

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

SEGREGAÇÃO E DIFUSÃO DE DEFEITOS INDUZIDOS POR RADIAÇÃO EM
LIGAS BINÁRIAS DE COBRE

Waldemar Alfredo Monteiro

**Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de "Doutor na
Área de Concentração em Reatores
Nucleares de Potência e Tecnologia
do Combustível Nuclear".**

Orientador: Dr. Lalgudi V. Ramanathan

SÃO PAULO

1984

SEGREGAÇÃO E DIFUSÃO DE DEFEITOS INDUZIDOS POR RADIAÇÃO EM
LIGAS BINÁRIAS DE COBRE

Waldemar Alfredo Monteiro

RESUMO

Atualmente consideráveis progressos teóricos e experimentais têm sido feitos para o estabelecimento e entendimento das variáveis que influenciam a "Radiação Induzindo (ou Acelerando) Segregação do Solute", tais como, temperatura, tempo, dependência da taxa de deslocamento atômico e efeitos de alguns parâmetros importantes tais como o chamado "solute misfit" (relação entre o tamanho do átomo do soluto e o átomo do solvente).

Durante a irradiação, a composição local da liga será alterada pelos fluxos de defeitos presentes. Assim, a segregação não em equilíbrio próxima a sumidouros, superfícies externas, contornos de grão, juntamente com a mudança local da composição química, influenciam um número enorme de propriedades relacionadas com os Reatores Termonucleares, tais como dutilidade, corrosão, corrosão sob tensão, empolamento, etc.

Nosso trabalho está relacionado com os efeitos da irradiação de elétrons de 1 MeV de energia em ligas binárias de cobre onde os elementos de liga são o berílio, a platina e o estanho, respectivamente de tamanho atômico menor, semelhante e maior com relação ao átomo de cobre.

O objetivo do trabalho é o de verificar como se desenvolvem os processos ligados à segregação e à difusão de defei-

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Lalgudi V. Ramanathan pela orientação recebida.

Ao Dr. Durvaldo Gonçalves, Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade de pesquisa e pelas facilidades oferecidas, sem as quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao Dr. Cláudio Rodrigues, da Diretoria M do IPEN e ao Dr. Ivan de Aquino Viana, Chefe do Departamento de Metalurgia Nuclear, pelo apoio.

Ao Dr. Manfred Röhle e equipe técnica do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Max-Planck-Institut für Metallforschung de Stuttgart, República Federal da Alemanha, pela ajuda a nós dispensada, durante a estadia naquele instituto para realização da parte experimental deste trabalho.

As equipes técnicas do IPEN, pela desinteressada ajuda que nos prestaram, em especial ao Sr. Antonio Moreira de Mattos.

A minha esposa Odete pelo constante apoio e imensa paciência.

A todos os colegas do Departamento de Metalurgia Nuclear que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

ABSTRACT

RADIATION INDUCED SEGREGATION AND POINT DEFECTS IN BINARY COPPER ALLOYS

Waldemar Alfredo Monteiro

Considerable progress, both theoretical and experimental, has been made in establishing and understanding the influence of factors such as temperature, time, displacement rate dependence and the effect of initial solute misfit on radiation induced solute diffusion and segregation.

During irradiation, the composition of the alloy changes locally, due to defect flux driven non-equilibrium segregation near sinks such as voids, external surfaces and grain boundaries. This change in composition could influence properties and phenomena such as ductility, corrosion resistance, stress corrosion cracking, sputtering and blistering of materials used in thermo-nuclear reactors.

In this work, the effect of 1 MeV electron irradiation on the initiation and development of segregation and defect diffusion in binary copper alloys has been studied in situ, with the aid of a high voltage electron microscope. The binary copper alloys had Be, Pt and Sn as alloying elements which had atomic radii less than, similar and greater than that of copper, respectively.

It has been observed that in a wide irradiation temperature range, stabilization and growth of dislocation loops took place in Cu-Sn and Cu-Pt alloys. Whereas in the Cu-Be alloy, radiation induced precipitates formed and transformed to the stable γ phase.

tos puntiformes induzidos por radiação eletrônica (1 MeV) utilizando-se, como técnica, a microscopia eletrônica de transmissão de alta voltagem.

É observado, em um grande intervalo de temperatura de irradiação, a estabilização e o crescimento de anéis de discórdância para as ligas Cu-Sn e Cu-Pt, enquanto que para a liga Cu-Be constata-se a presença de precipitados induzidos por radiação, com formação da fase estável γ .

ÍNDICE GERAL

	Pag.
1. INTRODUÇÃO	1
2. ASPECTOS TEÓRICOS	
2.1. Produção de defeitos em metais por irradiação com elétrons concernentes a "Taxa de Produção de Defeitos".....	6
2.2. Situação atual dos modelos existentes	11
3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	23
4. MORFOLOGIA MICROESTRUTURAL DOS DEFEITOS INTRODUZIDOS PE LA IRRADIAÇÃO ELETRÔNICA NAS LIGAS DE COBRE	
4.1. Introdução	36
4.2. Morfologia Microestrutural das ligas Cu-Be irradiadas com elétrons de 1 MeV de energia	37
4.3. Morfologia Microestrutural das ligas Cu-Pt irradiadas com elétrons de 1 MeV de energia	56
4.4. Morfologia Microestrutural das ligas Cu-Sn irradiadas com elétrons de 1 MeV de energia	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
6. CONCLUSÕES	91
7. APÊNDICES	
7.1. Comparação entre Microscópio Ótico e Microscópio Eletrônico	94
7.2. Mecanismos de formação de imagem em Microscópio Eletrônico de Transmissão - Contraste de Defeitos para identificação dos mesmos	97
7.3. Modelos existentes das posições dos 29s elementos de liga na rede cristalina cfc.....	117
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123

1. INTRODUÇÃO

A transformação de fases em ligas metálicas sob irradiação é um campo ativo de pesquisa, estimulado pelo desenvolvimento da tecnologia de reatores a neutrons rápidos e de técnicas de processamento de materiais baseados na implantação de íons. A instabilidade de fase em componentes estruturais da parte central dos reatores a neutrons rápidos é considerada como uma forma de controlar o próprio comportamento do material quanto ao inchaço, mas pode também modificar as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão de tais materiais [13,19,31,81,91,94,95,99].

