

FUSÃO E SOLIDIFICAÇÃO DE Pb e Zn NANOESTRUTURADOS PROCESSADOS MECANICAMENTE¹

Angelita Alves Teixeira²
Evaristo Nunes Filho³
Edson Passamani Caetano³
Jair Carlos Checon de Freitas³

Resumo

Este trabalho trata de uma investigação sobre os processos de fusão e solidificação em materiais nanoestruturados obtidos a partir do processamento mecânico de pós elementares de Pb e Zn. Amostras desses elementos foram preparadas em um moinho de bolas, utilizando vial selado sob atmosfera de argônio. Essas amostras foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios-X (DRX) à temperatura ambiente e DRX *in situ* utilizando radiação síncrotron. Resultados obtidos através da análise das curvas de DSC mostraram em geral alargamento no pico de fusão e redução na temperatura de fusão para todas as amostras moídas. A análise dos DRX mostrou que o processamento mecânico levou à obtenção de pós nanoestruturados de Pb e Zn, com a tendência geral de redução no tamanho de cristalito e aumento na deformação na rede cristalina em função do aumento no tempo de moagem. Na comparação entre DSC e DRX *in situ*, a ocorrência da transição endotérmica de fusão, alargada e deslocada para baixas temperaturas, foi correlacionada à redução na intensidade difratada, causada principalmente pelo decréscimo nas quantidades das fases cristalinas Pb ou Zn. Tais resultados mostraram que a ocorrência de redução nas temperaturas de fusão e solidificação para os materiais moídos foi associada aos efeitos decorrentes do processamento mecânico, com redução dos cristalitos a dimensões nanométricas, introdução de deformação na rede cristalina e criação de regiões interfaciais ricas em defeitos.

Palavras-chave: Processamento mecânico; Materiais nanocristalinos; DSC; DRX

MELTING AND FREEZING OF NANOSTRUCTURED Zn AND Pb POWDERS PRODUCED BY BALL-MILLING

Abstracts

This work presents an investigation about melting and freezing behaviors of materials with nanocrystalline characteristics obtained by mechanical processing of Pb and Zn powders. The samples were prepared from the ball milling of Pb or Zn elemental powders, under high-purity argon atmosphere. The milled samples were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), room temperature X-ray diffraction (XRD) and *in situ* XRD measurements (using synchrotron radiation). The DSC results showed the general trend of lowering of the melting temperature and broadening of the melting transition for all milled samples. The analysis of the X-ray diffractograms revealed that the mechanical processing led to the attainment of nanostructured Pb and Zn powders, with the general trend of crystallite size reduction and increase in lattice strain with the increase in milling time. The comparison between DSC and *in situ* XRD data allowed the correlation of the endothermic melting transition (broad and shifted to low temperature for the milled materials) to the reduction in diffracted intensity caused mainly by the decrease in the amounts of crystalline Pb or Zn phases. Such results showed that the melting and freezing points depression for the milled materials were associated with the effects caused by the mechanical processing, with reduction of crystallites to nanometer sizes, introduction of lattice strain, and creation of defect-rich interfacial regions.

Key words: Ball milling; Nanocrystalline materials; DSC; XRD

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Mestre em Física-Universidade Federal do Espírito Santo.

³ Doutor em Física- Universidade Federal do Espírito Santo.

1 INTRODUÇÃO

Diversos trabalhos têm surgido nos últimos anos tratando dos processos de fusão e solidificação de sistemas com dimensões nanométricas obtidos por diferentes técnicas tais como: o método de evaporação/deposição metálica, a moagem severa em altas energias (*ball milling*) e a técnica de resfriamento rápido utilizando *melt-spinning*.^[1-14] Dentre estes trabalhos, merecem destaque as observações sistemáticas de Sheng e colaboradores^[1,4,9-11] envolvendo fusão e solidificação de partículas nanométricas de Pb, Sn, In, Cd e Bi incrustadas em matriz de Al. Nestes casos, a dependência da temperatura de fusão das nanopartículas é descrita por uma expressão que leva em conta a diferença entre as energias superficiais envolvidas nas duas interfaces sólido-matriz e líquido-matriz, a qual depende do ângulo de contato entre o núcleo líquido formado no início do processo de fusão e a matriz de Al.

Um modelo bastante simples para descrever a diminuição da temperatura de fusão causada pela redução no tamanho de um sólido que considera a dependência da temperatura de fusão de pequenas partículas esféricas com relação ao seu raio é descrito por D. Ragone.^[15] Dentro do modelo simplificado descrito, a variação na temperatura de fusão de uma pequena partícula esférica é inversamente proporcional ao seu raio. Modelos mais sofisticados levando em conta aspectos como a energia de superfície da fase líquida, a mudança da energia associada a tensões estruturais nas fases sólida e líquida e a existência de um filme líquido na superfície da partícula sólida antes da fusão, entre outros, conduzem a expressões mais complicadas para a dependência da temperatura com relação ao inverso do raio, embora uma relação aproximadamente linear entre essas grandezas seja muitas vezes obtida.^[1,4-5,16]

Dentre as técnicas usualmente empregadas para investigação do comportamento da fusão de sistemas com dimensões nanométricas, destacam-se os métodos de microscopia eletrônica e de DRX, ambos com análise *in situ* durante o aquecimento e/ou resfriamento dos materiais analisados.^[17-19] Um outro conjunto de métodos bastante apropriado para essa investigação são as técnicas de análises térmicas. Dentre essas, destaca-se a técnica de DSC, que tem sido freqüentemente utilizada para investigação sobre fusão e solidificação de partículas nanométricas de materiais como Pb, In, Sn, Cd e Bi.^[1-2,5,20-21] Nas curvas de DSC pode-se observar tanto a ocorrência de redução na temperatura de fusão quanto de superaquecimento fornecendo informações que podem ser complementadas por aquelas obtidas por meio de técnicas sensíveis à estrutura do material, como microscopia eletrônica e DRX.

