

BR7801759



TRANSFORMAÇÕES DE FASE NA LIGA $\text{Cu}_{,6} \text{Pd}_{,4}$

Kengo Imakuma

DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 037

DEZEMBRO/1977

TRANSFORMAÇÕES DE FASE NA LIGA $Cu_{18}Pd_{14}$

Kengo Imakuma

Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em Ciências" – Orientador Prof. Dr. S. Caticho-Elli. Apresentada e defendida em 9 de setembro de 1970, no Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

APROVADA PARA PUBLICAÇÃO EM JULHO/1977

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinsch - Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Malcio Modesto de Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Carneiro

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Baretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pironi

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Cama Postal 11.040 (Pinheiros)
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"
SÃO PAULO - BRASIL

ÍNDICE

	Página
INTRODUÇÃO	1
 CAPÍTULO I	
GENERALIDADES SOBRE O SISTEMA Cu-Pd	2
 CAPÍTULO II	
TRANSFORMAÇÕES DE FASE	8
1 – Transformação Ordem-Desordem em Ligas Binárias	8
1 – Parâmetros de Ordem em Ligas Estequiométricas	8
2 – Parâmetros de Ordem em Ligas Não Estequiométricas	9
3 – Máximo Grau de Ordem	11
4 – Efeito de Ordem nas Intensidades de Difração de Raios-X	12
2 – Transformação de Estrutura	16
3 – Cinética de Transformação de Fase	17
 CAPÍTULO III	
PARTE EXPERIMENTAL	19
1 – Forno para Recozimento Acima de T_c	20
2 – Forno para Recozimento Abaixo de T_c	20
1 – Descrição	20
2 – Regulagem de Temperatura	20
3 – Equipamentos de Raios-X	20
4 – Medidas dos Diagramas de Difração de Raios-X	21
1 – Diagrama de Debye-Scherrer	21
2 – Determinação dos Parâmetros das Redes	21
 CAPÍTULO IV	
ANÁLISE DOS DIAGRAMAS E RESULTADOS	22
 CAPÍTULO V	
DISCUSSÕES DOS RESULTADOS	33

1 – Transformação Ordem-Desordem	33
2 – Transformação de Estrutura	34
3 – Cinética de Transformação de Fase	36
1 – Interpretação da Cinética de Resistividade sob o Ponto de Vista das Transformações de Estrutura e Ordem-Desordem	37
2 – Fase Tetragonal	39
CONCLUSÃO	40
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

TRANSFORMAÇÕES DE FASE NA LIGA Cu_6Pd_4

Kengo Imakuma

RESUMO

No presente trabalho, estudamos a transformação de fase da liga Cu-Pd 60-40% at. (Cu_6Pd_4). Esta liga sofre a uma temperatura crítica (T_c) de 600°C , simultaneamente, uma transformação ordem-desordem e uma transformação de estrutura. Acima da temperatura crítica a liga apresenta uma estrutura cúbica de face centrada (cfc) desordenada. Abaixo da mesma a fase é de estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) ela se acha parcialmente ordenada.

Mediante um tratamento a 1000°C , durante uma hora, o sistema se desordena completamente; em seguida fazemos uma tempera e a esta fase se conserva mesmo a temperatura ambiente. A liga nestas condições é tratada isotermicamente a uma temperatura T abaixo da crítica. Neste processo a liga sofre transformações até atingir o equilíbrio termodinâmico correspondente a temperatura T . No processo de transformação através do tempo, ou seja na cinética de transformação de fase, desempenham um papel fundamental os mecanismos atômicos de transformação ordem-desordem e transformação de estrutura. Com intuito de acompanhar esta transformação em seus diversos estágios, estudamos as estruturas do Cu_6Pd_4 através de difração de raios-X (r-X) em função do tempo e da temperatura de tratamento isotérmico.

Assim, o estudo dos diagramas de r-X permitiram identificar três estágios bem caracterizados durante a transformação, ou sejam, a) estágio onde coexistem as fases cfc e ccc, b) estágio onde aparece a fase tetragonal, desconhecida até o momento e c) estágio onde o grau de ordem da fase ccc aumenta e a fase tetragonal desaparece. (vide Capítulo V).

Levando em conta aparecimento das raia de superestrutura da fase ccc e a ausência das raia de superestrutura da fase cfc nos levaram a admitir a possível existência de dois mecanismos atômicos distintos de transformação; um mecanismo atômico no qual a fase cfc desordenada se transforma em fase ccc possuindo um certo grau de ordem e um outro mecanismo que provoca o aumento do grau de ordem dentro dos domínios ccc. Considerando estes dois mecanismos, numa análise qualitativa da cinética de resistividade, constatamos a existência daqueles três estágios de transformação identificados através dos diagramas de r-X.

Analizamos, também, o papel desempenhado pela fase tetragonal, neste processo de transformação. Considerando as outras fases envolvidas na transformação, a saber a) fase cfc desordenada, b) fase ccc ordenada parcialmente e c) fase ccc ordenada, postulamos alguns esquemas de transformação possíveis envolvendo também a fase tetragonal o que nos levou a concluir que possivelmente a fase tetragonal esteja intimamente ligada com o mecanismo de transformação que leva a fase cfc desordenada à fase ccc parcialmente ordenada.

INTRODUÇÃO

O campo da transformação de fase em sólidos é caracterizado por abundância de estudos experimentais (amplitude com apenas significados qualitativos) e por uma escassez de teorias satisfatórias. Isto é particularmente verdadeiro para o caso de teorias sobre cinética e mecanismos atômicos de transformação.

A transformação de fase em Cu_6Pd_4 , que propomos estudar, é um exemplo característico, não por se tratar de uma composição particular mas pela natureza de sua transformação. Dentre um número muito grande de ligas, existe um número bem limitado daquelas que apresentam uma

transformação ordem-desordem bem característica. Algumas destas, apresentam transformação ordem-desordem com mudança de estrutura. Entre as últimas, a liga Cu_3Pd_4 é a única conhecida até o momento, que apresenta transformação ordem-desordem e transformação de estrutura de cfc para "ccc".

Neste trabalho, descrevemos as experiências realizadas a fim de complementar as informações disponíveis referente a Cu_3Pd_4 de modo a permitir uma interpretação mais completa sobre a transformação da liga em questão.

Dividimos este estudo, para maior clareza, da seguinte maneira: no Capítulo I fizemos a revisão dos resultados mais importantes previamente conhecidos sobre a liga Cu-Pd; no Capítulo II revisamos os estudos teóricos e experimentais relativos a transformação de fase em geral que, mais adiante, utilizamos na discussão dos resultados; no Capítulo III expomos a parte experimental; no Capítulo IV damos os resultados obtidos; e no Capítulo V as discussões dos resultados e finalmente as conclusões.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES SOBRE O SISTEMA Cu-Pd

Neste Capítulo revisamos as propriedades mais importantes conhecidas atualmente, da liga Cu-Pd.

Trataremos, inicialmente, de suas componentes; o Cobre de número atômico 29, é um metal nobre, monovalente, sua configuração eletrônica é $4s^1$ e no estado metálico puro apresenta uma estrutura cúbica face centrada (cfc) com parâmetro da rede de 3,607 Å; o paládio de número atômico 46, é um metal fortemente paramagnético, pode assumir diversas valências, e sua configuração eletrônica, no estado livre, é $4d^{10}$ mas no estado cristalino apresenta o nível 5s ocupado, possuindo também uma estrutura cúbica face centrada com parâmetro de 3,880 Å. O raio atômico do Cu é de 1,275 Å e o do Pd é de 1,372 Å.

As ligas Cu-Pd, em torno de 40% at. de Pd, apresentam uma transição cfc-ccc. Desta forma, acima de uma temperatura crítica T ela apresenta estrutura cfc e, abaixo da mesma, uma estrutura ccc. Em particular, (figura 1) a temperatura crítica da liga Cu_3Pd_4 é de 800°C (Hansen e Anderko, 1958). Os parâmetros da rede das estruturas cfc e ccc para as ligas de Cu e Pd, no intervalo 30,8% a 49,9% at. Pd, foi medido por Linde (1932). Os dados de Linde que apresentamos abaixo vem sendo citados, sem nenhuma atualização, em livros mais recentes (Pearson, 1958), (Hansen).

Podemos observar que o volume da cela unitária cfc contendo 4 átomos é aproximadamente o dobro do volume da cela unitária ccc contendo 2 átomos e portanto nesta transformação mantêm-se os volumes atômicos (Linde, 1932).

As medidas de calor de formação efetuadas por Oriani e Murphy (1962) revelaram que existe um mínimo de entalpia de formação, justamente no ponto 40% de paládio (figura 2). Observaram esses autores, que a liga desta proporção sofre uma transformação que pode ser tanto de 1ª como de 2ª ordem com um calor de formação muito pequeno, e que a transformação deve ocorrer com pequeno rearranjo espacial.

O comportamento da susceptibilidade magnética do sistema Cu-Pd em função da sua composição é muito interessante. Esta medida, ilustrada na figura 3, (Svenson, 1932) e nos mostra que a susceptibilidade magnética da fase desordenada diminui a partir da do Pd, quando aumenta a

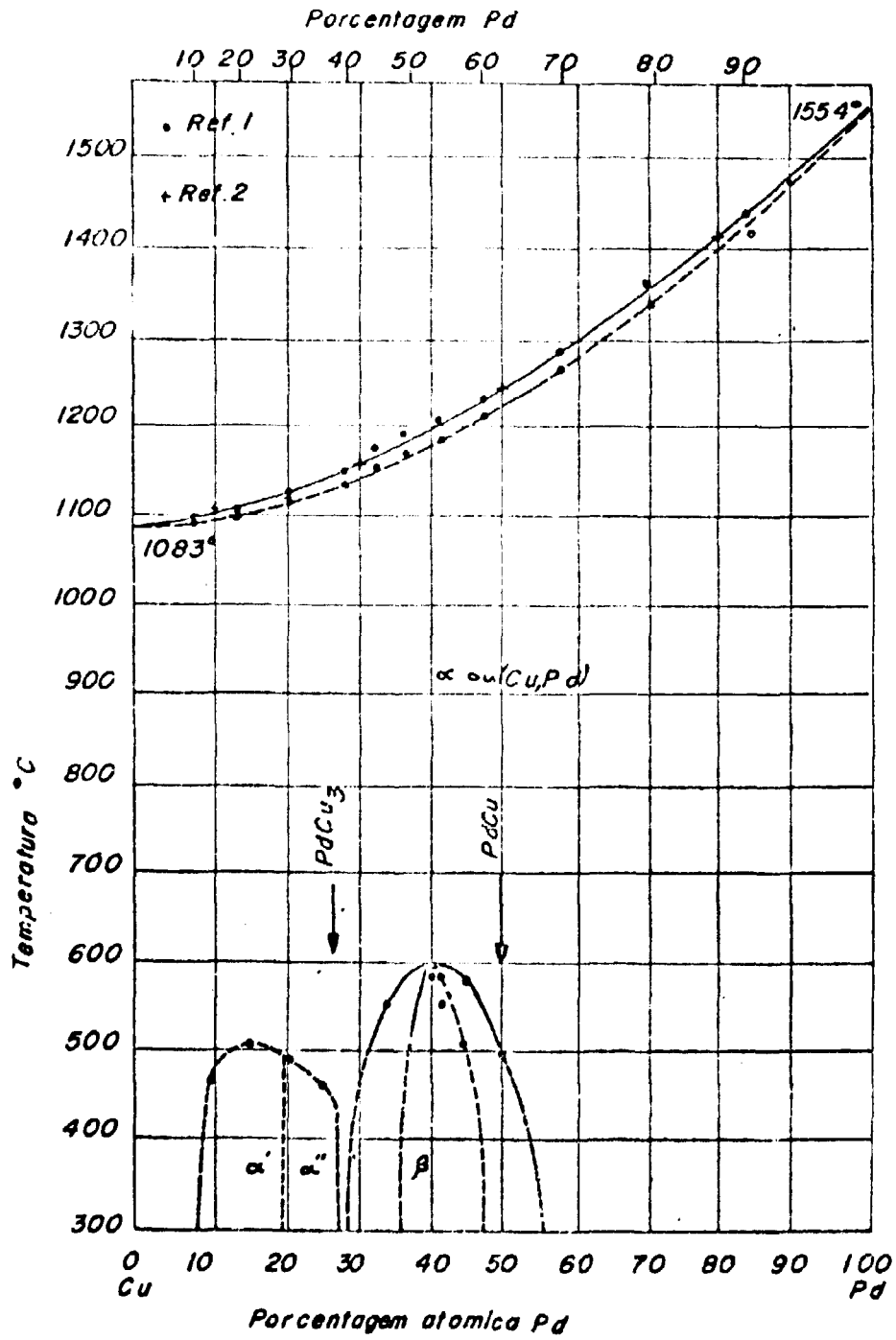


Figura 1 -- Diagrama de fase da liga Cu-Pd

%Pd	parâmetro da rede cfc (Å)	parâmetro da rede ccc (Å)
30,8	3,710	—
38,9	—	2,954
39,7	—	2,952
45,5	3,745	2,967
47,3	—	2,971
49,9	3,759	—

porcentagem de Cu. Para 50% de Cu, a susceptibilidade se anula e continua a decrescer, i.é. a liga torna-se diamagnética entre 50% e 100% de Cu, com um mínimo em torno de 60% de Cu. A fase ordenada, por sua vez, é ainda mais diamagnética do que a desordenada sendo que o menor valor da susceptibilidade se observa na liga ordenada perto de 60% de Cu.

Estas observações indicam que entre 50% e 100% de Cu a influencia do Pd no valor da susceptibilidade da liga é pouco notada. Wagner (1958) e Mott e Jones (1958) sugerem que a causa desse fenômeno que ocorre também nas ligas de Pd com os outros metais nobres, provavelmente reside no nível 4d do Pd que é incompleta e responsável pelas suas propriedades paramagnéticas. Esta camada apresenta propriedade interessante. Experiências em foto-emissão (Walldén, 1969) e (Anderson et. al. 1969) indicaram que este nível, na liga Cu-Pd, com porcentagem de paládio não superior a 40%, forma uma banda ressonante localizada abaixo do nível Fermi, superpondo-se com o nível 3d do cobre.

Também o estudo da cinética de transformação na liga Cu₆₀Pd₄₀ feita através da medida de resistividade revela resultados interessantes. A medida é feita em fios previamente desordenados e mantidos a temperaturas inferiores à temperatura crítica. A curva assim obtida, (Rechenberg, 1968) (figura 4), mostra três regiões características:

- a) parte inicial onde a variação da resistividade é lenta.
- b) parte intermediária onde a variação da resistividade é bastante rápida.
- c) parte final da curva que pode ser ajustada por uma exponencial. O comportamento exponencial pode provavelmente atribuir-se a um mecanismo de transformação da liga do tipo difusão onde o sistema adquire gradativamente a configuração mais ordenada. A variação lenta da resistividade no início do processo, está, de certo modo ligada à nucleação de domínios ordenados. Enquanto estes domínios forem pequenos, devido aos espalhamentos dos elétrons de condução, há uma contribuição para resistividade que começa a decrescer mais rapidamente quando os domínios atingem um tamanho crítico (Rechenberg, 1968). Estes dois estágios, variação lenta no início e variação exponencial ao final, são quase sempre observados em outras ligas. Entretanto, a liga Cu₆₀Pd₄₀ apresenta uma queda, fora do comum, da resistividade na parte intermediária da curva, fato pouco observado em outras ligas. Esta observação é baseada nos dados publicados por Nagy (1962), Krivoglez (1964) e Sordi (1969). Entretanto, diversos autores (Nagy, 1962), (Marchand, 1966), (Brosson, 1966) e (Sordi, 1969) comentam a dificuldade em se analisar uma curva de resistividade pois a mesma depende de numerosos fatores tais como número de elétrons livres, parâmetros de ordem, interações dos elétrons com elétrons ou fônons etc. Assim, estes autores não puderam, entre outras coisas, determinar o número de elétrons livres.

