

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**METAESTABILIDADE ESTRUTURAL DO SISTEMA
Ni-Ti-Ge INDUZIDA POR MECHANICAL ALLOYING**

LEONARDO SOARES DE OLIVEIRA

**MANAUS – AM
2017**

LEONARDO SOARES DE OLIVEIRA

**METAESTABILIDADE ESTRUTURAL DO SISTEMA
Ni-Ti-Ge INDUZIDA POR MECHANICAL ALLOYING**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas como requisito necessário para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza

MANAUS – AM

2017

**AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL E PARCIAL DESTES
TRABALHO POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO,
PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.**

FICHA CATALOGRÁFICA

O48m Oliveira, Leonardo Soares de
Metaestabilidade Estrutural do Sistema Ni-Ti-Ge Induzida por
Mechanical Alloying / Leonardo Soares de Oliveira. 2017
75 f.: il. Color; 31 cm

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

1. Mechanical Alloying. 2. Materiais nanoestruturados. 3.
Metaestabilidade. 4. Liga Ni-Ti-Ge. 5. Cristalização mecânica. I.
Souza, Sérgio Michielon de II. Universidade Federal do Amazonas
III. Título

LEONARDO SOARES DE OLIVEIRA

**METAESTABILIDADE ESTRUTURAL DO SISTEMA
Ni-Ti-Ge INDUZIDA POR MECHANICAL ALLOYING**

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

Manaus, 07 de Agosto de 2017.

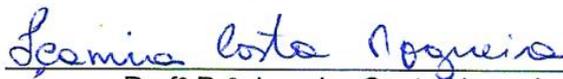


Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches
Coordenador PPGCEM-UFAM

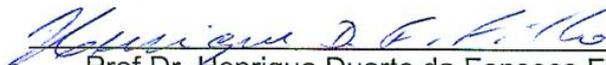
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza
(ICE-UFAM – Orientador)



Prof. Dr. Içamira Costa Nogueira
(ICE-UFAM – Membro)



Prof. Dr. Henrique Duarte da Fonseca Filho
(ICE-UFAM – Membro)

“A mente é como um paraquedas: só funciona quando aberta”

Frank Zappa

AGRADECIMENTOS

A minha família por nunca ter me desmotivado a continuar com os meus estudos, mesmo diante das dificuldades que experimentamos com o decorrer dos anos. Assim como agradeço a Camila Teixeira pelo incentivo, carinho e companheirismo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza, pela paciência, sabedoria, motivação e dedicação prestada, assim como pela amizade e pelo bom rock 'n' roll compartilhados.

Aos professores Dra. Içamira Costa Nogueira e Dr. Henrique Duarte da Fonseca Filho pela participação na minha banca de defesa e pelas valorosas contribuições para a versão final dessa dissertação.

Aos amigos do LABMAT-UFAM Miécio Melquíades, Izaura Nogueira, Querem Hapuque, Carla Dias, Joelma Maria, Fernanda Diamantino, Meg Caroliny, Mitsuo Takeno, Francisco Maciel, Arthur Soares, Aécio Franklim, Aurélio Garmendia, Eten Benezar, Gleison Adriano, Manuela Salazar, Ernest Pedroza, Roberta Bernardino a qual tive o prazer de conviver esses anos, contribuindo tanto para minha formação quanto para o meu enriquecimento pessoal. Um agradecimento especial a Larissa Marques pelos bons momentos, por ter me aturado e por ter sido meu braço direito durante essa pesquisa.

Ao Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches e a toda equipe do Nanopol-UFAM pelo apoio prestado durante minha trajetória no mestrado.

A Prof. Dra Daniela Menegon Trichês pela gentileza ao permitir a realização do meu exame de doutorado na UFAM.

Ao Laboratório de Termociências da UFAM pelas medidas de DSC.

A CAPES pelo apoio financeiro, imprescindível por tornar possível a realização dessa pesquisa.

RESUMO

OLIVEIRA, Leonardo Soares de. **Metaestabilidade Estrutural do Sistema Ni-Ti-Ge Induzida por Mechanical Alloying**. 2017. 75f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.

Uma mistura de pós elementares de Ni, Ge e Ti na composição nominal $Ni_{33}Ti_{33}Ge_{34}$ foi submetida a mechanical alloying (MA) por 84h20min. A evolução das suas características estruturais e térmicas foram investigadas por difração de raios-X (DRX), método de Rietveld (MR) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). De fato, a inclusão de defeitos provocados pela moagem induziu uma série de modificações estruturais. Em apenas cinco minutos de síntese, foi observada a nucleação de intermetálicos com cristalitos de dimensões nanométricas. A formação de múltiplas fases é atribuída a baixas energia de formação dos compostos formados, dentre elas a liga ternária NiTiGe do grupo espacial Pnma. A partir de 2h20min, as estruturas cristalinas presentes sofrem um notável grau de amorfização, atingindo seu máximo em 34h20min. Posteriormente, em 59h20min, a metaestabilidade da componente amorfa dá origem a re-nucleação das fases NiGe e $Ni_{2.74}Ge_2$, minimizando sua energia livre. Além dessas, a cristalização mecânica conduziu a cristalização da fase de alta pressão TiO_2 -II e da liga de memória de forma B19'-NiTi. Na sequência, a fração amorfa volta a crescer e, com a cristalização da fase TiO_2 tetragonal em 84h20min, sistema recristaliza e a moagem foi interrompida. Dessa forma, nota-se que o sistema em estudo sofre uma sucessão de equilíbrios metaestáveis em função da moagem.

Palavras-chave: mechanical alloying, materiais nanoestruturados, metaestabilidade, liga Ni-Ti-Ge, cristalização mecânica

ABSTRACT

OLIVEIRA, Leonardo Soares de. **Structural Metastability of the Ni-Ti-Ge System Induced by Mechanical Alloying**. 2017. 75f. Dissertation (Master in Materials Science and Engineering) – Federal University of Amazonas, Manaus 2017.

A blend of elemental powders of Ni, Ti, Ge in the nominal composition $\text{Ni}_{33}\text{Ti}_{33}\text{Ge}_{34}$ was subjected to mechanical alloying for 84h20min. The evolution of its structural and thermal characteristics was investigated by X-ray diffraction (XRD), Rietveld method (RM) and differential scanning calorimetry (DSC). Indeed, the inclusion of defects caused by milling induced a number of structural changes. I just five minutes of synthesis, it was ascertained the nucleation of intermetallics with crystallites sizes in nanometric dimensions. The formation of multiple phases is assigned to the low formation energy of the formed compound, among them the ternary alloy NiTiGe of the space group Pnma. From 2h20min, the crystalline structures undergo a remarkable degree of amorphization, reaching its maximum in 34h20min. Subsequently, in 59h20min, the metastability of the amorphous component gives rise to the re-nucleation of NiGe and $\text{Ni}_{2.74}\text{Ge}_2$ phases, which minimizing its free energy. In addition to this, the mechanical crystallization led to the formation of the TiO_2 -II high pressure phase and the B19'-NiTi shape memory alloy. In sequence, the amorphous content grows again and, with the growth of the tetragonal TiO_2 phase, in 84h20min, the system recrystallizes and the milling was stopped. Therefore, it is observed that the system under study experiences a succession of metastable equilibrium due to the milling.

Keywords: mechanical alloying, nanostructured materials, metastability, Ni-Ti-Ge alloy, mechanical crystallization

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Informações cristalográficas dos materiais precursores.....	31
Tabela 2 – Fases identificadas por tempo de moagem.....	34
Tabela 3 – Fases presentes até 20 minutos de moagem.....	36
Tabela 4 – Energia de formação dos compostos Ni-Ti-Ge no estado fundamental	37
Tabela 5 – Fatores de convergência calculados entre 5 min e 20 min.....	38
Tabela 6 – Fases identificadas entre 2h20min e 34h20min de moagem	44
Tabela 7 – Fatores de convergência calculados entre 2h20min e 24h20min...	46
Tabela 8 – Resultados microestruturais das fases B2 e Ti ₃ Ni ₄ entre 14h20min e 24h20min.....	46
Tabela 9 – Fases identificadas entre 39h20min e 84h20min de moagem	50
Tabela 10 – Fatores de convergência calculados entre 39h20min e 84h20min	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Vista em perspectiva da estrutura (a) Pnma-NiTiGe e (b) C1b-NiTiGe	14
Figura 2 – Diagrama de fases do sistema Ni-Ti	15
Figura 3 – Diagrama de fases do Sistema Ni-Ge	17
Figura 4 – Diagrama de fases do sistema Ge-Ti	18
Figura 5 – Diagrama de fases do sistema Ni-Ti-Ge nas isothermas (a) 973K e (b) 1073K	19
Figura 6 – Condição Geométrica da Lei de Bragg	22
Figura 7 – Padrão experimental de difração do Silício	23
Figura 8 – Curva DSC hipotética	28
Figura 9 – Difratoograma da amostra precursora	31
Figura 10 – Evolução estrutural do sistema Ni-Ti-Ge com o tempo de moagem	32
Figura 11 – Evolução estrutural até os 20 minutos de moagem	35
Figura 12 – Padrões de DRX refinados para as amostras moídas em (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min e (d) 20 min	39
Figura 13 – (a) Conteúdo e (b) Volume das fases entre 5 min e 20 min moagem	40
Figura 14 – Variação do FWHM da fase Pnma-NiTiGe pelo tempo moagem ..	41
Figura 15 – Comparação entre o refinamento isotrópico e anisotrópico	42
Figura 16 – (a) Tamanho médio de Cristalito e (b) microdeformação das fases Pnma-NiTiGe e Ti_5Ge_3 até 20min de moagem	43
Figura 17 – Evolução estrutural entre 2h20min e 34h20min de moagem	44
Figura 18 – Perfis refinados para as amostras em (a) 2h20min, (b) 4h20min, (c) 9h20min, (d) 14h20min, (e) 19h20min e (f) 24h20min	45
Figura 19 – Cristalinidade relativa no período entre 20 min e 24h20min	47
Figura 20 – Conteúdo de fases presentes entre 2h20min e 24h20min de moagem	48

Figura 21 – (a) Distância Interatômica média entre os primeiros vizinhos e (b) evolução da linha de base simulada com o tempo de moagem.....	49
Figura 22 – Evolução estrutural entre 39h20min e 84h20min de moagem	50
Figura 23 – Indexação das possíveis estruturas de alta pressão em 59h20min de moagem	51
Figura 24 – Perfis refinados para as amostras em (a) 39h20min, (b) 44h20min, (c) 49h20min, (d) 54h20min, (e) 59h20min, (f) 64h20min, (g) 69h20min, (h) 84h20min.....	53
Figura 25 – Conteúdo de fases presentes entre 39h20min e 84h20min de moagem	54
Figura 26 – Curva DSC para amostra moída por 20 min	55
Figura 27 – Comparação da amostra em 20min com e sem tratamento térmico	56
Figura 28 – Refinamento das amostras 20 min (a) moída e (b) tratada termicamente.....	57
Figura 29 – Conteúdo de fases presentes da amostra moída e tratada termicamente por 20 min.....	57
Figura 30 – Curva DSC para a amostra moída por 84h20min	58
Figura 31 – Comparação da amostra em 84h20 moída e pós-DSC com as regiões (a), (b), (c) e (d) em destaque.....	59
Figura 32 – Refinamento das amostras 84h20 min (a) moída e (b) pós-DSC..	60
Figura 33 – Conteúdo de fases presentes da amostra moída e tratada termicamente em 84h20min.....	60

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
1.1 SISTEMAS ENTRE NÍQUEL, TITÂNIO E GERMÂNIO	15
1.1.1 Ni-Ti	15
1.1.2 Ni-Ge	16
1.1.3 Ge-Ti	17
1.1.4 Ni-Ti-Ge	18
1.2 MECHANICAL ALLOYING	20
1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	22
1.4 MÉTODO DE RIETVELD	24
1.5 TAMANHO DE CRISTALITO E MICRODEFORMAÇÃO	27
1.6 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	28
2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	29
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
3.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	35
3.1.1 Período entre 0 h e 20 min de moagem	35
3.1.2 Período entre 2h20min e 34h20min de moagem	43
3.1.3 Período entre 39h20min e 84h20min de moagem	49
3.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	55
3.2.1 Análise térmica da amostra moída por 20 min	55
3.2.2 Análise térmica da amostra moída por 84h20min	58
4 CONCLUSÕES	61
5 PERSPECTIVAS FUTURAS	62
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

INTRODUÇÃO

A pesquisa e desenvolvimento de novos materiais é objeto constante tanto da comunidade acadêmica quanto industrial, visto a demanda crescente por materiais que sejam mais maleáveis e que possuam propriedades químicas, físicas ou mecânicas superiores aos fabricados convencionalmente. Diante desse cenário, uma das formas recorrentes de se obter tais resultados está relacionada ao advento dos nanomateriais, onde suas propriedades são intrinsecamente relacionadas ao controle da sua morfologia [1].

Materiais nanoestruturados são aqueles que possuem microestrutura na ordem de 100 nanômetros [2]. Estes materiais se diferenciam dos de granulometria grosseira dado o seu maior volume interfacial, o que confere a eles propriedades distintas mesmo em composições semelhantes [3]. Também, materiais nanométricos são considerados metaestáveis devido ao acúmulo de energia livre nas suas interfaces [4]. Dessa forma, é notório que as propriedades atraentes do uso de nanomateriais impactam diariamente a sociedade como um todo, visto que seu amplo campo de aplicação está presente em áreas desde a produção de produtos agrícolas [5], no tratamento de efluentes [6], no tratamento de doenças degenerativas [7], e em melhores dispositivos para consumo e conversão eficiente de energia [8].

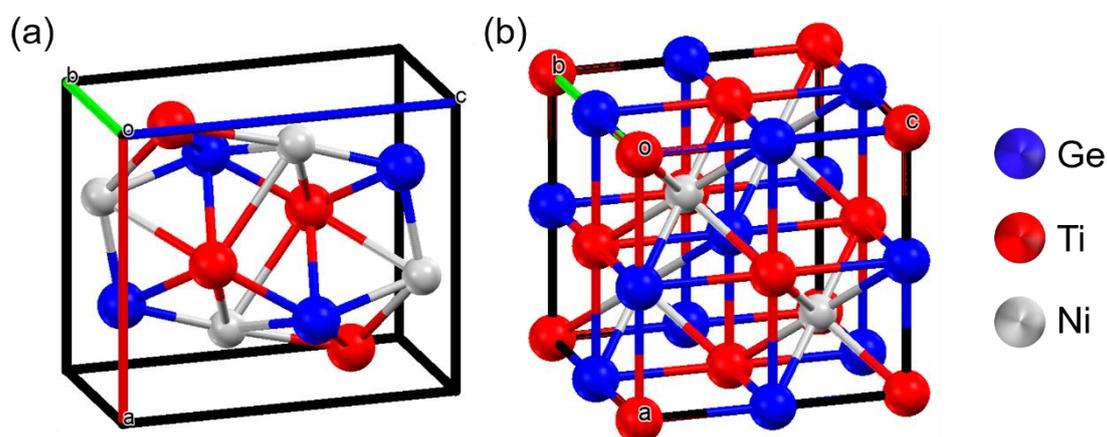
Dentre as técnicas de síntese de nanoestruturas, a *mechanical alloying* (MA) se destaca por obtê-los de forma simples, rápida e controlada, onde reações de estado sólido se iniciam pela energia cinética cedida ao sistema através da moagem mecânica de alta energia de pós elementares [9]. O interesse científico nessa técnica está no fato dela trabalhar em condições fora do equilíbrio termodinâmico, tornando-a capaz de produzir diversos tipos de nanoestruturas, tais como materiais nanocristalinos [10], soluções sólidas supersaturadas [11], ligas amorfas [12] e estruturas metaestáveis [13].

No geral, estruturas nanocristalinas são obtidas quando os calores de formação são negativos acompanhados de uma baixa energia de ativação, enquanto que soluções sólidas supersaturadas apresentam calores de formação positivos e materiais amorfos possuem calor de formação negativo e alta energia

de ativação. Diante disso, na literatura há diversos modelos termodinâmicos propostos para a previsão da formação dessas estruturas [14–16].

Nesse sentido, cálculos teóricos mostram que o sistema Ni-Ti-Ge possui como composto estável a estrutura tipo-*Half-Heusler* C1b-NiTiGe com a mesma energia de formação da fase *Pnma*-NiTiGe (-0.691 eV) [17,18]. Isso indica que a estrutura NiTiGe apresenta polimorfismo, conforme é indicado na Figura 1 pelas celas unitárias ortorrômbica e cúbica respectivamente. Estruturas tipo-*Half-Heusler* tem sido amplamente investigadas devido a suas propriedades termoelétricas [19]. Entretanto, até o presente momento, a fase C1b não fora observada experimentalmente.

Figura 1 – Vista em perspectiva da estrutura (a) *Pnma*-NiTiGe e (b) C1b-NiTiGe



Fonte: Do autor.

Tendo em vista que o sistema Ni-Ti-Ge nunca fora submetido a Mechanical Alloying, esta pesquisa tem por objetivo estudar a influência da moagem nesse sistema pela primeira vez. No caso, a amostra precursora será uma mistura de pós elementares de Níquel, Titânio e Germânio na composição nominal Ni₃₃Ti₃₃Ge₃₄. A caracterização da evolução microestrutural do sistema será avaliada por meio da difração de raios-X, método de Rietveld e calorimetria diferencial de varredura em função do tempo de moagem.

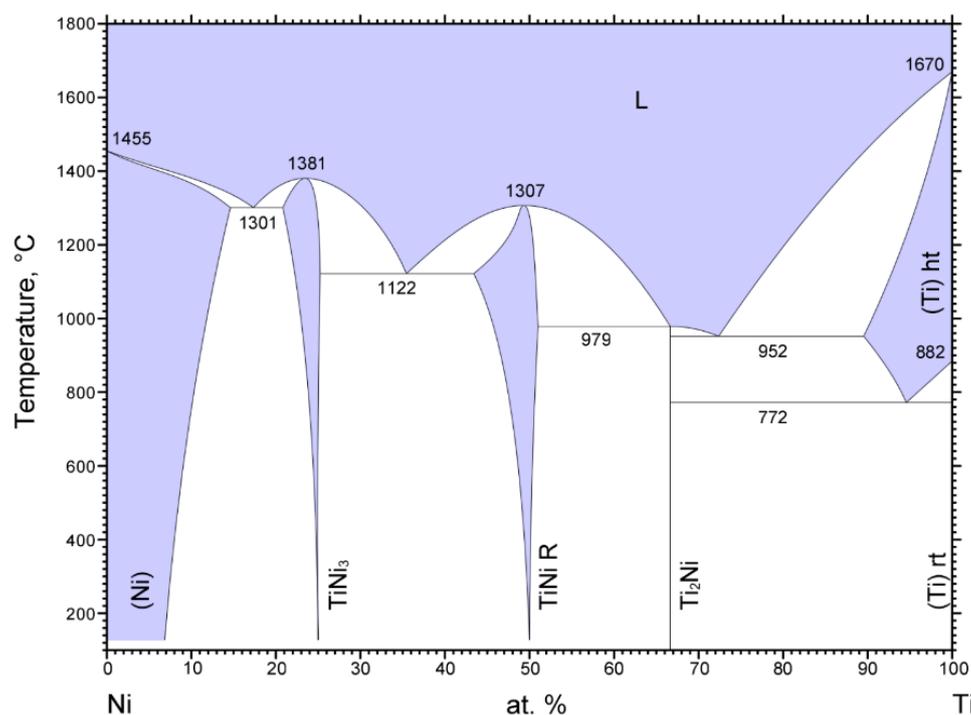
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 SISTEMAS ENTRE NÍQUEL, TITÂNIO E GERMÂNIO

1.1.1 Ni-Ti

A Figura 2 ilustra o diagrama de fases do sistema Ni-Ti, onde as fases intermetálicas NiTi, NiTi₂, Ni₃Ti existem em condições de equilíbrio. Nesse sistema, a liga NiTi tem sido exaustivamente estudada devido ao seu grande conjunto de propriedades, como efeito de memória de forma, superelásticidade, biocompatibilidade, resistência a corrosão etc., encontrando aplicações comerciais de alta tecnologia nos mais diversos ramos da engenharia e medicina [20–22]. Materiais com efeito de memória de forma respondem a aplicação do calor, retornando ao seu formato original após uma deformação sofrida [23].

Figura 2 – Diagrama de fases do sistema Ni-Ti



Fonte: [24]

Nesse sistema, o efeito de memória de forma é atribuído às ligas com composição aproximada entre 49 a 51 at.% de Ti. Nessa região, o polimorfismo da estrutura NiTi é o que confere essa propriedade ao material. De forma concisa, esse efeito se deve à transformação martensítica reversível da fase NiTi cúbica, estrutura tipo B2, para a fase NiTi monoclinica, estrutura tipo B19'.

altamente distorcida [25]. No caso, a transformação martensítica se caracteriza por ser uma reação adifusional a baixas temperaturas, expandindo a rede da fase cúbica.

Também, as ligas NiTi₂, tipo-A₂B, e Ni₃Ti tem encontrado aplicações como materiais para eletrodos, devido a propriedade de absorver grandes quantidades de hidrogênio em sítios intersticiais [26,27].

Na literatura, há diversos estudos que relatam a moagem mecânica desse sistema com diferentes efeitos na morfologia do produto final. Sendo assim, diferentes produtos finais têm sido relatados, como a produção da liga amorfa nanométrica Ni_{1-x}Ti_x em curto tempo de síntese [28,29], de soluções sólidas desordenadas [30], da liga metálica NiTi com ou sem posterior tratamento térmico da amostra moída [31]. Tal fato se relaciona com as diferentes condições a qual a moagem se sucedeu: tipos de moinho empregado, com ou sem a presença de agentes controladores de processo, diferentes relações entre a massa dos pós e das esferas, com ou sem atmosfera controlada entre outras variáveis.