Este trabalho investiga a formação de nanocristais de Pb e Zn obtidos por ball milling partindo de pós elementares, sendo também investigado o comportamento de fusão e solidificação dos materiais assim produzidos. Tais elementos foram escolhidos por apresentarem fusão em uma faixa de temperaturas apropriada (<500°C) para medidas de DSC.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O Pb utilizado procede da Aldrich Chem. Co. - 99,95%-100Mesh e o Zn da Química Moderna – lote 4024. A série de amostras do Zn foi denominada de Zn (WC), ou seja, amostras moídas em vial e esferas de carbeto de tungstênio (WC). Por outro lado, a série de amostras de Pb (com vial e esferas de aço) foi denominada de Pb-

Al_2O_3 , pois o Pb foi misturado com alumina em pó para facilitar o processo de moagem. As amostras foram preparadas sob a atmosfera de argônio ultrapuro dentro da caixa de luvas. O moinho utilizado foi um 8000 Spex-mill por diferentes tempos de moagem. Foram preparados 5,3 g de zinco para a ferramenta de carbeto de tungstênio, Zn (WC), com uma massa de esferas de 40,5 g e uma relação massa das esferas-massa da amostra de 8:1; para a amostra Pb moída em vial e esferas de aço com uma massa de 14,2 g, a massa da amostra foi de 5,1 g de Pb para 1,8 g de Al_2O_3 , totalizando 6,9 g de amostra de Pb- Al_2O_3 e uma relação de 2:1.

As medidas de DRX à temperatura ambiente foram feitas em um difratômetro modelo CAT4053A3 da marca Rigaku nº 9407F8, com radiação K_α do Cu com comprimento de onda de $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$. Os DRX registrados *in situ* com aquecimento/resfriamento da amostra foram coletados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Foi utilizada a linha XPD – DRX de pó com $\lambda = 1,502 \text{ \AA}$ e sob vácuo de 10^{-2} Torr. As medidas de DSC foram realizadas em um equipamento Shimadzu DSC-50, com cadinhos (porta-amostras) de alumínio fechados, numa atmosfera de argônio (Ar) com fluxo de 30ml/min a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min (ou 4 °C para algumas amostras selecionadas), da temperatura ambiente a 500 °C e resfriando à mesma taxa até 200 °C.

3 RESULTADOS

Nos DRX para a série Zn (WC) (Figura 1) pode ser observado que mesmo a amostra não moída (0h), já estava contaminada com ZnO. Até 30 horas ocorre o alargamento dos picos de difração do Zn e uma redução relativa na intensidade. A partir de 30 horas inicia-se a contaminação da amostra com o carbeto de tungstênio (WC), material que reveste a ferramenta de moagem. Com 50 horas desapareceram completamente os picos de difração do Zn e observam-se apenas os picos de difração provenientes do WC. Nos DRX para a série Pb- Al_2O_3 (Figura 2), aparecem os picos da alumina, os do PbO e os picos do composto Fe-C proveniente do aço da ferramenta (indicados por @), além dos picos do Pb. Observamos que o pico principal do Pb (111) sofreu um alargamento e uma redução na intensidade significativa, já com tempo de moagem de 10 h. Os picos da alumina praticamente desapareceram já a partir de 1 h de moagem, sendo predominantes acima desse tempo os picos associados ao PbO.

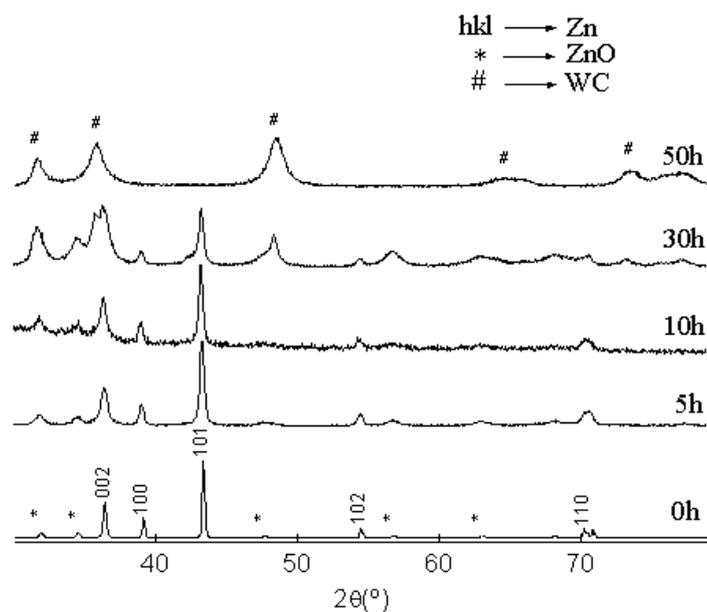


Figura 1: Difratogramas de raios-X à temperatura ambiente para a série Zn (WC) para os tempos de moagem de 0, 5, 10, 30 e 50 h.

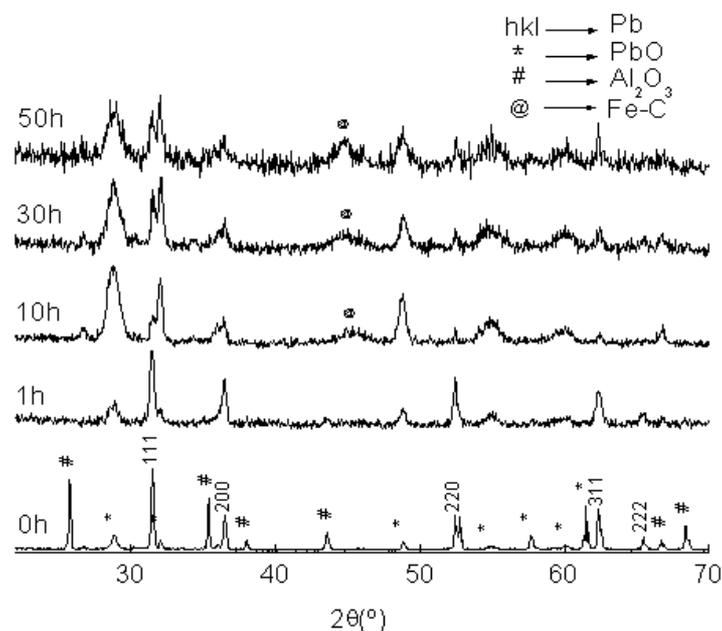


Figura 2: Difratogramas de raios-X à temperatura ambiente para a série Pb-Al₂O₃ para os tempos de moagem de 0, 1, 10, 30 e 50 h.

