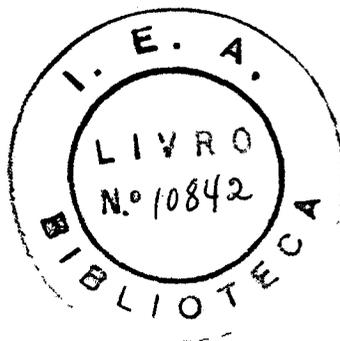


LAURA SORDI

Orientador: Luiz Guimarães Ferreira

ESTUDO DA TRANSIÇÃO ORDEM-DESORDEM
EM LIGAS DE FeNi COM IMPUREZAS



↓
Tese apresentada no Departamento de Física da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de "Mestre em Ciências"

1969

a minha mãe a quem devo
tudo que consegui realiz
zar

a meu marido pela magníf
fica colaboração que
sempre me presta

a minha filha que veio
completar minha já imens
sa felicidade

AGRADECIMENTOS

A realização dêste trabalho é fruto do acôrdo de colaboração científica estabelecido entre o Instituto de Energia Atômica, o Laboratório de Estado Sólido e Baixas Temperaturas do Departamento de Física da Faculdade de Filosofia e Ciências e Letras da Universidade São Paulo e o Laboratório de Física do Sólido do Centro de Estudos Nucleares de Grenoble. Essa colaboração não teria sido possível se não fossem os esforços do Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, do Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira e do Dr. Daniel Dautreppe, que muito fizeram para estabelecê-la e mantê-la, não esquecendo dos Srs. Gérard Kuhn e Raphael Tiberghien, fundadores do grupo de trabalho que por êle muito batalharam.

Agradecemos ao Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira e ao Sr. François Valla pelas valiosas discussões que nos foram muito proveitosas.

Apresentamos nossos profundos agradecimentos ao Sr. François Barruel pelas importantes sugestões que nos deu, pela discussão do manuscrito e pela efetiva colaboração prestada na realização das experiências; ao Sr. Philippe Brosson pelos conselhos dados e ao Sr. George Lucki pela colaboração prestada em grande parte das experiências que constituem êsse trabalho.

Agradecemos ao técnico Roger Argoud pela eficiente dedicação na realização dêsse trabalho e pelas muitas modificações introduzidas para melhorar o dispositivo.

Agradecemos ainda ao pessoal da Divisão de Operação e Manutenção de Reatores, da Oficina Mecânica e do Serviço de Impressão por tôdas as ajudas prestadas.

ÍNDICE

	pág.
INTRODUÇÃO	1
Capítulo I CONSIDERAÇÕES GERAIS E OBJETIVO ::::.....	3
1.1- Estrutura de uma liga binária	3
1.2- Parâmetros de ordem	
1.3- Sumário histórico	
1.4- Sistema FeNi	
1.5- Objetivo	
Capítulo II RESISTIVIDADE DE LIGAS	
2.1- Considerações gerais	
2.2- Resistividade de metais de transição e de suas ligas	
2.3- Estudo das diferentes contribuições à resistividade	
Capítulo III CINÉTICA DO PROCESSO DE ORDENAÇÃO	19
3.1- Ordem a longo alcance	19
3.2- Ordem a curto alcance	23
Capítulo IV MÉTODO EXPERIMENTAL	25
4.1- Introdução	25
4.2- Princípio de medida	26
4.3- Dispositivo de irradiação	28
4.4- Circuito de controle de temperatura ...	31
4.5- Circuito de medida	32
4.6- Amostras	34
Capítulo V RESULTADOS OBTIDOS	36
Capítulo VI DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	41
6.1- Ligas FeNiSi	41
A- Influência da impureza	41
B- Determinação de T_c	56
6.2- Ligas FeNiMo	60
A- Determinação de T_c	60

B- Determinação do tempo de relaxação .	61
6.3- Análise da resistividade	63
6.4- Problemas experimentais	65
Capítulo VII CONCLUSÕES	69
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	71
BIBLIOGRAFIA	73
ÍNDICE DAS FIGURAS	77

INTRODUÇÃO

O presente trabalho visa trazer uma contribuição ao estudo da transição ordem-desordem em ligas. Estudamos a liga equiatômica ferro-níquel (FeNi) dopada com impurezas de Si e Mo (2% e 4%) e pretendemos estudar algumas grandezas físicas do processo de estabelecimento de ordem como a temperatura crítica, energia de ativação e tempo de relaxação.

A interpretação do trabalho foi feita comparando nossos resultados com aqueles obtidos no laboratório de Física do Sólido do Centro de Estudos Nucleares de Grenoble onde a liga FeNi pura (50%-50%) foi extensamente estudada.

Devido ao comportamento anômalo apresentado pela liga com Si não foi possível determinar as grandezas que nos tínhamos proposto, dirigimos então, esta pesquisa no sentido de analisar e compreender o fenômeno íntimo da ordenação.

Se bem que tenhamos sugerido uma explicação para os resultados encontrados, ulteriores experiências serão necessárias para confirmar as nossas suposições.

É exatamente nesse fato que se resume a importância deste trabalho; que abre um vasto campo de estudo, quer experimental, quer teórico.

A técnica utilizada foi a de medir a resistividade elétrica de amostras filiformes durante recosimentos isotérmicos sob irradiação com neutrons rápidos. É necessário ressaltar que essa técnica não é de grande eficiência para ligas dopadas pois os resultados obtidos são de difícil interpretação.

A velocidade de ordenação de nossas ligas é relativamente baixa mesmo sob irradiação de neutrons, o que torna êste estudo muito lento. Além disso temos outro obstáculo para o bom rendimento do trabalho que é o curto tempo de funcionamento do reator, em média 36 horas semanais.

O primeiro capítulo além de expor o objetivo dêste trabalho dá alguns conceitos básicos, descreve o sistema FeNi e apresenta a evolução histórica da transformação ordem-desordem.

No segundo capítulo analisamos as diversas contribuições para a resistividade de uma liga de metais de transição dopada com impurezas e no terceiro, descrevemos as relações entre a resistividade e os parâmetros de ordem, bem como, a lei que rege sua variação no tempo durante tratamentos térmicos.

Descreveremos o método experimental no quarto capítulo e apresentaremos os resultados no quinto. O sexto será dedicado às discussões.

CAPÍTULO I

CONSIDERAÇÕES GERAIS E OBJETIVO

Teceremos considerações teóricas fundamentais a respeito de ligas binárias pois suporemos que as ligas por nós estudadas (FeNi com impurezas de Si e Mo) tem, em primeira aproximação, um comportamento análogo ao dessas ligas.

1.1 ESTRUTURA DE UMA LIGA BINÁRIA

.) Uma liga formada de átomos A e B está desordenada quando os átomos dos dois tipos estão distribuídos casualmente pelos pontos da rede cristalina.

.) A liga estará ordenada se os átomos de um certo tipo estiverem distribuídos de modo preferencial formando uma sub-rede periódica.

.) Geralmente, porém, a liga está num estado intermediário e caracteriza-se então seu grau de ordem definindo os parâmetros de ordem a longo alcance (O.L.A.) e de ordem a curto alcance (O.C.A.). A seguir descreveremos as teorias clássicas sobre esses dois tipos de ordem.

1.2 PARÂMETROS DE ORDEM

.) Afim de especificar o grau de ordem do arranjo dos átomos da liga, Bragg e Williams⁽¹⁾ introduziram, em 1934, o conceito de parâmetro de ordem a longo alcance S, definindo-o como:

$$S = \frac{r_\alpha - F_A}{1 - F_A} = \frac{r_\beta - F_B}{1 - F_B}$$

onde : F_A - porcentagem de átomos do tipo A
 F_B - porcentagem de átomos do tipo B
 r_α - porcentagem de lugares α ocupados por átomos A
 r_β - porcentagem de lugares β ocupados por átomos B

lugares α são os pontos da rede ocupados por átomos A quando o arranjo é perfeitamente ordenado. Definição análoga vale para lugares β .

Quando a liga estiver perfeitamente ordenada $r_\alpha = r_\beta = 1$ e $S = 1$; quando a distribuição de átomos for totalmente aleatória $r_\alpha = F_A$; $r_\beta = F_B$ e $S=0$.

o.) Considerando a existência de forças somente entre vizinhos mais próximos Bethe⁽²⁾ definiu, em 1935, o parâmetro de ordem a curto alcance σ

$$\sigma = \frac{q - q_{\text{desord}}}{q_{\text{max}} - q_{\text{desord}}}$$

onde : $q = \frac{Q_{AB}}{Q}$ - fração de pares AB de átomos diferentes

$Q = Q_{AA} + Q_{BB} + Q_{AB}$ - número total de pares

q_{max} - valor máximo de q (liga ordenada)

q_{desord} - valor mínimo de q (liga desordenada)

O intervalo de variação de σ também é de 0 a 1.

Estes dois parâmetros especificam a ordem analisada

do-a de dois pontos de vista diferentes, enquanto S a mede pela quantidade de lugares α e β ocupados corretamente, σ dá em média, o modo como cada átomo é cercado por seus vizinhos.

O valor de σ não é determinado unicamente pelo de S ; de fato, quando $S = 1$, σ será 1 mas quando $S = 0$ σ pode ou não ser nulo, como pode ser visto pela figura 1⁽³⁾ que nos dá a variação de S e σ em função da temperatura T .

Analisando o gráfico de S e σ percebe-se a existência de uma temperatura característica acima da qual não existe ordem a longo alcance; é a temperatura crítica T_c da transição ordem-desordem.

Acima de T_c o único valor estável para S é zero apesar que o número médio de pares vizinhos AB , de átomos diferentes, pode ser maior que o esperado numa distribuição casual; situação esta, em que se terá ordem a curto alcance.

1.3 SUMÁRIO HISTÓRICO

A primeira previsão da existência de um arranjo ordenado em ligas foi feita por Tammann⁽⁴⁾ em 1919 baseando-se em experiências químicas.

Em 1925, Johansson e Linde⁽⁵⁾ provaram a existência de superestrutura na liga AuCu através de análise com Raios-X.

As teorias expostas em 1.2 são muito simplificadas, uma descrição mais completa do estado de ordem deve envolver parâmetros mais complexos que descrevam, por exemplo, os estados de ordem intermediária. Estudos desse tipo foram feitos por Zernike⁽⁶⁾, Cowley⁽⁷⁾, Onsager⁽⁸⁾ que desenvolveram a teoria de Bethe e propuseram métodos rigorosos para a solução teórica dos fenômenos cooperativos.

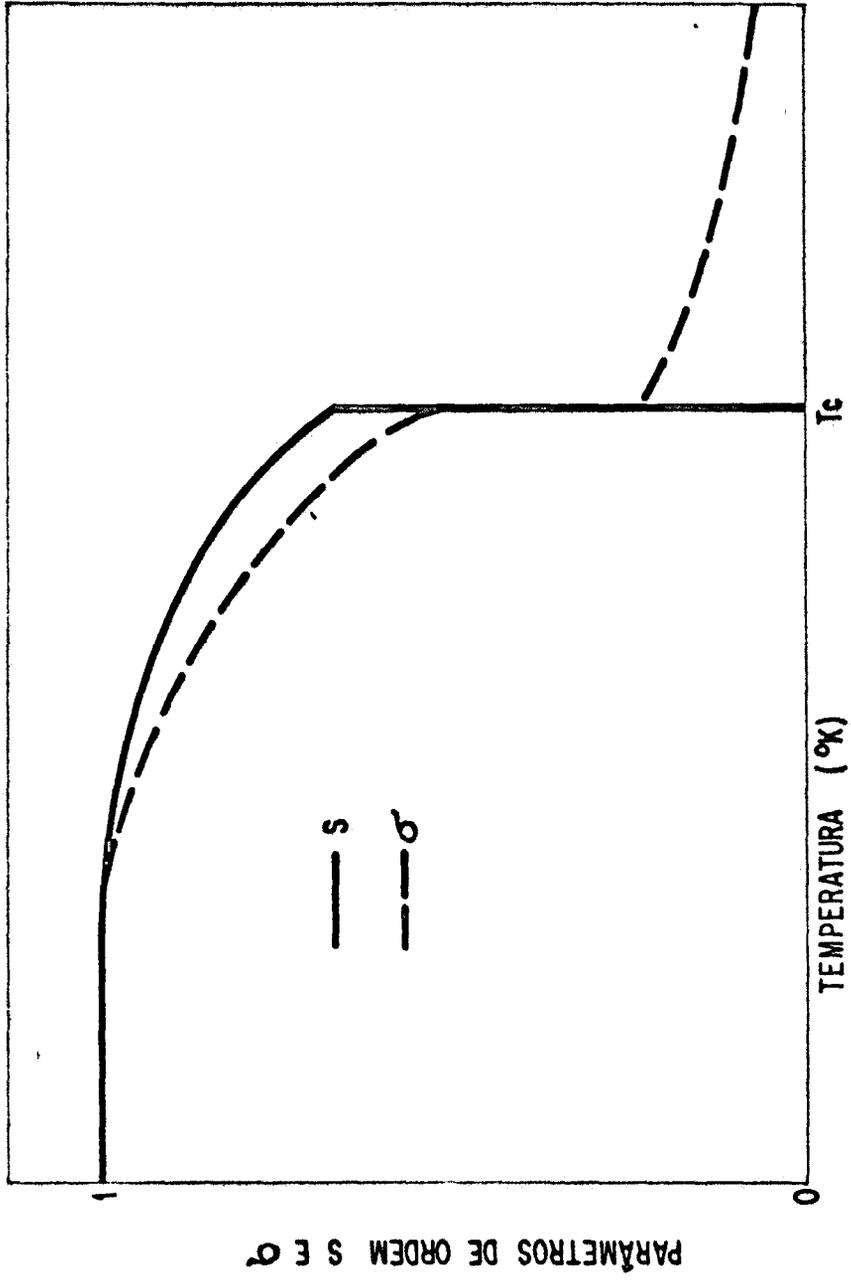


Fig. 1 - Variação dos parâmetros de ordem em função da temperatura.
 (conforme Nix e Schockley)

1.4 SISTEMA FeNi

Antes de iniciarmos a apresentação de nosso trabalho descreveremos o sistema da liga FeNi pura.

.) A figura 2a é a representação da liga FeNi desordenada onde os pontos da rede são ocupados indiferentemente por átomos de Fe ou de Ni.

.) O estado ordenado da liga equiatômica é do tipo AuCu ($L 1_0$) apresentando-se como uma sucessão de planos paralelos alternados de átomos de Fe e de Ni (fig. 2b).

.) Qualquer que seja o estado de ordem a estrutura cristalina será cúbica face centrada com o parâmetro da rede de $3,5 \text{ \AA}$.

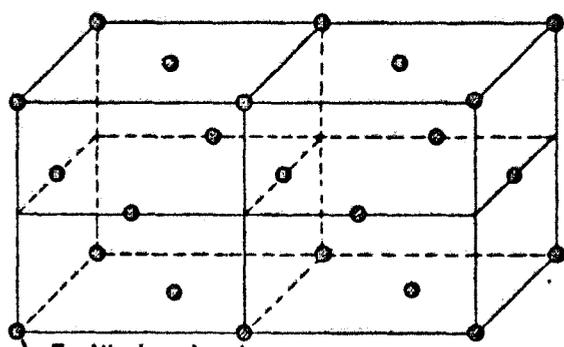
.) Pode-se também, no caso da composição FeNi₃, observar outro tipo de estado ordenado (fig. 2c) onde um átomo de Fe é rodeado de átomos de Ni.

.) Uma particularidade desta liga (FeNi 50% -50%) é que sendo a temperatura crítica, T_c , da transformação ordem-desordem muito baixa (321°C) a difusão térmica a essa temperatura é extremamente lenta e então não é possível, por tratamento térmico, obter o estado ordenado.

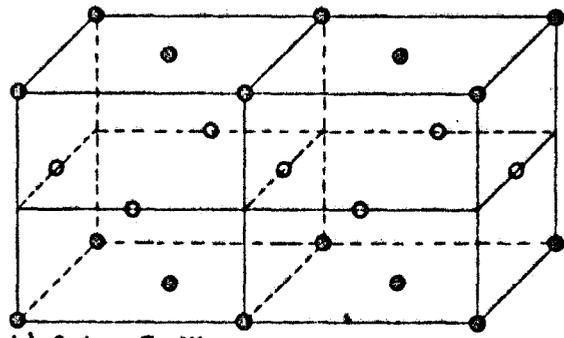
Paulève et al.⁽⁹⁾ acelerando a difusão térmica por bombardeamento com neutrons puderam obter aquele estado ordenado do tipo FeNi.

Esse estudo foi prosseguido pelos pesquisadores do Laboratório de Física do Sólido do Centro de Estudos Nucleares de Grenoble utilizando diversos métodos de medida:

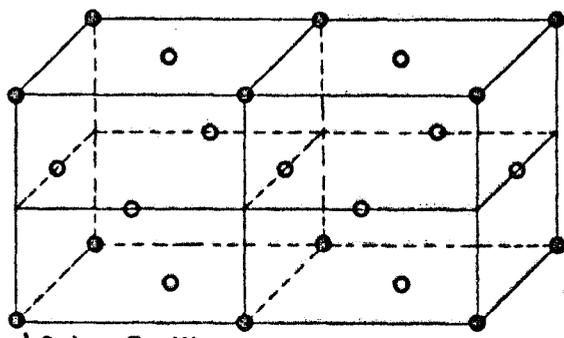
.) Laughier e Paulève⁽¹⁰⁾ através de difração de ra



a) Fe Ni desordenado



b) Ordem Fe Ni



c) Ordem Fe Ni₃

- Fe ou Ni
- NIQUEL
- FERRO

Fig. 2 - Estrutura da liga binária c.f.c. FeNi

ios-X, fazendo uso do espalhamento anormal no Fe e no Ni da raia K_{α} do Co, puderam determinar o tamanho médio dos domínios ordenados e o grau de ordem a longo alcance.

Marchand⁽¹¹⁾ e Brosson⁽¹²⁾ por meio de medidas de resistividade obtiveram um grande número de dados sobre a transformação ordem-desordem em ligas de FeNi em várias porcentagens.

.) Chamberod⁽¹³⁾ através de medidas das propriedades magnéticas, em particular de anisotropia magnética e de imantação, pôde examinar os defeitos criados pelas irradiações e sua influência no processo de ordenação nas ligas FeNi.

.) A teoria sobre a ordem FeNi foi, em seguida, desenvolvida por Neel⁽¹⁴⁾.

Além das técnicas experimentais acima expostas o grupo de trabalho do C.E.N.G. fez também medidas de: calor específico, permeabilidade magnética, energia estocada, variação de comprimento, fricção interna e desenvolveu a difração neutronica e a microscopia eletrônica.

Assim são diversas e complementares as técnicas utilizadas nesses estudos.

O presente trabalho, para o qual se utilizou a técnica de medida de resistividade, virá complementar os trabalhos realizados por esse grupo.

1.5 OBJETIVO

O nosso objetivo é de estudar o processo de transição ordem-desordem da liga FeNi quando são introduzidas algumas impurezas. Em princípio, a presença de impurezas deve alterar o potencial cristalino e é de se esperar que altere o processo de

ordenação e o parâmetro por nós medido, a resistividade. Os resultados serão comparados com os de Marchand⁽¹¹⁾ obtidos para as ligas puras de FeNi, o que nos conduzirá às discussões finais e conclusões do presente trabalho.

Se as porcentagens de impurezas fossem elevadas, a utilização da difração de Raios-X permitir-nos-ia investigar a distribuição das mesmas na rede cristalina. Mas como, no nosso caso, as porcentagens são muito pequenas (2% ou 4%) pudemos concluir, a priori, que seria impossível obter dados concretos, razão pela qual essa técnica não foi utilizada.

A medida das variações de resistividade com relação ao tempo durante tratamentos térmicos sob irradiação com neutrons rápidos fornece bons resultados para a liga FeNi pois essas variações são grandes com a ordenação^(11,12).