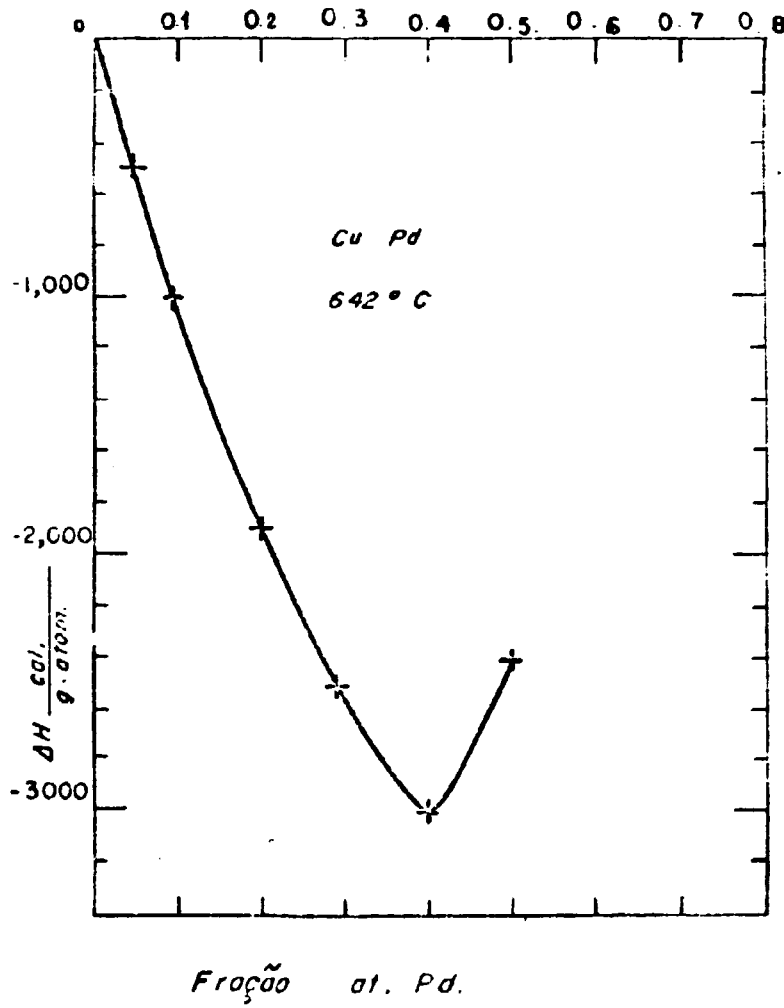
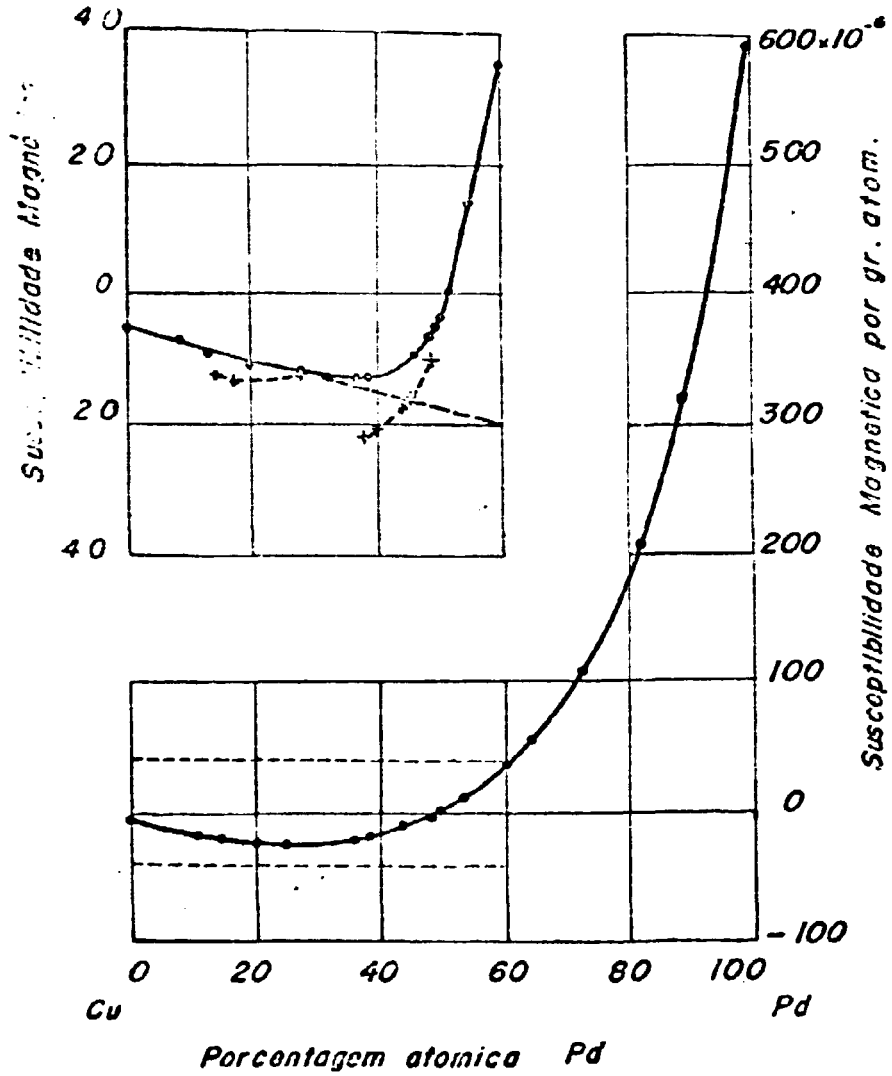


Figura 2 - Entalpie de Formação da liga Cu-Pd



- *CuPd desordenado*
- + *CuPd ordenado*

Figura 3 - Susceptibilidade Magnética de liga Cu-Pd

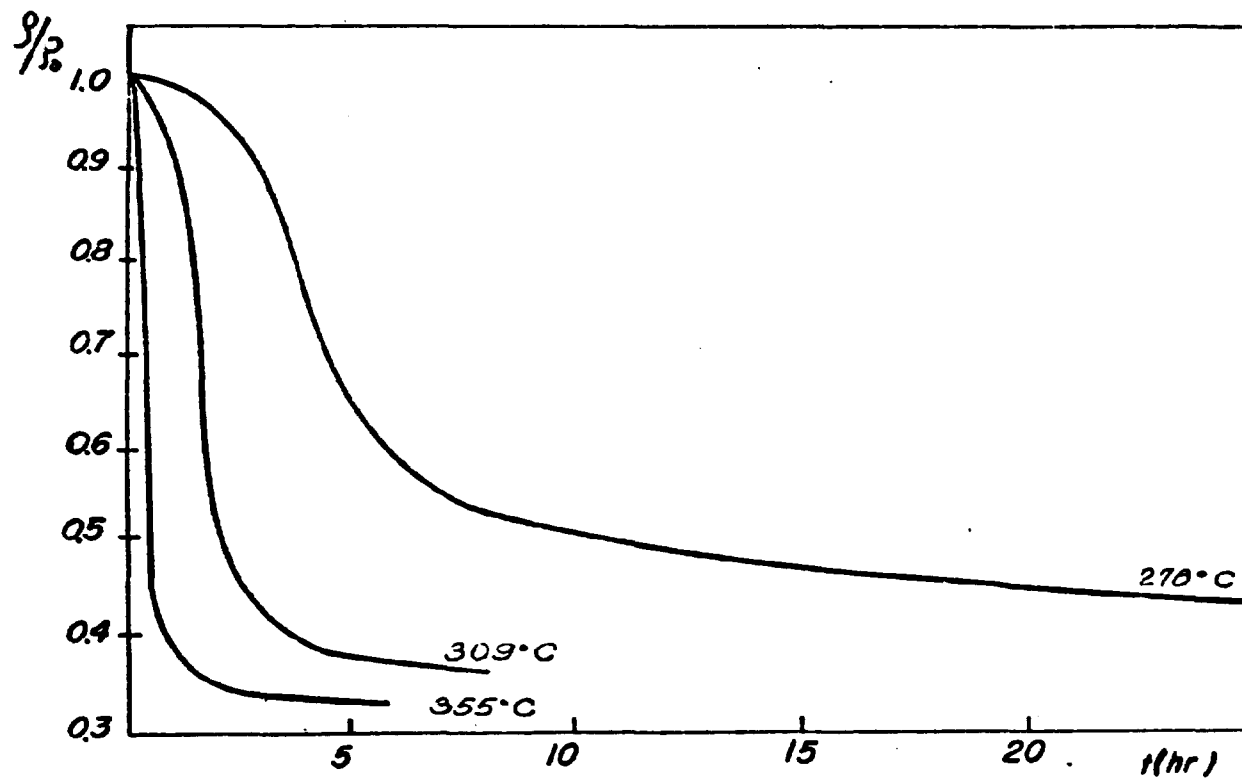


Figura 4 - Cinética de transformação na liga Cu_8Pd_4 (conforme Rechenberg, 1968)

CAPÍTULO II

TRANSFORMAÇÕES DE FASE

No Capítulo anterior, apresentamos algumas propriedades conhecidas da liga Cu-Pd, para serem utilizadas na discussão final dos resultados obtidos no presente trabalho.

Com a mesma finalidade, apresentamos aqui, algumas definições e conceitos sobre transformação de fase. Dividimos este capítulo em três partes: transformação ordem-desordem, transformação de estrutura e cinética de transformação de fase.

II.1 – Transformação Ordem-Desordem em Ligas Binárias

II.1.1 – Parâmetros de Ordem em Ligas Estequiométricas

Na maioria das ligas metálicas substitucionais binárias, as duas espécies de átomos A e B são distribuídos nos sítios α e β da rede cristalina. Diversas ligas possuem uma distribuição aleatória à altas temperaturas. Quando estas soluções atingem temperaturas inferiores a uma certa temperatura crítica T_c , os átomos A se rearranjam entre si, numa maneira ordenadas e periódica num conjunto α de pontos da rede, o mesmo ocorrendo com átomos B que forma um outro conjunto β . A solução é então dita ordenada ou que possui uma superestrutura. Quando este arranjo periódico de átomos A e B persiste sobre grandes distâncias no cristal, então dizemos que há uma ordem a longa distância na rede. Quando a liga é levada acima de T_c , o arranjo atômico se torna aleatório e a solução sólida é dita desordenada. Entretanto, uma cuidadosa análise desta fase desordenada mostra que raramente o caos é perfeito. Geralmente há uma probabilidade maior de que pares de átomos vizinhos sejam de espécies diferentes. Diz-se então que a rede apresenta ordem a curta distância.

Quando, por uma razão qualquer, a transformação ordem-desordem não se completa, a liga permanece em um estado intermediário, o qual necessita ser caracterizado. Com este objeto definimos dois parâmetros: parâmetros de ordem a longa distância S_{BW} (Bragg e Williams, 1934) e parâmetro a curta distância σ (Bethel, 1935).

Sejam α os lugares ou nós da rede ocupados por átomos A e β os ocupados por átomos B quando o arranjo é perfeitamente ordenado.

O parâmetro de ordem a longa distância é definido por:

$$S_{BW} = \frac{\gamma_\alpha - p_A}{1 - p_A} = \frac{\gamma_\beta - p_B}{1 - p_B} \quad (1)$$

onde:

p_A – fração de átomos do tipo A.

p_B – fração de átomos do tipo B.

γ_α – fração de lugares α ocupados por átomos A.

γ_β – fração de lugares β ocupados por átomos B.

O parâmetro de ordem a curta distância é definido por:

$$\sigma = \frac{q - q_{des}}{q_{ord} - q_{des}} \quad (2)$$

onde:

$$q = \frac{Q_{AB}}{Q}$$

sendo

Q_{AB} - número total de pares AB.

Q_{AA} - número total de pares AA.

Q_{BB} - número total de pares BB.

$Q = Q_{AA} + Q_{AB} + Q_{BB}$ - n^2 total de pares.

q_{ord} - máximo de q (liga ordenada).

q_{des} - valor de q para a liga totalmente desordenada.

Dizemos que a liga carece de ordem a longa distância quando $S_{BW} = 0$, ou seja quando $\gamma_\alpha = p_A$. Fisicamente isto significa que a porcentagem de átomos A em lugares α é o mesmo que a porcentagem de átomos A em todos os lugares. Se a liga carece de ordem a curta distância: $q = q_{des}$ e então $\sigma = 0$. Devemos notar que é perfeitamente possível ter arranjos para os quais $S = 0$ e $\sigma \neq 0$. Com efeito, $S = 0$ implica que em média, os átomos A ocupam qualquer classe de lugar com a mesma probabilidade. Em contrapartida, $\sigma = 0$ implica que a distribuição de átomos A e B ao redor de um certo lugar é estatisticamente desordenada. Portanto podemos ter uma situação na qual $S = 0$, mas que os átomos do tipo A tendam a aglomerar-se em torno de lugares ocupados por átomos B. Fazendo com que $\sigma \neq 0$. Estas situações estão ilustradas através de três exemplos (figura 5) numa rede bi-dimensional quadrada. A situação a) corresponde a estrutura ordenada onde os átomos A ocupam os lugares α e os átomos B ocupam os lugares β .

II.1.2 - Parâmetros de Ordem em Ligas não Estequiométricas

A definição de Bragg-Williams do parâmetro S_{BW} de ordem a longa distância é válida somente para ligas em proporções estequiométricas. Assim S_{BW} depende de um único parâmetro p_A (ou p_B) pois em ligas binárias estequiométricas AB a porcentagem de átomos A (ou B) é igual a porcentagem de lugares α (ou β). O mesmo não acontece em ligas binárias não estequiométricas e portanto o parâmetro de ordem deverá depender de dois parâmetros; do parâmetro p_A (ou p_B) e do parâmetro ν_α (ou ν_β) que é a porcentagem de lugares α (ou β).

Assim, o parâmetro S de ordem a longa distância é definida de uma forma mais geral por

$$S = \frac{\gamma_\alpha - p_A}{1 - \nu_\alpha} = \frac{\gamma_\beta - p_B}{1 - \nu_\beta} \quad (3)$$

onde: γ_α , γ_β , p_A e p_B têm os mesmos significados da expressão (2)

ν_α - fração de lugares α .

ν_β - fração de lugares β .

A B A B A B
 B A B A B A (a)
 A B A B A B S = 1,0
 B A B A B A $\sigma = 1,0$
 A B A B A B
 B A B A B A

A B B A B A
 B A A B A B (b)
 A B A B B A S = 0
 B A B A A B $\sigma = 0,7$
 A L A A B A
 B A B B A B

A B B B A A
 B A A A B B (c)
 A B A B A B S = 0,555
 B B B B A A $\sigma = 0,333$
 A A A B A B
 B A B A B A

Figura 5 - Ilustração dos diversos graus de ordem a longo e a curto alcance. (Segundo Nix e Shockley, 1938).

Podemos interpretar o parâmetro ν_α como a fração de lugares corretamente ocupados por átomos A. Naturalmente a fração de átomos B que ocupam os lugares α é igual a $1 - \gamma_\alpha$. Chamaremos esta quantidade de ω_α e ela é interpretada como sendo a porcentagem de lugares α ocupados erroneamente, ou seja, por átomos B:

$$\omega_\alpha = 1 - \nu_\alpha \quad (4)$$

Uma consideração análoga vale com respeito dos lugares β e teremos:

$$\omega_\beta = 1 - \nu_\beta \quad (5)$$

A liga Cu₄-Pd₄, por exemplo, é uma liga binária substitucional (não estequiométrica) constituída de N_A átomos de Cu e N_B átomos de Pd distribuídos numa rede cristalina (c.c.c) contendo $N = N_A + N_B$ lugares que podem ser subdivididos em duas sub-redes, sub-rede α formada por N^α lugares α e sub-rede β formada por N^β lugares β .

Sejam N_A^α , N_A^β , N_B^α e N_B^β os números de átomos de Cu e de Pd que ocupam respectivamente os lugares α e β e teremos:

$$\gamma_\alpha = \frac{N_A^\alpha}{N^\alpha} \quad \omega_\alpha = \frac{N_B^\alpha}{N^\alpha} \quad \gamma_\beta = \frac{N_B^\beta}{N^\beta} \quad \omega_\beta = \frac{N_A^\beta}{N^\beta} \quad (6)$$

por outro lado temos, por definição:

$$\nu_\alpha = \frac{N_A^\alpha}{N} \quad \nu_\beta = \frac{N_B^\beta}{N} \quad p_A = \frac{N_A}{N} \quad p_B = \frac{N_B}{N} \quad (7)$$

Deveremos observar que os valores de ν_α e ν_β dependem exclusivamente da distribuição dos átomos na rede cristalina perfeitamente ordenada. O arranjo perfeitamente ordenado para o caso do Cu₄-Pd₄ é tal que a célula unitária contém 1 átomo de Cu e 1 átomo de Pd e portanto $\nu_\alpha = \nu_\beta = 0,5$. (vide figura 6-e).