Nas curvas de DSC para a série Zn (WC) no aquecimento (Figura 3a), verificamos que com o aumento do tempo de moagem a temperatura de início do processo de fusão diminuiu, sendo que em todas as amostras moídas ocorreu um deslocamento do pico para baixas temperaturas, comparando-se com a linha tracejada vertical que indica a temperatura de fusão do Zn (419 °C) e com 50 h de moagem este pico desaparece completamente. Isso é coerente com os dados já reportados de DRX, que mostraram que com 50 h de moagem não havia mais Zn livre, mas apenas

picos de DRX associados aos compostos ZnO e WC (Figura 1). Durante o resfriamento (Figura 3b), ocorreu um sub-resfriamento em todos os casos. Mesmo a amostra não moída (0 h) apresentou a solidificação iniciando cerca de 3°C abaixo da temperatura de fusão. Com o aumento no tempo de moagem, observamos a redução progressiva na temperatura de solidificação e o alargamento da transição, de forma análoga ao comportamento observado para a fusão.

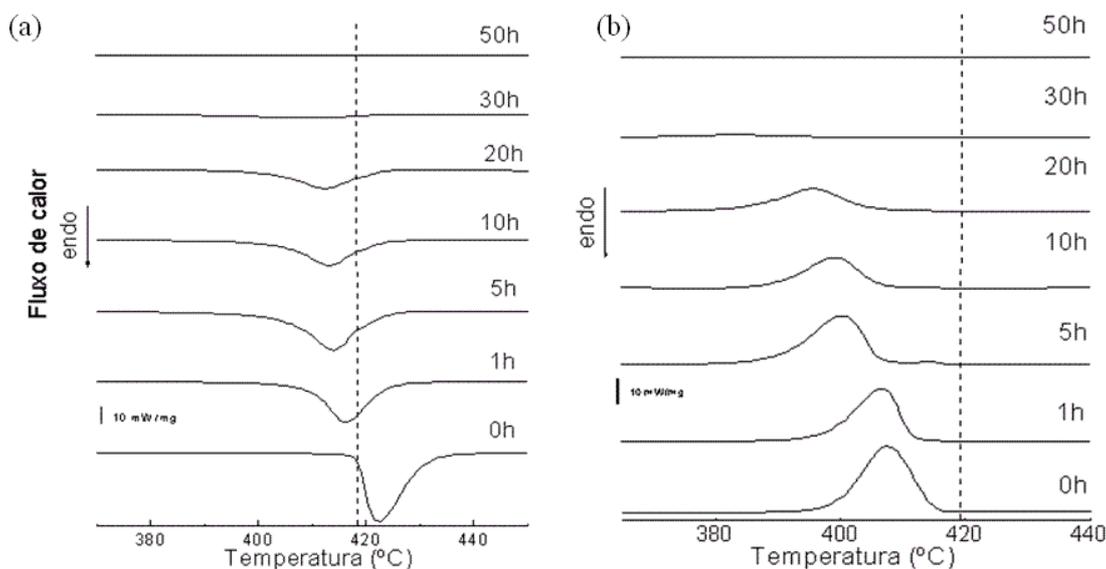


Figura 3: Curvas de DSC medidas para as amostras da série Zn (WC) moídas por 0, 1, 5, 10, 20, 30 e 50 h durante: a) o aquecimento, b) o resfriamento. A linha vertical indica a temperatura de fusão do Zn.

Nas curvas de DSC para a série Pb-Al₂O₃, registradas durante o aquecimento (Figura 4a) houve uma variação significativa na temperatura de fusão, assim como alargamento do pico de fusão. A partir de cerca de 20 h de moagem foi observado um desdobramento do pico de fusão. Com relação às curvas de DSC registradas durante o resfriamento, a Figura 4b mostra a ocorrência de sub-resfriamento já para a amostra não moída (0 h). O aumento no tempo de moagem levou à redução na temperatura de solidificação, de forma análoga ao encontrado para as amostras de Zn.

A Figura 5 mostra o DRX *in situ* da evolução do pico principal do Pb (111), para a amostra Pb-Al₂O₃ 30h com o aumento da temperatura, indicando o desaparecimento da fase cristalina desse material em temperaturas bastante inferiores à temperatura de fusão do Pb *bulk* (327,5°C). Na Figura 6 verificamos um pico de DRX bastante reduzido indicando que não ocorreu recristalização completa do Pb após a fusão e resfriamento.

A Figura 7 mostra a evolução do pico principal de DRX do Zn (101) com o aumento da temperatura, indicando o desaparecimento da fase cristalina desse material em temperaturas ainda inferiores à temperatura de fusão do Zn *bulk* (419 °C). A Figura 8 mostra três difratogramas completos registrados em temperaturas abaixo (antes da fusão e depois da solidificação) e acima da fusão do Zn. Na temperatura de 446°C, apenas os picos associados ao ZnO e ao WC são observados, indicando fusão completa do Zn. As intensidades relativas dos picos de DRX associados ao Zn após a solidificação são bem maiores do que no caso do Pb (Figura 6), indicando uma extensa cristalização do Zn no processo de resfriamento. Um pequeno estreitamento dos picos de difração foi também observado e associado ao aumento no tamanho aparente de cristalito e à remoção de deformações estruturais com os processos de fusão e solidificação.

