

**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Emilia Emiko Irikuchi

**OBTENÇÃO DE FASES QUASE-CRISTALINAS NO
Al-Cu-Fe-Cr**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Suzana Nóbrega de Medeiros

Maringá, Junho/2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Emilia Emiko Irikuchi

**OBTENÇÃO DE FASES QUASE-CRISTALINAS NO
Al-Cu-Fe-Cr**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Suzana Nóbrega de Medeiros

Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Estadual de Maringá para a obtenção do título de mestre em Física.

Maringá, Junho/2008

AGRADECIMENTOS

À Professora Dr^a. Suzana Nóbrega de Medeiros pela paciência e compreensão.

Aos colegas de curso e do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer que não hesitaram em ajudar nos momentos mais difíceis.

Aos funcionários e técnicos do DFI e MFI pelos serviços prestados quando solicitados.

Aos órgãos de Fomento à pesquisa: CAPES e Fundação Araucária e CNPq.

Em especial à minha família que me incentivou durante todo o trajeto de estudo.

RESUMO

A formação das fases icosaedral e decagonal do Al-Cu-Fe-Cr via moagem com subsequente tratamento térmico, variando a concentração relativa inicial, a razão massa-bola e o tempo de moagem, foi investigada por difratometria de raios X e espectroscopia Mössbauer. Em todos os difratogramas foi observado um alargamento nos picos de reflexão, revelando forte redução no tamanho das partículas moídas. As amostras $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7\text{Cr}_3$ moídas por 20h e tratadas a 350°C por 16h, e 950°C por 4 h apresentaram fases icosaedral e decagonal, respectivamente. O espectro Mössbauer para estas amostras foram ajustados com um dubleto e uma distribuição de quadrupolo associado à fase quase-cristalina. Para as amostras $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ e $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_3\text{Cr}_7$, os resultados revelaram a presença da fase intermetálica Al_2Cu e da solução sólida (Al, Fe, Cr).

Palavras-chaves: quase-cristais, Al-Cu-Fe-Cr, difratometria de raios X, espectroscopia Mössbauer

ABSTRACT

The formation of Al-Cu-Fe-Cr icosahedral and decagonal phases by means of mechanical alloying followed by thermal annealing, varying the starting relative concentration, the powder-to-ball weight ratio and milling time, was investigated by X-ray diffractometry and Mössbauer spectroscopy. In all X-ray spectra, a broadening of the reflection peaks was observed, revealing the strong particle size reduction of the milled products. The samples $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7\text{Cr}_3$ milled for 20 h and heat-treated at 350°C for 16 h and 950°C for 4 h presented an icosahedral and decagonal phases, respectively. The Mössbauer spectrum for this sample was fitted with one doublet and a quadrupole distribution assigned to the quasicrystalline phase. For the $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ and $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_3\text{Cr}_7$ samples, the results revealed the formation of the intermetallic Al_2Cu phase and the (Al, Fe, Cr) solid solution.

Keywords: quasicrystals, Al-Cu-Fe-Cr, X-ray diffractometry, Mössbauer spectroscopy.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	07
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	08
2.1	Cristais	08
2.1.2	Geometria de uma célula unitária	09
2.2	Amorfos.....	12
2.3	Quase-cristais	13
2.3.1	Análise do comportamento físico dos quase-cristais	14
2.3.2	Modelos de estrutura dos quase-cristais.....	15
2.4	Sobre o quase-cristal Al-Cu-Fe-Cr.....	16
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1	Preparação das amostras.....	19
3.1.1	Técnica de moagem.....	19
3.1.2	Tipos de moinhos de bolas.....	19
3.1.3	Preparação das amostras.....	22
3.2	Caracterizações.....	24
3.2.1	Difração de raios X.....	24
3.2.2	Espectroscopia Mössbauer.....	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1	Difratogramas das amostras moídas com razão massa-bola 1:10.....	31
4.2	Difratogramas das amostras moídas com razão massa-bola 1:30.....	35
4.3	Alteração na dopagem com Cromo.....	39
4.4	Amostras tratadas termicamente.....	41
4.5	Espectros Mössbauer (amostras com razão massa-bola 1:10).....	43
4.6	Espectros Mössbauer (amostras com razão massa-bola 1:30).....	47
4.7	Espectros Mössbauer das amostras alteradas na dopagem com Cromo.....	51
4.8	Espectros Mössbauer das amostras tratadas termicamente.....	54
5	CONCLUSÃO	57
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

INTRODUÇÃO

A pesquisa de novos materiais está embasada na necessidade de melhorar as condições de trabalho do ser humano. Para isso é preciso estudar os princípios que regem as descobertas científicas, a partir da realização de experimentos e estudos sistematizados. Com isso, modelos são criados, aperfeiçoados e colocados em prática a serviço da sociedade.

Os chamados quase-cristais, cuja simetria é não-cristalográfica, foram descobertos em 1984 por Shechtman, Blech, Gratias e Cahn. Após diversas pesquisas analisando o comportamento físico dos quase-cristais, observou-se a sua importante aplicabilidade na indústria, devido às suas características como rigidez, resistência à fricção e ao desgaste e isolamento elétrico e térmico.

Os quase-cristais são sintetizados através de diversas formas. A mais usada é a de resfriamento rápido. Porém, nesse estudo utilizou-se da moagem de alta-energia.

Os quase-cristais surgem da combinação de elementos metálicos. Existem diversos tipos de ligas, mas que tem em comum, na sua maioria, o alumínio como base.

No presente trabalho a composição $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10-x}\text{Cr}_x$, com $x = 3, 5$ e 7 , foi submetida à moagem de alta-energia com posterior tratamento térmico, com o objetivo de se obter fases quase-cristalinas, em especial a fase decagonal. Optou-se pela adição do Cr devido a sua característica de facilitador na obtenção do quase-cristal. As amostras obtidas foram caracterizadas por difratometria de raios X e espectroscopia Mössbauer.

O presente estudo foi dividido em 5 capítulos. No capítulo 2 é apresentado uma revisão bibliográfica sobre os cristais, amorfos e quase-cristais. No capítulo 3 são descritos os materiais e os métodos utilizados na preparação e caracterização das amostras. No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussão.

E o capítulo 5 é dedicado às conclusões desse estudo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CRISTAIS

Um cristal é caracterizado pelo arranjo periódico dos átomos, ou seja, há uma repetição desse arranjo, onde cada átomo está ligado aos seus átomos vizinhos mais próximos, evidenciando a ordem translacional de longo alcance (CALLISTER JÚNIOR, c2002, p.21).

A estrutura de todos os cristais é descrita como uma rede com um grupo de átomos – chamado base – ligados a cada ponto da rede. Para melhor definir as estruturas cristalinas usa-se o modelo de esfera rígida atômica, onde os átomos (ou íons) são considerados como esferas sólidas com diâmetros definidos. Nesse modelo, conforme figura 2.1, as esferas que representam os átomos vizinhos mais próximos se tocam.

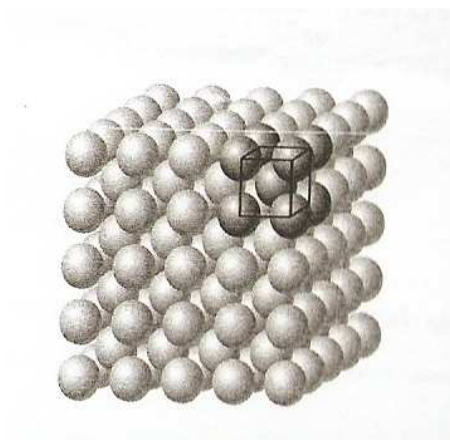


Figura 2.1: Agregado de átomos vizinhos de uma estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CALLISTER JÚNIOR, c2002, p. 23).

Quando um cristal é ideal, os átomos são arranjados numa rede definida por três vetores fundamentais \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} . Se as configurações atômicas são iguais tanto para um observador em \vec{x} , quanto em \vec{x}' tem-se a seguinte relação:

$$\vec{x}' = \vec{x} + u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (1),$$

no qual u , v e w são números inteiros arbitrários. É o conjunto de pontos \vec{x}' que define uma rede para todos os valores dos inteiros u , v e w . Desse modo, a relação que define a estrutura cristalina é dada pela relação: “rede + base = estrutura cristalina” (KITTEL, 1978, p.4).

Em sólidos cristalinos, a formação de um padrão repetitivo de um grupo de átomos, caracteriza a ordenação atômica, sendo necessário subdividir as estruturas cristalinas em

pequenas entidades chamadas células unitárias. Essas células são utilizadas para representar a simetria da estrutura cristalina e são em sua maioria paralelepípedos ou prismas com três conjuntos de faces paralelas (CALLISTER JÚNIOR, c2002).

Para redes cristalinas, as translações da rede T podem se transformar nelas mesmas. Uma operação de translação de rede T é dada por:

$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (2)$$

É dessa forma que dois pontos da rede podem ser ligados. O que define essa operação é o deslocamento de um cristal paralelamente a si mesmo através do vetor de translação T do cristal.

As operações de translação de rede da equação (2) fazem parte de operações de simetria de um cristal que transformam a estrutura cristalina nela mesma.

Uma outra operação de simetria é a rotação em torno de um eixo que passa por um ponto da rede. Esses eixos podem ser unitários, binários, ternários, quaternários e senários, com rotações de 2π , $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$ e $2\pi/6$ radianos.

Rotações de $2\pi/7$ ou $2\pi/5$ radianos são proibidas (KITTEL, 1978). Entretanto, os quase-cristais apresentam simetria com rotações do tipo $2\pi/n$ ($n = 5, 8, 10$ e 12), não observadas em cristais.

2.1.2 GEOMETRIA DE UMA CÉLULA UNITÁRIA

Para determinar a geometria de uma célula unitária são necessários seis parâmetros: os comprimentos de três arestas a, b e c, e os três ângulos entre os eixos α , β e γ , conforme mostra a figura 2.2. Em uma estrutura cristalina esses parâmetros são chamados de parâmetros de rede.

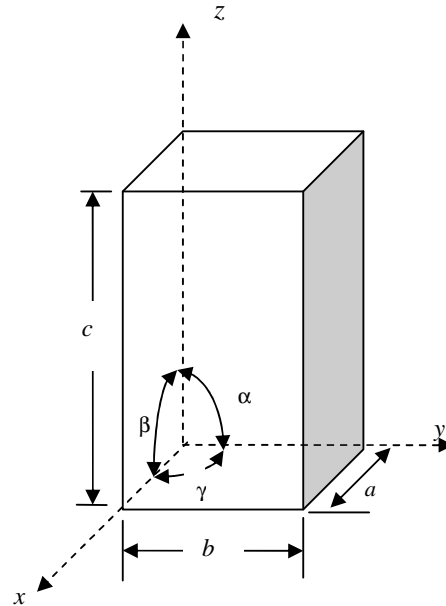
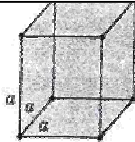

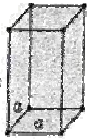

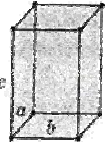
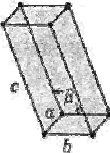
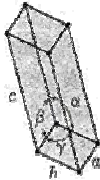


Figura 2.2: Célula unitária com os eixos coordenados x , y e z , mostrando os comprimentos axiais a , b e c e os ângulos interaxiais α , β e γ (CALLISTER JÚNIOR, c2002, p.26).

As combinações diferentes de a , b e c , e α , β e γ geram, sete possíveis sistemas cristalinos: o cúbico, o tetragonal, o hexagonal, o ortorrômbico, o romboédrico, o monocíclico e o triclínico. Onde o cúbico é o que apresenta o maior grau de simetria. Nesse caso $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Na tabela 2.1 estão apresentadas as configurações das células unitárias dos sete sistemas cristalinos.

Tabela 2.1: Geometrias das Células Unitárias para sete sistemas cristalinos (CALLISTER JÚNIOR, c2002, p.21).

Sistema cristalino	Relações Axiais	Ângulos Interaxiais	Geometria da Célula Unitária
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

2.2 AMORFOS

Um sólido amorfo significa, literalmente, sem forma. Há uma ausência de um arranjo atômico regular e sistemático em grandes distâncias atômicas. As estruturas atômicas de um amorfo recordam as de um líquido. Na figura 2.3 temos um exemplo da estrutura cristalina (a) e amorfa (b) do dióxido de silício.

A formação de um sólido cristalino depende da facilidade com que uma estrutura atômica aleatória no estado líquido pode se transformar em um estado ordenado durante o processo de solidificação. Os materiais amorfos são caracterizados por estruturas atômicas ou moleculares relativamente complexas e que se tornam ordenadas, com relativa facilidade quando submetidos ao tratamento térmico.

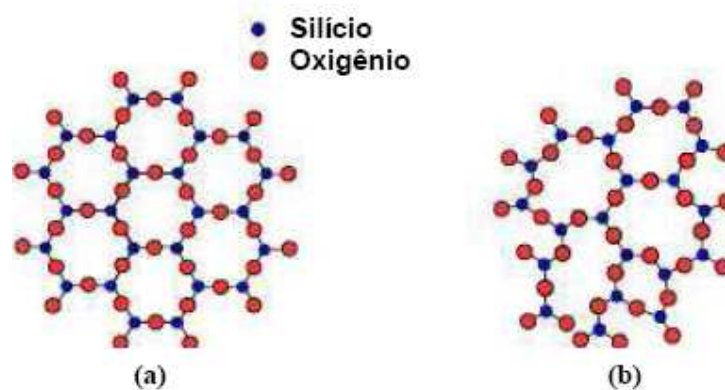


Figura 2.3: (a) Ordenamento atômico de um cristal de SiO_2 e (b) Estrutura amorfa de SiO_2 (CADORE, 2007, p.16).

Melo e Rivera apresentam uma classificação estrutural dos amorfos: composição por redes tridimensionais não periódicas (vidros), cadeia longa de moléculas (polímeros naturais e plásticos) e ordenações intermediárias entre estes dois casos limites (cristais líquidos) (MELO; RIVERA, 2000).

2.3 QUASE-CRISTAIS

Os quase-cristais foram descobertos em 1982 pelo físico Dan Shechtman (sendo oficialmente anunciado à comunidade científica em 1984 por Shechtman, Blech, Gratias e Cahn). Shechtman observou em uma liga de Al-Mn a simetria de rotação de ordem cinco. Tal simetria era conhecida, mas não observada em cristais.

Os quase-cristais encontram-se numa posição entre o cristal e o amorfo. Diferentemente dos cristais, os quase-cristais têm uma estrutura complexa. Essa estrutura apresenta uma repetição de quase-periodicidade no arranjo dos átomos, juntamente com simetrias rotacionais não observadas em cristais: simetrias de ordem cinco, oito, dez e até doze (HUTTUNEN-SAARIVIRTA, 2004).

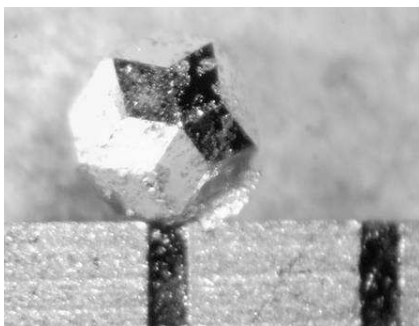


Figura 2.4: Fase icosaedral do tipo R-Mg-Cd (FISHER RESEARCH GROUP, 2008).

Os quase-cristais provêm de ligas, geralmente, de alumínio, associados a outros precursores. Os quase-cristais podem apresentar estruturas, além das icosaedrais (figura 2.4), também octogonais, decagonais e dodecagonais.

Segundo Huttunen-Saarivirta as fases quase-cristalinas são encontradas em mais de cem tipos de ligas, onde a maioria tem o alumínio como base (HUTTUNEN-SAARIVIRTA, 2004) conforme mostra a tabela 2.2. Existem outras ligas compostas por diversos elementos que formam fase quase-cristalina, cujas principais características físicas são: rigidez, baixa condutividade térmica, resistência ao desgaste, baixos índices de atrito e de adesão (QUASE-CRISTAIS, 1991).

São essas características que fazem com que os quase-cristais tenham diversas aplicações na indústria de utensílios domésticos (painéis revestidas com quase-cristais que não se desgastam facilmente), em barreiras de isolantes térmicos na indústria da aeronáutica e

automobilística, na indústria do aço, e como revestimentos têm aplicações biomédicas em implante de ossos e próteses (TURQUIER et al., 2007). Segundo Dan Shechtman, se no interior de materiais como o aço houver partículas muito pequenas de quase-cristais é possível produzir materiais extremamente fortes e duros, como alguns aços produzidos na Suécia, e patenteados por uma companhia chamada Sandvik. Outra aplicação é a adição de pequenas bolinhas de quase-cristais em plásticos, dificultando o desgaste dos mesmos (BELISÁRIO, 2003).

A formação do quase-cristal depende do controle da composição e do processo de obtenção, tais como o “milling” (moagem) (WANG, et al., 2007), deposição (LI et al, 2002), “melt spinning” (solidificação rápida) (HUTTUNEN-SAARIVIRTA, 2004).

Os quase-cristais constituem uma nova classe de sólidos que apesar de apresentarem uma estrutura atômica ordenada, não é periódica, sendo esta uma característica típica dos cristais (ROUXEL; PIGEAT, 2006). A particularidade dos quase-cristais está no seu ordenamento quase-periódico.

Tabela 2.2: Estruturas de quase-cristais presentes em algumas ligas (HUTTUNEN-SAARIVIRTA, 2004).

Estrutura	Ligas
Icosaedral	Al-Cu-Fe, Al-Mn, Al-Mn-Si, Al-Cu-Ru, Al-Pd-Mn, Al-Pd-Re
Octagonal	Ni-Cr-Si, Ni-V-Si, Mn-Si
Decagonal	Al-Mn, Al-Fe, Al-Pd, Al-Cu-Co-Si
Dodecagonal	Ni-Cr, Ni-V, Ni-V-Si, Co-Cu, Al-Co-Fe-Cr

2.3.1 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO FÍSICO DOS QUASE-CRISTAIS

As investigações sobre os quase-cristais têm-se tornado crescentes e intensas, principalmente sobre as fase decagonal e dodecagonal. Enquanto os quase-cristais icosaedrais mostram quase-periodicidade em três dimensões, as outras classes são quase-periódicas em duas direções (HUTTUNEN-SAARIVIRTA, 2004).

A característica do modelo de difração de um quase-cristal é densamente configurada pelos picos de Bragg com simetria não cristalográfica e refletem um longo alcance na ordem translacional. Essa ordem é quase-periódica, resultando pelo menos de dois vetores recíprocos

fundamentais, com comprimentos relativos que não podem ser medidos ($\tau = (1 + \sqrt{5})/2 = 1,6118034$), associados com cada direção da rede (HUTTUNEN-SAARIVIRTA, 2004).

2.3.2 MODELOS DE ESTRUTURA DOS QUASE-CRISTAIS

Lifshitz fez uma análise referente ao quase-cristal. Os sólidos cuja função de densidade $\rho(\mathbf{r})$ pode ser expandida como uma superposição dos números contáveis de planos de onda através da expansão de Fourier,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{k \in L} \rho(k) e^{ik \cdot r(i)} \quad (3),$$

são chamados cristais quase-periódicos (LIFSHITZ, 2003). Onde L é definida como uma série de combinações de integrais lineares dos vetores de onda observados nos picos de Bragg e k é um vetor de onda.

Segundo Lifshitz (2003) se considerarmos as combinações da integral linear de um número finito D dos vetores de onda na expansão de (3), pode-se expandir todo o resto, o que caracteriza um cristal como quase-periódico. A análise feita por Lifshitz mostra o comportamento dos quase-cristais que havia sido observado nos experimentos, a partir da quase-periódicidade nos picos de Bragg.

Mas o que se discute sobre os quase-cristais são as suas estruturas. Essas são explicadas a partir de modelos que descrevem a simetria dos poliedros que constituem a geometria dos quase-cristais.

Por construção, o modelo do vidro icosaedral garante ter ordem orientacional de longo alcance. No modelo de vidro icosaedral, os icosaedros juntam-se vértice a vértice, face a face, canto a canto com orientação comum. Como se tocam vértice a vértice produz uma ordem translacional de curto alcance, diferindo do quase-cristalino pela ordem translacional quase-periódica de longo alcance.

O modelo do vidro icosaedral descreve um modelo microscópico geral e natural. Esse modelo explica as larguras finitas dos picos de difração icosaedral. Porém, a dificuldade nesse modelo é a largura dos picos, que é menor do que a proposta pelo mesmo. Um fator que tornou complicada a discussão do vidro icosaedral com o modelo quase-cristalino foi a mudança nas regras de generalização do modelo do vidro icosaedral. Nessa mudança ocorreu

a extensão das regras de união aos segundos vizinhos para reduzir a energia da fase vítrea, tornando-a mais estável com relação à fase cristalina.

Outro modelo utilizado foi o dos cristais gêmeos. Esse modelo apresenta uma faixa de picos na difração de elétrons. Porém, ela ocorre devido a uma leve distorção das unidades gêmeas cristalinas para formar um aglomerado cristalográfico simetricamente proibido. Desse modo, os múltiplos cristais gêmeos não são evidenciados nas imagens de campo escuro da fase icosaedral. Além disso, as informações quantitativas de espalhamento de elétrons e dos raios X contrariam o tamanho da célula unitária necessária a esse modelo (CADORE, 2007).

Porém, atualmente esses modelos tornaram-se insuficientes para descrever os quase-cristais. Para buscar uma melhor descrição há dois modelos geralmente usados: a teoria da quase-unidade celular e o modelo de Penrose.