Sabe-se também que na tecnologia dos reatores a fusão, a instabilidade de fase induzida por irradiação e a segregação de soluto nas paredes internas da câmara do plasma tem um papel considerável. Assim sendo, o estudo da sensibilidade da estabilização de fase em função do fluxo de irradiação pode trazer importantes e esclarecedoras contribuições à análise do fenômeno [99].

Estes estudos podem ser desenvolvidos por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta voltagem (METAV).

Uma das principais utilizações da METAV tem sido os experimentos "in situ" de irradiação [84,102,113].

Diversas ligas metálicas são utilizadas nas partes estruturais do reator, tais como ligas de alumínio, zircaloy-2, aço inoxidável, ligas de magnésio, ligas de níquel, etc. Algu-

mas destas ligas já foram extensivamente estudadas com relação aos efeitos da radiação.

Nosso estudo, procurou abordar o efeito da radiação sobre ligas binárias sob o aspecto mais fundamental do processo. Por meio de um estudo criterioso dos diversos diagramas de fase dos sistemas binários [44], foi possível encontrar três sistemas binários (ligas de alumínio, ligas de níquel e ligas de cobre) onde existissem fases intermetálicas com determinada porcentagem do elemento de liga e além disso que fosse possível observar e caracterizar esta ordenação da liga por meio de microscopia eletrônica de transmissão (microestrutura e figuras de difração eletrônica).

As ligas de alumínio apresentam uma reduzida solução sólida e as ligas de níquel, além de apresentarem o inconveniente de serem magnéticas, já tinham sido muito bem estudadas. Assim sendo, optou-se pela terceira alternativa, as ligas de cobre (Cu-Be, Cu-Sn e Cu-Pt).

As ligas Cu-Be e Cu-Sn são normalmente empregadas nos sistemas secundários de refrigeração além de serem empregados também em válvulas, flanges, bombas mecânicas, diversas conexões em recipientes sujeitos à alta pressão, molas, partes de equipamentos que requerem resistência à corrosão, fios elétricos, parafusos, etc; que também estão sujeitos aos efeitos da irradiação de partículas energéticas dentro do reator, e que, portanto merecem ser estudados e avaliados da mesma forma que os materiais chamados estruturais.

A utilização dos experimentos de danos de irradiação em METAV apresentam inúmeras vantagens. A observação direta do comportamento microscópico é feita durante a irradiação e a dependência da dose dos danos produzidos é determinada rapidamente. Obtém-se altas taxas de produção de defeitos e os estudos

podem ser desenvolvidos sob perfeito controle em um grande intervalo de temperatura de irradiação. As irradiações com altos fluxos são freqüentemente realizadas para simular, em curto tempo, os efeitos de radiação de altas doses que são esperados em reatores reais que operam com fluxos mais baixos durante longos períodos de irradiação. Além disso, os danos produzidos em metais irradiados com elétrons se assemelham aos danos produzidos por outros tipos de irradiação utilizando partículas energéticas (neutrons, íons, etc.) [2,13,31,46,62,64,81,86,120].

Os deslocamentos atômicos produzem um número igual de vacâncias e de intersticiais. A resultante concentração de vacâncias e intersticiais vai depender então da taxa dos deslocamentos atômicos (a secção de choque de deslocamento é dependente da orientação cristalográfica, da energia do elétron incidente e das propriedades do metal em estudo), da temperatura de irradiação, das propriedades dos defeitos puntiformes e da concentração de sorvedouros de defeitos [36,84,102,113]. Desde que sérios problemas podem aparecer devido a utilização de amostras em forma de "folhas finas", próprias para o estudo de microscopia, os efeitos de superfície também requerem cuidadosas investigações [39,61,118].

Quando um metal contendo solutos como elemento de liga ou impureza é irradiado, especialmente em altas temperaturas, a migração e precipitação dos defeitos puntiformes promove processos adicionais que tendem a modificar a microestrutura alterando a composição química em determinados locais da amostra. Os efeitos são dependentes da composição inicial e da microestrutura bem como da temperatura de irradiação e da taxa de produção de defeitos. Uma parte dos defeitos puntiformes criados sobrevivem e precipitam como defeitos secundários mais complexos; as vacâncias como vazios ou anéis de discordâncias tipo va

cancial e os átomos intersticiais como anéis de discordâncias tipo intersticial. Os anéis de discordâncias, caso se apresentem com falhas de empilhamento, podem se transformar em anéis de discordâncias perfeitos ao sofrerem escorregamento ou podem se transformar em uma rede de discordâncias. O excesso de defeitos puntiformes pode favorecer processos de difusão e acclerar reações que ocorrem lentamente na ausência de irradiação. A presença de defeitos puntiformes no sistema pode alterar energias livres das fases presentes, induzindo, às vezes, fases não encontradas na ausência de irradiação. Átomos de soluto podem ser transportados por correntes de defeitos puntiformes; componentes substitucionais difundindo-se mais rápido poderão caminhar em sentido contrário ao fluxo de vacâncias e então serão afastados das vizinhanças dos sorvedouros de vacâncias e os solutos ligados firmemente aos defeitos puntiformes do outro tipo poderão fluir com os defeitos aumentando a própria concentração nas vizinhanças dos sumidouros de defeitos puntiformes. As mudanças substanciais em composição que ocorrem podem resultar em mudanças locais das propriedades físicas e mecânicas e, em alguns casos, em precipitação de fases não esperadas, nas condições energéticas de equilíbrio de amostras maciças. [2,4,7,12,62,82,86,87,121].

Em geral, a irradiação produz uma contínua evolução na microestrutura e uma contínua mudança nas propriedades físicas e mecânicas do material em estudo.

Como já mencionamos, o trabalho que desenvolvemos está ligado ao efeito da radiação incidente em ligas metálicas diluídas (ligas de cobre). Um dos aspectos observados é a formação de segregações, isto é, uma nova fase dentro da solução sólida. A segregação está fortemente ligada aos efeitos provenientes da formação de "inchaços" dentro do material. Durante a ir-

radiação, a composição da liga mudará localmente pelo fluxo de defeitos que se move originando a segregação não em equilíbrio junto a sorvedouros (vazios, superfícies externas, contornos de grão).

Os átomos substitucionais de raios maiores ou menores que o da matriz tem um papel importante na mobilidade do soluto podendo levar a formação da segregação. Fluxos de defeitos indo para sorvedouros induzirão fluxos de solutos em direção ao sorvedouro ou em direção oposta se ocorrer associação preferencial na troca de defeitos com o soluto ou com o solvente, respectivamente. A evolução das concentrações de defeitos das várias reações existentes pode ser descrita aplicando a teoria da Cinética Química (taxa de Reação Química). Assim sendo, os fenômenos dos danos de irradiação podem hoje ser entendidos qualitativamente e algumas vezes também quantitativamente.