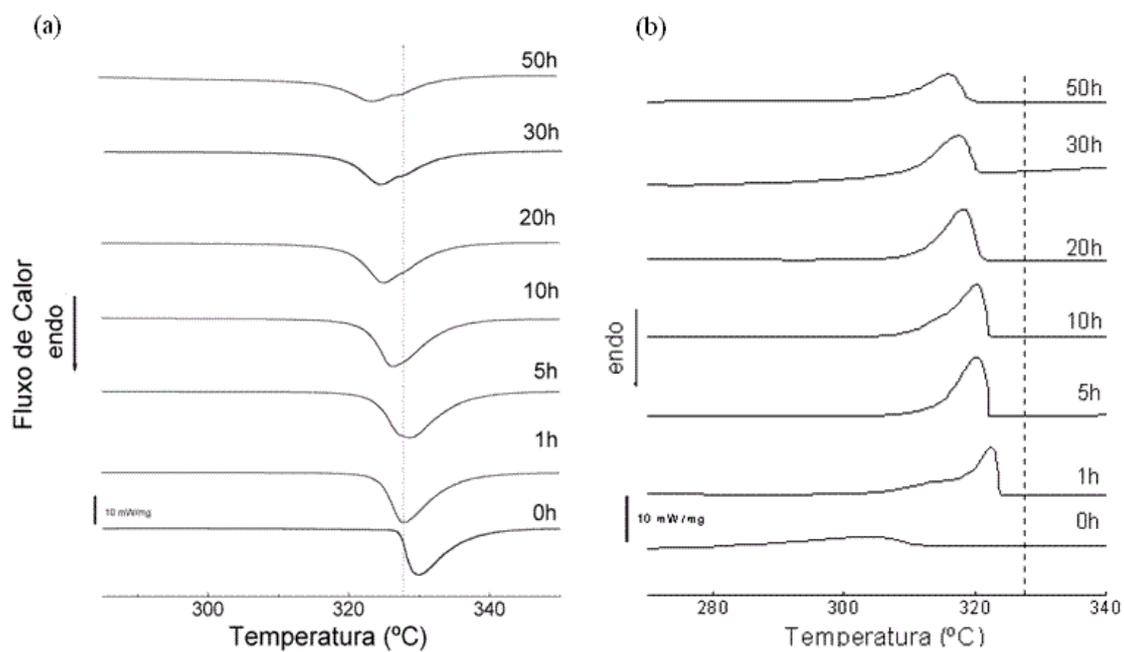


Figura 4: Curvas de DSC para as amostras da série Pb-Al₂O₃ moídas por 0, 1, 5, 10, 20, 30 e 50 h medidas durante: a) o aquecimento; b) o resfriamento. A linha vertical indica a temperatura de fusão do Pb.

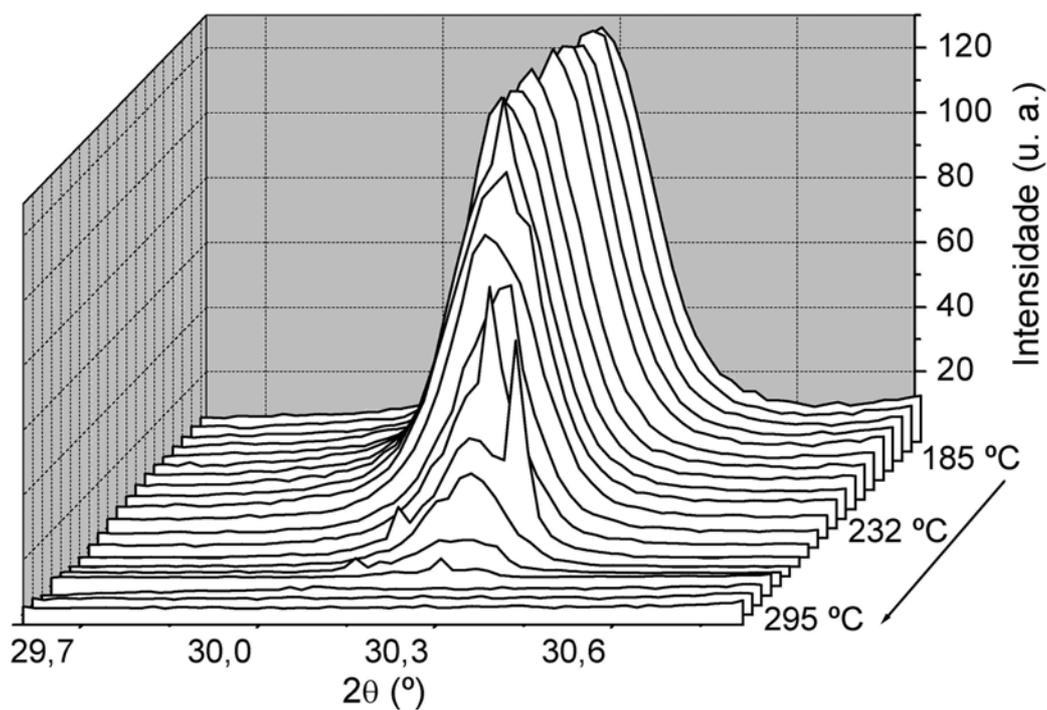


Figura 5: Difractogramas de raios-X registrados durante o aquecimento da amostra Pb-Al₂O₃ 30h.