Vamos ver, porém, que a introdução de impurezas altera essas variações diminuindo a eficiência da técnica.

Apesar das sérias dificuldades encontradas, cintinuamos a fazer o mesmo tipo de medidas para que as comparações com os resultados de Marchand (ob. cit.) pudessem ser diretas e conclusivas.

CAPÍTULO II

RESISTIVIDADE DE LIGAS

2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Houston⁽¹⁵⁾ e Bloch⁽¹⁶⁾ (1928) foram os primeiros a examinar a condutividade em metais à luz da mecânica quântica investigando as interações dos elétrons com a rede cristalina.

Houston afirmou que o caminho livre médio de um elétron numa rede perfeita e estática é infinito, como podeseer visto facilmente utilizando o esquema de Bloch⁽¹⁷⁾.

Quando a periodicidade no cristal é quebrada, a liberdade de movimento dos elétrons de condução diminue causando o espalhamento dos elétrons para novos estados. Êsses espalhamentos cujas causas podem ser⁽¹⁸⁾:

- a) interação com fonons
- b) interação com outros elétrons
- c) interação com impurezas ou defeitos

dão origem a uma resistividade elétrica.

Na seção 2.3 estas interações serão examinadas de modo mais detalhado e com vistas ao objetivo do presente trabalho.

2.2 RESISTIVIDADE DE METAIS DE TRANSIÇÃO E DE SUAS LIGAS

Os metais de transição caracterizam-se por terem átomos com uma camada d incompleta e apresentarem no estado sólido grande resistividade elétrica.

No caso do Fe e do Ni o nível de Fermi situa-se na região comum às bandas 3d e 4s que estão superpostas. Sua grande resistividade e, de um modo geral, a dos metais em transição po-

de ser explicada pela grande probabilidade de haver transições $s \rightarrow d$ admitindo que os elétrons condutores são os da banda s próximos ao nível de Fermi. Isto prende-se ao fato que o número de estados por átomo na banda d é igual a dez e na banda s igual a dois; como a banda d é estreita a densidade de estados nessa banda é muito maior que na s ⁽¹⁹⁾.

Uma liga de metais de transição, que estejam próximos na tabela de Mendeleiev e que tenham as bandas $3d$ e $4s$ superpostas, também pode ser descrita, dentro de boa aproximação, pelo mesmo espectro de bandas ⁽¹²⁾. Dêsse modo, a liga FeNi poderá ser considerada como um metal de transição.

A tabela I fornece os valores relativos do número efetivo de elétrons livres, n_{ef} , por unidade de volume para os metais usados no nosso trabalho.

TABELA I

Metal	n_{ef}^*	Referências
Fe	1,14	(19 e 20)
Ni	1,9	(19 e 20)
Mo	1,7	(19 e 20)
Si	0,01 \approx 0	

* $n_{ef} \sim 10^2 \frac{\sigma}{M\theta_D^2}$ onde σ é a condutividade
 θ_D - temperatura de Debey
M - massa atômica

Com esta tabela podemos analisar a alteração no número de elétrons de condução da liga FeNi, causada pela introdução de impurezas polivalentes. Vemos que:

- a) O n_{ef} do Si é muito menor que o do "nosso metal"

que foi suposto ser proporcional a 1,5, portanto sua presença não alterará o número de elétrons de condução .

b) o n_{ef} do Mo é da mesma ordem de grandeza que o do "nosso metal", porém se estiver presente em pequenas porcentagens sua contribuição poderá ser desprezada como é o caso .

2.3 ESTUDO DAS DIFERENTES CONTRIBUIÇÕES À RESISTIVIDADE

Numa primeira tentativa de análise da resistividade separaremos as contribuições dependentes da temperatura ρ_{dT} , daquelas independentes, ρ_{iT} , conforme a regra de Mathiessen ⁽²¹⁾.

$$\rho = \rho_{dT} + \rho_{iT}$$

o termo independente da temperatura provém do espalhamento devido à impurezas e defeitos do cristal.

A regra de Mathiessen é satisfeita se ⁽²¹⁾:

- 1) O número efetivo de elétrons livres não é alterado pela adição de átomos estranhos,
- 2) as vibrações térmicas dos átomos estranhos dão o mesmo espalhamento que os átomos do metal solvente, ou seja, ρ_{dT} não é muito alterado pelo acréscimo de impurezas.

As considerações da seção 2.2 mostram -nos que a primeira condição é obedecida com razoável aproximação. Quanto à segunda, vê-se que também é obedecida utilizando um raciocínio de Mott e Jones ⁽²¹⁾. Esses autores assim analisaram o problema: a adição de uma impureza, digamos 2% para fixar idéias, altera

ρ_{dT} em 2%, mas a alteração em ρ_{iT} é muito maior. Dêsse modo, a variação de ρ_{dT} é desprezível, o que torna possível a aplicação da regra de Mathiessen.

Continuando nossa análise associaremos à cada tipo de interação dos elétrons de condução com a rede, tempos de relaxação independentes. Isto nos permitirá descrever a resistividade como uma soma de termos, cada um provocado por um tipo de espalhamento.

Assim:

ρ_{dT} será a soma das contribuições à resistividade devido às interações elétron-fonon (ρ_{e-f}), elétron-elétron (ρ_{e-e}) e elétron-spin (ρ_{e-s}).

$$\rho_{dT} = \rho_{e-f} + \rho_{e-e} + \rho_{e-s} \quad (2.1)$$

do mesmo modo ρ_{iT} será a soma de três termos, ρ' causada pelos defeitos do cristal, ρ_i pelas suas impurezas e ρ_d pelo grau de ordem imperfeita

$$\rho_{iT} = \rho' + \rho_i + \rho_d \quad (2.2)$$

A seguir analisaremos cada termo separadamente.

ρ_{e-f} - é o termo de interação entre os elétrons de condução e as vibrações térmicas dos átomos da rede em torno de sua posição de equilíbrio. A probabilidade de espalhamento é proporcional ao quadrado da amplitude das vibrações atômicas e, portanto, diretamente proporcional à temperatura absoluta acima da temperatura de Debey (θ_D).

ρ_{e-e} - é a contribuição à resistividade causada pelos choques entre elétrons. Segundo Goodings(22) esse termo depende de

T^2 a baixas temperaturas . Nós o desprezaremos por ser muito pequeno⁽¹²⁾.

ρ_{e-s} - nos metais ferro ou antiferromagnéticos há um termo adicional que provém da interação de troca (exchange interaction) entre os elétrons de condução e os elétrons magnéticos localizados.

Essa contribuição chamada, em geral, de resistividade de desordem de spin independente da temperatura, quando esta é maior que a de Curie (θ_C) porque daí em diante a desordem de spin é máxima. À temperaturas muito baixas, entre 100K e 200K a dependência com T, como foi demonstrado pela primeira vez por Turov⁽²³⁾ (1955), é quadrática e entre esses dois extremos o comportamento pode ser considerado, em primeira aproximação, linear⁽¹⁸⁾.

A ordem de spin, e portanto, o termo que estamos considerando, aumenta quando os spins são alinhados numa direção preferencial, o que é obtido fazendo um tratamento térmico da amostra sob campo magnético.

No presente trabalho, fizemos experiências sem a aplicação de campo magnético, portanto não modificamos a ordem de spin de nossas amostras, então, a variação de ρ_{e-s} que teremos que considerar será unicamente com a temperatura.

Como ρ_{e-s} e ρ_{e-f} dependem ambos linearmente de T serão agrupados e considerados como um único termo nas discussões posteriores.

ρ' - é o termo de resistividade residual da liga perfeitamente ordenada e sem impurezas. Se o cristal é perfeito esta contribuição é nula.

ρ_d - a alternância desordenada de diferentes tipos de átomos origina uma quebra de periodicidade que causa o aparecimento desta contribuição. Se o estado é desordenado, ρ_d é então, máximo, e à medida que avançamos no processo de ordenação, a regularidade do potencial cristalino aumenta e, portanto, ρ_d diminui. (21)

Para a liga binária podemos descrever a dependência desse termo com os parâmetros de ordem através das expressões que daremos a seguir (24). No caso de ligas com certa ordenação, a dependência de ρ_d com a concentração (c_A) de átomos A é da forma:

$$\rho_d = A' \left\{ c_A (1 - c_A) - \frac{1}{4} S^2 - \frac{z}{4} (\sigma - S^2) \right\} \text{O.L.A.} + \text{O.C.A.} \quad (2.3)$$

onde A' é uma constante positiva independente da composição e dos parâmetros de ordem S e σ e z é o número de coordenação da primeira esfera de coordenação.

Na liga estequiométrica ($c_A = \frac{1}{2}$) para temperaturas maiores que T_c ($S=0$) vemos que a expressão de ρ_d se reduz a:

$$\rho_d = \frac{A'}{4} (1 - z\sigma) \quad \text{O.C.A.} \quad T > T_c \quad (2.4)$$

Para temperaturas inferiores à temperatura crítica, Smirnov (25) usando a aproximação do elétron único (one-electron) deduziu uma expressão onde só é importante a contribuição da ordem a longo alcance, esta é:

$$\rho_d = A' \left\{ c_A (1 - c_A) - c_A (1 - c_A) S^2 \right\} \text{O.L.A.} \quad T < T_c \quad (2.5)$$

Quando $S=0$ a dependência de ρ_d com c_A é parabólica e ρ_d

será máximo quando c_A fôr igual a $\frac{1}{2}$.

As expressões (2.3), (2.4) e (2.5) mostram que a resistividade elétrica de desordem (ρ_d) de uma liga com uma dada composição diminui com o aumento do grau de ordem seja a longo, seja a curto alcance. No caso particular de uma liga 50%-50% perfeitamente ordenada ($\sigma = 1$; $S=1$; $c_A = \frac{1}{2}$), ρ_d é igual a zero.

Pode-se dizer, portanto, que a ordenação da liga durante um tratamento térmico a temperatura constante, maior que T_c , causa uma variação da resistividade $\Delta\rho$ igual a:

$$\Delta\rho(\sigma) = \rho_d(\sigma) - \rho_0 = -K\sigma \quad (2.6)$$

onde: $\rho_0 = \rho_d(\sigma) \Big|_{\sigma=0}$ e K é um fator complexo que depende da superfície de Fermi, do preenchimento das bandas e das zonas de Brillouin. As variações do grau de ordem que consideraremos serão pequenas admitiremos, então, que K varia pouco nesse domínio⁽¹¹⁾.

A expressão de ρ_d foi obtida considerando-se só os primeiros vizinhos para a ordem a curto alcance. Nas ligas com grande número de elétrons de condução isto não é totalmente verdadeiro, o coeficiente de σ podendo até tornar-se positivo donde ρ_d poderá ter uma variação positiva ou negativa durante o estabelecimento da ordem a curto alcance.

ρ_i - O potencial cristalino é modificado pela introdução de impurezas assim como as funções de onda dos elétrons de condução os quais passarão a ser espalhados de modo diferente.

Nordheim, introduzindo um potencial médio fictício,

para descrever as interações numa liga e utilizando o método do elétron único obteve a expressão da resistividade elétrica para ligas de composição arbitrária. A mesma expressão foi obtida, sem utilizar as hipóteses de Nordheim, por Krivoglaz e Smirnov⁽²⁴⁾ para pequenas concentrações c_C de átomos C numa liga binária AB.

Utilizando essas expressões podemos calcular a variação da resistividade, ou seja, os valores assumidos pelo termo ρ_i com a introdução de pequenas quantidades de impureza.

$$\Delta\rho = \rho_i = \{ A'_3 (c_B + c_C) - (A'_1 - A'_2)c_A \} c_C \quad (2.7)$$

onde as constantes A'_1 , A'_2 e A'_3 são do mesmo tipo daquela (A') definida precedentemente.

No caso das ligas com que trabalhamos, $c_A = c_B$, temos:

$$\tilde{\rho}_i = \{ A'_2 - A'_1 - 3A'_3 \} c_A c_C \quad (2.8)$$

então ρ_i poderá ser positivo ou negativo conforme os valores assumidos por A'_1 , A'_2 , e A'_3 .

Essas considerações teóricas serão utilizadas na interpretação dos resultados obtidos.

CAPÍTULO III

CINÉTICA DO PROCESSO DE ORDENAÇÃO

Admite-se que o principal mecanismo da ordenação numa liga é a difusão dos átomos por intermédio de lacunas, desde que a troca direta entre os átomos ou por intermédio de intersticiais é desprezível⁽²⁵⁾. O tempo gasto no estabelecimento da ordem dependerá, portanto, da velocidade de difusão na liga e variará com a temperatura e com o material. Esse tempo poderá ser de alguns segundos (CuPd)⁽²⁶⁾ ou praticamente infinito (FeNi)⁽¹¹⁾. É importante, então, conhecer a evolução do estado de ordem em função do tempo a uma temperatura de tratamento dada.

3.1 ORDEM A LONGO ALCANCE

Diversos autores, entre os quais Bragg e Williams⁽⁴⁾, Dienes⁽²⁷⁾ e Vineyard⁽²⁸⁾ desenvolveram teorias da cinética de ordenação que permitem calcular o tempo de relaxação e energia de ativação do processo. Esses calculos são aproximados porque consideram a difusão homogênea e desprezam os processos de nucleação e crescimento de domínios. Para o caso específico de uma liga binária AB c.f.c. Maynard⁽²⁹⁾ seguindo a teoria de Vineyard calculou a derivada, em relação ao tempo, do parâmetro de ordem S (velocidade de ordenação), e obteve a seguinte expressão, válida para um grau de ordem bastante elevado:

$$\frac{dS}{dt} = 2 c_L v_L \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \left(\operatorname{sh} \frac{3vS}{2kT} - S \operatorname{ch} \frac{3vS}{2kT}\right) \quad (3.1)$$

ν_L - frequência do modo de vibração associada à permutação de uma lacuna com um átomo. Supôs-se

$$\nu_A = \nu_B = \nu_L$$

c_L - concentração de lacunas.

U - energia correspondente à permutação de um átomo e de uma lacuna. Supôs-se $U_A = U_B = U$.

$v = V_{AB} - \frac{1}{2}(V_{AA} + V_{BB})$ - energia de interação onde V_{AA} , V_{BB} e V_{AB} são as energias de interação de pares de vizinhos próximos AA, BB e AB.

A fig. (3) é a representação de $\frac{dS}{dt}$ em função de S para a liga FeNi, a diversas temperaturas, supondo como modelo de estabelecimento da ordem o simples deslocamento de lacunas com energia de migração 1,1 ev. Observando-se êsse gráfico percebe-se a existência de uma temperatura crítica (T_c) acima da qual a velocidade $\frac{dS}{dt}$ é sempre negativa; pode ser definida pela seguinte relação:

$$\left. \left\{ \frac{d}{dS} \left(\frac{dS}{dt} \right) \right\} \right|_{\substack{T=T_c \\ S=0}} = 0 \quad (3.2)$$

Para $T < T_c$ a ordem pode se estabelecer e o seu valor de equilíbrio é definido por:

$$\left. \left\{ \frac{dS}{dt} \right\} \right|_{S=S_\infty} = 0 \quad (3.3)$$

donde se chega a:

$$S_\infty = \text{th} \left(\frac{T_c}{T} S_\infty \right)$$

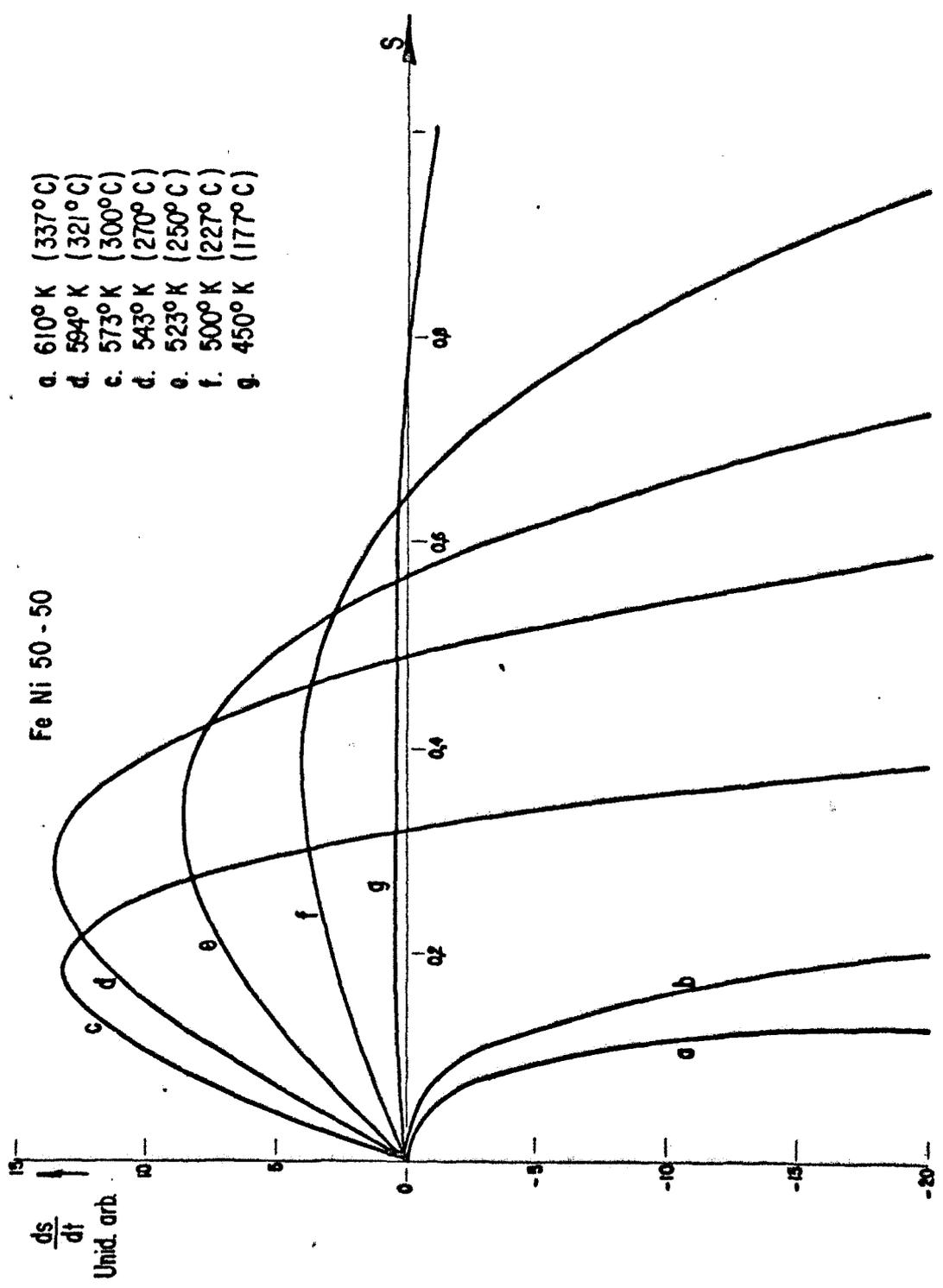


Fig. 3 - Velocidade de estabelecimento da ordem em função do parâmetro de ordem para $U = 1,1$ ev (conforme Brosson)

expressão esta, obtida também por Bragg e Williams pois as duas teorias utilizam a mesma aproximação.

Para valores de S próximos do equilíbrio é lícito linearizar $\frac{dS}{dt}$ ⁽²⁸⁾, então:

$$\left\{ \frac{d}{dS} \left(\frac{dS}{dt} \right) \right\}_{S=S_{\infty}} = - \frac{1}{\tau(t)} \quad (3.4)$$

onde τ é a constante de tempo de estabelecimento da ordem e depende de T e U .

A solução dessa equação, que nos dá o parâmetro de ordem nas proximidades do equilíbrio (final da cinética) é da forma exponencial:

$$S - S_{\infty} = - A \exp \left(- \frac{t}{\tau} \right) \quad (3.5)$$

Voltando a fig. 3 constata-se que a velocidade de ordenação é máxima a uma temperatura um pouco abaixo de T_c ; para aquela temperatura o tempo de relaxação será mínimo.

