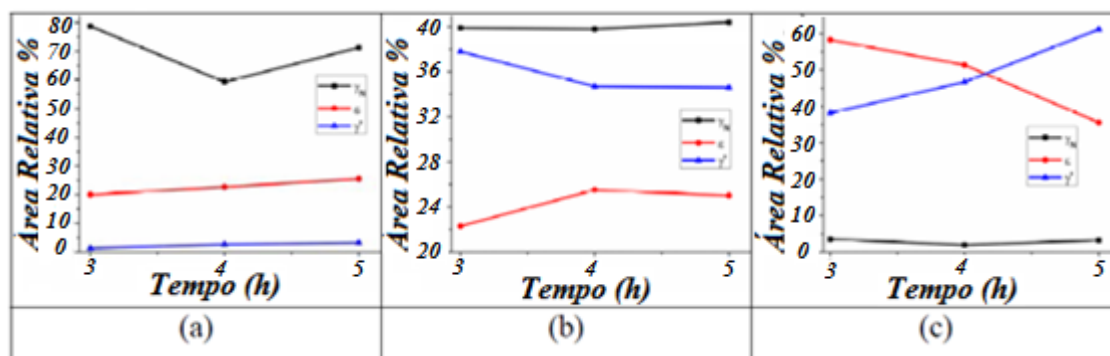


Figura 82 – Porcentagem das fases ajustadas no trabalho anterior para as amostras nitretadas: (a) 350°C (b) 400°C (c) 450°C

Logo de partida observa-se no bloco de Figura 82 (a) e Figura 83 (a) que ocorre uma troca de porcentagens entre a fase ϵ e a fase γ_N entre uma análise e outra. Do ponto de vista Físico é mais aceitável realmente que a fase ϵ seja maior nesta faixa de temperatura, pois o nitrogênio começou a difundir na matriz e as concentrações de nitrogênio ainda tendem a ter um gradiente de distribuição favorecendo a fase ϵ .

Já no bloco de Figura 82 (b) e Figura 83 (b) temos a definição de algumas fases devido à temperatura como a fase γ' e γ_N . Com a definição dessas fases o gradiente de concentração de nitrogênio começa a ficar menos disperso com isso há um decréscimo da porcentagem da fase ϵ que são observado apenas no novo ajuste. Neste ponto no novo método de análise começa a aparecer a fase α'' e o mais interessante é que tanto no bloco da Figura 83 (b, c) esta fase é mais acentuada em 4h.

O bloco da Figura 82 (c) e Figura 83 (c) revela uma tendência parecida com a do bloco (b) com a diferença que é muito mais acentuada a formação da fase γ' e uma diminuição significativa da fase γ_N . Consequentemente com a definição da fase γ' temos uma redução na variação do gradiente de nitrogênio e mais uma vez a fase ϵ tem sua porcentagem reduzida.