Embora o modelo de Penrose fosse um dos mais adequados para explicar as estruturas quase-periódicas, houve certa dificuldade para aplicar em termos de escala atômica. Isso pode ser explicado pela teoria de unidade celular, onde os quase-cristais são descritos em termos de pacotes próximos repetindo quantidades de baixa energia, que é equivalente a unidades celulares nos cristais periódicos. A principal diferença do modelo de Penrose é o arranjo atômico dos quase-cristais, que obriga o átomo a dividir-se entre os agrupamentos vizinhos. Tal divisão atômica funciona para arranjos atômicos e causa agrupamentos para orientar-se aleatoriamente. Essa orientação viola o modelo de Penrose, pois a simetria de conservação de acordo com certas regras ou aleatoriamente em relação ao outro não é satisfeita (HUTTUNEN-SAARIVIRTA, 2004).

A principal regra para a formação da estrutura quase-cristalina é explicada principalmente pela teoria da quase-unidade celular que incluem sua habilidade para separar os vínculos inter e intra dos agrupamentos. Durante a nucleação (formação da estrutura organizada), a ordem do local atômico é suposta ser semelhante àquele encontrado nos materiais cristalinos, enquanto a estrutura quase-periódica de longo-alcance desenvolve –se durante o processo de crescimento de acordo com a estatística e o critério energético. Desse modo, sugere-se a minimização da energia livre do sistema como a regra que guia a formação do quase-cristal (HUTTUNEN-SAARIVIRTA, 2004).

2.4 SOBRE O QUASE-CRISTAL Al-Cu-Fe-Cr

O quase-cristal do tipo Al-Cu-Fe, tem sido o mais utilizado e investigado (ROSAS; PÉREZ, 1997), devido à baixa toxicidade e custo de material comparado a outros.

Porém, as pesquisas com o quase-cristal do tipo Al-Cu-Fe-Cr, voltadas para a utilização na indústria de utensílios de cozinha, atentam para as características dos quase-

cristais como reforço e durabilidade aos materiais aos quais são adicionados (HUTTUNEN-SAARIVIRTA et al., 2003; SORDELET, 2000; ZHOU, et al., 2006).

Os primeiros a estudarem sobre esse tipo de quase-cristal foram J. M. Dubois e colaboradores, utilizando a técnica do resfriamento rápido via “melt-spinning” e focando principalmente na aplicação desse tipo de material (DONG; DUBOIS, 1991). Como revestimento de materiais, o quase-cristal Al-Cu-Fe-Cr confirmou as propriedades características como alta dureza, baixa energia de superfície e baixo coeficiente de fricção (LI, et al., 2002).

Pesquisas constataram que a adição de um quarto elemento como o Cr estabiliza a formação da fase icosaedral (HUTTUNEN-SAARIVIRTA et al., 2003; HUTTUNEN-SAARIVIRTA, 2004). A dopagem com Cr tem sido amplamente estudada para entender melhor a modificação morfológica de um quase-cristal, bem como realçar a formação de fase quase-cristalina, garantindo assim, o melhor aproveitamento das propriedades citadas anteriormente (LEE, et al., 2000). A substituição parcial do Fe pelo Cr – ou outro dopante como Si, Co, Be (KIM, et al., 2002; LEE, et al., 2000) – possibilita a formação da fase icosaedral e decagonal. Nas figuras 2.4 e 2.5, tem-se a formação geométrica dessas duas fases.



Figura 2.4: Icosaedro

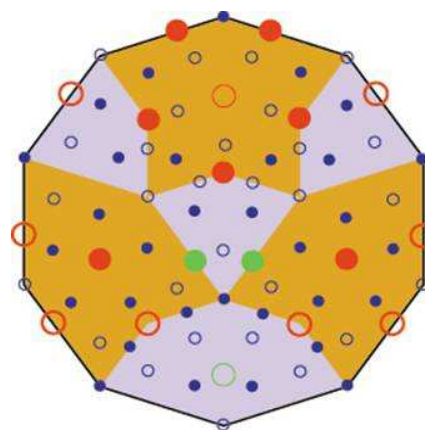


Figura 2.5: Decágono

Huttunen-Saarivirta et al. e Sordelet et al. em seus estudos demonstraram que a adição do Cr à liga Al-Cu-Fe amplia a formação da fase quase-cristalina icosaedral no Al-Cu-Fe-Cr (HUTTUNEN-SAARIVIRTA et al., 2003; SORDELET, 2000).

Porém, Zhou et al. encontraram a fase decagonal da liga Al-Cu-Fe-Cr após tratamento térmico de 950°C por 5 horas, e confirmaram o estudo de Dong e Dubois (1991), conforme mostra a figura 2.6 de sua pesquisa (ZHOU, et al., 2006).

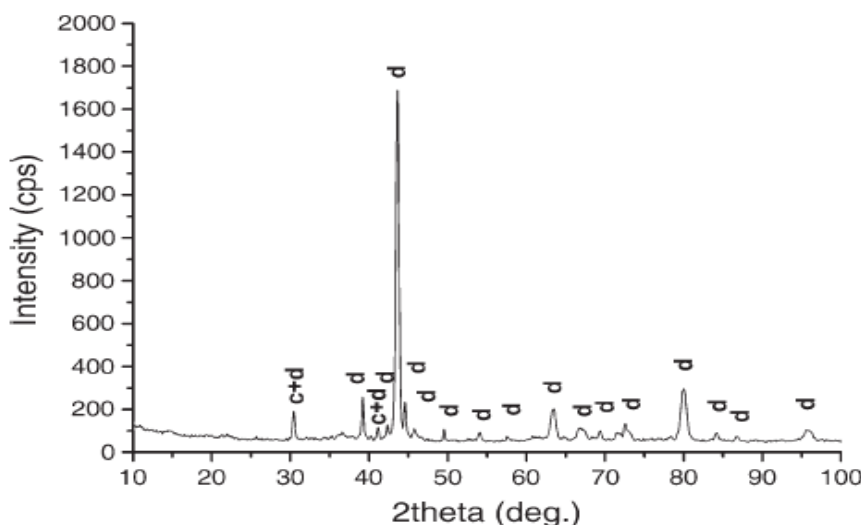


Figura 2.6: Raios X do revestimento Al-Cu-Fe-Cr, após tratamento térmico de 950°C por 5 h, onde d = fase decagonal e c = a fase cúbica.

Embora as pesquisas sobre o quase-cristal do tipo Al-Cu-Fe-Cr não sejam tão abundantes, elas levam a discussões a respeito da presença do Cr nesse tipo de liga.

As técnicas utilizadas na obtenção da fase quase-cristalina desse tipo de quase-cristal, apresentadas na literatura, são a deposição (LI et al., 2002), “melt-spinning” ou solidificação rápida (DONG, 1991) e o jato de plasma no vácuo (ZHOU, et al., 2006). Outra técnica muito utilizada para sintetizar outros tipos de quase-cristais é a moagem de alta energia (CADORE, 2007; KALOSHKIN, et al., 2004; WANG, et al., 2007; YIN, et al., 2007), sendo esta a utilizada nesse estudo. Observou-se em alguns estudos (ROSAS; PÉREZ, 1997; ZHOU, 2006), que o tratamento térmico possibilitou o aumento de fase quase-cristalina, sendo este um método a ser utilizado nesse estudo para obter a fase quase-cristalina icosaedral e decagonal.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1.1 TÉCNICA DE MOAGEM

Uma das técnicas de estado sólido para processar pós é a moagem de alta energia. Trata-se de um processo complexo, cujos parâmetros têm importante efeito na constituição final do pó: o tipo de moinho, a velocidade da moagem, o recipiente da moagem, densidade do meio de moagem (a densidade do meio de moagem deve ser grande o necessário para que as bolas tenham uma força de impacto suficiente no pó), quantidade de pó, a razão massa-bola, extensão do preenchimento do vaso, a atmosfera da moagem, a temperatura de moagem (ROCHA, 2007; SURYANARAYANA, 2001) e o agente (como etanol) de controle no processo (SURYANARAYANA, 2001).

A moagem de alta-energia é um processo adequado no preparo de quase-cristais metaestáveis e estáveis por meio da reação de estado sólido, a qual pode ser entendida considerando as diferentes entalpias livres das possíveis fases formadas como cristalina e a quase-cristalina.

O moinho de bolas na moagem de alta-energia é utilizado para obter compostos ultrafinos. Isso possibilita a formação de quase-cristais por reação de estado sólido, caso seja estabelecido um estado inicial com energia livre alta. Devido a sua alta estabilidade térmica, a temperatura de reação para a formação da fase quase-cristalina é mais alta que a amorfa. Na moagem a estabilidade térmica das ligas afeta a formação do quase-cristal (CADORE, 2007).

As características desse tipo de moagem conferem à moagem de alta energia alguns atributos como (SURYANARAYANA, 2001):

- refinar os tamanhos de grão à escala nanométrica;
- sintetizar novas fases cristalinas e quase-cristalinas;
- desenvolver as fases amorfas;
- possibilitar a liga de elementos de difícil mistura.

3.1.2 TIPOS DE MOINHOS DE BOLAS

Para produzir os pós mecanicamente moídos, são usados diferentes tipos de equipamento para moagem de alta energia:

- a) Moinhos Vibratórios.

O moinho vibratório mais comum possui um vaso ou recipiente de moagem. Nesse vaso são depositadas a amostra e as esferas de moagem. Conhecido também como *shaker*, o moinho vibratório da marca SPEX, é o mais usado nos laboratórios (figura 3.1).

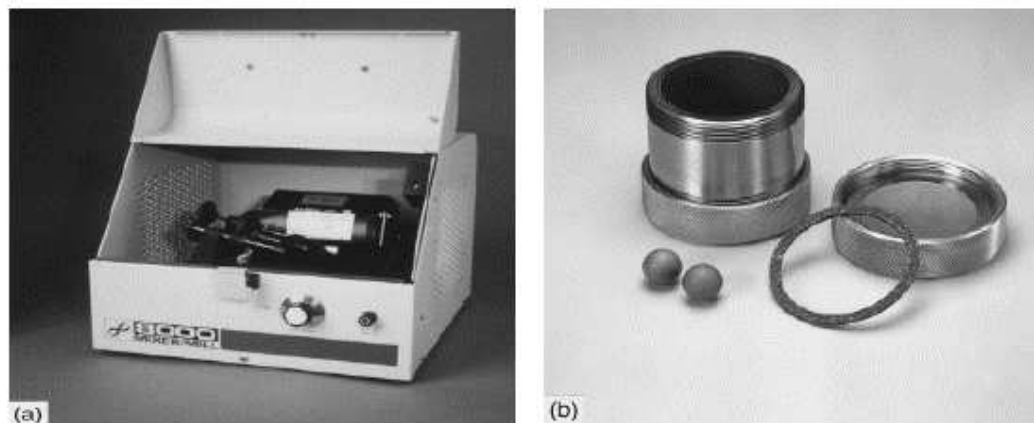


Figura 3.1: (a) Moinho vibratório SPEX; (b) vaso e esferas de moagem (SURYANARAYANA, 2001).

O termo *shaker* caracteriza o modo como o vaso é movimentado no moinho: fixado por uma braçadeira, o recipiente é balançado vigorosamente para frente e para trás várias vezes por minuto. A amplitude (em torno de 5 cm) e a velocidade de rotação de aproximadamente 1200 rpm geram alta velocidade nas esferas (em torno de 5m/s), tornando grande a força do impacto das mesmas (SURYANARAYANA, 2001).

b) Moinhos Planetários.

O moinho planetário da marca Pulverisette também é muito utilizado para realizar experimentos de moagem de alta energia (figura 3.2). O que causa impacto das bolas com as paredes do vaso de moagem (cadinho) é o tipo de movimento (semelhante ao movimento dos planetas). O vaso é arranjado em um suporte rotativo, cujo mecanismo causa a rotação deles ao redor de seu eixo. Como o vaso e o suporte giram em direções opostas, as forças centrífugas atuam alternadamente em direções opostas (figura 3.3).



Figura 3.2: Moinho utilizado: tipo planetário.

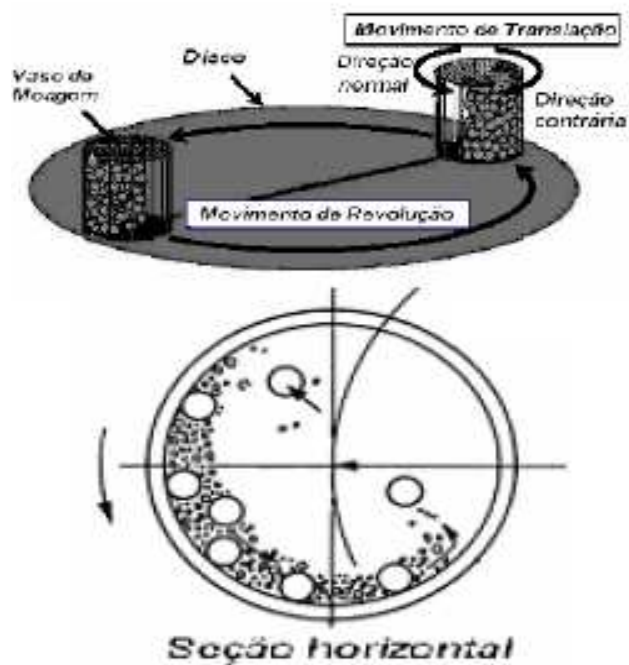


Figura 3.3: Esquema do movimento da moagem do moinho tipo planetário (BIONDO, 2005).

3.1.3 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

A partir da estequiometria pré-estabelecida $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_x\text{Cr}_{10-x}$ ($x = 7, 5$ e 3), foram pesados os pós de alumínio (Alfa Aesar – 99,97%), ferro (Alfa Aesar – 99,9%), cobre (Alfa Aesar – 99,9%) e cromo (Alfa Aesar – 99%) em uma balança analítica, da marca Gehaka, modelo AG-200. Em seguida, os pós foram misturados manualmente e introduzidos em um vaso para moagem. A porcentagem com Cr foi modificada, a fim de analisar sua influência na formação da fase quase-cristalina.

O moinho utilizado foi o do tipo Planetário da marca Fritsch – modelo pulverisette 6, efetuando rotação de 300 rpm. Em um primeiro momento foi utilizado um vaso e três esferas, e na segunda parte o mesmo vaso e oito esferas, todos de aço endurecido. A diferença em relação à quantidade de esferas deu-se de acordo com a razão massas-bola das esferas: 1:10 e 1:30, respectivamente.

De acordo com a literatura investigada, o sistema foi submetido à atmosfera inerte (argônio), pois muitas ligas capazes de formar as fases quase-cristalinas são facilmente oxidáveis (HUTTUNEN-SAARIVIRTA, 2004).

Para o $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7\text{Cr}_3$, preparado com razão massa-bola 1:10 e 1:30, o tempo de moagem foi de 20 h, 40 h, 60 h e 80 h e de 10 h, 15 h, 20 h e 25 h, respectivamente.

As amostras $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ e $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_3\text{Cr}_7$ foram moídas por 20 horas, com razão massa-bola 1:30, uma vez que a fase quase-cristalina do tipo icosaedral foi obtida no $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7\text{Cr}_3$.

As amostras moídas por 20 horas, na razão 1:30 foram submetidas a tratamento térmico, em atmosfera inerte (argônio) em um forno resistivo tubular da marca Sanchis (figura 3.4). As amostras foram colocadas em recipientes de alumina e em seguida em tubos de quartzo.

Na tabela 3.1 são apresentadas informações sobre as amostras analisadas nesse estudo. Essas foram analisadas pelo método da difratometria de raios X, juntamente com os arquivos JCPDF listados na tabela 3.1a. Já as fases quase-cristalinas foram identificadas utilizando-se fichas apropriadas (FIKAR, 2003).

A temperatura e o tempo de tratamento térmico foram variáveis significativas na identificação da fase quase-cristalina icosaedral e decagonal.

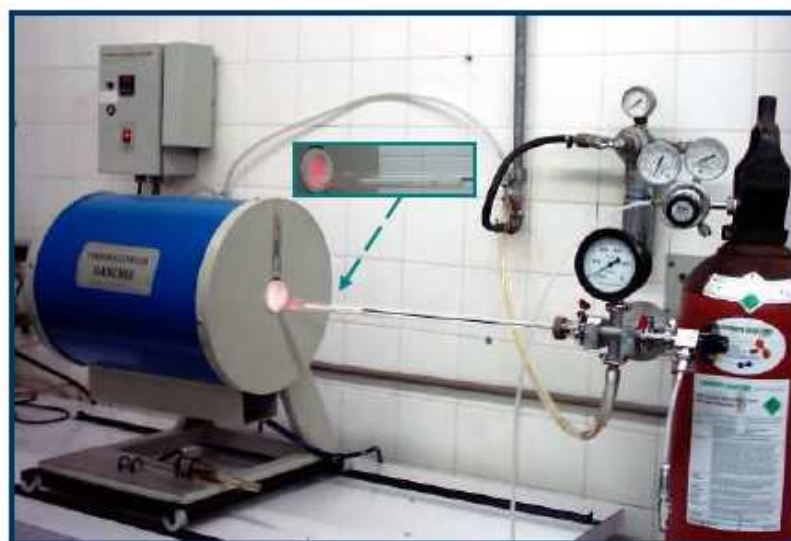


Figura 3.4: Forno utilizado no tratamento térmico.

Tabela 3.1: Dados da amostra $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_x\text{Cr}_{10-x}$.

Dopagem (%) $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_x\text{Cr}_{10-x}$	Tempo de Moagem (h)	Razão massa-bola	Temperatura (°C)	Tempo de Tratamento (h)
x = 3	20; 40; 60; 80	1:10	-	-
x = 3	10; 15; 20; 25	1:30	-	-
x = 5	20	1:30	-	-
x = 7	20	1:30	-	-
x = 3	20	1:30	350	16
x = 3	20	1:30	950	4

Tabela 3.1a: Fichas JCPDF utilizadas nos difratogramas de raios X.

Nº da ficha JCPDF	Elemento
04-0787	Al
06-0696	Fe
04-0836	Cu
85-1335	Cr
03-1079	Al_2Cu

3.2 CARACTERIZAÇÕES

3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Uma das técnicas para caracterização de materiais é a difração de raios X. Utilizou-se essa técnica para identificar as fases obtidas após moagem e tratamento térmico da liga Al-Cu-Fe-Cr.

Descoberto por Wilhelm Conrad Roentgen, enquanto realizava experimentos com os raios catódicos, os raios X são analisados a partir dos espectros produzidos. Em um tubo de raios X, onde a radiação é produzida, há uma fonte de elétrons e dois eletrodos metálicos. O choque do feixe de elétrons vindo do cátodo com o ânodo (alvo) resulta em uma série de linhas espectrais do ânodo e em dois tipos de raios X: um é o espectro contínuo e o outro é característico do material do ânodo. O espectro contínuo é limitado pelo comprimento de onda associado à energia máxima do elétron e ocorre devido à desaceleração rápida dos elétrons quando chegam ao alvo, emitindo energia.

Max von Laue, em torno de 1912, utilizou uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional, para realizar a difração de raios X. W. Friedrich e Paul Knipping, alunos de Laue, realizaram os primeiros experimentos sobre difração de raios X. Mas foram William H. Bragg e seu filho William L. Bragg que explicaram de uma forma simples, o fenômeno dos feixes difratados por um cristal, através da Lei de Bragg (FÍSICA MODERNA, 2008):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (4)$$

onde n é um número inteiro (1, 2,3), λ é o comprimento de onda, d é a distância interplanar e θ o ângulo de difração. Conforme (4) a radiação de um único comprimento de onda é difratada pelo cristal para cada posição angular do mesmo, sendo a intensidade medida com um contador. Embora seja uma condição necessária, a lei de Bragg não é suficiente para a difração por cristais reais, uma vez que ela especifica a difração em células somente nos vértices (CALLISTER JÚNIOR, c2002).

Na difração de raios X, os feixes difratados surgem da interferência construtiva das reflexões vindas de planos paralelos (KITTEL, 1978). Considere dois planos paralelos, cujos átomos estão arranados em A e B, perpendiculares ao plano do desenho e espaçados de uma distância d , com um feixe paralelo e monocromático de raios X de comprimento de onda λ

incidindo sobre esse plano a um ângulo θ . Os dois raios do feixe incidente são espalhados no plano, dando origem a outros dois raios do feixe difratado.

O feixe difratado é composto por um número grande de raios espalhados que se reforçam entre si, conforme mostra a figura 3.5 (CALLISTER JÚNIOR, c2002):

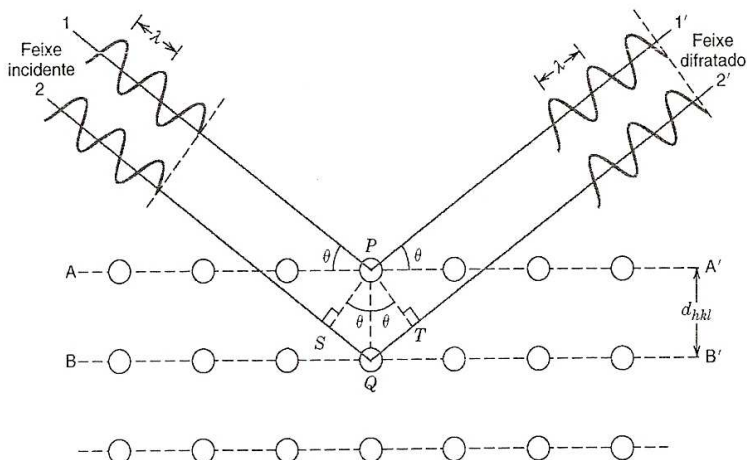


Figura 3.5: Difração de raios X em átomos que possuem os mesmos índices de Miller h , k e l , separados pela distância d . A condição de refração é $n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} = 2d_{hkl} \sin\theta$.