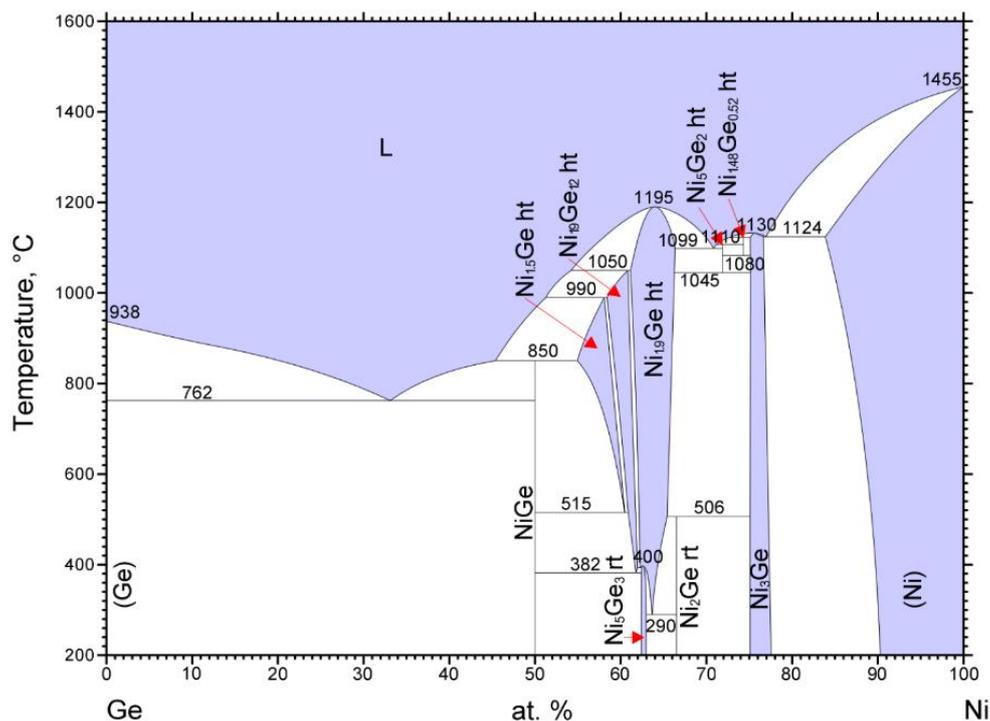
No geral, apesar da liga Ni₃Ti ser a mais termodinamicamente favorável, por apresentar a menor energia de formação, nota-se que a liga NiTi nucleia com algumas deficiências na cristalinidade e, a metaestabilidade das porções amorfas permite a nucleação das ligas NiTi₂ e Ni₃Ti em função do tratamento térmico aplicado.

1.1.2 Ni-Ge

A Figura 3 mostra o diagrama de fases do sistema Ni-Ge. Na figura, observa-se que para este sistema existem 9 fases intermetálicas em condições de equilíbrio [32]. Os materiais que consistem esse sistema têm sido amplamente investigados devido ao conjunto de propriedades elétricas e magnéticas que os tornam materiais promissores para aplicações na indústria de dispositivos semicondutores microeletrônicos, fotovoltaica e termoelétrica [33,34].

Entre as ligas desse sistema, as fases Ni_3Ge , Ni_5Ge_3 e, recentemente, Ni_5Ge_2 tem sido grande objeto de estudo devido a suas propriedades ferromagnéticas [35,36], enquanto que a estrutura NiGe tem sido responsável por diminuir o consumo energético em transistores devido a sua baixa resistividade elétrica [37,38].

Figura 3 – Diagrama de fases do Sistema Ni-Ge



Fonte: [32]

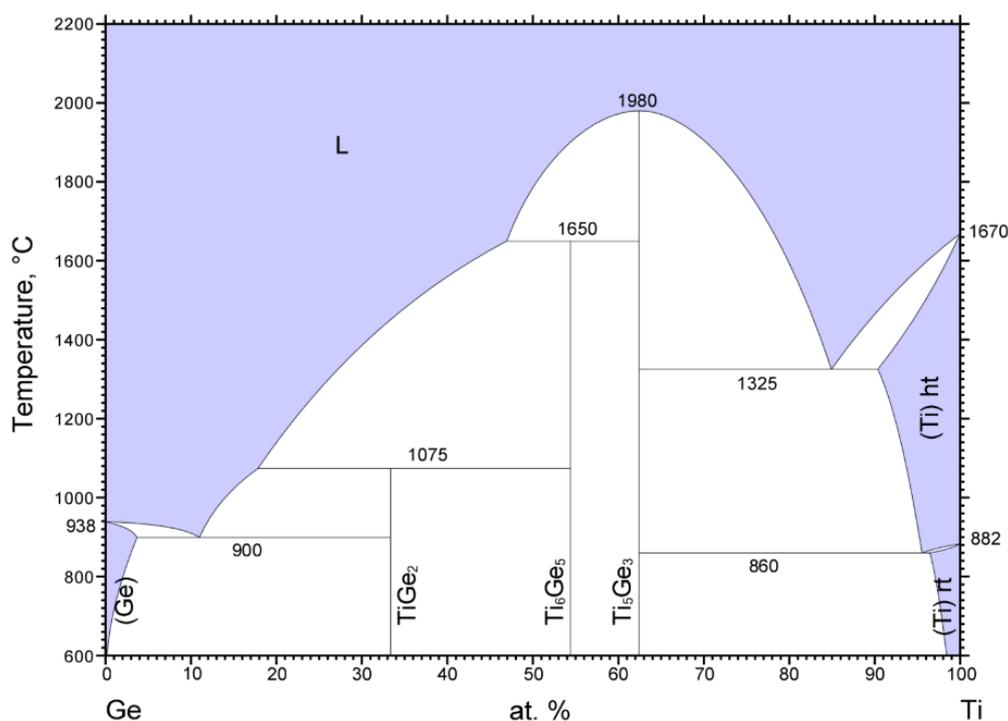
Na literatura, consta-se poucos relatos da aplicação da moagem mecânica de alta energia nesse sistema. Entretanto, um desses estudos objetivou em investigar a evolução de transformações de fases que culminaram na nucleação da fase Ni_5Ge_3 nanométrica, onde a mesma apresentou caráter ferromagnético durante todos os ciclos de moagem [39].

1.1.3 Ge-Ti

Na Figura 4 é apresentado o diagrama de fases do sistema Ge-Ti onde consta-se que os três compostos intermetálicos Ti_6Ge_5 , Ti_5Ge_3 e TiGe_2 são estáveis, contendo apenas uma fase rica em Germânio [40].

De fato, esse sistema não tem sido tão estudado quanto os binários Ni-Ti e Ni-Ge. Entretanto, muitas das pesquisas que envolvem esse sistema tem se concentrado para a compreensão e revisão do diagrama de fases, onde novos compostos intermetálicos estáveis têm sido sugeridos. Nesse caso, o composto Ge_4Ti_5 teve sua estabilidade comprovada tanto no quesito experimental quanto teórico, identificado inicialmente no ternário Al-Ge-Ti, enquanto que o composto GeTi_3 teve sua estabilidade comprovada recentemente de forma experimental no ternário Ge-Ti-Ni [41,42].

Figura 4 – Diagrama de fases do sistema Ge-Ti



Fonte: [40]

A importância tecnológica desse sistema se deve ao fato de que ligas a base de titânio contendo Germânio (ou Silício) são bons condutores elétricos e apresentam excelente caráter corrosivo, mecânico e resistência a altas temperaturas [43,44].

1.1.4 Ni-Ti-Ge

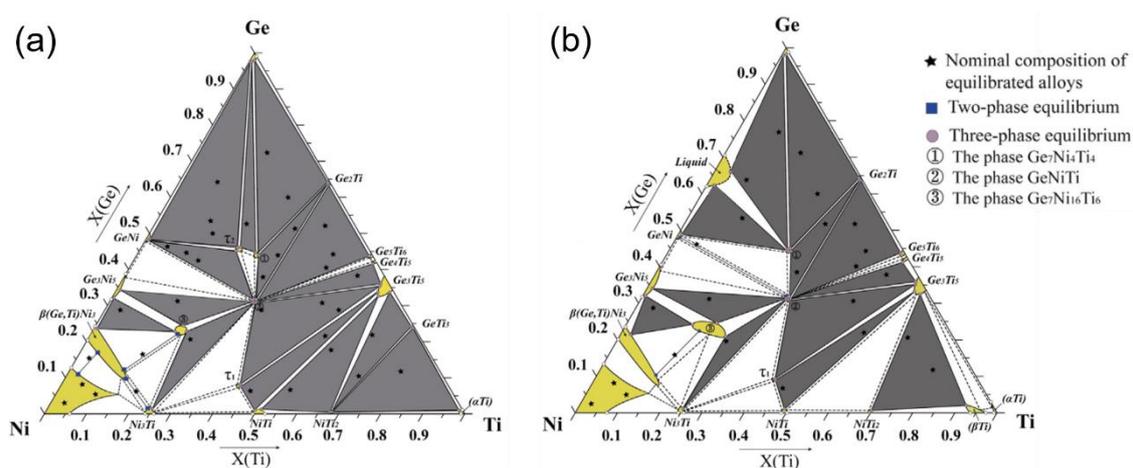
Diferentemente dos sistemas binários das seções anteriores, o estudo do sistema ternário não possui uma literatura tão vasta. Dessa forma, tendo em vista que esse sistema ainda não fora estudado por moagem mecânica, essa

dissertação tem objetivo de caracterizar a sua influência na evolução estrutural do sistema.

Inicialmente, o primeiro estudo sobre esse material visou compreender a estrutura magnética e cristalográfica do sistema $\text{NiMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ge}$ ($0 \leq x \leq 1$). A caracterização magnética mostrou que para NiTiGe ($x = 1$) o sistema possui a propriedade paramagnética, enquanto que a caracterização estrutural revelou que o material possui estrutura ortorrômbica com protótipo *tipo-NiTiSn* no grupo espacial $Pnma$ [45]

Posteriormente, um segundo estudo visava determinar a relação de fases desse sistema nas isotermas 973K e 1073K, conforme apresentado na figura Figura 5 . Nesse caso, a liga $Pnma\text{-NiTiGe}$ foi detectada nessas condições e em equilíbrio com outras fases dependendo da relação estequiométrica dos reagentes. Entretanto, a forma de produção dessa liga se deu de forma ineficiente ao se avaliar a quantidade de energia empregada. No referido estudo, foi necessário tratamento térmico nas temperaturas em estudo por 100 dias para que houvesse sua identificação [46]. Dessa forma, tendo em vista que a liga ternária possui energia de formação negativa, este é um indicativo que a moagem pode favorecer a formação desse material

Figura 5 – Diagrama de fases do sistema Ni-Ti-Ge nas isotermas (a) 973K e (b) 1073K



Fonte: Adaptado de [46]

1.2 MECHANICAL ALLOYING

A *Mechanical alloying (MA)* é um dos métodos mais eficientes e menos onerosos, a custo de laboratório, para produzir ligas em escala nanométrica por reações de estado sólido em condições fora do equilíbrio termodinâmico [47,48]. Este processo é largamente empregado devido à variedade de materiais resultantes que podem ser produzidos à temperatura ambiente: desde extensões nos limites de solubilidade em soluções sólidas supersaturadas, compostos intermetálicos, materiais amorfos a materiais nanométricos com larga densidade de defeitos [49].

Desde que surgiu, em meados da década de 1960, a técnica vem despertando o interesse científico e tecnológico para a produção de materiais avançados. Dessa forma, materiais promissores como a liga termoelétrica de baixa condutividade térmica CuCrSe_2 , supercondutores com alta densidade de corrente crítica como MgB_2 , semicondutores com curta banda de gap como FeSi_2 e grafeno multicamadas tem sido sintetizados [50–53].

A *MA* consiste em transferir grandes quantidades de energia através da colisão entre esferas rígidas e pós cristalinos elementares em um jarro de moagem acoplado a um moinho de alta energia. Durante o processo, severas deformações plásticas são induzidas, fazendo com que as partículas sejam fraturadas e soldadas a frio repetidamente, tornando suas superfícies quimicamente reativas, facilitando a interdifusão dos elementos. Com isso, além da redução do tamanho de partícula, há o aumento na densidade de defeitos estruturais (vacâncias, falhas de empilhamento, contornos de grão) aumentando a energia livre do sistema em função do tempo de síntese [54,55].

Devido a *MA* alterar o estado energético dos materiais, sua estabilidade é uma função da quantidade de energia transferida. Nesse sentido, fases estáveis são termodinamicamente favoráveis a nuclear caso a mesma possua energia livre menores que a dos materiais precursores. Entretanto, fases metaestáveis são formadas devido a energia armazenada ser proveniente do acúmulo de defeitos. Este fato explica, por exemplo, a preferência de amorfização de alguns materiais. No caso, tem-se que a energia livre das possíveis fases cristalinas excedem a energia livre da fase amorfa [56,57].

Entretanto, submeter o sistema a períodos longos de moagem pode acarretar em transformações não usuais, como o efeito da cristalização mecânica. Esse fenômeno compreende a transformação de fases metaestáveis em uma ou mais fases em equilíbrio. Os mecanismos que envolvem essa transformação ainda são controversos, visto que diversos autores tem relatado que fatores distintos possuem influência nesse fenômeno, como a presença de impurezas, atmosfera de moagem, aumento da temperatura local e acúmulo de energia no sistema [58–60]. Também, a recristalização pode ser explicada segundo considerações termodinâmicas que envolvem a moagem. No caso, visto que a energia mecânica cedida introduz uma série de defeitos cristalinos, o sistema busca alcançar configurações mais estáveis, reduzindo a sua energia livre [61].

Como em qualquer outro processo de síntese, o produto final da *MA* é afetado por diversos fatores que devem ser previamente controlados, de forma a proporcionar a formação de fases e microestruturas que se deseja. Dentre esses fatores, os mais críticos são: a escolha do tipo de moinho, tempo de moagem, razão entre a massa das esferas e dos pós (*BPR – Ball-to-powder weight ratio*) e controle da atmosfera de moagem.

No geral, os tipos de moinho e a escolha da *BPR* se associam a frequência e energia cinética por choque, o que afetam a taxa de difusão dos elementos. Já o controle do ambiente de moagem e o tempo de síntese se relacionarem aos efeitos de contaminação da amostra: seja pela formação de óxidos ou pela contaminação por elementos presentes na composição do meio de moagem e das esferas de moagem (usualmente Ferro ou Cromo). No primeiro caso, a formação de óxidos pode ser evitada selando o meio de moagem à vácuo ou por de gases inertes. No segundo caso, a contaminação é evitada tendo o meio de moagem e as esferas do mesmo material, além de se executar a moagem em intervalos curtos [62].

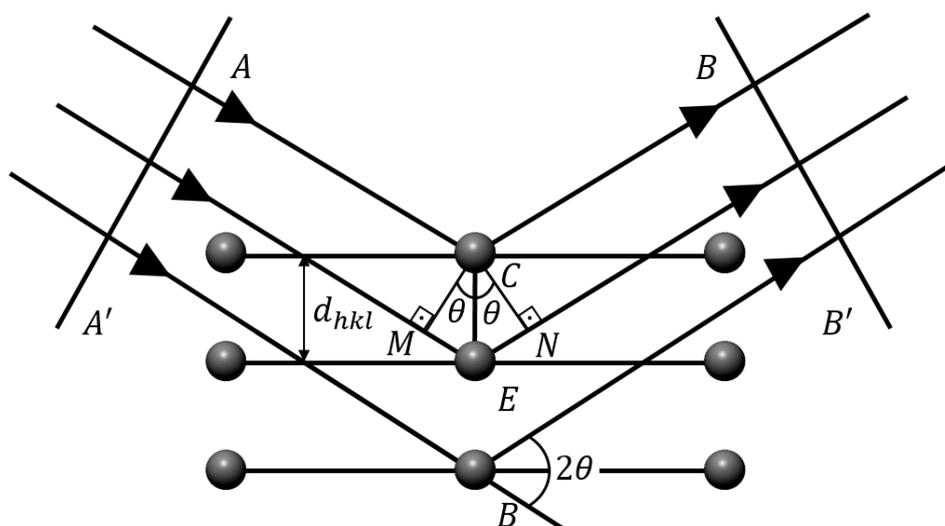
1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Desde 1912, quando Max Von Laue descobriu que cristais difratam raios-X, sua aplicação imediata ocorreu na determinação de estruturas cristalinas. Desde então, a difração de raios-X tem sido reconhecida como uma das mais poderosas técnicas de caracterização, sendo capaz de revelar a estrutura atômica ordenada, assim como propriedades físicas, químicas e mecânicas de diversos tipos de materiais, desde compostos mais simples, até estruturas mais complexas como o DNA e unidades funcionais de organismos vivos [63,64].

Raios-X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda curto, na ordem de 0.5–2.5 Angstroms, o que permite investigar a estrutura fina da matéria. Dessa forma, devido ao comprimento de onda da radiação incidente possuir ordem de grandeza similar a distância entre os átomos dos cristais, seu espalhamento ocorre de forma característica, originando um arranjo geométrico bem definido de feixes difratados conhecido como padrão de difração [63].

A condição para que o feixe incidente de raios-X seja difratado por um conjunto de planos cristalinos, é que a diferença de caminhos percorridos pelas frentes de onda seja um número inteiro do comprimento de onda da radiação incidente, conforme ilustra a Figura 6.

Figura 6 – Condição Geométrica da Lei de Bragg



Fonte: Do Autor, adaptada de [63]

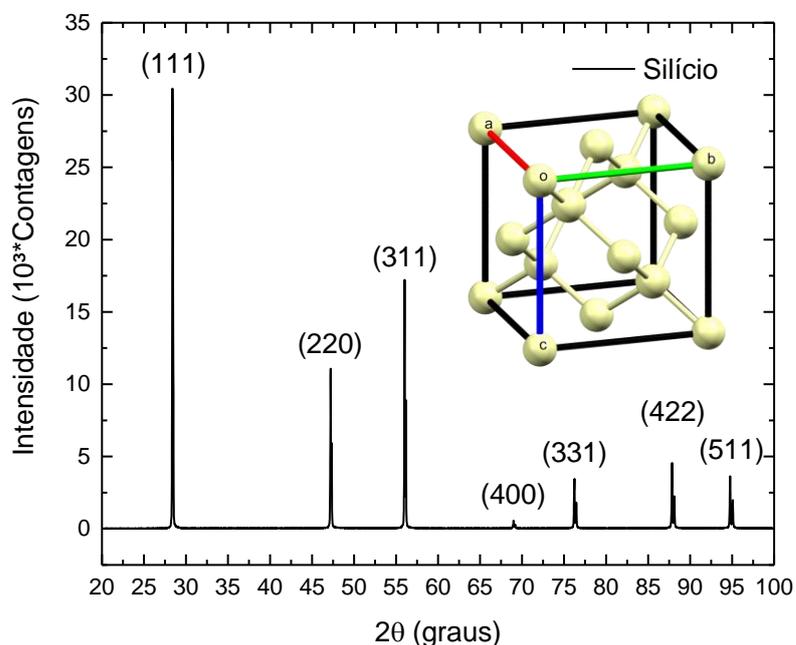
Na figura, ilustra-se a configuração geométrica para a difração de raios-X, onde a frente de onda é difratada por planos vizinhos pelos átomos *C* e *E* [65]. Essa condição é conhecida como lei de Bragg, e é expressa pela equação

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

Onde n é a ordem de reflexão, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância interplanar definida pelos índices de Miller e θ são os ângulos de difração permitidos pela lei de Bragg.

Dentre as técnicas de difração, uma das mais utilizadas é o método da difração de pós policristalinos, na qual consiste em um número elevado de cristalitos distribuídos de forma não preferencial para que haja a difração em todas as possíveis orientações do cristal. Com isso, posições e intensidades dos feixes difratados são detectadas e mensuradas, dando origem ao padrão de difração característico do material, conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Padrão experimental de difração do Silício



Fonte: Do Autor

As aplicações da difração de pós nos fornecem informações sobre o tipo e quantidade de fases presentes, os parâmetros de rede das celas unitárias, tamanho de cristalito, micro deformação, textura, além de estudos cinéticos dos diagramas de fase e de reações.

1.4 MÉTODO DE RIETVELD

O método de Rietveld (MR) é um dos mais populares métodos de refinamento de estruturas cristalinas obtidas por DRX ou por difração de nêutrons. Para fazer uso do MR, faz-se necessário o conhecimento prévio das informações cristalográficas das fases presentes e, que os dados experimentais de DRX sejam de qualidade, isto é, os picos de Bragg devem possuir um mínimo de cinco pontos ao longo do máximo de cada pico e passos (incremento de 2θ) constantes [66,67].

A partir deste método, que teve seu início em meados dos anos 60, parâmetros como coordenadas atômicas, parâmetros térmicos e de cela são ajustados por meio de mínimos-quadrados, buscando a minimização da diferença (residual) entre o perfil experimental de difração (observado) e o calculado pelo método [68]. A função a ser minimizada, é descrita por:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}})^2 \quad (2)$$

Onde $y_{i_{obs}}$ e $y_{i_{calc}}$ são as intensidades observadas e calculadas no i -ésimo ponto e w_i é a função peso associada a cada ponto.

A modelagem das intensidades calculadas pelo modelo é afetada por parâmetros físicos da difração, de forma a alterar significativamente o máximo de um pico, assim como sua largura, área integrada e sua posição ao longo de cada ponto do padrão de difração [69]. Sendo assim, a intensidade calculada leva em consideração fatores como radiação de fundo (background), espalhamento difuso, absorção, extinção, orientação preferencial, multiplicidade de sítios, fator polarização-Lorentz, forma da função perfil, rugosidade superficial, deslocamento, transparência da amostra entre outros [70].

Para descrever o formato dos picos de difração, fatores instrumentais como alargamento e divergência axial e, características físicas da amostra como tamanho de cristalito, microdeformação e falhas de empilhamento devem ser modeladas. Desta forma, o perfil de um pico não pode ser descrito por apenas uma função, considerando que seu aspecto é definido por vários efeitos e, cada um possuindo uma atribuição distinta.

As funções perfil de padrões de difração são bem ajustadas pelas funções pseudo-voigt, onde que o formato dos picos são uma combinação linear entre uma componente Gaussiana e uma Lorentziana, conforme a equação (3):

$$pV = \eta\Gamma_L + (1 - \eta)\Gamma_G \quad (3)$$

onde Γ_L e Γ_G são as larguras a meia altura do pico (*FWHM – Full Width at Half maximum*) das componentes Lorentziana e Gaussiana e, η é o coeficiente de mistura ou grau de Lorentziana.

Devido aos alargamentos de perfil oriundos da moagem mecânica, a função pseudo-Voigt segundo o modelo fenomenológico de Stephens é um bom candidato para obter os melhores ajustes [71]. Neste modelo, considera-se que as contribuições anisotrópicas de alargamento de perfil são devidas a distribuição de microdeformações nos cristalitos. Neste caso, as contribuições Gaussianas e Lorentzianas são definidas segundo as equações (4) e (5):

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

$$\Gamma_L = \eta d_{hkl}^2 \Gamma_S(hkl) \tan \theta + \frac{X + X_e \cos \varphi}{\cos \theta} \quad (5)$$

onde os termos V e W são constantes dependentes do difratômetro, X e P correspondem aos tamanhos de cristalitos isotrópicos, X_e se refere ao tamanho de cristalito anisotrópico, U e $\Gamma_S(hkl)$ representam as componentes isotrópicas e anisotrópicas da microdeformação respectivamente [72]. Todos os fatores citados nas equações (4) e (5) são ajustáveis e contribuem para a qualidade final refinamento.