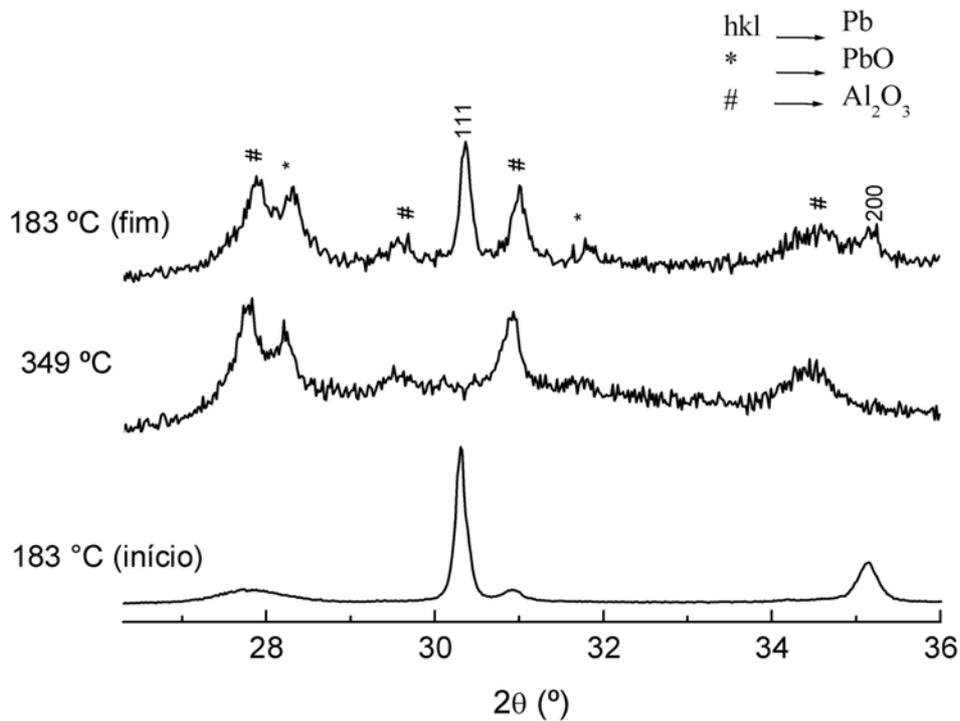


Figura 6: Difratomogramas de raios-X registrados nas temperaturas indicadas, antes e após o processamento térmico em temperaturas acima do ponto de fusão do Pb.

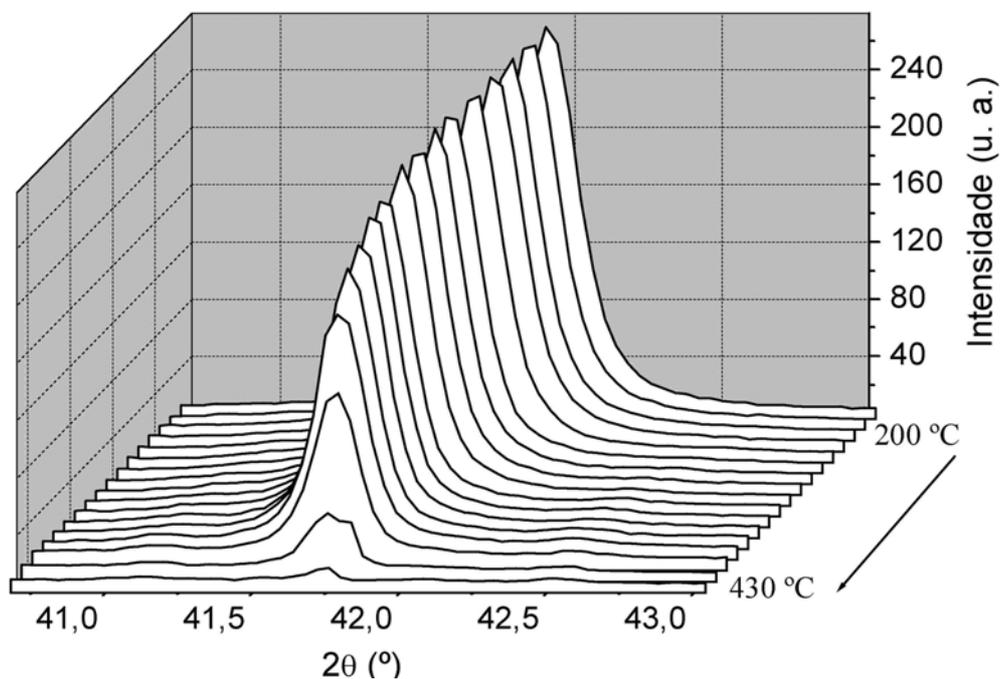


Figura 7: Difratomogramas de raios-X registrados durante o aquecimento da amostra Zn (WC) 20h.

Uma comparação detalhada entre a evolução da área compreendida pelo pico (111) associado ao Pb, obtida nas medidas de DRX *in situ*, e as curvas de DSC obtidas com a mesma taxa de aquecimento e resfriamento empregada nas medidas de DRX (4°C/min) (Figura 9), mostrou uma redução contínua na fração cristalina de Pb, mesmo em temperaturas bastante abaixo do início da fusão detectada por DRX. A

Figura 10 compara a evolução da área compreendida pelo pico (101) associado ao Zn, com as curvas de DSC, também com a mesma taxa. É possível mais uma vez observar a redução gradual na intensidade do pico de DRX, indicando uma fusão não abrupta.