2. ASPECTOS TEÓRICOS

2.1. Produção de Defeitos em Metais por meio de Irradiação com Elétrons - Considerações concernentes a taxa de produção de defeitos.

Quando elétrons de alta energia passam através de um metal podem causar o deslocamento de átomos, isto é, um átomo é "empurrado" na rede formando um átomo intersticial, criando junto uma vacância. Quando um elétron de massa de repouso m_0 e energia E é espalhado (ângulo θ) através da colisão com um átomo de massa M , a energia transferida ao átomo é dada por

$$T = \frac{2 E (E + 2 m_0 c^2)}{M c^2} \sin^2 \theta/2 \quad (1)$$

onde c é a velocidade da luz (no vácuo). A energia máxima é conseguida por meio de choque frontal ($\theta = 180^\circ$), isto é,

$$T = 2 E (E + 2 m_0 c^2) / M c^2 = T_M \quad (2)$$

O dano produzido ocorre quando a energia transferida ao átomo é maior do que a "energia limiar de deslocamento" (em Inglês: Displacement Threshold Energy) T_D do metal em estudo. A energia mínima dos elétrons requerida para produzir "danos de irradiação" (em Inglês: Displacement Damage) e que transfere uma energia maior do que T_D , está listada na Tabela 1 para di-

versos metais. Quando a energia excede T_D , precisamos saber o número de defeitos puntiformes produzidos. Logo, necessita-se calcular a secção de choque σ para os deslocamentos atômicos durante a irradiação eletrônica. Para isso utiliza-se o modelo de cascata desenvolvido por Kinchin e Pease [60], que dá o número médio de deslocamentos n_D produzidos em uma "colisão primária" de energia T , onde $n_D(T) = 1$ se $T_D \leq T \leq 2 T_D$ e $n_D(T) = T/2 T_D$ caso $T < 2 T_D$. A secção de choque total σ_t , choques primário e secundário, para produzir deslocamentos atômicos por meio de um elétron de energia E pode ser escrita como

$$\sigma_t (E, T_D) = \int_{T_D}^{T_M} n_D(T) \frac{d\sigma}{dT} dT \quad (3)$$

enquanto que a secção de choque para deslocamentos primários é

$$\sigma_p (E, T_D) = \int_{T_D}^{T_M} \frac{d\sigma}{dT} dT \quad (4)$$

onde a quantidade $\frac{d\sigma}{dT}$ é a secção de choque diferencial para transferência da energia T a um átomo por meio de um elétron de energia E .

TABELA 1

Energia Limiar de Deslocamento Atômico T_D e a correspondente Energia mínima E_D de um elétron necessário para o deslocamento de átomos [84,102,113] .

Elemento	T_D (eV)	E_D (keV)
Mg	10	100
Al	16	170
Ti	19	320
Fe	20	370
Co	22	420
Ni	24	450
Cu	19	400
Zn	14	320
Mo	30	750
Pd	34	880
Ag	24	700
Sn	12	450
Ta	32	1210
W	35	1290
Pt	33	1290
Au	33	1300
Si	13	140
V	26	430
Ge	15	370
Nb	33,5	800
Cd	19	610
Pb	11,5	660
U	34	1500
Be	12	100

Os cálculos de σ requerem o uso de Teoria de Espalhamento baseados em Mecânica Quântica Relativística e da integração sobre todas as possíveis direções de recuo do átomo atingido. Uma aproximação útil e válida para elementos leves é a equação de McKinley - Feshbach:

$$\sigma_{MF} = \frac{\pi z^2 e^4 (1-\beta^2)}{m^2 c^4 \beta^4} \left[(T_M/T_D) + 2\pi\alpha\beta (T_M/T_D)^{1/2} - (\beta^2 + \pi\alpha\beta) \ln (T_M/T_D) - (1 + 2\pi\alpha\beta) \right] \quad (5)$$

onde z = número atômico; e = carga eletrônica;

$\beta = \frac{\text{velocidade do elétron}}{\text{velocidade da luz}}$ e $\alpha = \frac{z}{137}$. Essa fórmula subestima

os σ para elementos pesados e soluções mais exatas foram realizadas por Oen [85] por meio de integração computacional, onde valores extensivamente detalhados de secção de choque para todos os elementos, em um grande intervalo de energia dos elétrons, são disponíveis, além de correções para a transferência de energia maior que o dobro de T_D . A produção de colisões secundárias pelos átomos espalhados primariamente é levada em conta já que produzem defeitos puntiformes adicionais.

A concentração dos deslocamentos produzidos ou dos pares de defeitos puntiformes criados, por segundo, é dada pela Taxa de Produção $K = \Phi\sigma$ onde Φ é o fluxo de elétrons. O dano produzido após um tempo t é $\Phi\sigma t$, usualmente escrito em unidades de deslocamentos atômicos (dpa).

A secção de choque para os deslocamentos depende da energia E e da direção de incidência da radiação no metal. Ela é obtida por integração da secção de choque diferencial de Mott $q(E,w)$ para eventos nos quais um átomo é empurrado na direção w , multiplicada pela probabilidade $p(\dots)$ para que um par estável de defeitos se forme. Devido à estrutura da rede,

p é anisotrópico e depende da energia de recuo do átomo E_r . Como ela não pode ser obtida por meio de experimentos, algumas hipóteses são feitas. Para irradiações à temperatura do Hélio líquido parece ser justificado aproximar p por uma "função de grau", isto é, $p = 1$ para $E_r \geq T_D(w)$ e $p = 0$ para $E_r < T_D(w)$ onde $T_D(w)$ é a energia limiar do deslocamento atômico. A energia T_D tem sido determinada, para alguns metais, por meio de medidas do aumento de resistividade induzido por radiação à temperatura de He líquido [115]. Ela exhibe um mínimo próximo a direções $\langle 110 \rangle$ nos metais cfc. As secções de choque de deslocamento medidas ou calculadas para a temperatura do hélio líquido são geralmente aplicadas também para irradiações em altas temperaturas, as vèzes, após subtração de uma certa fração para levar em conta recombinação correlata. Isto pode resultar em erros consideráveis já que a aproximação de p pela "função de grau" é justificada nestas condições, nem são suficientes os dados disponíveis para "deslocamentos" de átomos a altas temperaturas. Além disso, recentes trabalhos tem mostrado que se observam danos por irradiação a temperaturas elevadas em Microscopia Eletrônica de Transmissão para energias de recuo T_D consideravelmente mais baixas que os valores mínimos da energia limiar T_D^{\min} obtidos por meio de medidas de resistividade a temperatura do He líquido [35,59,92,108,114]. Em alguns metais observa-se que T_D é fortemente dependente da temperatura como, por exemplo, o cobre, o molibdênio e o nióbio. Adotam-se valores mais altos logo acima da temperatura onde os intersticiais tornam-se móveis e estes decrescem (T_D) com o aumento da temperatura. Para o cobre puro, o valor de T_D encontrado, em experimentos a $T > 400$ K, foi inferior aquele obtido à temperatura do Hélio líquido [114]. Isso pode ser explicado em termos de estabilidade dos pares de Frenkel dependentes da temperatura;