Como dito anteriormente, apesar da diferença entre as intensidades calculada e observada ser o melhor meio de avaliação da qualidade de um refinamento, este critério também pode ser satisfeito por indicadores quantitativos que permitem a comparação estatística entre o modelo calculado e observado para cada ciclo de refinamento. Estatisticamente, um dos fatores de maior importância matemática é obtido através equação (6), na qual o numerador

é a raiz quadrada da quantidade residual a ser minimizada pelos mínimos-quadrados [73] :

$$R_{wp} = \left\{ \sum_{i=1}^n w_i [y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}}]^2 / \sum_{i=1}^n w_i [y_{i_{obs}}]^2 \right\}^{1/2} \quad (6)$$

Considerando que haja um modelo de perfil ideal, em que os valores das intensidades observadas pudessem ser previstos integralmente, teríamos o melhor ajuste o possível. Este conceito de limite inferior teoricamente possível para R_{wp} é descrito pelo fator “esperado” segundo a equação (7):

$$R_{exp} = \left\{ (N - P) / \sum_{i=1}^n w_i [y_{i_{obs}}]^2 \right\}^{1/2} \quad (7)$$

onde N é a quantidade de passos e P é a quantidade de parâmetros utilizados no refinamento. Até certo ponto, a qualidade absoluta dos resultados é determinada pela razão as equações (6) e (7), dando origem ao “*Godness-of-fit*”, representado pela equação:

$$\chi^2 = R_{wp} / R_{exp} \quad (8)$$

Idealmente, o valor de χ^2 deve ser igual a unidade, assumindo que o menor valor possível de R_{wp} é R_{exp} . Valores de χ^2 menores ou iguais a 3, são considerados satisfatórios. Caso χ^2 seja menor que a unidade, isto não significa que o refinamento seja de extrema qualidade, mas que o erro relacionado a incerteza estatística da contagem está superestimado por erros na conversão de dados ou em dimensionamento. Caso χ^2 seja maior que a unidade, este problema se relaciona a incertezas subestimadas e a erros sistemáticos da função perfil escolhida [74,75].

1.5 TAMANHO DE CRISTALITO E MICRODEFORMAÇÃO

A partir do refinamento estrutural pelo método de Rietveld, a análise das larguras de linha do perfil de difração simulado é fundamental para a caracterização de parâmetros microestruturais das amostras, como o tamanho de cristalito (D) e as microdeformações (ε) da rede cristalina.

Os parâmetros microestruturais derivados da análise da largura de linha de difração possuem resultados semelhantes aos valores obtidos por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Entretanto, este método apresenta a vantagem de não necessitar de diversas amostras, visto que a MET representa apenas uma região local, além da complexidade da preparação de amostras de DRX ser mínima [76].

Dentre os métodos de análise de largura de linha, o método *single-line* interpreta o alargamento do pico de difração como uma convolução das componentes Gaussianas e Lorentzianas, onde a componente Gaussiana (β_G) contribui para a microdeformação na rede e, a componente Lorentziana (β_L) para o tamanho de cristalito segundo as equações (9) e (10) [77,78]:

$$D = \frac{0.91\lambda}{\beta_L \cos\theta} \quad (9)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta_G}{4 \tan\theta} \quad (10)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e θ é o semiângulo de difração.

Uma vez obtidos os parâmetros Γ e η pelo método de Rietveld, as larguras integrais β_G e β_L podem ser determinadas pelas equações (11) e (12) [72]:

$$\beta_G = \frac{\Gamma}{2} \left[\frac{\pi(1 - 0.74417\eta - 0.24781\eta^2 - 0.00810\eta^3)}{\ln 2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

$$\beta_L = \frac{\pi\Gamma}{2} (0.72928\eta + 0.19289\eta^2 + 0.07783\eta^3) \quad (12)$$

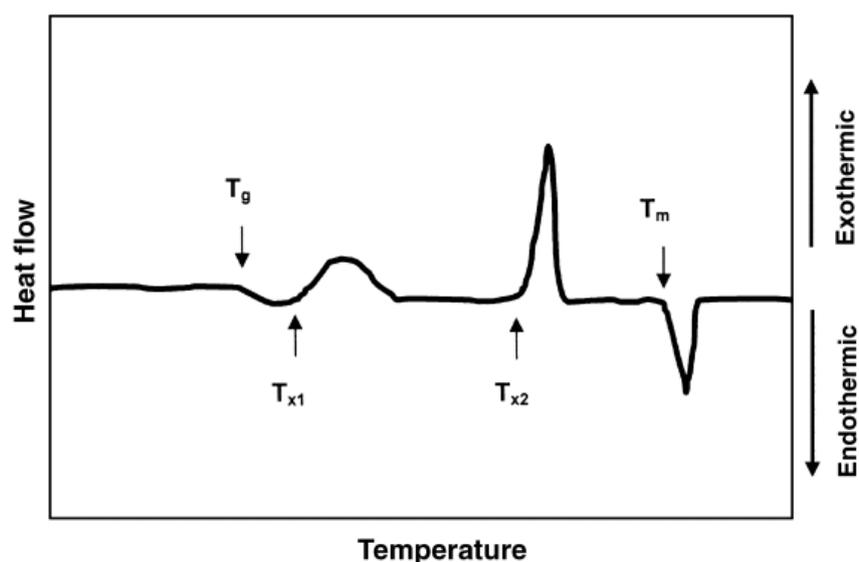
1.6 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

A Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimetry – DSC*) é uma técnica de caracterização amplamente difundida por fornecer respostas rápidas e simples sobre o comportamento térmico sobre materiais. Por definição, a técnica mede as diferenças de fluxo de calor entre uma amostra referência e o material em que se deseja analisar, em função de incremento controlado de temperatura [79].

Pela técnica, as mudanças energéticas sofridas pela amostra permitem determinar as temperaturas em que as transições de estado ocorrem, assim como caracterizar o tipo de transição experimentada pelo material em estudo. Dessa forma, é possível extrair informações como temperatura e tempo de cristalização, pureza, ponto de fusão, calor específico, transições vítreas, estabilidade térmica, cinética de reação, relaxação térmica entre outros [80].

No caso, como as transformações de fase envolvem absorção ou liberação de energia, a curva DSC pode apresentar regiões equivalentes a reações exotérmicas e endotérmicas, conforme ilustra a Figura 8. No geral, transformações exotérmicas se associam a cristalização ou formação de óxidos, enquanto reações endotérmicas se relacionam a fusão ou adsorção [81].

Figura 8 – Curva DSC hipotética



Fonte: [81]

2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Inicialmente, pós elementares de Níquel (Alfa Aesar 99,9%), Germânio (Alfa Aesar 99,9%) e Titânio (Aldrich 99,7%) foram misturados na estequiometria molar 1:1:1 com composição nominal média de $\text{Ni}_{33}\text{Ti}_{33}\text{Ge}_{34}$. No sentido de prevenir oxidações indesejadas, durante todas as etapas da moagem as amostras foram seladas sob atmosfera controlada de Argônio Ultra Puro em uma *Glove Bag*.

A MA foi realizada através de um moinho vibratório de alta energia SPEX 8000M®, 1425 rpm@50Hz, com seis esferas de aço inoxidável de 10 mm perfazendo um total de 84h20min de síntese. A razão entre a massa das esferas e dos pós (*BPR – Ball-to-powder weight ratio*) foi mantida constante durante todo o processo em 5:1.

Para investigar a evolução estrutural durante a MA, as amostras, em seus diferentes intervalos de moagem, foram analisadas pelo difratômetro PANanalytical Empyrean com a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1541 \text{ nm}$) e filtro de Níquel. Além disso, os ensaios de difração foram realizados à vácuo (10^{-1} mbar), visando atenuar o efeito do espalhamento do ar a baixos ângulos (2θ menor que vinte e cinco graus) na linha de base. Também, todos os ensaios se iniciaram com 2θ igual a 20° devido a contribuições não estruturais provenientes do filme de Kapton isolante de vácuo. As medidas de difração foram realizadas no Laboratório de Materiais da UFAM (LABMAT-UFAM)

A identificação de fases foi realizada segundo o banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) [82], seguido pelo método de Rietveld, através do software livre GSAS (*General Structure Analysis System*), para determinação de parâmetros cristalográficos, assim como a fração de fases presentes em cada ciclo de moagem [83,84].

As transformações de fases também foram investigadas sobre os aspectos térmicos. Os comportamentos térmicos dos pós moídos foram analisados pelo DSC NETZSCH 3500 Sirius com taxas de aquecimento de 10K/min entre 50°C a 550°C . As medidas de DSC foram realizadas no Laboratório de Termociências da UFAM.

Os cálculos de energia de formação do sistema ternário foram realizados computacionalmente através da base de dados da *OQMD* (*The Open Quantum Materials Database*) pela rotina *VASP* (Viena Ab-initio Simulation Package). O aparente erro médio absoluto entre as estruturas calculadas pela *OQMD* e medidas experimentais é de aproximadamente 0.096eV/átomo [85].

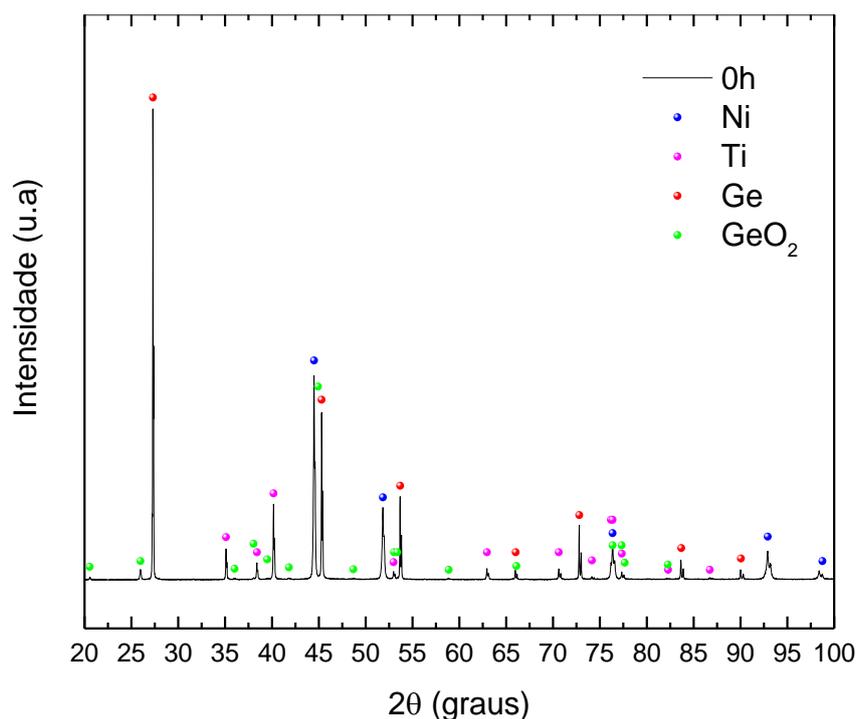
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, pós elementares de Níquel, Titânio e Germânio foram misturados na estequiometria molar 1:1:1 e, em seguida, foram analisados por difração de raios-X conforme ilustrado na Figura 9. No total, quatro fases foram identificadas, incluindo uma pequena fração de Óxido de Germânio. Na Tabela 1, encontram-se listadas as fases indexadas na amostra precursora (0 horas de moagem), assim como suas respectivas informações cristalográficas segundo a base de dados do *ICSD*.

Tabela 1 – Informações cristalográficas dos materiais precursores

Fase	Código ICSD	Grupo Espacial	Estrutura	Referência
Ni	64989	Fm3m(225)	Cúbica	[86]
Ti	52522	P63mm(194)	Hexagonal	[87]
Ge	44841	Fd3m(227)	Cúbica	[88]
GeO ₂	79638	P3121(152)	Hexagonal	[89]

Figura 9 – Difratograma da amostra precursora

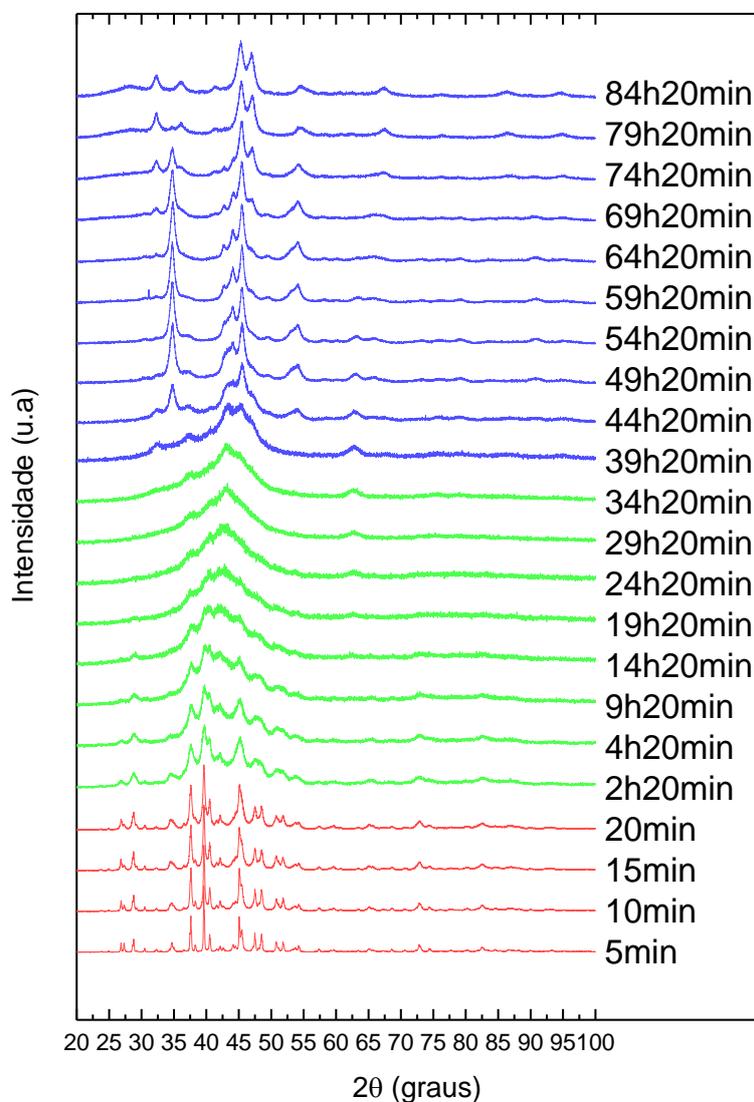


A Figura 10 mostra os difratogramas da amostra moída para sucessivos tempos de moagem. Nesta figura, são evidentes as diversas modificações estruturais que a amostra sofre com o processo. Surpreendentemente, em apenas 5 minutos de moagem é observado que praticamente todos os picos de Bragg da mistura precursora desaparecem, dando lugar a novas estruturas

crystalinas. Qualitativamente, se observa que estas novas fases são estáveis até pelo menos 20 minutos de ativação mecânica, apresentando um ligeiro alargamento em seus picos.

Nos primeiros 20 minutos de moagem, verifica-se que embora as difrações dos pós elementares de Ni e Ti não sejam identificáveis, frações não reagidas de Ge puro ainda estão presentes através das reflexões (111) e (220) situadas respectivamente em $2\theta \approx 27.308^\circ$ e 45.231° , que após 2h20min se extinguem por completo.

Figura 10 – Evolução estrutural do sistema Ni-Ti-Ge com o tempo de moagem



Posteriormente, entre 2h20min e 14h20min, observa-se que essas fases cristalinas sofrem acentuado alargamento de picos, indicando nanometrização e

início de um processo de amorfização. Ainda em 14h20min, o padrão de DRX indica uma estrutura semicristalina, onde parte do material possui ordem estrutural de longo alcance e a outra componente não. Este desordenamento estrutural progride até pelo menos 34h20min de moagem. Com 39h20min de síntese, nota-se que picos estreitos emergem da componente desordenada, indicando que uma ou mais fases cristalinas nucleiam, aumentando significativamente o grau de cristalinidade. Na literatura, são poucos os relatos de materiais que possuem a habilidade de transitar de uma estrutura desordenada para uma ordenada por meio da moagem de alta energia, sendo este mecanismo reconhecido por cristalização mecânica [90].

Dando continuidade ao processo, em 59h20min observa-se a reflexão de um novo pico cristalino, uma nova fase, em $2\theta \approx 31.080^\circ$. Nesta posição, apenas duas fases possuem picos correspondentes, no caso, tanto a NiGe_2 quanto a $\text{TiO}_2\text{-II}$. Diante disso, é importante ressaltar que ambas as fases possuem caráter metaestável, visto que em ambos os diagrama de fases correspondentes não há tanto a existência de algum intermetálico rico em Germânio, quanto a presença da fase $\text{TiO}_2\text{-II}$ [91]. A nucleação da fase NiGe_2 é reportada em condições extremas de pressão (5.5 GPa) e temperatura (600-800 °C) [92], enquanto que a nucleação da fase $\text{TiO}_2\text{-II}$ tem sido reporta em intervalos de pressão que variam entre 5 – 12 GPa [93]. De fato, nota-se que esses ambientes são completamente distintos da qual *MA* ocorre, que são temperatura ambiente e pressão atmosférica. No entanto, fases de altas pressão também são possíveis de sintetizar por *MA*. Para tanto, estima-se que as pressões decorrentes do impactos dos pós com as esferas de moagem estão na ordem de 1 – 10GPa [94,95]. Entretanto, devido ao caráter metaestável dessas fases, nota-se que as mesmas se extinguem com a continuação do processo.

Outra observação interessante é a nucleação da fase cúbica B2-NiTi, em 14h20min, que evolui para a fase martensítica B19', em 69h20min de moagem, por acumulação de defeitos na rede cristalina. Por fim, em 84h20min de moagem o processo foi interrompido devido a nucleação da fase tetragonal TiO_2 .

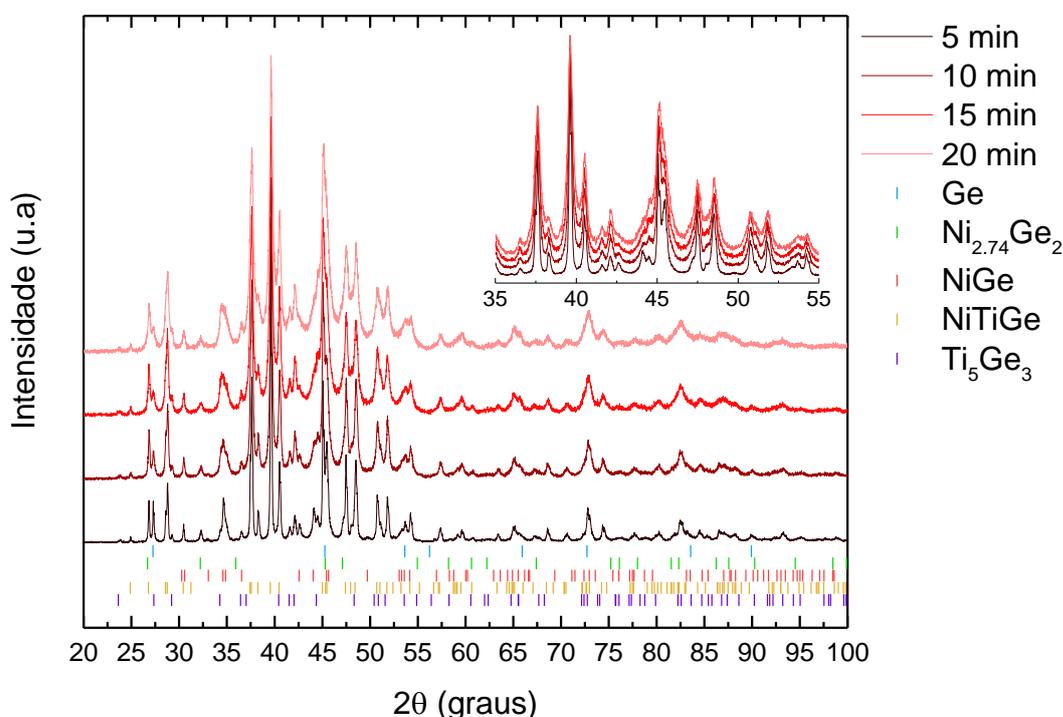
Dessa forma, considerando a complexidade da evolução estrutural provocada por meio da moagem, os resultados serão fragmentados e discutidos

3.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

3.1.1 Período entre 0 h e 20 min de moagem

A mistura precursora, apresentada na Figura 9, foi submetida as condições de moagem conforme explanado na seção 2. Dessa forma, após um intervalo de 5 minutos de ativação mecânica, a amostra foi retirada do moinho para análise por DRX. Na Figura 11, observa-se que esse curto período de moagem foi suficiente para dar início a uma série de transformações nos difratogramas, como alargamentos de linha, redução das intensidades das difrações e, principalmente, a extinção e surgimento de picos.

Figura 11 – Evolução estrutural até os 20 minutos de moagem



Comparando os resultados, nota-se que essas transformações nos difratogramas se associam ao desaparecimento da fase GeO₂, extinção das fases precursoras de Ni e Ti, inclusão de defeitos, acúmulo de tensões nas redes cristalinas, refinamento estrutural, nucleação de compostos intermetálicos dos sistemas Ni-Ge e Ge-Ti, e do surgimento da liga ternária *Pnma*-NiTiGe, por reações de estado sólido. Quanto ao desaparecimento da fase GeO₂, por DRX não é possível afirmar se houve oxirredução ou se os cristais se tornaram nanométricos de forma rápida e se dispersaram na matriz metálica. Nesta etapa,

não foram identificadas fases binárias do sistema Ni-Ti. Na Tabela 3, são descritas todas as fases identificadas nesse período de moagem em conjunto com seus parâmetros cristalográficos.

Tabela 3 – Fases presentes até 20 minutos de moagem

Fase	Código ICSD	Grupo Espacial	Estrutura	Parâmetros de rede			Referência
				a(Å)	b(Å)	c(Å)	
NiTiGe	53862	Pnma(62)	Ortorrômbica	6.244	3.747	7.147	[45]
Ti ₅ Ge ₃	638048	P63/mcm(193)	Hexagonal	7.537	7.537	5.223	[96]
NiGe	76623	Pbnm(62)	Ortorrômbica	5.811	5.381	3.428	[97]
Ge	43422	Fd-3m(227)	Cúbica	5.656	5.656	5.656	[88]
Ni _{2.74} Ge ₂	87909	P63/mmm(194)	Hexagonal	3.847	3.847	5.027	[98]

Na referência [46], os autores submeteram o sistema Ge-Ni-Ti a diferentes estequiometrias nas isotermas 973 K e 1073 K durante um período de 100 dias. Na estequiometria mais próxima deste trabalho, Ge₃₈Ni₂₉Ti₃₃, os autores reportam que o material atinge o equilíbrio com as fases NiTiGe, TiGe₂ e Ni₄Ti₄Ge₇ nas duas isotermas. Certamente, esta configuração representa um mínimo em energia. Entretanto, o mesmo não ocorre quanto a amostra é submetida a moagem de alta energia. Na verdade, a estrutura NiTiGe é a única fase que ocorre coincidentemente nos dois sistemas ternários. Também, no mesmo trabalho foi observado que cristais de Ti₅Ge₃ crescem apenas quando a concentração é rica em Titânio, tais como ocorreram nas estequiometrias Ge₂₀Ni₂₁Ti₅₉, Ge₃₈Ni₇Ti₅₅ e Ge₇Ni₃₈Ti₅₅. De fato, comparando as fases cristalinas presentes na referência citada com as estruturas obtidas por moagem de alta energia, é observado que em nenhuma das estequiometrias empregadas as fases cristalinas formadas coincidem.