Decorrem das expressões (4), (5), (6) e (7) duas relações muito importantes:

$$\nu_\alpha \gamma_\alpha + \nu_\beta \omega_\beta = p_A \quad (8-A)$$

$$\nu_\beta \gamma_\beta + \nu_\alpha \omega_\alpha = p_B \quad (8-B)$$

A expressão (8-A) significa que a fração de átomos A que ocupam lugares α ($\nu_\alpha \gamma_\alpha$) mais a porcentagem de átomos A que ocupam lugares β ($\nu_\beta \omega_\beta$) é igual a porcentagem total de átomos A da liga, tendo significado análogo a expressão (8-B).

11.1.3 – Máximo Grau de Ordem

As expressões (8) permitem estimar o máximo grau de ordem que uma liga possa assumir. No caso do Cu₄-Pd₄ sabemos que, quando a ordem é máxima, necessariamente teremos:

$$\nu_\alpha = 1 \quad \text{e} \quad \omega_\beta = 0.$$

Substituindo os valores acima nas expressões (8) determinamos os valores de γ_β e ω_α correspondente à situação de máxima ordem:

$$v_B = .8 \quad \text{e} \quad \omega_B = .2$$

Utilizando esses valores em (3) teremos

$$S_{max} = .8$$

o que significa que a situação de máxima ordem na liga $Cu_{.8}Pd_{.2}$ (não estequiométrica) é tal que $S_{max} = 0,8$. Somente pode atingir-se $S_{max} = 1$ em ligas estequiométricas.

II.1.4 – Efeito da Ordem nas Intensidades de Difração de Raios-X

A mudança dos arranjos atômicos que ocorre nos processos de ordenação produz variações de diversas propriedades físicas e químicas e a existência de ordem pode ser estudada através destas variações.

Uma evidência concreta da transformação ordem-desordem é observada através de difração de raios-X, pois a mudança de posições dos átomos da rede causa uma mudança nas intensidades de linhas difratadas. A diferença das intensidades de linhas difratadas numa liga no estado ordenado e desordenado pode ser evidenciada por meio do cálculo do fator de estrutura de uma liga binária AB, levando em conta as suas configurações. Lembramos que a intensidade das linhas difratadas é proporcional ao quadrado do fator de estrutura, correspondente àquela linha, o que ele só é afetado devido à variação do parâmetro S.

Consideremos uma liga AB formada por uma fração x de átomos A e uma fração y de átomos B que acima de uma temperatura crítica T_c apresenta um arranjo desordenado numa rede cúbica face centrada. Se a desordem é completa, a probabilidade de um ponto da rede estar ocupado por um átomo A é x e a probabilidade de estar ocupado por um átomo B é y. As probabilidades são iguais para todos os pontos da rede e considerando a estrutura como um todo, podemos assumir que estatisticamente cada ponto está ocupado por um átomo médio A_xB_y . (figura 6-a).

O fator de espalhamento atômico do átomo médio A_xB_y é dado por

$$f_m = xf_A + yf_B \quad (9)$$

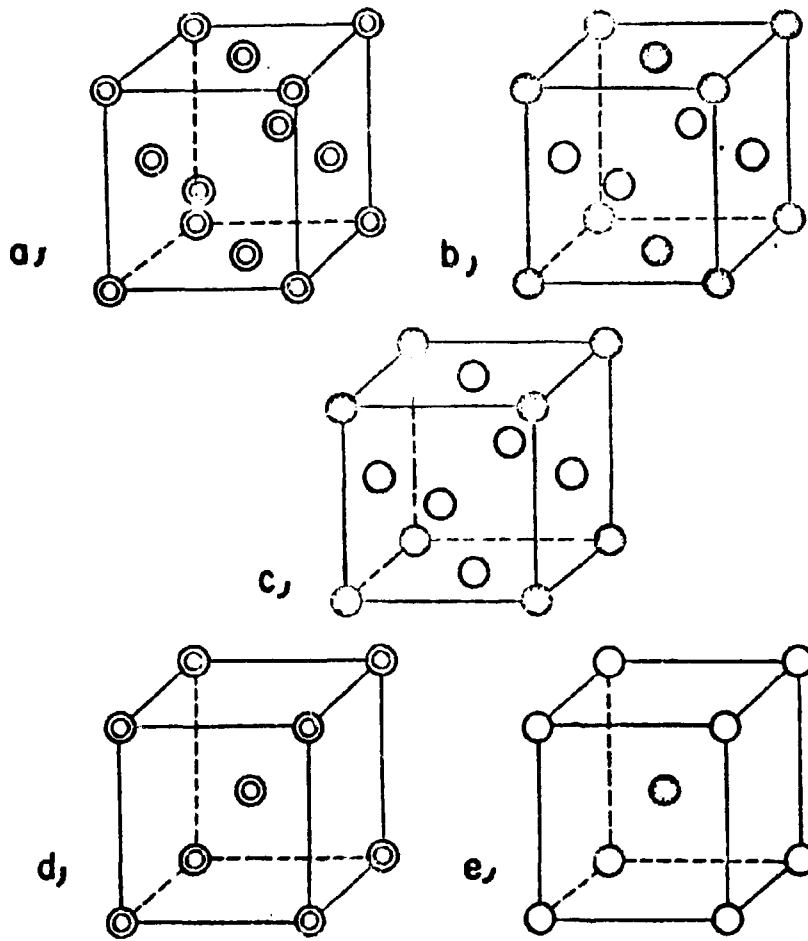
onde f_A e f_B são respectivamente os fatores de espalhamentos atômicos dos átomos A e B.

Numa estrutura fcc temos 4 átomos médios numa célula unitária a coordenadas 000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, e $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (figura 6-a). O fator de estrutura é dado em geral por:

$$F(hk\ell) = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + \ell z_j) \quad (10)$$

$j = 1, 2, \dots$ designa átomos da célula unitária. Neste caso (o sub-índice j refere-se a liga desordenada):

$$F_d(hk\ell) = f_m [1 + \exp \pi i (h+k) + \exp \pi i (h+\ell) + \exp \pi i (h+\ell)]$$



- - átomo A.
- - átomo B.
- ⊙ - átomo médio AB.

Figura 6 - Diferentes estruturas de uma liga binária

$$F_{(hkl)} = \begin{cases} 4f_n & \text{se } h, k, l \text{ são índices de mesma paridade} \\ 0 & \text{se } h, k, l \text{ são índices de paridades mistas.} \end{cases}$$

Portanto, não haverá raios difratados devidos aos planos de índice de Miller (hkl) de paridades mistas, já que o fator de estrutura deles é nulo. As intensidades das raios de difração observáveis neste caso correspondem às raios de um metal puro de estrutura cfc de átomo médio $A_x B_y$.

Para analisarmos o diagrama de raios-X da liga no estado "completamente" ordenado, vamos considerar dois tipos diferentes de estrutura ordenada. Consideremos, inicialmente, uma estrutura ordenada AB (figura 6-b) observada, por exemplo, na liga $Fe_{50}Ni_{50}$. A célula unitária contém, então, átomos A a coordenadas 000 e $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ e átomos B à $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ e $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, formando-se planos alternados que contém somente átomos A ou B. Neste caso, o fator de estrutura será:

$$F_{AB}(hkl) = f_A [1 + e^{\pi i(h+k)} + f_B [e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}]]$$

$$F_{AB}(hkl) = \begin{cases} 2(f_A + f_B) & \text{para } hkl \text{ de mesma paridade} \\ 2(f_A - f_B) & \text{para } hkl \text{ com } h \text{ e } k \text{ de mesma paridade e } l \text{ de paridade distinta} \\ 0 & \text{para } hkl \text{ com } h \text{ e } k \text{ de diferentes paridades.} \end{cases}$$

Na liga ordenada aparecem as ligas com hkl de igual paridade com a mesma intensidade que no caso desordenado. Além disso aparecem raios novas que não apareceram na liga desordenada com índices h e k de igual paridade e l de distinta paridade com intensidade proporcional a $4(f_A - f_B)^2$ bem mais fraca do que as linhas anteriores. Estas linhas são características do estado ordenado e são denominadas LINHAS DE SUPERESTRUTURA.

Se por outro lado, a liga se ordena segundo uma estrutura tipo AB_3 (figura 6-c) observada, por exemplo, na liga $Au_{25}Cu_{75}$ teremos na célula unitária um átomo de Au a 000 e três átomos de Cu a $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ e $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$. e o fator de estrutura será:

$$F_{AB_3}(hkl) = f_A + f_B [e^{\pi i(hkl)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}]$$

$$F_{AB_3}(hkl) = \begin{cases} f_A + 3f_B & \text{se } hkl \text{ têm índices de mesma paridade} \\ f_A - f_B & \text{se } hkl \text{ têm índices de paridades mistas.} \end{cases}$$

Vemos aqui que além das raios que aparecem na fase desordenada, aparecem também raios de superestrutura, correspondentes a todos os índices de paridade mista ao passo que no caso anterior só aparecem aquelas com h e k de igual paridade e l diferente.

De maneira análoga, podemos fazer considerações com respeito à estrutura ccc (figura 6-d) que quando desordenada possui um átomo médio AB nas posições 000 e $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ e quando ordenada (figura 6-c) possui um átomo A a 000 e um átomo B a $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ e através de (8) os fatores de estrutura da liga desordenada F_D e ordenada F_O serão:

$$F_d = \begin{cases} 2f_n & \text{para } hkl \text{ tais que } (h+k+l) \text{ são pares.} \\ 0 & \text{para } hkl \text{ tais que } (h+k+l) \text{ são ímpares.} \end{cases}$$

$$F_0 = \begin{cases} f_A + f_B & \text{para } hkl \text{ tais que } (h+k+l) \text{ são pares.} \\ f_A - f_B & \text{para } hkl \text{ tais que } (h+k+l) \text{ são ímpares.} \end{cases}$$

Observamos novamente o aparecimento de raios característicos do estado ordenado.

Se uma liga mantém a mesma estrutura básica no estado ordenado e desordenado, as análises que fizemos mostram que existem raios que são observadas tanto no estado ordenado como no estado desordenado. Por outro lado, vimos que, no estado ordenado e conforme o tipo de ordenação, há o aparecimento de novas raios de difração. Denominamos de RAIAS FUNDAMENTAIS aquelas raios que aparecem nas duas fases. Aquelas que só aparecem quando há ordem, denominamos de RAIAS DE SUPERESTRUTURA. Todos os fatores de estrutura que deduzimos, correspondem a um estado de ordem completa, logo nos quadrados daqueles fatores são proporcionais às intensidades difratadas no caso de ordem total. Evidentemente, quando a liga passa de um estado desordenado para um estado ordenado, ele passa por estágios intermediários de ordem e as intensidades das raios de superestrutura aumentarão gradativamente até atingir a intensidade máxima correspondente a situação de ordem total. No caso geral de ordem intermediária nas transformações ordem-desordem puras demonstraremos que o fator de estrutura para as raios de superestrutura é:

$$F_S = S F_0, \quad (11)$$

e que a expressão (11) é válida tanto para as ligas estequiométricas quanto para as não-estequiométricas e em particular para Cu_3Pd_4 .

Para provê-lo procederemos da maneira análoga a que fizemos para dedução do fator de estrutura para uma liga desordenada no Capítulo II.1.b. Temos, na célula unitária da liga Cu_3Pd_4 parcialmente ordenada, um átomo médio $\text{Cu}_{\gamma_\alpha}\text{Pd}_{\omega_\alpha}$ a coordenada 000 e um átomo médio $\text{Cu}_{\omega_\beta}\text{Pd}_{\gamma_\beta}$ a coordenada $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ e portanto

$$f_\alpha = \gamma_\alpha f_{\text{Cu}} + \omega_\alpha f_{\text{Pd}} - \text{fator de espalhamento atômico correspondente ao átomo médio localizado em 000.}$$

$$f_\beta = \omega_\beta f_{\text{Cu}} + \gamma_\beta f_{\text{Pd}} - \text{fator de espalhamento atômico correspondente ao átomo médio localizado em } 1/2 \ 1/2 \ 1/2.$$

Substituindo estes valores de f_α e f_β na expressão (10) vem,

$$F_S = (\gamma_\alpha + \gamma_\beta - 1) (f_{\text{Cu}} - f_{\text{Pd}}).$$

Por outro lado, através da expressão (3) temos

$$\gamma_\alpha = S(1 - \nu_\alpha) + \rho_{\text{Cu}} \quad \bullet$$

$$\gamma_\beta = S(1 - \nu_\beta) + \rho_{\text{Pd}}.$$

Somando membro a membro as expressões acima teremos

$$\gamma_\alpha + \gamma_\beta = S + 1,$$

ou seja

$$S = \gamma_\alpha + \gamma_\beta - 1.$$

Substituindo esta última na expressão de F_S acima teremos,

$$F_S = S(f_{Cu} - f_{Pd})$$

A expressão que acabamos de deduzir nos mostra que é possível, através das medidas precisas de intensidades das raías de superestrutura, chegar-se ao valor do parâmetro S . Entretanto, como veremos mais adiante, esta liga apresenta uma mistura de fase cfc. desordenada e fase ccc parcialmente ordenada. Neste caso, necessitaremos medir também o tamanho dos domínios ccc para que possamos determinar o parâmetro do ordenamento a longa distância.

II.2 Transformação de Estrutura

O fenômeno da transformação de estrutura em ligas metálicas é facilmente observada quando variamos as proporções dos metais componentes ou mudamos as condições termodinâmicas de uma determinada liga. Muitos pesquisadores estudaram este fenômeno, através de estudos sistemáticos e classificação empírica, na tentativa de determinar os principais fatores que controlam a estrutura das ligas. Observaram, inicialmente, que dois metais, possuindo as mesmas estruturas e parâmetros das redes que não diferem mais que 15%, formam quando misturados, extensa solução sólida, isto é, solução com diversas porcentagens. Concluíram então, que um dos fatores que influenciam a estrutura final de uma liga binária são as estruturas e os parâmetros das redes de suas componentes no estado puro. Assim, Vegard (1928) propôs a seguinte expressão para o parâmetro da rede a_l de uma liga binária obtida através de mistura de uma fração n de um metal A de parâmetro a_A com um metal B de parâmetro a_B :

$$a_l = n \cdot a_A + (1 - n) \cdot a_B \quad (12)$$

Esta expressão, conhecida sob o nome de "lei de Vegard" não se verifica exatamente para a maioria dos casos, entretanto, se o parâmetro da rede de uma liga satisfaz aproximadamente esta equação, podemos admitir que a influência de outros fatores na estrutura final, é pequena. A "lei de Vegard" requer, mesmo nos casos em que é verificada aproximadamente que a estrutura da liga seja a mesma que a dos componentes, os quais não devem ter raios atômicos muito diferentes. Entretanto, muitas ligas que satisfazem a "lei de Vegard" sofrem sob tratamento térmico ou mecânico, transformações de estrutura, assumindo, seus parâmetros da rede, novos valores. Existem então, outros fatores controlando a transformação de estrutura.

Hume-Rothery observou que diversas ligas metálicas, possuindo as mesmas estruturas básicas, possuíam o mesmo número de elétrons livres por átomo (1963). A ideia de Hume-Rothery traduz-se, então, na regra (conhecida) como "regra" de Hume-Rothery) de que a estrutura cristalina de uma fase de uma liga metálica está determinada pela relação do número de elétrons de valência com número de átomos, sendo às vezes possível mais de uma estrutura para um dado valor da relação.

A regra de Hume-Rothery é importante e ilustra um princípio que concerne a energia de estrutura em sólidos. A tabela que mostramos abaixo, apresenta em cada coluna, uma série de ligas cada qual possuindo a mesma estrutura básica. Na última linha da mesma tabela, apresentamos o número de elétrons por átomo, quantidade esta, constante para cada coluna.

Tem sido demonstrado que a regra é válida em certas ligas ternárias (Cu-Al-Zn) o que equivale a dizer que o mesmo trocando átomos por outros diferentes, em certos casos, a estrutura se mantém desde que a relação de elétrons livres com número de átomos seja mantida. As fases de ligas metálicas que obedecem este princípio são denominadas "electron compounds", já que a sua estrutura é governada não pelo tipo de átomos e sim pelo número de elétrons livres por átomo.