Nagy et al. ⁽³⁰⁾ para analisar curvas experimentais de variação de resistividade da liga $AuCu_3$ consideraram duas fases na cinética de ordenação, a uma primeira associaram um processo complexo, provavelmente superposição de fenômenos distintos como a nucleação e crescimento de domínios, e à segunda associaram um aumento de ordem dentro dos domínios.

As curvas de resistividade foram então descritas por uma expressão da forma:

$$\rho = \rho_{\infty} + A_1(t) + A_2 \exp \left(- \frac{t}{\tau} \right) \quad (3.6)$$

onde o termo $A_2 \exp \left(- \frac{t}{\tau} \right)$ está relacionado ao aumento de ordem dentro dos domínios e o termo $A_1(t)$ se anula no fim da primeira fase, isto é, após um tempo t_0 só existe um processo ativo que po-

de ser descrito por uma simples lei exponencial:

$$\rho = \rho_{\infty} + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{para } t \geq t_0 \quad (3.7)$$

Como a determinação experimental de ρ_{∞} é demorada e, às vezes, até impossível, Nagy (ob. cit.) construiu um gráfico de $\log\{\rho(t) - \rho(t + \Delta t)\}$ em função do tempo, com intervalo Δt qualquer, para a determinação das constantes da equação (3.7).

3.2 ORDEM A CURTO ALCANCE

Iida⁽³¹⁾ mostrou teoricamente que o retorno ao valor de equilíbrio para pequenos desvios da ordem a curto alcance é regido por uma lei exponencial do tipo:

$$\sigma - \sigma_{\infty} = B \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.8)$$

Como vimos na seção 2.3 durante a mudança da ordem na liga o único termo da resistividade que varia é ρ_d . Mas sabemos pela (2.5) que a dependência entre ρ_d e σ é linear, portanto a variação da resistividade causada pelo aumento da ordem a curto alcance é :

$$\rho(t) - \rho_{\infty} = C \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.9)$$

onde o tempo de relaxação τ obedece a uma equação do tipo Arrhenius⁽³²⁾.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad \tau_0 \text{ é uma constante que depende do material e } \Delta E \text{ é a energia de ativação do processo.}$$

Damask⁽³²⁾ estudando o latão com 30% de Zn encontrou uma diminuição na resistividade que obedecia a equação 3.9:

A essa diminuição atribuiu o estabelecimento de ordem a curto alcance.

No caso de cinéticas sob irradiação de neutrons, na expressão (3.9), substitue-se t por ϕ , que é o fluxo de neutrons integrado no tempo, e τ por ψ que é a constante de fluxo integrado.

Na interpretação das curvas construiremos um gráfico análogo àquele proposto por Nagy para ordenação a longo alcance pois as equações da resistividade (3.7) e (3.9) são matematicamente iguais.

Foram propostos outros métodos para determinação de τ e ΔE como por exemplo aquêle de Damask. Alguns dêsses são bastante empíricos.

O método de Damask não foi utilizado no nosso caso pois a sua aplicação exigiria experiências muito longas, acima de 500 horas para cada recosimento.

CAPÍTULO IV

MÉTODO EXPERIMENTAL

4.1 INTRODUÇÃO

O estabelecimento da ordem em ligas implica na troca de posição entre os átomos, fenômeno este controlado pelo mecanismo de difusão de lacunas, é de se esperar, então, que a introdução de um excesso das mesmas aumente a velocidade do processo.

Entre os métodos usuais de aumento do número de lacunas estão:

- a) - deformações plásticas - "cold work"
- b) - têmpera a partir de altas temperaturas - "quenching"
- c) - irradiação com eletrons de alta energia, raios γ , neutrons etc.

As deformações plásticas além de lacunas introduzem também deslocamentos que são sorvedouros de lacunas; não utilizaremos esse método.

Sabe-se que a concentração de lacunas em equilíbrio termodinâmico cresce com a temperatura, uma têmpera rápida a partir de altas temperaturas congelará, então, esse estado elevando muito o número de lacunas presentes na amostra.

A irradiação com neutrons rápidos ($E > 1$ Mev) inicia colisões em cascata com a criação de lacunas e intersticiais, em número relativamente independente da temperatura, esse número diminui bastante, no entanto, por causa da grande probabilidade de recombinação desses defeitos. Esse processo é importante para ligas que apresentam transição ordem-desordem porque há desloca-

mento de um razoável número de átomos.

No caso da liga FeNi, a ordem do tipo FeNi tem uma temperatura crítica baixa (321°C)⁽¹¹⁾ e o estado ordenado não pode ser obtido senão sob irradiação com neutrons; contrariamente a ordem FeNi₃ ($T_c = 503^{\circ}\text{C}$)⁽³³⁾, difusão térmica bem mais importante) é conseguida só com tratamento térmico.

A irradiação com neutrons é então uma técnica para acelerar o processo de ordenação em algumas ligas.

4.2 PRINCÍPIO DE MEDIDA

Como as impurezas são em pequenas porcentagens admitimos que as ligas, objeto de nosso estudo, tem um comportamento análogo ao FeNi quanto ao estabelecimento da ordem.

O princípio de medida em nossas experiências foi então o de seguir o estabelecimento da ordem medindo a resistividade elétrica de amostras, durante resosimentos isotérmicos sob irradiação neutrônica. Essas medidas foram feitas em intervalos regulares de tempo, em geral de 1/2 hora, à temperatura do resosimento.

Utilizamos o princípio da lei de Ohm para medida da resistividade.

Na seção 4.4 veremos que a nossa aparelhagem deverá obedecer a duas condições essenciais,

- ter uma grande sensibilidade
- e permitir trabalhar em condições extremamente reprodutíveis.

O aparato experimental composto do dispositivo de irradiação (seção 4.3), do circuito de controle de temperatura (seção 4.4) e do circuito de medida (seção 4.5) está esquematiza

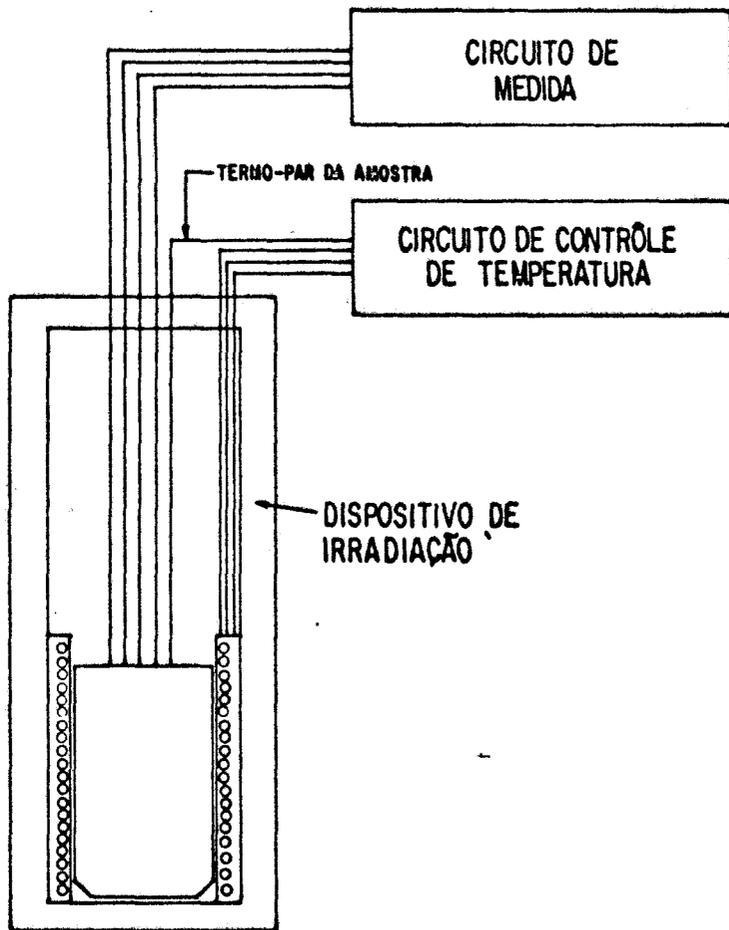


Fig. 4 - Esquema de bloco do aparato experimental.

do na figura 4.

4.3 DISPOSITIVO DE IRRADIAÇÃO

O nosso dispositivo é do mesmo tipo que aquêles usado por Rechenberg⁽²⁶⁾, razão pela qual daremos unicamente um simples esboço.

Em sua essência (fig 5) é formado de:

- a) um tubo externo, estanque, de alumínio com prolongamento flexível ($\phi_{ext} = 32$ mm, $\phi_{int} = 22$ mm).
- b) um tubo interno de alumínio (suporte do forno) com uma extremidade de aço inoxidável em torno da qual está enrolada uma resistência de aquecimento do tipo Sodern (forno $\phi_{ext} = 16$ mm, $\phi_{int} = 14$ mm, comprimento do forno = 16 cm).
- c) uma haste de alumínio (extrator) na extremidade da qual está o suporte de amostra que fica inteiramente dentro do forno.

A haste vai colocada dentro do tubo interno.

O suporte de amostra deve ser de um material tal que satisfaça às seguintes condições:

- ter meia vida radioativa curta para evitar superexposição no seu manuseio,
- ser bom condutor térmico para garantir homogeneidade na temperatura ao longo da amostra,
- ser isolante elétrico pois a amostra, pela qual passa uma corrente, está em contacto com a superfície do mesmo (fig. 6).

Assim utilizamos suportes de alumínio em cuja superfície foi depositada anódicamente uma camada isolante de óxido.

Este dispositivo é preenchido com gás hélio (a 1,5 atmosferas de pressão) para evitar a oxidação da amostra e do

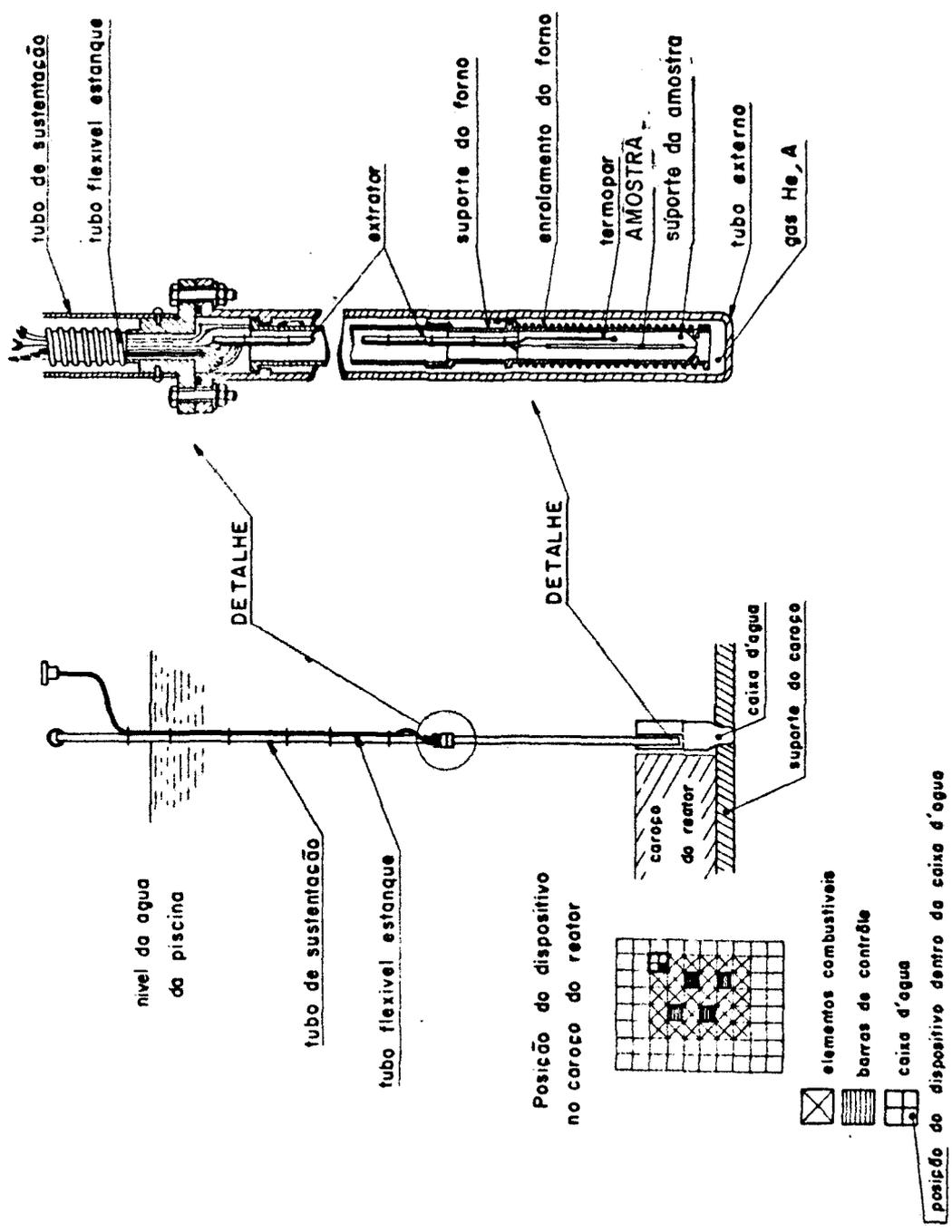


Fig. 5 - Esquema do dispositivo para irradiação

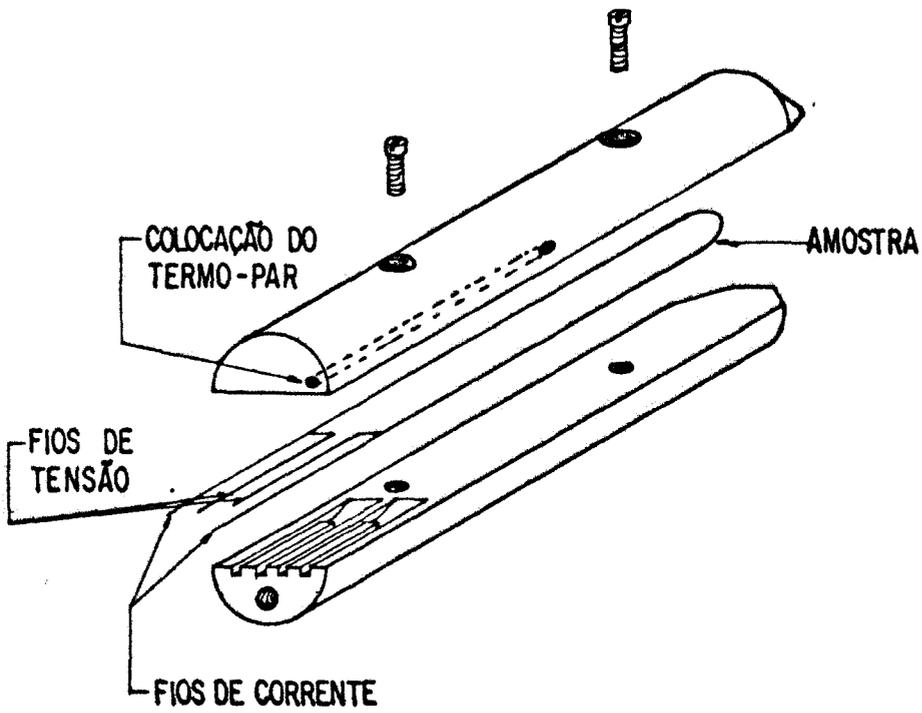


Fig. 6 - Disposição da amostra no suporte

forno; além disso o gás, sendo bom condutor térmico, facilita trocas de calor entre o forno e meio ambiente.

Para realização de cinéticas com neutrons o conjunto é colocado diretamente no caroço do reator IEAR-1 na posição 37, como indica a fig. 5.

4.4 CIRCUITO DE CONTRÔLE DE TEMPERATURA

Rechenberg ordenando o CuPd encontrou variações na resistividade da ordem de metade da resistividade inicial; para nossas ligas a variação correspondente é menor que 1%. Tornou-se então, necessário introduzir alguns aperfeiçoamentos, no dispositivo de Rechenberg, tendo em vista:

- 1º) diminuir a amplitude de oscilação da temperatura da amostra que provem do sistema de regulação do aquecimento cujo princípio baseia-se na variação periódica da corrente do forno. Efetivamente uma oscilação de aproximadamente $0,5^{\circ}\text{C}$ causa uma variação no valor da resistividade da mesma ordem de grandeza que o fenômeno estudado.
- 2º) conseguir medir a resistividade no instante preciso em que a temperatura do forno é exatamente aquela desejada.

Vejamos, em seguida, qual é o funcionamento deste sistema.

Acrescentamos mais um termo-par em contacto com a resistência de aquecimento do forno além daquele já existente no suporte da amostra.

Envia-se a tensão do termo-par da amostra a uma ponte potenciométrica "MECI" e fixa-se nessa ponte o valor da tensão correspondente à temperatura desejada na amostra; o indica-

dor do galvanômetro da ponte é comandado pela diferença entre essas duas tensões e move-se refletindo as variações de temperatura da amostra. O indicador passará pelo zero do galvanômetro quando a temperatura da amostra tiver o valor fixado na ponte e um sistema óptico (utilizando duas células fotoresistentes acionadas pela luz do indicador) determinará o instante conveniente para a execução da medida.

A temperatura de referência do termo-par do forno é mantida a 350°C por uma caixa termostática "MECI" enquanto que a do termo-par da amostra que necessita de maior precisão, é mantida a 0°C por gelo em fusão.

A tensão do termo-par do forno é enviada a um registrador "MECI", do tipo Minipont (essa tensão é sempre reduzida a um valor inferior a 2 mV, fundo de escala do registrador, por um sistema de oposição). Esse registrador tem dois cursores, um que pode ser fixado num valor qualquer e outro móvel, que é comandado pela tensão do termo-par. Quando o cursor móvel passar em frente ao fixo acionará um microconector que aumentará ou diminuirá a tensão do forno dependendo do seu sentido de movimento.

Dêsse modo a tensão do forno e portanto sua temperatura oscilará em torno do valor desejado que é escolhido de maneira a lermos zero no galvanômetro da ponte potenciométrica.

4.5 CIRCUITO DE MEDIDA

Mede-se a tensão aplicada nos extremos de uma amostra, de secção e comprimento conhecidos, e a corrente que passa por ela. Com êsses valores calcula-se a resistividade.

A figura 7 mostra o esquema dêsse circuito.