Para medir a intensidade de difração dos raios X, utiliza-se o difratômetro de raios X, esquematizado na figura 3.6 (CALLISTER JÚNIOR, c2002):

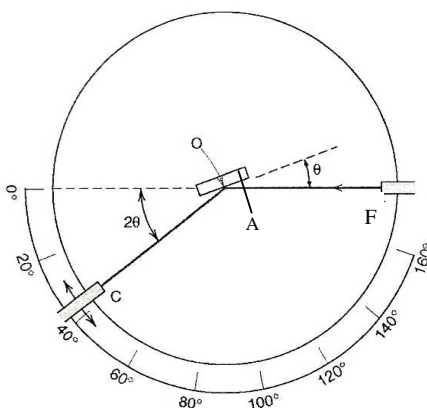


Figura 3.6: Nesse diagrama esquemático de um difratômetro de raios X temos F (fonte de raios X), A (amostra) e C (detector) que giram em torno do eixo O.

O difratômetro é um aparelho que determina os ângulos em que surgem à difração em amostras policristalinas, cujas partículas muito finas são expostas a uma radiação X monocromática. Para a realização das medidas, a amostra é colocada em uma placa plana girada com um ângulo θ , enquanto o detector é girado ao ângulo de difração 2θ . Um pico no sinal do detector indica que a condição de Bragg foi satisfeita. Dependendo do método de

difração de raios X, varia-se ou λ (comprimento de onda) ou θ (ângulo de difração). No presente estudo λ foi fixado e θ foi variado.

No difratômetro a amostra, a fonte de raios X e o detector estão localizados no mesmo plano. O detector está montado sobre uma plataforma móvel girada em torno de um eixo O e a sua posição angular em termo de 2θ . À proporção que o detector se move a uma velocidade angular constante, a intensidade do feixe difratado é registrada por um registrador de acordo com o valor de 2θ (CALLISTER JÚNIOR, c2002).

Existem três principais métodos de difração de raios X, que dependem da maneira como λ e θ são variados, conforme mostra a tabela 3.2:

Tabela 3.2: Métodos de difração de raios X

Método	Comprimento de onda (λ)	Ângulo de difração (θ)	Aplicação
Laue	variável	fixo	Determinação da orientação de cristais
Cristal giratório	fixo	variável	Determinação de estruturas desconhecidas
Pó	fixo	variável	Determinação de parâmetros de rede

As medidas de raios X utilizadas nesse trabalho foram realizadas em um difratograma Shimadzu –XRD – 6000, operando em temperatura ambiente. Para auxiliar na identificação e análise dos difratogramas foram utilizados arquivos JCPDS (Internacional Centre for Diffraction Data).

3.2.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A Espectroscopia Mössbauer constitui-se numa técnica bastante útil na caracterização de materiais, visto que dela são extraídas informações relevantes sobre ligações químicas e estrutura molecular.

No efeito Mössbauer estão envolvidas transições nucleares decorrentes de absorção de raios γ , sendo a condição de ressonância entre a fonte e a amostra conseguida pelo efeito Doppler.

No efeito Mössbauer considera-se as transmissões dos níveis de energia, excitados por emissão de raio γ de uma fonte radioativa. Tem-se além dessa fonte, uma amostra e um detector de fótons. A amostra é então exposta à radiação onde o detector mede a intensidade da radiação que passa através da amostra, conforme mostra a figura 3.7 (MÖSSBAUER EFFECT, 2003):

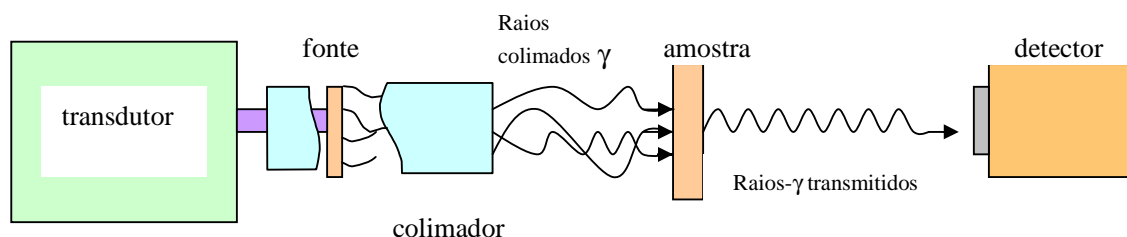


Figura 3.7: Esquema de Espectrômetro Mössbauer de transmissão.

No momento em que os raios γ são emitidos, eles são também absorvidos gerando o processo ressonante. Esse processo ocorre entre núcleos diferentes, fazendo que não haja perda de energia pelo recuo dos núcleos (WERTHEIM, 1964). Diante disso, analisa-se a interação entre os núcleos e os elétrons próximos a ele. Essas são as chamadas interações hiperfinas. Na espectroscopia Mössbauer tem-se as seguintes interações a serem consideradas e analisadas:

a) **Deslocamento Isomérico (δ):** Origina-se da interação eletrostática entre a carga distribuída no núcleo com os elétrons s , cuja probabilidade é finita na região nuclear. A magnitude do deslocamento isomérico depende do total da densidade de elétrons s ressonante sobre o núcleo do ferro, a qual está relacionada ao grau de covalência das ligações metal-ligante. O aumento da densidade de elétrons s está vinculado, por sua vez, com as ligações s e p existentes entre o átomo de ferro e seus ligantes (MURAOKA et al., 2004).

Experimentalmente o deslocamento isomérico (δ), no espectro Mössbauer, é observado pelo deslocamento do centro do espectro em relação à velocidade zero, conforme a figura 3.8:

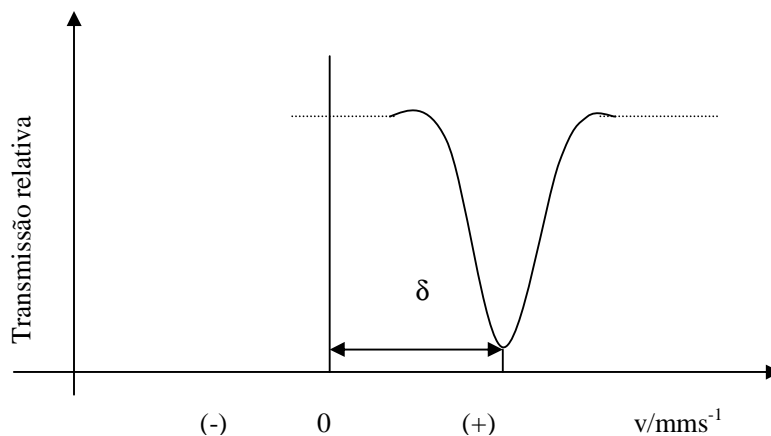


Figura 3.8: Deslocamento isomérico em espectroscopia Mössbauer

b) **Desdobramento Quadrupolar (ΔE_q):** O desdobramento quadrupolar mede o desvio da simetria cúbica ou esférica, das cargas externas ao núcleo e resulta da interação do momento quadrupolar nuclear com o gradiente de campo elétrico na região do núcleo. Nesse parâmetro está também envolvido o momento de quadrupolo, observado somente em núcleos com spin $I > 1/2$. No caso do ^{57}Fe , por exemplo, o primeiro estado tem spin $I=3/2$, portanto tem um momento de quadrupolo e se desdobra em dois subníveis com separação ΔE_q (figura 3.9).

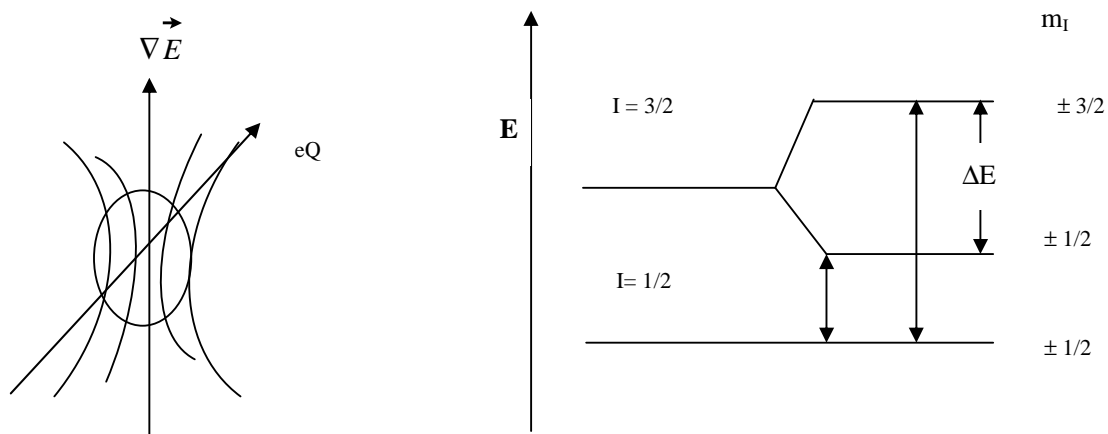


Figura 3.9: Interação do quadrupolo elétrico ocorre se o estado nuclear envolve o momento do quadrupolo eQ , para o caso do spin $=1/2$, e se o campo elétrico ao redor do núcleo não é homogêneo.

Onde m_I é o número quântico magnético de spin nuclear que pode assumir os valores de $\{-I, -I + 1, \dots, I-1, -I\}$ (GÜTLICH¹ apud Biondo, 2005).

¹ GÜTLICH, P.; LINK, R.; TRAUTWEIN, A. Mössbauer Spectroscopy and transition metal chemistry. Springer Verlag Berlin Heidelberg, Estados Unidos, 1978.

c) **Desdobramento magnético:** Núcleos com spin $I \neq 0$, possuem momento magnético $\vec{\mu}$ que interage com um campo magnético \vec{H} . A energia dessa interação é dada por:

$$H_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g_N \beta_N \vec{I} \vec{H} \quad (5)$$

onde g_N é o fator de Landé:

$$g_N = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (6)$$

e $\beta_N = \frac{e\hbar}{2m_e c}$, é o magnéton de Bohr nuclear, onde:

e = carga elementar do elétron;

\hbar = constante reduzida de Planck;

m_e = massa do elétron;

c = velocidade da luz.

Os autovalores de (5) são dados por:

$$E_M(m_I) = -g_N \beta_N H m_I \quad (7)$$

H (ou campo B) é o campo magnético gerado no laboratório, mas também pode ser um campo interno gerado pelos elétrons próximos na região em torno do núcleo, sendo este o de interesse no parâmetro do campo hiperfino (B_{hf}) (RECHENBERG, 1995).

A interação magnética do dipolo divide um estado nuclear em $(2I+1)$ subníveis, devido ao efeito Zeeman.

A figura 3.10 demonstra o desdobramento do ^{57}Fe com $I=1/2$ para o estado fundamental desdobrado em dois subestados e $I=3/2$ para o estado excitado desdobrado em quatro subestados (SOARESCU, 2003).

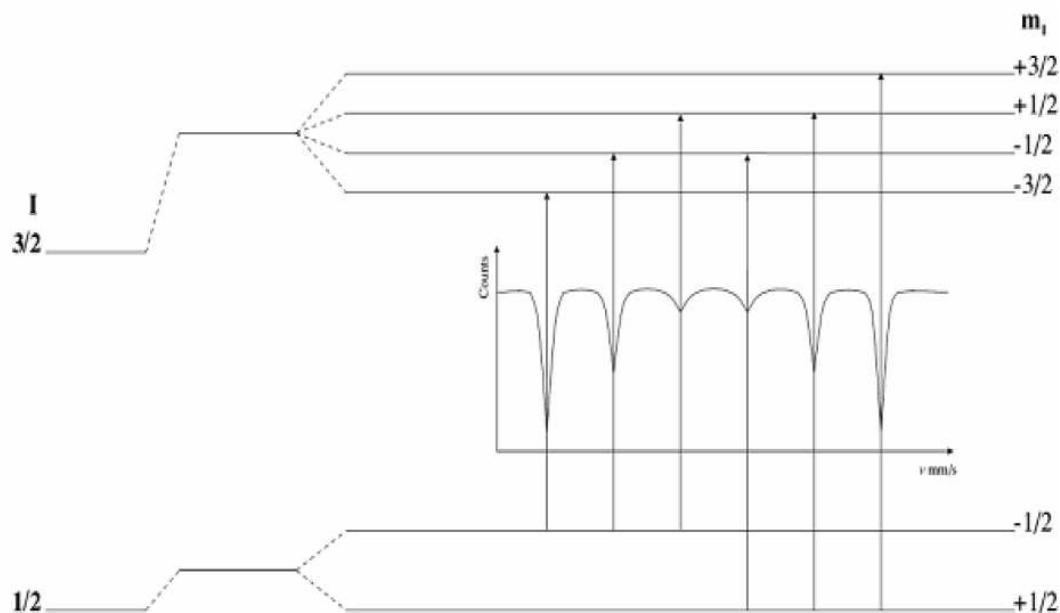


Figura 3.10: Desdobramento dos níveis nucleares devido à interação hiperfina magnética no ^{57}Fe e espectro Mössbauer.

Na figura 3.10 são indicadas as seis possíveis transições entre os subníveis do estado fundamental e excitado. Essas transições podem ser encontradas por meio das regras de seleção $\Delta I = 1, \Delta m = 0, \pm 1$ (GÜTLICH, et al., s.d.). Assim, para uma dada transição permitida, é possível associar uma probabilidade de ocorrência $P(I, m)$ resultando em linhas espectrais de diferentes intensidades. Essas probabilidades são descritas por:

$$P(\pm 1/2, \pm 1/2) = \sin^2 \theta \quad (8) \text{ (a)}$$

$$P(\pm 1/2, \mp 1/2) = 1/4 (1 + \cos^2 \theta) \quad (8) \text{ (b)}$$

$$P(\pm 3/2, \pm 1/2) = 3/4 (1 + \cos^2 \theta) \quad (8) \text{ (c)}$$

Nessas equações de probabilidade θ representa o ângulo entre a direção de propagação dos raios- γ e a direção do campo magnético hiperfino B_{hf} .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os difratogramas de raios X e espectros Mössbauer das amostras moídas, dopadas e tratadas termicamente.

4.1 DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS MOÍDAS COM RAZÃO MASSA-BOLA 1:10

Os difratogramas de raios X das amostras com estequiometria $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7\text{Cr}_3$, moídas por 20h, 40h, 60h e 80h são apresentados nas figuras 4.1 (a), (b) (c) e (d), respectivamente.

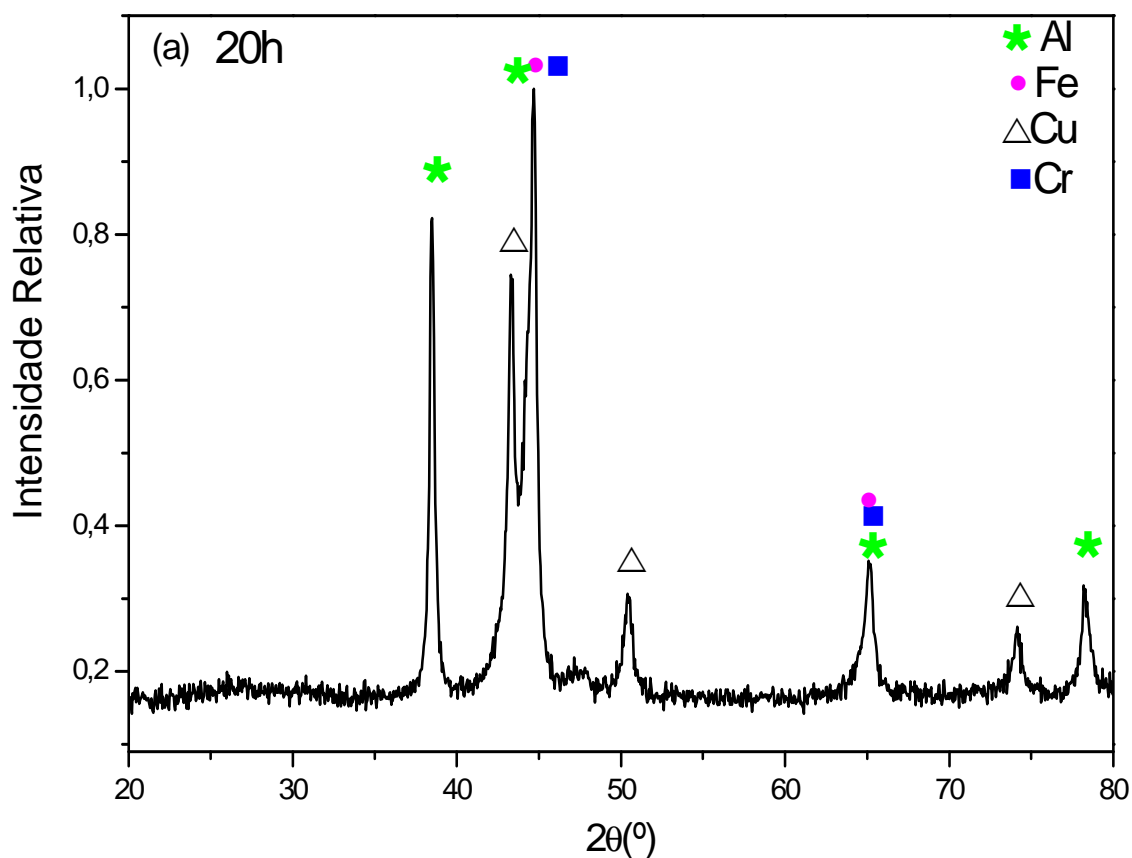
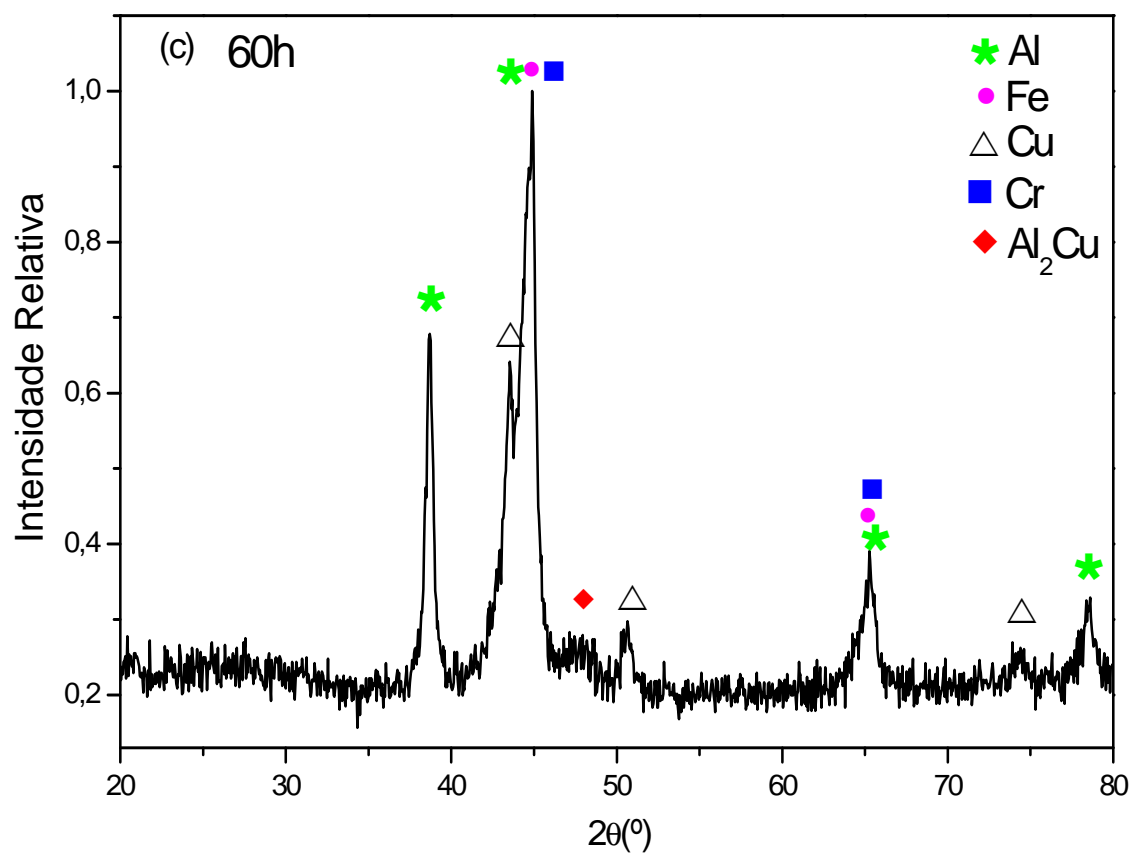
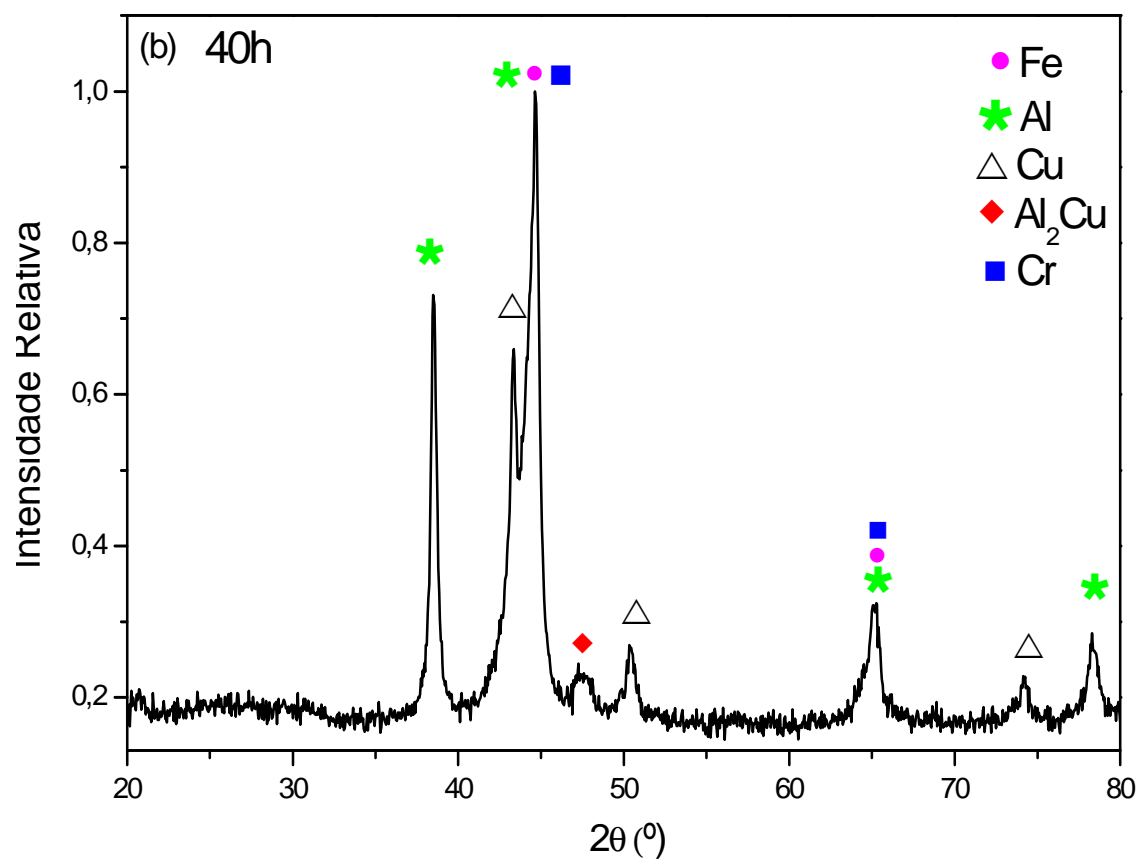
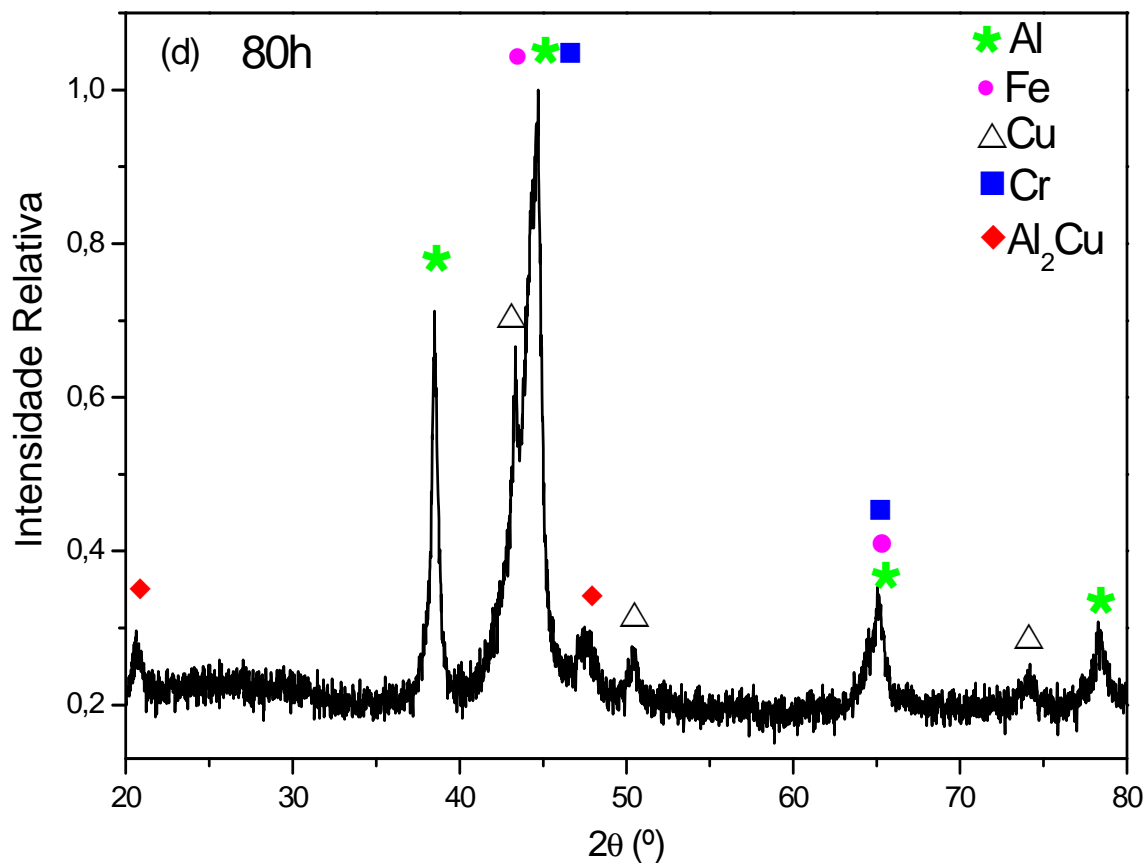