O que acabamos de dizer põe em evidência a importância dos elétrons livres para formação da rede cristalina. A regra de Hume-Rothery constitui um ponto de partida para um estudo teórico para explicar o motivo pelo qual uma liga assume uma determinada estrutura ou mesmo explicar as

Estrutura	bcc	latão	hexagonal compacta.
	Ag Zn Cu ₃ Al Cu ₃ Sn Cu Zn	Ag ₅ Zn ₈ Cu ₉ Al ₄ Cu ₃₁ Sn ₈ Cu ₅ Zn ₈	Ag Zn ₃ — Cu ₃ Sn —
Elétrons átomos	$\frac{3}{2} = 1,5$	$\frac{21}{13} = 1,615$	$\frac{7}{4} = 1,75$

transformações de estrutura que ocorre em determinadas ligas.

Este estudo utiliza o conceito de Zona Brillouin pois sabe-se que a estrutura da Zona Brillouin depende muito mais da estrutura básica assumida pela liga do que dos íons que efetivamente ocupam os lugares da rede. Assim, raciocina-se da seguinte forma. Dada uma rede cristalina, a Zona de Brillouin assume tal forma e dimensões que o seu contorno é tangente à esfera que contém todos os elétrons de condução. Utiliza-se aqui, o modelo do elétron livre. Desta forma, a superfície de Fermi, provavelmente, toca internamente uma considerável área da 1ª Zona de Brillouin sem no entanto ultrapassar para a Zona seguinte. Então, os estados eletrônicos na parte interna do contorno da Zona de Brillouin são de menor energia que os elétrons livres possuindo mesmo vetor de onda, porém localizados na 2ª Zona de Brillouin. Existe portanto, uma condição mais favorável para que a liga assuma uma estrutura tal que a Zona de Brillouin satisfaça as condições acima mencionadas pois assim haverá um ganho de energia de coesão no sistema.

Por outro lado, sabemos que quando a superfície de Fermi se aproxima do contorno da Zona de Brillouin, a energia de Fermi será tal que maximiza a função densidade de estados $N(E)$. Desta forma, podemos dizer que a estrutura assumida pela liga será tal que a energia de Fermi se aproxima ao ponto onde a densidade de estados é máxima. Através deste argumento, destaca-se o papel da densidade de estados desempenhado na formação de estrutura em ligas.

Baseando-se nesses raciocínios, Jones (1937) calculou a densidade de elétrons para ligas de cobre que assumem estruturas cfc e ccc conservando o volume atômico. Utilizando o modelo do elétron livre, ele obteve a curva da densidade de estados em função dos intervalos de energia que reproduzimos na figura 7. A curva a) refere-se à estrutura cfc e a máxima densidade ocorre no ponto onde a superfície de Fermi toca o contorno da zona de Brillouin correspondente a esta estrutura. Neste ponto, a concentração de elétrons por átomo é de 1,36. A curva b) tem idêntico significado mas com relação à estrutura ccc e o máximo ocorre para uma concentração de 1,48 elétrons por átomo. Jones mostrou também que quando a concentração de elétrons por átomo assume valores situados entre 1,36 e 1,48 o sistema pode apresentar as duas fases cfc e ccc simultaneamente.

11.3 – Cinética de Transformação de Fase

O estudo da cinética de transformação através do tratamento térmico abaixo da temperatura crítica T_c é uma das técnicas mais recentes para o estudo das transformações ordem-desordem em ligas.

Mantendo-se uma liga, previamente desordenada, a uma temperatura T constante, onde $T < T_c$, se verifica após um certo período de tempo que a liga começa a se ordenar passando gradativamente para uma configuração mais ordenada. Este fenômeno, que se processa através do tempo, é conhecido como cinética de transformação ordem-desordem. A cinética da transformação é estudada, valendo-se de várias técnicas experimentais por meio das quais certas grandezas físicas, que caracterizam o estado de ordem da liga, são medidas a intervalos de tempos regulares. Estas técnicas experimentais, que

mencionaremos mais adiante, foram aplicadas até o momento, para um número bem limitado de ligas. Apesar disto, a imagem física do problema, deduzida a partir dos resultados experimentais é bastante coerente.

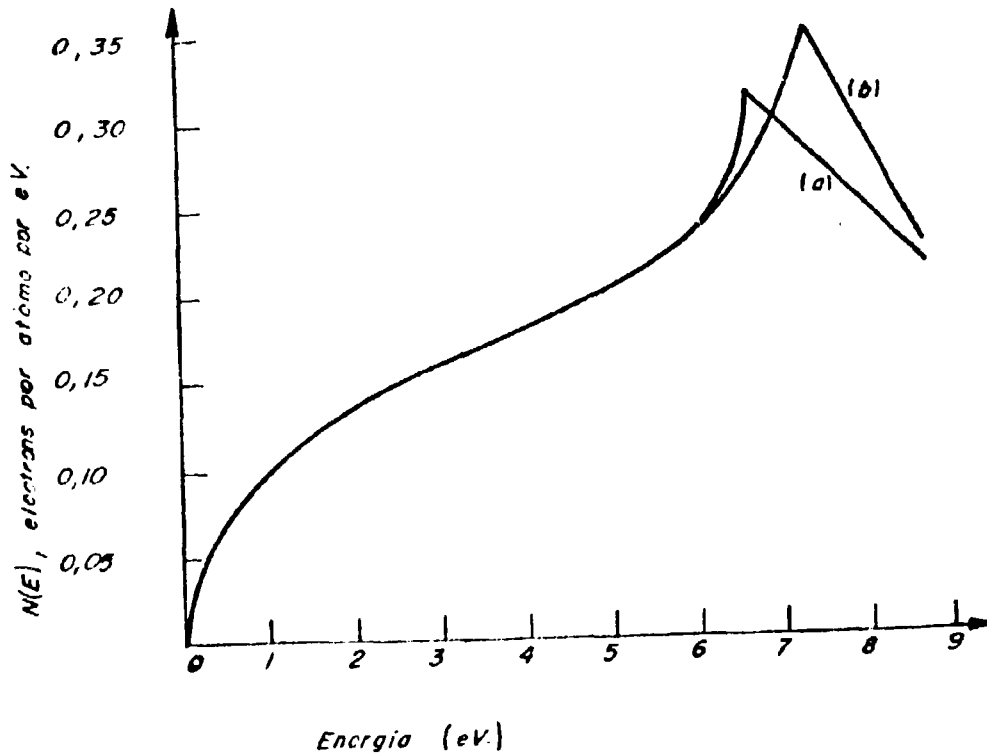


Figura 7-a) e b) -- Curvas mostrando o número de estados por intervalo de energia em função de energia. a) Para estrutura cfc, b) para estrutura ccc.

Presume-se que o processo de ordenação se realiza por um mecanismo semelhante à difusão, através de vacância onde seu primeiro estágio seria o aparecimento de ordem a curta distância em todo o sistema. Isto origina regiões possuindo alto grau de ordem a curto alcance que age como embriões que crescem formando domínios ordenados. Simultaneamente, o grau de ordem dentro dos domínios aumenta. Finalmente as paredes dos domínios se deslocam e eventualmente todo o cristal fica ordenado por domínios.

O método experimental mais utilizado para o acompanhar a cinética de ordenação é a medida de resistividade devido a sua simplicidade (figura 4). Essa medida permite, sem exigir complicados aparatos experimentais e sem introduzir grandes perturbações acompanhar o fenômeno em intervalos de tempo regulares, e extrair informações facilmente. Entretanto, estas informações não são de fácil interpretação.

Embora numerosos trabalhos sejam apresentados somente com base nas medidas de resistividade, eles estão limitados nas suas possibilidades de interpretação. Entretanto, algumas conclusões podem ser obtidas a partir desta medida. Por exemplo, a cauda da curva (figura 4) mostra uma variação exponencial da resistividade com o tempo o que sugere uma transformação onde átomos se movimentam segundo um mecanismo de difusão que permite ao sistema de se ordenar gradativamente. O tempo de relaxação, característico de uma variação exponencial tem permitido, em alguns casos, indicar a

quantidade de energia envolvida na transformação (Nagy, 1962) e (Rechenberg, 1968). Por outro lado, no início da curva, os embriões ainda de pequeno tamanho, espalham os elétrons de condução, contribuindo assim, positivamente ao valor da resistividade. Devido a presença de outros fatores que eventualmente podem contribuir de forma negativa à resistividade, nem sempre é possível observar um aumento da mesma, nesta etapa. Quando este fator predominar, nota-se um ligeiro aumento da resistividade no início da cinética; outras vezes nota-se uma diminuição lenta da mesma.

Quanto à análise de natureza quantitativa, podemos considerar que, basicamente, dois parâmetros são envolvidos na variação da resistividade: o número efetivo (de elétrons livres) e o tempo de relaxação dos elétrons livres.

$$\rho \propto \frac{T}{N_{ef}} \quad (13)$$

Esta expressão é válida para a temperatura no qual foi feito o tratamento isotérmico na liga. Devemos, analisar as causas que contribuem para que haja variação dos parâmetros N_{ef} e T . Como um fator que contribui para a variação de T podemos apontar, conforme o item anterior, a mudança de estrutura. Por outro lado, sabemos que o termo T devido ao espalhamento dos elétrons e , portanto, como fatores que a ele contribuem podemos apontar numerosas causas: variação dos parâmetros de ordem, interações elétron-fonon, interações elétron-elétron, crescimento dos domínios ordenados etc. Em suma, a resistividade depende de numerosos fatores muitos dos quais são ainda pouco conhecidos teoricamente o que explica as dificuldades para se obter uma interpretação quantitativa rigorosa. Entretanto outras experiências de mais difícil realização, que dependem de menor número de parâmetros podem fazer com que a sua interpretação seja mais acessível. Citamos as seguintes técnicas: difração de raios-X, nêutrons ou elétrons, efeito Hall, efeito termoelétrico etc. Estes métodos fornecem informações complementares. Por exemplo, os estudos sobre ordem-desordem exigem o uso de difração de raios-X ou nêutrons (difração de elétrons em caso de estudar-se o ornamento superficial).

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

As experiências que realizamos, obedeceram ao seguinte esquema. As amostras foram previamente desordenadas por tratamento térmico a 1000°C durante uma hora, seguido de tempera para preservar a estrutura desordenada à temperatura ambiente. Estas ligas, previamente desordenadas, foram tratadas isotermicamente à temperaturas de 280°C , 300°C e 350°C durante variados intervalos de tempo. Desta forma, as amostras desordenadas foram tratadas, por exemplo a 280°C , durante 1h, 2h, etc. Os diagramas de raios-X destas amostras contém informações a respeito dos diversos estágios de transformação. Para obtenção destas informações, os mesmos foram analisados, um por um, usando os critérios que mencionaremos adiante.

As amostras, em forma de fio de .3 mm de diâmetro, de $\text{Cu}_{.6}\text{-Pd}_{.4}$, foram preparadas no Centro de Estudo Nucleares de Grenoble, a partir de metais Johnson-Matthey, com teor de impurezas não superior a 100 ppm.

Os diagramas de Debye-Scherrer feitas para estas amostras recém recebidas da França, embora estando desordenado, apresentavam raios descontínuos, que evidenciam uma orientação preferencial devido ao processo de trefilação. O tratamento destas ligas a 1000°C , durante uma hora, fez desaparecer a orientação preferencial o que se evidencia nos diagramas de pó que então apresentarem raios contínuos.

III.1 – Forno para Recozimento Acima de T_c

O forno usado no tratamento a 1000°C é de atmosfera controlada, fabricado pela Combustol, pertence a Divisão de Metalurgia Nuclear do I.E.A. O filamento deste forno consiste em seis barras verticais de globar (carbeto de silício) por onde passa uma corrente que pode atingir a 50 A. Entre as barras de globar, passa um tubo de alumina por onde é colocada a amostra. O controle é do tipo liga-desliga e assim a temperatura é mantida com uma precisão melhor do que 5%.

Efetuamos o recozimento colocando-se a amostra num cadinho de quartzo e em seguida introduzindo-se o conjunto dentro do tubo de alumina mantendo-o sob atmosfera de argônio. Efetuamos a tempera, após uma hora de recozimento a 1000°C , levando rapidamente o conjunto cadinho amostra dentro de um tanque de água, à temperatura ambiente, colocado ao lado do forno.

III.2 – Forno para Recozimento Abaixo de T_c

III.2.1 – Descrição

A amostra é colocada num cilindro de alumínio maciço (100 x 14 mm) seccionado longitudinalmente, formando-se um sanfúche, com a amostra no meio. Depois de intercalada a amostra, dois parafusos fixam as duas metades do cilindro. Introduzimos o termopar dentro do cilindro, através de um orifício, garantindo, assim, um bom contacto térmico. O conjunto amostra-suporte é introduzido dentro de um forno. O elemento aquecedor é uma resistência especial tipo Thermo-Coax (fabricado por SODERN, França), que consiste num fio de Ni-Cr (12,5 Ohm/m) envolvido numa capa de Inconel e isolado com magnésio em pó, fazendo com que o diâmetro externo seja de 1 mm. A resistência é enrolada de forma compacta sobre um tubo de alpaca. Este tubo é envolvido por um outro de cobre, e o espaço intermediário é evacuado para diminuir as perdas de calor por condução. O tubo do forno, tendo paredes muito delgadas, a inércia térmica do mesmo é baixa. No interior do forno, depois de introduzido o suporte da amostra, o ar é substituído por hélio para evitar a oxidação.

III.2.2 – Regulagem de Temperatura

Utilizamos o termopar de níquel-cromoníquel. A referência fria é uma caixa termostática MECI, mantida a 35°C por um sistema de resistências e lâmina bimetálica.

A tensão do termopar é levada a um registrador MECI (tipo Minipont) construído especialmente para controle de temperatura. Na escala do registrador há um curso que pode ser fixado na tensão correspondente à temperatura desejada; quando o ponteiro móvel passa por essa exposição, é ligado ou desligado um microcomutador que faz aumentar, diminuir ou cortar totalmente a corrente do forno. Dessa forma, a temperatura oscila em torno do valor fixado, com variação inferior a 1°C .

A corrente do forno é ajustado por meio de um Variac. Acoplado ao mesmo, há um motor elétrico, cujo sentido de rotação depende da posição relativa do ponteiro do registrador, de maneira a aumentar ou diminuir a corrente. Além de permitir uma regulagem mais fina da temperatura, esse sistema compensa automaticamente as flutuações da tensão da rede.

III.3 – Equipamentos de Raios-X

Os diagramas de raios-X foram obtidos através de uma Câmara Debye-Scherrer de 114,6 mm de diâmetro, de fabricação da NORELCO. A radiação utilizada foi a de $\text{CuK}\alpha$ que tem comprimento de onda de 1,54 Å.

Parte considerável das experiências foram realizadas no Laboratório de Física da Escola de Engenharia de São Carlos. Posteriormente, através da Cooperação Técnica da França, recebemos um gerador de raios-X da Philips Holandesa tipo PW 1008, com todos acessórios básicos, com o que as experiências foram concluídas, após a sua instalação no Laboratório de Baixas Temperaturas do Dep. de Física em São Paulo.

1.1.4 – Medidas dos Diagramas de Difração de Raios-X

III.4.1 – Diagramas de Debye-Scherrer

Os diagramas foram medidos através de um medidor de filmes, marca Philips do Dep. de Mineralogia da USP. Uma vez que a Câmara tem um perímetro igual a 180 mm e portanto cada milímetro medido no filme corresponde a um ângulo de difração de $1^\circ(2\theta)$, determinamos, como é detalhado mais adiante, os ângulos de difração de Bragg correspondente a cada raia do filme.

Se a amostra apresenta uma estrutura cúbica cuja célula unitária tem um parâmetro a , sabemos que

$$\sin^2 \theta(hk\ell) = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + \ell^2) \quad (14)$$

onde $\theta(hk\ell)$ é o ângulo de Bragg devido a difração segundo um plano de índices de miller $(hk\ell)$ e λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

Sendo, os índices h , k e ℓ , números inteiros, os valores dos $\sin^2 \theta$ medidos serão proporcionais aos números inteiros $N = h^2 + k^2 + \ell^2$.

Essa observação permite determinar os índices h , k e ℓ correspondentes às raias observadas. Identificamos assim o conjunto de planos que dão origem a raias difratadas. O estudo do tipo destes índices permite distinguir entre os distintos tipos de estrutura cúbica e também quais são raias fundamentais ou de superestrutura para o qual utilizamos os critérios mencionados no Capítulo II.