À amostra filiforme, colocada em forma de U no suporte, (fig. 6), são soldados quatro fios; dois para a condução

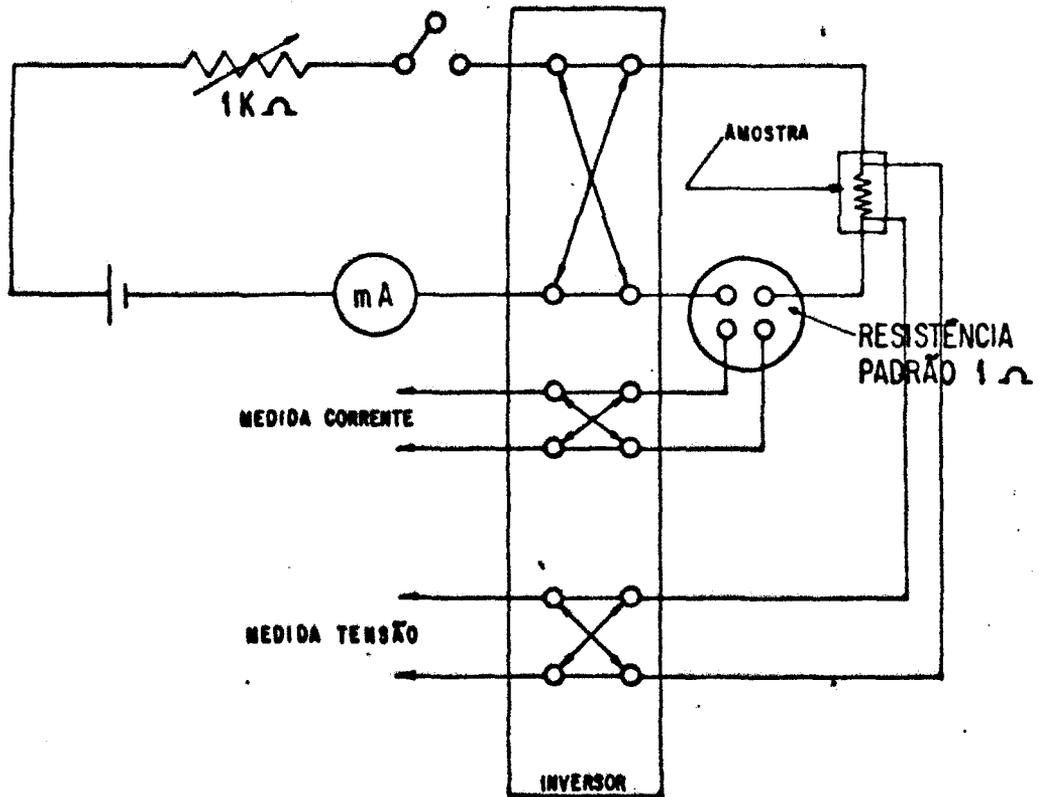


Fig. 7 - Circuito de medida

da corrente e dois para a medida da tensão. A medida da corrente é dada diretamente pela queda de tensão existente nos extremos de uma resistência padrão de 1Ω colocada no circuito. A medida da tensão reflete as variações da resistividade.

Afim de eliminar eventuais tensões parasitas que possam existir fazemos passar a corrente pela amostra nos dois sentidos, invertendo a polaridade da bateria. Tomam-se para a determinação da resistividade os valores da tensão e corrente dados pela média das medidas nos dois sentidos.

4.6 AMOSTRAS

Usamos ligas Johnson-Matthey, preparadas no laboratório do Centro de Estudos Nucleares de Grenoble, em forma de fio com 0,3 mm de diâmetro. Análises feitas no I.E.A. deram os seguintes resultados:

	valor nominal
FeNiMo (48,43%, 48,65%, 1,95%)	FeNiMo (49%, 49%, 2%)
FeNiSi (48,96%, 48,81%, 2,22%)	FeNiSi (49%, 49%, 2%)
FeNiSi (48,10%, 45,96%, 5,93%)	FeNiSi (48%, 48%, 4%)

Tôdas as nossas amostras foram submetidas a um tratamento prévio que consiste num recosimento de uma hora, a 1100°C , sob atmosfera de hidrogênio seguido de uma têmpera à temperatura ambiente.

O aquecimento da amostra é feito pela passagem de uma corrente elétrica pela mesma, e a têmpera, pela interrupção da corrente e aumento do fluxo de gás frio. As finalidades desse tratamento podem ser resumidas em:

- 1º - levar, por difusão térmica, as amostras a um estado de desordem máxima e homogênea.
- 2º - tornar equivalentes os estados iniciais das diver-

sas amostras

3º - congelar na temperatura ambiente um grande número de lacunas para favorecer a difusão térmica

4º - aliviar as tensões causadas pela trefilação.

Chamaremos de ligas virgens aquelas que ainda não foram usadas mas que já foram submetidas a êsse tratamento prévio.

A preparação da amostra para a experiência compreende os seguintes passos:

1º - solda dos quatro fios de medida à amostra virgem

2º - medida do seu comprimento

3º - colocação desta no suporte de amostra

4º - inserção do conjunto no forno

5º - colocação do forno no carço do reator.

Utilizando cerca de trinta amostras assim preparadas realizamos muitas experiências cujos resultados serão apresentados e discutidos nos capítulos seguintes.

CAPÍTULO V

RESULTADOS OBTIDOS

Para possibilitar uma melhor visão de conjunto do trabalho realizado apresentaremos as experiências efetuadas sob forma de quadro sinóptico paraem seguida explicá-lo e dar os resultados obtidos.

TABELA III

	FeNiMo (49%49%2%)	FeNiSi (49%49%2%)	FeNiSi (48%48%4%)	FeNi
Determinação de T_c	370°C-280°C fig. 9	370°C-340°C 335°C-240°C fig. 11 a,b		
Recosimentos isotérmicos s/irradiação	460°C fig. 10	400°C fig. 12		
Recosimentos isotérmicos c/irradiação	433°C fig. 10 410 " " " 390 " " " 360 " " " 350 " " " 330 " " "	410°C fig. 12 390 " " " 370 " " " 350 " " " 330 " " "	410°C fig. 13 390 " " " 380 " " " 360 " " "	Marchand fig.14

Cada um dos recosimentos, com e sem irradiação foram feitos com ligas virgens.

Os resultados das medidas são apresentados em forma de gráficos $\rho \times t$ para recosimentos sem irradiação e $\rho \times \Phi$ para recosimentos com irradiação onde Φ é o fluxo de neutrons integrodo no tempo.

O fluxo de neutrons a que as amostras foram submetidas era de $5 \cdot 10^{12}$ N/cm².seg na potência de 2 MW.

Exporemos, a seguir, o método utilizado na determinação da temperatura crítica.

Numa liga, em geral, a variação de ρ causada pelo estabelecimento da ordem a curto alcance é muito menor que aquela causada pelo estabelecimento de ordem a longo alcance (fig.8). Essa característica é utilizada na determinação da temperatura crítica⁽¹¹⁾. Faz-se um recosimento sob irradiação a uma temperatura $T_1 > T_c$ com uma amostra virgem até que a resistividade se estabilize o que significa que a ordem a curto alcance chegou a seu valor de equilíbrio. Abaixa-se, então, a temperatura até T_2 , se a resistividade não chegar a um valor constante num tempo razoável em relação ao do tratamento anterior é sinal de que está se formando ordem a longo alcance, processo êsse muito mais lento. Nesse caso a temperatura crítica estará entre T_1 e T_2 . Se, porém, a T_2 a liga se saturar rapidamente, abaixa-se novamente a temperatura repetindo a operação até encontrar T_c .

Para a liga FeNiMo a temperatura foi baixada de 100 C em 10°C desde 370° até 280°C o que nos forneceu T_c com uma imprecisão de $\pm 5^\circ$; assim, T_c para essa liga é $315^\circ \pm 5^\circ$.

Para o FeNiSi (2%) irradiou-se uma amostra nas seguintes temperaturas: 370°, 360°, 350° e 340°C. Uma nova amostra foi utilizada a partir de 335°C, nessa segunda experiência os graus de temperatura variaram conforme as conveniências do momento, trabalhou-se nas seguintes temperaturas: 335°, 330°, 325°, 322°, 319°, 316°, 313°, 310°, 307°, 304°, 301°, 298°, 295°, 290°, 285°, 270°, 260°, 240°C.

Abaixo de 270°C a ordenação era muito lenta e foi preciso fazer recosimentos com uma duração mínima de 40 horas em

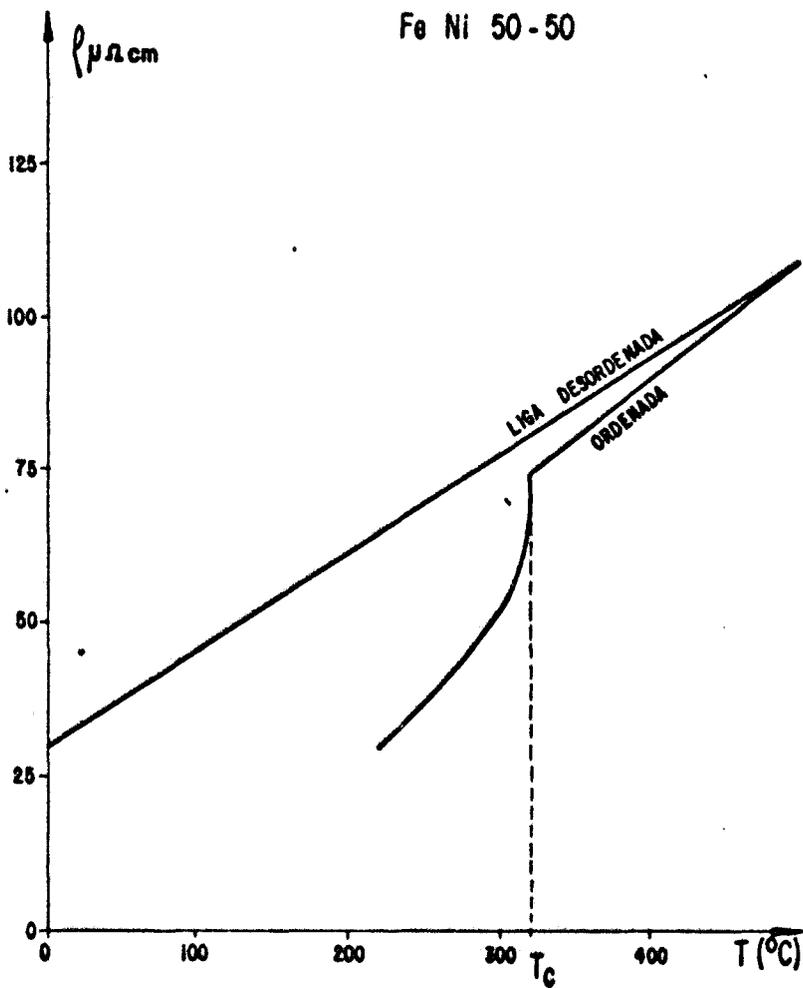


Fig. 8 - Resistividade elétrica em função da temperatura

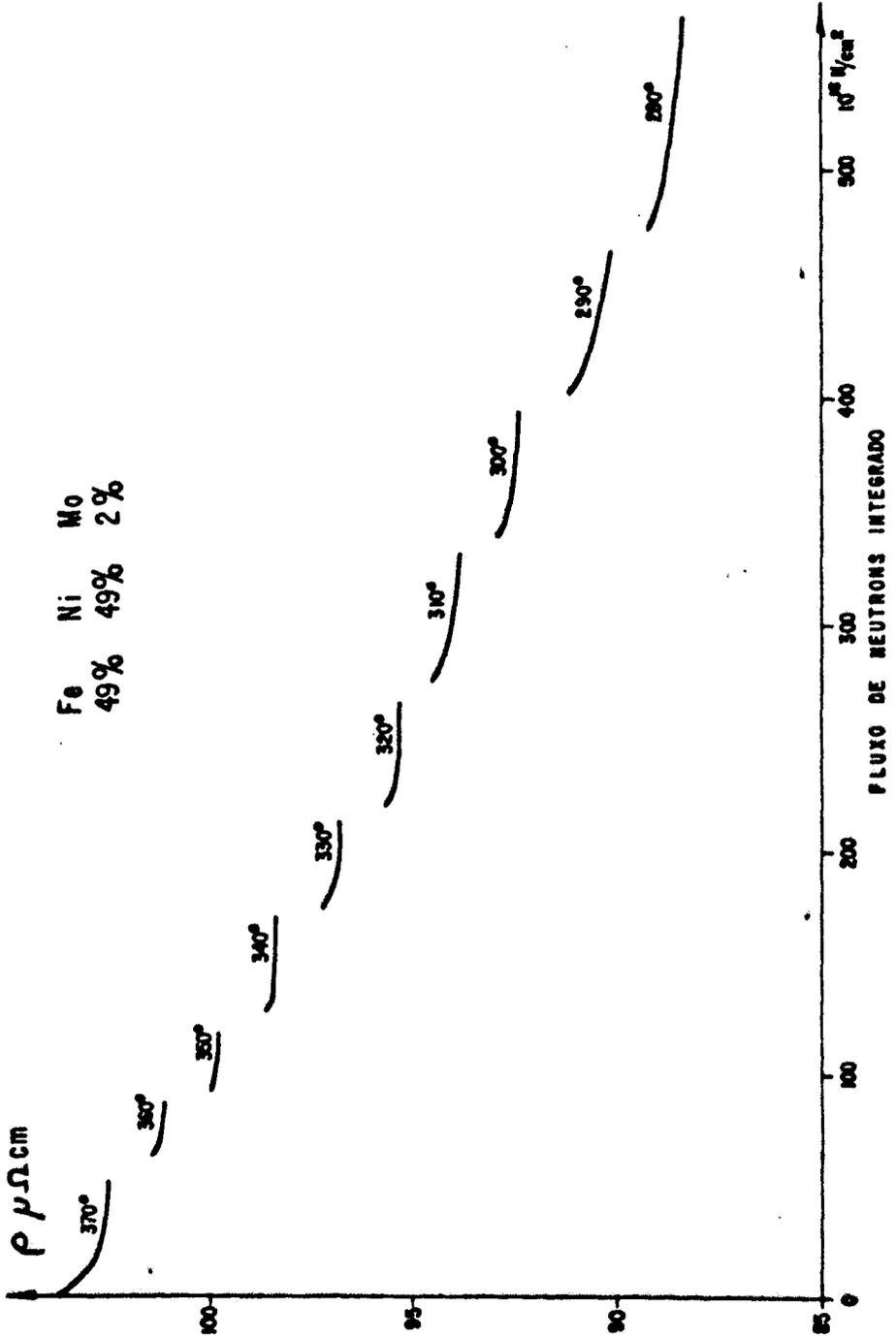


Fig. 9 - Determinação da temperatura crítica da liga FeNiMo (49% 49% 2%)

cada temperatura; abaixo de 240°C as cinéticas são impraticáveis porque a não reprodutibilidade das condições de utilização (aquecimento gama, fluxo de neutrons...) juntamente com a pequenez da amplitude da variação de ρ tornam os resultados não significativos.

O método utilizado não nos permitiu determinar T_c da liga FeNiSi (2%), este aspecto do problema será discutido no cap. VI.

A isoterma sem irradiação, a 460°C, com FeNiMo permitiu-nos confirmar que é preciso utilizar irradiação com neutrons para poder tornar observável o processo de ordenação dessas ligas (fig. 11).

A comparação entre as figuras 11 e 15 nos mostra que a variação de ρ na liga com impurezas de Mo é análoga, porém menor, que aquela encontrada na liga FeNi. O mesmo não se dá com as ligas de FeNiSi (2% e 4%), que como pode ser constatado pelas figuras 13 e 14, apresentam um comportamento anômalo no início dos recosimentos. Esse comportamento foi encontrado também em recosimentos da liga FeNiSi (2%) a 400°C, sem irradiação (fig. 11).

Tentaremos analisar e discutir esses resultados no capítulo seguinte.

Como o número de experiências realizadas com a liga FeNiSi (4%) não é muito grande só faremos apreciações qualitativas dos resultados sem analisar quantitativamente a relação entre a variação de ρ e a porcentagem de Si.

Para finalizar, precisamos dizer que uma das dificuldades encontradas no estudo da ordenação vem do fato que experiências idênticas não dão exatamente as mesmas curvas por causa do grande número de fatores dos quais depende o fenômeno estudado.

CAPÍTULO VI

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nossas experiências mostraram que a liga FeNiMo(2%) comporta-se de modo análogo à liga FeNi com relação à transição ordem-desordem enquanto que a liga com impurezas de Si apresenta um comportamento anômalo.

Neste capítulo apresentaremos e discutiremos algumas hipóteses a respeito do comportamento da impureza Si na liga com a finalidade de preencher o objetivo a que nos propusemos já descrito na seção 1.2. Esta parte do trabalho é de fundamental importância por ser uma tentativa de explicação dos resultados encontrados.

Calcularemos ainda dois parâmetros para a liga FeNiMo, a saber: tempo de relaxação e energia de ativação; esses resultados serão comparados com aqueles obtidos por Marchand para a liga FeNi.

Analisaremos também, a luz do que foi exposto em 2.3, o comportamento da resistividade, face a ordenação, quando são adicionadas impurezas à liga.

Discutiremos finalmente alguns problemas técnicos encontrados na realização das experiências e sua importância na interpretação dos resultados obtidos.

6.1 LIGAS FeNiSi

A - Influência da impureza

A comparação entre os gráficos das figuras 10,12,13

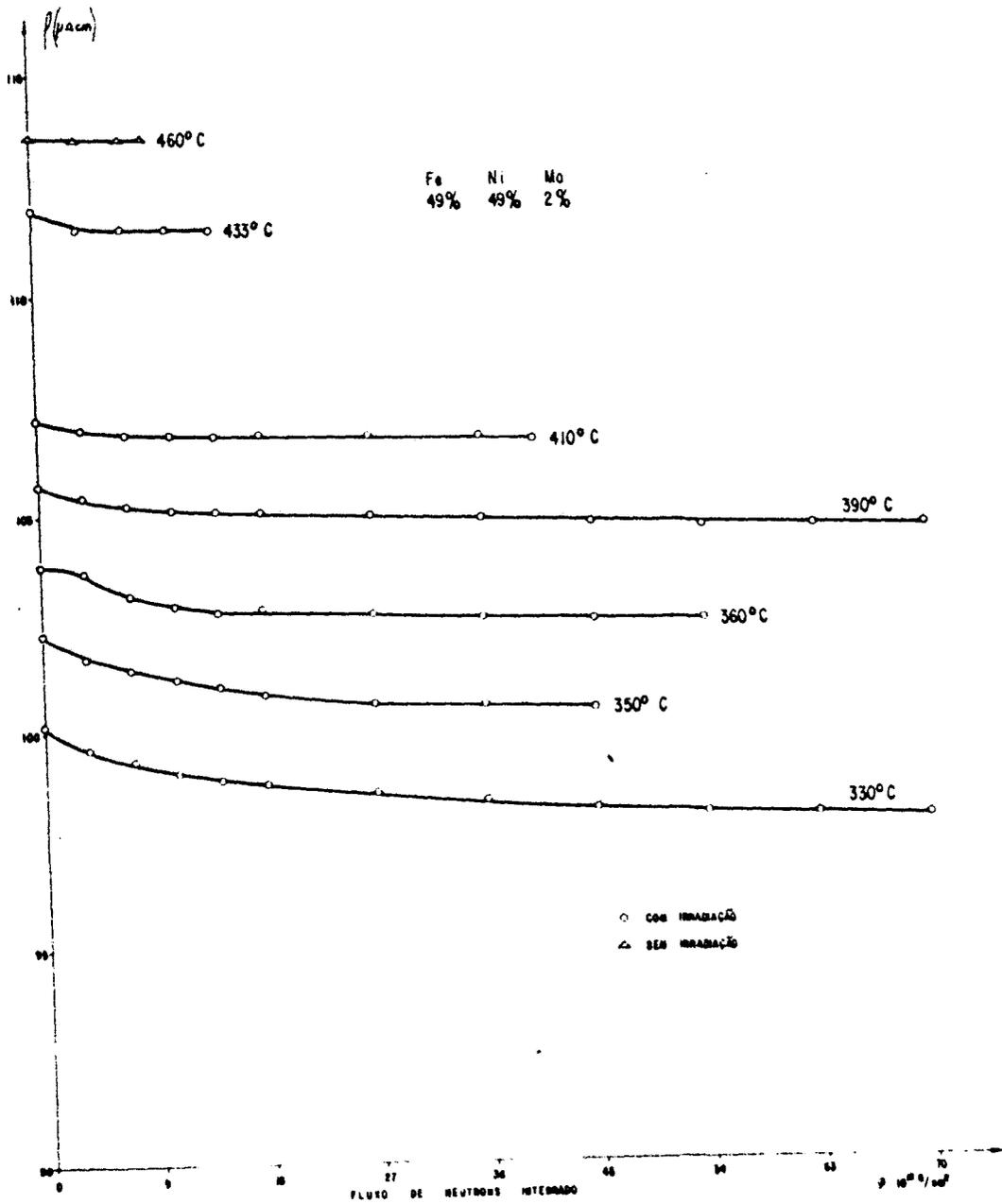


Fig. 10 - Ordenação de FeNiMo (49% 49% 2%) com e sem irradiação de neutrons (resistividade X fluxo de neutrons)