Figura 4.1: Difratogramas de raios X das amostras de $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_3$, moídas por 20h (a); 40h (b); 60h (c) e 80h (d).





Para o primeiro difratograma apresentado, referente à amostra $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7\text{Cr}_3$ moída por 20 horas (figura 4.1 (a)), observa-se a presença de picos referentes aos precursores utilizados Al, Cu, além de picos de uma solução sólida a base de Al, Fe e Cr. Os demais difratogramas representados pelas figuras 4.1 (b), (c) e (d), referente às amostras moídas por 40h, 60h e 80h, respectivamente, apresentam além dos precursores citados anteriormente e da solução sólida a base de Al, Fe e Cr, a fase intermetálica Al_2Cu . Contudo, é possível observar a predominância dos picos referentes aos precursores e da solução sólida em relação à fase intermetálica obtida. Para esta série não foi possível observar a formação de uma fase quase-cristalina. A figura 4.2 ilustra todos os difratogramas apresentados anteriormente.

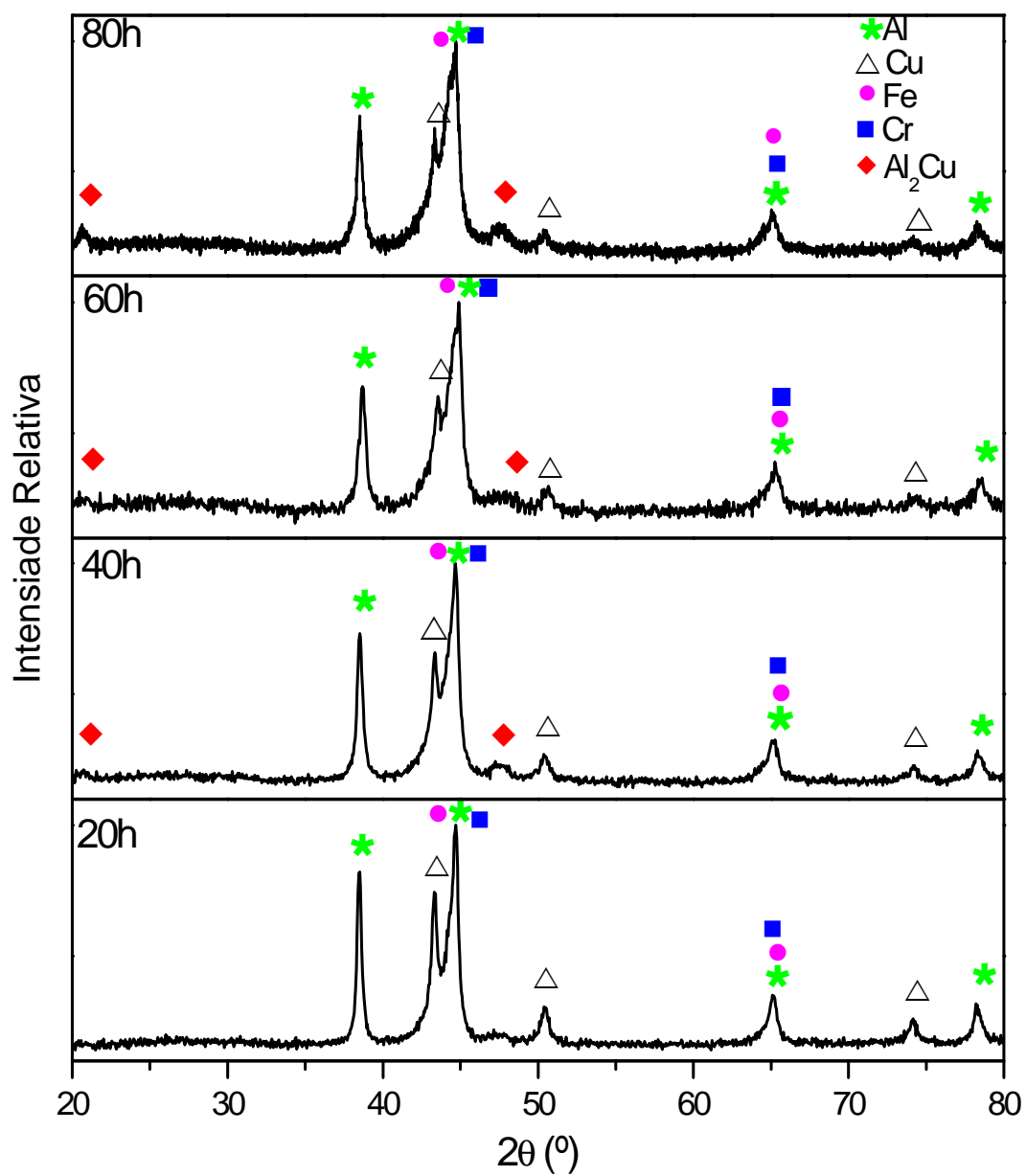


Figura 4.2: Difratoogramas da amostra $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7\text{Cr}_3$ moída por 20h, 40h, 60h e 80h.

4.2 DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS MOÍDAS COM RAZÃO MASSA-BOLA 1:30

Como dito anteriormente, o trabalho tem por objetivo encontrar fases quase-cristalinas do tipo icosaedral ou decagonal, dopando Al – Cu – Fe com Cr. Entretanto, a mesma não foi observada nos difratogramas de raios X das amostras moídas com razão massa-bola de 1:10, representado pela figura 4.1. Sendo assim, optou-se por mudar a razão massa-bola no processo de moagem, com intuito de aumentar a energia do sistema e assim obter a fase desejada. Portanto, uma nova série de amostras do tipo $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7\text{Cr}_3$, foi submetida à moagem com uma razão massa-bola de 1:30. Como a energia do sistema foi aumentada, o tempo necessário para a moagem conseqüentemente diminuiu. Logo, a nova série foi moída por 10h, 15h, 20h e 25h e seus difratogramas são apresentadas nas figuras 4.3 (a), (b), (c) e (d), respectivamente.

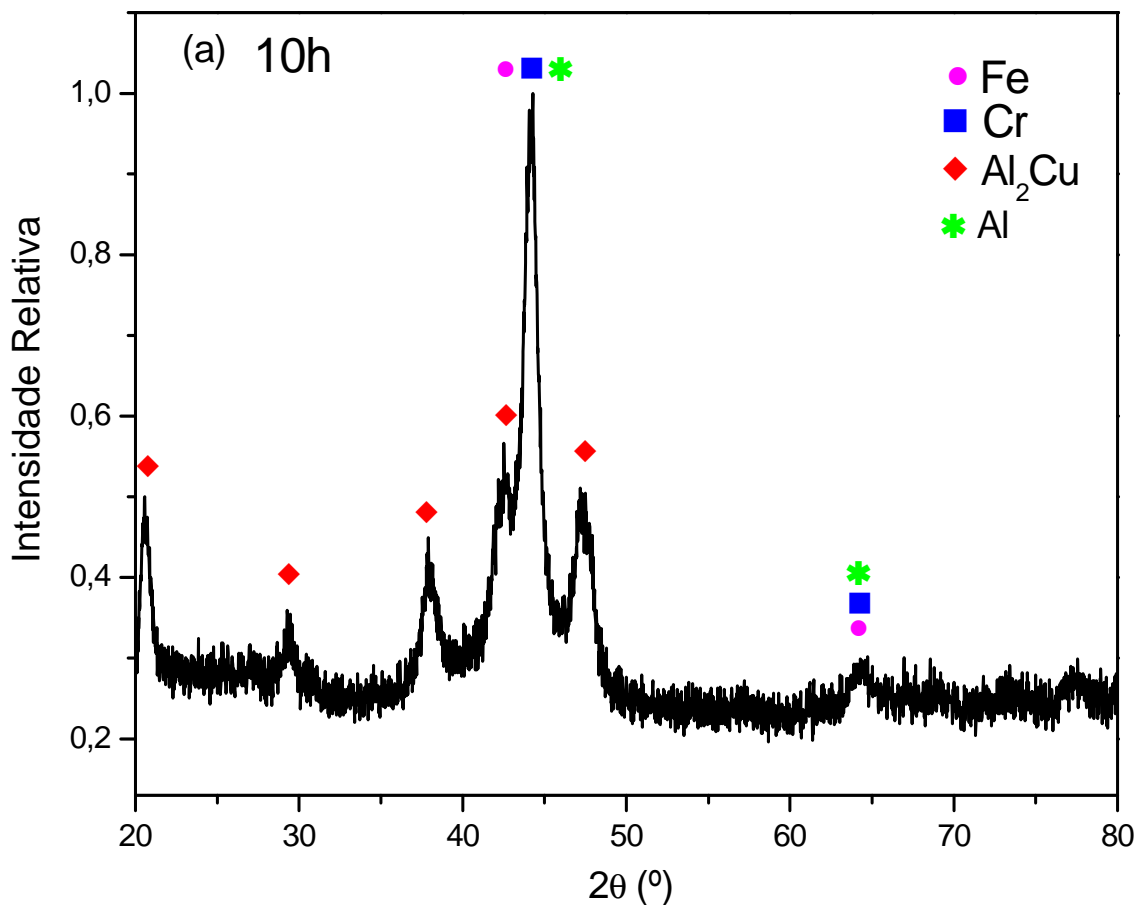
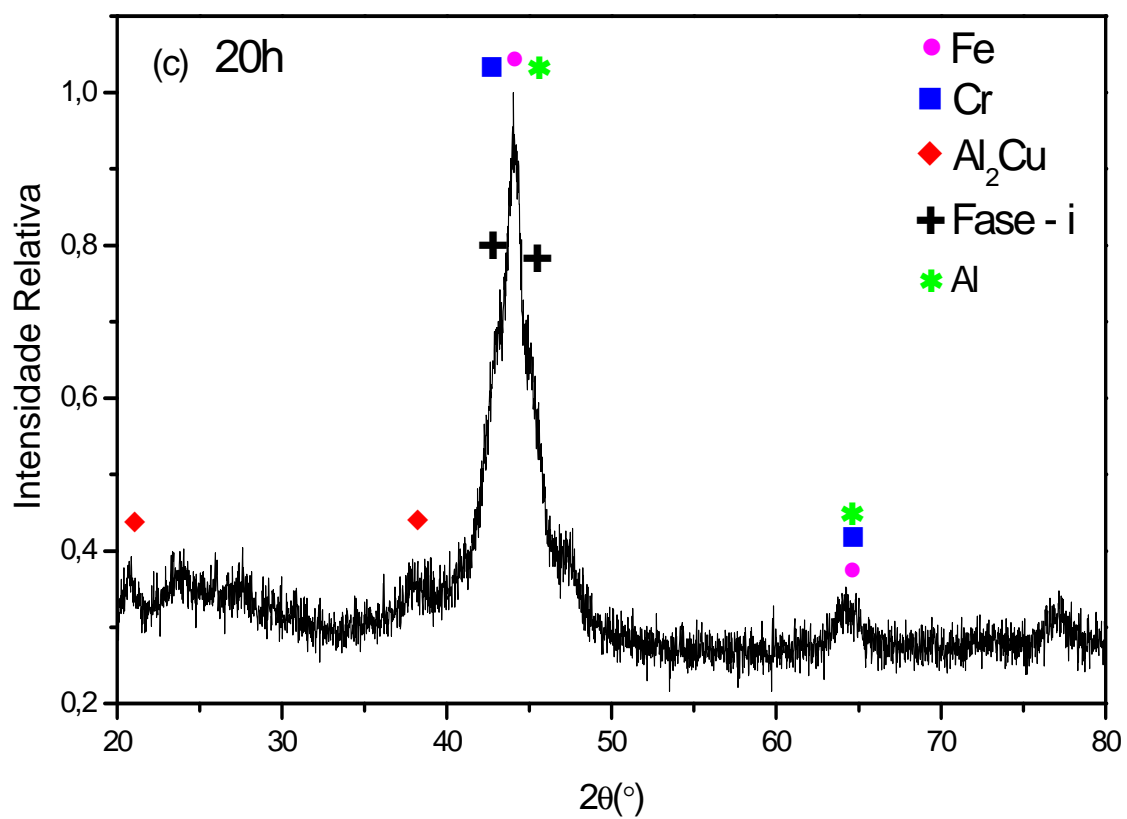
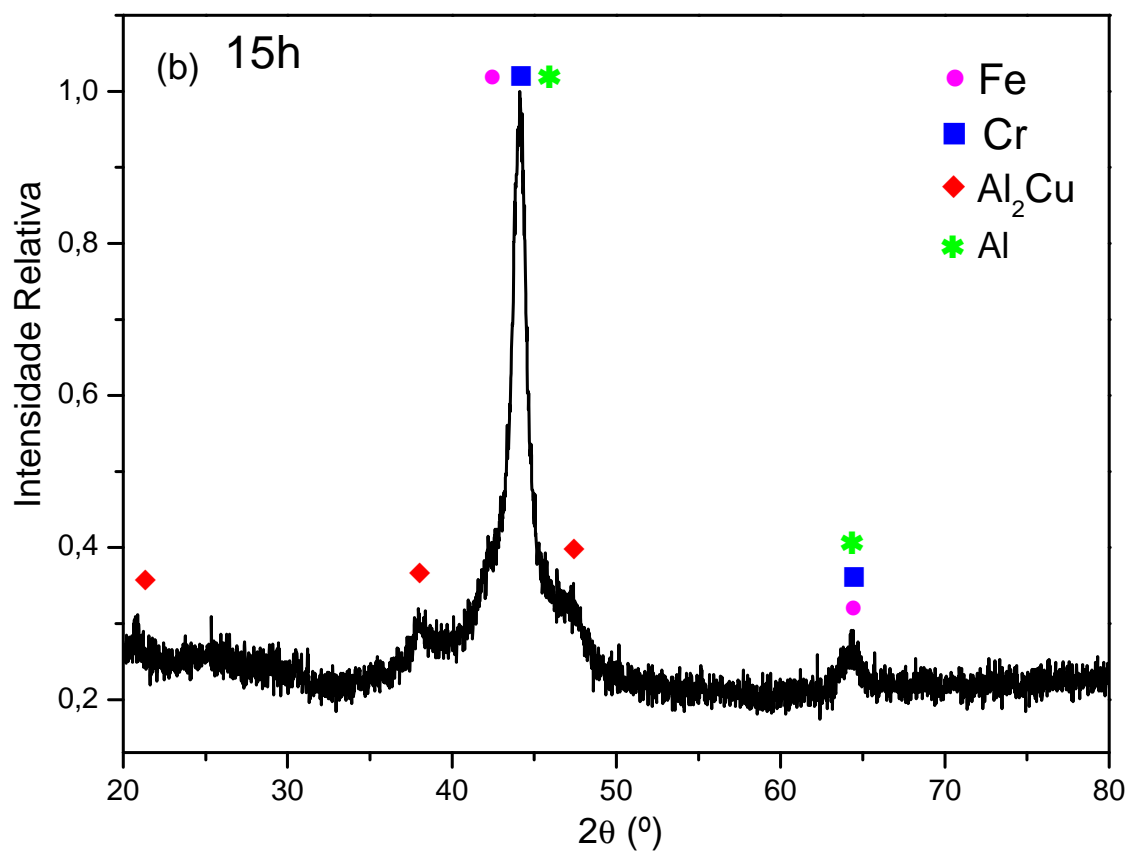
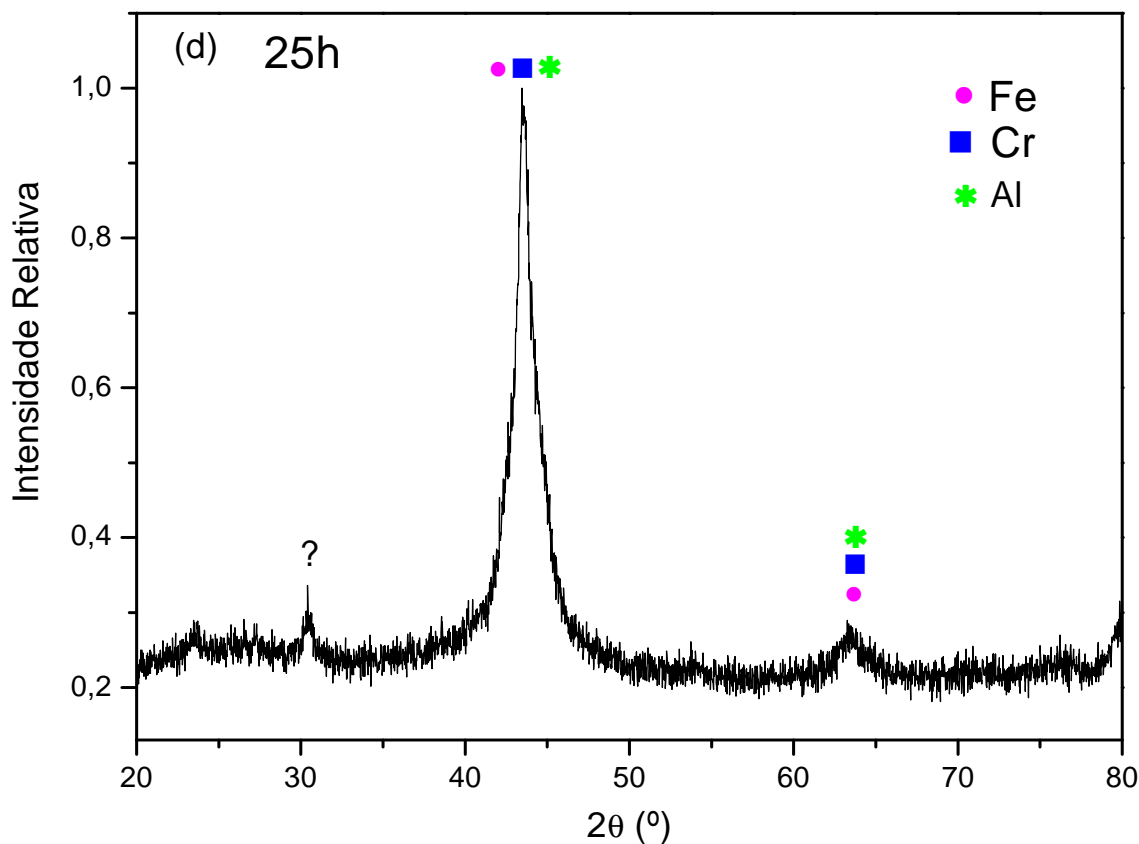


Figura 4.3: Difratogramas das amostras moídas por 10h (a); 15h (b); 20h (c) e 25h (d).