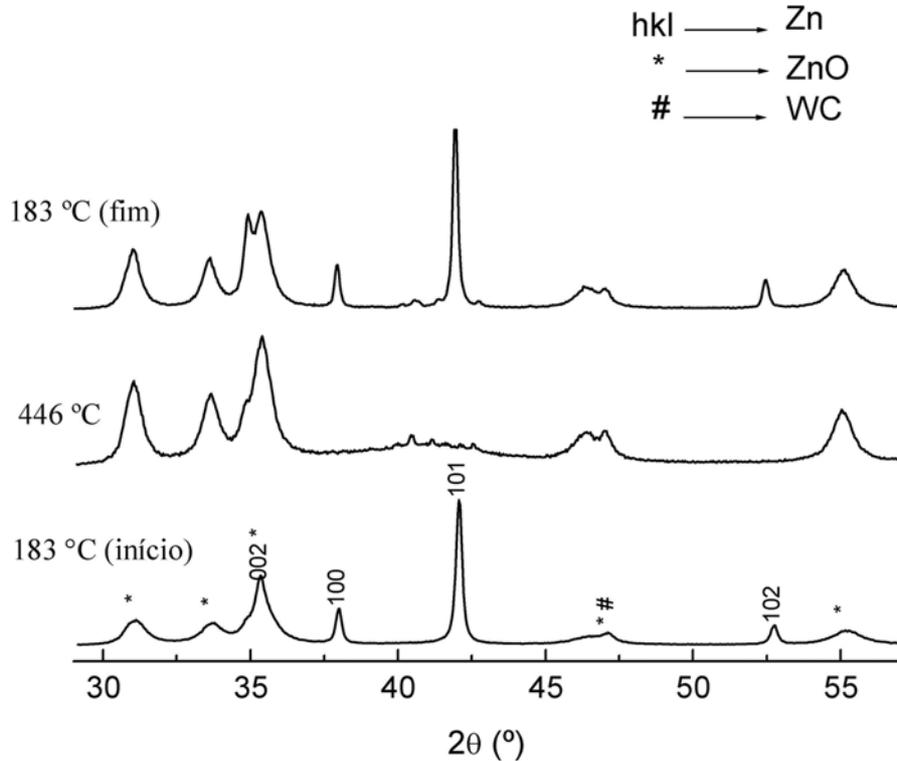


Figura 8: Difratomogramas de raios-X registrados nas temperaturas indicadas, antes e após o processamento térmico em temperaturas acima do ponto de fusão do Zn.

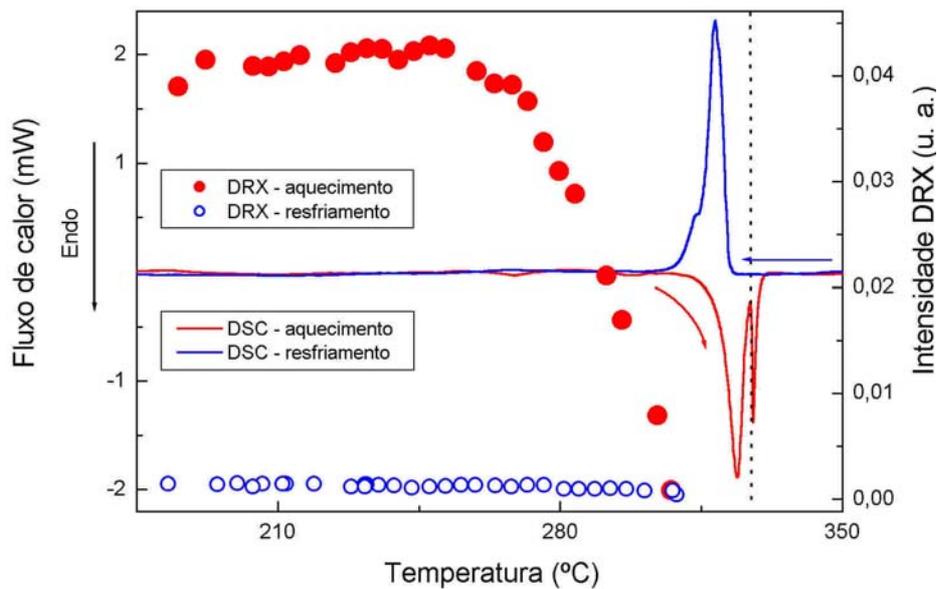


Figura 9: Comparação entre a evolução da área do pico (111) associado ao Pb nas medidas de DRX *in situ* para a amostra Pb-Al₂O₃ 30 h com as curvas de DSC registradas com a mesma taxa de aquecimento e resfriamento (4°C/min).

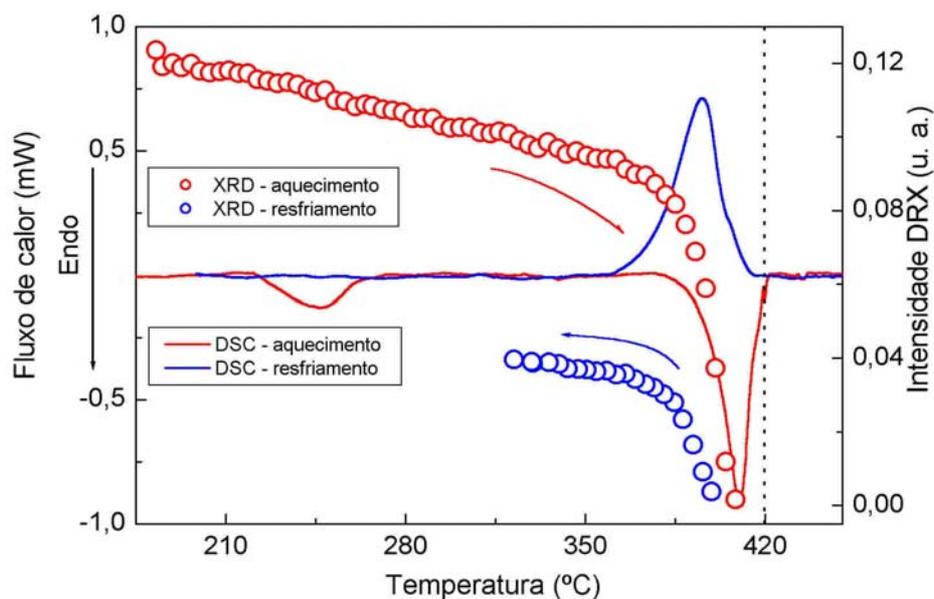


Figura 10: Comparação entre a evolução da área do pico (101) associado ao Zn nas medidas de DRX *in situ* para a amostra Zn (WC) 20 h com as curvas de DSC registradas com a mesma taxa de aquecimento e resfriamento (4°C/min).