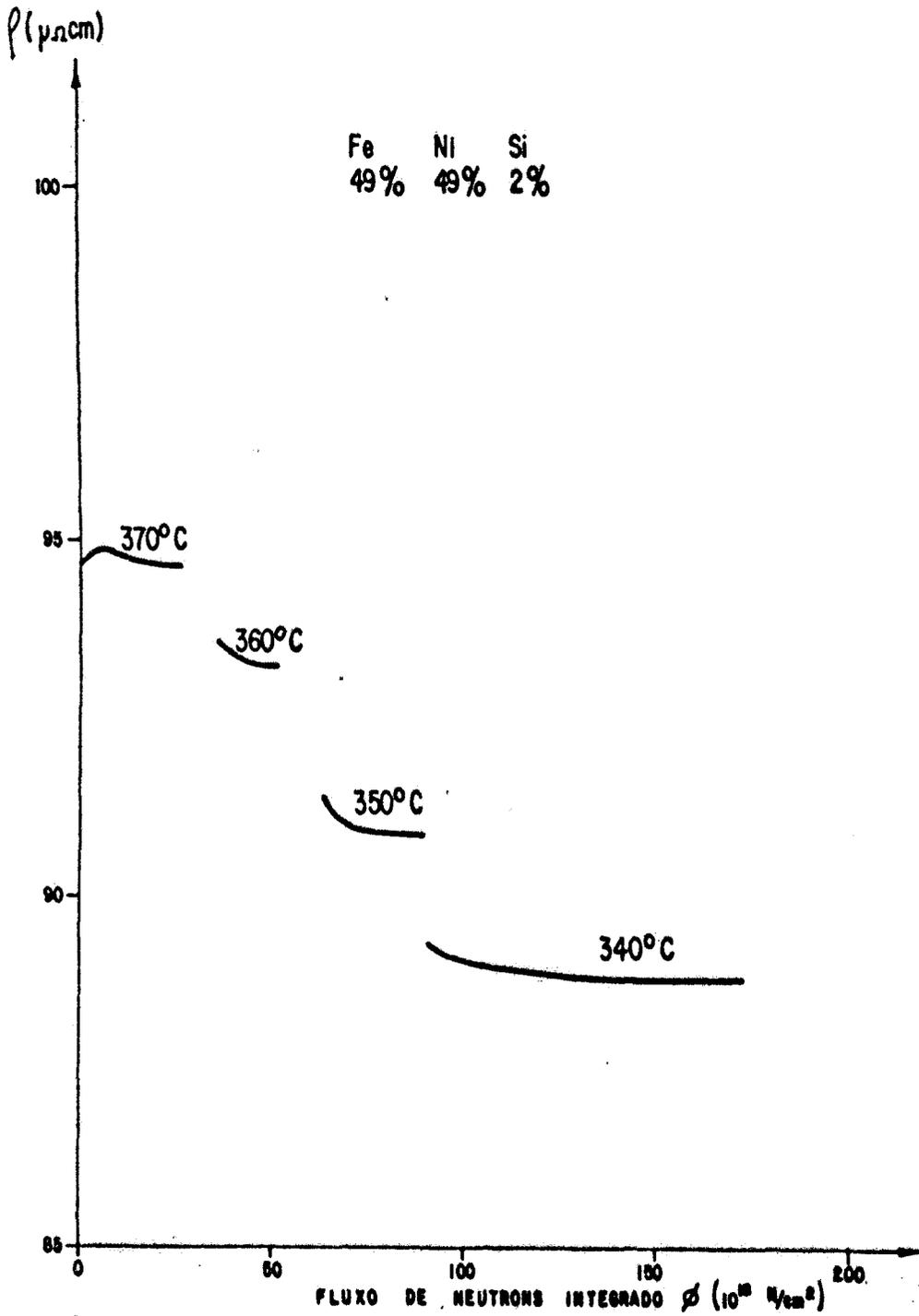


Fig 11a - Determinação da temperatura crítica da liga FeNiSi

Fe Ni Si
49% 49% 2%

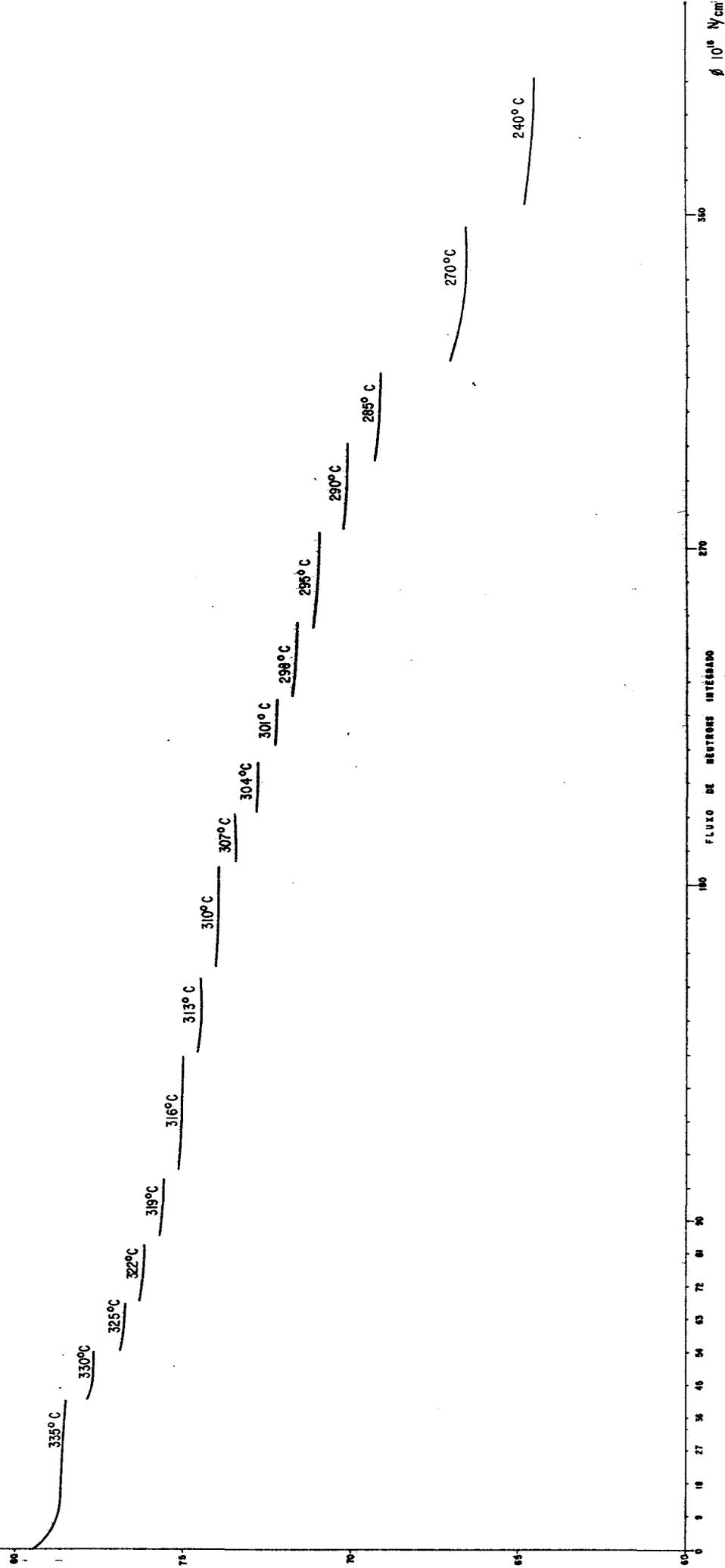


Fig. 11b - Determinação da temperatura crítica da liga FeNiSi (49% 49% 2%)

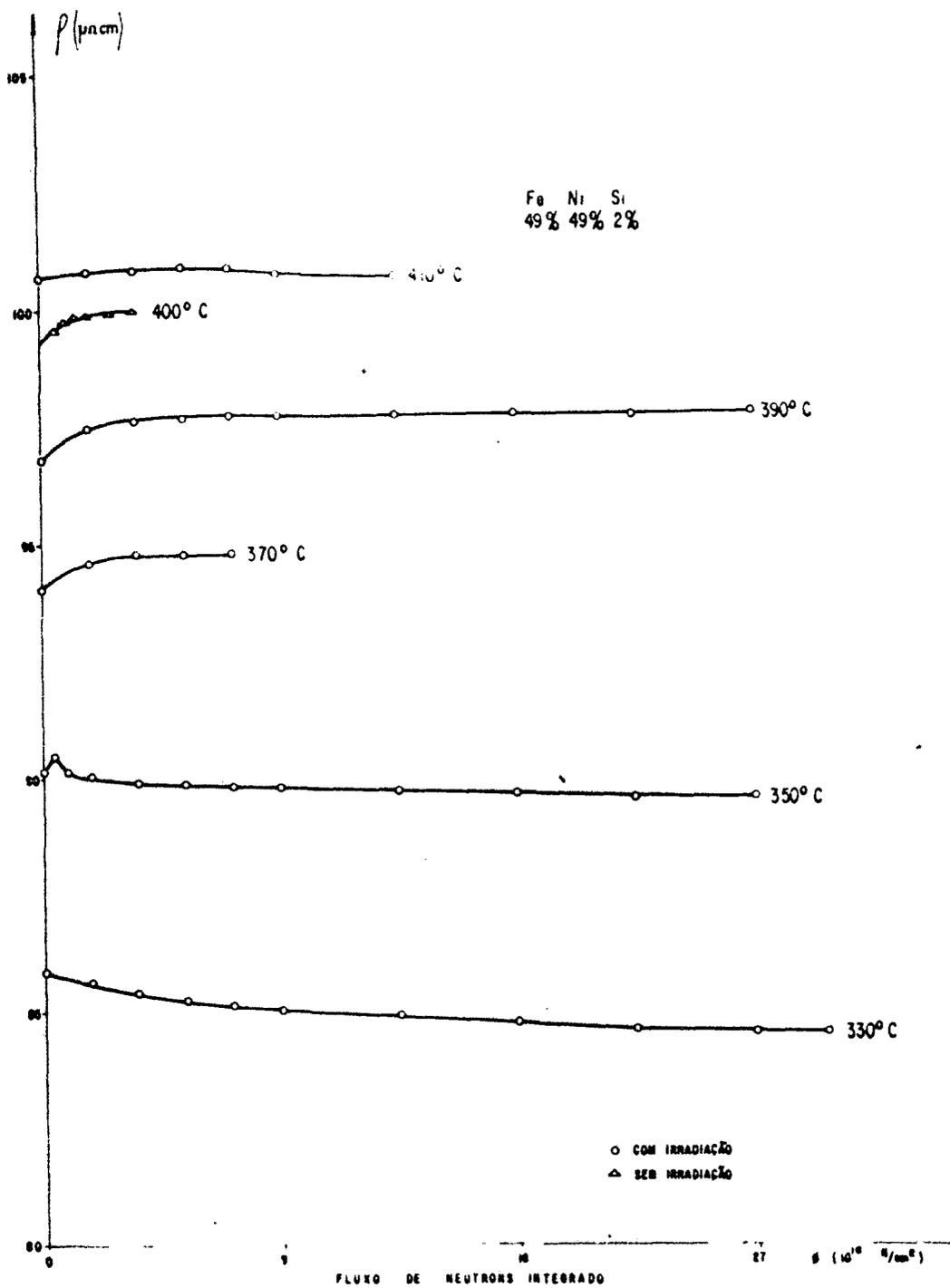


Fig. 12 - Ordenação de FeNiSi (49% 49% 2%) com e sem irradiação de neutrons (resistividade X fluxo de neutrons)

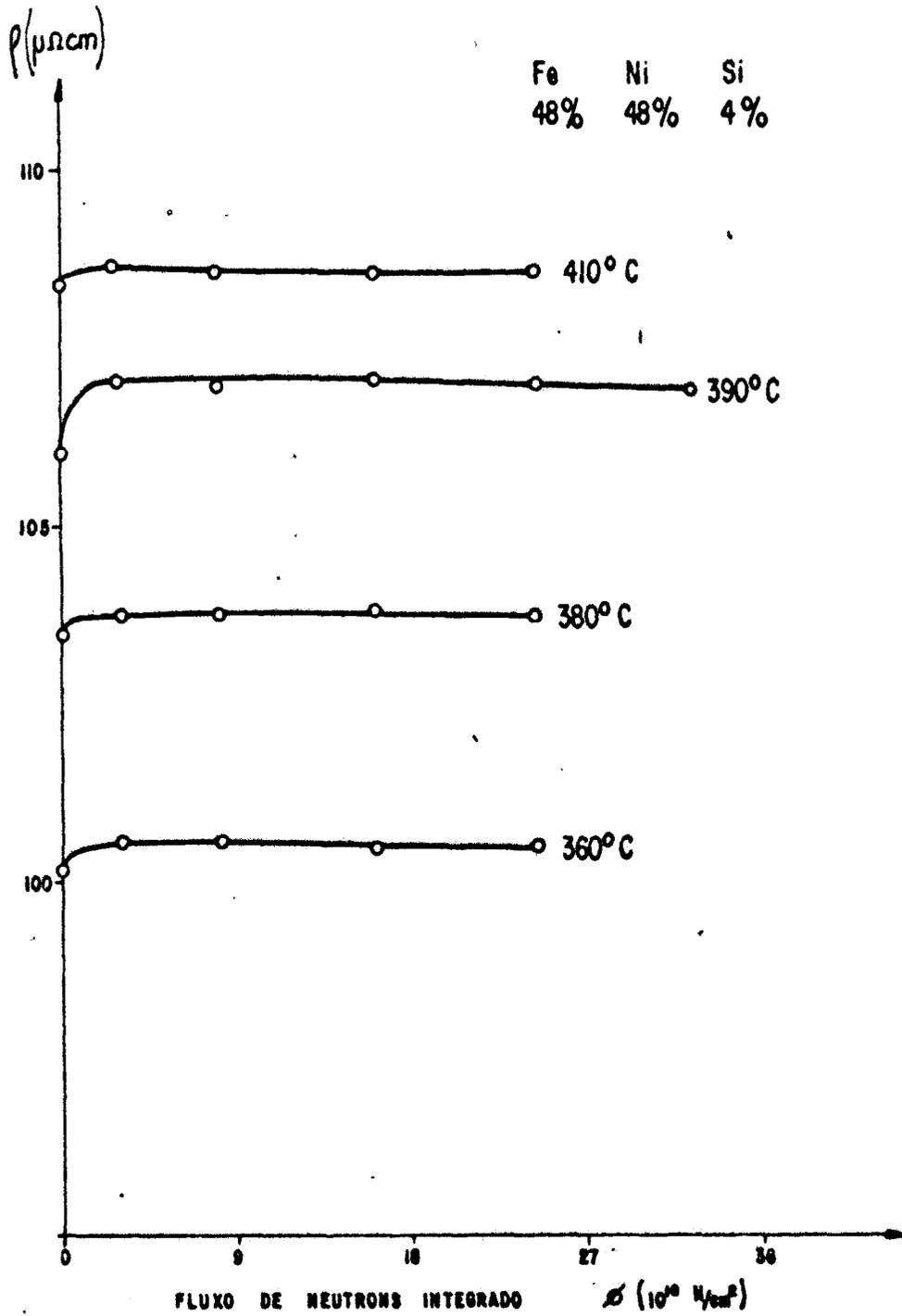


Fig. 13 - Ordenação de FeNiSi com irradiação de neutrons

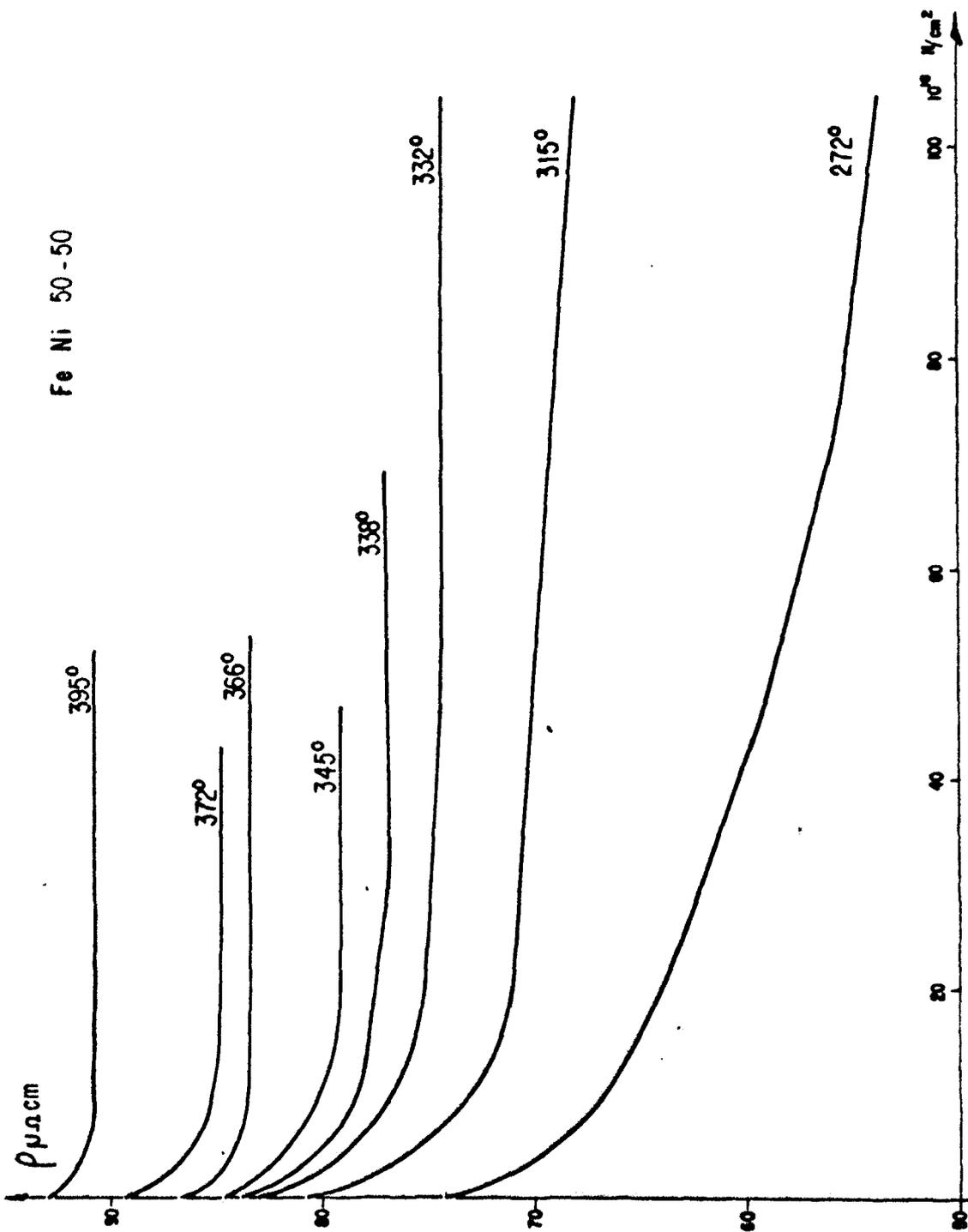


Fig. 14 - Ordenação de FeNi com irradiação de neutrons (conforme Marchand)

e 14 nos mostram, como já foi ressaltado no capítulo anterior, que a resistividade tem um comportamento crescente com o estabelecimento da ordem nas ligas com silício contrariamente ao comportamento decrescente que aparece nas ligas FeNi e FeNiMo.