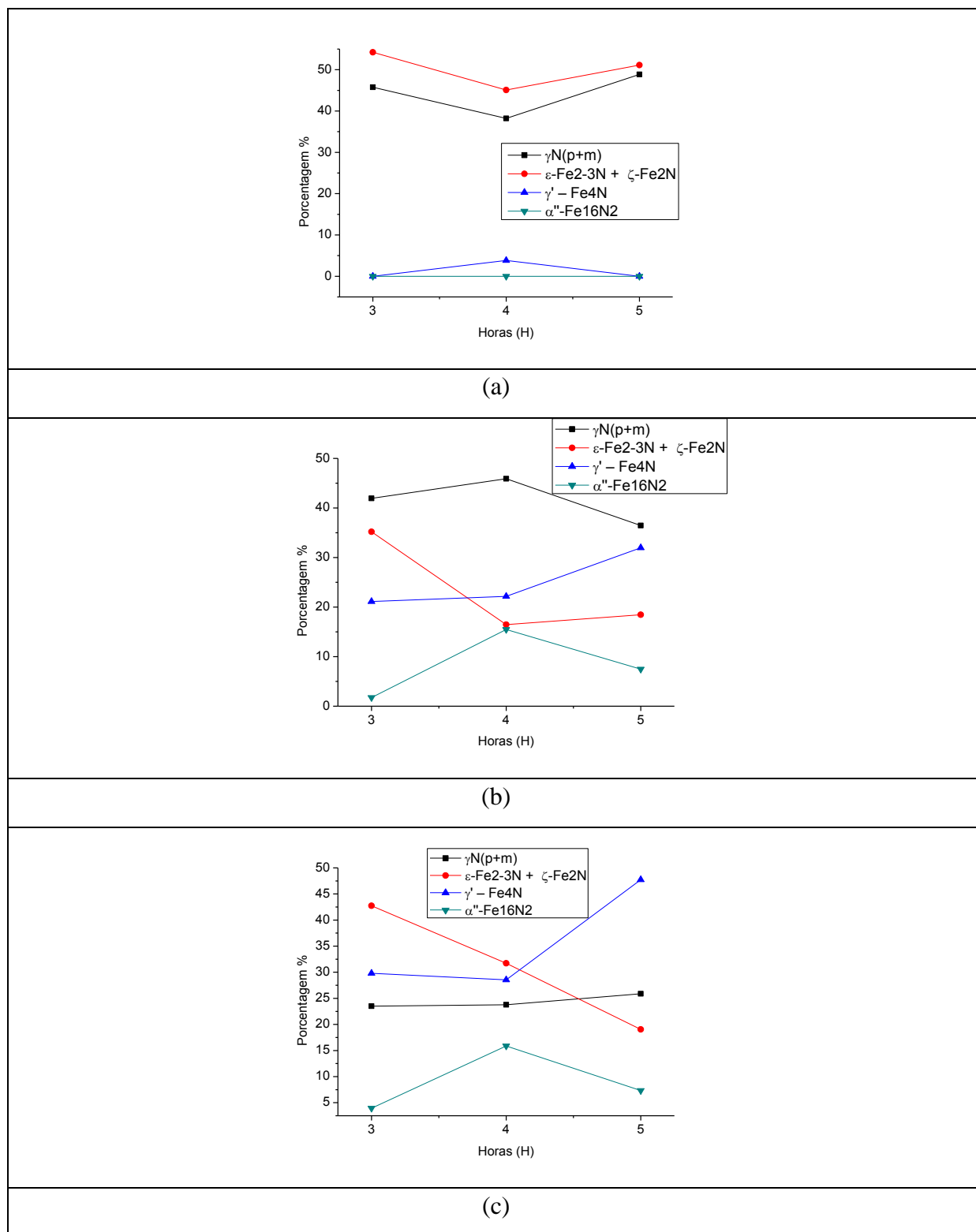


Figura 83 – Porcentagem das fases ajustadas pelo novo método de ajuste combinado, para as amostras nitretadas: (a) 350°C (b) 400°C (c) 450°C

Lembramos que, do ponto de vista Físico é impossível uma fase não apresentar pequenas oscilações de parâmetros hiperfinos, e até isso este novo método de análise pode

prever com a largura da gaussiana, na análise de múltiplos picos do campo hiperfino da distribuição.

6. REFINAMENTO DO AJUSTE DA AMOSTRA – VRD

Dos espectros Mössbauer das amostras de minério (Figura 41, Figura 42, Figura 43 e Figura 44). as linhas de dispersão dos pontos experimentais, em relação aos teoricamente calculados, do ajuste numérico, quanto maior o numero de canais usados na aquisição de dados, mais evidente fica que o ajuste está incompleto, pois aparecem diferenças claras de, com algumas estruturas gráficas “satélites”, nas linhas 1, 2, 5 e 6. As intensidades das linhas 3 e 4 não estão suficientemente bem ajustadas.

Outro detalhe importante é que, em primeiro momento, as razões entre as intensidades das linhas (teoricamente, para uma amostra de pó, deveriam ser na proporção 3:2:1:1:2:3) foram deixadas variar livremente, no procedimento de ajuste. Isso implicava supormos um efeito de textura. A existência de um efeito de textura não tem, todavia, um suporte claro, pelo modelo adotado de uma amostra com estruturas cristalina e hiperfina aleatoriamente orientadas. Um novo modelo, com base na coexistência de outras espécies químicas, além da hematita, foi, então, usado.

Para prosseguirmos nas discussões vamos escolher o espectro em 4096 canais, que é o que obtivemos com melhor visualização dos pontos de dispersão espectral experimental - calculado. O espectro ajustado, para a amostra do minério ferro está na Figura 84.

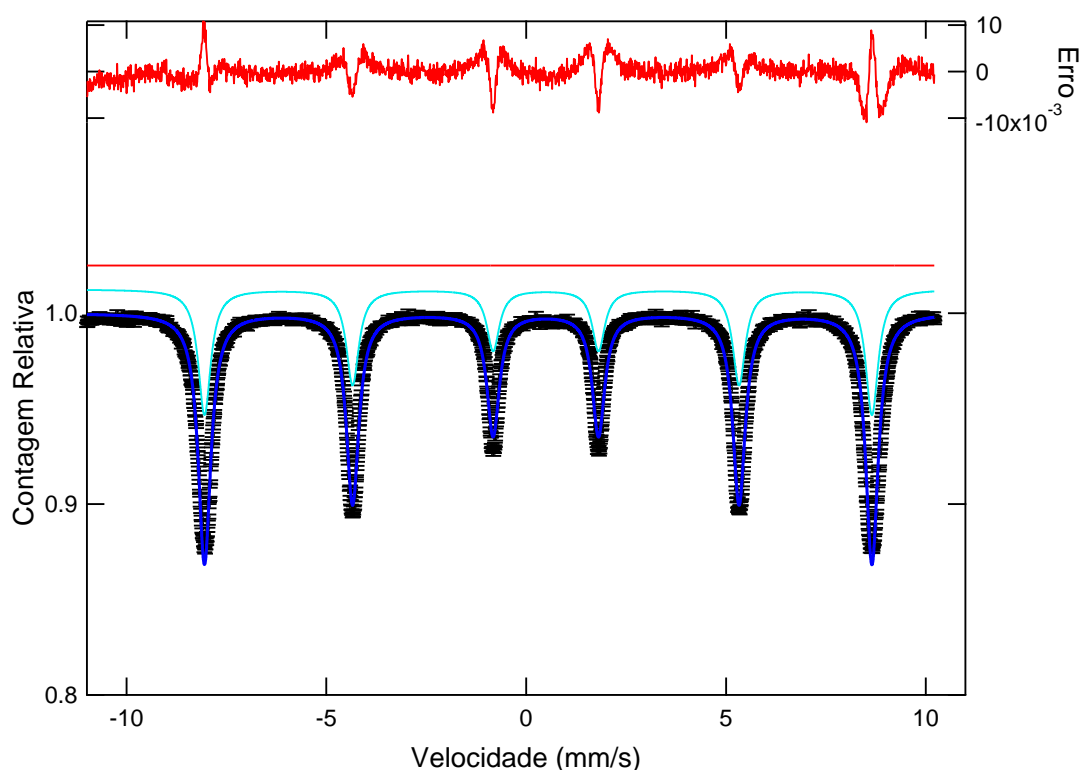


Figura 84 – Figura de dispersão de pontos e espectro Mössbauer ajustado por um único sítio, para a amostra de minério de ferro (modelo com apenas hematita); dados obtidos com 4096 canais (Figura 44)