Segundo a base de dados da OQMD, baseada em cálculos DFT de estruturas relaxadas (ou seja, de equilíbrio), a mistura dos elementos precursores Ni, Ti, e Ge prevê a existência de onze compostos estáveis no estado fundamental a $T=0$ K, conforme descrito na Tabela 4. Dessa forma, sabe-se que conforme mais negativas forem as energias de formação de um composto, haverá maior espontaneidade para que sua nucleação ocorra.

Tabela 4 – Energia de formação dos compostos Ni-Ti-Ge no estado fundamental

Composto	Grupo Espacial	Energia de formação [eV/átomo]
Ti ₅ Ge ₃	Cmcm	-0.73
Ti ₆ Ge ₅	Ibam	-0.696
NiTiGe	Pnma	-0.694
TiNi ₃	P63/mmc	-0.495
TiGe ₂	Fddd	-0.438
TiNi	P21/m	-0.418
Ni ₅ Ge ₃	C2	-0.325
Ni ₂ Ge	Pnma	-0.319
NiGe	Pnma	-0.314
Ti ₂ Ni	Fd-3m	-0.313
Ni ₃ Ge	Pm-3m	-0.3

O fato de que diferentes compostos coexistem em equilíbrio dinâmico, pode ser explicado segundo a natureza mecânica desses materiais. Tendo em vista que Ni ($E = 200$ GPa) e Ti ($E = 116$ GPa) são materiais dúcteis, a moagem promove uma dispersão não homogênea de fragmentos de Ge ($E = 103$ GPa) e, esses fragmentos se envolvem entre as superfícies lamelares soldadas a frio de Ni-Ti. A nucleação de diversas fases em apenas 5 minutos de moagem indica que a nucleação pode ter acontecido antes de uma completa homogeneização das partículas dos pós. Em outras palavras, uma vez que a energia necessária para promover nucleação é baixa, as fases se formaram conforme a distribuição local de Ni, Ge e Ti. De fato, essa hipótese poderia ser verificada caso seja produzida uma melhor homogeneização dos pós elementares, visando garantir uma estequiometria isotrópica local da mistura antes do início das colisões mecânicas.

Com a ação da moagem, o aumento na densidade de defeitos, provocado pela ação cinética das esferas, permite que a difusão desses elementos seja facilitada. Dessa forma, materiais com baixa energia de formação e com composição local referente a estequiometria de um intermetálico são favoráveis a nuclear.

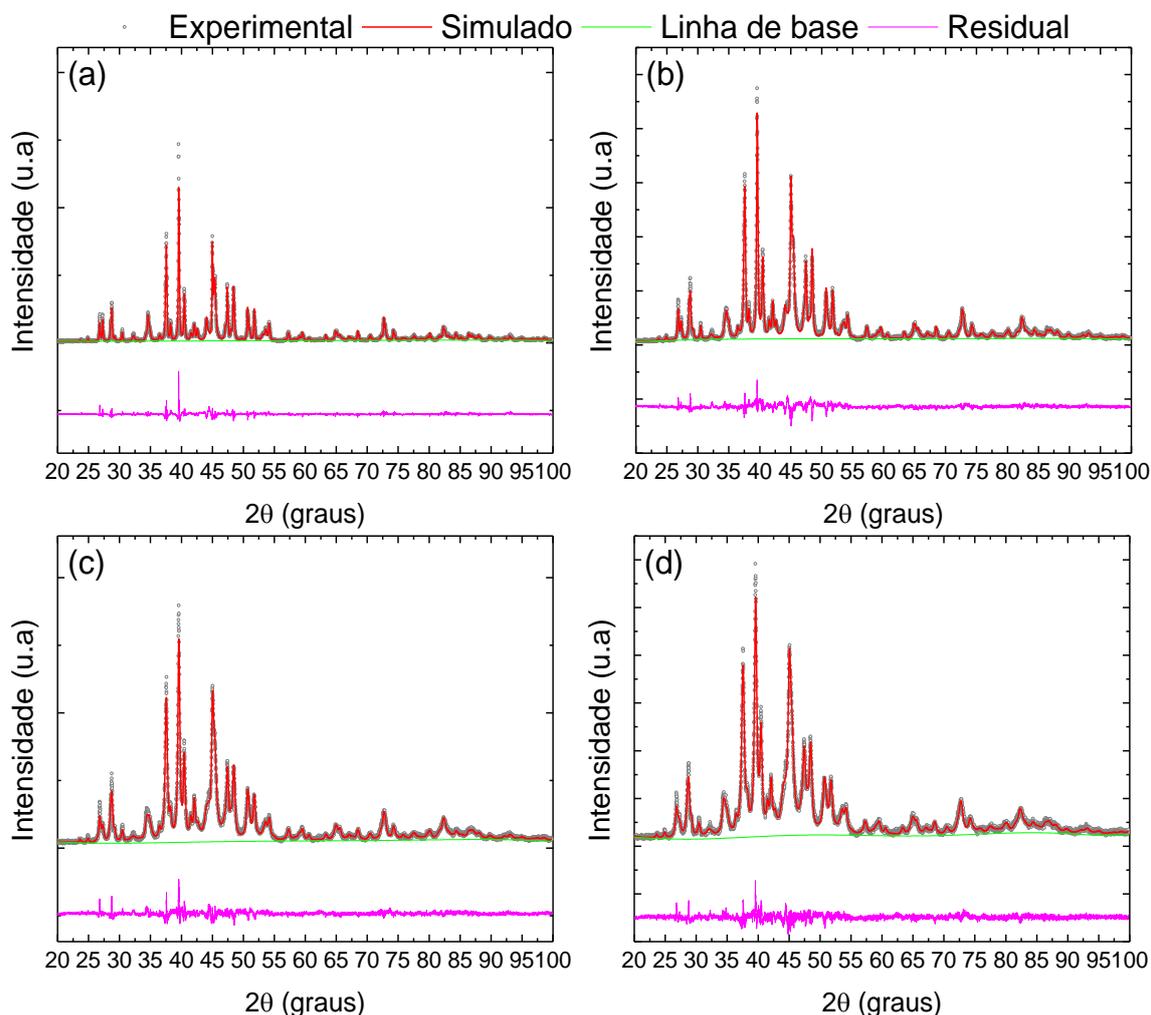
Ainda na Figura 11, também é observado o início da formação da fase amorfa, através da região abaulada na linha de base em 2θ entre 35° a 55° . A amorfização se torna um fator dominante a partir dos 20 minutos, onde se percebe uma crescente evolução das linhas de base. Entretanto, nada se sabe sobre a composição química dessa fase. Em relação a amorfização, é comum que se atribua esse fenômeno ao fato da moagem mecânica perturbar o ordenamento atômico (causar desordem), fazendo que haja uma transição para um novo estado com ordem à curto alcance (falta de periodicidade) devido à inclusão de diversos tipos de defeitos estruturais (deslocações, vacâncias, falhas de empilhamento etc) resultante do aumento da energia interna das estruturas cristalinas e, também, da alta taxa de difusão das estruturas que competem entre si. Sendo assim, o acúmulo de energia em materiais amorfos é maior que materiais cristalinos, o que os caracteriza como materiais metaestáveis.

A quantificação de fases presentes e os parâmetros cristalográficos e microestruturais foram calculados a partir do refinamento estrutural pelo método de Rietveld. A Figura 12 mostra o refinamento estrutural segundo o MR para esse período em análise, onde se observa que as diferenças (residual) entre o perfil calculado e observado são mínimas. Na Tabela 5, são apresentados os fatores de qualidade alcançados para os refinamentos nesse período de moagem. Para esses refinamentos, bons fatores de convergência foram obtidos.

Tabela 5 – Fatores de convergência calculados entre 5 min e 20 min

Tempo de moagem	Fatores de Convergência	
	R_{WP}	χ^2
5 min	11.47%	3.567
10 min	10.11%	3.057
15 min	8.20%	2.001
20 min	7.72%	1.785

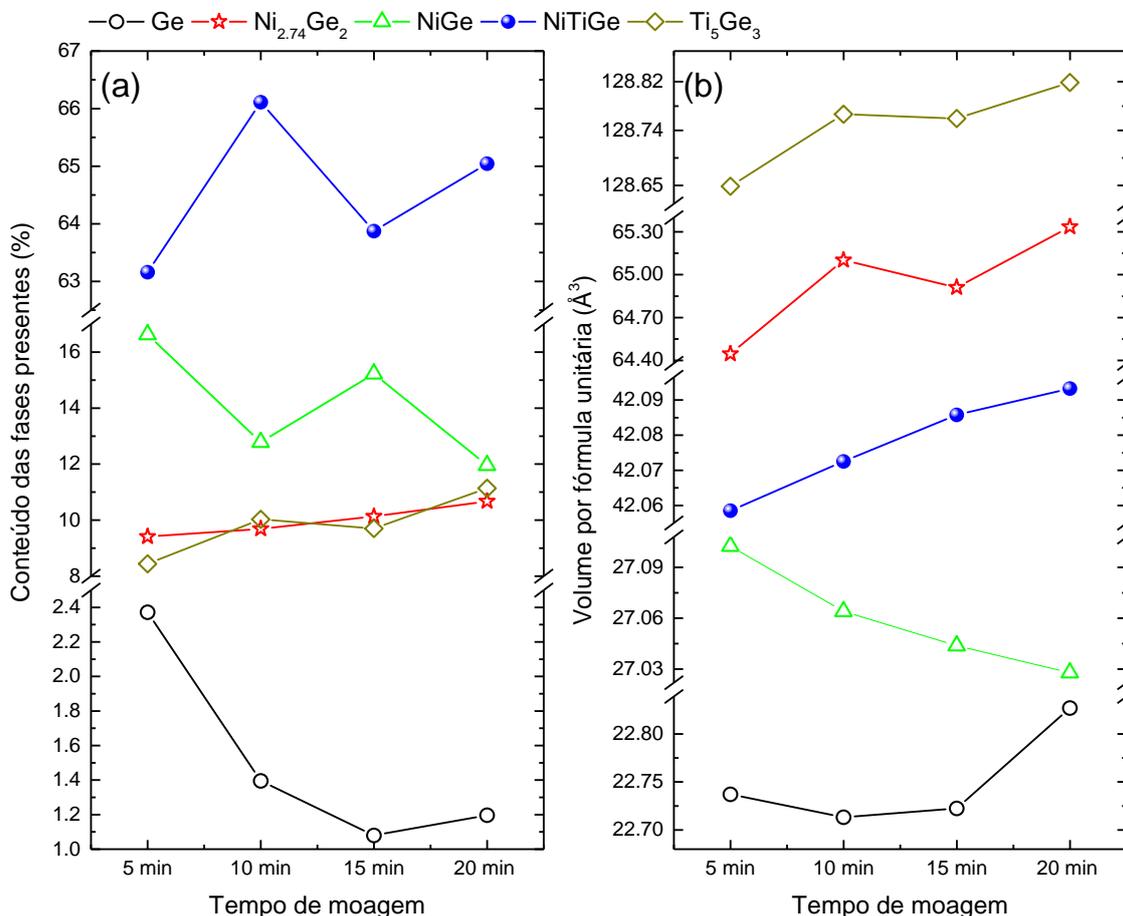
Figura 12 – Padrões de DRX refinados para as amostras moídas em (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min e (d) 20 min



A Figura 13 ilustra a análise quantitativa de fases, assim como a variação do volume das celas unitárias em questão. Pela figura, nota-se que nos primeiros 20 minutos não surgiram novas fases, ocorrendo apenas uma competição quanto a fração de fases presentes com o tempo. Na mesma figura, também é observada que a redução da quantidade de Ge (de 2.4% para 1.2%) coincide com o aumento do volume da sua cela unitária. Quer dizer, visto que a moagem mecânica introduz defeitos estruturais na rede do Ge, expandindo o seu volume (em torno de 2%), reduzindo a sua densidade. Concomitantemente, a contribuição da fase amorfa ganha destaque na linha de base. Também, nota-se que a fase NiGe é a única a apresentar uma redução no volume da sua cela unitária, embora ocorra de forma sutil. Isto sugere uma densificação proporcionada pelas sucessivas colisões, aumentando sua fragilidade e com

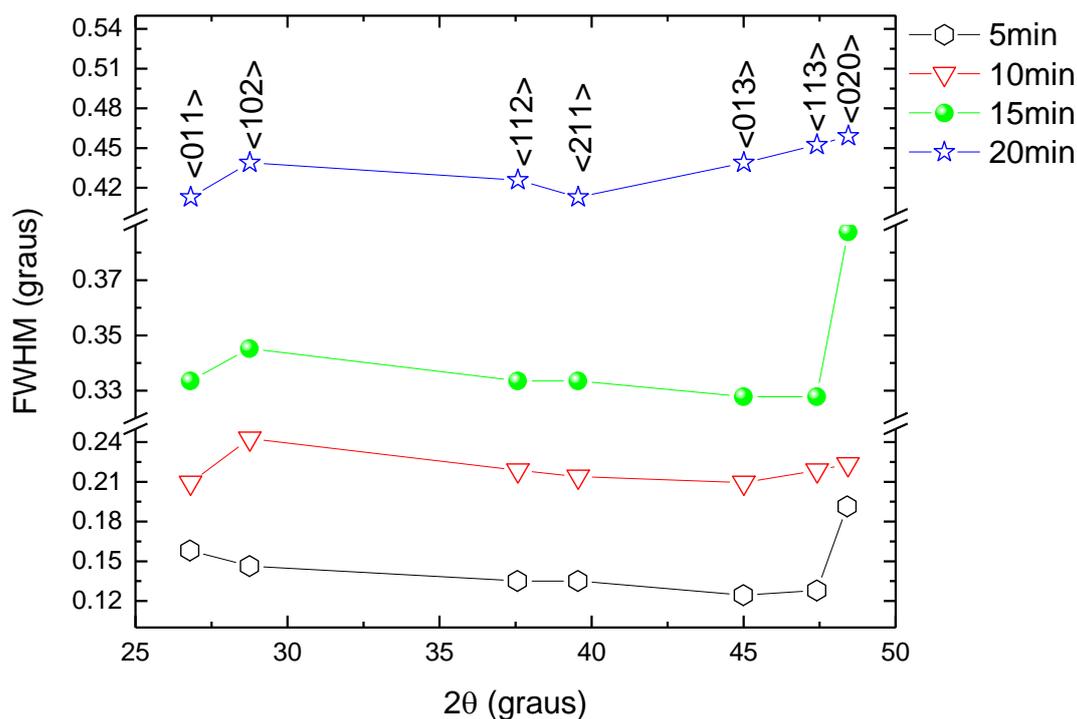
isso se tornando menos tenaz e conseqüentemente perdendo átomos para a fase amorfa.

Figura 13 – (a) Conteúdo e (b) Volume das fases entre 5 min e 20 min moagem



A Figura 14 ilustra a evolução das larguras de linha a meio altura (*FWHM*) em função do tempo de moagem para as reflexões melhores fitadas da liga *Pnma*-NiTiGe. Pela figura, é observado que os alargamentos dos picos de Bragg não são uniformes, visto a relação não linear da *FWHM* com o ângulo de difração. Nas amostras sintetizadas por *MA* é natural que haja uma contribuição anisotrópica devido ao refinamento estrutural e pelas inclusões de defeitos induzidas pelo processo. Na mesma figura, nota-se também que a cada período de moagem, há um salto na *FWHM* para cada reflexão, indicando que a estrutura ainda está se refinando: diminuindo o tamanho médio de cristalito e aumentando o acúmulo de energia na rede cristalina, tornando-a ainda mais desordenada.

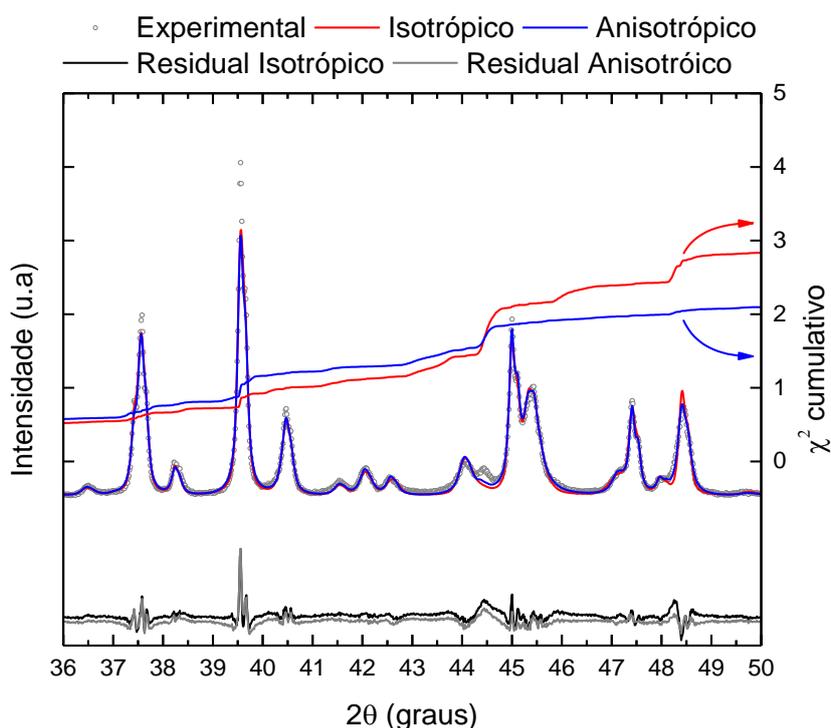
Figura 14 – Variação do FWHM da fase Pnma-NiTiGe pelo tempo moagem



A Figura 15 ilustra a diferença entre os perfis calculado e o experimental tanto para o modelo isotrópico quanto para o anisotrópico em 5 min de moagem. Na abcissa à direita desse gráfico encontram-se os valores de χ^2 cumulativo calculados pelo método de Rietveld. Pela figura, é observado que esses valores tendem a desviar do ideal (unidade) em função do modelo isotrópico, indicando que o modelo anisotrópico é fundamental para a melhoria da qualidade do refinamento [99].

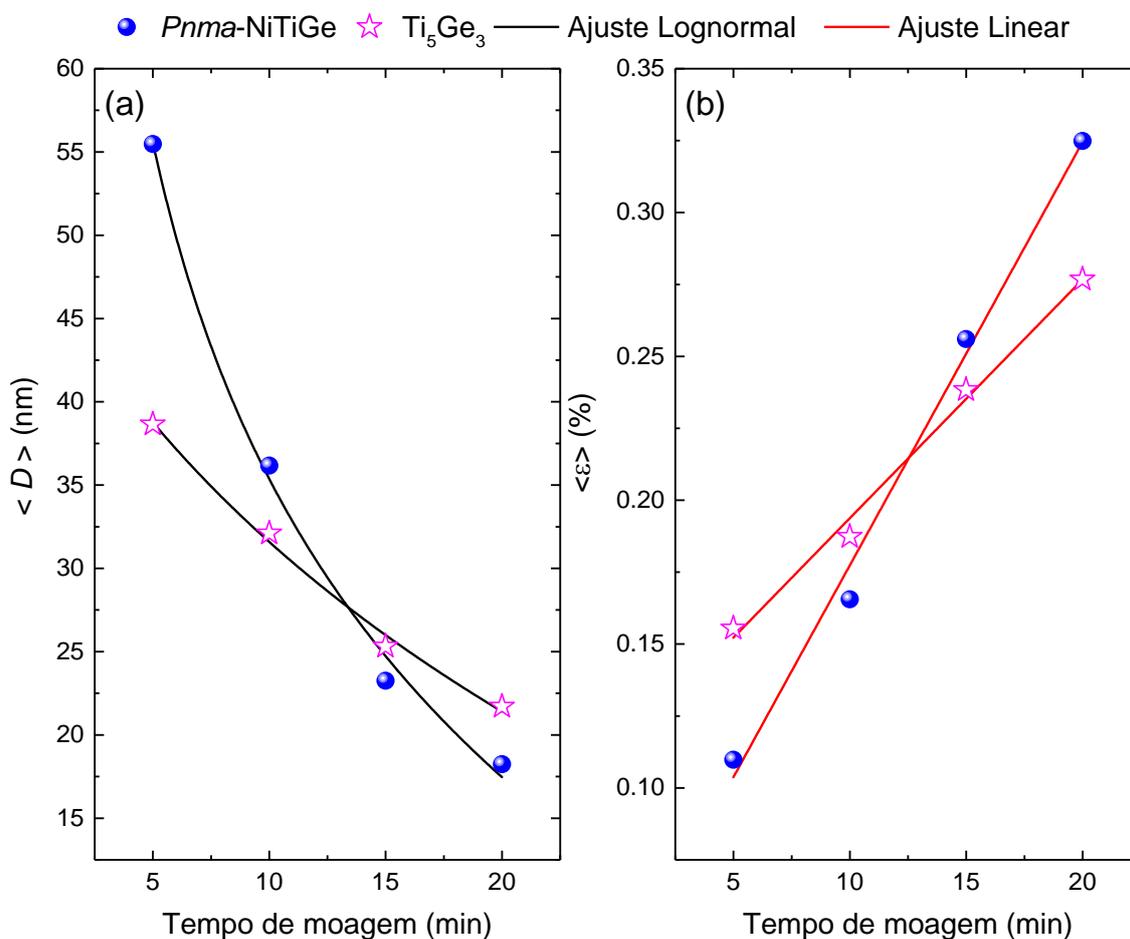
Devido a *FWHM* ser uma convolução majoritária dos efeitos do tamanho de cristalito e da deformação na rede cristalina, suas influências foram estimadas pelo método *Single-Line*.

Figura 15 – Comparação entre o refinamento isotrópico e anisotrópico



A Figura 16 (a) ilustra a evolução dos tamanhos médios de cristalito enquanto a Figura 16 (b) a microdeformação para cada tempo de moagem. Para os refinamentos, uma boa convergência foi obtida mantendo os valores de η constantes em 0.75. Pela figura, verifica-se uma redução gradativa no tamanho médio de cristalito, atingindo a escala nanométrica. Outra observação é devido à rapidez a qual a estrutura *Pnma*-NiTiGe nanometriza em relação a estrutura Ti_5Ge_3 . Pela Figura 16 (b) observa-se que o comportamento da microdeformação de ambas as estruturas se apresenta de forma linear com o tempo de moagem, e que a fase *Pnma*-NiTiGe possui atingir maiores níveis de deformação. Devido ao comportamento linearmente crescente da microdeformação, isso indica que as estruturas não atingiram a saturação (equilíbrio dinâmico).