Em muitos trabalhos análogos a este, efetuados com as ligas CuPd⁽²⁶⁾, Cu₃Au⁽³⁴⁾ e Fe₃Al⁽³⁵⁾, foi observado que a variação inicial da resistividade era lenta e que para as temperaturas mais baixas chegava a haver um pequeno aumento. A esse tempo inicial, chamado tempo de incubação, foi associado um primeiro estágio, ainda não totalmente claro, do processo de ordenação. Supõe-se que esse primeiro estágio se relacione à nucleação de domínios ordenados.

Essa explicação não nos parece correta no nosso caso pois:

1º-nos trabalhos com as ligas CuPd, Cu₃Au e Fe₃Al o aumento de ρ aparece principalmente a temperaturas baixas, enquanto que, para a nossa liga com 2% de Si esse aumento só se dá a temperaturas superiores a 350°C.

2º-enquanto o aumento de ρ , nos trabalhos citados, é pequeno comparado com sua variação total, nas nossas amostras, esse aumento é apreciável, por exemplo, o aumento de resistividade a 390°C é da mesma ordem de sua variação total a 330°C.

3º-a ordem a curto alcance se estabelece em todo o cristal aumentando a ordem média local em diversos pontos que se são os núcleos dos domínios ordenados quando, com o abaixamento da temperatura, houver a formação de ordem a longo alcance; porém para $T > T_c$ essas regiões de maior ordem não são estáveis e carece de sentido físico falar-se em nucleação de domínios ordenados para ordem a curto alcance.

Com a finalidade de obter dados numéricos que apoiem nossas hipóteses sobre a explicação da anomalia observada cal

cularemos os diferentes coeficientes de difusão e deslocamentos médios do Si, Ni e Mo na liga FeNi.

O estudo da difusão em ligas é muito complexo e não pode ser tratado rigorosamente pela teoria moderna do estado sólido⁽²⁴⁾. A teoria cinética da difusão em metais puros nos leva a seguinte fórmula para a variação do coeficiente de difusão D com a temperatura absoluta T

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{Q}{kT} \right) \quad (6.1)$$

onde D_0 é um coeficiente constante e Q é a energia de ativação.

No caso de ligas, o átomo difusor encontra condições diversas que no metal puro pois sendo a rede constituída de átomos de diferentes espécies esse deve vencer barreiras de potencial de diferentes alturas que dependem da natureza dos átomos adjacentes; nada garante pois, que a relação (6.1) seja válida para ligas.

Como, porém, uma teoria adequada ainda não está definitivamente estabelecida e como só estamos interessados na ordem de grandeza dos parâmetros envolvidos seguiremos a sugestão de Smoluchowski⁽³⁶⁾ de obter os coeficientes de difusão na liga FeNi (50% 50%) calculando-os no Fe puro e supondo que devam ser aproximadamente iguais que na liga, o que significa que desprezaremos a pequena diferença de comportamento entre o Fe e o Ni.

Utilizando a fórmula (6.1) e dados tabelados⁽³⁷⁾ calculamos os valores de D a diversas temperaturas, e, a partir desses valores, com uma expressão do tipo daquela demonstrada por Einstein, para o movimento browniano:

$$x^2 = 2Dt \quad (6.2)$$

determinamos o deslocamento médio do Si, Ni e Mo no Fe (ou seja, na liga FeNi).

Os resultados calculados para tempos interessantes em nossas considerações estão resumidos na seguinte tabela:

TABELA III

t (seg)	T (°C)	Ni	Si	Mo
$10^4 \approx 3h$	300	$x = 2.10^{-18} \text{ \AA}$	10^{-9} \AA	5.10^{-15} \AA
$10^4 \approx 3h$	400	3.10^{-11}	4.10^{-5}	3.10^{-8}
$10^4 \approx 3h$	500	6.10^{-7}	2.10^{-3}	7.10^{-5}
$10^4 \approx 3h$	520		2	
$3600 \approx 1h$	1100		2.10^4	

Kernohan e Wescheler⁽³⁸⁾ estudaram o efeito da irradiação com neutrons e subsequentes tratamentos térmicos na resistividade da fase α da liga CuAl. Para explicar os resultados encontrados (diminuição inicial e posterior aumento de ρ) separaram as curvas observadas em dois processos.

A exemplo desses autores nós também separaremos a variação da resistividade elétrica em dois processos. Ao analisarmos as contribuições à resistividade (seção 2.3) vimos que os únicos termos suscetíveis de variação, durante um tratamento térmico a temperatura constante, são ρ_i e ρ_d ; associaremos, então um processo A à variação de ρ_i e um processo B à variação de ρ_d . Essa associação nos parece bastante razoável e através dela poderemos explicar os resultados encontrados.

Apresentaremos nossa proposição subdividida em diversos itens.

- 1º - A variação de ρ_d seria decrescente enquanto a de ρ_i , crescente. A figura 15 esquematiza a separação nos dois processos que sugerimos.

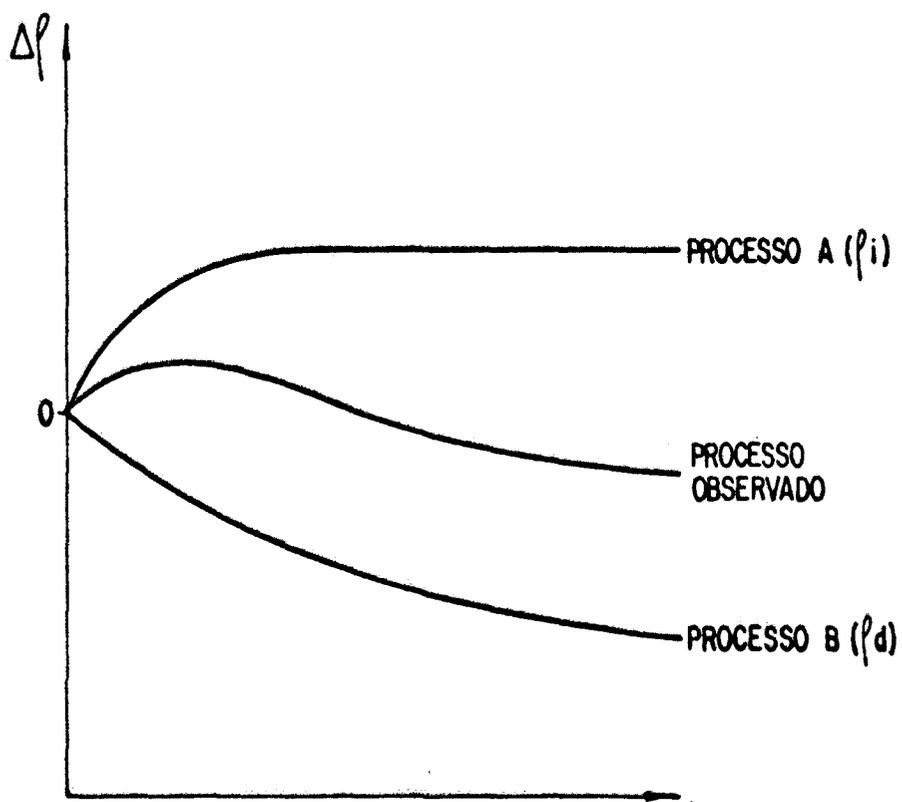


Fig. 15 - Esquema da separação nos dois processos A e B

2º - O processo B corresponderia a um aumento da ordem a curto alcance na liga, causado pela difusão do Ni no Fe; o processo originar-se-ia pela difusão do Si dentro da liga que passando de um tipo de posição para outro modificaria o espalhamento dos eletrons de condução aumentando a resistividade.

Para justificar essa difusão supusemos que a posição estável para o Si, na rede, depende da temperatura. Assim, poderia ser explicado do seguinte modo o que advém com a amostra durante os tratamentos a que ela é submetida:

- durante o recosimento prévio a 1100°C o Si passaria para a posição de equilíbrio que torna mínima a energia livre do sistema; para fixar idéias suporemos que essa posição seja a intersticial,
- com a têmpera êsse estado seria congelado,
- durante o recosimento subsequente, se a energia fornecida à amostra fôsse suficiente, haveria difusão do Si que passaria para a nova posição de equilíbrio, por exemplo, substitucional.

3º - O processo B precisaria ser acelerado com irradiação de neutrons para tornar-se perceptível enquanto o processo A seria essencialmente térmico.

A seguir mostraremos que nossa proposição é coerente, com os dados obtidos experimentalmente e aqueles da tab. III, explicando cada ítem.

1º ítem - ρ_d varia com a mudança de ordem na liga, é lógico, portanto, que diminua com o aumento desta.

A expressão de ρ_i tem pela (2.8) a forma:

$$\rho_i = \{A'_2 - A'_1 - 3A'_3\} c_A c_B \quad (2.8)$$

onde: $A = \sum_{i=1}^n a_{si} \quad a_{ii} = \frac{1}{kT} \frac{\partial^2 \phi}{\partial p_{A_i}^2}$

$$a_{ij} = \frac{1}{z' kT} \frac{\partial^2 \phi}{\partial p_{A_i} \partial p_{A_j}} \sum_{\zeta=1}^{z'} \cos \eta_{\zeta_{ij}} q$$

c_A, c_B - concentrações de átomos A e B

ϕ - potencial termodinâmico

p_{A_i} - probabilidade de substituição de um lugar da sub-rede i por um átomo A

z' - número total de lugares da sub-rede de j

$\eta_{\zeta_{ij}}$ - vetor de um lugar da sub-rede i a um dos lugares da sub-rede j.

O fato da variação de ρ_i ser positiva ou negativa depende essencialmente da relação $\{A'_2 - A'_1 - 3A'_3\}$. O deslocamento do Si de um tipo de posição a outro, durante um recosimento, pode alterar o potencial termodinâmico e as outras grandezas que definem os A_i , havendo, então, a possibilidade que a alteração nos A_i torne ρ_i crescente durante a difusão do Si.

2º ítem - Utilizando os dados da tabela verificamos inicialmente que:

a) é efetivamente possível ao Si difundir-se para ocupar uma posição mais estável durante o recosimento de uma hora a 1100°C, pois o seu deslocamento médio após esse tratamento é da ordem de 5500 parâmetros da rede tomando este de 3,5Å.

b) após três horas de recosimento a 520°C o Si se deslocará em média 2Å que pode ser considerada como a distância

entre um intersticial e um substitucional se supusermos que as posições intersticiais possíveis para o Si na rede são aquelas correspondentes aos centros das arestas dos cubos formados pelos átomos de Ni ou de Fe.

Este último fato poderia dar a impressão de incoerência com as experiências uma vez que o aumento de resistividade foi observado, a partir de 350°C (fig.12) e não de 530°C.

Lembremos, porém, que para obter os dados da tabela supôs-se que a quantidade de lacunas f_v existente em equilíbrio termodinâmico na temperatura de recosimento T na amostra era aquela dada pela fórmula:

$$f_v = \exp \left(\frac{S_v}{k} - \frac{E_v}{kT} \right) \quad (6.3)$$

onde: S_v = entropia de formação

E_v = energia de formação.

Na realidade, nas ligas virgens tínhamos uma concentração muito maior de lacunas originadas de três modos diferentes, a saber:

- lacunas causadas por vibração térmica dos átomos, em quantidade dada pela expressão (6.3)
- lacunas causadas por bombardeamento com neutrons
- lacunas congeladas pela temperatura a partir de 1100°C (tratamento prévio) que conforme (6.3) são em número elevado.

Durante o recosimento subsequente a concentração de lacunas provindas da temperatura diminui rapidamente até que reste o número previsto pelos dois primeiros processos, ou seja, uma concentração estacionária que é a soma da concentração térmica dada pela expressão de f_v para a temperatura de recosimento escolhida mais a concentração provocada pelo bombardeamento com neutrons.

Na fase inicial enquanto o número de lacunas for superior ao número de lacunas térmicas em equilíbrio a 520°C haverá possibilidade de difusão do Si mesmo em recosimentos a temperaturas mais baixas.

É por essa razão que encontramos aumento da resistividade em tratamentos a 350°C. É também por esse motivo que o aumento só é observado em ligas virgens (figs. 11a e 16).

3º ítem - Como terminamos de ver o processo A deve dar-se mesmo sem irradiação e isto foi experimentalmente verificado, como se pode constatar pela figura 12 (400°C sem neutrons), ou seja, o processo A é essencialmente térmico.

No entanto, o processo B, como pode ser verificado pela curva de variação da resistividade durante o recosimento a 460°C sem irradiação (fig. 10), não é observável se não for acelerado por bombardeamento com neutrons.

Os dados da tabela III mostram que o deslocamento médio do Si a 400°C é 10^6 vezes maior que o do Ni; é lógico, então, que o processo B, relativo à difusão do Ni, deverá ser acelerado por bombardeamento neutrônico.

Terminando a análise de nossa proposição que consiste em associar o processo A à difusão do Si e o processo B à difusão do Ni devemos observar que o Mo para se deslocar de um parâmetro da rede necessita de um tempo 10^{11} vezes mais longo que o Si tornando claro, portanto, a não existência de variação do termo ρ_i nas ligas FeNiMo.

Devemos mencionar ainda que à medida que fazemos recosimentos a temperaturas mais baixas, o processo A que depende fortemente de T, diminui de intensidade e a curva $\Delta\rho_i + \Delta\rho_d$ passa de crescente à decrescente explicando desse modo o que foi ob

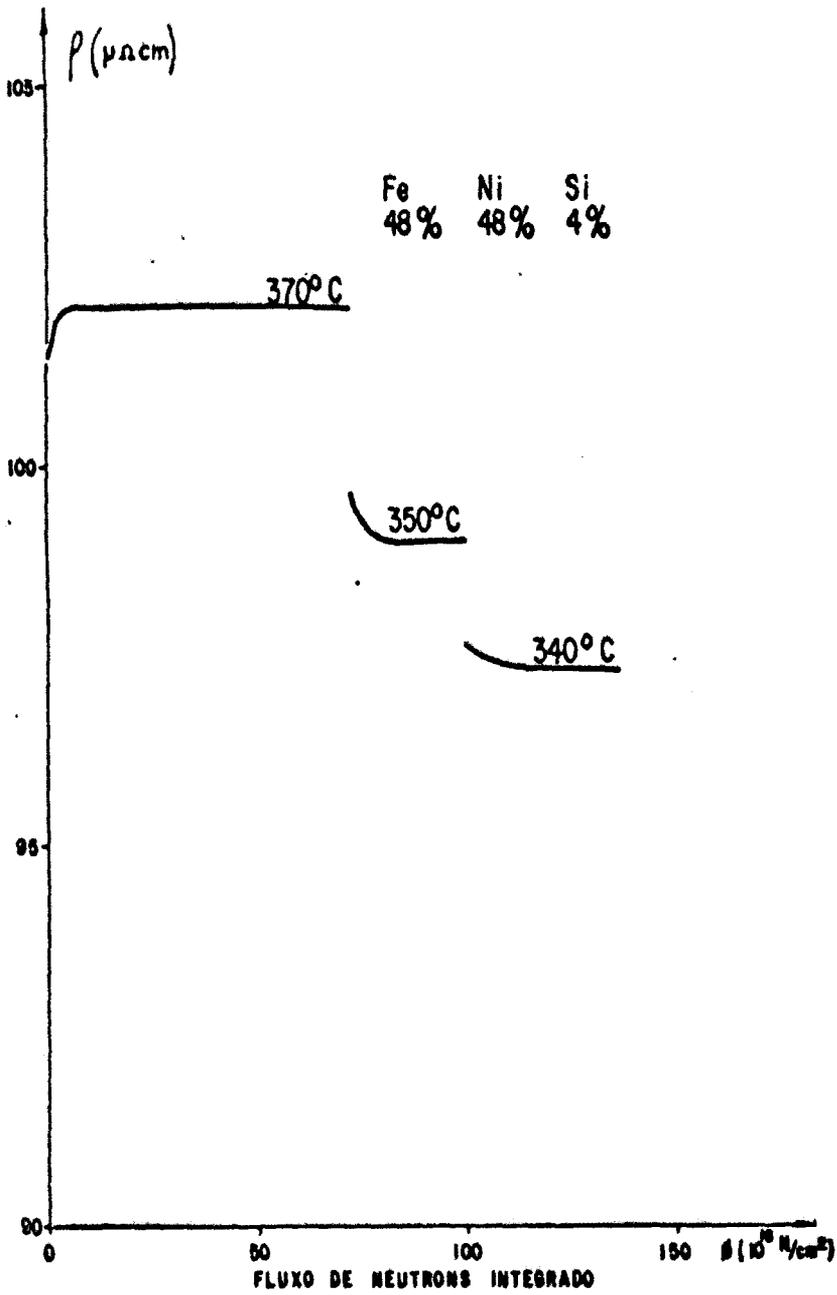


Fig. 16 - Resistividade de uma amostra de FeNiSi(4%)

servado experimentalmente.

Para uma determinação mais exata das possíveis distribuições das impurezas na rede cristalina seriam necessários cálculos das energias postas em jôgo nos processos de difusão e das perturbações introduzidas pela presença das impurezas na energia potencial e na estrutura de bandas do cristal.

B - Determinação de T_c

Utilizando o método descrito no capítulo V obtivemos as curvas $\rho \times \phi$ que estão representadas na figura 11. Como pôde ser observado não é possível determinar, a partir desses resultados, o valor da temperatura crítica.

Construímos, então, um novo gráfico de $\rho \times T$ da liga ordenada (fig. 17) tomando os valores de equilíbrio da resistividade nas diversas temperaturas de recosimento. Como foi explicado no capítulo V e é mostrado na figura 8 a curva deveria apresentar uma descontinuidade na inclinação para o valor de $T = T_c$. No intervalo de temperatura estudado, $370^\circ\text{C} - 240^\circ\text{C}$, encontramos unicamente uma reta.

Em face desses resultados achamos que deve ocorrer uma das seguintes hipóteses:

- 1a- a impureza torna o parâmetro, resistividade da liga, pouco sensível à transição ordem-desordem.
- 2a- a temperatura crítica está fora do intervalo por nós estudado.
- 3a- com a presença da impureza não há mais formação de superestrutura.

Analisemos detalhadamente cada uma delas.

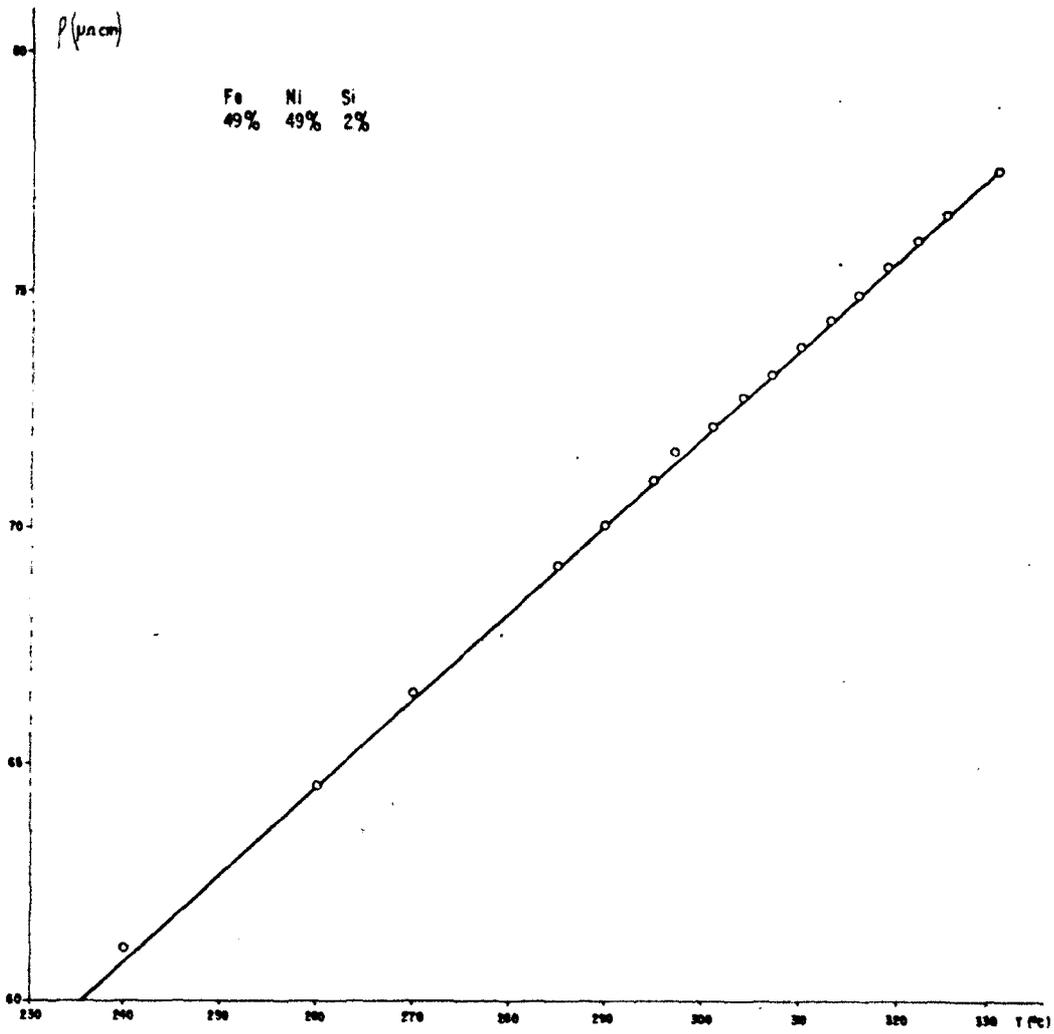


Fig. 17 - Resistividade da liga ordenada FeNiSi (49% 49% 2%)
medida na temperatura de ordenação

1a. hipótese- Existem ligas, como por exemplo FeCo ordenado, para as quais a curva da resistividade versus T não apresenta irregularidade em $T = T_c$. A figura 18 ilustra isto comparando os comportamentos do FeCo e do Cu_3Au ^(24 e 39). Portanto, o fato da curva $\rho_{ord} \times T$ ser uma reta para a nossa liga não elimina a existência de T_c .