Para esta nova série de amostras, observa-se, primeiramente, a presença da fase intermetálica Al_2Cu , bem como de uma solução a base dos precursores Al, Fe e Cr, para a amostra submetida à moagem por 10h e 15h (figura 4.3 (a) e (b)). No entanto, a amostra moída por 20 horas e representada pela figura 4.3 (c), apresenta além das fases observadas anteriormente, a fase icosaedral (fase – i), isto é, a fase quase-cristalina do tipo icosaedral. Já, a última amostra da série, moída por 25 horas (figura 4.3 (d)) apresenta picos de uma solução sólida a base dos precursores Al, Fe e Cr e um pico de uma fase não identificada. Contudo, não se pode afirmar se há formação da fase quase-cristalina.

Deve-se observar que com a razão massa-bola modificada de 1:10 para 1:30, houve a formação da fase-i. A presença do Cr foi um fator importante na formação da fase quase-cristalina icosaedral, pois pesquisas anteriores, com amostras do tipo Al-Cu-Fe (CADORE, 2007), mostraram que a formação da fase quase-cristalina icosaedral, para o mesmo processo de moagem, necessitou de 60h para sua obtenção. A adição do Cr acelerou a formação da fase – i, obtida em 20 horas de moagem. A figura 4.4 apresenta todos os difratogramas apresentados anteriormente, referentes às amostras com razão massa-bola de 1:30.

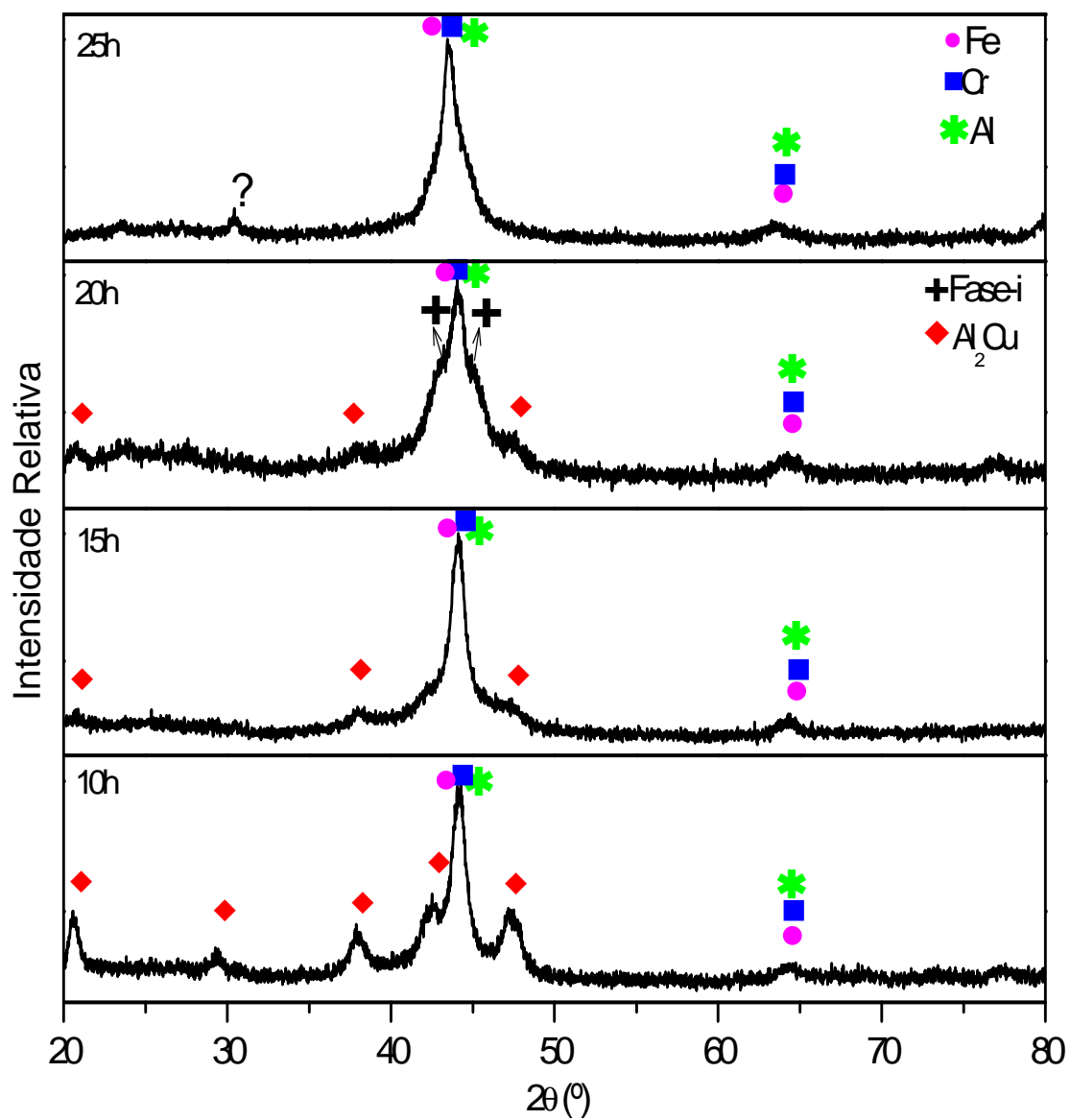


Figura 4.4: Difratoogramas da amostra $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7\text{Cr}_3$ moída por 10h, 15h, 20h e 25h.

4.3 ALTERAÇÃO NA DOPAGEM COM CROMO

Com o intuito de analisar a influência do cromo nas amostras testadas, alterou-se a quantidade do mesmo para 5% ($\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$) e 7% ($\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_3\text{Cr}_7$), mantendo a razão massa-bola em 1:30 e a moagem em 20 horas, visto que este foi o tempo mais satisfatório na obtenção da fase quase-cristalina. A figura 4.5 (a) e (b) apresenta as amostras com 5% e 7% de Cr, respectivamente.

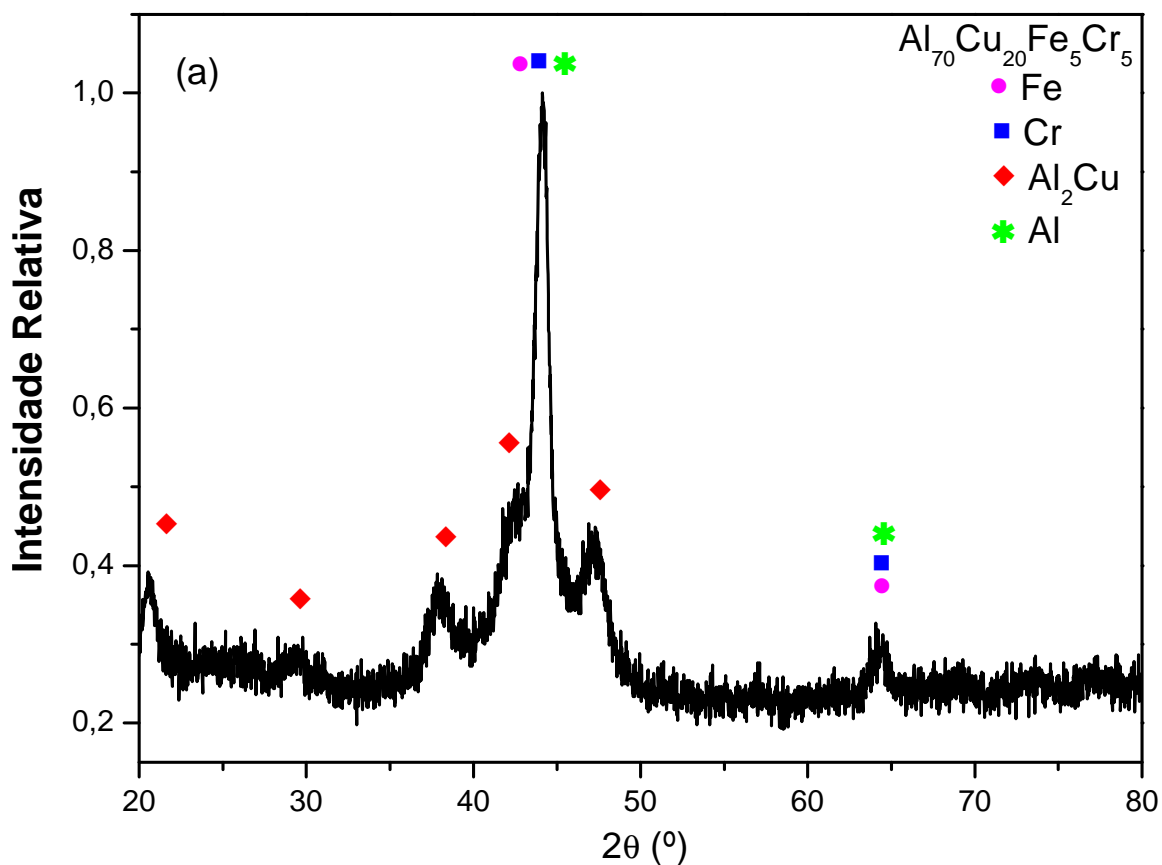
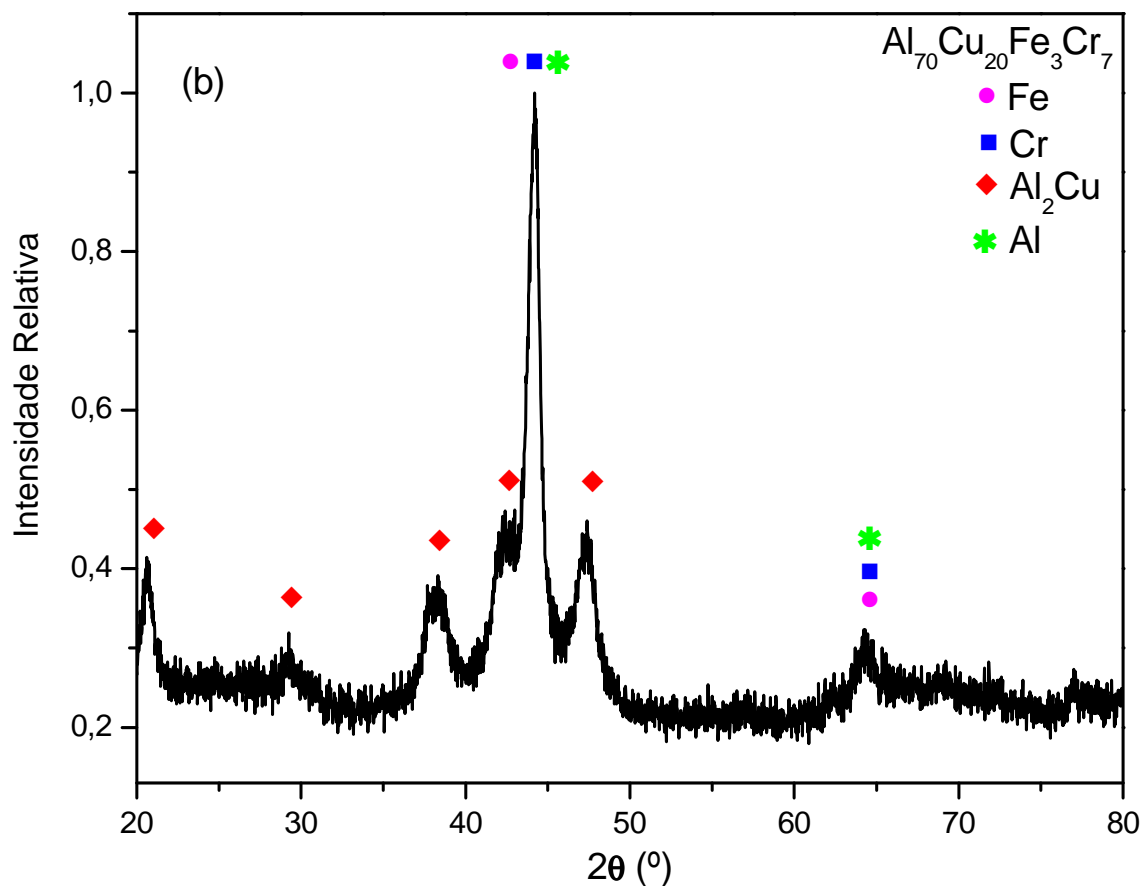


Figura 4.5: Amostras do tipo $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10-x}\text{Cr}_x$, onde $x = 5$ (a) e $x = 7$ (b).



Analisando agora os difratogramas das amostras dopadas, é possível perceber picos de uma solução sólida a base dos precursores Al, Fe e Cr, além da fase intermetálica Al_2Cu , para as amostras de $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ e $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_3\text{Cr}_7$, figuras 4.5 (a) e (b), respectivamente. É importante salientar que não observam-se fases quase-cristalinas, como encontrado no difratograma da amostra $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7\text{Cr}_3$, submetida às mesmas condições de moagem. Ressalta-se aqui também, a obtenção da fase intermetálica Al_2Cu para diferentes porcentagens de Cr. A figura 4.6 apresenta todos os difratogramas das amostras moídas em 20 horas, com razão massa-bola de 1:30, para as diferentes porcentagens de Cr.

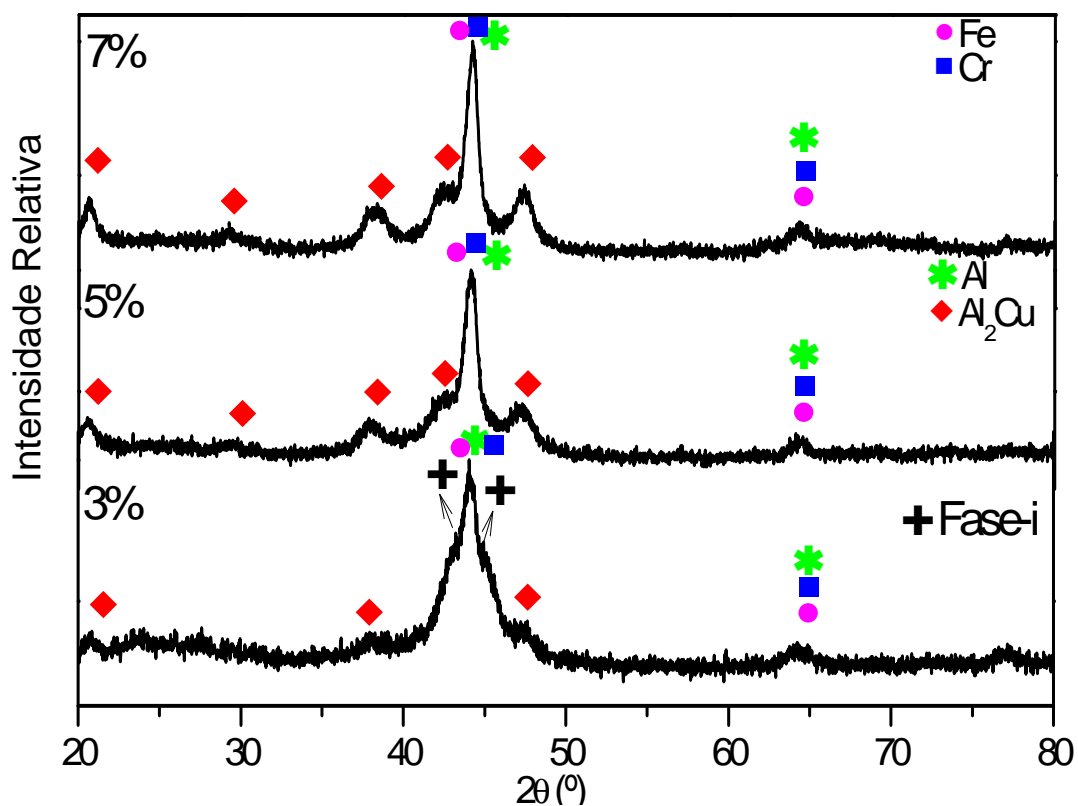


Figura 4.6: Gráfico geral dos difratogramas das amostras moídas por 20 horas, para as diferentes percentagens de Cr.

4.4 AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE

Com o intuito de obter a fase quase-cristalina, fez-se uso de tratamento térmico na amostra moída e dopada com 3% de cromo. A mesma foi submetida a uma temperatura de 350°C por um período de 16 horas e 950°C por 4 horas, ambas sob gás inerte (argônio). Utilizou-se esta amostra, especificamente, por apresentar formação da fase quase-cristalina do tipo icosaedral. A figura 4.7 (a) e (b) ilustra os difratogramas das amostras de $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7\text{Cr}_3$, obtidas após o tratamento térmico para 350°C e 950°C, respectivamente.

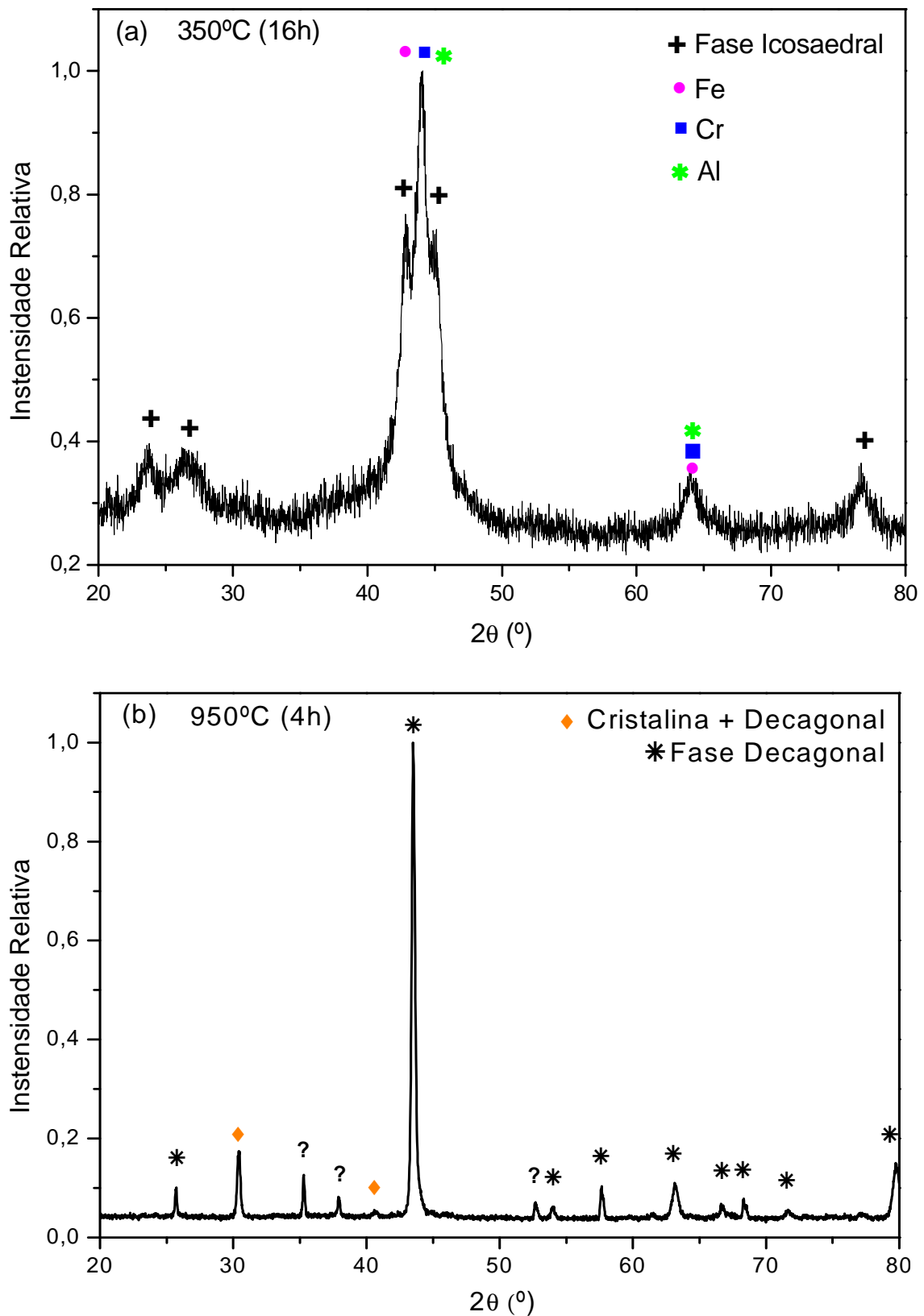


Figura 4.7: Difratogramas das amostras do tipo $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7\text{Cr}_3$, tratada termicamente a 350°C (a) e 950°C (b).