III.4.2 – Determinação dos Parâmetros das Redes

A equação (14) nos mostra que para cada raia observada, uma vez identificados os índices h , k e ℓ , podemos obter um valor do parâmetro a da rede. Por outro lado, os valores de a obtidos a partir de todas as raias observadas, estarão cada qual afetados de erros. Devemos, pois, tratar de corrigi-los e obter um valor para a com o menor erro possível.

As principais fontes de erros sistemáticos que ocorrem nos diagramas de Debye-Scherrer segundo Straumanis (1949) são: 1) contração do filme, 2) absorção de raios-X pela amostra e 3) excentricidade na posição da amostra.

Realizamos as nossas experiências com bastante precaução a fim de reduzir ao máximo os erros sistemáticos provenientes destas fontes. Utilizamos a técnica conhecida por "montagem de Straumanis" que consiste em colocar o filme, dentro da câmara, numa posição assimétrica de forma que permite, após concluída a experiência, deduzir o fator de contração que geralmente ocorre após o resultado. Este fator de contração é usado para corrigir todas as leituras feitas no filme. As amostras que utilizamos são de pequena dimensão e portanto os erros provenientes da absorção de raios-X são seguramente pequenos. Por outro lado, com o uso de amostras cilíndricas cuidadosamente colocadas, numa montagem de Straumanis, dentro de uma câmara de boa fabricação nos assegura que o erro proveniente da excentricidade, i.é., do desvio do eixo de rotação da amostra em relação ao eixo do filme são pequenos.

O parâmetro a da rede pode ser obtido através de um particular valor de $\theta(hk\ell)$ aplicado à expressão (14). Utilizando todos os valores de $\theta(hk\ell)$, lidos em um diagrama, obtemos um conjunto de valores a cada qual afetados de erros sistemáticos. Também aparecem erros acidentais apesar de todos os cuidados, na parte experimental, os quais manifestam-se na dispersão ao redor da curva no diagrama descrito mais abaixo.

Inicialmente, Kettmann (1929) notou que os principais erros sistemáticos se anulam quando $\theta(hk\ell)$ aproxima-se a 90° . Valendo-se deste fato, diversos métodos de extrapolação para obtenção do parâmetro a foram formulados. Entre eles, o método, considerado o melhor, desenvolvido independentemente por Taylor e Sinclair (1945) e Nelson e Riley (1945) resulta do fato de ser o parâmetro $a(\theta)$ medido para diversos planos $hk\ell$ uma função praticamente linear em $x = \frac{\cos^2 \theta}{\theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta}$, isto é, $a = a_0 + \epsilon$, onde a_0 é o valor do parâmetro da rede, e ϵ o erro sistemático, função quase linear de x que se anula para $x = 0$, ou seja, para $\theta = 90^\circ$.

A tabela I, referente a um diagrama feito na liga Cu_3Pd , no estado ordenado, contém em colunas os $\theta(hk\ell)$ medidos, os índices $hk\ell$, os valores calculados, através da expressão (14), de $a(\theta)$ e os respectivos valores de $x = \frac{\cos^2 \theta}{\theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta}$. Na figura 9 vemos a melhor reta traçada num gráfico de $a(\theta)$ versus $x(\theta)$ onde o valor preciso de a é extrapolado para $\theta = 90^\circ$, o que corresponde a origem das abscissas. Traçando-se, na mesma figura, duas outras retas paralelas à primeira, contendo entre elas todos os pontos de abscissa, podemos estimar o erro cometido na determinação do parâmetro da rede; $a_0 = 2,962 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Analogamente na tabela II, apresentamos os dados referentes à liga no estado desordenado, cujo valor extrapolado do parâmetro é de $a_0 = 2,933 \pm 0,001 \text{ \AA}$ (figura 10).

CAPÍTULO IV

ANÁLISE DOS DIAGRAMAS E RESULTADOS

Em cada diagrama de Debye-Scherrer obtido através das experiências, que descrevemos no capítulo anterior, foram medidos, os ângulos de difração 2θ , e calculados os respectivos valores dos senos, para todos as raias observada. Colocamos estes valores em tabelas, contendo em colunas, os valores de θ e $\sin \theta$. Partindo-se da hipótese de que a amostra possui uma estrutura cúbica, determinamos os valores de $N = h^2 + k^2 + \ell^2$, e conseqüentemente os índices correspondentes a cada raia pelo método descrito no Capítulo III. Os valores de N , h , k e ℓ foram acrescidos na tabela. A análise dos índices h , k e ℓ (Capítulo II.1) permitiu identificar a estrutura como ccc ou cfc e distinguir as raias fundamentais das raias de superestrutura. Apresentamos nas tabelas I, II, III e IV, os resultados das análises de diagramas que correspondem a distintos estágios de transformação da liga.

A tabela III contém os resultados da análise de um diagrama correspondente a uma amostra no estado desordenado. Todas as raias observadas possuem índices h , k , ℓ , que são sempre de mesma paridade. Logo correspondem a raias fundamentais de um estrutura cfc. As cinco últimas raias aparecem aos pares devido a radiações k_{α_1} e k_{α_2} do Cobre que tem comprimentos de onda $1,540 \text{ \AA}$ e $1,544 \text{ \AA}$ respectivamente. Assim, para cada plano h , k , ℓ existem dois feixes difratados com distintos ângulos de difração. Para θ pequenos, estes dois feixes são praticamente coincidentes, razão pela qual os dupletos não são observáveis para as três primeiras raias.

Na tabela IV estão os resultados da medida de um diagrama tomado para uma liga no início do tratamento térmico a 280°C . Podemos observar neste diagrama um número bem maior de raias que no diagrama da tabela I. Notamos no entanto que as raias nºs 2, 4, 7, 9, 10, 15, 16, 18 e 19 são raias de

estrutura cfc e os resultantes são raios de estrutura cúbica simples. No entanto, as últimas apresentam as raios de $N = h^2 + k^2 + l^2$ pares bem mais fortes que as raios de N ímpares. Isto significa que as raios de N pares são raios fundamentais ccc cujas intensidades são proporcionais, conforme Capítulo II, a $|f_{Cu} + f_{Pd}|^2$ enquanto que as raios de N ímpares são raios de superestrutura ccc cujas intensidades são proporcionais a $|f_{Cu} - f_{Pd}|^2$. Logo, a liga neste estágio, apresenta uma mistura de fase cfc desordenada, pois não se observa raios de superestrutura cfc e de fase ccc apresentando um certo grau de ordem provocando o aparecimento de raios de superestrutura.

Apresentamos, na tabela V, dados tirados de uma liga tratada isotermicamente durante 10h a 280°C. Este diagrama não apresenta raios cfc indicando o desaparecimento da mesma neste estágio. As raios são fundamentais ou de superestrutura ccc com exceção das de números 1, 3, 5, 7, 9, 11 e 13. Por outro lado, estas raios formam dupletos respectivamente, com as raios 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 14 que são raios ccc. Aplicando a equação (14) verificamos que as mesmas não são dupletos $k_{\alpha_1} - k_{\alpha_2}$.

Sabendo-se que estes dupletos podem ocorrer quando há uma pequena distorção na rede cúbica, fizemos a hipótese de que, em nosso caso, ocorre uma distorção da rede ccc na direção 001. Com esta distorção a rede se torna tetragonal com parâmetros a e c (figura 8-a) e neste caso não vale a equação (14) e sim a equação (15):

$$\sin^2 \theta(hkl) = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (15)$$

Assim, uma raia ccc, por exemplo a raia (110) que tem multiplicidade 12 devido aos planos $110, 101, \bar{1}10, \bar{1}01, 1\bar{1}0, 0\bar{1}1, 10\bar{1}, 01\bar{1}, \bar{1}\bar{1}0, 0\bar{1}\bar{1}$ e $\bar{1}0\bar{1}$ ao sofrer esta distorção tetragonal, se subdivide em duas raios (dupletos). A primeira raia é de multiplicidade 4 devido a contribuição dos planos $110, \bar{1}10, 1\bar{1}0$ e $\bar{1}\bar{1}0$ que apresentam o índice $l=0$. A segunda raia tem multiplicidade 8 devido aos planos $101, 011, \bar{1}01, 0\bar{1}1, 10\bar{1}, 01\bar{1}, 0\bar{1}\bar{1}$ e $\bar{1}0\bar{1}$ que apresentam os índices h e k iguais a zero.

Através da expressão (15) podemos ver que as raios tetragonais com índice $l=0$ confundem-se com raios cúbicas de mesmos índices e justifica considerar aquelas raios cúbicas como sendo também raios tetragonais. Como podemos ver na (clichê 1) (filme 4) as raios tetragonais que não se confundem com as raios cúbicas, ou sejam as que aparecem nos dupletos, são bem menos intensas, o que indica que a fase tetragonal ocupa um volume bem menor que a estrutura cúbica. A medida precisa das intensidades relativas das raios dos dupletos permitiria a estimação dos volumes relativos ocupados pelas fases tetragonal e ccc levando conta do fato que para volumes iguais a intensidade da linha tetragonal deveria ser o dobro da linha ccc do mesmo duplete.

Analisamos diferentes tipos de distorção da rede cúbica, por exemplo, uma distorção tetragonal onde dois parâmetros da rede variam ou mesmo, uma distorção ortorrômbica onde dois parâmetros variam de distinta quantidade (figura 8-b e c). Ambas as distorções devem provocar aparecimentos de tripletos o que efetivamente não observamos em nossos diagramas.

Na tabela V, apresentamos um diagrama onde o sistema se encontra totalmente na fase ccc. Trata-se de uma amostra tratada isotermicamente a 280°C durante mais de 15 horas. Podemos notar através da (clichê 1) (filme 5) que as raios de superestrutura ($N = \text{ímpares}$) são bem mais nítidas que as correspondentes nos diagramas n°s 2, 3 e 4 da mesma figura. Isto significa que houve um aumento do grau de ordem pois de conformidade com a equação (11) a intensidade das raios de superestrutura são proporcionais a $S^2 |f_{Cu} - f_{Pd}|^2$.

Os diagramas analisados retratam as distintas etapas de transformação que ocorre na liga com tratamento isotérmico a 280°C. Estas análises evidenciam três estágios característicos durante o processo de transformação: (clichê 2).

Estágio A: — estágio onde coexistem as fases ccc e cfc

Estágio B: - estágio, onde, misturado com a fase ccc, há o aparecimento de uma fase tetragonal.

Estágio C: - estágio onde todo o sistema se encontra na fase ccc.

Estes três estágios foram observados para diferentes temperaturas de tratamento e portanto podemos considerá-los como sendo estágios característicos na cinética de transformação de fase da liga $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$.

Os diagramas de raios-X foram obtidos à temperatura ambiente, ou seja, após cada amostra sofrer um tratamento térmico durante um determinado período de tempo seguida de uma resfriamento. Portanto, a determinação do tempo de recozimento onde se dá o início ou o fim de cada estágio observado está desprovido de precisão. Entretanto, estimamos estes pontos aproximadamente e os caracterizamos através de:

t_1 = tempo de recozimento, após o qual ocorre a desaparecimento da fase cfc, i.é. fim do estágio A e conseqüente início do estágio B.

t_2 = tempo de recozimento, após o qual ocorre o fim do estágio B e o início do estágio C.

A tabela V contém os valores aproximados de t_1 e t_2 obtidos para cada temperatura de tratamento isotérmico T.

T(°C)	t_1 (hr)	t_2 (hr)
280	8,00	12,00
300	4,00	5,50
350	0,45	1,30

Ainda, como resultado da análise dos diagramas, nos resta apresentar os valores dos parâmetros das redes determinados através da técnica de extrapolação, descrita no Capítulo III.4.2.;

$$\text{fase cfc.} \quad a_0 = 3,733 \pm .001 \text{ \AA}$$

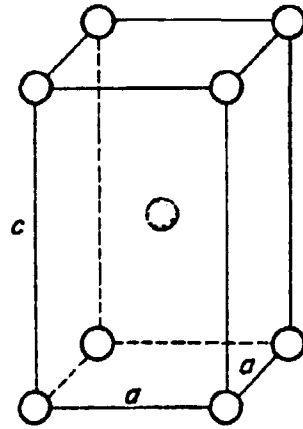
$$\text{fase ccc:} \quad a_0 = 2,962 \pm .001 \text{ \AA}$$

Esta técnica também se aplica para o caso de uma rede tetragonal (Taylor e Floyd, 1950). O parâmetro a é obtido, por extrapolação, utilizando-se as raia do tipo (hk0) enquanto que o parâmetro c é obtido utilizando-se as raia do tipo (00l). Uma vez que as raia (hk0) coincidem com as raia ccc para determinação do parâmetro a vale a mesma reta utilizada para extrapolar o parâmetro da rede ccc (figura 9). Por outro lado, a extrapolação do parâmetro c utilizando as raia (00l) é feita valendo-se, também, do fato de que a inclinação da reta de extrapolação do parâmetro a (figura 9) mantém uma relação de c/a com relação à inclinação da reta de extrapolação do parâmetro c (figura 11). Desta maneira tivemos:

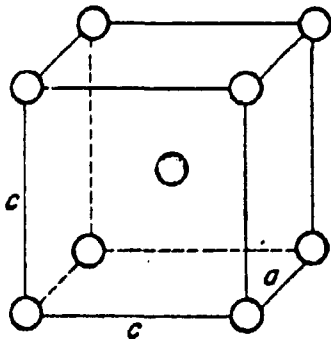
$$\text{fase tetragonal} \quad a_0 = 2,962 \pm .001 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 2,987 \pm .002 \text{ \AA}$$

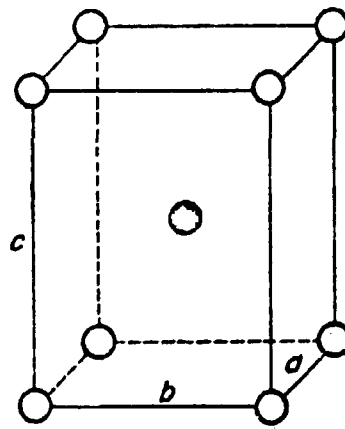
Podemos notar que o volume da célula unitária cfc ($52,034 \text{ \AA}^3$) é igual ao dobro do volume da célula unitária ccc ($25,986 \text{ \AA}^3$) dentro de uma aproximação muito boa, confirmando, o que mencionamos no Capítulo I, de que nesta transformação cfc - ccc e dentro dos erros experimentais, o volume atômico é mantido, fato cujas implicações serão discutidas mais adiante.



a)



b)



c)