Figura 16 – (a) Tamanho médio de Cristalito e (b) microdeformação das fases $Pnma\text{-NiTiGe}$ e Ti_5Ge_3 até 20min de moagem

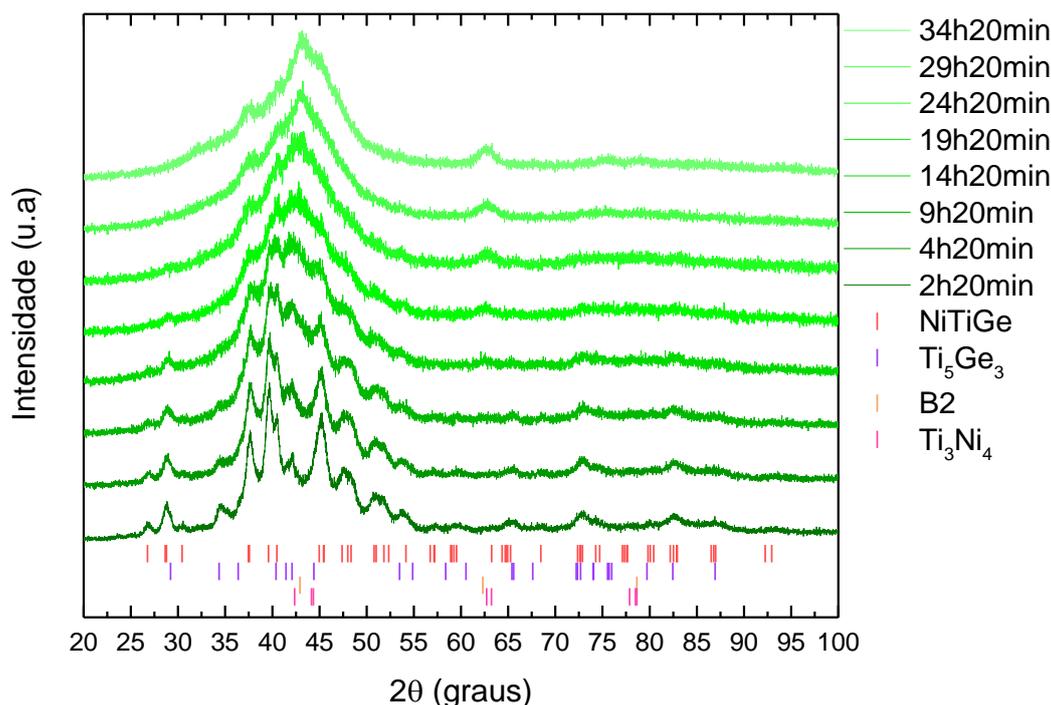


3.1.2 Período entre 2h20min e 34h20min de moagem

Com o decorrer do processo, novas reações de estado-sólido ocorrem no sistema moído. Neste período em análise, esses efeitos se manifestam nos difratogramas através da nucleação e extinção de fases e, pelo aumento da fração amorfa.

Na Figura 17, os difratogramas da amostra moída entre 2h20min e 34h20min evidenciam que o processo predominante nesse intervalo corresponde a amorfização do sistema. Também, nota-se neste período que as fases Ge , $Ni_{2.74}Ge_2$, $NiGe$ não são mais detectáveis, identificando-se apenas as fases $Pnma\text{-NiTiGe}$ e Ti_5Ge_3 que permanecem até pelo menos 39h20min. Entretanto, análises microestruturais por largura de linha ficam comprometidas visto o crescimento da fração amorfa e da sobreposição de picos.

Figura 17 – Evolução estrutural entre 2h20min e 34h20min de moagem



Em 14h20min, novas reflexões em $2\theta \approx 42.938^\circ$ e 62.340° indicam a nucleação de uma nova fase, identificada como NiTi do tipo B2, onde as difrações são correspondentes aos planos (110) e (200) respectivamente. Além dessa nova fase, em 24h20min novos picos de Bragg foram detectados em $2\theta \approx 42.405^\circ$ e 44.174° e indexados aos planos $(5\bar{1}0)$ e $(3\bar{1}\bar{2})$ da estrutura romboédrica Ti_3Ni_4 . Na Tabela 6, são descritas todas as fases identificadas nesse período de moagem justamente com suas informações cristalográficas. As nucleações dessas duas novas fases acontecem, sobretudo, quando a componente amorfa praticamente domina a amostra. É interessante notar também, que a fase Ti_3Ni_4 não foi identificada em nenhuma das isotermas do diagrama de equilíbrio do sistema Ni-Ti-Ge em [46].

Tabela 6 – Fases identificadas entre 2h20min e 34h20min de moagem

Fase	Código ICSD	Grupo Espacial	Estrutura	Parâmetros de rede			Referência
				a(Å)	b(Å)	c(Å)	
NiTiGe	53862	Pnma(62)	Ortorrômbica	6.244	3.747	7.147	[45]
Ti_5Ge_3	638048	P63/mcm(193)	Hexagonal	7.537	7.537	5.223	[96]
B2-NiTi	646967	Pm3m(221)	Cúbica	2.998	2.998	2.998	[100]
Ti_3Ni_4	105422	R-3H(148)	Romboédrica	11.240	11.240	5.077	[101]

Nas ligas Ni-Ti, a presença da estrutura Ti_3Ni_4 é conhecida por aprimorar as propriedades de efeito de memória de forma desse sistema. Além disso, ao

redor dessa fase, sua presença pode ou não originar uma fase intermediária (fase R) para a transformação martensítica da fase B2-NiTi na B19'-NiTi monoclinica. Contudo, reflexões da fase R não foram detectadas em nenhum período de moagem, onde comumente são encontradas em ligas que contenham Ferro e Cobalto como terceiro elemento [102,103].

A Figura 18 apresenta os padrões de DRX refinados pelo *MR* para esse período de moagem, assim como as deconvoluções das fases presentes na região do halo amorfo. Na Tabela 7, são apresentados os fatores de qualidade alcançados para os refinamentos.

Figura 18 – Perfis refinados para as amostras em (a) 2h20min, (b) 4h20min, (c) 9h20min, (d) 14h20min, (e) 19h20min e (f) 24h20min

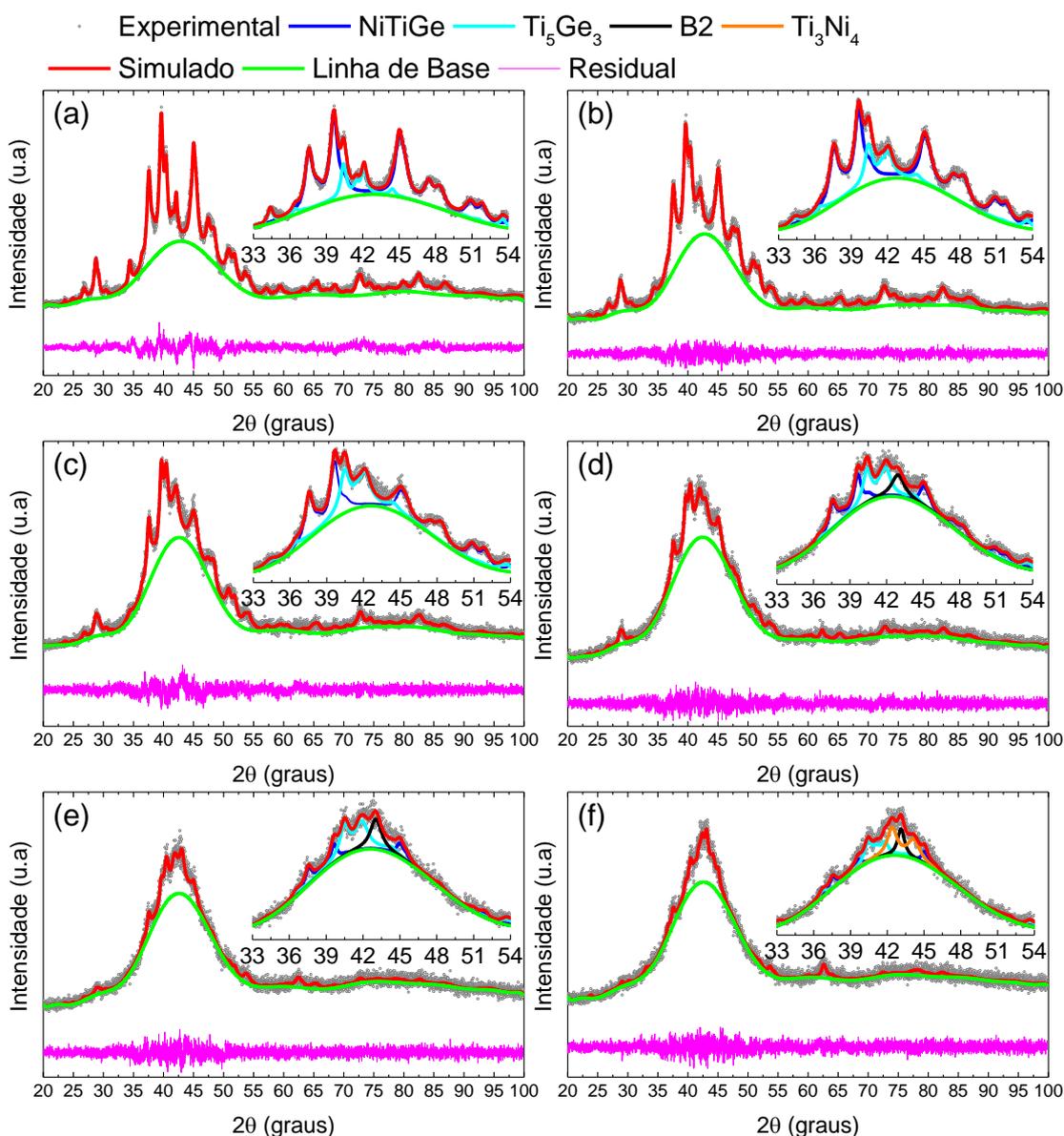


Tabela 7 – Fatores de convergência calculados entre 2h20min e 24h20min

Tempo de moagem	Fatores de Convergência	
	R_{WP} (%)	χ^2
2h20min	7.31	1.640
4h20min	6.38	1.116
9h20min	6.63	1.206
14h20min	6.56	1.083
19h20min	7.11	1.088
24h20min	7.29	1.083

Devido a condição de baixo ordenamento estrutural, esse fato indica que as amostras refinadas estão no limite de aplicação do *MR*. Dessa forma, o método encontra dificuldades para determinar as posições e as intensidades dos picos de Bragg, implicando diretamente em variações nos parâmetros de célula das fases refinadas [104]. Por estes motivos, as amostras 29h20min e 34h20min não foram refinadas.

Na Tabela 8, encontram-se os resultados microestruturais referentes aos tamanhos médios de cristalito e microdeformações para as fases B2 e Ti_3Ni_4 . Nela, se observa que a nucleação da fase Ti_3Ni_4 é acompanhada pelo aumento do tamanho médio de cristalito e da diminuição da microdeformação da fase B2.

Tabela 8 – Resultados microestruturais das fases B2 e Ti_3Ni_4 entre 14h20min e 24h20min

Tempo de moagem	B2-NiTi		Ti_3Ni_4	
	$\langle D \rangle$ (nm)	$\langle \varepsilon \rangle$ (%)	$\langle D \rangle$ (nm)	$\langle \varepsilon \rangle$ (%)
14h20min	8.560	0.572	-	-
19h20min	7.388	0.595	-	-
24h20min	13.339	0.337	8.028	0.644

Os padrões refinados na Figura 18 revelam que a estrutura perde seu grau de cristalinidade em função do tempo de moagem devido a redução das intensidades das regiões cristalinas e, pelo gradual aumento em área das linhas de base. A presença do halo amorfo, centrado aproximadamente em $2\theta \approx 42.594^\circ$, indica a falta de ordenamento estrutural a longo-alcance e pode ser usada para estimar a sua respectiva contribuição na fração de fases.

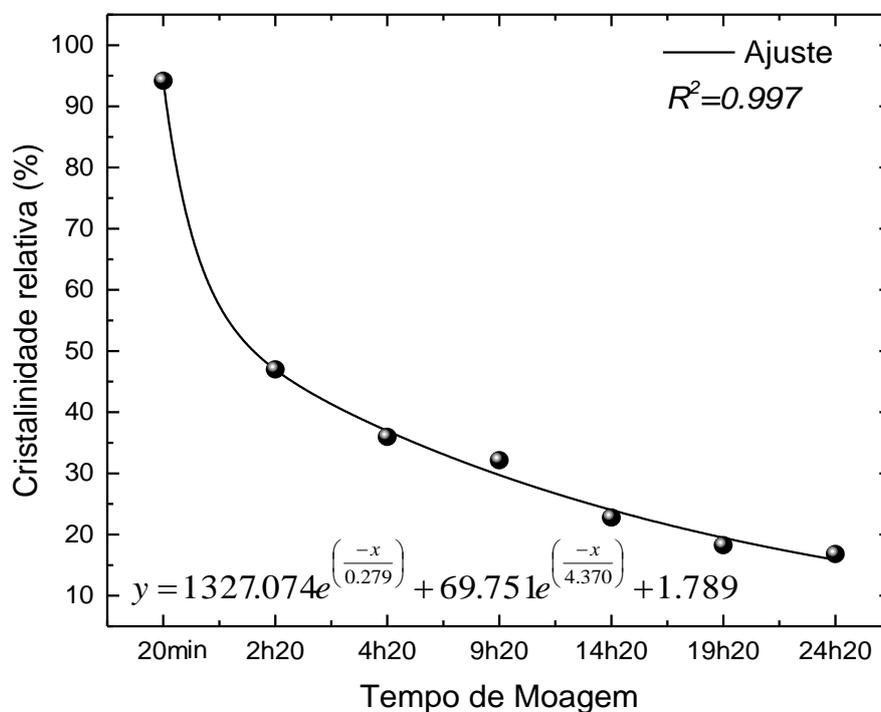
Através dos resultados dos refinamentos, a cristalinidade relativa em função do tempo de moagem pode ser quantificada por meio da equação (13):

$$Cristalinidade\ relativa\ (\%) = 100 * \frac{I_{obs} - I_{background}}{I_{obs}} \quad (13)$$

onde I_{obs} se refere a área total integrada e, $I_{background}$ se refere a área integrada da linha de base que corresponde a região amorfa. Para o refinamento das linhas de base, as funções background foram simuladas segundo os polinômios de Chebyshev, onde bons ajustes foram alcançados variando entre quatro a vinte coeficientes. Esse aumento da quantidade de termos do polinômio é devido ao desordenamento estrutural alcançar níveis cada vez maiores com a ação da moagem.

A Figura 19 mostra que o percentual de fase cristalina calculado a partir da equação (13). Pela figura, é observado que a moagem mecânica provoca uma significativa redução na cristalinidade relativa do sistema em estudo e, que seu comportamento pode ser modelado segundo uma função de decaimento exponencial por apresentar coeficiente de ajuste próximo ao ideal ($R^2 = 0.997$). Devido ao decaimento exponencial e, visto que o perfil amorfo alarga continuamente até 34h20min, pode-se inferir que a cristalinidade do material decai para aproximadamente 10.52% em 34h20min.

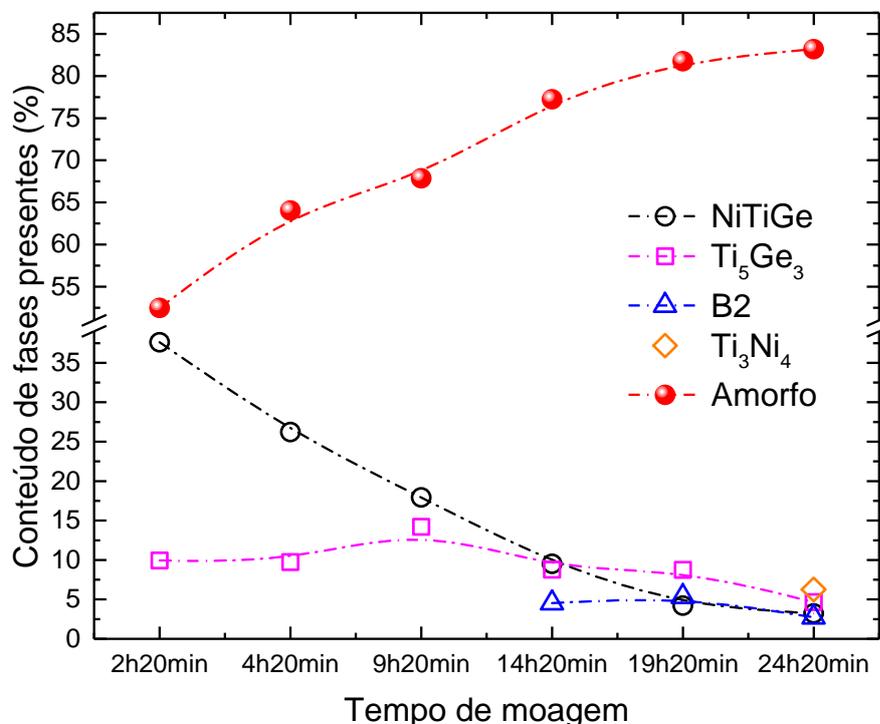
Figura 19 – Cristalinidade relativa no período entre 20 min e 24h20min



A Figura 20 mostra o comportamento do conteúdo de fases presentes pelo tempo de moagem neste período. Pela figura, nota-se que a fração da fase

amorfa cresce progressivamente, enquanto que o conteúdo da fase *Pnma*-NiTiGe tende a ser minimizado.

Figura 20 – Conteúdo de fases presentes entre 2h20min e 24h20min de moagem



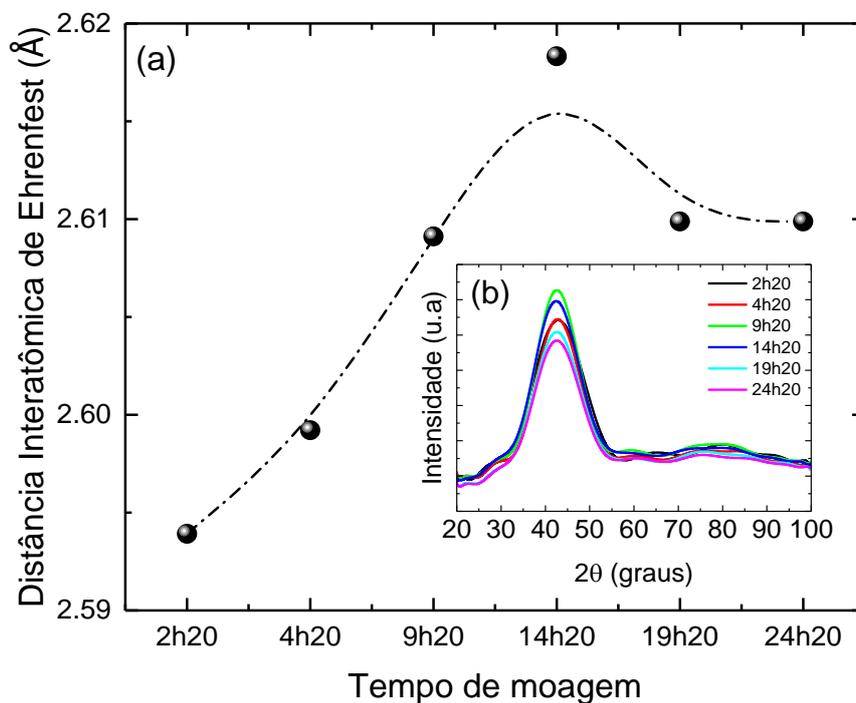
Devido à queda acentuada de cristalinidade, a desordem estrutural altera a distância entre os átomos com tempo de moagem. Segundo a equação de Ehrenfest, através da posição do máximo do halo amorfo pode-se determinar a distância interatômica média (r_i) correspondente aos primeiros vizinhos [105]. Dessa forma, o raio da primeira esfera de coordenação pode ser quantificado pela equação (14):

$$2r_i \text{Sen} \theta_i = 1.23\lambda \quad (14)$$

Onde λ é comprimento de onda da radiação incidente e θ_i é o semi-ângulo da posição máxima do halo difuso.

Para os difratogramas referentes a essa etapa, as posições dos máximos foram determinadas pela derivada segunda da linha de base. A Figura 21 (a) ilustra o comportamento da distância média entre os primeiros vizinhos em relação ao tempo de moagem e, a Figura 21 (b) mostra a evolução da linha de base simulada.

Figura 21 – (a) Distância Interatômica média entre os primeiros vizinhos e (b) evolução da linha de base simulada com o tempo de moagem



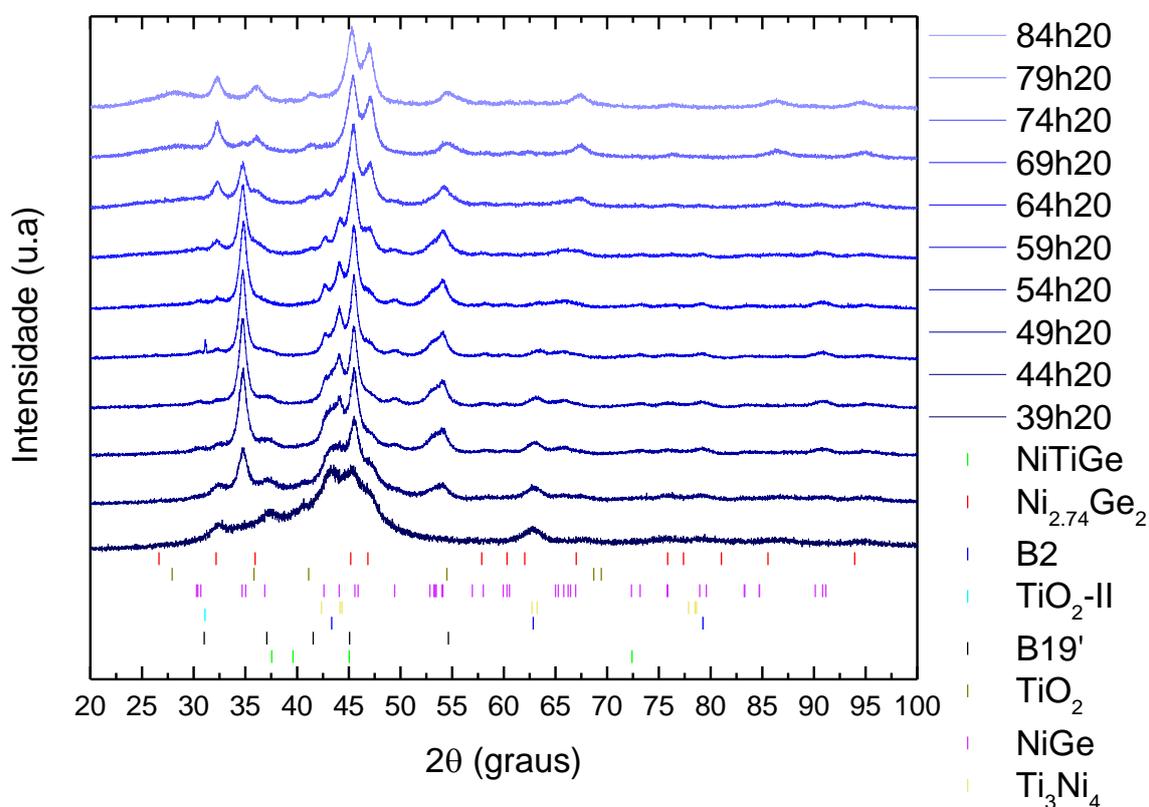
3.1.3 Período entre 39h20min e 84h20min de moagem

Na Figura 22 são apresentados os difratogramas das amostras moídas entre 39h20min e 84h20min. Nesse período de moagem, os principais efeitos observados nos difratogramas se referem a três eventos distintos: aumento da cristalinidade relativa (diminuição da componente amorfa), nucleação de uma possível fase de alta pressão NiGe_2 ou $\text{TiO}_2\text{-II}$ em 59h20min e, a transformação martensítica da fase B2-NiTi em B19'-NiTi em 69h20min. Também, a partir de 74h20min é observado um aumento gradativo da linha de base na região de 2θ entre 26° e 29° que, em 84h20min, revela a nucleação da fase TiO_2 de estrutura tetragonal. Diante disso, em 84h20min o processo de moagem foi interrompido devido a nucleação dessa fase indesejada. Na Tabela 9, encontram-se todas as fases identificadas juntamente de seus parâmetros cristalográficos desse período em análise.