Além disso, pode-se estimar que a secção de choque de deslocamento à temperatura do He líquido e a altas temperaturas são da mesma ordem de grandeza.

Se para os metais puros, poucos dados são disponíveis sobre T_D , menos ainda o são para as ligas. O que se pode afirmar é que devido a uma relação de massa mais favorável, entre os elétrons e os átomos leves do soluto, os deslocamentos de átomos ocorrem nas ligas com energias (dos elétrons) mais baixas do que aquelas requeridas para o deslocamento dos átomos do solvente (mais pesado que o átomo do soluto) [35].

Já que, em geral, o átomo colidido primariamente não é deslocado permanentemente mas sim, um outro, ao fim de uma sequência de colisões, irradiações com energias menores que a energia limiar para o solvente pode resultar em uma alta fração de átomos do solvente deslocados, causando formação de defeitos puntiformes.

Os valores de T_D para as ligas de cobre que utilizamos, não são disponíveis. Assim sendo, procuramos utilizar o valor de T_D do cobre puro mais aceito na literatura [84,102,114], levando em conta os aspectos discutidos nesse capítulo, isto é, energia limiar de deslocamento $T_D = 19$ eV e secção de choque total $\sigma_{Cu} = 67$ barn. Procurou-se utilizar irradiações eletrônicas em amostras cujo plano de orientação fosse [110] relativo ao feixe incidente de elétrons de 1 MeV de energia (mais detalhes são apresentados na parte experimental).

2.2. Teoria aplicada ao problema estudado: Situação atual dos modelos existentes

A irradiação por partículas (no nosso caso, elétrons)

pode dar lugar à formação de diversos processos elementares com os quais podemos esclarecer a instabilidade de fases induzidas por irradiação em ligas metálicas. As colisões que transferem uma energia de alguns eV ao átomo atingido primariamente, acarreta uma mudança relativa das posições dos átomos no cristal sem produção de defeitos puntiformes ("mistura química") [108]. Quando a energia transferida é maior do que a energia limiar de deslocamento T_D (algumas dezenas de eV), as seqüências de deslocamento podem resultar em mistura química e na produção de defeitos puntiformes (pares de Frenkel) [91,115]. Já no intervalo de KeV, cascatas de deslocamentos são produzidos, formando uma região rica em vacâncias circundada por uma camada de intersticiais [117].

Uma vez criados, utilizando-se uma temperatura suficientemente alta, os defeitos puntiformes migram, recombina-se, aglomeram-se ou se aniquilam em descontinuidades preexistentes da rede (discordâncias, interfaces, superfícies livres).

Os efeitos de irradiação na estabilidade de fases podem resultar da combinação de vários fatores elementares:

- a) Desordem Química induzida por irradiação;
- b) Difusão acelerada por irradiação - o coeficiente de difusão atômico é proporcional às concentrações de defeitos puntiformes [65];
- c) "Aprisionamento" de soluto por fluxos de defeitos puntiformes na direção dos sumidouros de defeitos puntiformes ou centros de recombinação preferencial [31]. Este efeito tem um papel importante nos efeitos de irradiação em soluções sólidas subsaturadas;
- d) Nucleação de vários agregados de defeitos que tem vital importância em ligas complexas.

Devido à multiplicidade do mecanismo competindo entre

si, estabeleceu-se uma classificação em termos da taxa de produção de defeitos (fluxo) e temperatura [2,3] (Fig. 1). Em altas taxas de produção de defeitos e baixas temperaturas de irradiação ocorre Desordenação e Amorfização enquanto que as baixas taxas de produção de defeitos com altas temperaturas de irradiação ocorre difusão e também transformações inertes. No intervalo intermediário podem aparecer fases não previstas pelos diagramas de fase das respectivas ligas metálicas em estudo.

Como sabemos, durante a irradiação alguns tipos de defeitos são móveis e formam aglomerados de defeitos puntiformes. A nucleação destes aglomerados será identificada como homogênea se o núcleo é formado durante os encontros ao acaso dos defeitos puntiformes migrando na rede durante a irradiação. Caso o núcleo seja formado pelas partículas da irradiação incidente diretamente, teremos uma nucleação homogênea.

Durante uma nucleação homogênea o número de aglomerados atinge um valor limite e os aglomerados são formados durante um processo de nucleação que é definido pelo tempo da nucleação, este é muito menor que o tempo de irradiação que normalmente se utiliza. Depois disso têm-se o processo de crescimento, onde nenhum novo aglomerado é formado mas crescem os diâmetros dos aglomerados já existentes.

Existem vários modelos teóricos para nucleação e crescimento de aglomerados de defeitos puntiformes (anéis de discordâncias) originários da irradiação [16,17,23,28,62,68,83]. Estes modelos teóricos utilizam as equações da Taxa de Reação da Cinética Química. Vejamos primeiramente modelos teóricos para nucleação e crescimento de anéis de discordâncias originadas pela irradiação. A teoria original de Brown, Kelly e Mayer (BKM) foi uma das primeiras tentativas de modelo. Esta teoria é válida apenas no intervalo de temperatura em que as vacâncias