- átomo A
○ átomo B

Figura 8 - Diferentes distorções da rede ccc

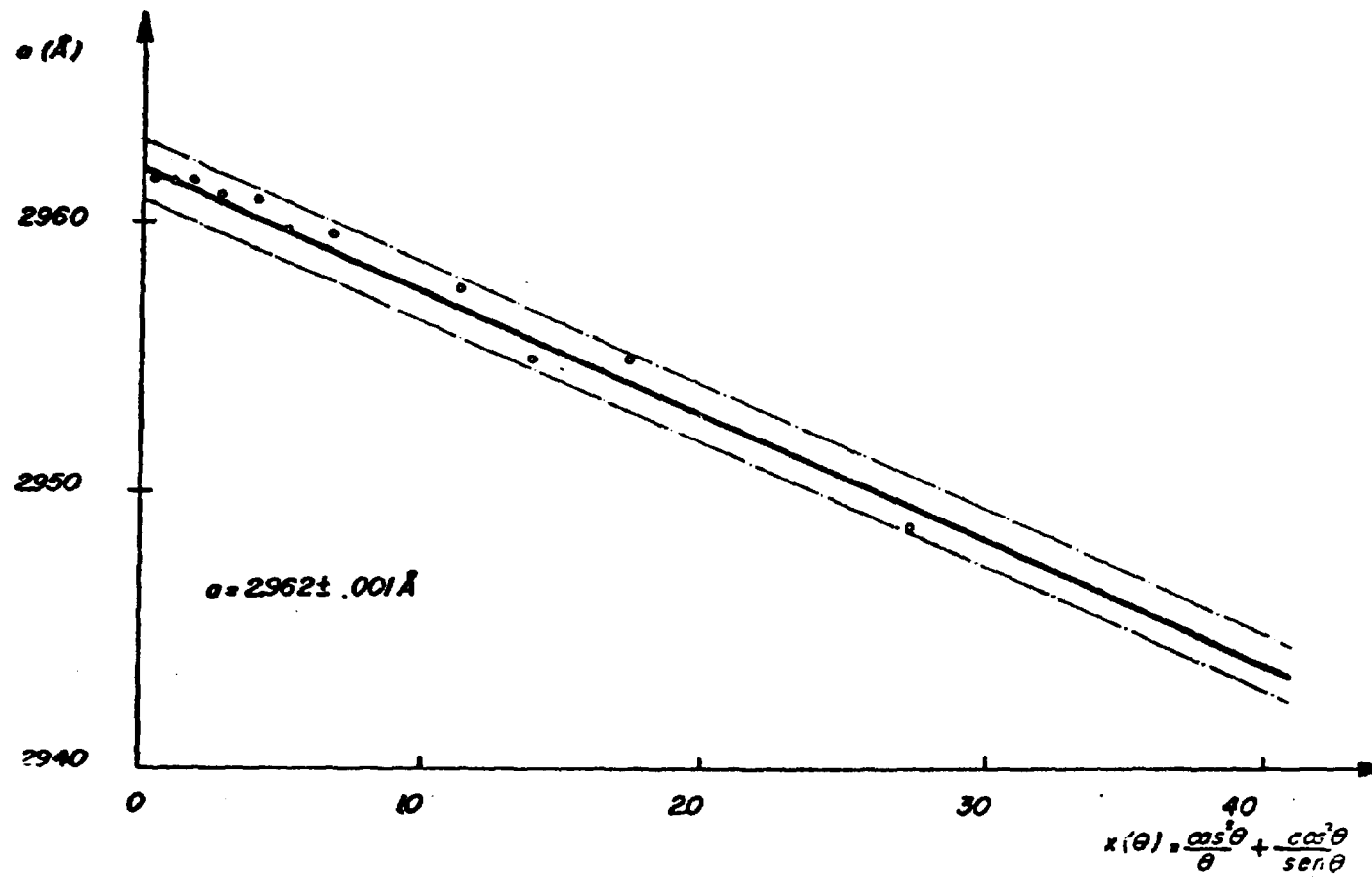


Figura 9 - Reta de extrapolação do parâmetro da rede ccc do Cu_6Pd_4

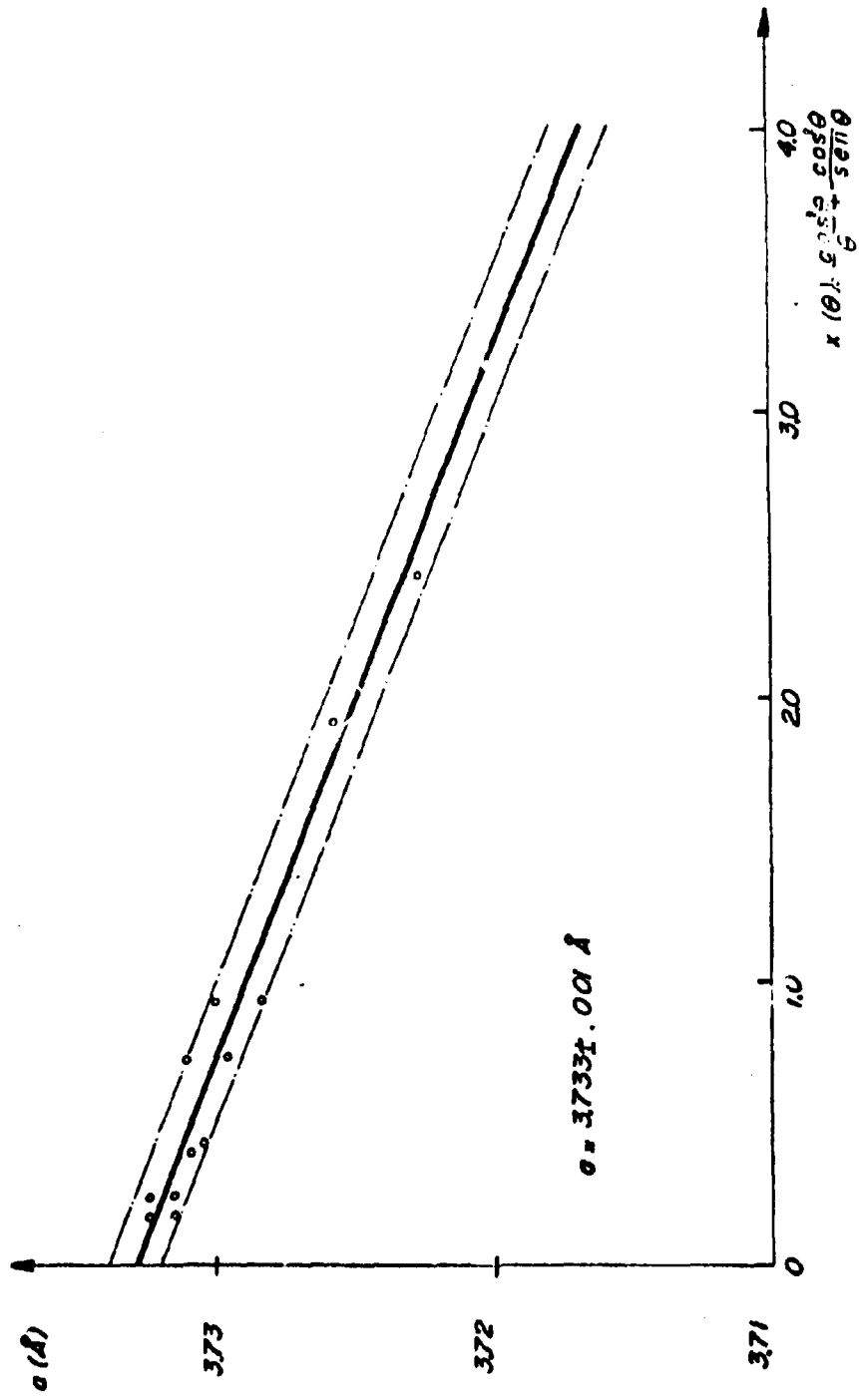


Figura 10 - Reta de extrapolação do parâmetro da rede cfc do Cu_5Pd_4

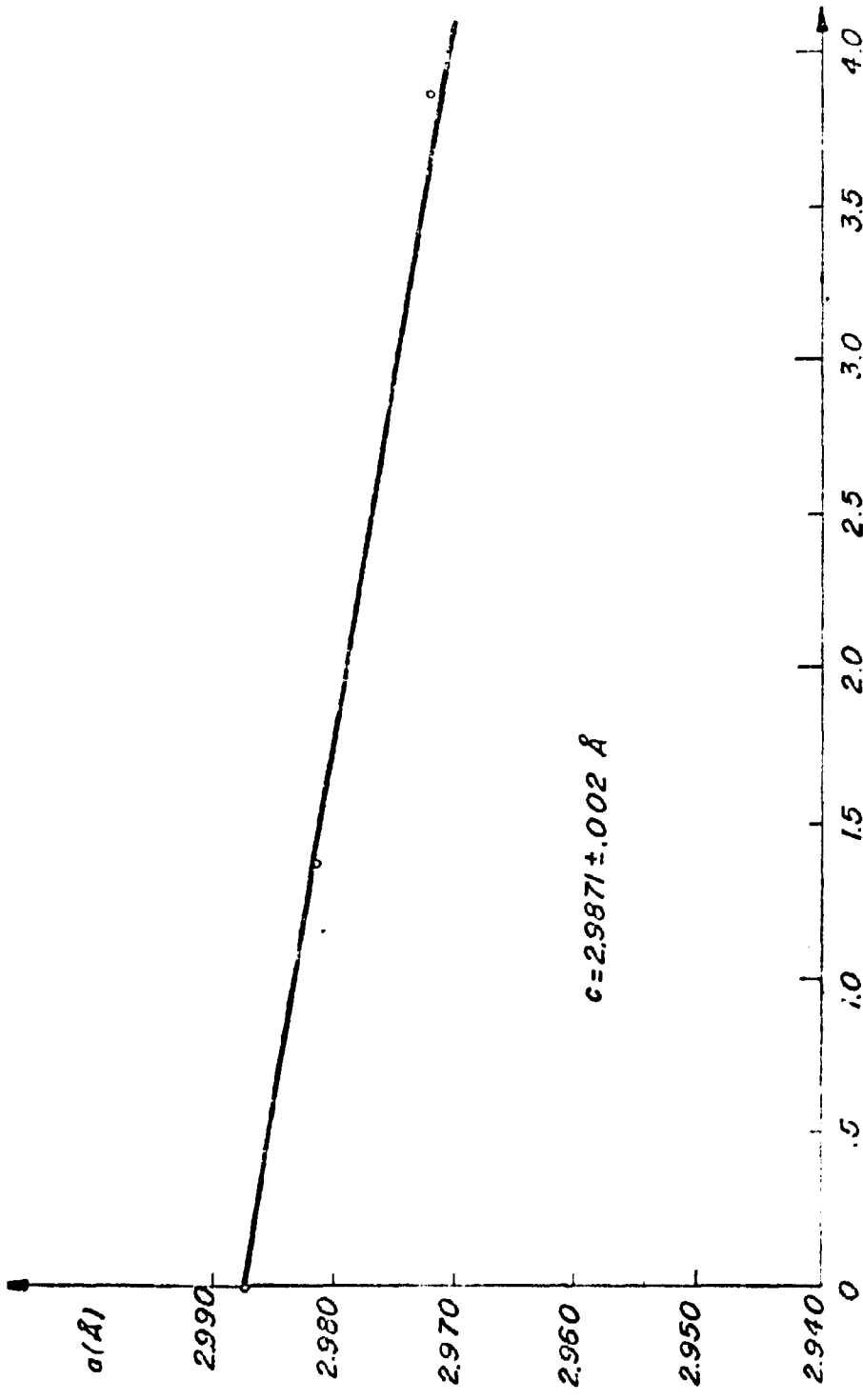


Figura 11 - Retas de extrapolação do parâmetro c da rede tetragonal do Cu_6Pd_4 . $x(0) = \frac{c^2}{a^2} + \frac{c^2}{5a^2}$

Tabela I

θ	$\text{sen}^2 \theta$	hkl	$a(l)$	$x(\theta)$	Obs.
15.161	.6840	100	2.944	3.543	
21.640	.13600	110	2.951	2.307	
26.814	.20348	111	2.955	1.735	
31.427	.27187	200	2.956	1.364	
35.602	.33890	210	2.957	1.100	
39.614	.40655	211	2.958	.895	
47.384	.54121	220	2.960	.588	
47.514	.54379	220	2.960	.585	raia $k\alpha_2$
51.314	.60930	300	2.960	.469	
55.314	.67614	310	2.961	.365	
59.680	.74500	311	2.961	.274	
64.239	.81110	222	2.961	.190	
64.527	.81503	222	2.961	.185	raia $k\alpha_2$
69.614	.87866	320	2.962	.115	
76.564	.94601	321	2.962	.048	
77.252	.95131	321	2.962	.043	raia $k\alpha_2$

Tabela II

θ	$\text{sen}^2 \theta$	hkl	$a(\theta)$	$x(\theta)$	Obs.
20.972	.1280	111	3.718	2.410	
24.440	.1712	200	3.722	1.978	
35.818	.3425	220	3.721	1.089	
43.213	.4688	311	3.730	.730	
43.373	.4716	311	3.728	.733	raia $k\alpha_2$
45.680	.5117	222	3.729	.647	
45.778	.6637	222	3.731	.643	raia $k\alpha_2$
55.391	.6822	400	3.730	.366	
55.852	.6849	400	3.731	.351	raia $k\alpha_2$
64.100	.8092	331	3.731	.191	
64.351	.8126	331	3.733	.187	raia $k\alpha_2$
67.320	.8514	420	3.732	.144	
67.672	.8556	420	3.733	.139	raia $k\alpha_2$

Tabela III

Leituras de um Diagrama de Pó da Liga $\text{Cu}_{.6}\text{Pd}_{.4}$ Desordenada

raias nº	θ	$\text{sen}^2\theta$	N	hkl	Observações
1	20.972	.1280	3	111	cfc
2	24.440	.1712	4	200	cfc
3	35.818	.3425	8	220	cfc
4	43.213	.4688	11	311	cfc - raia $K\alpha_1$
5	43.373	.4716	11	311	cfc - raia $K\alpha_2$
6	45.680	.5117	12	222	cfc - raia $K\alpha_1$
7	45.778	.6637	12	222	cfc - raia $K\alpha_2$
8	55.691	.6822	16	400	cfc - raia $K\alpha_1$
9	55.852	.6849	16	400	cfc - raia $K\alpha_2$
10	64.100	.8092	19	331	cfc - raia $K\alpha_1$
11	64.351	.8126	19	331	cfc - raia $K\alpha_2$
12	67.320	.8514	20	420	cfc - raia $K\alpha_1$
13	67.672	.8556	20	420	cfc - raia $K\alpha_2$

Tabela IV

Leituras feitas em um Diagrama de Pó da Liga $\text{Cu}_{.6}\text{Pd}_{.4}$
Tratadas a 280° Durante 3 Horas

raias nº	θ	$\text{sen}^2\theta$	N	hkl	Observações
1	15.051	.0674	1	100	ccc
2	20.953	.1279	3	111	-cfc
3	21.658	.1362	2	110	ccc
4	24.423	.1710	4	200	-cfc
5	26.884	.2044	3	111	ccc
6	31.461	.2724	4	200	ccc
7	35.930	.3443	5	210	ccc
					raias coinci- dentes
8	39.842	.4104	8	220	-cfc
9	43.420	.4724	6	211	ccc
10	45.883	.5154	11	311	-cfc
11	47.641	.5460	12	222	-cfc
12	51.500	.6125	8	220	ccc
13	51.500	.6125	9	300	ccc
14	55.630	.6813	10	310	ccc
15	59.800	.7470	11	311	ccc
16	64.071	.8089	19	331	-cfc
17	64.423	.8136	19	"	-cfc - raia $K\alpha_2$
18	64.769	.8183	12	222	ccc
19	67.332	.8515	20	420	-cfc
20	67.687	.8559	20	"	-cfc - raia $K\alpha_2$
21	77.542	.9535	14	321	ccc

Tabela V
 Leituras feitas em um Diagrama de Pó da Liga Cu_6Pd_4
 Tratadas a 280°C Durante 10 Horas

raias nº	θ	$\text{sen}^2\theta$	N	h,k	Observações
1	15.042	.0674	1	001	Tetragonal
2	15.205	.0688	1	100	ccc-tetragonal
3	21.572	.1351	2	101	tetragonal
4	21.748	.1373	2	110	ccc-tetragonal
5	26.762	.2027	3	111	tetragonal
6	26.913	.2048	3	111	ccc
7	31.162	.2678	4	002	tetragonal
8	31.488	.2728	4	200	ccc-tetragonal
9	35.261	.3332	5	102	tetragonal
10	35.687	.3403	5	210	ccc-tetragonal
11	39.410	.4031	6	112	tetragonal
12	39.660	.4073	6	211	ccc-tetragonal
13	47.106	.5368	8	202	tetragonal
14	47.533	.5411	8	220	ccc-tetragonal
15	47.608	.5465	8	"	ccc-raia $K\alpha_2$
16	51.368	.6105	9	300	ccc
17	51.531	.6130	9	"	ccc-raia $K\alpha_2$
18	55.417	.8779	10	310	ccc
19	59.679	.7452	11	311	ccc
20	64.367	.8129	12	222	ccc
21	64.580	.8157	12	"	ccc-raia $K\alpha_2$
22	69.657	.8791	13	320	ccc
23	76.688	.9462	14	321	ccc
24	77.366	.9522	14	"	ccc-raia $K\alpha_2$

Tabela VI
Leituras de um Diagrama de Pó da Liga Cu₆ Pd₄ Ordenada

raias nº	θ	$\text{sen}^2\theta$	N	hk	Observações
1	15.161	.06840	1	100	ccc
2	21.640	.13600	2	110	ccc
3	26.814	.20348	3	111	ccc
4	31.427	.27187	4	200	ccc
5	35.602	.33890	5	210	ccc
6	39.614	.40655	6	211	ccc
7	47.364	.54121	8	220	ccc
8	47.514	.54379	8	220	ccc-raia $K\alpha_2$
9	51.314	.60930	9	300	ccc
10	55.314	.67614	10	310	ccc
11	59.680	.74500	11	311	ccc
12	64.239	.81110	12	222	ccc
13	64.527	.81503	12	222	ccc-raia $K\alpha_2$
14	69.614	.87866	13	320	ccc
15	78.564	.94601	14	321	ccc
16	77.252	.95131	14	321	ccc-raia $K\alpha_2$

CAPÍTULO V

DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

Entre outros, vimos no Capítulo I o resultado das medidas de resistividade na liga Cu Pd. Para o estudo da cinética de transformação de fase, a medida mais preferida é a da resistividade pois ela não exige aparatos experimentais muito complicados e também a sua variação é bastante sensível com relação à transformação. Em contraposição, a sua análise se torna muito difícil devido a quantidade de fatores que contribuem para sua variação exigindo numerosos dados complementares.