Tabela 9 – Fases identificadas entre 39h20min e 84h20min de moagem

Fase	Código ICSD	Grupo Espacial	Estrutura	Parâmetros de rede			Referência
				a(Å)	b(Å)	c(Å)	
Ti ₃ Ni ₄	105422	R-3H(148)	Romboédrica	11.24	11.24	5.077	[101]
NiTiGe	53862	Pnma(62)	Ortorrômbica	6.244	3.747	7.147	[45]
Ni _{2.74} Ge ₂	87909	P63/mmm(194)	Hexagonal	3.847	3.847	5.027	[98]
NiGe	76623	Pbnm(62)	Ortorrômbica	5.811	5.381	3.428	[97]
B2-NiTi	646967	Pm3m(221)	Cúbica	2.998	2.998	2.998	[100]
B19'-NiTi	646942	P1121/m(11)	Monoclínica	2.885	4.662	4.120	[106]
TiO ₂ -II	202765	Pbcn(60)	Ortorrômbica	4.532	5.501	4.906	[107]
TiO ₂	09161	P42/mnm(136)	Tetragonal	4.594	4.594	2.958	[108]

Figura 22 – Evolução estrutural entre 39h20min e 84h20min de moagem

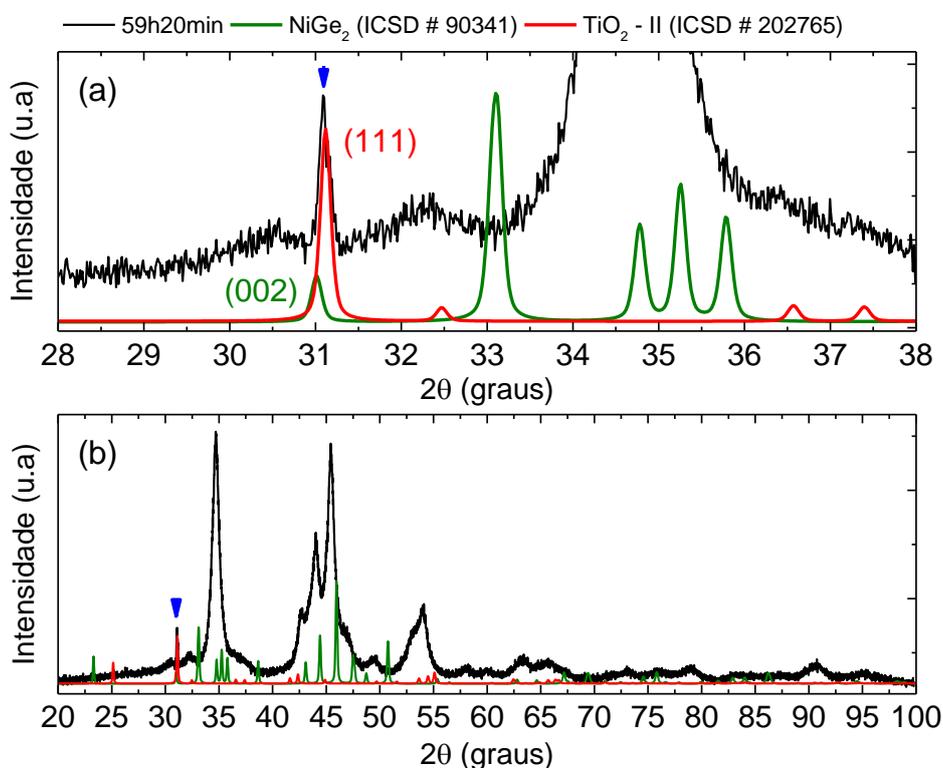


Pela Figura 22, é observado que a região onde anteriormente compreendia o halo amorfo inicia um processo de ordenamento estrutural, evidenciado pela origem de picos cristalinos. Isso indica que a fase amorfa perde a sua estabilidade para tempos de moagem superiores ao da sua formação. Em 39h20min de moagem, observa-se um pico de recristalização em $2\theta \approx 32.013^\circ$ correspondente ao plano (101) da fase Ni_{2.74}Ge₂, assim como em 44h20min de moagem novos picos emergem em $2\theta \approx 34.819^\circ$ e 53.910° correspondente aos planos (111) e (301) da estrutura NiGe. Ou seja, a moagem mecânica promoveu

a re-nucleação dessas fases que haviam desaparecido nas primeiras duas horas de processo.

Um detalhe que requer atenção é a identificação de um intenso pico estreito em $2\theta \approx 31.080^\circ$ em 59h20min e que desaparece por completo em tempos moagem superiores. Dados cristalográficos mostram que apenas duas estruturas possuem pico de Bragg correspondente nessa posição. Para efetuar a busca das possíveis fases que correspondem a esse pico, conflitou-se os elementos Ni, Ti e Ge da amostra precursora com os correspondentes óxidos existentes referentes a esses elementos. Dessa forma, as duas únicas estruturas possíveis de serem identificadas foram as fases NiGe_2 e $\text{TiO}_2\text{-II}$, ambas de alta pressão. Na Figura 23, o pico referente a estrutura de alta pressão encontra-se indicado por uma seta, acompanhado do respectivo padrão de difração das possíveis fases que possuem pico nessa posição do difratograma, além dos respectivos planos indexados.

Figura 23 – Indexação das possíveis estruturas de alta pressão em 59h20min de moagem



Uma análise da Figura 23 mostra que ambas as fases são compatíveis com a posição do pico de Bragg em questão. Diante disso, qualquer uma das

duas fases são aplicáveis para o *MR*, embora haja pouca resolução para quantificar essas fases cristalograficamente. Entretanto, nota-se através da intensidade da fase $\text{TiO}_2\text{-II}$ que esta estrutura é a que melhor reproduz os dados experimentais. Vale ressaltar que, conforme citado anteriormente, estima-se que os pós moídos estejam sujeitos a pressões na ordem de 1 – 10 GPa, o que é compatível com as condições de pressão necessárias para a formação dessas fases. Também, devido a moagem encurtar os caminhos de difusão pelo aumento da densidade de defeitos, isso permite que reações de alta temperatura ocorram a temperaturas mais baixas. Dessa forma, a moagem atende as condições necessárias para a nucleação dessas fases, o que não é incomum, tendo em vista que são os diversos casos reportados na literatura [81]. Efetivamente, tanto a estrutura NiGe_2 quanto a $\text{TiO}_2\text{-II}$ já foram produzidas por moagem mecânica de alta energia [109–112].

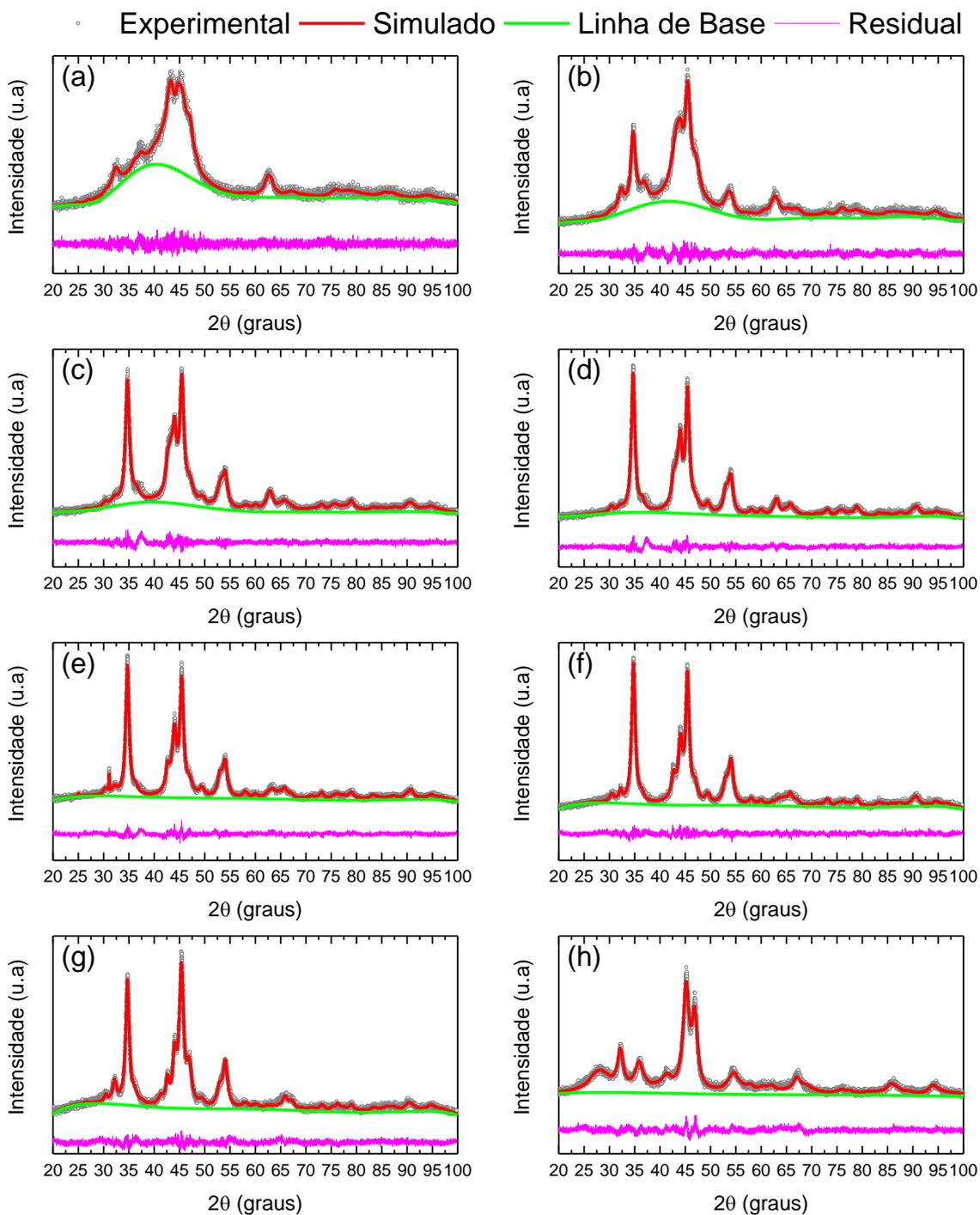
De fato, apenas a análise do pico de difração experimental em relação as possíveis fases encontradas, não é uma condição suficiente para comprovar tal hipótese. Dessa forma, uma análise com medidas mais sensíveis tais como espectroscopia Raman ou mais local como a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução faz-se necessário para confirmá-las.

A partir de 69h20min, detectou-se a transformação martensítica da fase cúbica B2 na fase monoclinica B19'. Na literatura, essa transformação quando acompanhada da *MA*, é explicada devido as sucessivas deformações plásticas que o sistema está sujeito, o que torna a fase B2 capaz de transitar induzida por tensão. No caso, antes de transitar, fase B2 apresentava uma deformação de $\approx 1.4\%$, o que está de acordo para ligas semelhantes (e.g Ti-Ni-Cu) [113].

Por fim, o processo foi encerrado em 84h20min, por conta da presença da fase TiO_2 tetragonal em $2\theta \approx 27.702^\circ$ correspondente ao plano (110).

A Figura 24 mostra o refinamento estrutural segundo o MR para esse período em análise. Nela, é observado que as diferenças (residual) entre o perfil calculado e observado são mínimas. As amostras em 74h20min e 79h20min não foram refinadas devido à falta de convergência, onde valores não compatíveis com os parâmetros cristalográficos das fases em questão eram alcançados.

Figura 24 – Perfis refinados para as amostras em (a) 39h20min, (b) 44h20min, (c) 49h20min, (d) 54h20min, (e) 59h20min, (f) 64h20min, (g) 69h20min, (h) 84h20min.



Na Tabela 10, são apresentados os fatores de qualidade obtidos para os refinamentos nesse período de moagem. Nesses refinamentos, bons fatores de convergência foram obtidos.

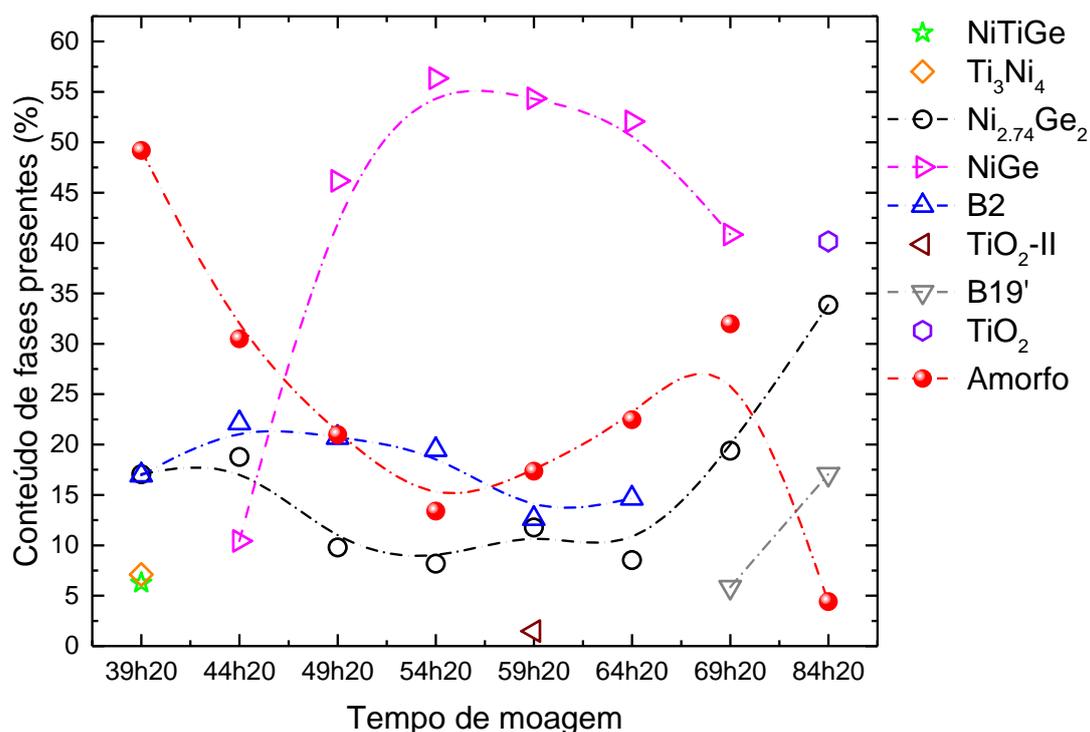
Tabela 10 – Fatores de convergência calculados entre 39h20min e 84h20min

Tempo de moagem	Fatores de Convergência	
	R_{WP} (%)	χ^2
39h20min	6.18	1.128
44h20min	6.30	1.309
49h20min	5.96	1.359
54h20min	6.52	1.558
59h20min	6.02	1.480
64h20min	5.67	1.294
69h20min	5.58	1.437
84h20min	5.65	1.543

A Figura 25 mostra o conteúdo de fases neste período em análise. De fato, a re-nucleação das fases $Ni_{2.74}Ge_2$ e NiGe coincidem com o decaimento da fração amorfa. Também, em 54h20min é observado que a mesma atinge um mínimo enquanto que a fração da fase NiGe é máxima. Entretanto, entre 59h20min e 69h20min a fase amorfa volta a crescer e decresce abruptamente com o surgimento de nanocristais de TiO_2 tetragonal (≈ 3.11 nm) em 84h20min.

A recristalização do sistema pode ser explicada devido ao aumento do nível energético provocado pela moagem na componente amorfa, provavelmente formada por Ni e Ge. Dessa forma, o sistema minimiza sua energia livre cristalizando a componente amorfa nas fases $Ni_{2.74}Ge_2$ e NiGe.

Figura 25 – Conteúdo de fases presentes entre 39h20min e 84h20min de moagem



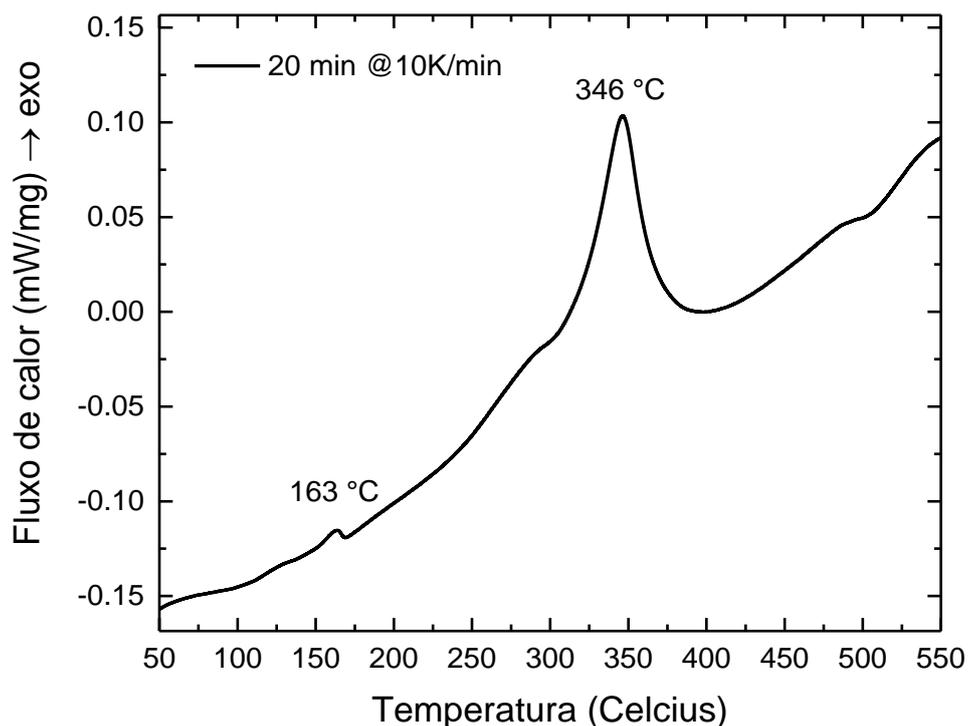
3.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

3.2.1 Análise térmica da amostra moída por 20 min

O estudo do comportamento térmico da amostra moída até 20 min foi analisado pelas curvas de DSC. Pela Figura 26, é observado que não há indícios de eventos de absorção de energia, apenas a presença de picos que indicam uma sucessão de eventos exotérmicos.

A presença de fenômenos exotérmicos indica que as fases presentes na amostra possuem energia excedente, o que está de acordo com o conceito de metaestabilidade. Processos exotérmicos são geralmente associados a oxidação, cristalização e relaxação estrutural.

Figura 26 – Curva DSC para amostra moída por 20 min

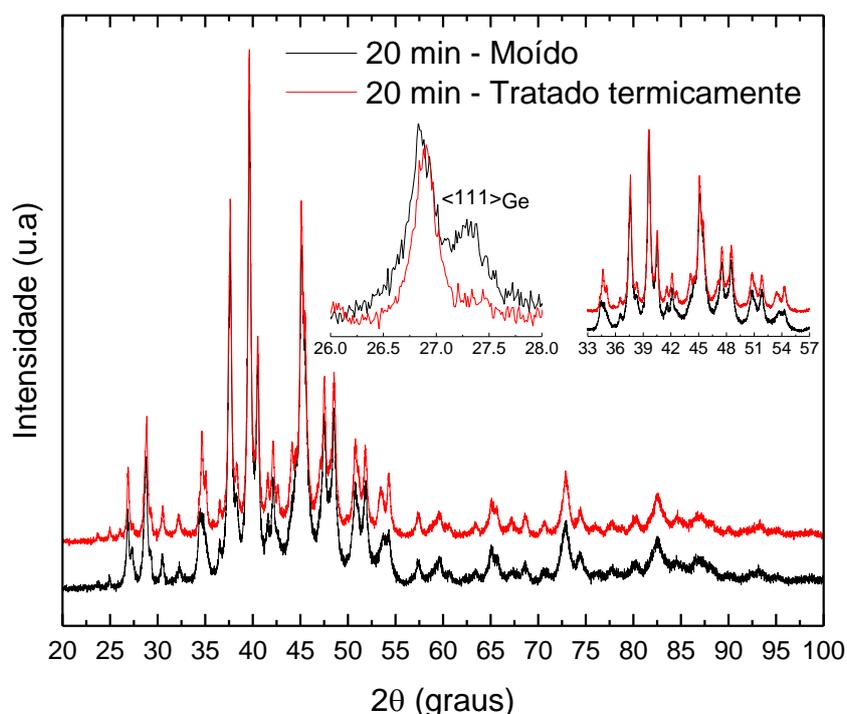


No sentido de explicar as reações exotérmicas, a amostra 20 min foi submetida ao tratamento térmico e posteriormente analisada por DRX. Baseado na última reação exotérmica da medida DSC, uma porção da amostra foi tratada termicamente, em atmosfera de argônio, com taxa de aquecimento de 20°C/min entre 20°C e 245°C, sendo posteriormente submetida a outra taxa de 5°C/min

entre 245°C e 350°C e, por fim, mantendo essa temperatura constante por 90min a fim de cristalizar as fases desordenadas.

A Figura 27 ilustra o difratograma da amostra em 20 min com e sem tratamento térmico, dando destaque a regiões afetadas pela ação do calor. Na figura, nota-se que o tratamento térmico promove melhorias na cristalinidade, tendo em vista o aumento da intensidade dos picos de Bragg, bem como a diminuição da *FWHM*. Esses efeitos observados são consequência do aumento do tamanho de cristalito, bem como do relaxamento das tensões da rede. Na mesma figura, destaca-se também uma significativa diminuição da fase Ge puro.

Figura 27 – Comparação da amostra em 20min com e sem tratamento térmico



A Figura 28 conflita os padrões refinados da amostra moída e tratada termicamente. Para esta amostra, uma boa convergência foi obtida ($\chi^2 = 1.897$ e $R_{WP} = 7.97\%$). Pela figura, nota-se que as fases NiGe e Ni_{2.74}Ge₂ são as mais afetadas pelo tratamento térmico. No caso, os picos da fase NiGe tornam-se menos alargados, enquanto que os da fase Ni_{2.74}Ge₂ ganham mais intensidade. A Figura 29 compara o efeito do tratamento térmico na fração de fases. Dessa forma, o evento exotérmico observado na curva DSC foi atribuído a essas duas fases as custas do desaparecimento dos cristais de Ge puro.