Os parâmetros espectrais correspondentes são apresentados na Tabela 32

Tabela 32 – Parâmetros hiperfinos de ajuste do minério com um único sítio correspondente a hematita –minério VRD (Tabela 20)

	$\Gamma/$ (mm/s)	Área %	$\delta/$ (mm/s)*	$\epsilon/$ (mm/s)	Bhf (T)	χ^2
Sexteto	0,38	100	$0,38 \pm 0,03$	$-0,19 \pm 0,02$	$51,8 \pm 4,14$	4,60

*Observação: o valor do δ já está corrigido com o padrão Fe-alfa

Na busca de elucidação do modelo, por adoção de procedimento de ajustes com mais de uma espécie química, foram usadas três distribuições, com largura de linha bem estreita, de 0,22 mm/s. As características das três distribuições estão descritas abaixo:

(1) – Distribuição de campo magnético hiperfino com 100 passos, por passos de 0,12 T, com o início em 46 T. O parâmetro de deslocamento quadrupolar ajustado resultou em $-0,15 \pm 0,01$ mm/s; o de deslocamento isomérico (já corrigido com o Fe-alfa), $0,40 \pm 0,03$ mm/s (linha azul clara na Figura 85);

(2) – Distribuição de campo magnético hiperfino com 100 passos de 0,12 T , com o início em 46 T: deslocamento quadrupolar ajustado para, $-0,38 \pm 0,03$ mm/s; deslocamento isomérico (já corrigido com o Fe-alfa), $0,38 \pm 0,03$ mm/s (linha verde escura na Figura 85);

(3) – Distribuição de quadrupolo elétrico, com 40 passos 0,05 mm/s, com início em 1,5 mm/s: deslocamento isomérico (já corrigido com o Fe-alfa), $0,45 \pm 0,04$ mm/s (linha laranja na Figura 85).

Os resultados do ajuste destas distribuições podem ser visto na Figura 85.

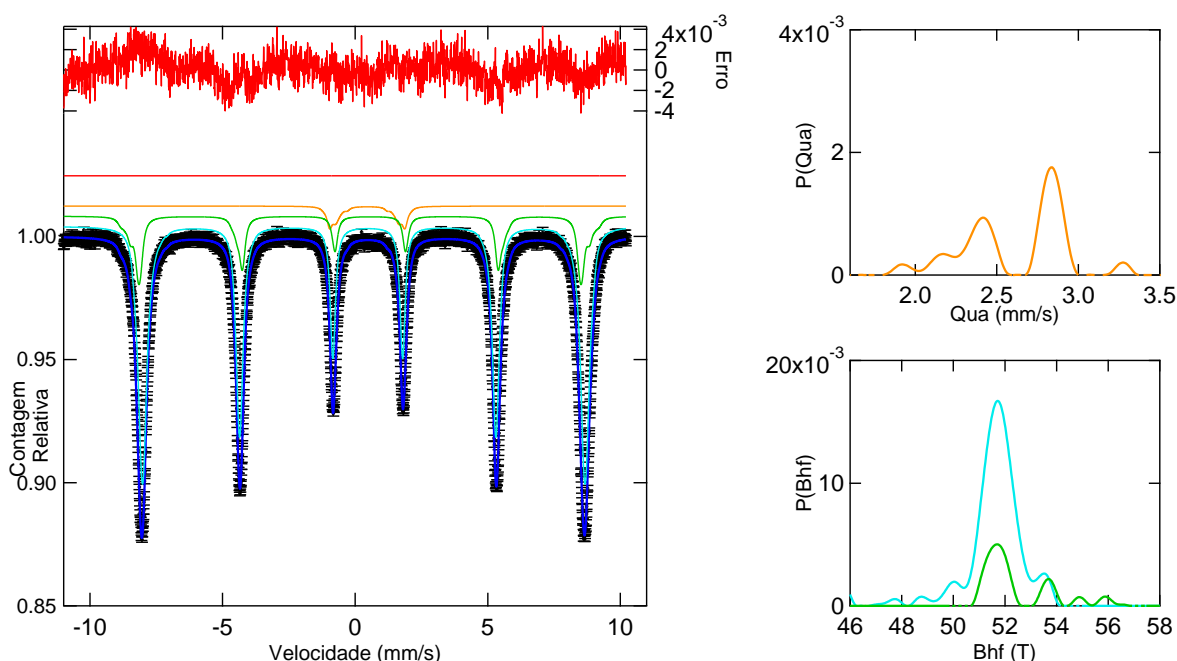


Figura 85 – Espectro Mössbauer da amostra de minério de ferro, coletado com 4096 canais e ajustado por três distribuições.