Como é possível observar, para o primeiro difratograma apresentado, (figura 4.6 (a)), há formação da fase quase-cristalina do tipo icosaedral (fase-i), em quase sua totalidade, além de picos de uma solução sólida a base dos precursores Al, Fe e Cr. Já, para o difratograma da amostra tratada por 950°C, (figura 4.6 (b)), percebe-se a presença da fase quase-cristalina do tipo decagonal, e picos de uma fase cristalina em conjunto com a fase decagonal, além de picos não identificados, de acordo com o método de identificação utilizada (fichas JCPDF e artigos).

É importante ressaltar, que para as duas temperaturas testadas houve formação de fases quase-cristalinas, ou seja, a utilização de tratamento térmico se mostra eficiente na formação destas fases.

4.5 ESPECTROS MÖSSBAUER (AMOSTRAS COM RAZÃO MASSA-BOLA DE 1:10)

Realizaram-se medidas de espectroscopia Mössbauer para as amostras com estequiometria $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7\text{Cr}_3$, moídas por 20h, 40h, 60h e 80h, com razão massa-bola de 1:10. Estes espectros são apresentados nas figuras 4.8 (a), (b) (c) e (d), respectivamente. A tabela 4.1 apresenta todos os parâmetros hiperfinos obtidos.

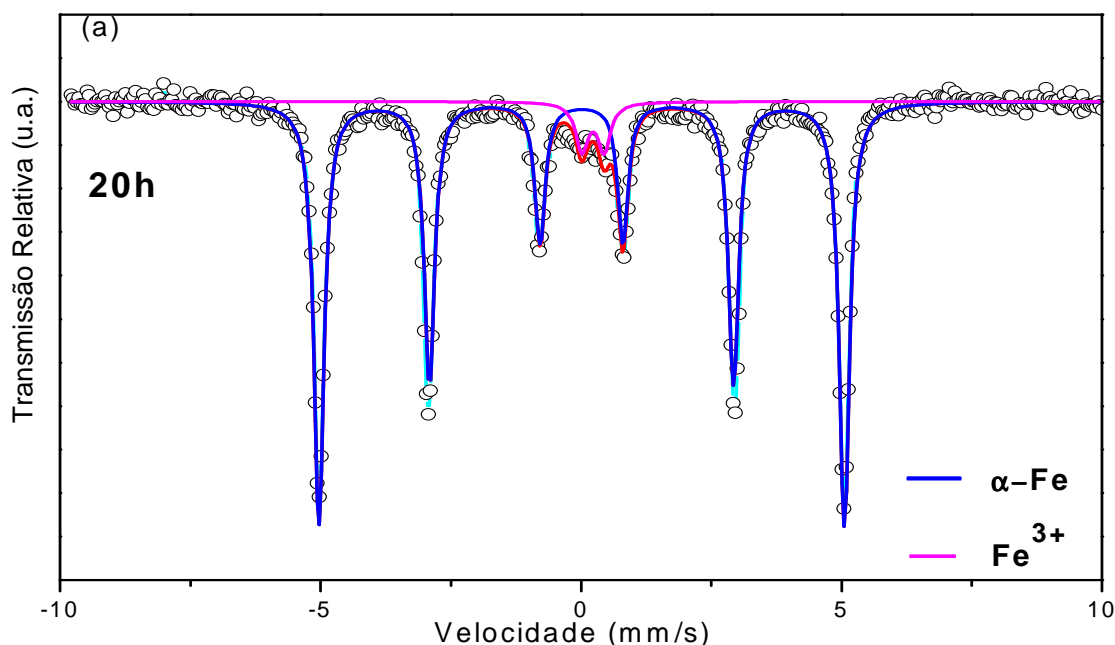
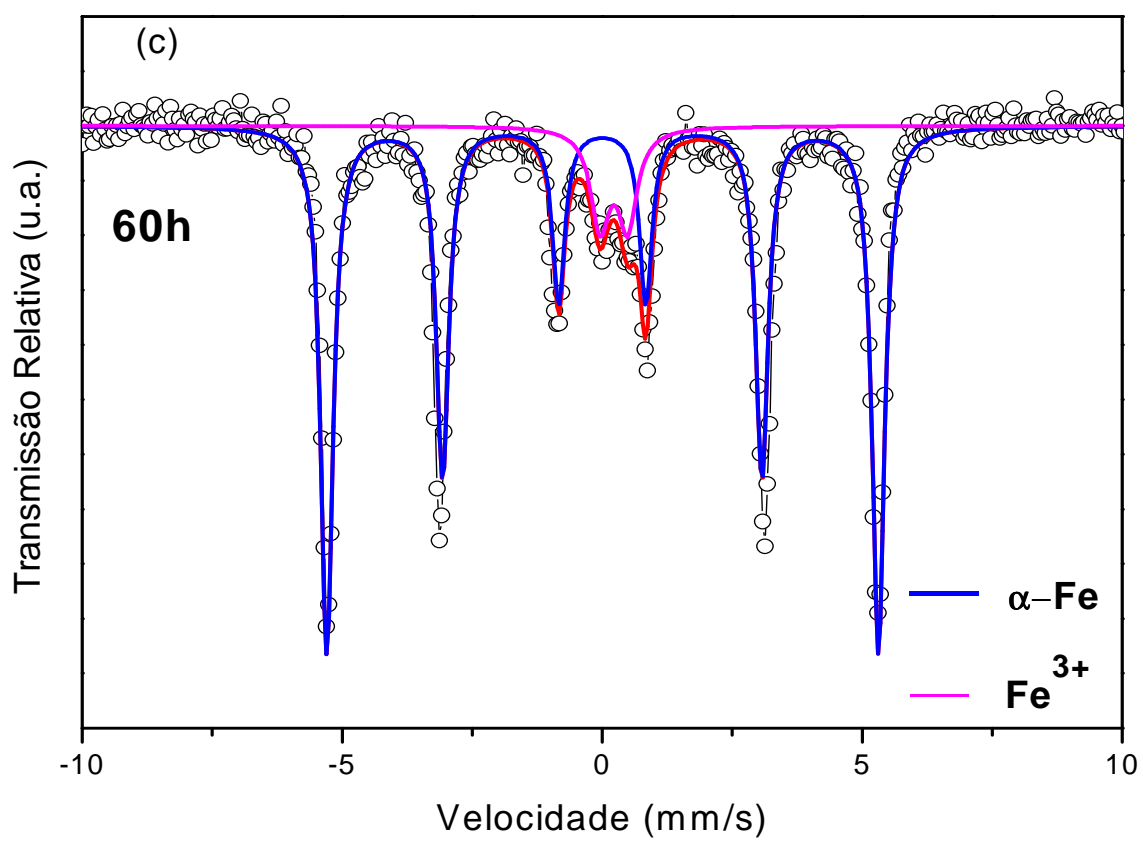
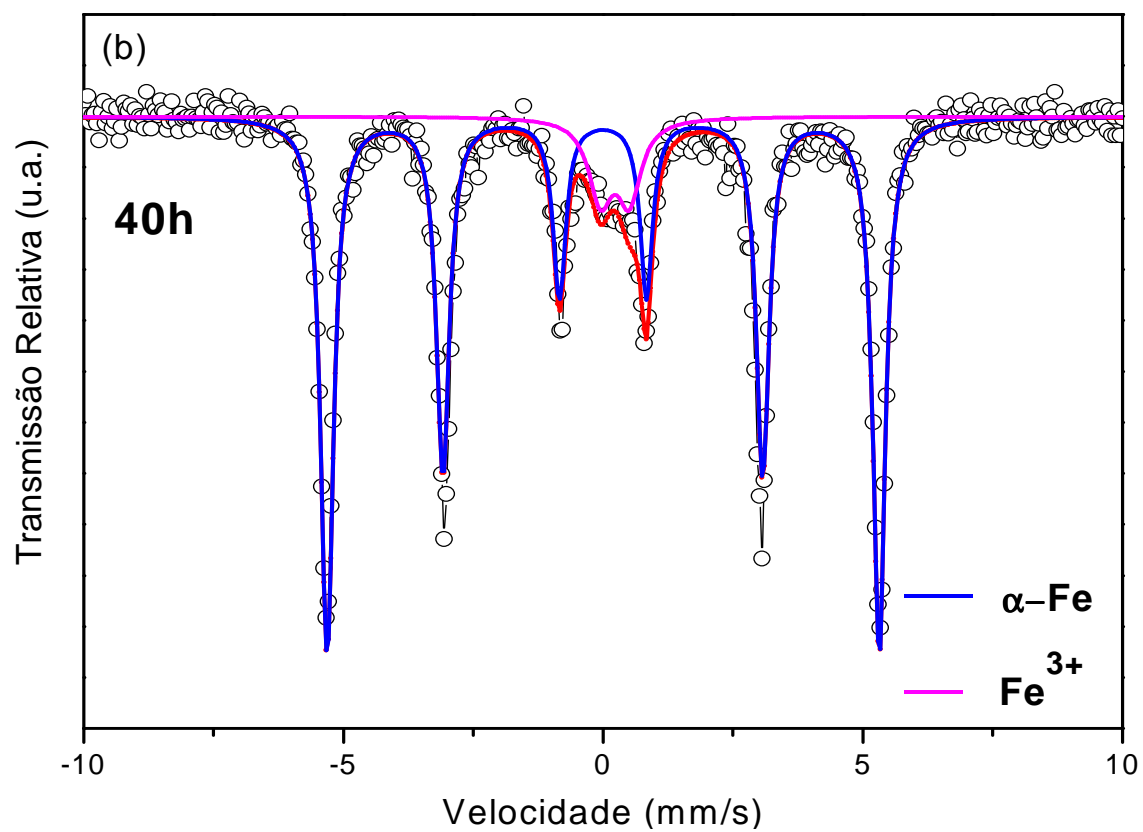


Figura 4.8: Espectros Mössbauer das amostras moídas com razão massa-bola de 1:10 por 20h (a), 40h (b), 60h (c) e 80h (d).



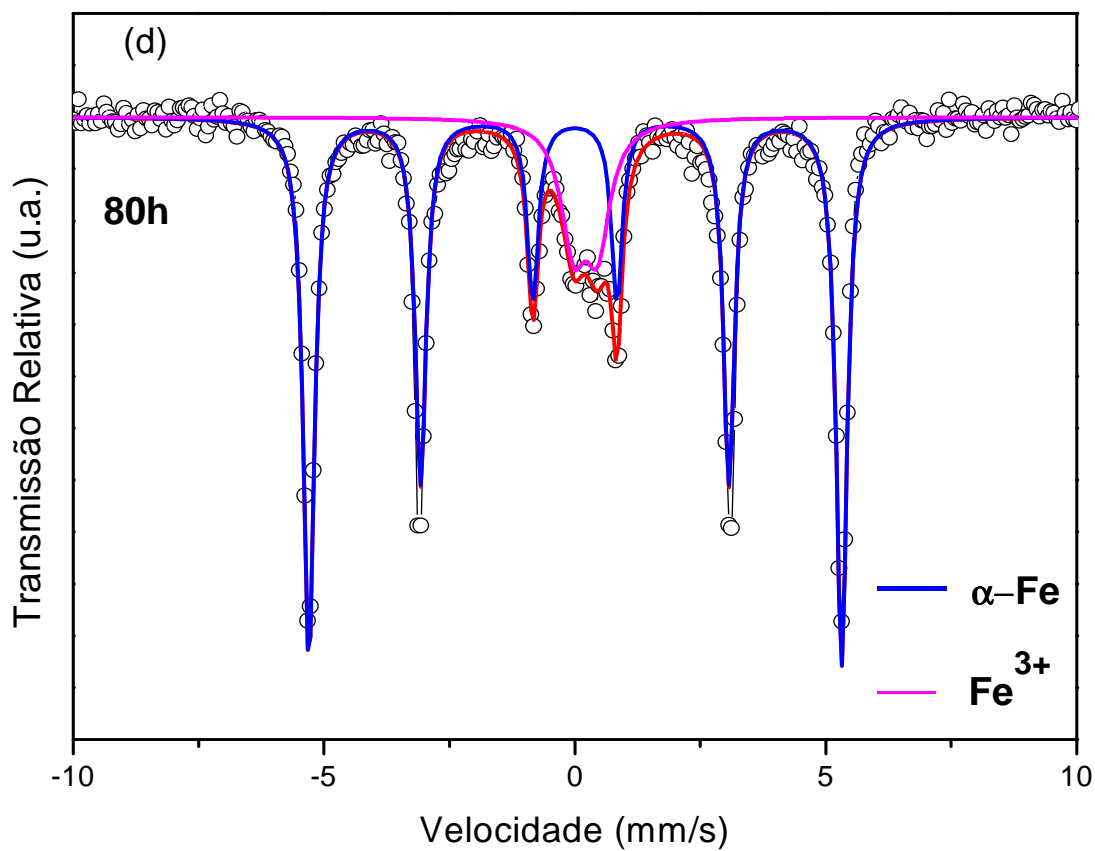


Tabela 4.1: Parâmetros hiperfinos.

TEMPO	SUBESPECTROS	δ Desloca- mento isomérico (MM/S)	QS Desdobra- mento quadrupolar (MM/S)	Γ Largura (a meia -altu-ra) da linha (MM/S)	B_{HF} Campo magnético (T)	ÁREA (%)
20h	SEXTETO	0,00	0,00	0,25	33,01	93,0
	DUBLETO	0,20	0,44	0,43	-	7,0
40h	SEXTETO	0,00	0,00	0,30	32,97	88,2
	DUBLETO	0,22	0,55	0,55	-	11,8
60h	SEXTETO	0,00	0,00	0,28	32,89	87,7
	DUBLETO	0,22	0,53	0,44	-	12,3
80h	SEXTETO	0,00	0,00	0,27	32,93	80,7
	DUBLETO	0,22	0,49	0,60	-	19,3

Analisando agora os espectros Mössbauer, todos foram ajustados com um dubleto e um sexteto, sendo este último referente ao α -Fe, cujo B_{hf} é aproximadamente 33 T. Já, para o dubleto, o que se propõe aqui é que o mesmo pertença à solução sólida identificada nos respectivos difratogramas de raios X, pois não há relatos de parâmetros hiperfinos na literatura sobre tal fase.

Ressalta-se também que a área referente ao dubleto aumenta com relação ao tempo de moagem, o que não acontece para as áreas referentes aos sextetos, que no caso diminuem. A figura 4.9 ilustra todos os espectros Mössbauer apresentados anteriormente.

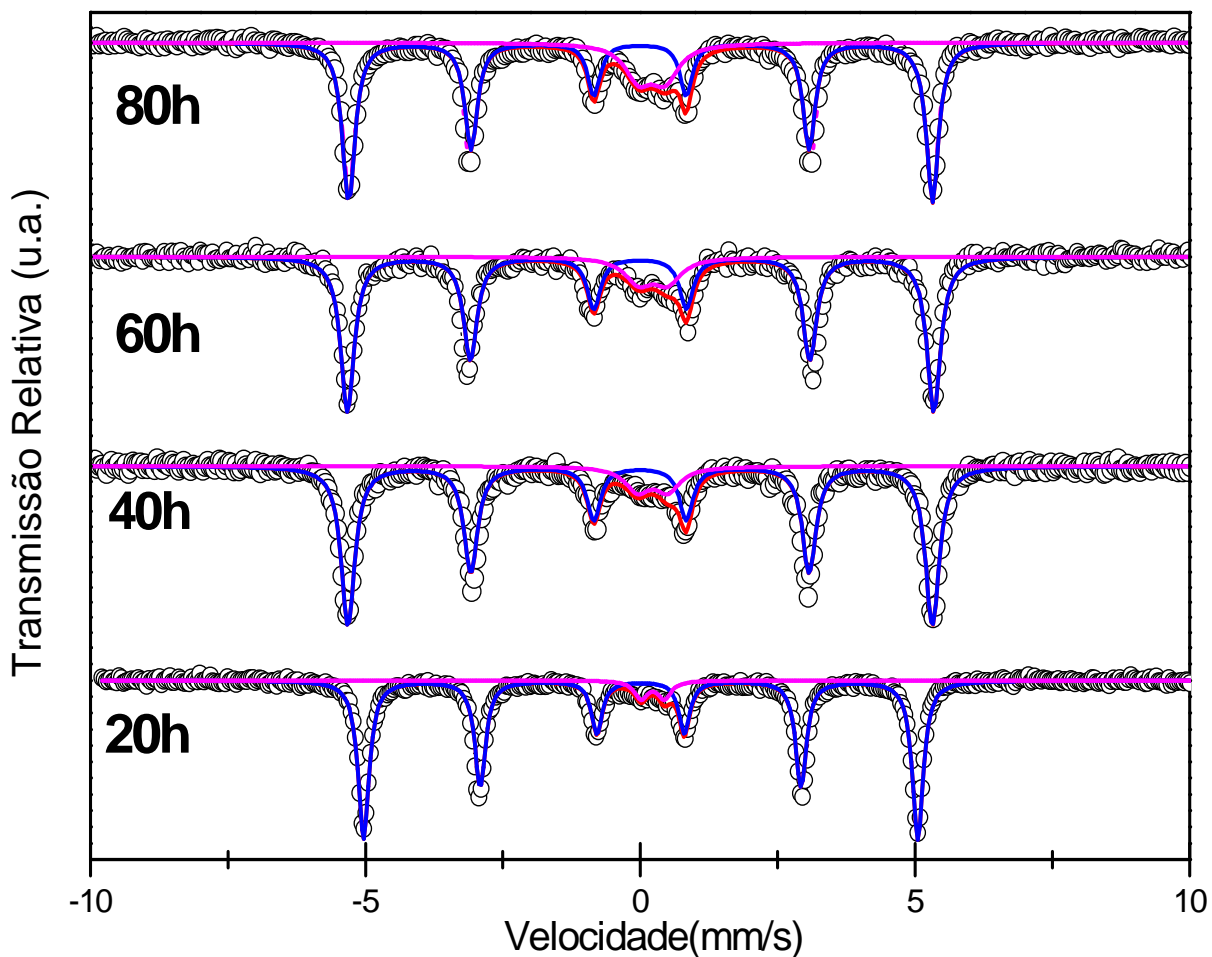


Figura 4.9: Espectros Mössbauer das amostras moídas com razão massa-bola de 1:10.

4.6 ESPECTROS MÖSSBAUER (AMOSTRAS COM RAZÃO MASSA-BOLA DE 1:30)

Realizou-se também, medidas de espectroscopia Mössbauer para as amostras com estequiometria $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7\text{Cr}_3$, moídas por 10h, 15h, 20h e 25h, agora com razão massa-bola de 1:30. Estes espectros são apresentados nas figuras 4.10 (a), (b) (c) e (d), respectivamente. A tabela 4.2 apresenta todos os parâmetros hiperfinos obtidos.