Os resultados de nossa medida através da difração de raio-X juntamente com os resultados do Capítulo I serão analisados à luz dos conceitos do Capítulo II.

As nossas discussões serão feitas em três partes: sob o ponto de vista da transformação ordem-desordem; sob o ponto de vista de transformação de estrutura e sob o ponto de vista da cinética de transformação que é de certa forma uma análise global do problema.

V.1 – Transformação Ordem-Desordem

Apesar de termos feito experiências de difração de raios-X, as nossas discussões em termos de transformação ordem-desordem serão indiscutivelmente pobres. Poderia parecer estranho, pois o método de difração de raios-X é um dos mais positivos para se estudar este fenômeno. Entretanto, devemos lembrar que, a eficiência do método por difração se baseia em podermos medir os parâmetros de ordem a longo e curto alcance e o tamanho médio dos núcleos que constituem domínios ordenados para o qual é necessário realizar a medida precisa de intensidades e estas medidas exigem geradores que produzem um feixe de raios-X de intensidades praticamente constante ou então de microdensitômetros precisos para medir as intensidades difratadas pelo enegrecimento da película fotográfica. Não dispondo, ainda, destes aparelhos e nem de monocristais, fomos obrigados a realizar nossas experiências somente pelo método de Debye-Scherrer sem medida precisa de intensidades. Apesar disto, tentaremos tirar algumas conclusões qualitativas em termos de transformação ordem-desordem.

Antes, caracterizamos as diferentes condições em que pode se processar uma transformação ordem-desordem. Se causarmos uma gradativa variação de temperatura no sistema, ao atingirmos a temperatura crítica, haverá uma transição brusca onde todo o sistema passa do estado ordenado para desordenado ou vice-versa. No presente caso, tratamento isotérmico abaixo de T_c , o sistema é obrigado a se transformar gradativamente. Desta forma, podemos acompanhar o fenômeno em "câmara lenta" o que nos permite distinguir diferentes estágios onde entram em jogo as transformações de estrutura e ordem-desordem.

Observamos que as estruturas cfc e ccc coexistem no início da transformação; as raias típicas da fase cfc vão desaparecendo gradativamente até desaparecer enquanto as raias da fase ccc tornam-se cada vez mais nítidas. Durante um certo período persiste a fase cfc até desaparecer, aparece então a fase tetragonal em pequenas quantidades para finalmente também desaparecer, ficando somente a fase ccc.

O fato de não termos detectado, em nenhuma circunstância, a presença das raias de superestrutura cfc, nos leva a concluir que esta fase nunca chega a apresentar uma configuração de ordem. Por outro lado, a fase ccc sempre apresentou raias de superestrutura indicando a existência de um certo grau de ordem desde o seu aparecimento.

Lembrando as diversas propriedades da liga citadas no Capítulo I quais sejam; 1) as transformações ordem-desordem e de estrutura ocorrem à mesma temperatura, 2) esta transformação ocorre com uma pequena variação de entropia, 3) a transformação de estrutura é tal que os volumes

atômicos das duas fases praticamente não variam, e 4) é a única transformação simultânea ordem-desordem e de estrutura cfc-ccc conhecida, podemos admitir que certas propriedades intrínsecas favorecem uma transição direta cfc-desordenada para ccc parcialmente ordenada no sistema Cu-Pd.

Ao analisarmos a configuração da fase ordenada ccc, figura 6, notamos que ela é uma configuração para a liga na proporção estequiométrica. Logo, para que a liga possa atingir uma ordem perfeita, deverá ter átomos de Cu e Pd em números iguais. Havendo um número maior de átomos de Cu em nossa liga, tentamos analisar o estado final de ordenação através de um tratamento isotérmico durante um período bem longo, obrigando o sistema a chegar bem próximo do seu equilíbrio termodinâmico. Havendo uma ordem perfeita neste ponto, haveria um excesso de cobre que deveria estar segregado. Se por acaso eles formarem uma rede haveriam raias originadas pela mesma, raias estas que efetivamente não detetamos. Portanto, a liga tem um limite máximo no seu grau de ordem, menor que a de ordem perfeita, devido à limitação provocada pelos excessos de átomos de cobre. Discutimos este problema no Capítulo II, onde calculamos o máximo valor do parâmetro de ordem a longa distância S para $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$ com base na definição de S . Entretanto, o valor real de S máximo obtido experimentalmente poderá ser diferente daquele calculado pois não sabemos ainda a configuração exata apresentada pelos excessos de átomos de Cu na rede.

Uma vez que estes átomos de Cu, em excesso, poderiam estar distribuídos segundo uma determinada estatística dentro da rede ordenada ou segregados nas fronteiras dos domínios e, também, a existência de vacâncias poderia compensar, de certa forma, os excessos de Cu, acreditamos ser, de grande importância, efetuar medidas dos parâmetros de ordem a longo e curta distância e das dimensões dos domínios para esclarecer estes problemas. Estas medidas, além de resolver os problemas referentes ao máximo grau de ordem, poderiam mostrar o processo do aumento do grau de ordem e também um possível papel da fase tetragonal, em suma, poderia nos fornecer novos dados para uma melhor compreensão da relação entre as transformações de estrutura e de ordem-desordem.

V.2 – Transformação de Estrutura

Em termos de transformação de estrutura, ocorre na liga a transformação cfc-ccc que é conhecida pelos trabalhos de Borelius e outros (1928). Neste trabalho, os autores supõem mas não chegam a provar a existência de uma fase tetragonal durante a transformação. A existência desta fase que não tem sido, até o presente momento, descrita na literatura, foi definitivamente provada no presente trabalho.

Nas experiências observamos o aparecimento de raias em forma de dupletos em alguns diagramas. Analisando estas raias, Capítulo IV, deduzimos que elas correspondem a uma fase tetragonal resultante de uma distorção da rede ccc na direção (001).

Entretanto, esta distorção deveria produzir outras raias, não observadas, tais como 003, 103, 113, etc. formando dupletos respectivamente, com as raias ccc 300, 310, 311 etc. Dissemos no Capítulo II.1-b que as intensidades de cada raia é proporcional ao quadrado do fator de estrutura e ao volume fase. O fator de estrutura, por sua vez depende dos fatores de espalhamento atômico do cobre e do paládio. Sendo o fator de espalhamento atômico, para qualquer elemento, uma função decrescente de θ (ângulo de Bragg), as raias 003, 103, 113 etc. teriam intensidades bem menores que as 001, 101, 111, etc. observadas (tabela V). Uma vez que a fase tetragonal aparece em pequenas proporções, estas últimas já apresentam intensidades bastante fracas (Capítulo IV) o que justificaria a ausência daquelas que apresentariam intensidades ainda mais fracas. Por outro lado, uma amostra que apresentava esta fase tetragonal foi mantida à temperatura ambiente durante seis meses. Um diagrama feito nesta liga revelou que esta fase desaparece gradativamente pois as raias tetragonais tornaram-se bastante fracas em relação aquela observada meses antes. Admitimos, pois que esta fase é provavelmente do tipo meta-estável de natureza diferente daquelas levadas em conta durante a transformação de fase na maioria de ligas. Enquanto nestas, a fase meta estável aparece e desaparece rapidamente, em nosso caso ela chega a ser

bem detetada. Entretanto, acreditamos que uma experiência de difração de raios-X onde a amostra seja mantida isotermicamente à uma certa temperatura e a intensidade de uma das raia tetragonais difratadas for medida em função do tempo, nos poderia dizer se esta fase é meta-estável ou se ela apresenta um ponto de equilíbrio termoxinâmico.

Voltemos às discussões feitas no Capítulo II, no que se refere a transformação de estrutura. Lá fizemos menção a respeito da regra de Hume-Rothery (1962) e ao trabalho de Jones (1937) dizendo que existe uma concentração de elétrons favorável para que o sistema assuma ou uma estrutura cfc ou uma estrutura ccc ou uma mistura de ambas.

Observamos em nossas experiências que, durante a transformação, a liga $\text{Cu}_{16}\text{Pd}_{14}$ passa por um estágio onde há mistura destas fases, situação semelhante aquela analisada pelo Jones. Mas as condições em que se processa a transformação cfc-ccc, em nosso caso, não são exatamente as mesmas consideradas pelo Jones que considerou aquelas que ocorrem em diversas ligas de Cu onde:

- a) a transformação ocorre conservando o volume atômico.
- b) a transformação ocorre em função da concentração do metal soluto (Zn, Ga, etc) no Cu.

Por exemplo, as soluções sólidas de Cu e Zn apresentam uma simetria cfc enquanto a porcentagem atômica do Zn for pequena (até cerca de 30%). Aumentando-se a concentração do Zn nesta solução, a liga passa a apresentar uma mistura cfc-ccc até que, finalmente, matém somente a simetria ccc enquanto a sua porcentagem não for superior a cerca de 50% atômico. Sendo o Cu monovalente e Zn divalente, constata-se a variação da concentração dos elétrons livres nesta transformação.

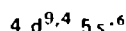
No $\text{Cu}_{16}\text{Pd}_{14}$ a transformação cfc-ccc ocorre conservando praticamente o volume atômico (conforme Capítulo I). A transformação também se processa mediante um estágio onde temos a coexistência das duas fases. No entanto, as proporções de Cu e Pd mantém-se durante a transformação. Se a transformação se processar mediante o aumento de concentração de elétrons livres, deveríamos constatar alguma evidência deste aumento em nossa liga.

Dissemos, no Capítulo I que, os raios atômicos do cobre e do paládio são respectivamente 1,275 Å e 1,372 Å. Se estes átomos (esferas) fossem dispostos no espaço segundo uma estrutura cfc mais compacta possível, um cálculo simples mostra que o seu parâmetro da rede seria de 3,744 Å, um valor bastante próximo daquele obtido experimentalmente (3,733 Å). Se repetirmos o cálculo para uma estrutura ccc mais compacta possível, o seu parâmetro seria de 3,057 Å, um valor bastante superior que o medido (2,962 Å). Esse valor calculado de 3,057 Å foi obtido na hipótese de que os raios atômicos são mantidos o que dificilmente poderá acontecer numa transformação cfc-ccc, já que a primeira é a mais compacta, ou seja, teria maior densidade. Foi verificado anteriormente que é o volume atômico, e portanto, a densidade o parâmetro que se mantém na transformação. Por conseguinte haveria uma variação nos raios atômicos diminuindo o volume da cela ccc de modo a manter a densidade. Isto nos mostra que os átomos de cobre e paládio, supostos esféricos, teriam diferentes raios atômicos na fase cfc e na fase ccc, o que sugere a possibilidade de que as configurações eletrônicas em ambas fases possam ser diferentes. Esta observação está de acordo com a hipótese sugerida pelo Jones (1937) sobre a possível mudança da densidade eletrônica numa transformação cfc-ccc.

A curva da cinética, vista do Capítulo I, apresentava uma queda fora do comum da resistividade. Como vimos no Capítulo II, uma variação da resistividade se deve, basicamente, a variação do número de elétrons livres e a variação do seu livre caminho médio. O livre caminho médio dos elétrons, por sua vez, depende de numerosos fatores entre os quais mudança de estrutura, tamanho médio dos domínios, interação elétron-elétron, interação fonon-elétron etc. A transformação de fase se processa através de tratamento isotérmico e portanto a liga possui uma certa energia de ativação e conseqüente estado final é um estado energeticamente mais baixo. Isto poderia diminuir as interações do tipo elétron-elétron, fonon-elétron etc. mas a conseqüente diminuição da resistividade seria,

provavelmente, muito pequena. A variação do livre caminho médio devido a mudança de estrutura seria também pequena pois a mesma ocorre mantendo praticamente o volume atômico e assim podemos considerar ambas as fases igualmente compactas. Quanto à queda de resistividade devido a ordenação, já discutidos no Capítulo II que é normalmente bastante pequena. Embora esta queda da resistividade se deva, em parte, ao aumento do livre caminho médio provocado pela mudança de fase, arreditamos, face à variação fora do comum, que há uma decisiva participação do número de elétrons livre no processo.

Sendo, o cobre, um metal nobre, se ocorre um aumento de portadores na liga, possivelmente é devido ao paládio. Ainda mais, a configuração eletrônica do paládio ainda não é perfeitamente conhecida. Hume Rhotery (1962) estudando diversas ligas com base no Pd, verificou através das propriedades magnéticas que, em cada caso, haveria uma redistribuição na sua camada d incompleta. Desta forma, propôs que, no seu estado cristalino, o Pd puro teria a configuração



Diante disto, poderíamos admitir também que, em nosso caso, a camada 4d do Pd tenha diferentes configurações de acordo com a fase apresentada pela liga, ou sejam, cfc, ccc ou mistura de ambas. Realmente, esta liga apresenta distintos valores de susceptibilidade magnética, que depende basicamente da configuração eletrônica, no estado desordenado (cfc) e ordenado (ccc), como mostra a figura 3 no Capítulo I. Teríamos, assim, diferentes concentrações de elétrons livres nas fases cfc, ccc e mistura de cfc-ccc.

Em resumo, assumir que a transformação cfc-ccc ocorre mediante uma variação da concentração eletrônica equivale a admitir um aumento de elétrons livres na liga, fato este sugerido pela medida de resistividade. Nossa análise mostrou a possibilidade de que este excesso de elétrons possa provir da redistribuição na camada eletrônica do paládio. Consequentemente, no estágio atual, consideramos que a resposta definitiva à respeito poderá vir através de medidas de distribuição eletrônica feita nos dois estados da liga.

V.3 – Cinética de Transformação de Fase

Como vimos anteriormente, as nossas experiências demonstravam a existência de três etapas distintas de transformação. Na primeira a fase cfc-desordenada se transformava gradativamente na fase ccc parcialmente ordenada. Na segunda, misturados com a fase ccc, observa-se uma fase tetragonal em pequenas proporções. No terceiro estágio esta fase tetragonal desaparecida ficando somente a fase ccc cujo grau de ordem se tornava cada vez maior. Estes três estágios foram denominados no Capítulo IV de estágio A, B e C respectivamente. Por outro lado dizíamos no Capítulo I que do estudo feito nos dados medidos por Rechenberg (1968) podem caracterizar-se três estágios de transformação: (figura 4).

- a) uma variação lenta no início da cinética,
- b) uma queda brusca na parte intermediária e
- c) uma variação exponencial na parte final da curva.

Denominaremos estes estágios de 1, 2 e 3 respectivamente. Havendo realizado as experiências com a mesma amostra e em idênticas condições de tratamentos isotérmicos que na cinética de resistividade deveríamos esperar uma certa correlação entre os resultados das medidas por difração e das medidas de resistividade. Isto é, pelo menos em princípio, seria possível explicar as características da curva da cinética de resistividade pelas transformações de ordem e de estrutura encontradas. A seguir procuramos encontrar essa explicação.

V.3.1 – Interpretação da Cinética de Resistividade Sob o Ponto de Vista das Transformações de Estrutura e Ordem-Desordem

Verificamos em primeiro lugar que o estágio A e o estágio 2 são observados, para cada temperatura, aproximadamente no mesmo intervalo de tempo de tratamento isotérmico. Portanto a transformação de cfc-desordenada para ccc parcialmente ordenada (cfc-ccc) seria o responsável pelo comportamento da resistividade no estágio 2. Aliás, isto nos permitiu discutir, no ítem anterior, a influência da concentração de elétrons na transformação cfc-ccc baseado na surpreendente queda de resistividade observada neste estágio.

O estágio 1 ocorre no início da cinética e, concordamos com Rechenberg, que possivelmente está associado a nucleação de domínios ccc. Uma vez que estes núcleos são bastante pequenos, e seria difícil que os mesmos fossem observados pelo método de Debye-Scherrer. Por outro lado, na figura 4, não notamos nenhum comportamento especial da cinética de resistividade que pudesse indicar a presença da fase.