4 DISCUSSÃO

O alargamento nos picos de difração dos DRX registrados à temperatura ambiente (Figuras 1 e 2) está relacionado à redução do tamanho de cristalito e a um aumento de deformação na rede cristalina do Zn.^[22-25] Para separação dos efeitos devidos ao tamanho reduzido de cristalito e à deformação na rede cristalina (*strain*) do alargamento dos picos de DRX, escolhemos utilizar o método de ajuste da função de Voigt.^[23,26] Houve uma tendência de redução no tamanho de cristalito para as amostras da série Zn (WC) (180 a 30 nm), com o aumento do tempo de moagem. Para as amostras da série Pb-Pb-Al₂O₃ obtivemos um tamanho de cristalito da ordem de 50 nm. As curvas de DSC para a amostra de Zn(WC) (Figura 3a) mostram que com 50h de moagem o pico de fusão não é mais detectado. Uma coerência com os dados já reportados de DRX à temperatura ambiente, que mostraram que com 50 h de moagem não havia mais Zn livre, mas apenas picos de DRX associados aos compostos ZnO e WC (Figura 1). Com o aumento no tempo de moagem, observamos a redução progressiva na temperatura de solidificação (Figura 3b) e o alargamento da transição, de forma análoga ao comportamento observado para a fusão. Nas curvas de DSC foi observada a ocorrência de um desdobramento do pico de fusão em dois picos sobrepostos, observáveis nas amostras da série Zn (WC) entre 5 e 20 h de moagem. Esse desdobramento tem sido observado em muitas amostras obtidas por moagem de elementos imiscíveis, como Pb-Fe, Pb-Al e In-Al.^[1,27] O que sugere, no caso das amostras Zn (WC), que um efeito similar pode ter sido causado pela presença dos contaminantes ZnO e WC. A comparação das curvas de DSC com os resultados de DRX previamente apresentados (Figura 1) reforça esse raciocínio, já que o aparecimento do pico duplo de fusão acompanha a redução da intensidade relativa dos picos associados ao Zn nos DRX e o conseqüente crescimento da contribuição devida aos contaminantes. Para as amostras da série Pb-Al₂O₃ (Figura 4a), neste caso houve uma variação significativa na temperatura de fusão, assim como alargamento do pico de fusão. A partir de cerca de 20 h de moagem foi também observado um desdobramento do pico de

fusão, analogamente ao discutido para as amostra de Zn. Mais uma vez esse desdobramento parece estar associado à dispersão de Pb em regiões interfaciais desordenadas contendo PbO e/ou Al₂O₃, fases identificadas através dos resultados de DRX (Figura 2). Com relação às curvas de DSC registradas durante o resfriamento, a Figura 4b mostra a ocorrência de sub-resfriamento já para a amostra não moída (0 h), devido à mistura do pó de Pb com pó de alumina.

Na comparação detalhada entre a evolução da área compreendida pelo pico (111) associado ao Pb e pelo pico (101) associado ao Zn, obtida nas medidas de DRX *in situ* durante o aquecimento e resfriamento e as curvas de DSC mostradas nas Figuras 9 e 10, respectivamente, pode ser observado que as duas técnicas forneceram resultados não diretamente comparáveis. A evolução da área obtida por DRX mostrou uma redução contínua na fração cristalina de Pb (Figura 9), mesmo em temperaturas bastante abaixo do início da fusão detectada por DSC. Aqui é importante considerar se é ou não apropriado associar diretamente a redução na área do pico de DRX à redução na quantidade de material cristalino contribuindo para a difração. Em materiais macroscópicos (*bulk*), a redução de intensidade devida ao fator de Debye-Waller é relativamente pequena em temperaturas abaixo da temperatura de fusão do material, de modo que tal associação é correta.^[4] No caso dos materiais desordenados obtidos por moagem, não se pode descartar, contudo, a possibilidade de redução na intensidade devido ao aumento na amplitude de vibração atômica com o aumento da temperatura, especialmente para átomos de superfície e em regiões de contorno de grão. Assim, a redução na intensidade do pico de DRX antes do início da fusão detectada por DSC pode estar associada a esse efeito.

Com relação à cristalização a partir da fase líquida a discrepância entre a curva de DSC e de DRX, mostrada na Figura 9, é ainda maior: enquanto na medida de DSC a transição de solidificação foi detectada com pequena magnitude de sub-resfriamento, os DRX obtidos durante o resfriamento mostraram evolução bastante limitada da fração cristalina, até temperaturas abaixo de 200°C. Esses resultados deixam claro que para uma análise mais consistente do efeito causado pelo processamento térmico, seria necessária a realização simultânea de medidas de DRX *in situ* e de DSC, utilizando a mesma amostra e o mesmo sistema de aquecimento e resfriamento. De qualquer forma, os resultados apresentados para as medidas de DRX *in situ* são úteis para uma compreensão qualitativa sobre o que ocorre no primeiro aquecimento (até a fusão) do material moído: uma transição alargada, iniciando-se bastante abaixo do ponto de fusão, indicando um processo não-abrupto que envolve a fusão antecipada das regiões mais desordenadas, com tamanho de cristalito reduzido e ricas em defeitos estruturais.^[28,29]

Os mesmos comentários feitos anteriormente para o caso da redução da intensidade do pico de DRX associado ao Pb se aplicam para as amostras de Zn. Essa possibilidade parece realmente plausível, tendo em vista a grande redução de intensidade de DRX observada na Figura 10 em temperaturas muito abaixo do início da fusão detectada por DSC. Quanto ao processo de solidificação, os resultados mostrados na Figura 10 indicam uma boa correlação entre as informações obtidas por DSC e por medidas de DRX *in situ*, ao contrário do encontrado anteriormente para a amostra Pb-Al₂O₃ 30 h.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de se obter Zn e Pb nanoestruturados para se estudar o comportamento de fusão e solidificação desses materiais através da técnica de DSC correlacionada com DRX. O processamento mecânico levou à obtenção de pós nanoestruturados de Zn e Pb. Foi observada a tendência geral de redução no tamanho de cristalito e aumento na deformação na rede cristalina em função do aumento no tempo de moagem, sendo obtidos cristalitos com dimensões da ordem de 20-30 nm e deformação na faixa de 0,3-0,4%.

Nas curvas de DSC houve redução na temperatura de fusão e alargamento do pico de fusão em todas as amostras moídas, além da ocorrência de sub-resfriamento mesmo para as amostras não moídas. Houve uma redução na temperatura de fusão de 40°C para o Zn na amostra Zn (WC) 20h e de 23°C para o Pb na amostra Pb-Al₂O₃ 30h. Um desdobramento do pico de fusão em dois picos parcialmente sobrepostos foi observado para as amostras com altos tempos de moagem, especialmente no caso da série Pb-Al₂O₃. A existência dos dois picos foi associada à fusão separada de Pb em regiões com interfaces distintas: o primeiro pico foi atribuído a agregados de Pb (com dimensões reduzidas) dispersos em regiões interfaciais desordenadas contendo PbO e Al₂O₃; já o segundo pico foi associado a regiões ricas em Pb com estrutura pouco desordenada, onde a temperatura de fusão é próxima do encontrado para o Pb *bulk*.