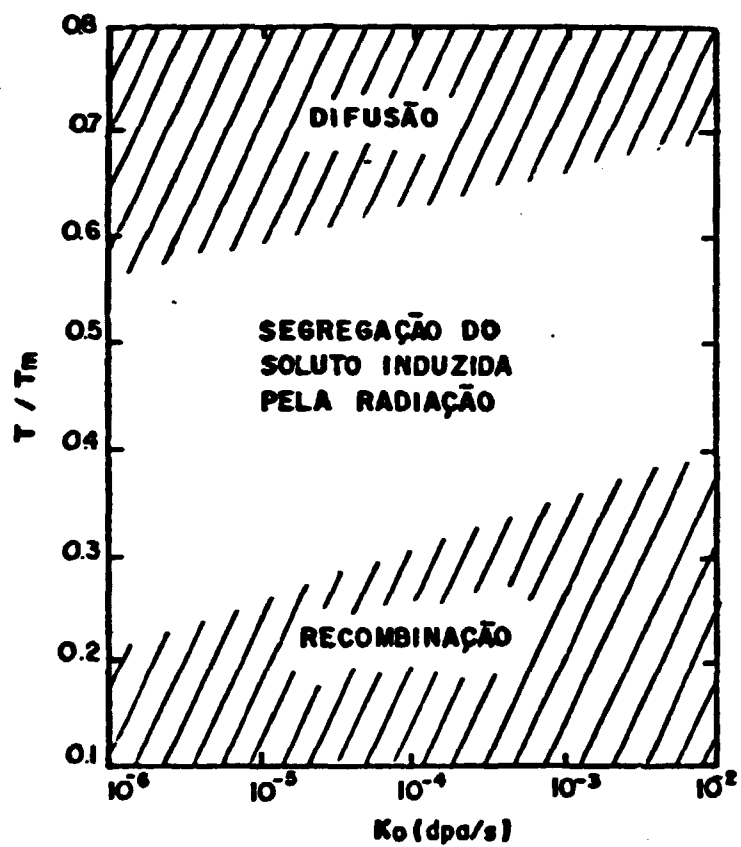


Fig. 1 - Diagrama Temperatura de Irradiação x Taxa de Produção para "Segregação Induzida por Radiação".

necem estacionárias e o processo de aglomeração é devido somente aos intersticiais (no cobre, o estágio III da Recuperação inicia-se abaixo da temperatura ambiente estendendo-se até 400 K, embora não haja uma concordância geral com relação a estes valores, [31,36,81,84,91,95,99]. Hossain [49] reformulou o conjunto de equações da Cinética Química desenvolvida por Brown e colaboradores [23], levando em conta a influência das vacâncias móveis na nucleação dos anéis de discordâncias de caráter intersticial, para as temperaturas elevadas, onde as vacâncias podem aglomerar-se e formar anéis de discordâncias ou as vacâncias podem combinar-se com anéis de discordâncias tipo intersticial existentes, causando o desaparecimento do anel ou então, a vacância pode encontrar um di-intersticial e como resultado, um possível núcleo para formação de anel de discordância tipo intersticial é destruído. Entre os principais aspectos que surgem desta modificação pode-se citar que, em materiais espessos (bulk material), anéis de discordâncias do tipo vacancial não podem crescer quando defeitos puntiformes são criados homogeneamente pela irradiação e também durante o estágio em que os intersticiais tem maior mobilidade que as vacâncias, isto é, o crescimento só será possível quando a taxa de chegada de vacâncias por unidade de área for maior do que a dos intersticiais ($N_V v_V > N_I v_I$, onde N_V, N_I = concentração de vacâncias e intersticiais respectivamente e v_V e v_I = velocidade). Como a irradiação produz um igual número de ambos os tipos de defeitos, intersticiais e vacâncias, e como a mobilidade do intersticial é muito maior que a mobilidade da vacância, os aglomerados crescerão após o início da irradiação. O número de saturação de anéis intersticial por volume unitário N_{II}^{∞} para um material puro é dado por [23] :

$$N_{ii}^{\infty} = 2,5 \left[\frac{K \exp(E_{mi}/KT)}{av\Omega} \right]^{1/2} \quad (6)$$

onde K é a taxa de geração de defeitos puntiformes, E_{mi} é a energia de migração do intersticial, T a temperatura, \hat{a} é a distância de salto do intersticial, v é a frequência de vibração dos intersticiais e Ω é a secção de choque de captura do material. A teoria BKM assume que um di-intersticial é um núcleo estável e estacionário para um anel de discordâncias e que para a temperatura de irradiação empregada, as vacâncias são imóveis. A participação de átomos de impureza modifica a saturação da densidade de anéis de discordâncias tipo intersticial:

$$N_{ii}^{\infty} = 2,5 K^{1/2} \left[\frac{1}{av\Omega} \exp(E_{mi}/KT) + \frac{n}{2v} \exp\left(\frac{E_{mi} + E_b}{kT}\right) \right]^{1/2} \quad (7)$$

onde E_b é a energia de ligação entre um auto-intersticial e um átomo de impureza do 2º elemento, n é a concentração de impureza. Assim a nucleação dos anéis de discordâncias, controlada pela impureza, aumentará com o aumento da concentração de impureza ou com a introdução de impurezas que tem forte interação com os auto-intersticiais.

Por meio da equação (7) pode-se afirmar que para $n\Omega \exp(E_b/KT) \ll 2$ a curva ($n N_{ii}^{\infty}$ versus $1/T$) terá inclinação igual a E_{mi}/KT . Para baixas temperaturas ou com um aumento da concentração de impureza altera-se o comportamento de nucleação de "intrínseco" para "extrínseco", e a inclinação da curva aumentará para valores de $(E_{mi} + E_b)/2k$.

Em irradiações muito prolongadas, um estágio estacionário pode, eventualmente, ser atingido, não ocorrendo crescimento do anel de discordância.

De uma forma geral, a inclinação leva à formação de

anéis de discordâncias de tipo intersticial mas, eventualmente, pode haver formação de anéis de discordância do tipo vacancial, por influência, por exemplo, da concentração de impurezas ou da espessura da amostra utilizada.

Bourret [16] utilizando-se também das teorias da Cinética Química, onde o di-intersticial é capaz de se dissociar e dessa forma o tri-intersticial é que atua como o núcleo inicial dos anéis de discordância do tipo intersticial, obteve o valor de saturação da densidade de anéis de discordância:

$$N_{ii}^{\infty} = \frac{0,9}{v} \left(\frac{k}{v}\right)^{5/6} \exp\left(-\frac{5 E_{mi} + 4 E_{ii}}{6 KT}\right) \quad (8)$$

onde E_{ii} é a energia de ligação de um di-intersticial e v é o volume atômico. Por meio da equação (8), pode-se dizer que a inclinação das curvas de Arrhenius, na região de temperatura onde os di-intersticiais são dissociados livremente, será igual a $(5 E_{mi} + 4 E_{ii}) / 6k$.