Quanto ao estágio C e estágio 3, correspondem, respectivamente, aos últimos estágios observados nas medidas por difração e nas medidas de resistividade. Portanto, o aumento do grau de ordem na fase ccc seria o responsável pelo comportamento exponencial do estágio 3. Realmente, dizíamos no Capítulo I que um mecanismo atômico, tipo difusão, no qual o sistema adquire uma configuração cada vez mais ordenada seria responsável pelo comportamento da resistividade no estágio 3.

O processo responsável pelo aumento do grau de ordem nos domínios ccc ocorre, a rigor, desde o início da existência da fase ccc parcialmente ordenada ou seja desde o estágio A ou estágio 2, onde predomina a transformação cfc-ccc. Em outras palavras, o segundo estágio da cinética seria resultante de distintas contribuições, uma das quais devido ao aumento do grau de ordem do qual resulta um comportamento exponencial da resistividade e outra devido a transformação cfc-ccc. Se admitirmos a existência de um outro comportamento exponencial da resistividade resultante exclusivamente de um mecanismo cfc-ccc, teríamos no estágio 2, um comportamento exponencial resultante de duas contribuições exponenciais. Isto nos motivou a traçar, partindo da curva da cinética (figura 4) a curva do logaritmo da resistividade (figura 12) que nos destaca dois trechos ajustáveis por duas retas de distintas inclinações. Desta figura podemos caracterizar quatro estágios: estágio I que corresponde a parte inicial da curva e não apresenta comportamento exponencial, estágio II que apresenta um comportamento exponencial com considerável taxa de decrescimento, estágio IV, a parte final da curva também com comportamento exponencial que é exatamente aquela chamada de estágio 3, e finalmente o estágio III que interliga os estágios II e IV e não apresenta comportamento exponencial.

O estágio I é o próprio estágio 1 pois ocorrem no mesmo intervalo de tempo. No estágio II, dois mecanismos distintos de transformação, primeiro refere-se a transformação cfc-ccc e segundo referente ao aumento do grau de ordem nos domínios ccc, provavelmente nele contribuem como havíamos previsto. Cessado o efeito da transformação cfc-ccc, viria o estágio IV onde nele resta somente o mecanismo de aumento do grau de ordem. Intercalando-se entre os estágios II e IV, o estágio III apresenta um comportamento não exponencial. Este último ocorre na região onde situa o estágio B no qual observamos uma fase tetragonal misturado com a fase ccc. Portanto o comportamento da resistividade neste estágio pode ser atribuído à presença da fase tetragonal.

Caracterizamos aqui, os quatro estágios da cinética da resistividade através de três parâmetros t_1 , t_{II} e t_{III} onde:

t_1 – tempo de recozimento, no qual ocorre o fim do estágio I e início do estágio II.

t_{II} – tempo de recozimento, após o qual ocorre o fim do estágio II e início do estágio III.

t_{III} – tempo de recozimento, após o qual ocorre o fim do estágio III e início do estágio IV.

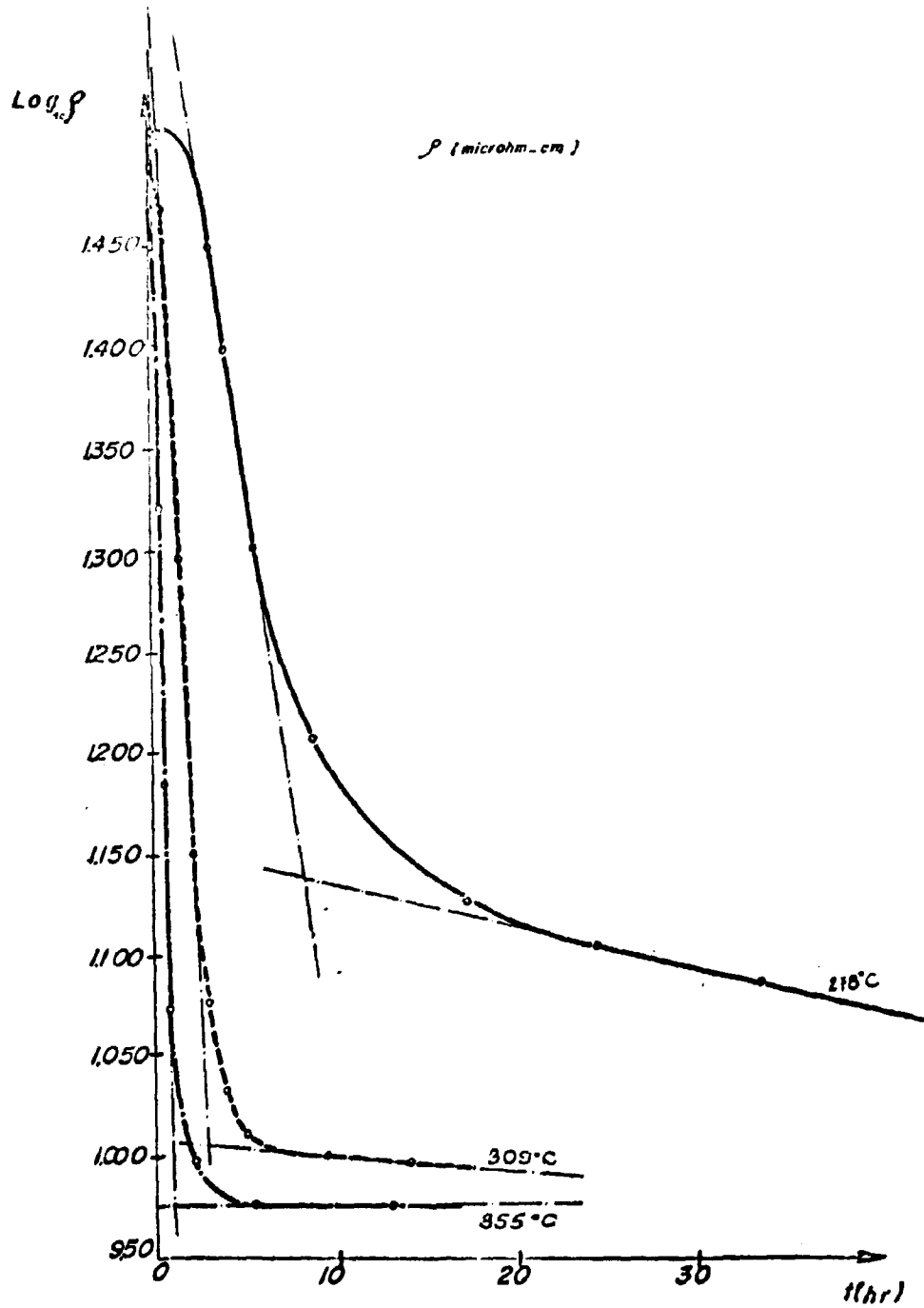


Figura 12 - Logaritmo da resistividade em função da temperatura de recozimento isotérmico

A tabela seguinte, contém os valores aproximados de t_1 , t_{11} e t_{111} para cada temperatura de tratamento isotérmico:

T(°C)	t_1 (hr)	t_{11} (hr)	t_{111} (hr)
280	3,00	8,00	25,00
300	1,00	3,00	8,00
350	0,15	0,45	4,00

Ao compararmos os dados desta tabela com os dados da tabela fornecida no Capítulo IV, notamos uma boa concordância entre t_1 e t_{11} que correspondem ao fim da transformação cfc-ccc. Por outro lado, há uma considerável discordância entre os parâmetros t_2 e t_{111} . Caracterizando o parâmetro t_2 , o desaparecimento da fase tetragonal, poderá haver neste ponto, um fenómeno semelhante ao estágio I onde os domínios tetragonais bastante pequenos influam positivamente na resistividade. Assim, o comportamento característico do estágio IV apareceria após cessar o efeito dos pequenos núcleos tetragonais o que justificaria a diferença entre t_2 e t_{111} .

No entanto, outras hipóteses podem ser aventadas para justificar esta discordância. O fato de terem, os tratamentos isotérmicos para experiências com raios-X e para cinética de resistividade, sido efetuadas em idênticas condições, não obriga que a liga tenha um comportamento absolutamente idêntico em ambos os casos pois o mesmo depende essencialmente da história de cada amostra, isto é, das condições iniciais de cada uma antes do tratamento isotérmico. Lembramos que fizemos um tratamento a 1000°C, para desordenar a amostra por um processo diferente daquele utilizado por Rechenberg (1968) para suas experiências de cinética. Assim, as amostras utilizadas para medida da resistividade teriam uma energia de ativação (Nagy, 1962) diferente daquelas utilizadas para raios-X e portanto, apesar de tratamentos isotérmicos em idênticas condições, teríamos velocidades de transformação diferentes nos dois tipos de experiências, o que acarretaria, por exemplo, a discordância entre os parâmetros t_2 e t_{111} . Por outro lado, a concordância entre t_1 e t_{11} , seria consequência da rapidez com que se processa a transformação cfc-ccc diminuindo consideravelmente o efeito da condição inicial das amostras no valor daqueles parâmetros. A despeito destas restrições, acreditamos que nos foi possível explicar, de forma objetiva, o comportamento da cinética de resistividade com base nos resultados que obtivemos mediante difração de raios-X.

V.3.2 – Fase Tetragonal

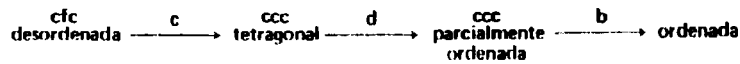
O estudo do mecanismo atômico da transformação de fase é um problema difícil para o qual não dispomos ainda de resultados experimentais suficientes. Naturalmente este seria um tópico bastante interessante a ser estudado numa investigação posterior, na qual, entre outras coisas deveria-se analisar o papel da fase tetragonal nas transformações de fase. Entretanto discutiremos os possíveis papéis desempenhados pela fase tetragonal na cinética de transformação, já que evidenciamos a contribuição desta fase na curva da resistividade.

Nas discussões anteriores, consideramos 2 mecanismos de transformação ou sejam: a) um mecanismo no qual a fase cfc desordenada se transforma em fase ccc com certo grau de ordem e b) um mecanismo no qual o grau de ordem aumenta nos domínios onde já se efetivou o primeiro processo. Esquemáticamente temos:



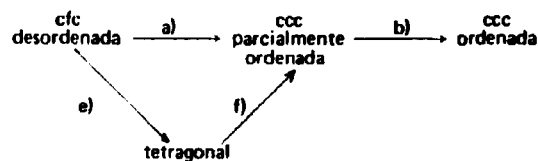
Sabendo-se que a fase tetragonal necessariamente toma parte no processo de transformação, devemos de alguma maneira, modificar o esquema acima mencionado.

Uma possível modificação do esquema seria o seguinte:



Uma vez que a fase tetragonal aparece sempre em pequenas quantidades, este esquema somente seria possível se as velocidades de transformação c) e d) fossem muito grande em relação a e). Este esquema, implicaria que a fase tetragonal seja essencial para a transformação, o que não podemos demonstrar.

Um outro esquema possível, é na realidade, uma combinação dos dois anteriores:



Segundo este esquema, podemos interpretar o aparecimento da fase tetragonal como consequência de uma perturbação causada no sistema devido ao processo a). Este processo está representado por e).

A velocidade do processo a) de transformação provavelmente é controlada pela energia de ativação que o sistema desordenado adquire durante o recozimento a 1000°C (Nagy, 1965). Assim, o recozimento isotérmico à temperatura T, abaixo da crítica, produz vibração na rede facilitando o processo no qual esta energia provoca a transformação de cfc desordenada para parcialmente ordenada. No entanto, um excesso de energia adquirido pelo sistema durante o processo de desordenação em relação à energia necessária para produzir o processo a) pode, eventualmente, ser responsável pelo processo e). Cessado, o efeito devido a este excesso de energia, a fase tetragonal desaparecerá e este processo é representado por f) no esquema acima.

CONCLUSÃO

Um estudo bibliográfico mostrou um número considerável de trabalhos sobre a liga Cu-Pd publicados. Uma boa parte destes trabalhos consiste em estudar diversas propriedades em função das proporções dos metais componentes. Estes trabalhos, por sua vez, nos mostraram através de várias anomalias citadas anteriormente, o interesse em se estudar a liga Cu₆Pd₄. Por outro lado, encontramos diversos trabalhos sobre Cu₆Pd₄ onde constam os resultados de variados tipos de medidas, no entanto, não encontramos nenhuma publicação onde constasse uma análise global destas propriedades em termos de transformação de fase.

Neste trabalho estudamos as estruturas da liga Cu₆Pd₄ em função de tratamentos térmicos realizados abaixo da temperatura crítica, através de difração de raios-X. Tendo, em mãos, os resultados já publicados e com os nossos resultados tentamos entender a transformação de fase que ocorre nesta liga. Os nossos estudos consistiram, então, em analisar o fenômeno em termos de transformação de

estrutura, transformação ordem-desordem e finalmente uma correlação dos dois fenômenos em termos da cinética de transformação de fase.

Assim, as nossas experiências evidenciaram uma fase tetragonal, que não foi constatada até o momento em literatura. Por outro lado, a existência de raios de superestrutura ccc e a não existência das raios de superestrutura cfc nos permitiram distinguir dois mecanismos diferentes de transformação. Com estes dados pudemos compreender melhor o comportamento da cinética de transformação de fase através da distinção dos diversos fatores que contribuem para a cinética da resistividade. Além disto, estes resultados nos permitiriam analisar a transformação de estrutura cfc-ccc em termos de concentração de elétrons livres.

Deixamos, no entanto, de analisar alguns pontos que não mencionamos no texto. Por exemplo, sabemos que o bombardeamento de nêutrons desacelera o mecanismo de transformação de estrutura e acelera o mecanismo de ordenação (Rechenberg - 1968). O estudo deste problema comparado com a cinética de transformação que estudamos, nos introduziria em um dos campos pouco explorados que é o estudo dos mecanismos atômicos na cinética de transformação. A menção deste fato fica, porém, como uma sugestão para futuros trabalhos nesta liga.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDERSON L., DELLBY B. e MYERS H. P.,
Solid State Commun. 7, 319, (1969).
2. BETHE H. A.
Proc. Roy. Soc. 150-A, 552 (1935).
3. BRAGG W. L. e WILLIAMS E. J.,
Proc. Roy. Soc. 145-A, 699 (1934).
4. BROSSON P.
Thèse de Troisième Cycle, Université de Grenoble, (1966).
5. HANSEN M. e ANDERKO K.
"Constitution of Binary alloys", 2ª ed., Mc Graw-Hill (1958); ver também: ELLIOTT, K. P., "Const. of Binary Alloys, First Supplement" (1965).
6. HUME-RHOTERY W.
Eletrons, Atoms, Metals and Alloys, Dover (1963).
7. JONES H.,
Proc. Roy. Soc. 49, 250 (1937).
8. KETTMANN G.,
Z. Physik, 53, 198 (1929).
9. KRIVOGLAZ M. A. e SMIRNOV A.
"The theory of order-desorder" MacDonald London (1964).
10. LINDE J. O.,
Ann. Phys. 15, 249 (1932).
11. MARCHAND A.
Thèse d'Etat, Université de Grenoble, (1966).

12. MOTT M. A. e JONES H.
"The theory of the properties of metals and alloys" Dover N. Y. (1958).
13. NAGY E. e NAGY I.
J. Phys. Chem. Solids, 23, 1605 (1962).
14. NAGY I.,
J. Phys. Chem. Solids, 26, 179, (1965).
15. NELSON J. B. e RILEY D. O.
Proc. Phys. Soc. London, 57, 160 (1945).
16. NIX F. C. e SHOCKLEY W.
Rev. Mod. Phys. 1, 10, (1938).
17. ORIANI R. e MURPHY W. K.
Acta Metalurgica, 10, 879, (1962).
18. RECHENBERG H.
Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo (1968).
19. SMOULUCHOVSK R.
Handbook of Physics – Ed. Condon and Odishaw – McGraw-Hill (1958).
20. STRAUMANIS M. E.
J. Appl. Phys. 20, 726, (1949).
21. SORDI L.
Tese de mestrado, Universidade de São Paulo (1969).
22. SVENSSON B.
Ann. Phys. 14, 699 (1932).
23. TAYLOR A. e SINCLAIR H.
Proc. Phys. Soc. London, 57, 126, (1945).
24. TAYLOR A. e FLOYD R. W.
Acta Cryst., 3, 285, (1950).
25. VEGARD L.
Z. Phys. 5, 17 (1921), Z. Krist 67, 239 (1928).
26. WAGNER C.
Thermodynamics of alloys – Addison Wesley (1952).
27. WALLDEN L. E.
Solid State Comm. 7, 593, (1969).