Figura 28 – Refinamento das amostras 20 min (a) moída e (b) tratada termicamente

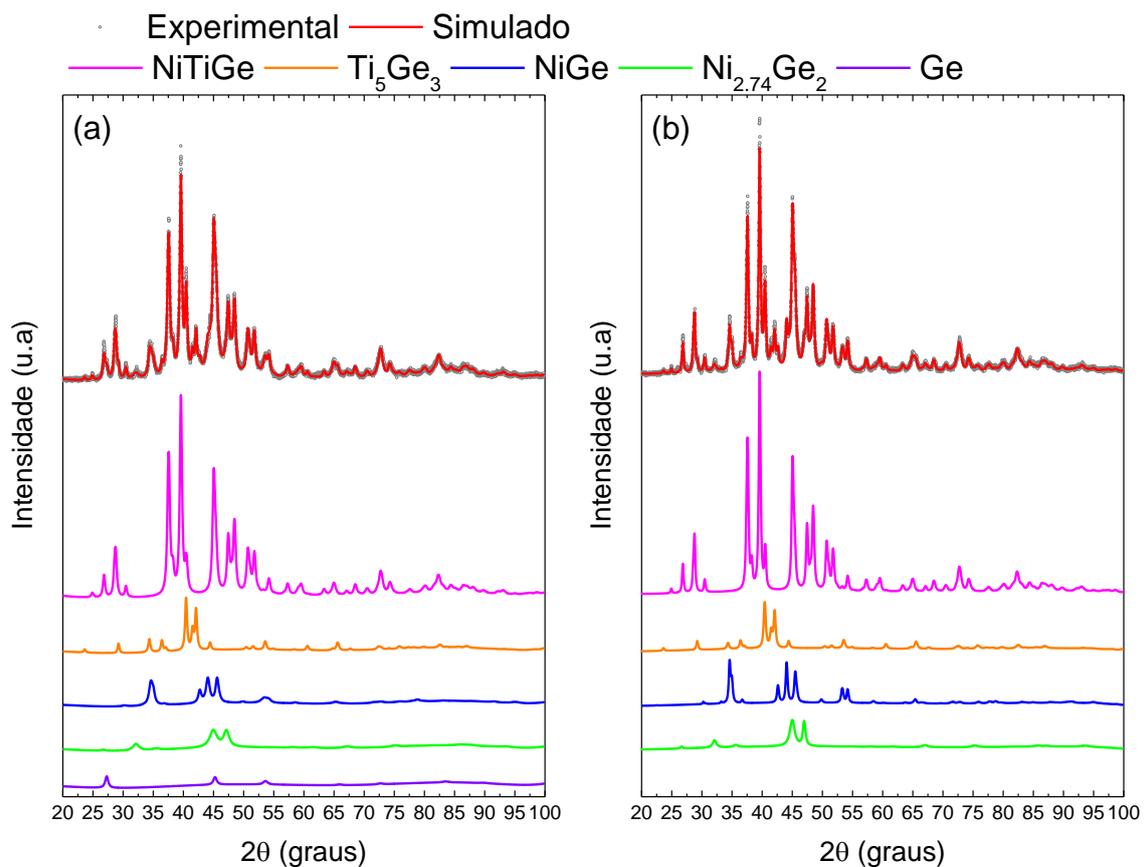
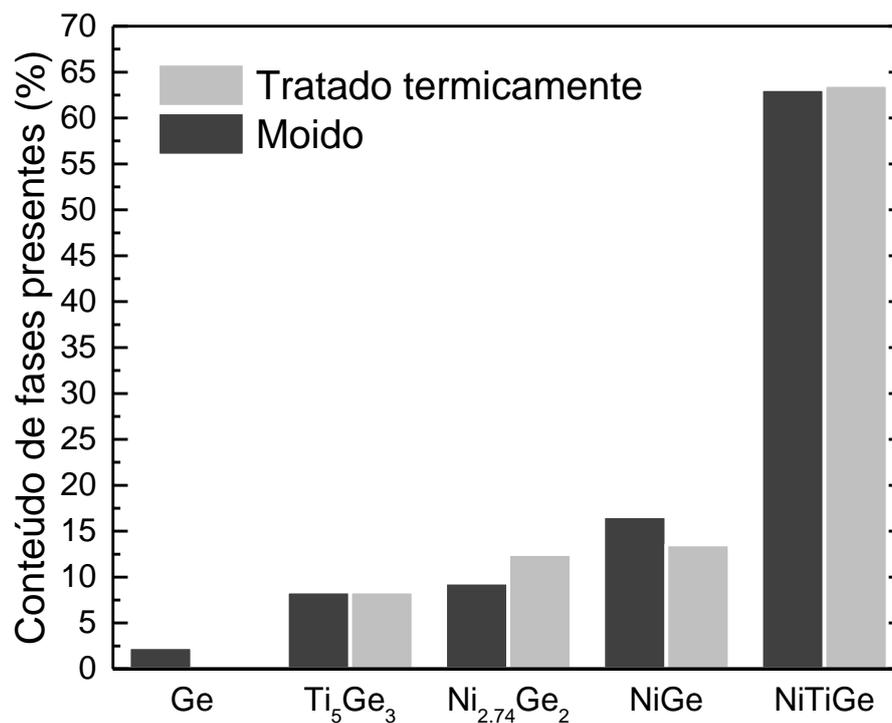


Figura 29 – Conteúdo de fases presentes da amostra moída e tratada termicamente por 20 min

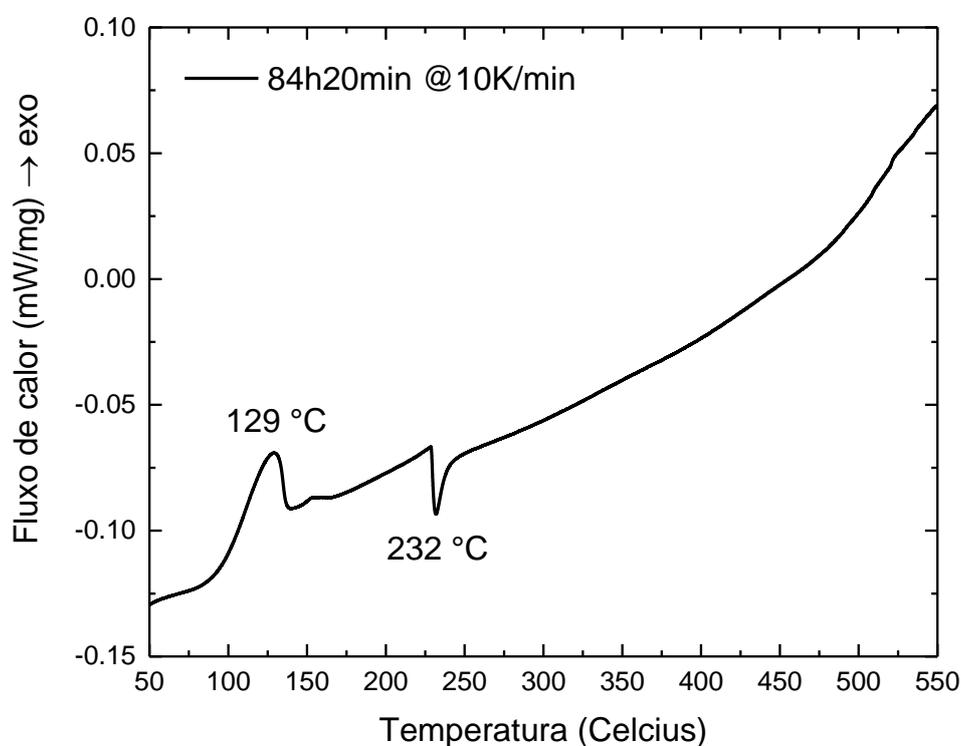


Dessa forma, foi quantificado um aumento do tamanho médio de cristalito da fase *Pnma*-NiTiGe de 18 nm para 24 nm e, uma diminuição na microdeformação para 0.23%.

3.2.2 Análise térmica da amostra moída por 84h20min

Na Figura 30, é apresentada a curva DSC correspondente a amostra moída por 84h20min. Pela figura, são observados dois eventos de natureza distinta: um largo pico exotérmico seguido de um estreito vale endotérmico.

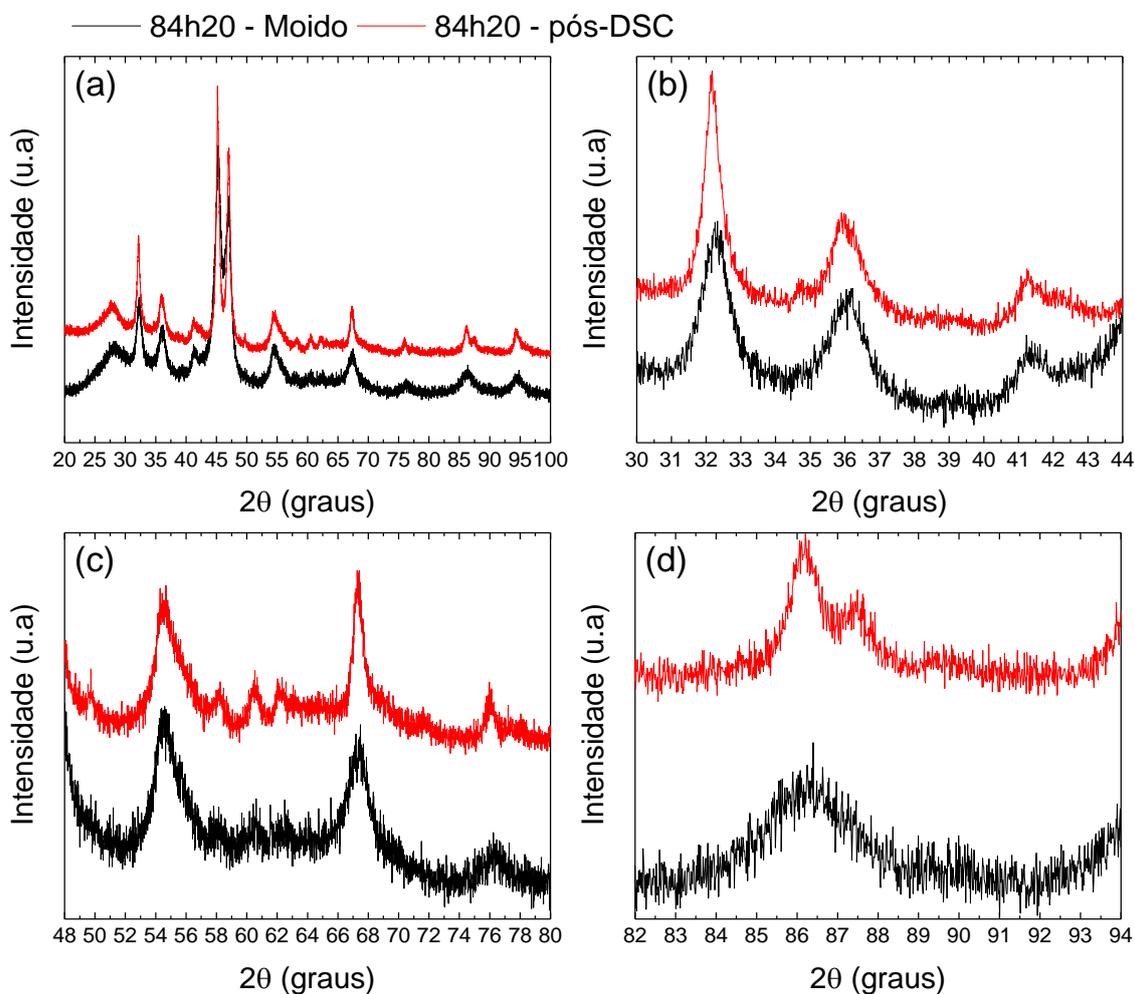
Figura 30 – Curva DSC para a amostra moída por 84h20min



A forma do pico endotérmico é bastante peculiar, uma abrupta queda vertical, sem nenhuma nuance. Para esse comportamento, não é possível tecer conclusões. Além disso, nenhuma das fases oriundas da permutação entre Ni, Ti, Ge e Oxigênio possui ponto de fusão em baixas temperaturas. Por outro lado, o pico exotérmico pode estar associado a cristalização da componente amorfa em alguma das fases cristalinas presentes. No sentido de compreender as transformações que ocorrem quando o sistema é aquecido, foi realizado um ensaio de difração da amostra pós-DSC, conforme apresentado na Figura 31.

Na figura, pelas regiões em destaque, se observa que a amostra pós-DSC resolve os picos alargados, tornando o perfil aparentemente mais cristalino.

Figura 31 – Comparação da amostra em 84h20 moída e pós-DSC com as regiões (a), (b), (c) e (d) em destaque



A Figura 32 compara os padrões refinados da amostra moída e pós-DSC. Para essa amostra, uma boa convergência foi obtida ($\chi^2 = 2.139$ e $R_{WP} = 6.90\%$). Nessa figura, é observado que as fases $\text{Ni}_{2.74}\text{Ge}_2$ e B19' são as mais afetadas pela ação térmica, quanto a fase TiO_2 pouco altera seu perfil. Na fase $\text{Ni}_{2.74}\text{Ge}_2$, nota-se que seus picos perdem alargamento, além de ficarem melhor resolvidos. Pela Figura 33, nota-se que a contribuição fase B19' é praticamente negligenciada, visto que sua contribuição no difratograma é mínima.

Figura 32 – Refinamento das amostras 84h20 min (a) moída e (b) pós-DSC

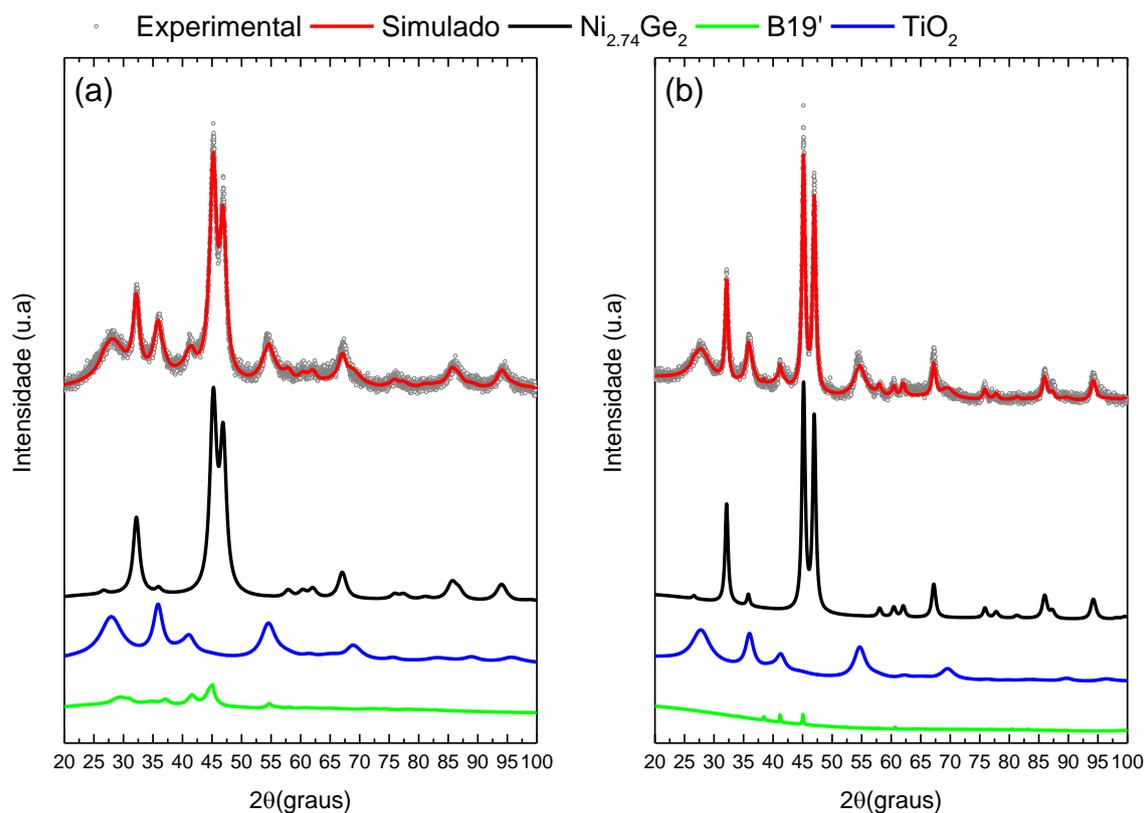
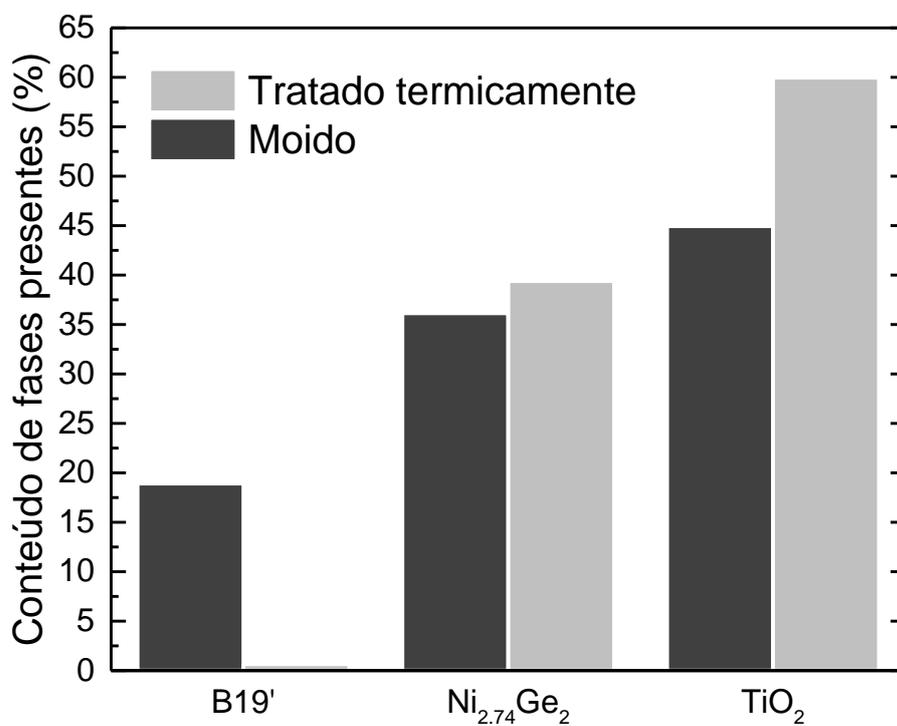


Figura 33 – Conteúdo de fases presentes da amostra moída e tratada termicamente em 84h20min



4 CONCLUSÕES

- A MA da mistura dos pós elementares levou a formação da liga ternária *Pnma*-NiTiGe no primeiro ciclo de moagem (5 minutos). Devido ao curto tempo de síntese dessa liga, isso indica que sua formação é favorável tanto do aspecto termodinâmico quanto do aspecto cinético;
- Até os primeiros 20 min, foi observada a fase Ge não reagida, que após o tratamento térmico seu desaparecimento indicou o crescimento de fases binárias do sistema Ni-Ge;
- Nanoestruturas são obtidas em curtos períodos de moagem;
- A formação de várias fases em diversas estequiometrias pode ser uma consequência da homogeneidade e isotropia química dos precursores;
- As fases observadas nos primeiros minutos desaparecem devido ao aumento da fração de fase amorfa com o tempo de moagem;
- A metaestabilidade da fase amorfa permitiu o surgimento de novas fases cristalinas, assim como re-nucleou fases que haviam sido extintas nas primeiras horas de moagem;
- A recristalização mecânica do sistema se deve as fases $Ni_{2.74}Ge_2$ e NiGe;
- O acúmulo energético do sistema tornou possível a nucleação de uma suposta fase de alta pressão que desapareceu repentinamente;
- A transformação martensítica da fase B2 em B19' ocorreu pelo mecanismo de deformação na sua rede cristalina;
- Todas as transformações observadas indicam que o sistema muda sua estequiometria continuamente com o processo de moagem;
- O processo foi finalizado uma vez que a oxidação estava sendo promovida. Indicando a existência de Ti extremamente reativo;
- O sistema em estudo sofre uma sucessão de equilíbrios metaestáveis pela ação da moagem.

5 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Caracterizar a transformação martensítica em ensaios de resistividade elétrica;
- Detectar a transformação reversível da estrutura martensítica através de picos exotérmicos e endotérmicos nas curvas DSC em medidas com taxa de resfriamento controlado;
- Caracterizar a moagem por EXAFS para compreender o mecanismo de amorfização e recristalização e, determinar quais fases estão influenciando nesse evento;

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Zhu YT, Lowe TC, Langdon TG. Performance and applications of nanostructured materials produced by severe plastic deformation. *Scr Mater* 2004;51:825–30. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.05.006.
- [2] Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Mater* 2000;48:1–29. doi:10.1016/S1359-6454(99)00285-2.
- [3] Xu W, Song X, Lu N, Huang C. Thermodynamic and experimental study on phase stability in nanocrystalline alloys. *Acta Mater* 2010;58:396–407. doi:10.1016/j.actamat.2009.09.016.
- [4] Qin W, Nagase T, Umakoshi Y. Phase stability in nanocrystalline metals: A thermodynamic consideration. *J Appl Phys* 2007;102. doi:10.1063/1.2822473.
- [5] Peters RJB, Bouwmeester H, Gottardo S, Amenta V, Arena M, Brandhoff P, et al. Nanomaterials for products and application in agriculture, feed and food. *Trends Food Sci Technol* 2016;54:155–64. doi:10.1016/j.tifs.2016.06.008.
- [6] Santhosh C, Velmurugan V, Jacob G, Jeong SK, Grace AN, Bhatnagar A. Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. *Chem Eng J* 2016;306:1116–37. doi:10.1016/j.cej.2016.08.053.
- [7] Chowdhury A, Kunjiappan S, Panneerselvam T. Nanotechnology and nanocarrier-based approaches on treatment of degenerative diseases. *Int Nano Lett* 2017;7:91–122. doi:10.1007/s40089-017-0208-0.
- [8] Kumar S, Nehra M, Deep A, Kedia D, Dilbaghi N, Kim KH. Quantum-sized nanomaterials for solar cell applications. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;73:821–39. doi:10.1016/j.rser.2017.01.172.
- [9] Dreizin EL. Mechanochemical Synthesis Mechanochemically prepared reactive and energetic materials: a review. *J Mater Sci* 2017. doi:10.1007/s10853-017-0912-1.