Livshits et al.⁽⁴⁰⁾ estudaram o efeito da ordenação em ligas de composição próxima a Ni_3Mn dopadas com pequenas quantidades de Mo. Comparando as medidas de resistividade dessas ligas dopadas com diferentes porcentagens em peso (0,6% a 4,1% de Mo), constataram que na liga pura a resistividade apresentava um mínimo relacionado ao estabelecimento do estado ordenado. Verificaram ainda que esse mínimo se tornava menos pronunciado com o acréscimo da impureza até o completo desaparecimento para uma concentração da ordem de 2,65% em peso. A partir disso os autores concluíram que a adição da impureza mascarou o estabelecimento da ordem a longo alcance.

No nosso caso é razoável admitir que a presença da impureza torne o comportamento da liga, que era semelhante ao do Cu_3Au , semelhante ao do FeCo, diminuindo então a sensibilidade da resistividade com a presença da ordem a longo alcance.

2a. hipótese- A rápida chegada da resistividade ao valor de equilíbrio a 360° e $350^\circ C$ (fig.11a) nos permite afirmar que para estas temperaturas não há formação de ordem a longo alcance, e que se T_c estiver fora do intervalo por nós estudado de verá estar em temperaturas mais baixas e não mais altas.

O método por nós utilizado é, porém, impraticável a temperaturas muito baixas porque o processo de ordenação é muito lento mesmo sob irradiação de neutrons.

Medidas de resistividade elétrica da liga $AuCu_3$ não revelaram a existência da fase ordenada e diagramas de Raios-X não evidenciaram linhas de superestrutura, porém Sykes e Jones

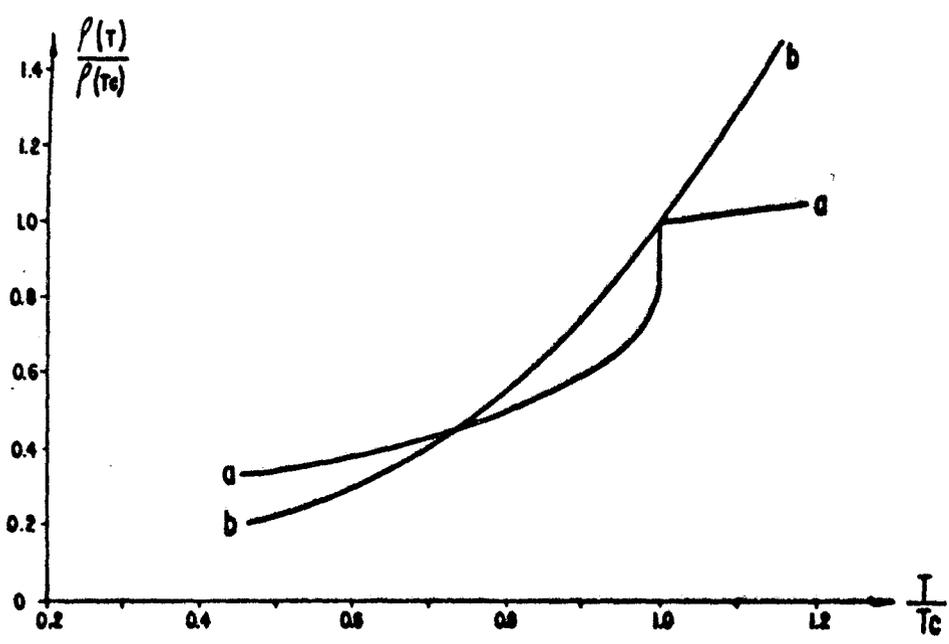


Fig. 18 - Resistividade elétrica em função da temperatura

- a) Cu₃Au ordenado
- b) FeCo "

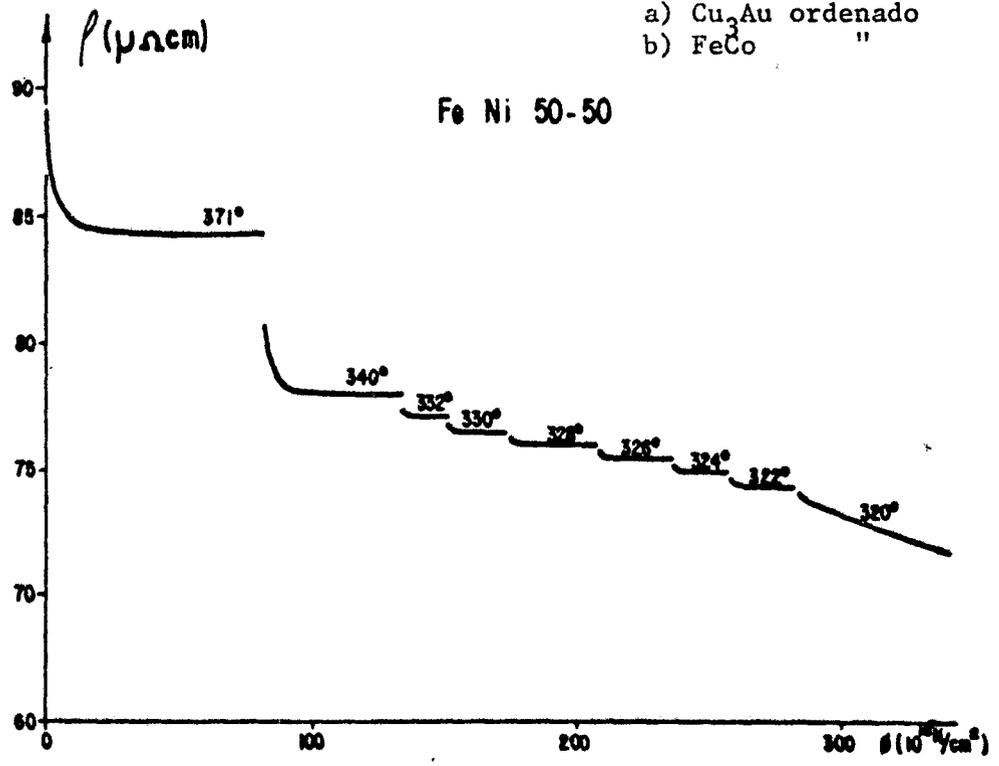


Fig. 19 - Determinação da temperatura crítica (conforme Marchand)

(41) através de medidas de calor específico, parâmetro muito sensível a redistribuição de átomos em pequenos volumes de dimensões lineares da ordem de alguns parâmetros atômicos, conseguiram fazer um estudo do processo de ordenação.

A exemplo do que foi feito por Sykes e Jones só poderemos confirmar esta segunda hipótese com a utilização de um novo método de determinação da temperatura crítica.

3a. hipótese- Quanto a não existência de superestrutura nos parece pouco provável que seja causada pelo acréscimo de uma porcentagem de impureza em tão pequena quantidade.

Se bem que não possamos escolher com certeza entre essas três hipóteses nos parece mais aceitável a de que a impureza simplesmente mascare o aparecimento de superestrutura do que impeça esse aparecimento.

6.2 LIGAS FeNiMo

A - Determinação de T_c

Pela figura 9 pode-se notar que a temperatura crítica está entre 320° e 310°C o que nos leva a tomá-la como: $315^\circ \pm 5^\circ\text{C}$.

Marchand determinou, para o FeNi, $T_c = 321^\circ \pm 1^\circ\text{C}$; como pode ser constatado pela figura 19 o aparecimento de ordem a longo alcance é bem mais nítido nessas experiências que nas nos

sas .
Levando-se em conta que:

- a) as amostras utilizadas por Marchand e por nós provêm de lotes diferentes e que portanto a relação entre as porcentagens de Fe e de Ni não é

exatamente a mesma

- b) a diferença entre as temperaturas críticas é pequena e mal definida
- c) a determinação de T_c para o FeNiMo é pouco precisa,

concluimos que não podemos fazer nenhuma afirmação categórica a respeito da influência da impureza na temperatura crítica da transição ordem-desordem.

B - Determinação do tempo de relaxação

A partir dos pontos experimentais traçamos as curvas de $\rho \times \phi$ para as diferentes temperaturas de recosimento. A seguir as analisamos no computador IBM 1620 utilizando o programa: "Mínimos quadrados para combinação linear de exponenciais"⁽⁴²⁾.

Utilizando o método de Nagy, já descrito em 3.1, com a finalidade de interpretar as curvas de resistividade, construímos os gráficos $\log \{ \rho(t) - \rho(t+\Delta t) \}$ contra t com $\Delta t = \frac{1}{2}$ hora utilizando os pontos da curva determinada no computador.

As experiências com FeNiMo foram feitas num dispositivo do tipo usado por Rechenberg⁽²⁶⁾ sem as modificações introduzidas por nós posteriormente. Os pontos experimentais eram bastante dispersos tornando difícil o traçado da curva. Foi então preferível, em alguns casos, traçar duas curvas (analisar ambas no computador) e determinar dois valores de τ bem próximos.

Com os valores de τ nas diversas temperaturas de recosimento construímos o gráfico $\log \rho \times \frac{1}{T}$ (fig.20). A localização dos pontos nesse gráfico era bastante dispersa evidenciando um erro apreciável. Traçamos então uma curva que daria o valor máximo da energia ΔE e outra que daria o valor mínimo. Estas curvas foram utilizadas para avaliar o erro cometido; a curva média nos deu o valor mais provável da energia de ativação.

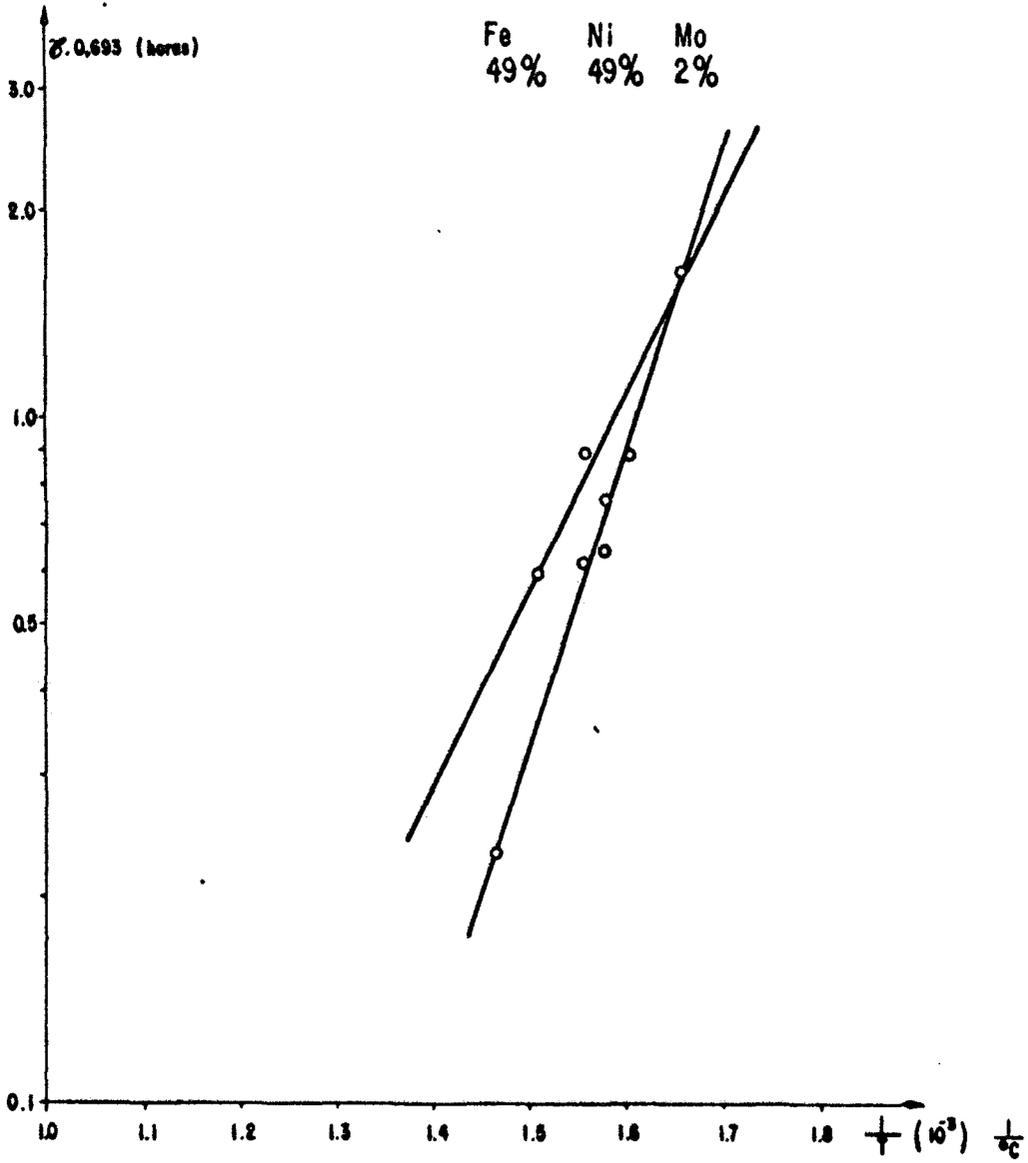


Fig. 20 - Determinação da energia de ativação

Substituindo os valores numéricos obtidos pelo gráfico $\log \rho \times \frac{1}{T}$ na expressão que nos fornece τ em função da temperatura T e energia de ativação ΔE obtivemos:

$$\tau = 3,2 \cdot 10^{-7} \exp \left(\frac{8100}{T} \right)$$

A energia de ativação ΔE resultou ser de $0,70 \pm 0,15$ eV.

Marchand (ob. cit. pag.61) estudando a liga FeNi encontrou $\Delta E = 0,47 \pm 0,05$ eV. Explicou esse resultado, baseado nas teorias de Dienes e Damask⁽⁴³⁾, admitindo que a energia de migração de lacunas simples é de 0,94 eV e supondo um processo de recosimento linear de defeitos por migração para sorvedouros fixos ao mesmo tempo que uma recombinação direta lacuna-intersticial.

Considerando que o Mo tem um raio atômico maior do que o Fe e o Ni é possível supor que o processo de migração para sorvedouros fixos ou o de recombinação lacuna-intersticial venha necessitar de uma maior energia de ativação explicando desse modo o valor superior achado por nós na liga FeNiMo em relação àquele da liga FeNi.

Pode dar-se também que essa diferença provenha do elevado erro que temos em nosso resultado ou ainda, o que nos parece mais lógico, da soma dos dois fatos.

6.3 ANÁLISE DA RESISTIVIDADE

Para uma determinada temperatura, examinemos os valores iniciais da resistividade das diversas ligas por nós estudadas, comparando-os com os da liga FeNi. Para isto recorramos a figura 21 que nos mostra as curvas de resistividade a 390°C das ligas FeNiSi (2% e 4%) e FeNiMo (2%) e a 400°C da liga FeNi (50% e 50%). A partir desta poderemos verificar a validade da lei de Ma

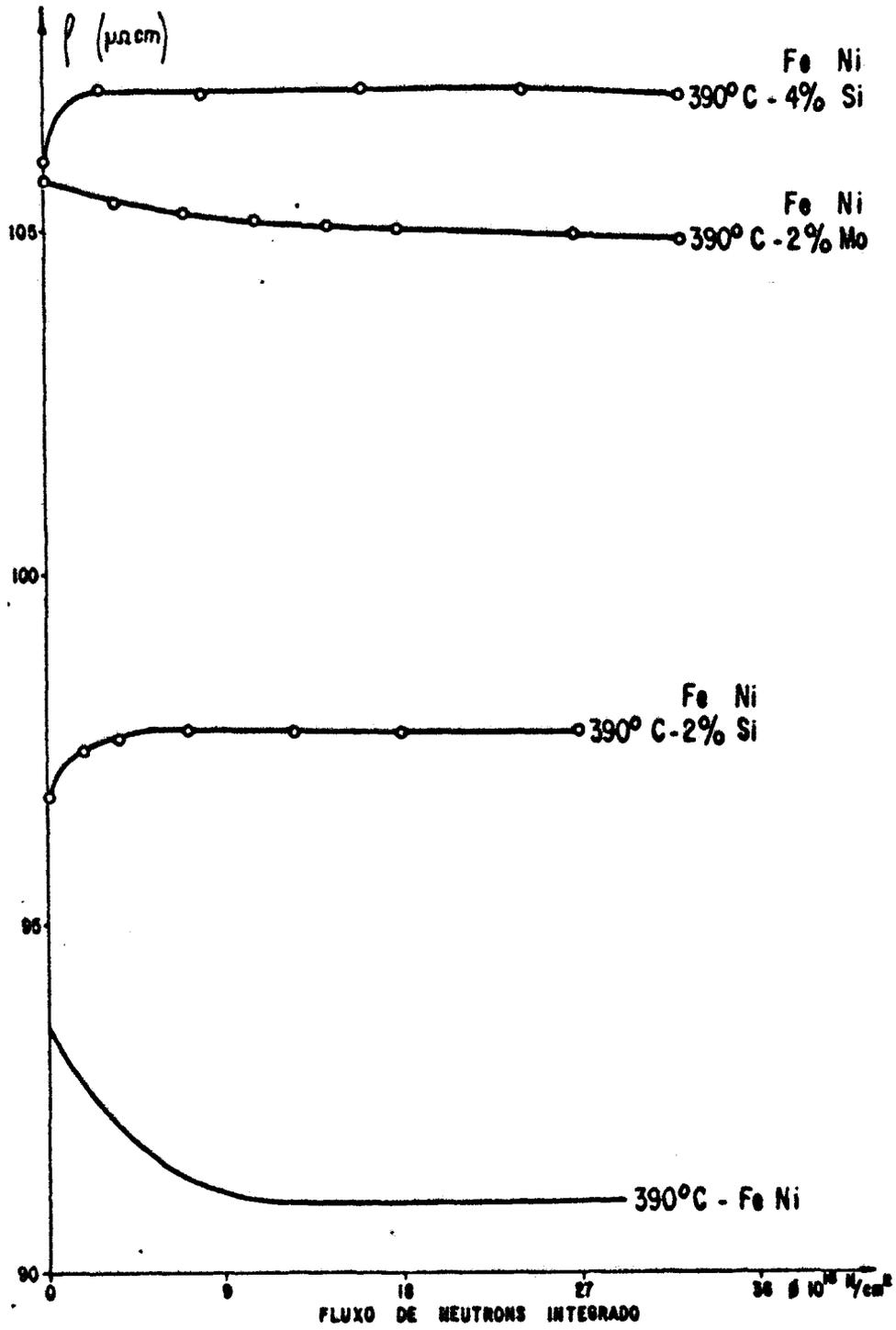


Fig. 21 - Resistividade de diversas amostras

thiessen e da separação dos termos ρ_i e ρ_d .