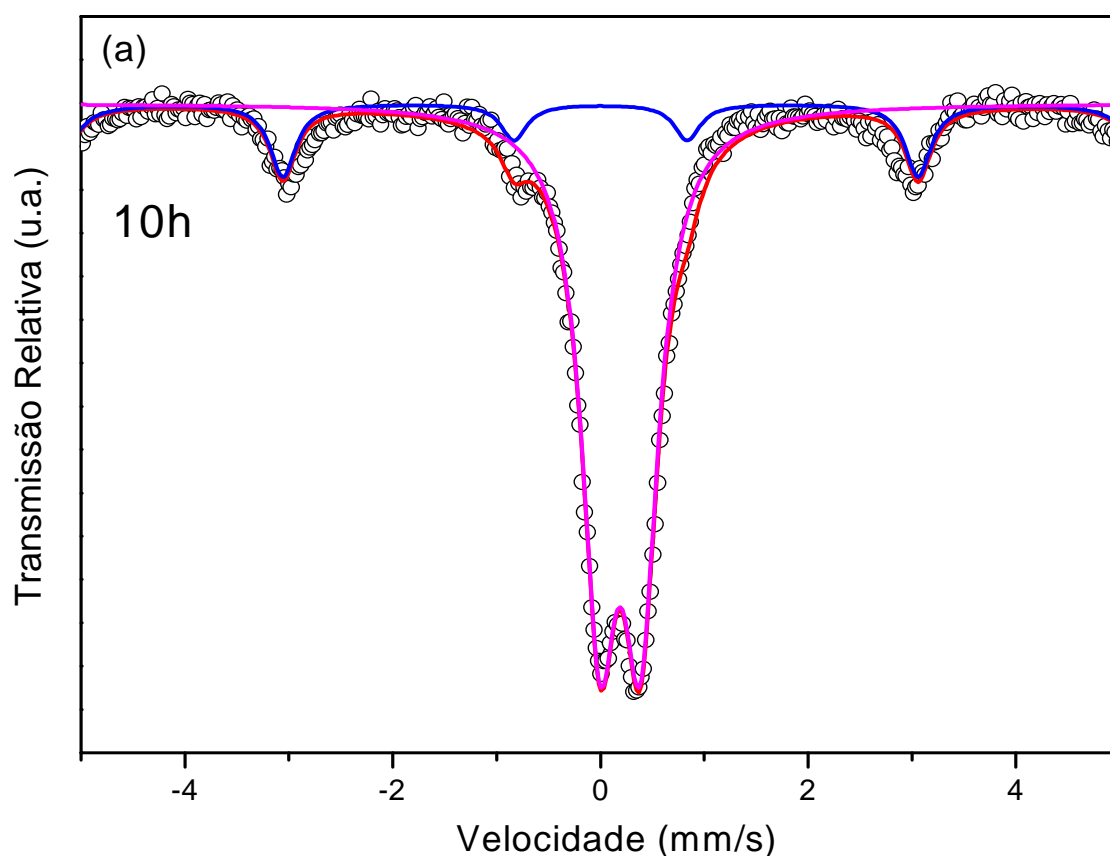
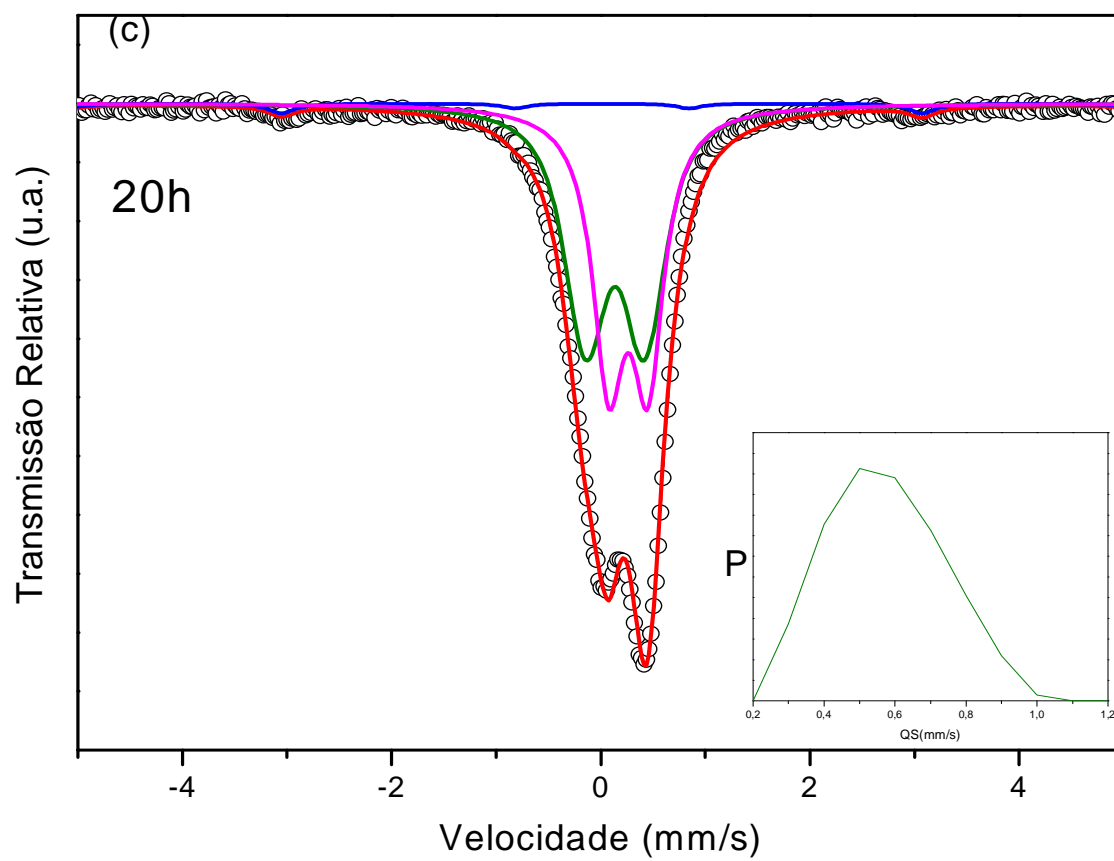
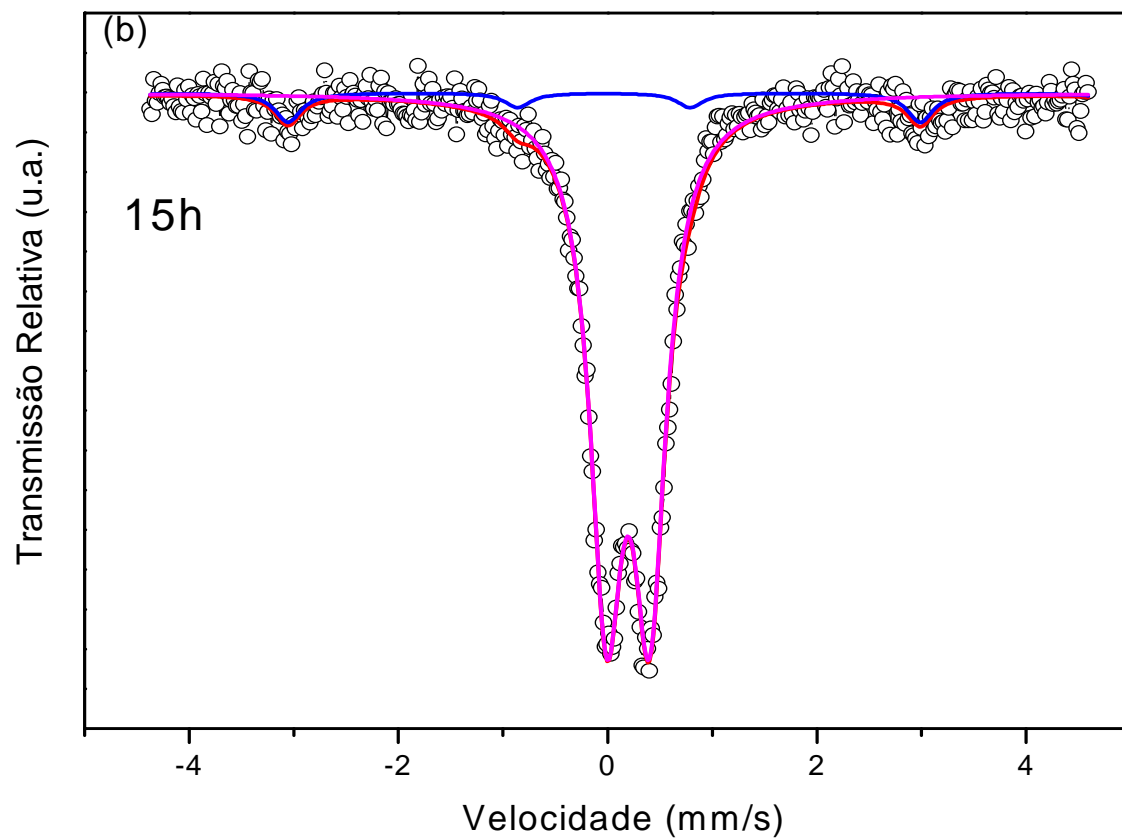


Figura 4.10: Espectros Mössbauer das amostras do tipo $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7\text{Cr}_3$, moídas com razão massa-bola de 1:30 em 10h (a), 15h (b), 20h (c) e 25h (d).



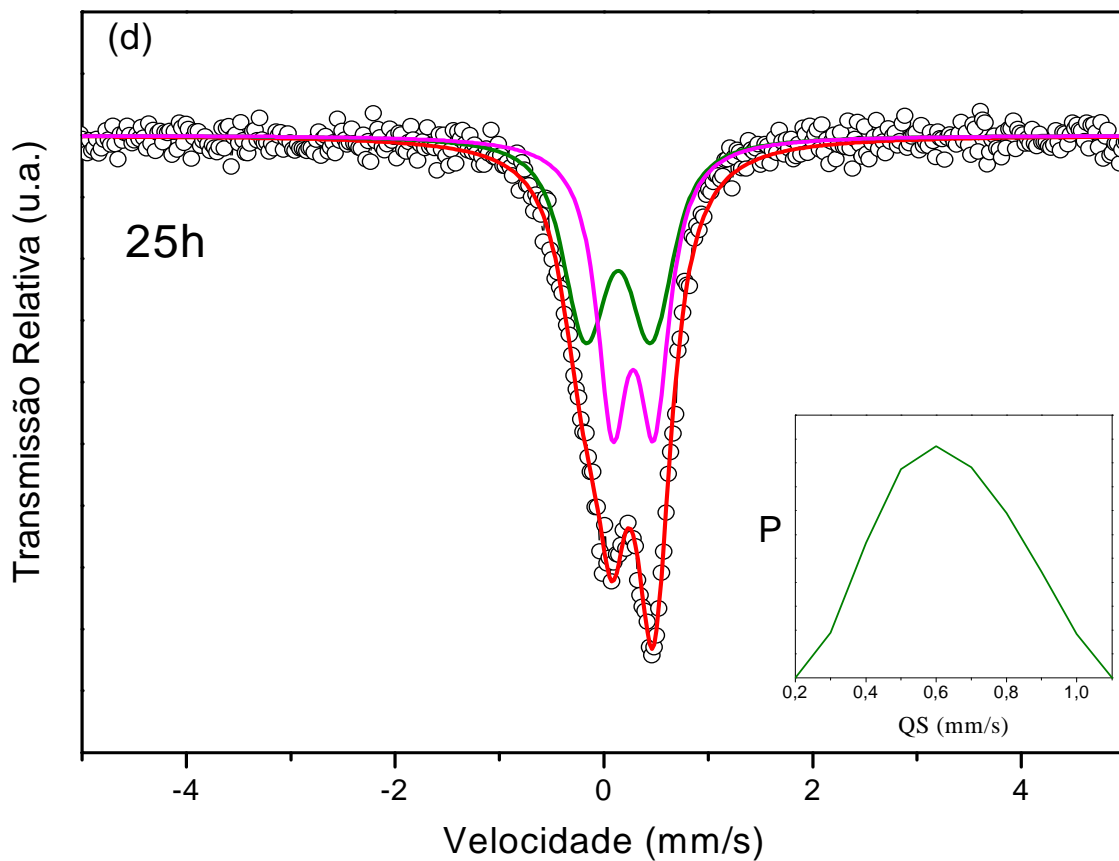


Tabela 4.2: Parâmetros hiperfinos.

TEMPO	SUBESPECTROS	δ (MM/S)	QS (MM/S)	Γ (MM/S)	B_{hf} (T)	ÁREA (%)
10h	SEXTETO	0,01	0,00	0,45	32,63	31,6
	DUBLETO	0,18	0,39	0,42	-	68,4
15h	SEXTETO	-0,03	0,00	0,41	32,35	15,7
	DUBLETO	0,19	0,41	0,38	-	84,3
20h	SEXTETO	0,01	0,00	0,40	32,80	05,5
	DUBLETO	0,26	0,37	0,36	-	45,3
	DISTRIBUIÇÃO QUADRUPOLO	0,13	0,57	0,40	-	49,2
25h	DUBLETO	0,28	0,39	0,36	-	51,9
	DISTRIBUIÇÃO QUADRUPOLO	0,13	0,63	0,40	-	48,1

Assim como os espectros Mössbauer das amostras moídas com razão massa-bola 1:10, é possível perceber que os espectros das amostras moídas por 10h e 15h, foram ajustados com um sexteto, referente ao α - Fe, cujo B_{hf} é aproximadamente 33 T, e um dubleto referente à solução sólida. Já, para o espectro da amostra moída por 20h, utilizou-se um sexteto referente ao α -Fe, um dubleto referente à solução sólida e, além destes, uma distribuição de quadrupolo, que estamos propondo aqui, pertencer à fase quase-cristalina do tipo icosaedral, visto que não há relatos na literatura de parâmetros hiperfinos para esta fase.

Para a amostra de 25h, segundo os difratogramas de raios X, não é certa a presença da fase quase-cristalina do tipo icosaedral, logo, seu espectro Mössbauer foi ajustado de modo semelhante à amostra anterior moída por 20h, isto é, com um dubleto e uma distribuição de quadrupolo. A figura 4.11 apresenta todos os espectros Mössbauer das amostras moídas com razão massa-bola de 1:30.

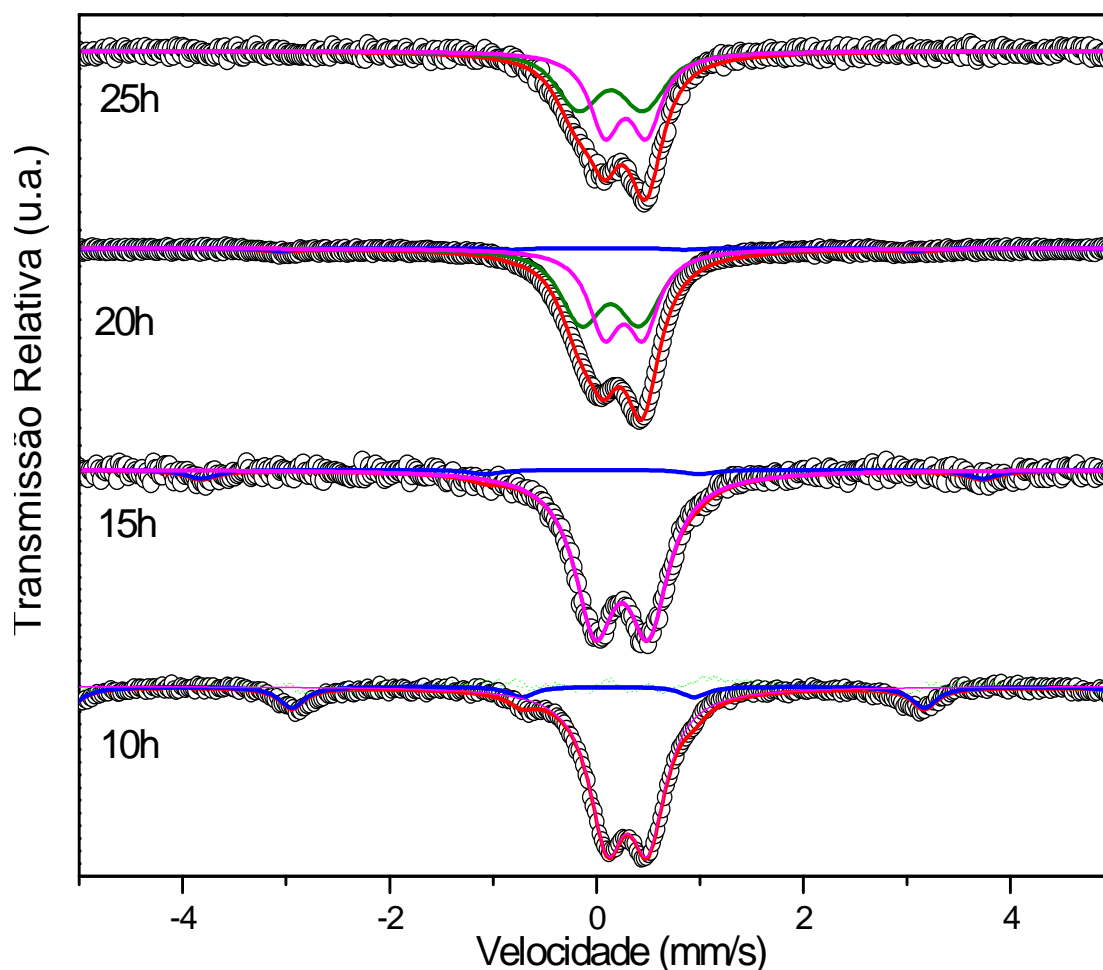


Figura 4.11: Espectros Mössbauer das amostras moídas com razão massa-bola de 1:30.

4.7 ESPECTROS MÖSSBAUER DAS AMOSTRAS ALTERADAS NA DOPAGEM COM CROMO

As amostras dopadas com cromo, $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7\text{Cr}_3$ [seção anterior (figura 4.10 (c))], $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ e $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_3\text{Cr}_7$, moídas por 20h com razão massa-bola de 1:30, foram caracterizadas via Espectroscopia Mössbauer. Os espectros obtidos são representados pelas figuras 4.12 (a) e (b), respectivamente. A tabela 4.3 apresenta os parâmetros hiperfinos de referidas amostras.

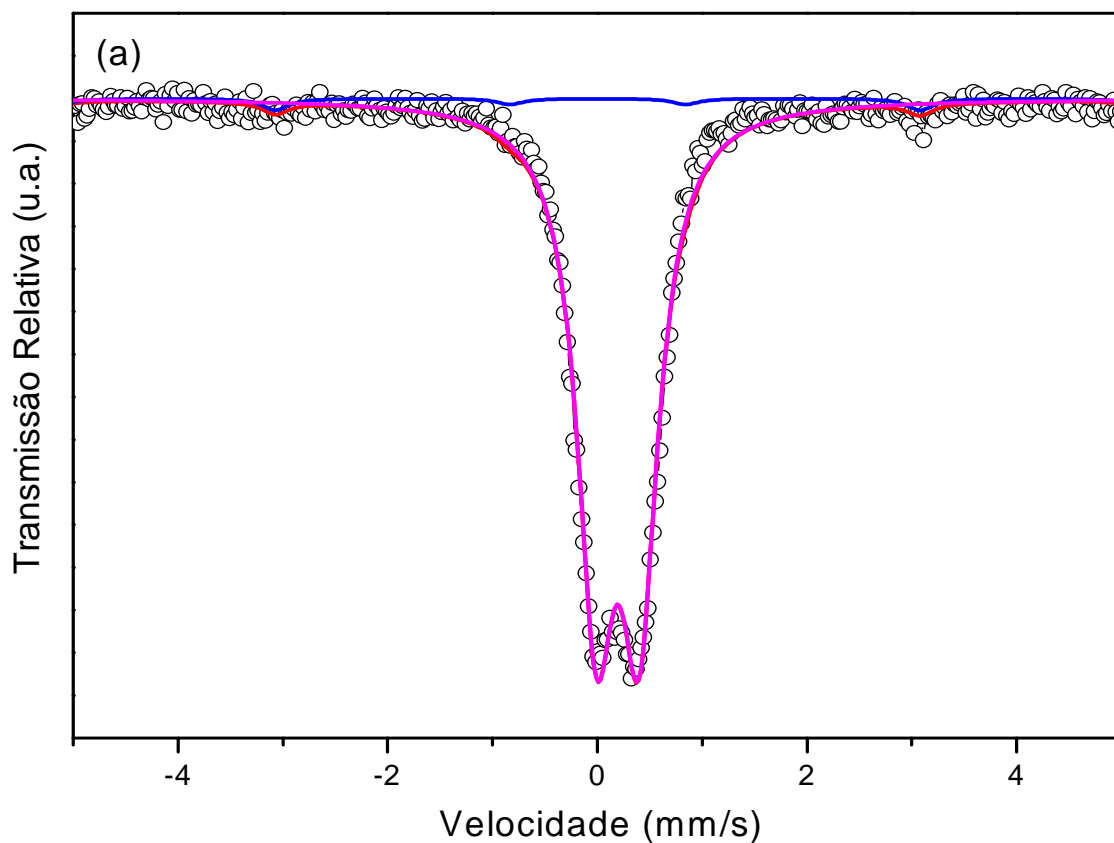


Figura 4.12: Espectros Mössbauer das amostras $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ (a) e $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_3\text{Cr}_7$ (b).

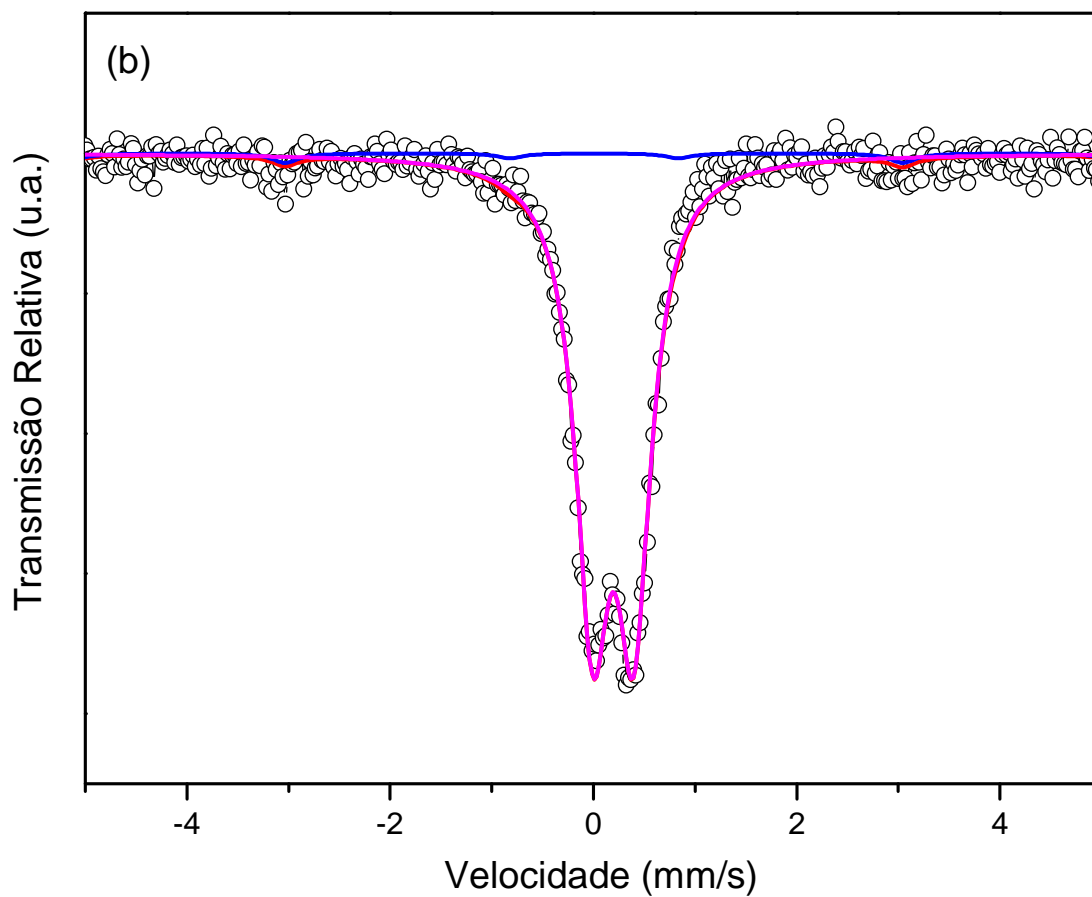


Tabela 4.3: Parâmetros hiperfinos.