Das figuras de dispersão (linha vermelha na Figura 84 e na Figura 85). Observa-se que os desvios por distribuições (Figura 85) são menos da metade do que o proposto no ajuste com apenas um sítio (Figura 84). Além disso, não se observam mais as estruturas “satélites” de dispersão, no ajuste por distribuição. Ainda da Figura 85, observam-se que as linhas 1, 2, 3, 4, 5 e 6 estão muito bem ajustadas e praticamente contornam bastante bem os pontos experimentais.

Mais informações podem ser extraídas dos perfis de probabilidade, das distribuições. A primeira distribuição (1) (linha azul claro; Figura 85), que representa 75 % do ajuste total, apresenta um pico de probabilidade bastante intenso, em 51,7 T, e outros dois, menos intensos, em 50,0 T e 53,5 T. Já a segunda distribuição (2) (linha verde escuro), que representa 21 % do ajuste total, apresenta um pico extremamente intenso, em 51,7 T e outro, menos intenso, em 53,7 T. Como cada distribuição apresenta valores de deslocamento

isomérico e deslocamento quadrupolar diferentes, é possível afirmar que há evidências de que o modelo impõe mais de um único sítio magnético, para ajuste do espectro para a amostra em estudo; de fato, são, no mínimo, quatro sítios magnéticos de ajuste. Já a última distribuição (3) (linha laranja) que representa 4% do ajuste total; sugere a existência de um dubleto de aproximadamente 2,7 mm/s de quadrupolo que corresponde ao Fe^{3+} . Essa fase pode existir devido ao processo de produção das pelotas de minério, portanto essa fase não será um grande problema.

Já a última distribuição (3) (linha laranja) que representa 4% do ajuste total; sugere a existência de um dubleto de aproximadamente 2,7 mm/s de quadrupolo que corresponde ao Fe^{3+} . Essa fase pode existir devido ao processo de produção das pelotas de minério.

Com relação aos novos sítios magnéticos o que os dados da literatura científica sugerem é que os valores de campo hiperfino, reportados para a hematita são variáveis (Figura 86), em razão da origem, da história de preparação da amostra e, obviamente, da temperatura.

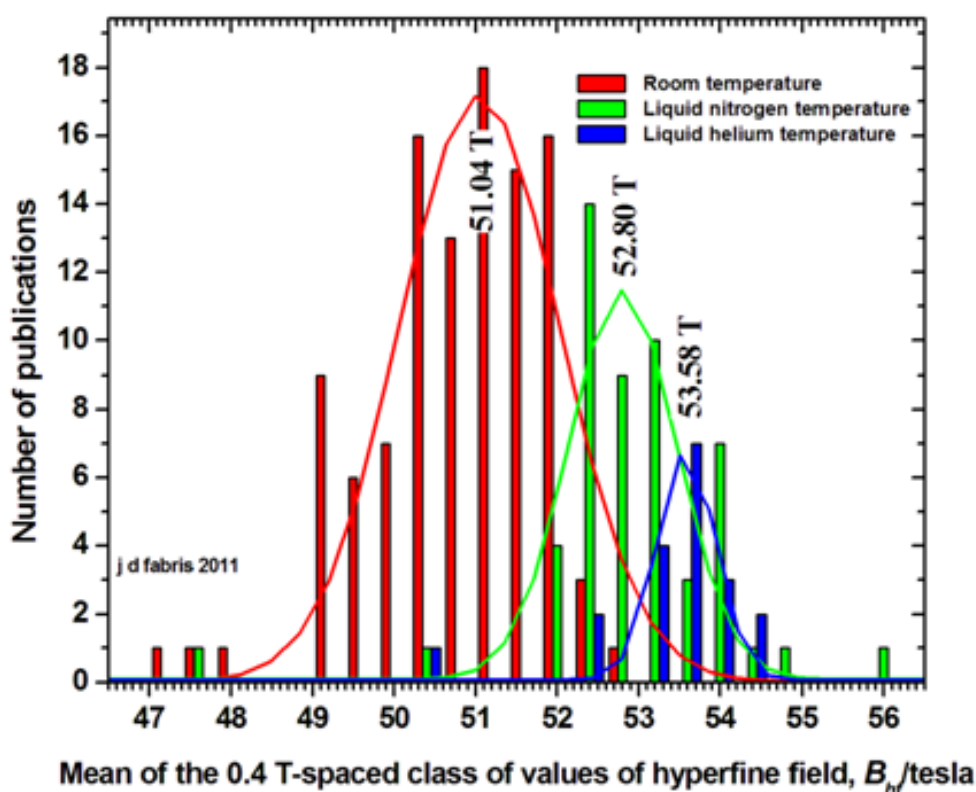


Figura 86 – Distribuição de frequência de valores de campo hiperfino para a hematita, reportados em publicações citadas. As curvas contínuas, que contornam os histogramas, são gaussianas ajustadas aos dados da figura, em faixas de valores de temperatura [83].

Do perfil da distribuição de campo hiperfino, há uma contribuição com valor extraordinariamente elevado para a hematita na temperatura ambiente. Trata-se de um componente a aproximadamente 53,5T. O valor mais provável seria de aproximadamente 51T em temperatura ambiente de acordo com as literaturas como já foi visto. Resultados semelhantes, de componente com valor de campo hiperfino acima do esperado, foram encontrados em trabalhos reportados pelas referências [84], [85], para as medidas com amostra nas temperaturas de 110K e 80K. Nenhum modelo fundamental foi proposto para explicar resultados surpreendentes como também encontrado neste trabalho.

7. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Numa visão geral, percebemos que a amostra nitretada a 350°C durante 4 h foi nitretada, mas produziu uma camada muito fina, como pode ser visto pela presença da matriz nas análises de CEMS e Difração de Raios-X, além da irregularidade e quase desaparecimento da camada nitretada, observadas no MEV [5]. Portanto para efeito de conclusão, não incluiremos esta amostra, por estar fora dos padrões aqui observados.

A exclusão desta amostra é uma das grandes vantagens de estudos sistemáticos, como o presente, que evidenciam dados insatisfatórios.

Assim, a partir dos resultados podemos concluir que:

- Os programas Normos e Winfitting2000 são bons, porém limitados o que inviabilizou a escolha deles para realizar as análises desse trabalho;
- O programa WinNormos for Igor apresentou todas as ferramentas e ajustes necessários para as análises e conclusões deste trabalho;
- A aquisição com a variação de canais mostra-se uma ótima ferramenta visto que melhoramos a resolução do sistema;
- Apenas amostras com altas contagens são indicadas para se realizar aquisição com 2048 e 4096 canais, pois que exigem um grande tempo para obtermos algum resultado conclusivo dos espectros, entretanto os resultados obtidos têm alta resolução e são de grande importância para os ajustes e suas respectivas análises;
- No refinamento do ajuste com 4096 canais é notável a existências dos outros sítios além do sítio que hematita pura, isso sugere que temos outras estruturas de hematita, ou outras fases com esses campos. Entretanto torna-se necessário encontrar argumentos físicos que justifiquem essas novas fases, através de outras técnicas;
- Os ajustes realizados com distribuição em espectroscopia Mössbauer devem passar por uma análise de múltiplos picos, pois assim a análise se torna mais conclusiva;
- O novo ajuste de gaussianas proporciona um forte reforço aos argumentos físicos para a formação das fases dos nitretos no aço 316L;
- É fácil notar pelo novo ajuste, que as formações das fases são bem mais dependentes das temperaturas do que do tempo de exposição à nitretação;
- A partir do novo ajuste, também pudemos verificar que existe um padrão nas curvas da distribuição do campo hiperfino nas amostras de aço 316L nitretado.

Para trabalhos futuros:

- *Amostras AISI 316L nitretadas*: Embora muito demoradas, seriam importantes medidas CEMS e CXMS com 2048 ou pelo menos, 1024 canais, para a obtenção de espectros mais bem definidos, para uma melhor separação das fases presentes. Nos ajustes desses espectros, fazer um refinamento, usando os resultados aqui obtidos (a partir de valores fixos para o deslocamento isomérico e o quadrupolo), como etapa intermediária na reconstrução das fases, usando então os valores adequados para estes parâmetros hiperfinos, para cada uma das fases envolvidas;
- A partir deste novo modelo de ajuste, tentar prever a existência de um padrão nas curvas da distribuição do campo hiperfino nas amostras de aço 316L.
- Deve-se fazer um novo estudo para verificar qual é a influência da nova fase α'' detectada neste novo método de ajuste.

- *Amostra de minério de ferro*: Realizar medidas a baixas temperaturas, que devem ser comparadas com as medidas registradas à temperatura ambiente em 4096, para verificar se é possível associar as fases magnéticas com as devidas estruturas cristalinas;
- Deve-se realizar um DRX da amostra e comparar as fases encontradas com as ajustadas no Mössbauer e realizar um estudo mais profundo sobre os campos hiperfinos elevados a temperatura ambiente.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Seto, “Energy Domain Mössbauer Spectroscopy Using Synchrotron Radiation,” *Materials Science : Electronic & Magnetic Properties*, pp. 84-85, 2009.
- [2] M. Seto et al., “Mössbauer spectroscopy in the energy domain using synchrotron radiation,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 217, p. 012002, Mar. 2010.
- [3] R. Mössbauer, “The discovery of the Mössbauer effect,” *Hyperfine Interactions*, vol. 126, pp. 1-12, 2000.
- [4] *Manual - Operating Manual Mössbauer Drive System 351 Model MA-250 Mössbauer Velocity Transducer*, vol. 351, no. 0. Oberhaching · Germany: GmbH, 2000.
- [5] M. Campos, “Dissertação - Investigação por espectroscopia mössbauer das fases formadas e sua influência na resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico aisi 316l nitretado,” UFSCar, São Carlos, 2009.
- [6] M. I. Oshtrakh, M. Y. Larionov, V. I. Grokhovsky, and V. a. Semionkin, “An analysis of Fe and Ni distribution in M1, M2 and M3 sites of iron–nickel phosphides extracted from Sikhote-Alin meteorite using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 993, no. 1–3, pp. 38-42, May 2011.
- [7] M. I. Oshtrakh, V. a. Semionkin, O. B. Milder, and E. G. Novikov, “Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution: New possibilities in biomedical research,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 924–926, pp. 20-26, Apr. 2009.
- [8] M. I. Oshtrakh, A. Kumar, S. Kundu, A. L. Berkovsky, and V. a. Semionkin, “Study of human, rabbit and pig oxyhemoglobins using high velocity resolution Mössbauer spectroscopy in relation to their structural and functional variations,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 993, no. 1–3, pp. 292-296, May 2011.
- [9] G. R. dos Santos, “Tese - Influencia da adição de um fundente sintético no mecanismo da coloração final de revestimentos cerâmicos,” UFSCar, 2011.
- [10] E. V. Petrova, M. I. Oshtrakh, and V. I. Grokhovsky, “Hyperfine interactions in metal extracted from ordinary chondrite Tsarev L5: A study using Mössbauer spectroscopy with high-velocity resolution,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, no. 7, pp. 1790-1795, Jul. 2008.
- [11] M. I. Oshtrakh, M. Y. Larionov, V. I. Grokhovsky, and V. a. Semionkin, “Temperature dependent high velocity resolution Mössbauer spectroscopic study of iron nickel phosphide microcrystals (rhabdites) extracted from Sikhote-Alin iron meteorite,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 5, pp. 1781-1784, Feb. 2011.
- [12] I. Sakamoto, K. Koguma, M. Nawate, and S. Honda, “CEMS study of Au/Fe multilayers in an annealing process,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 165, no. 1–3, pp. 208-211, Jan. 1997.