- [10] de Souza SM, de Lima JC, Campos CEM, Grandi T a, Trichês DM. Ageing-induced structural evolution of mechanically alloyed Ga₄₀Se₆₀. *J Phys Condens Matter* 2008;20:345226. doi:10.1088/0953-8984/20/34/345226.
- [11] Rebelo QHF, Cotta EA, de Souza SM, Trichês DM, Machado KD, de Lima JC, et al. Structural and vibrational investigations on Ge₃₄Sb₆₆ solid solutions produced by mechanical alloying. *J Alloys Compd* 2013;575:80–5. doi:10.1016/j.jallcom.2013.03.251.
- [12] de Lima JC, Poffo CM, Souza SM, Machado KD, Trichês DM, Grandi TA, et al. Modeling the amorphous structure of mechanically alloyed Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ using anomalous wide-angle x-ray scattering and reverse Monte Carlo simulation. *Phys B Condens Matter* 2013;424:60–8. doi:10.1016/j.physb.2013.05.001.
- [13] Moll A, Beaudhuin M, Legrand V, Debord R, Pailhès S, Viennois R, et al. Mechanical alloying as a new synthesis route for metastable silicon clathrates. *Mater Lett* 2017;187:1–3. doi:10.1016/j.matlet.2016.10.053.
- [14] de Lima JC, dos Santos VHF, Grandi TA, D’Ajello PCT, Dmitriev A. Thermodynamic considerations about the formation of alloys by mechanical alloying. *Phys Rev B* 2000;62:8871–7. doi:10.1103/PhysRevB.62.8871.
- [15] Miedema AR, de Châtel PF, de Boer FR. Cohesion in alloys—fundamentals of a semi-empirical model. *Phys B* 1980;100:1–28. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0378-4363(80)90054-6.
- [16] Jain A, Shin Y, Persson KA. Computational predictions of energy materials using density functional theory. *Nat Rev Mater* 2016;1:15004. doi:10.1038/natrevmats.2015.4.
- [17] University of Alabama. Heusler Database. *Cent Mater Inf Technol* 2016. <http://heusleralloys.mint.ua.edu/> (accessed January 1, 2016).
- [18] Kirklin S, Saal JE, Meredig B, Thompson A, Doak JW, Aykol M, et al. The Open Quantum Materials Database (OQMD): assessing the accuracy of

- DFT formation energies. *Npj Comput Mater* 2015;1:15010. doi:10.1038/npjcompumats.2015.10.
- [19] Zhu T, Fu C, Xie H, Liu Y, Zhao X. High Efficiency Half-Heusler Thermoelectric Materials for Energy Harvesting. *Adv Energy Mater* 2015;5:1–13. doi:10.1002/aenm.201500588.
- [20] Kang G, Song D. Review on structural fatigue of NiTi shape memory alloys: Pure mechanical and thermo-mechanical ones. *Theor Appl Mech Lett* 2015;5:245–54. doi:10.1016/j.taml.2015.11.004.
- [21] Akmal M, Raza A, Khan MM, Khan MI, Hussain MA. Effect of nano-hydroxyapatite reinforcement in mechanically alloyed NiTi composites for biomedical implant. *Mater Sci Eng C* 2016;68:30–6. doi:10.1016/j.msec.2016.05.092.
- [22] Radev DD. Mechanical synthesis of nanostructured titanium-nickel alloys. *Adv Powder Technol* 2010;21:477–82. doi:10.1016/j.appt.2010.01.010.
- [23] Huang X, Ackland GJ, Rabe KM. Crystal structures and shape-memory behaviour of NiTi. *Nat Mater* 2003;2:307–11. doi:10.1038/nmat884.
- [24] Agraval P.G., Turchanin M.A., Abdulov A.R. DLA. Thermodynamic assessment of the Ni-Ti system. *Int Conf Cryst Chem Internet Compd 11th, Lvov 2010*.
- [25] Petersmann M, Pranger W, Waitz T, Antretter T. An Energy Approach to Determine the Martensite Morphology in Nanocrystalline NiTi. *Adv Eng Mater* 2017;19:1–6. doi:10.1002/adem.201600684.
- [26] Jiang X, Liu Q, Zhang L. Electrochemical hydrogen storage property of NiTi alloys with different Ti content prepared by mechanical alloying. *Rare Met* 2011;30:63–7. doi:10.1007/s12598-011-0239-z.
- [27] Hosni B, Li X, Khaldi C, Elkedim O, Lamloumi J. Structure and electrochemical hydrogen storage properties of Ti₂Ni alloy synthesized by ball milling. *J Alloys Compd* 2014;615:119–25.

- doi:10.1016/j.jallcom.2014.06.152.
- [28] Schwarz RB, Petrich RR, Saw CK. The synthesis of amorphous NiTi alloy powders by mechanical alloying. *J Non Cryst Solids* 1985;76:281–302. doi:10.1016/0022-3093(85)90005-5.
- [29] Enzo S, Sampoli M, Cocco G, Schiffrini L. Crystal-to-glass transformation in the Ni-Ti system by mechanical alloying and consequent surface area. *Philos Mag Part B* 1989;59:169–75. doi:10.1080/13642818908208456.
- [30] Karolus M, Panek J. Nanostructured Ni-Ti alloys obtained by mechanical synthesis and heat treatment. *J Alloys Compd* 2016;658:709–15. doi:10.1016/j.jallcom.2015.10.286.
- [31] Itsukaichi T, Ohura S, Cabañas-Moreno JG, Umemoto M, Okane I. Mechanically alloyed Ni₅₀Ti₅₀ and its transformation by thermal treatments. *J Mater Sci* 1994;29:1481–6. doi:10.1007/BF00368912.
- [32] Nash A, Nash P. The Ge–Ni (Germanium-Nickel) system. *Bull Alloy Phase Diagrams* 1987;8:255–64. doi:10.1007/BF02874917.
- [33] Nemouchi F, Mangelinck D, Lábár JL, Putero M, Bergman C, Gas P. A comparative study of nickel silicides and nickel germanides: Phase formation and kinetics. *Microelectron Eng* 2006;83:2101–6. doi:10.1016/j.mee.2006.09.014.
- [34] Sheehan M, Guo Y, Flynn G, Geaney H, Ryan KM. The selective synthesis of nickel germanide nanowires and nickel germanide seeded germanium nanowires within a solvent vapour growth system. *CrystEngComm* 2017;19:2072–8. doi:10.1039/C7CE00268H.
- [35] Bocirnea AE, Costescu RM, Pasuk I, Lungu GA, Teodorescu CM. Structural and magnetic properties of Ni nanofilms on Ge(001) by molecular beam epitaxy. *Appl Surf Sci* 2017:1–8. doi:10.1016/j.apsusc.2017.03.034.
- [36] Haque N, Cochrane RF, Mullis AM. Rapid solidification morphologies in Ni₃Ge: Spherulites, dendrites and dense-branched fractal structures.

- Intermetallics 2016;76:70–7. doi:10.1016/j.intermet.2016.06.012.
- [37] Yan C, Higgins JM, Faber MS, Lee PS, Jin S. Spontaneous growth and phase transformation of highly conductive nickel germanide nanowires. ACS Nano 2011;5:5006–14. doi:10.1021/nn201108u.
- [38] Jablonka L, Kubart T, Primetzhofer D, Abedin A, Hellström P-E, Östling M, et al. Formation of nickel germanides from Ni layers with thickness below 10 nm. J Vac Sci Technol B, Nanotechnol Microelectron Mater Process Meas Phenom 2017;35:20602. doi:10.1116/1.4975152.
- [39] Antolak A, Oleszak D, Pekała M, Kulik T. Structure and magnetic properties of mechanically alloyed Ni-Ge and Co-Ge alloys. Mater Sci Eng A 2007;448–451:440–3. doi:10.1016/j.msea.2006.02.369.
- [40] Zarembo S, Kematick RJ, Myers CE, Cotts EJ. Vaporization thermodynamics and heat capacities of Ti₅Ge₃ and Ti₆Ge₅. J Alloys Compd 2000;306:78–86. doi:10.1016/S0925-8388(00)00759-3.
- [41] Bittner RW, Colinet C, Tedenac JC, Richter KW. Revision of the Ge-Ti phase diagram and structural stability of the new phase Ge₄Ti₅. J Alloys Compd 2013;577:211–6. doi:10.1016/j.jallcom.2013.04.114.
- [42] Sun Y, Zeng W, Zhong Y, Wang M, Liu H, Cai G, et al. Experimental investigation of phase equilibria in the Cr-Ge-Ti system. Thermochim Acta 2017;652:24–33. doi:10.1016/j.tca.2017.03.005.
- [43] Chen XJ, Mo ZS, Wang RN, Zeng MX, Tang BY, Peng LM, et al. Elastic and electronic properties of the Ti₅X₃ (X=Si, Ge, Sn, Pb) compounds from first-principles calculations. J Solid State Chem 2012;194:127–34. doi:10.1016/j.jssc.2012.04.052.
- [44] Córdoba JM, Chicardi E, Avilés MA, Gotor FJ. Formation of the complete range of Ti₅Si_{3-x}Ge_x solid solutions via mechanically induced self-sustained reactions. Intermetallics 2011;19:1688–92. doi:10.1016/j.intermet.2011.07.005.

- [45] Bažela W, Szytula A. Crystal and magnetic structure of the NiMn_{1-t}TiGe system. *Phys Status Solidi* 1981;66:45–52. doi:10.1002/pssa.2210660104.
- [46] Xie ZY, Lv KL, Luo YH, Liu HS, Jin ZP. Experimental investigation of phase equilibria in Ge–Ni–Ti system. *J Alloys Compd* 2015;645:344–51. doi:10.1016/j.jallcom.2015.05.104.
- [47] Zhang DL. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. *Prog Mater Sci* 2004;49:537–60. doi:10.1016/S0079-6425(03)00034-3.
- [48] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Prog Mater Sci* 2001;46:1–184. doi:10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
- [49] Kumar A, Pradhan SK, Jayasankar K, Debata M, Sharma RK, Mandal A. Structural Investigations of Nanocrystalline Cu-Cr-Mo Alloy Prepared by High-Energy Ball Milling. *J Electron Mater* 2017;46:1339–47. doi:10.1007/s11664-016-5125-x.
- [50] Kodama M, Suzuki T, Tanaka H, Okishiro K, Okamoto K, Nishijima G, et al. High-performance dense MgB₂ superconducting wire fabricated from mechanically milled powder. *Supercond Sci Technol* 2017;30:44006. doi:10.1088/1361-6668/aa5f36.
- [51] Yan Y, Guo L, Zhang Z, Lu X, Peng K, Yao W, et al. Sintering temperature dependence of thermoelectric performance in CuCrSe₂ prepared via mechanical alloying. *Scr Mater* 2017;127:127–31. doi:10.1016/j.scriptamat.2016.09.016.
- [52] Okuhara Y, Yokoe D, Kato T, Suda S, Takata M, Noritake K, et al. Solar-selective absorbers based on semiconducting β -FeSi₂ for efficient photothermal conversion at high temperature. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2017;161:240–6. doi:10.1016/j.solmat.2016.12.005.
- [53] Zhu H, Cao Y, Zhang J, Zhang W, Xu Y, Guo J, et al. One-step preparation of graphene nanosheets via ball milling of graphite and the application in lithium-ion batteries. *J Mater Sci* 2016;51:3675–83. doi:10.1007/s10853-

015-9655-z.

- [54] Lu L, Lai MO. Formation of new materials in the solid state by mechanical alloying. *Mater Des* 1995;16:33–9. doi:10.1016/0261-3069(95)00005-J.
- [55] Toor I-H, Ahmed J, Hussein MA, Patel F, Al-Aqeeli N. Phase evolution studies during mechanical alloying of Fe(82-x)-Cr18-Six (x = 0, 1, 2, 3) alloy. *J Alloys Compd* 2016;683:463–9. doi:10.1016/j.jallcom.2016.05.110.
- [56] Hatchard TD, Genkin A, Obrovac MN. Rapid mechanochemical synthesis of amorphous alloys. *AIP Adv* 2017;7. doi:10.1063/1.4979890.
- [57] Minouei H, Akbari GH, Enayati MH, Hong SI. Amorphization and nanocrystallization of Ni–Nb–Si Alloys. *Mater Sci Eng A* 2017;682:396–401. doi:10.1016/j.msea.2016.11.041.
- [58] Geng Y, Ablekim T, Mukherjee P, Weber M, Lynn K, Shield JE. High-energy mechanical milling-induced crystallization in Fe₃₂Ni₅₂Zr₃B₁₃. *J Non Cryst Solids* 2014;404:140–4. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2014.08.015.
- [59] Amini R, Alijani F, Ghaffari M, Alizadeh M, Okyay AK. Quantitative phase evolution during mechano-synthesis of Ti–Ni–Cu shape memory alloys. *J Alloys Compd* 2012;538:253–7. doi:10.1016/j.jallcom.2012.05.084.
- [60] Amini R, Shamsipoor A, Ghaffari M, Alizadeh M, Okyay AK. Phase transformation during mechano-synthesis of nanocrystalline/amorphous Fe-32Mn-6Si alloys. *Mater Charact* 2013;84:169–74. doi:10.1016/j.matchar.2013.07.017.
- [61] Sharma S, Suryanarayana C. Mechanical crystallization of Fe-based amorphous alloys. *J Appl Phys* 2007;102:0–7. doi:10.1063/1.2800840.
- [62] Lu L, Lai MO. Formation of new materials in the solid state by mechanical alloying. *Mater Des* 1995;16:33–9. doi:10.1016/0261-3069(95)00005-J.
- [63] Cullity BD, Stock SR. *Elements of X-ray diffraction*. 3rd ed. Pearson; 2014.
- [64] Als-Nielsen J, McMorrow D. *Elements of Modern X-ray Physics: Second*

- Edition. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2011. doi:10.1002/9781119998365.
- [65] Tilley RJD. Crystals and Crystal Structures. John Wiley & Sons, Ltd; 2006.
- [66] Rietveld HM. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J Appl Crystallogr* 1969;2:65–71. doi:10.1107/S0021889869006558.
- [67] McCusker LB, Von Dreele RB, Cox DE, Louër D, Scardi P. Rietveld refinement guidelines. *J Appl Crystallogr* 1999;32:36–50. doi:10.1107/S0021889898009856.
- [68] Ladd M, Palmer R. Structure Determination by X-ray Crystallography. Boston, MA: Springer US; 2013. doi:10.1007/978-1-4614-3954-7.
- [69] Young RA. The Rietveld Method. Cambridge: Oxford University Press; 1993.
- [70] Clearfield A, Reibenspies JH, Bhuvanesh N, editors. Principles and Applications of Powder Diffraction. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd; 2009. doi:10.1002/9781444305487.
- [71] Stephens PW. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. *J Appl Crystallogr* 1999;32:281–9. doi:10.1107/S0021889898006001.
- [72] Michielon De Souza S, Ordozgoith Da Frota H, Trichês DM, Ghosh A, Chaudhuri P, Silva Dos Santos Gusmao M, et al. Pressure-induced polymorphism in nanostructured SnSe. *J Appl Crystallogr* 2016;49:213–21. doi:10.1107/S1600576715023663.
- [73] Toby BH. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffr* 2006;21:67–70. doi:10.1154/1.2179804.
- [74] Jansen E, Schäfer W, Will G. R values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement. *J Appl Crystallogr* 1994;27:492–6. doi:10.1107/S0021889893012348.

- [75] Hill RJ, Fischer RX. Profile agreement indices in rietveld and pattern-fitting analysis. *J Appl Crystallogr* 1990;23:462–8. doi:10.1107/S0021889890006094.
- [76] Jiang HG, Rühle M, Lavernia EJ. On the applicability of the x-ray diffraction line profile analysis in extracting grain size and microstrain in nanocrystalline materials. *J Mater Res* 1999;14:549–59. doi:10.1557/JMR.1999.0079.
- [77] Mittemeijer EJ, Welzel U. The “state of the art” of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain. *Zeitschrift Fur Krist* 2008;223:552–60. doi:10.1524/zkri.2008.1213.
- [78] de Keijser TH, Langford JI, Mittemeijer EJ, Vogels ABP. Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening. *J Appl Crystallogr* 1982;15:308–14. doi:10.1107/S0021889882012035.
- [79] Höhne, Günther, Hemminger, Wolfgang F., Flammersheim H-J. *Differential Scanning Calorimetry* 2003. doi:10.1007/978-3-662-06710-9.
- [80] Paul Gabbott, editor. *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Publishing, Blackwell; 2008.
- [81] Suryanarayana C. *Mechanical Alloying and Milling*. New York: Marcel Dekker; 2004.
- [82] Belkly A, Helderma M, Karen VL, Ulkch P. New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): Accessibility in support of materials research and design. *Acta Crystallogr Sect B Struct Sci* 2002;58:364–9. doi:10.1107/S0108768102006948.
- [83] Larson AC, Von Dreele RB. *General Structure Analysis System (GSAS)* 2000;Report LAU:86–748.
- [84] Toby BH. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *J Appl Crystallogr* 2001;34:210–3. doi:10.1107/S0021889801002242.

- [85] Saal JE, Kirklin S, Aykol M, Meredig B, Wolverton C. Materials design and discovery with high-throughput density functional theory: The open quantum materials database (OQMD). *Jom* 2013;65:1501–9. doi:10.1007/s11837-013-0755-4.
- [86] Swanson HE, Tatge E, Fuyat RK. Standard X-ray diffraction powder patterns 1953.
- [87] Pawar RR, Deshpande VT. The anisotropy of the thermal expansion of α -titanium. *Acta Crystallogr Sect A* 1968;24:316–7. doi:10.1107/S0567739468000525.
- [88] Smakula A, Kalnajs J. Precision Determination of Lattice Constants with a Geiger-Counter X-Ray Diffractometer. *Phys Rev* 1955;99:1737–43. doi:10.1103/PhysRev.99.1737.
- [89] Glinnemann J. Erratum: Crystal structures of the low-temperature quartz-type phases of SiO₂ and GeO₂ at elevated pressure. *Zeitschrift Für Krist - Cryst Mater* 1992;202. doi:10.1524/zkri.1992.202.14.269.
- [90] Al-Aqeeli N, Suryanarayana C, Hussein MA. Formation of an amorphous phase and its crystallization in the immiscible Nb-Zr system by mechanical alloying. *J Appl Phys* 2013;114. doi:10.1063/1.4825325.
- [91] Okamoto H. O-Ti (Oxygen-Titanium). *J Phase Equilibria Diffus* 2011;32:473–4. doi:10.1007/s11669-011-9935-5.
- [92] Takizawa H, Uheda K, Endo T. NiGe₂: a new intermetallic compound synthesized under high-pressure. *J Alloys Compd* 2000;305:306–10. doi:10.1016/S0925-8388(00)00733-7.
- [93] Spektor K, Tran DT, Leinenweber K, Hüsser U. Transformation of rutile to TiO₂-II in a high pressure hydrothermal environment. *J Solid State Chem* 2013;206:209–16. doi:10.1016/j.jssc.2013.08.018.
- [94] Maurice DR, Courtney TH. The physics of mechanical alloying: A first report. *Metall Trans A* 1990;21:289–303. doi:10.1007/BF02782409.

- [95] Delogu F, Cocco G. Molecular dynamics investigation on the role of sliding interfaces and friction in the formation of amorphous phases. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 2005;71:1–11. doi:10.1103/PhysRevB.71.144108.
- [96] Rudometkina MV, Seropegin YD, Griбанov AV, Gusei LS. Phase equilibria in the Ti-Nb-Ge system at 1170 K. *J Less Common Met* 1989;147:239–47. doi:10.1016/0022-5088(89)90197-5.
- [97] Pfisterer H, Schubert K. Neue Phasen vom MnP (B 31)-Typ. *Naturwissenschaften* 1950;37:112–3. doi:10.1007/BF00623719.
- [98] Ellner M, Gödecke T, Schubert K. Zur struktur der mischung Nickel-Germanium. *J Less Common Met* 1971;24:23–40. doi:10.1016/0022-5088(71)90164-0.
- [99] David WIF. Powder diffraction: Least-squares and beyond. *J Res Natl Inst Stand Technol* 2004;109:107. doi:10.6028/jres.109.008.
- [100] Dwight AE. CsCl-type equiatomic phases in binary alloys of transition elements. *Trans Am Inst Min Metall Eng* 1959;215:283–6.
- [101] Saburi T, Nenno S, Fukuda T. Crystal structure and morphology of the metastable X phase in shape memory Ti-Ni alloys. *J Less Common Met* 1986;125:157–66. doi:10.1016/0022-5088(86)90090-1.
- [102] Otsuka K, Ren X. Martensitic transformations in nonferrous shape memory alloys 1999;275:89–105.
- [103] Wang L, Wang C, Zhang L, Chen L, Lu W, Zhang D. Phase transformation and deformation behavior of NiTi-Nb eutectic joined NiTi wires. *Nat Publ Gr* 2016:1–11. doi:10.1038/srep23905.
- [104] Pecharsky VK, Zavalij PY. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 2nd ed. Springer US; 2009. doi:10.1007/978-0-387-09579-0.
- [105] Aronin A, Matveev D, Pershina E, Tkatch V, Abrosimova G. The effect of

- changes in Al-based amorphous phase structure on structure forming upon crystallization. *J Alloys Compd* 2017;715:176–83. doi:10.1016/j.jallcom.2017.04.305.
- [106] Michal GM, Sinclair R. The structure of TiNi martensite. *Acta Crystallogr Sect B Struct Crystallogr Cryst Chem* 1981;37:1803–7. doi:10.1107/S0567740881007292.
- [107] Grey IE, Li C, Madsen IC, Braunshausen G. TiO₂-II. Ambient pressure preparation and structure refinement. *Mater Res Bull* 1988;23:743–53. doi:10.1016/0025-5408(88)90040-2.
- [108] Baur BYWH, Khan AA. Ruffle-Type Compounds . IV . SiO₂ , GeO₂ and a Comparison with other Ruffle-Type Structures 1971. doi:10.1107/S0567740871005466.
- [109] Al-Joubori AA, Suryanarayana C. Synthesis of metastable NiGe₂ by mechanical alloying. *Mater Des* 2015;87:520–6. doi:10.1016/j.matdes.2015.08.051.
- [110] Suryanarayana C, Al-Joubori A. Reversible transformation of NiGe in mechanically alloyed Ni-Ge powders. *J Mater Res* 2015;30. doi:10.1557/jmr.2015.161.
- [111] Girot T, Begin-Colin S, Devaux X, Le Caer G, Mocellin A. Modeling of the phase transformation induced by ball milling in anatase TiO₂. *J Mater Synth Process* 2000;8:139–44. doi:10.1023/a:1011351807629.
- [112] Begin-Colin S, Girot T, Mocellin A, Le Caër G. Kinetics of formation of nanocrystalline TiO₂ II by high energy ball-milling of anatase TiO₂. *Nanostructured Mater* 1999;12:195–8. doi:10.1016/S0965-9773(99)00097-5.
- [113] Alijani F, Amini R, Ghaffari M, Alizadeh M, Okyay AK. Effect of milling time on the structure, micro-hardness, and thermal behavior of amorphous/nanocrystalline TiNiCu shape memory alloys developed by mechanical alloying. *Mater Des* 2014;55:373–80.

doi:10.1016/j.matdes.2013.09.009.