AMOSTRA	SUBESPECTROS	δ (MM/S)	QS (MM/S)	Γ (MM/S)	B_{hf} (T)	ÁREA (%)
3% Cr	SEXTETO	0,01	-	0,40	32,8	05,6
	DUBLETO	0,26	0,37	0,36	-	45,2
	DISTRIBUIÇÃO QUADRUPOLO	0,13	0,57	0,40	-	49,2
5% Cr	SEXTETO	0,01	-	0,40	32,8	06,4
	DUBLETO	0,19	0,41	0,44	-	93,6
7% Cr	SEXTETO	0,01	-	0,40	32,5	05,9
	DUBLETO	0,19	0,40	0,40	-	94,1

Para os espectros Mössbauer das amostras dopadas com Cr, diferentemente do ajuste feito para a amostra de 3% Cr, estes foram ajustados somente com um dubleto e um sexteto. Sendo o sexteto referente ao α -Fe e o dubleto referente a uma solução sólida, em conformidade com os respectivos difratogramas de raios X. Ressalta-se aqui novamente, que não há relatos na literatura de parâmetros hiperfinos para a referida solução sólida. A figura 4.13 apresenta todos os espectros Mössbauer para as diferentes porcentagens de cromo.

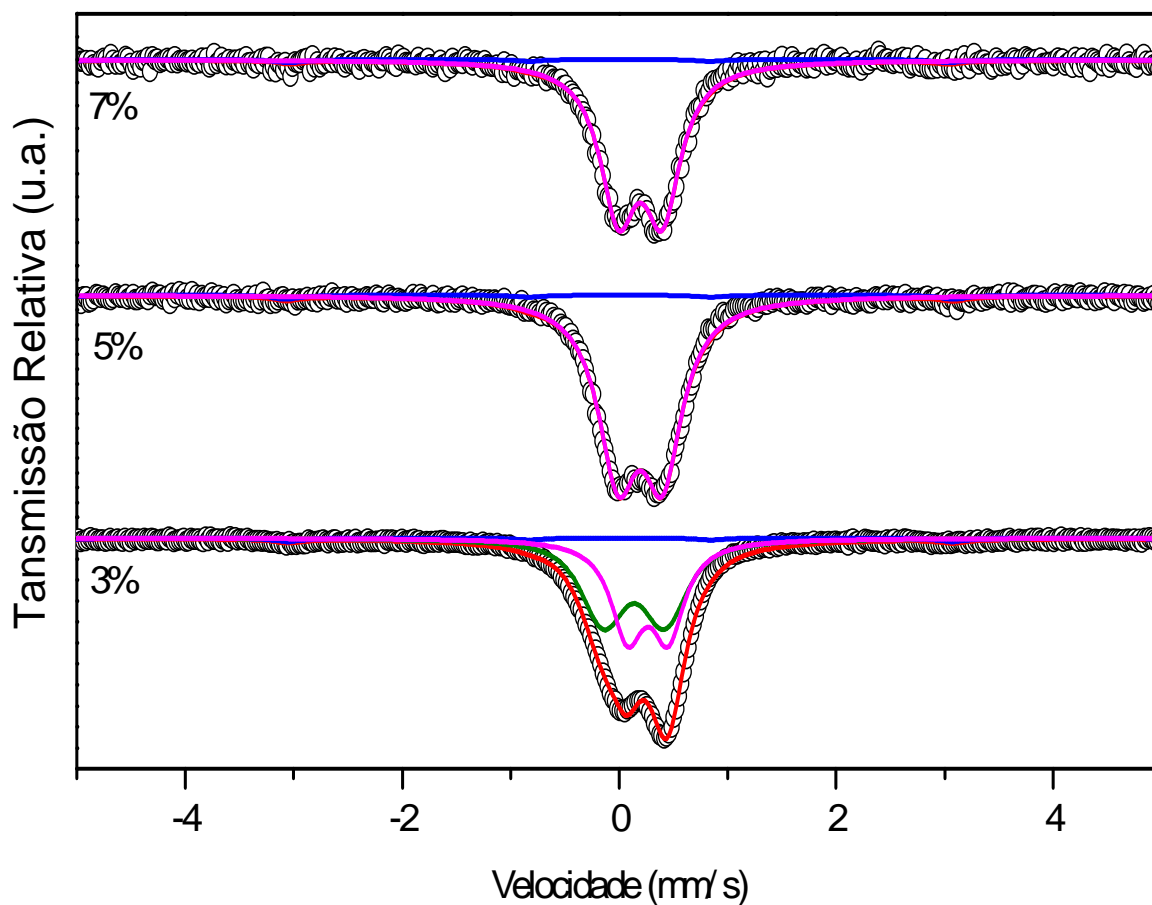


Figura 4.13: Espectros Mössbauer das amostras com diferentes porcentagens de cromo.

4.8 ESPECTROS MÖSSBAUER DAS AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE

A amostra de $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7\text{Cr}_3$ moída por 20 horas com razão massa-bola de 1:30 foi submetida a tratamento térmico a diferentes períodos e temperaturas. As figuras 4.14 (a) e (b) ilustram os espectros Mössbauer para esta amostra tratada por 16 horas a 350°C e 950°C durante 4 horas, respectivamente. A tabela 4.4 mostra os parâmetros hiperfinos desses espectros.

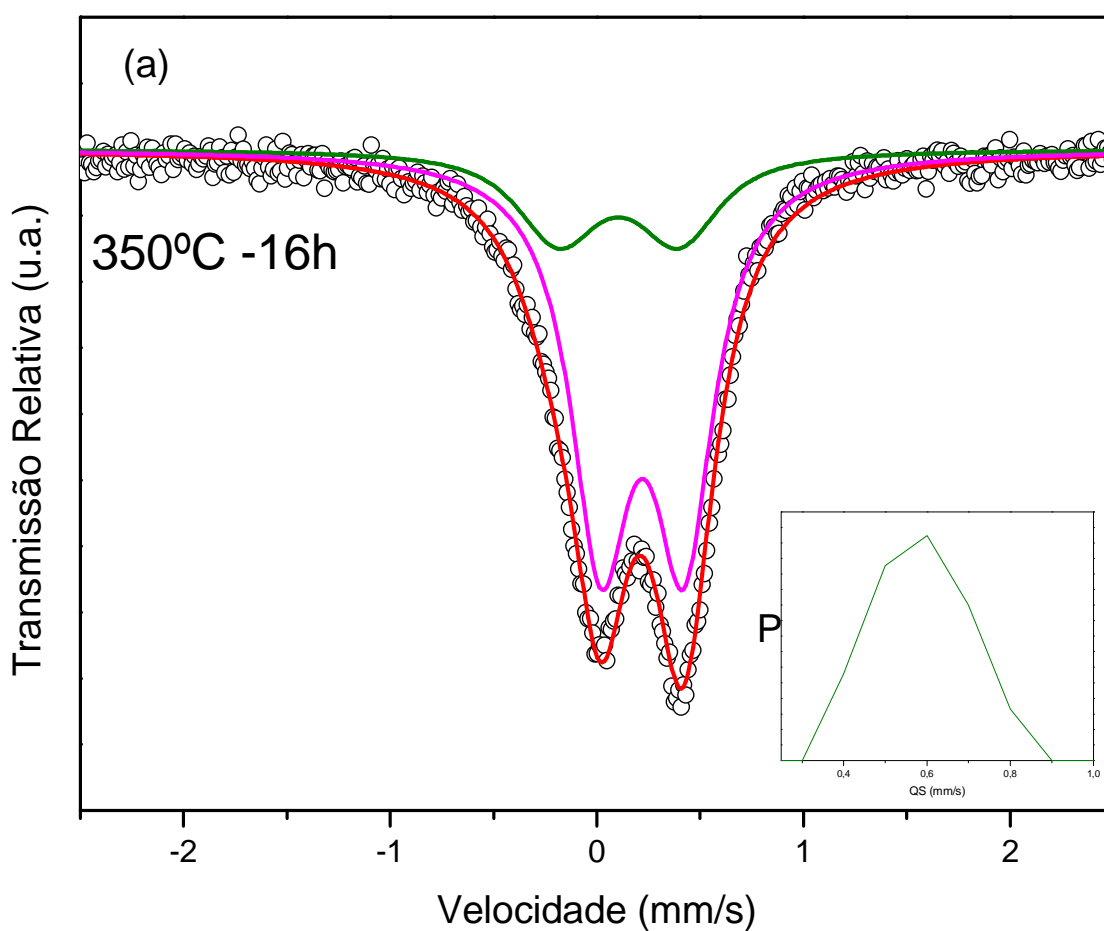


Figura 4.14: Espectros Mössbauer da amostra de $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7\text{Cr}_3$ tratada termicamente por 350° (a) e 950°C (b).

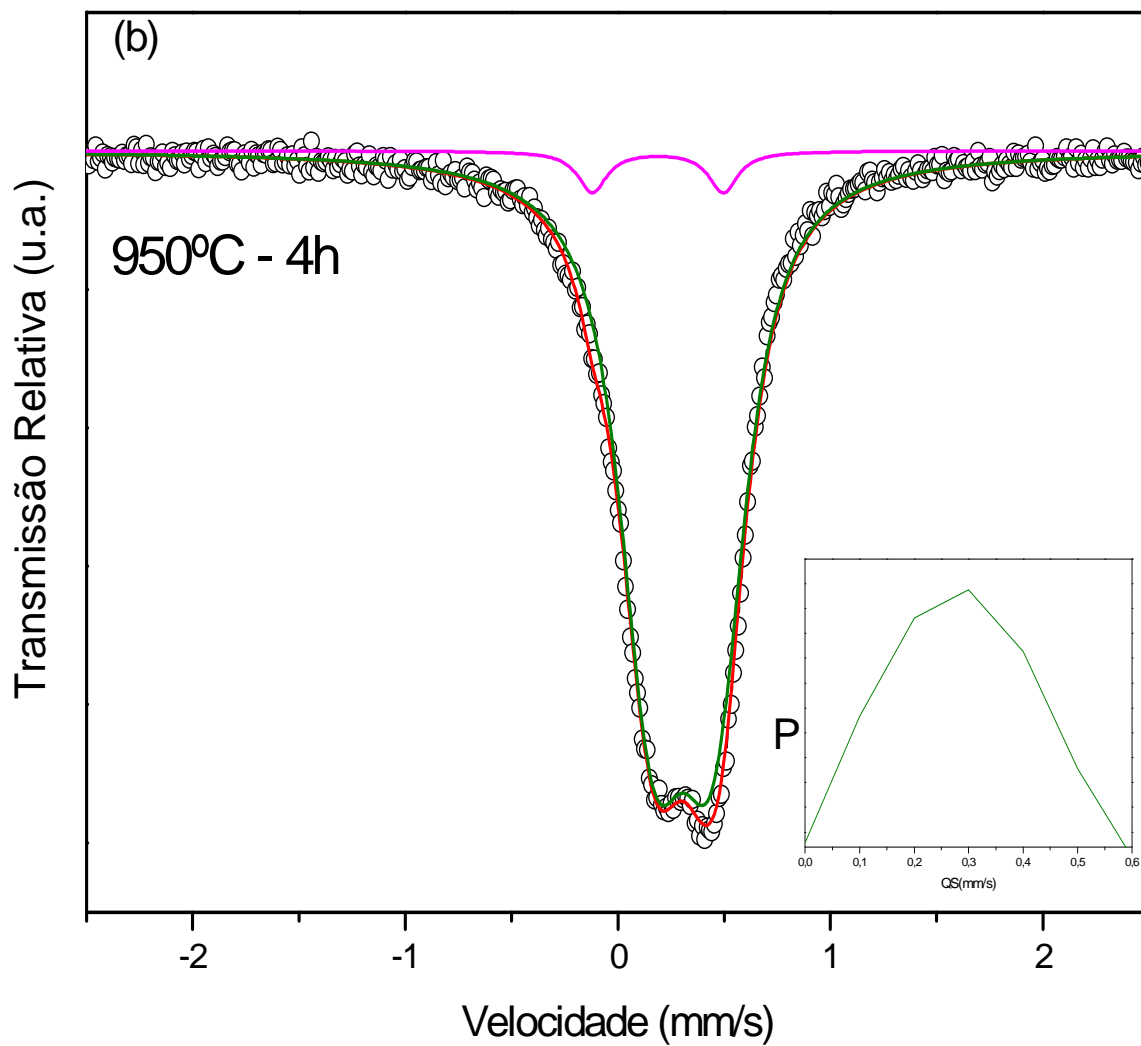


Tabela 4.4: Parâmetros hiperfinos.

TEMPERATURA DE TRATAMENTO	SUBESPECTROS	δ (MM/S)	QS (MM/S)	Γ (MM/S)	ÁREA (%)
350°C	DUBLETO DISTRIBUIÇÃO QUADRUPOLO	0,22	0,40	0,34	21,3
		0,06	0,59	0,40	78,7
950°C	DUBLETO DISTRIBUIÇÃO QUADRUPOLO	0,19	0,61	0,16	03,9
		0,30	0,28	0,30	96,1

Para o primeiro difratograma apresentado, referente à amostra dopada com 3% de cromo, moída e tratada por 350°C (figura 4.14 (a)), o ajuste foi realizado com um dubleto, associado à solução sólida, e uma distribuição no quadrupolo referente à fase icosaedral. Já, o espectro Mössbauer da amostra tratada por 950°C, figura 4.14 (b), foi ajustado com um dubleto, associado a uma fase cristalina, e uma distribuição no quadrupolo referente à fase decagonal.

5 CONCLUSÕES

O objetivo do presente trabalho era obter as fases quase-cristalinas icosaedral e decagonal a partir da moagem de alta-energia de compostos do tipo Al-Cu-Fe-Cr com subseqüentes tratamentos térmicos. Os produtos da moagem foram caracterizados via difratometria de raios X e espectroscopia Mössbauer.

Amostras do tipo $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7\text{Cr}_3$, moídas por 20 h, 40 h, 60 h e 80 h com razão massa-bola de 1:10, revelaram basicamente a presença de uma solução sólida (Al, Fe, Cr), da fase intermetálica Al_2Cu e dos precursores. Entretanto, a alteração da razão massa-bola de 1:10 para 1:30 e a adição do Cr contribuíram para a formação de uma fase quase-cristalina icosaedral em um tempo três vezes menor (20 h) que o necessário para a formação da fase quase-cristalina icosaedral Al-Cu-Fe (60 h).

Com o intuito de analisar a influência do cromo para a formação de fases quase-cristalinas, amostras do tipo $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ e $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_3\text{Cr}_7$ foram preparadas mantendo-se a razão massa-bola em 1:30 e o tempo de moagem em 20 horas, visto que estes foram os parâmetros mais satisfatórios na obtenção da fase quase-cristalina icosaedral. Entretanto, os resultados obtidos mostraram somente a presença da fase intermetálica Al_2Cu , além dos precursores.

Considerando que somente a amostra $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7\text{Cr}_3$ apresentou fase quase-cristalina icosaedral optou-se pelo tratamento térmico das mesmas. Os difratogramas de raios X das amostras tratadas a 350°C por 16 h a 950°C por 4 h, revelaram a presença das fases quase-cristalinas icosaedral e decagonal, respectivamente.

A análise via espectroscopia Mössbauer foi bastante relevante neste trabalho, visto que reforçou a proposta da existência da solução sólida (Al, Fe, Cr), através da presença de um dubleto nas amostras investigadas e das fases quase-cristalinas icosaedral e decagonal, as quais foram ajustadas com uma distribuição de quadrupolo. É importante salientar que pela primeira vez foram propostos parâmetros hiperfinos para as fases quase-cristalinas icosaedral e decagonal do Al-Cu-Fe-Cr.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BELISÁRIO, Roberto. *Quase-cristais: do descrédito à tecnologia*. Ciência e Cultura, v.55, n.1, p.16-17, jan.2003.

BIONDO, Valdecir. *Caracterização estrutural e magnética do sistema $Fe_x(Cr_2O_3)_{1-x}$ submetido à moagem de alta energia*. 2005. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Estadual de Maringá, 2005. Disponível em <<http://www.pfi.uem.br/mfi>>. Acesso em: 24 dez. 2007.

CADORE, Scheyla. *Síntese, hidrogenação e caracterização estrutural de quase-cristais do tipo Al-Cu-Fe*. 2007. Dissertação (mestrado em Física), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007. Disponível em <<http://www.pfi.uem.br/mfi>>. Acesso: em 18 nov. 2007.

CAHN, John W. Quasicrystals. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, Gaithersburg, v.106, n.6, nov/dec. 2001.

CALLISTER JÚNIOR, William D. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. Tradução: Sérgio Murilo Stamile Soares. 5.ed. Rio de Janeiro:LTC, c2002.

CURTY, Marlene; CRUZ, Anamaria da Costa; MENDES, Maria Tereza Reis. *Apresentação de Trabalhos Acadêmicos, Dissertações e Teses: (NBR 14724/2005)*. 2.ed. Maringá: Dental Press, 2006.

DONG, C.; DUBOIS, J.M. Quasicrystals and crystalline phases in $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$ alloy. *Journal of Materials Science*, [S.l.], v.26, p.1647-1654, 1991.

FABRIS, José Domingos. Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe na análise de Geomateriais: Desafios Metodológicos. Belo Horizonte: UFMG, [2003?].

FIKAR, Jan. *Al-Cu-Fe quasicrystalline coatings and composistes studied by mechanical spectroscopy*. 2003. Tese (Doutorado em Física), École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 2003.

FISHER Research Group. *Research: Quasicrystals*. California. Disponível em <<http://www.stanford.edu/group/fisher/research/quasicrystals.html>>. Acesso em: 20 jan.2008.

FÍSICA MODERNA. *Capítulo 5 – Raios X*. Disponível em: <http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m_s03.html>. Acessado em: 20 jan. 2008.

GÜTLICH, P.; GRENECHE, J.M.; BERRY, F.J. *Mössbauer spectroscopy: powerful tool in scientific research*. S.d. Disponível em: <<http://pecbip2.univ-lemans.fr/~moss/webibame/>>. Acessado em: 28 jan. 2008.

HUTTUNEN-SAARIVIRTA, Elina. Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe alloys: a review. *Journal of Alloys and Compounds*. [S.l.], v.363, p. 150-174, 2004.

HUTTUNEN-SAARIVIRTA, Elina; TURNEN, Erja; KALLIO, Marke. Influence of Cr alloying of the microstructure of thermally sprayed quasicrystalline Al-Cu-Fe coatings. *Intermetallics*, [S.l], v11, p. 879-897, 2003.

KALOSHKIN, S.D et al. Structure and mechanical properties of mechanically alloyed Al/Al-Cu-Fe composites. *Journal of Materials Science*, [S.l], v.39, p.5399-5402, in *Mechanochemistry and Mechanical Alloying*, 2003.

KIM, S.H. et al. On the phase transitions of the quasicrystalline phases in the Al-Cu-Fe-Co alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. [S.l.], v. 342, p.246-250, 2002.

KITTEL, Charles. *Introdução à física do estado sólido*. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara dois. 1978.

LEE, S.M. et al. Effect of Si addition of the formability of the icosahedral quasicrystalline in Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ alloy. *Materials science & Engineering*, [S.l] v. 294-296, p. 93-98, 2000.

LI, X.Z. et al. Stable Quasicrystalline phase in Al-Cu-Fe-Cr coating materials. *Metallurgical and Materials Transactions*, [S.l.], v33A, p.675-679, 2002.

LIFSHITZ, Ron. Quasicrystals: a matter of definition. *Foudations of Physics*, [S.l.], v.33, n.12, p.1703-1711, 2003.

MELO, Martín E.R.; RIVERA, Moisés H. Estructura de sólidos amorfos. *Ingenierías*. [S.l.], v.III, n.9, 2000.

MURAOKA, T. K. et al. Investigação por Espectroscopia Mössbauer de compostos de ferro (0) contendo dissulfeto de carbono. *Eclética Química*, São Paulo, v. 29, n. 2, p.27-31, 2004.

QUASE-CRISTAIS: do laboratório para a indústria. *França-Flash-TECNOLOGIA DE PONTA*, [S.l.], n.6, jan./fev/mar., 1991.

RECHENBERG, Hercílio R. *Introdução à espectroscopia Mössbauer (notas de curso)*. São Paulo: IFUSP, 1995.

ROCHA, Raquel de Almeida. *Síntese e Caracterização de nano-pós de hexaferrita de estrôncio produzidos por moagem de alta energia*. 2006. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007. Disponível em <<http://www.pfi.uem.br/mfi>>. Acesso: em 22 dez. 2007.

ROSAS, G.; PÉREZ, R. Crystalline and quasicrystalline phases in AlCuFe and AlCuFeCr alloys. *Journal of Materials Science*. [S.l.], v.32, p.2403-2409, 1997.

ROUXEL, D.; PIGEAT, P. Surface oxidation and thin film preparation of AlCuFe quasicrystals. *Progress in Surface Science*. [S.l.], v.81, n.10-12, p.488-514, 2006. Acesso em: 08 dez. 2007.

SORDELET, D. J. et al. Characterization of a commercially produced Al-Cu-Fe-Cr quasicrystalline coating. *Materials Science & Engineering*, [S.l.], v. 294-296, p.93-98, 2000.

SORESCU, Monica. Introducción a la Espectroscopia Mössbauer para estudiantes de Licenciatura. *Journal of Materials Education*, Toluca, v. 25, n. 4-6, p. 145-154, 2003.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, [S.l.], v.46, p.1-184, 2001.

TURQUIER, F. et al. Synthesis of single-phase Al-Cu-Fe quasicrystals using high-energy ball-milling. *Journal of Non-Crystalline Solids*, [S.l.], v.353, p.3417-3420, 2007.

WERTHEIM, Gunther K. Mössbauer Effect: principles and applications. Academic Press, United States, 1964.

WANG, Yan et al. On phase transformations in mechanically alloyed and subsequently annealed Al₇₀Cu₂₀Fe₁₀. *Intermetallics*, [S.l.], p.1-9, 2007.

YIN, Shilong et al. Formation of Al₇₀Cu₂₀Fe₁₀ icosahedral quasicrystal by mechanically alloyed method. *Materials Science and Engineering A*, [S.l.], v.465, p.95-99, 2007.

ZHOU, Chungen *et al.* Hot corrosion of AlCuFeCr quasicrystalline coating on titanium alloys with NaCl deposit. *Surface & Coatings Technology*, [S.l.], v. 2001, p.1718-1723, 2006.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)