- [13] D. P.E. Dickson and F. J. Berry, *Mössbauer spectroscopy*. London: Cambridge University Press.
- [14] M. D. Dyar, D. G. Agresti, M. W. Schaefer, C. a. Grant, and E. C. Sklute, "Mössbauer Spectroscopy of Earth and Planetary Materials," *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, vol. 34, no. 1, pp. 83-125, May 2006.
- [15] Y.-L. Chen and D.-P. Yang, *Mössbauer Effect in Lattice Dynamics*. Wuhan- China; Massachusetts-USA: 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007, pp. 1-426.
- [16] P. Carretta and A. Lascialfari, *NMR-MRI, μ SR and Mössbauer Spectroscopies in Molecular Magnets*. New York: Springer Milan Berlin Heidelberg New York, 2007, pp. 1-293.
- [17] J. J. Bara, B. F. Bogacz, and A. T. Pedziwiatr, "Distributions of the hyperfine interaction parameters in $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ as seen by Mössbauer spectroscopy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 307, pp. 17-24, 2000.
- [18] B. Knight, L. H. Bowen, R. D. Bereman, S. Huang, and E. De Grave, "Comparison of the core size distribution in iron dextran complexes using Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction.," *Journal of inorganic biochemistry*, vol. 73, no. 4, pp. 227-33, Apr. 1999.
- [19] L. Gontijo, R. Machado, E. Miola, L. Casteletti, N. Alcantara, and P. Nascente, "Study of the S phase formed on plasma-nitrided AISI 316L stainless steel," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 431, no. 1-2, pp. 315-321, Sep. 2006.
- [20] V. M. Nadutov, "Mössbauer analysis of the effect of substitutional atoms on the electronic charge distribution in nitrogen and carbon austenites," *Materials Science and Engineering A*, vol. 254, pp. 234-241, 1998.
- [21] M. Olzon-dionysio, D. de S. Souza, R. L. O. Basso, and S. D. Souza, "Application of Mössbauer spectroscopy to the study of corrosion resistance in NaCl solution of plasma nitrided AISI 316L stainless steel," *Corrosion*, vol. 202, pp. 3607-3614, 2008.
- [22] M. Romero, J. M. Rincon, S. Mûsik, and V. Kozhukharov, "Mössbauer Effect and X-ray distribution function analysis in complex $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses and glass-ceramics," *Elsevier Science Ltd - Materials Research*, vol. 34, no. 7, pp. 1107-1115, 1999.
- [23] F. Sanchez et al., "Anisotropy energy distribution determined by Mössbauer spectroscopy in a metallic glass," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 384, no. 1-2, pp. 329-331, Oct. 2006.
- [24] S. S. Hanna and R. S. Preston, "Mössbauer Cross Section of Fe^{57} in Iron," *Physical Review*, vol. 139, p. a722 - a725, 1965.
- [25] G. J. Perlow and M. R. Perlow, "The Mossbauer Efect in Xenon Compounds," *Reviews of Modern Physics*, pp. 353-358, 1964.

- [26] H. Sakai, S. Nakashima, T. Moriwaki, K. Yamada, and Y. Maeda, "I-129 and Au-197 Mossbauer Spectroscopy of AuI and AgAuI 2," *Presented at the XVIth International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions, Hiroshima, Japan, September*, vol. 57a, pp. 1-6, 2002.
- [27] F. Bloch, "Nuclear Induction," *Physical Review*, vol. 70, no. 7-8, pp. 460-474, 1946.
- [28] R. V. Pound, "Nuclear Electric Quadrupole Interactions in Crystals," *Physical Review*, vol. 79, no. 4, pp. 685-706, 1950.
- [29] K. Alder, "Angular Correlation in Magnetic Fields," *Letters to the editor*, no. 8, pp. 369-368, 1951.
- [30] P. A. M. Dirac, "The Quantum Theory of the Electron," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 117, no. 778, pp. 610-624, 1928.
- [31] V. Kuncser and W. Keune, "Step-shape angular spin distribution in layered systems by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy: A general treatment," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, no. 16, pp. 2196-2201, Aug. 2011.
- [32] R. J. Blin-Stoyle, M. A. Grace, and H. Halban, *Experiments with oriented nuclei. In Beta- and Gamma-ray Spectroscopy*. Amsterdam: North-Holland, Amsterdam, 1955, pp. 600-612.
- [33] E. Karlsson, "Some examples from muon spin rotation," *Hyperfine Interactions*, vol. 24, 1985.
- [34] W. L. Gettys and J. G. Stevens, *Isomer shift reference scales. In Handbook of Spectroscopy*, J.W. Robin. CRC Press, Boca Raton, FL, p. 496.
- [35] M. Filatov, "First principles calculation of Mössbauer isomer shift," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 253, no. 5-6, pp. 594-605, Mar. 2009.
- [36] H. de Waard, G. D. Pasquali, and D. H. W. Flygare, "Isomeric Shifts and Recoilless Fractions of Iodine-129 in Alkali Iodides," *Reviews of Modern Physics*, pp. 357-361, 1964.
- [37] A. Svane and E. Antoncik, "Theoretical investigation of Mossbauer isomer shifts in compounds of Sn, Sb, and Zn," *Physical Review B*, vol. 34, no. 3, pp. 3-6, 1986.
- [38] O. C. Kistner and A. W. Sunyar, "Evidence for quadrupole interaction of ^{57}Fe and influence of chemical binding on nuclear gamma-ray energy," *Physical Review Letters*, vol. 4, no. 8, pp. 412-415, 1960.
- [39] K. P. Thummer, M. C. Chhantbar, K. B. Modi, G. J. Balda, and H. H. Joshi, " ^{57}Fe Mössbauer studies on $\text{MgAl}_x\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ spinel system," *Materials Letters*, vol. 58, no. 17-18, pp. 2248-2251, Jul. 2004.