Na comparação entre DSC e DRX *in situ* correlacionamos a ocorrência da transição endotérmica de fusão à redução na intensidade difratada causada pela redução nas quantidades das fases cristalina do Pb ou Zn. A redução na intensidade de DRX foi observada em temperaturas bastante inferiores ao início da fusão detectada por DSC, sugerindo um aumento na contribuição do fator de Debye-Waller. Após aquecimento acima dos pontos de fusão e resfriamento, foi observada por DRX uma cristalização lenta para o caso do Pb, em contraste com o pico exotérmico detectado nas curvas de DSC logo abaixo da temperatura de fusão, o que mostra o papel desempenhado pelas condições envolvendo a amostra durante as medidas de DSC e de DRX, na cinética de cristalização durante o resfriamento da fase líquida.

Esses resultados mostraram, portanto que a moagem alterou o perfil de fusão dos materiais moídos, uma redução nas temperaturas de fusão/solidificação mesmo com pequenos tempos de moagem, uma redução dos cristalitos a dimensões nanométricas, a introdução de deformação na rede cristalina e a criação de regiões interfaciais ricas em defeitos levaram à ocorrência de fusão abaixo da temperatura normal de equilíbrio sólido-líquido para os materiais macroscópicos de referência (Pb e Zn).

Agradecimentos

CAPES, Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS.

REFERÊNCIAS

- 1 Sheng, H.W.; Lu, K. Ma, E., **Acta Mater**, v.46, n.14, p.5195-5205, 1998.
- 2 Rösner, H.; Scheer, P.; Weissmuller, J.; Wilde, G., **Phil. Mag. Lett**, v.83, n.8, p.511-523, 2003
- 3 Depero, L.E.; Bontempi, E.; Sangaletti, L.; Pagliara, S., **J. Chem. Phys.** 118, p.1400, 2003.
- 4 Sheng, H.W.; Lu, K.; Ma, E., **Nanostruct. Mater.** 10-5, p.865-873, 1998.
- 5 Singh, A.; Tsai, A.P., **Sādhanā**. 28, p.63-80, 2003.
- 6 Couchman, P.R.; Jesser, W.A., **Phil. Mag.**, 35, p.787, 1977.
- 7 Turnbull, D., **J. Appl. Phys.** 21, p.1022, 1950.
- 8 Lavcevic, L.M.; Ogorelec, Z., **Mater. Lett.** 57, p.4134-4139, 2003.
- 9 Sheng, H.W.; Rent, G.; Peng, L.M.; Hu, Z.Q.; Lu, K., **Phil. Mag. Lett.** 73, p.179, 1996.
- 10 Sheng, H.W.; Hu, Z.Q.; Lu, K., **Nanostruct. Mater.**, 9, p.661, 1997.
- 11 Sheng, H.W.; Zhou, F.; Hu, Z. Q.; Lu, K., **J. Mater. Res.**, v.13, n.2, p.308, 1998.
- 12 Kellermann, G.; Craievich, A.F., **Phys. Rev. B**, v.65, p.134204/1-134204/6, 2002.
- 13 Ben, D.T.; Lereah, Y.; Deutscher, G.; Kofman, R.; Cheyssac, P., **Phil. Mag. A.**, 71, p.1135, 1995.
- 14 Peters, K.F.; Cohen, J.B.; Chung, Y., **Phys. Rev. B.**, 57, p.3430, 1998.
- 15 Ragone, D.V., **Thermodynamics of Materials**. vol. II. John Wiley & Sons. Inc. 1995.
- 16 Skripov, V.P.; Koverda, V.P.; Skokov, V.N., **Phys. Stat. Sol.** 66, p.109, 1981.
- 17 Couchman, P.R.; Jesser, W.A., **Phil. Mag.**, 35, p.787, 1977.
- 18 Ben, D.T.; Lereah, Y.; Deutscher, G.; Kofman, R.; Cheyssac, P., **Phil. Mag. A.** 71, p.1135, 1995.
- 19 Teixeira, A.A.; Freitas, J.C.C.; Nunes, E.; Passamani, E. C.; Kellermann, G.; Craievich, A.F., **Activity Report/Brazilian Synchrotron Light Laboratory**. 2004.
- 20 Lavcevic, L.M.; Ogorelec, Z., **Mater. Lett.** 57, p.4134, 2003.
- 21 Goswami, R.; Chattopadhyay, K., **Acta Metall. Mater.**, v.43, n.7, p.2837-2847, 1995.
- 22 Klug, H.P.; Alexander, L.E., **X-Ray Diffraction Procedures**. John Wiley & Sons. London. 1974.
- 23 Vives, S.; Gaffet, E.; Meunier, C., **Mater. Sci. Eng.**, A366, p.229-238, 2004.
- 24 Scardi, P.; Leoni, M.; Delhez, R., **Appl. Crystal.**, 21, p.381, 2004.
- 25 Langford, J. I., **J. Appl. Cryst.**, 11, p.10-14, 1978.
- 26 Mändar, H.; Felsche, J.; Mikli, V.; Vajakas, T., **J. Appl. cryst.**, 32, p.345-350, 1999.
- 27 Freitas, J.C.C.; Nunes, E.; Passamani, E.C.; Larica, C.; Kellermann, G.; Craievich, A.F., **Acta Materialia**, 54, p.5095-5102, 2006.
- 28 Ubbelohde, A.R., **The Molten State of Matter**. 1st edition. John Wiley & Sons.1978.
- 29 Clas, S-D; Dalton, R.C.; Hancock, B.C., **Pharm. Sci. Technol. Today.**, 2, p.311, 1999.