Bourret [17] também desenvolveu cálculos teóricos para a variação dos diâmetros D dos anéis de discordâncias, que pode ser resumido pela expressão

$$D = 1,5 \cdot 10^{-8} D^{1/3} \left(\frac{v}{kn}\right)^{1/6} \exp\left[-(E_{mi} + E_{ii}) / 6 KT\right] \quad (9)$$

No artigo de Bourret [17], para um tempo t de irradiação, o raio do anel de discordância (R) é aproximadamente igual a $R = 7,42 \cdot 10^{-9} \cdot t^{1/3} \cdot (k v / n)^{1/6} \cdot \exp\left[-(E_{mi} + E_{ii}) / 6 KT\right]$ (10)

A inclinação das curvas para a equação (9) é igual a $-(E_{mi} + E_{ii}) / 6 KT$ e desta forma pode-se também obter os valores da energia de dissociação de um di-intersticial em ligas diluídas.

Dessa forma, por meio da teoria BKM modificada [16 ,

17,23,28,49,62,68,83], pode-se avaliar os efeitos dos átomos de impureza na nucleação e crescimento do anel de discordância, bem como obter-se valores quantitativos da energia de migração dos intersticiais e também da energia de ligação entre os átomos de impureza e os átomos de rede.

Vejamos, agora, os aspectos ligados ao aprisionamento de soluto por fluxos de defeitos puntiformes induzindo precipitação (isto é, os diferentes modelos existentes ligados à precipitação). Vários modelos foram desenvolvidos para tentar explicar as diferentes e, às vezes, complexas formações de precipitados ou mesmo de aglomerados de defeitos, após a irradiação de partículas energéticas (elétrons, íons, nêutrons, etc.).

Os primeiros mecanismos utilizados procuraram explicar os fenômenos ligados a precipitação sob irradiação por meio da "aceleração da difusão devido à saturação de defeitos puntiformes" mas que sozinhos não explicam a aparição de uma 2a. fase em uma solução sólida subsaturada. Outros modelos desenvolvidos se encarregaram de tentar explicar a aparição desta 2a. fase em uma solução sólida subsaturada submetida à irradiação.

A alteração da transição ordem-desordem tem um papel importante nas transformações de fase sob irradiação, tornando possível a descoberta e estudo de novas fases ordenadas. A taxa de ordenação sob irradiação é usualmente proveniente dos modelos fenomenológicos propostos por vários autores, onde a mobilidade atômica é acelerada pela supersaturação de vacâncias; os intersticiais não contribuem para o processo de ordenação a longo alcance.

Wilkes e colaboradores [123] tem sugerido que a desordenação induzida por irradiação pode provocar dissolução dos precipitados das fases ordenadas; além disso se a fase ordenada tem uma alta energia de ordenação e se o valor do estado esta-

cionário do parâmetro de ordem a longo alcance afasta-se suficientemente do valor de equilíbrio térmico, o balanço de energia livre entre os precipitados e a matriz pode ser tal que os precipitados tornam-se instáveis.

Quanto a precipitação - dissolução, Nelson e colaboradores [80,82] propuseram que os átomos, na periferia do precipitado, são espalhados através de "colisões em cascata" para o interior da matriz, produzindo dissolução. Esse processo de dissolução compete com a difusão do soluto (acelerado por irradiação) em direção ao precipitado, podendo estabilizar o tamanho do precipitado tal qual em um estado estacionário. Para temperaturas suficientemente baixas tais que os defeitos pontiformes são eliminados principalmente por combinação mútua, o coeficiente de difusão acelerado por radiação varia com a potência $1/2$ do fluxo de irradiação, enquanto que a taxa de dissolução varia com a potência unitária; Prevê-se então um fluxo crítico acima do qual os precipitados são instáveis. Esse fluxo-limite é dependente da temperatura (cresce com o aumento da temperatura). Aperfeiçoamentos do modelo de Nelson foram realizados por diferentes autores [10,12,21]. A maioria introduziu sofisticações matemáticas na teoria do crescimento do precipitado mas omitiram importantes contribuições para o potencial termodinâmico com relação ao acoplamento entre a difusão do defeito e a difusão do soluto.

Sabe-se que, pela teoria básica de difusão, em um sistema de vários componentes, o fluxo de cada espécie está acoplado a todos os outros, o que acontece para os fluxos de defeitos pontiformes. Foi observado que fluxos de vacâncias podem induzir fluxos a favor e contra a corrente do soluto [21]. Okamoto e colaboradores [89] mostraram segregações superficiais que não estavam em equilíbrio, induzidas por irradiação, e sugeriram

ram que eram devidas aos fluxos de intersticiais dirigidos para a superfície. Na figura 2 temos uma explicação atômica dos possíveis acoplamentos entre fluxos de vacâncias ou intersticiais e fluxos de soluto em uma solução diluída com estrutura cristalina cfc. Dependendo dos valores relativos das frações das 5 freqüências de pulso (w_i , $i=0, \dots, 4$) que descrevem a difusão de vacância em ligas diluídas (Howard e Lidiard) [50], o fluxo do soluto J_B pode acompanhar o fluxo de vacâncias ou se opor a ela (fig. 2a,2b). Para a difusão do soluto pelo mecanismo de "dumbbell intersticial", Barbu [7] mostrou que o fluxo de soluto tem a mesma direção e sentido que J_V das vacâncias ou que é praticamente nulo (fig. 2c,2d). O 1º caso é verdadeiro para solutos com raio atômico menor que o do solvente e o 2º caso, para solutos com raio atômico maior que o do solvente, utilizando-se o modelo apresentado por Dederichs e colaboradores [33] e de estudos experimentais sistemáticos [96]. Cálculos numéricos baseados em potenciais interatômicos mais elaborados sugerem, entretanto, que o efeito tamanho do soluto é um parâmetro que pode não especificar totalmente as propriedades dos "dumbbell mistos" (soluto-intersticial solvente) [63,66]. Para as ligas concentradas, ainda não são disponíveis teorias atômicas detalhadas do acoplamento dos fluxos de difusão, embora já existam alguns modelos fenomenológicos [70,75,87,121]. Aqui, também os componentes de raio atômico menor que o da matriz parecem segregar em sumidouros de defeitos puntiformes [97]. Até que a difusão de vacâncias fique significativa, difusores rápidos tenderão a fluir corrente acima e difusores lentos acumular-se-ão em sumidouros de vacâncias. Este efeito é conhecido como o "Efeito Kirkendall Inverso", discutido por Marwick [75].