- [40] R. L. de O. Basso, "Dissertação - Espectroscopia mössbauer aplicada ao estudo de aços inoxidáveis nitretados por plasma," UFSCar, São Carlos, 2003.
- [41] G. K. Shenoy and J. M. Friedt, "Absorber-Thickness Effect Versus Goldanskii-Karyagin in Sb Mossbauer Quadrupole Patterns Effect," *Physical Review letters*, vol. 13, no. 3, pp. 419-422, Sep. 1973.
- [42] J. W. Gibbs, "Boltzmann distribution," *Wikipedia*, 2011. [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Boltzmann_distribution.
- [43] V. V. Ovchinnikov, *Mössbauer analysis of the atomic and magnetic structure of alloys*, vol. 138. CAMBRIDGE: Cambridge international science publishing, 1988.
- [44] P. Zeeman, "Zeeman effect," *Wikipedia*, 2011. [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Zeeaman_effect.
- [45] A. Clebsch and P. Gordan, "Clebsch–Gordan coefficients," 2011. [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Clebsch–Gordan_coefficients.
- [46] A. Clebsch and P. Gordan, "Table - Clebsch–Gordan coefficients," *Wikipedia*, 2011. [Online]. Available: Table of Clebsch?Gordan coefficients.
- [47] "Stainless steel," *Wikipedia*, 2011. [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Stainless_steel.
- [48] A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto, and T. Bacci, "Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 11, pp. 3511-3517, Mar. 2006.
- [49] Y. Li, L. Wang, J. Xu, and D. Zhang, "Plasma nitriding of AISI 316L austenitic stainless steels at anodic potential," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 8–9, pp. 2430-2437, Jan. 2012.
- [50] A. Martinavicius, "Dissertation - Structural And transport property changes in austenitic stainless steel induced by nitrogen incorporation," Fakultät Mathematic und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden, 2010.
- [51] M. R. Raza, F. Ahmad, M. a. Omar, and R. M. German, "Effects of cooling rate on mechanical properties and corrosion resistance of vacuum sintered powder injection molded 316L stainless steel," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 212, no. 1, pp. 164-170, Jan. 2012.
- [52] A. Sakuma, "Self-consistent calculation for the electronic structures of iron nitrides, Fe₃N, Fe₄N and Fe₁₆N₂," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 102, pp. 127-134, 1991.
- [53] H. Nakajima, Y. Ohashi, and K. Shiiki, "Effect of N atom and lattice constant on electronic structures and magnetic properties of Fe₁₆N₂ calculated by band structure calculation based on local-density approximation," *ELSEVIER Journal*, pp. 259-263, 1997.