Na seção 2.3 havíamos separado as contribuições à resistividade em ρ_{dT} , ρ' , ρ_i , ρ_d , sabemos agora que a diferença entre os valores iniciais provêm do termo ρ_i já que os outros são iguais para as diversas ligas na temperatura considerada; ρ_{dT} é o mesmo porque as temperaturas de recosimentos são iguais; ρ' , resistividade residual, pode ser suposta a mesma por ser um termo pequeno; e ρ_d é o mesmo porque tôdas foram igualmente desordenadas através do tratamento prévio.

O recosimento para o FeNi foi feito a 400°C mas como ρ_{dT} varia linearmente com T, o valor inicial para o FeNi a 390°C será ainda menor.

Pelo gráfico vemos que:

$$\begin{aligned} \rho(\text{FeNi}) &< \rho(\text{FeNiSi } 2\%) < \rho(\text{FeNiSi } 4\%) \\ \rho(\text{FeNi}) &< \rho(\text{FeNiMo } 2\%) \end{aligned}$$

Vemos portanto que o termo ρ_i cresce com o aumento da porcentagem da impureza e o seu valor depende do tipo de impureza introduzido. No nosso caso notamos que $\rho_i(\text{FeNiMo}) > \rho_i(\text{FeNiSi})$ para uma mesma porcentagem.

6.4 PROBLEMAS EXPERIMENTAIS

Para finalizar essa discussão exporemos uma dificuldade técnica, encontrada no desenvolvimento de nosso trabalho causada pela falta de continuidade no fluxo de neutrons.

O reator funcionava unicamente oito horas por dia três vezes por semana e somente a algum tempo passou a funcionar cinco vezes por semana. A interrupção provocada em cada oito horas de operação introduzia um degrau na curva da resistividade co

mo pode ser constatado pela curva b da figura 22.

Pareceu-nos que duas poderiam ser as origens d^êste fen^ômeno:

1a.-altera^ção na liga durante a entrada em funcionamento, "start up", ou durante o desligamento, "shut down", do retor

2a.-altera^ção nas condi^ções de fluxo de neutrons, de radia^ção gama ou de homogeneidade da temperatura.

Em princ^ípio, durante a opera^ção do reator as condi^ções de temperatura e fluxo variam pouco. Supondo que as altera^ções na amostra quando o reator é desligado ou ela é retirada do mesmo sejam equivalentes, idealizamos a seguinte experi^ência:

a) irradiamos a amostra a 240^oC com neutrons até que a resistividade se tornasse constante (satura^ção da ordem).

b) retiramos a amostra do reator mantendo sua temperatura a 240^oC e após uma hora a recolocamos em sua posi^ção inicial.

Os resultados obtidos encontram-se na figura 23 que passaremos a examinar com maiores detalhes.

O valor de ρ é o mesmo no instante em que a amostra é retirada do reator (c) e no instante em que ela é recolocada (d).

Durante o intervalo de uma hora em que a amostra permanece fora do reator as condi^ções d^êste quanto ao fluxo e a temperatura pr^áticamente n^ão variam, portanto a amostra voltando ao reator encontra as mesmas condi^ções iniciais; uma vez que apresenta o mesmo valor da resistividade pode-se excluir a primeira alternativa como origem do fen^ômeno. Êsse fato permite-nos efetuar as corre^ções das curvas por simples transla^ção dos trechos deslocados (fig.22).

O valor da resistividade quando a amostra se encontra fora do reator é menor porque o fluxo de radia^ção gama, res-

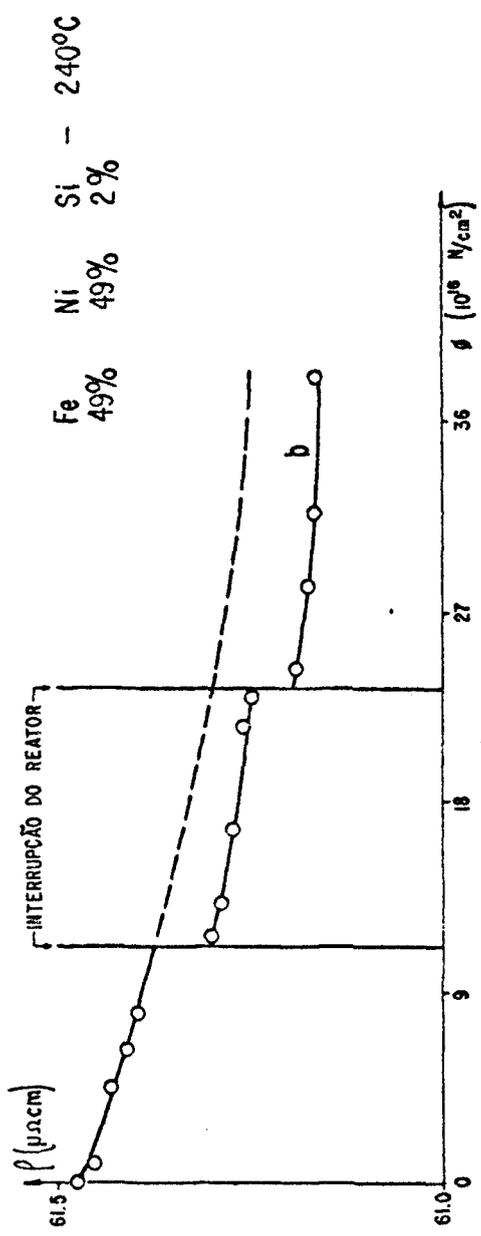


Fig. 22 - Interpretação das curvas experimentais

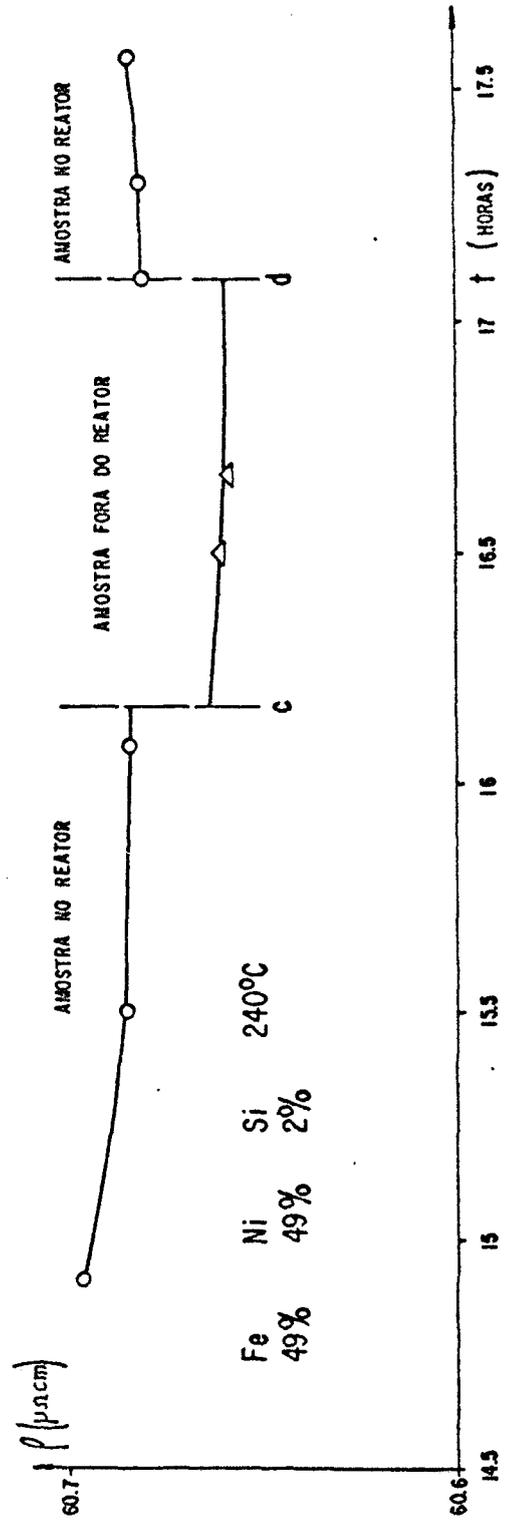


Fig. 23 - Curva obtida retirando a amostra do reator durante um tratamento térmico

ponsável por parte do aquecimento, perfeitamente uniforme, não está presente; nesse caso o aquecimento provém unicamente do forno que introduz um pequeno gradiente de temperatura na amostra . Como a resistividade de nossa liga é fortemente dependente da temperatura êste efeito aparece claramente como se vê no gráfico da figura 23.

Esta dificuldade experimental que nos impediu a determinação da temperatura crítica no caso do FeNiSi(2%) seria eliminada se o reator funcionasse continuamente.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

Estudamos as cinéticas de ordenação da liga FeNi(50% 50%) com impurezas de Mo (2%) e Si(2% e 4%) a temperaturas acima da T_c .

Determinamos T_c e a energia de ativação do processo de ordenação a curto alcance para a liga FeNiMo.

Êsses valores resultaram um pouco diferentes daqueles encontrados por Marchand para a liga FeNi; não nos foi possível no entanto, decidir com certeza se essa diferença provinha da presença do molibdênio, da margem de erro dos resultados experimentais ou de ambas.

Para a liga FeNiSi (2%) não conseguimos determinar T_c e sugerimos para isso a utilização de um método diferente do nosso.

Observamos um aumento inicial da resistividade nas ligas com Si(2% e 4%), comportamento êsse inesperado face aos resultados obtidos com FeNi e FeNiMo; explicamos essa anomalia associando-a a um processo de difusão do Si dentro da liga. Examinamos detalhadamente os diversos aspectos dessa hipótese. Para uma verdadeira corroboração de nossa proposição, que nos pareceu plausível, seriam necessários cálculos mais aprofundados e outras experiências.

Fizemos ainda o exame das diversas contribuições à resistividade e tentamos associar a variação de duas delas a dois processos que ocorreriam na liga durante os recosimentos sob irradiação.

Devemos ressaltar que as condições de trabalho não foram as mais favoráveis pelo fato das irradiações com neutrons serem interrompidas cada oito horas, senão mais frequentemente por corte de energia elétrica!

A fim de eliminar êsse obstáculo que torna muitas medidas sem significado sugerimos que nos trabalhos posteriores as medidas sejam feitas fora do reator com amostras prèviamente irradiadas a temperaturas em que é possível a estocagem de defeitos .

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Esta tese, que é o balanço do trabalho começado a quase três anos, dá lugar a uma série de experiências complementares com a finalidade de confirmar alguns resultados e nos permite elaborar um plano de pesquisa bem determinado.

Os pontos mais importantes a serem desenvolvidos nos parecem ser:

1º- Verificar, por meio de um resfriamento lento em substituição à têmpera do tratamento prévio, o papel das lacunas congeladas na difusão do Sílicio.

2º- Precisar a dependência da posição do Si na rede com a temperatura através de medidas de resistividade de amostras de FeNi puro e FeNiSi durante:

- recosimentos isócronos de amostras virgens (medidas em curso)
- descidas lineares em temperatura a partir de 1100°C efetuadas paralelamente e simultâneamente nas duas amostras.

3º- Determinar T_c das ligas FeNi com 2% e 4% de Si utilizando um método mais sensível, por exemplo, medindo a variação do calor específico da amostra.

4º- Acompanhar a alteração na temperatura crítica da liga FeNi com a adição de impurezas a partir de concentrações baixas, por exemplo, alguns p.p.m.

59- Fazer observações utilizando microscópio eletrônico dos estados obtidos, após diferentes tempos de recosimento e retidos à temperatura ambiente por t^{em}peras. Dêsse modo pode -se verificar se , além da difusão do Silício não haverá talvez produção de algum tipo de defeito, que poderia ser responsável - pelo mascaramento do estabelecimento da superestrutura.

BIBLIOGRAFIA

- (1) - BRAGG,W. L. ; WILLIAMS,E.J.
Proc. Roy. Soc. A 145, 699 (1934)
- (2) - BETHE,H.
Proc. Roy. Soc. A 150, 552 (1935)
- (3) - NIX,F.C. ; SHOCKLEY,W.
Revs. Mod. Phys. 10, 1 (1938)
- (4) - TAMMANN,G.
Z. Anorg. Chem. 107, 1 (1919)
- (5) - JOHANSSON,C.H. ; LINDE,J.O.
Ann. Physik 4 78, 439 (1925)
- (6) - ZERNIKE,F.
Physica 7, 565 (1940)
- (7) - COWLEY,J.M.
Phys. Rev. 77, 669 (1950)
- (8) - ONSAGER,L.
Phys. Rev. 65, 117 (1944)
- (9) - PAULEVÉ,J. ; DAUTREPPE,D. ; LAUGIER,J. ; NÉEL,L.
J. Phys. Radium 23, 841 L (1962)
- (10) - LAUGIER,J. ; PAULEVÉ,J.
Note C.E.A. Nº 540 (1965)
- (11) - MARCHAND,A.
"Thèse" - Laboratório de Física dos Sólido C.E.N. Grenoble
(1966)

- (12) - BROSSON, P.
"Thèse de 3e. Cycle", Grenoble (1966)
- (13) - CHAMBEROD, A.
"Thèse" - Laboratório de Física do Sólido C.E.N. Grenoble
- (14) - NÉEL, L.
J. Phys. Rad. 15, 225 (1954)
- (15) - HOUSTON, W. V.
Z. Physik 48, 449 (1928)
Phys. Rev. 34, 279 (1929)
- (16) - BLOCH, F.
Z. Physik 52, 555 (1928) ; 59, 208 (1930)
- (17) - ZEITS, F.
The Modern Theory of Solids (1940)
- (18) - MOTT, N.F.
Adv. Phys. 13, 325 (1964)
- (19) - MOTT, N.F.
Proc. Phys. Soc. 47, 571 (1935) ; 153, 699 (1936) ; 156,
368 (1936)
- (20) - JONES, H.
Encyclopedia of Physics Vol. XIX, 227 (1956)
- (21) - MOTT, N.F. ; JONES, H.
Metals and Alloys (1958)
- (22) - GOODINGS, D.A.
Phys. Rev. 132, 542 (1963)
- (23) - TUROV, E.A.
Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Fiz. 191, 426 (1955)

- (24) - KRIVOGLAZ, M.A. ; SMIRNOV, A.
The Theory of Order-Disorder in Alloys (1964)
- (25) - GIRIFALCO, L.A.
Atomic Migration in Crystals (1964)
- (26) - RECHENBERG, H.R.
Tese de mestrado F.F.C.L. da U.S.P. (1968)
- (27) - DIENES, G.J.
Acta Met. 3, 549 (1955)
- (28) - VINEYARD, G.H.
Phys. Rev. 102, 981 (1956)
- (29) - MAYNARD, R.
"Thèse de 3e. Cycle", C.E.N. - Grenoble (1963)
- (30) - NAGY, E. ; NAGY, I.
J. Phys. Chem. Solids 23, 1605 (1962)
- (31) - IIDA, S.
J. Phys. Soc. Japan 10, 769 (1955)
- (32) - DAMASK, A.C.
Journal of Appl. Phys. 27, 610 (1956)
- (33) - JOSSE, E.
Compt. rend. 230 (1950)
- (34) - WRIGHT, P. ; GOODCHILD, J.C.
Proc. Phys. Soc. 79, 196 (1962)
- (35) - FEDER, R. ; CAHN, R.W.
Phil. Mag. 5, 343 (1960)
- (36) - SMOLUCOVISKI, R.
Comunicação particular

- (37) - ADDA, Y. ; PHILIBEST, J.
La Difusion dans les Solides II (1966)
- (38) - KERNOHAN, R.H. ; WECHSLER, M.S.
J. Phys. Chem. Solids 7, 307 (1958)
- (39) - Mc.GEARY, R. ; SIEGEL, S.
Phys. Rev. 65, 347 (1944)
- (40) - LIFSHITS, B.G. ; MOLOTILOV, B.V. ; SAVOST'YANOVA, N.A. ; MYULLER, N.
Fiz. Metal. i Metalloved 3, 477 (1956)
- (41) - SYKES, C. ; JONES, F.W.
J. Inst. of Metals 59, 257 (1936)
Proc. Roy Soc, A 157, 213 (1936)
- (42) - PAIANO, M.C. ; COHENCA, J.M.
Publicação I.E.A. nº 106
- (43) - DIENES, G.J. ; DAMASK, A.C.
J. Appl. Phys. 29, 1713 (1958)

* * *

ÍNDICE DAS FIGURAS

	pag.
Figura 1 - Variação dos parâmetros de ordem em função da temperatura (conforme NIX e SCHOCKLEY).....	6
Figura 2 - Estrutura da liga binária c.f.c. FeNi a) desordenada b) ordem FeNi c) ordem FeNi ₃	8
Figura 3 - Velocidade de estabelecimento da ordem em função do parâmetro de ordem para U=1,1ev (conforme BROSSON).....	21
Figura 4 - Esquema de bloco do aparato experimental.....	27
Figura 5 - Esquema do dispositivo para irradiação.....	29
Figura 6 - Disposição da amostra no suporte.....	30
Figura 7 - Circuito de medida.....	33
Figura 8 - Resistividade elétrica em função da temperatura a) liga desordenada b) liga ordenada.....	38
Figura 9 - Determinação da temperatura crítica da liga FeNiMo (49% 49% 2%).....	39
Figura 10- Ordenação de FeNiMo (49% 49% 2%) com e sem irradiação de neutrons (resistividade X tempo ou fluxo de neutrons).....	42
Figura 11- Determinação da temperatura crítica da liga FeNiSi (49% 49% 2%)	

a) 370°C - 340°C	
b) 335°C - 240°C.....	43
Figura 12- Ordenação de FeNiSi (49% 49% 2%) com e sem ir radiação de neutrons (resistividade X tempo ou fluxo de neutrons).....	44
Figura 13- Ordenação de FeNiSi (48% 48% 4%) com e sem ir radiação de neutrons (resistividade X tempo ou fluxo de neutrons).....	45
Figura 14- Ordenação de FeNi (50% 50%) com irradiação de neutrons (conforme MARCHAND).....	46
Figura 15- Esquema da separação nos processos A e B	50
Figura 16- Resistividade de <u>uma amostra</u> de FeNiSi (48%- 48% 4%) a 370°, 360° e 350°C em função do flu xo de neutrons integrado no tempo.....	55
Figura 17- Resistividade da liga ordenada FeNiSi (49% - 49% 2%) medida na temperatura de ordenação...	57
Figura 18- Resistividade elétrica em função da temperatura a) Cu ₃ Au ordenado b) FeCo ordenado.....	59
Figura 19- Determinação da temperatura crítica para o Fe Ni (50% 50%) (conforme MARCHAND).....	59
Figura 20- Tempo de relaxação τ em função da temperatura	62
Figura 21- Resistividade de diversas amostras a 390°C...	64
Figura 22- Interpretação das curvas experimentais.....	67
Figura 23- Resultado obtido retirando a amostra do reator durante um tratamento térmico.....	67

ERRATA

<u>página</u>	<u>linha</u>	<u>em vez de</u>	<u>leia-se</u>
23	14	(2.5)	(2.4)
51	3	o processo originar-se-ia	o processo A originar-se- -ia
64		390°C FeNi	400°C FeNi
40	13	11 e 15	10 e 14