É evidente que tais irradiações mantêm a migração de defeitos puntiformes ou através de centros de aniquilação ou de

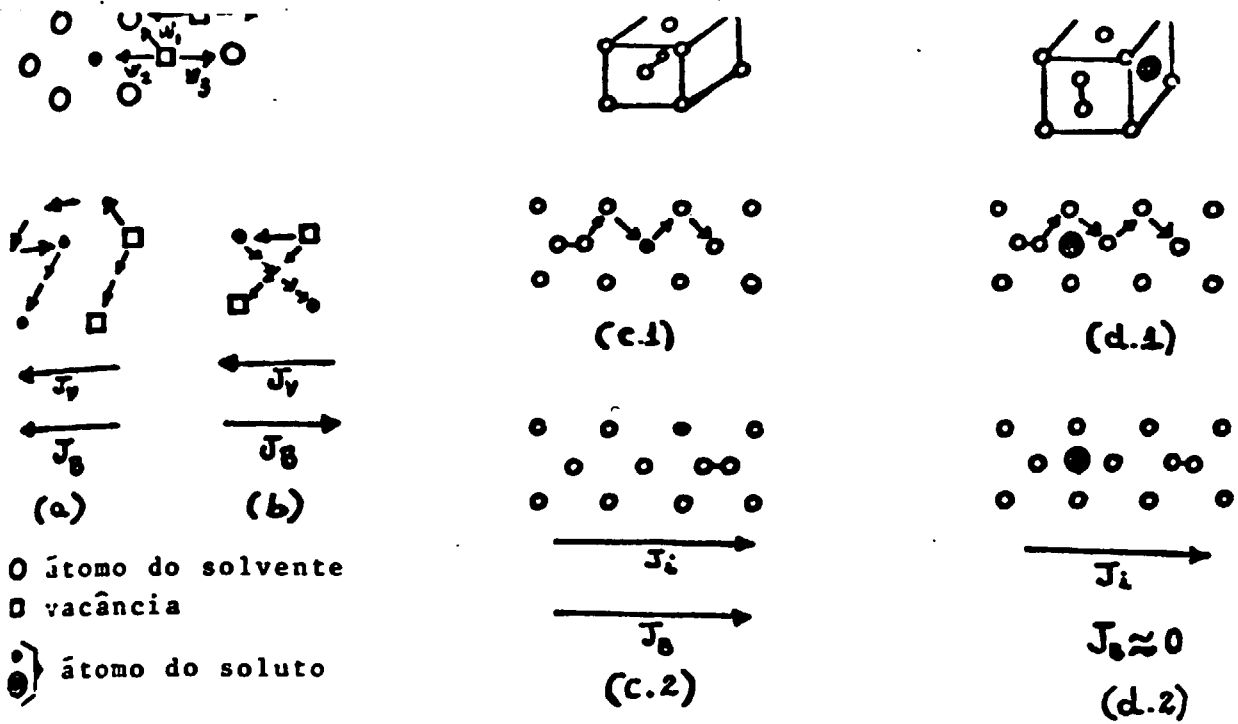


Fig. 2: Explicação atomística dos possíveis acoplamentos entre o fluxo de vacâncias ou intersticiais e fluxos de soluto em uma solução sólida diluída com estrutura cristalina tipo cfc (modelos propostos por Howard, Lidiard e Barbu).

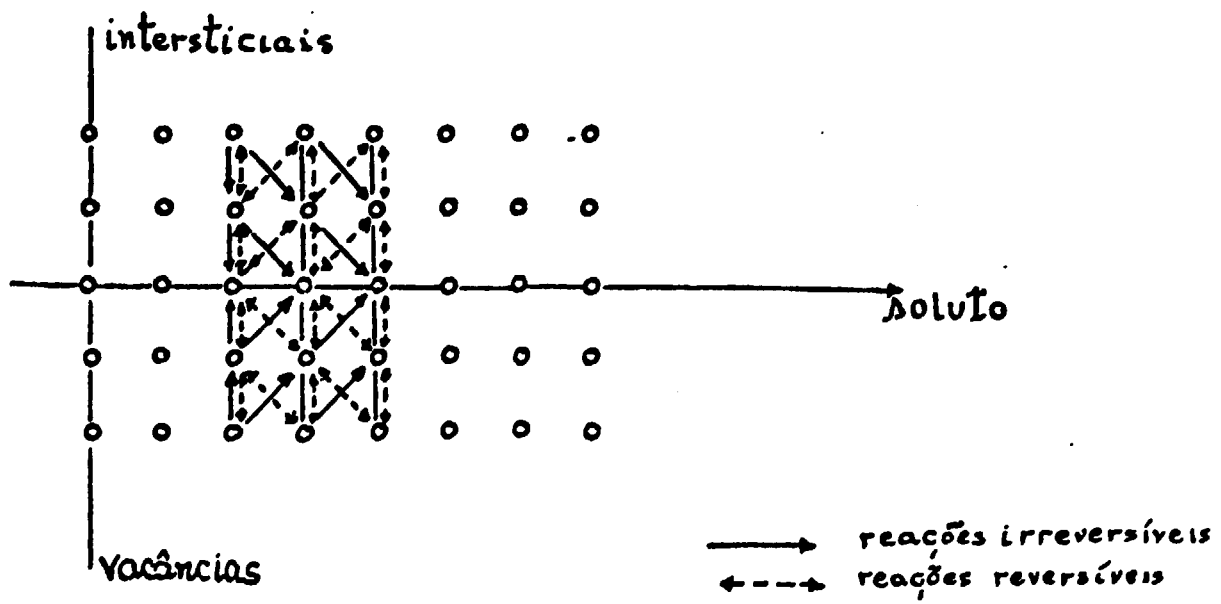


Fig. 3: Situação Espacial dos aglomerados. Evolução do aglomerado de soluto-defeito por meio de trajetórias planares entre defeitos e solutos.

recombinação ou de aglomeração; a irradiação induzirá mudanças de composição nos tais centros. Em soluções sólidas diluídas subsaturadas a precipitação induzida por irradiação pode resultar das tais segregações que não estão em equilíbrio. Muitos estudos sistemáticos foram desenvolvidos nesta área [8,86,103].