- [54] L. C. Gontijo, R. Machado, L. C. Casteletti, S. E. Kuri, and P. A. P. Nascente, "Comparação entre os comportamentos dos aços inoxidáveis AISI304L e AISI 316L nitretados a plasma," *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, vol. 26, no. 3, pp. 145-150, 2007.
- [55] L. Nosei, M. Avalos, B. J. Gomez, L. Nachez, and J. Feugeas, "Stability under temperature of expanded austenite developed on stainless steel AISI 316L by ion nitriding," *Thin Solid Films*, vol. 468, no. 1-2, pp. 134-141, Dec. 2004.
- [56] F. Borgioli, a Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci, and G. Pradelli, "Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment pressure," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 18-19, pp. 5505-5513, May 2006.
- [57] G. Lothongkum, E. Viyanit, and P. Bhandhubanyong, "Study on the effects of pulsed TIG welding parameters on delta-ferrite content , shape factor and bead quality in orbital welding of AISI 316L stainless steel plate," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 110, pp. 233-238, 2001.
- [58] M. Kano, T. Nakagawa, T. A. Yamamoto, and M. Katsura, "Magnetism, crystal structure and nitrogen content near the e-z phase boundary of iron nitrides," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 327, pp. 43-46, 2001.
- [59] E. Skolek-Stefaniszyn, S. Burdyska, W. Mroz, and T. Wierzchon, "Structure and wear resistance of the composite layers produced by glow discharge nitriding and PLD method on AISI 316L austenitic stainless steel," *Vacuum*, vol. 83, no. 12, pp. 1442-1447, Aug. 2009.
- [60] T. Kruml, J. Polak, K. Obrtlík, and S. Degallaix, "Dislocation structures in the bands of localized cyclic plastic strain in austenitic 316L and austenitic - ferritic duplex stainless steels," *Acta Metallurgica*, vol. 45, no. 12, pp. 5145-5151, 1997.
- [61] "Iron oxide," *Wikipedia*, 2011. [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Iron_oxide.
- [62] K. D. Finkelstein, Q. Shen, and S. Shastri, "Resonant X-Ray Diffraction near the Iron K Edge in Hematite (α -Fe₂O₃)," *Physical Review*, vol. 69, no. 10, pp. 1612-1615, 1992.
- [63] O. M. Lemine, M. Sajieddine, M. Bououdina, R. Msalam, S. Mufti, and A. Alyamani, "Rietveld analysis and Mössbauer spectroscopy studies of nanocrystalline hematite α -Fe₂O₃," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 502, no. 2, pp. 279-282, Jul. 2010.
- [64] "Hematite," *Wikipedia*, 2011. [Online]. Available: <http://en.wikipedia.org/wiki/Hematite>.
- [65] "Spinel," *Wikipedia*, 2011. [Online]. Available: <http://en.wikipedia.org/wiki/Spinel>.
- [66] "Spin states (d electrons)," *Wikipedia*, 2011. [Online]. Available: [http://en.wikipedia.org/wiki/Spin_states_\(d_electrons\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Spin_states_(d_electrons)).

- [67] "Atomic Orbital," *Wikipedia*, 2011. [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_orbital.
- [68] S. Da Dalt, A. S. Takimi, T. M. Volkmer, V. C. Sousa, and C. P. Bergmann, "Magnetic and Mössbauer behavior of the nanostructured MgFe₂O₄ spinel obtained at low temperature," *Powder Technology*, vol. 210, no. 2, pp. 103-108, Jun. 2011.
- [69] J. Wang, H. Wu, C. Yang, and Y. Lin, "Room temperature Mössbauer characterization of ferrites with spinel structure," *Materials Characterization*, vol. 59, no. 12, pp. 1716-1720, Dec. 2008.
- [70] "Pelotas de Minério," *Metso*, 2012. .
- [71] Y. Jiraskova, C. Blawert, and O. Schneeweiss, "Thermal Stability of Stainless Steel Surfaces Nitrided by Plasma Immersion Ion Implantation," *phys. stat. sol.*, vol. 537, pp. 537-548, 1999.
- [72] A. López-Morales, A. Cabral-Prieto, F. García-Santibáñez, J. Ramírez, and J. López-Monroy, "Micro-structural changes in the amorphous Fe-based alloy 2605S3A prior to crystallization," *Internet Electronic Journal Nanociencia et Moletrónica*, vol. 8, pp. 1445-1458, 2010.
- [73] C. Kittell, *Introdução a Física do Estado Sólido*, Livros Téc. Livros Téc. e Cient., 2011, pp. 1-598.
- [74] P. Shaaf, E. Carpena, M. Kahle, and M. Han, "Rapidly produced thin films: laser-plasma induced surface reactions" - *Advances in Solid State Physics*. 2002, pp. 42-219.
- [75] *Manual - MCA/MCS*. Oberhaching - Germany: GmbH, 2000.
- [76] *Manual - Normos 90*. Oberhaching - Germany: GmbH, 1990.
- [77] *Manual - WinNormos For Igor Reg*. Oberhaching - Germany: GmbH, 2009.
- [78] "Chi Squared," *Wikipedia*, 2011. [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Chi-squared_distribution.
- [79] F. Dufresne and H. U. Gerber, "The probability of ruin for the Inverse Gaussian and related processes," *Science*, vol. 12, pp. 9-22, 1993.
- [80] T. Mukoyama, "Fitting of gaussian to peaks by non-interactive method," *Nuclear instruments and methods*, vol. 25, pp. 289-291, 1975.
- [81] S. Cavanillas, J. M. Díaz-Cruz, C. Ariño, and M. Esteban, "Parametric signal fitting by gaussian peak adjustment: a new multivariate curve resolution method for non-bilinear voltammetric measurements.," *Analytica chimica acta*, vol. 689, no. 2, pp. 198-205, Mar. 2011.

- [82] H.-i-P. Garnir, Y. Baudinet-Robinet, and P.-D. Dumont, "Error in the determination of gaussian peak centroids," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 28, pp. 146-153, 1987.
- [83] J. G. Stevens, A. M. Khasanov, J. W. (Bill) Miller, H. Pollak, and Z. Li, *Mössbauer Mineral Handbook*. Published by Mössbauer Effect Data Center, 2002.
- [84] A. R. P. Pereira et al., "Hematite from a mining area in the east border of Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil," *Hyperfine Interactions*, vol. 195, no. 1–3, pp. 69-76, Sep. 2009.
- [85] C. A. Spier, S. M. B. Oliveira, C. A. Rosière, and J. D. Ardisson, "Mineralogy and trace-element geochemistry of the high-grade iron ores of the Águas Claras Mine and comparison with the Capão Xavier and Tamanduá iron ore deposits, Quadrilátero Ferrífero, Brazil," *Mineralium Deposita*, vol. 43, no. 2, pp. 229-254, Oct. 2007.