Como já mencionamos antes, a Precipitação Induzida por Radiação é produzida por uma variedade de condições de irradiação, inclusive nos estudos "in situ" por meio do microscópio eletrônico de transmissão de alta voltagem. A precipitação induzida por radiação resulta principalmente do comportamento isolado dos defeitos puntiformes. Nas teorias de "Precipitação Induzida por Radiação", isto é, no efeito da dose na estabilidade da solução sólida encontramos duas abordagens, uma cinética e outra estática. Na abordagem cinética, o mecanismo de eliminação de defeitos puntiformes - recombinação ou aniquilação em sumidouros - é imaginado ter papel principal no processo de precipitação. Já na abordagem estática, a eliminação dos defeitos puntiformes simplesmente ajusta a concentração de defeitos puntiformes no sistema, que então se reorganiza de forma a ter minimização do potencial termodinâmico [15,41,123,124].

Segundo Cauvin e Martin [6,26], a abordagem estática não consegue explicar as precipitações induzidas por radiação. Os cálculos computacionais semi-empíricos para algumas precipitações de ligas já estudadas mostram um excesso de energia livre dos precipitados em solução sólida subsaturada da ordem de 10^{-2} eV/átomo, que é 2 a 4 ordens de grandeza maior do que se pode esperar proveniente da supersaturação de defeitos puntiformes sob irradiação.

A precipitação induzida por radiação (PIR) em sumidouros estáveis de defeitos puntiformes resulta da acumulação de soluto em sumidouros devido ao "arrasto" de solutos pelos

fluxos de defeitos puntiformes em direção a eles. Encontra-se disponível uma série de cálculos por computação numérica sobre a segregação de solutos não em equilíbrio em sorvedouros de defeitos puntiformes comprovados por inúmeros trabalhos experimentais [8,25,54,57,58,64,74,75,76,87,106].

O mecanismo que identifica a precipitação homogênea induzida por radiação caracteriza-se pelo acúmulo das flutuações da concentração de soluto devido à recombinação intensificada do par vacância - intersticial nas regiões ricas em soluto [6,9,26]. Devido ao potencial de interação defeito - soluto, a heterogeneidade da concentração do soluto (aglomeração de solutos) induz uma redistribuição dos defeitos puntiformes. A recombinação mútua de defeitos puntiformes será mais intensa nas regiões onde eles se acumularam. O próprio aniquilamento mútuo dos defeitos puntiformes impede a formação de atmosfera de Cottrell dos defeitos em equilíbrio nas regiões de heterogeneidade da concentração de soluto. Como os defeitos puntiformes são criados a uma taxa uniforme através da amostra, um fluxo de defeitos será mantido em direção à região de mais alta taxa de recombinação de defeitos, o qual poderá arrastar solutos, ampliando ou amortecendo a flutuação inicial da concentração do soluto [9]. Este mecanismo altera, portanto, o critério de estabilidade de uma solução sólida sob irradiação. Dois modelos procuram esclarecer este mecanismo. Um deles leva a uma relação para o limite de solubilidade da solução sólida sob irradiação: teoria cinética dos aglomerados [72]; o outro modelo, define uma curva espinodal para a solução sólida sob irradiação: Processos dissipativos da instabilidade da solução sólida induzida por radiação [71].

Para as soluções sólidas diluídas sob irradiação, vários modelos já foram propostos [58,64,67,74]. Todos consistem

em um conjunto de equações sobre o balanço dos defeitos puntiformes e vários tipos de pares "soluto-defeito". Em todos eles, notam-se simplificações por meio de diferentes escolhas das reações soluto-defeito e também dos coeficientes de taxa de produção de defeitos destas reações. Muitos cálculos da migração de vacâncias foram realizados por Howard e Lidiard [50], Manning [71], Le Claire [67], obtendo-se dessa forma os potenciais químicos dos defeitos puntiformes e do soluto, e os coeficientes fenomenológicos das equações de difusão em termos das frequências de pulo dos defeitos na matriz e na vizinhança do átomo de soluto. Barbu [6,7], baseando-se em trabalhos de outros autores [32,56,58] produziu expressões para os coeficientes fenomenológicos para a difusão dos defeitos puntiformes, por meio do "mecanismo Dumbbell". Dessa forma a solução sólida sob irradiação pode ser descrita baseando-se totalmente na teoria da cinética química [1,20,23,48,69,73,77,101,109,119,120].

Martin [72] estudou a estabilidade de estados estacionários, solução sólida sob irradiação, sujeitos a pequenas flutuações da concentração espacial e mostrou que esta estabilidade não é garantida, o que leva à definição de uma curva espinal sob irradiação. Estas flutuações instáveis provêm do processo de soluto com poucas vacâncias e uma diminuição na concentração de intersticiais. O mecanismo da perda da estabilização induzida por radiação é o seguinte: a flutuação na concentração de soluto atua como um centro de aprisionamento para vacâncias onde mais intersticiais estão sendo eliminados. Em consequência disso ocorre um permanente fluxo de defeitos através da flutuação da concentração de defeitos que arrasta o soluto contra o gradiente de concentração de soluto. Para uma dada temperatura, um fluxo mínimo (taxa de produção de defeitos mínima) deve ser alcançado antes que as recombinações tenham intensidade sufi-

ciente para que o mecanismo acima descrito entre em ação. Para altíssimas taxas de produção de defeitos, entretanto, o aumento na concentração de defeitos acelera suficientemente a difusividade do soluto tal que o fluxo de soluto diminui o gradiente de concentração de soluto superpondo à tendência do fluxo. Podemos dizer que a solubilidade-limite é o limite da metaestabilidade de fase da solução correspondendo aos processos de nucleação e crescimento do precipitado.

No modelo sobre o efeito da taxa de produção de defeitos na metaestabilidade da solução sólida [1,6,26,69,120] o núcleo é descrito pelo seu conteúdo de soluto e defeito. Por simplicidade de cálculos, as vacâncias e os intersticiais não coabitam o mesmo aglomerado. Segundo Cauvin e Martin [26] a evolução do aglomerado de "soluto-defeito" pode ser visualizado por trajetórias planares entre defeitos e solutos mostrados na figura 2.

A evolução da solução sólida é obtida por meio dos cálculos numéricos das distribuições de aglomerados de pequeno tamanho. Essa computação requer modelos para a taxa de encontros e emissões de soluto e defeito de um aglomerado em função do tamanho do aglomerado.

No modelo de Maydet e Russel [77] as vacâncias e os intersticiais atingem o aglomerado através de difusão ao acaso e que o soluto se difunde para o aglomerado somente por meio do mecanismo de difusão vacancial; a emissão de vacância e soluto não está correlacionada e é simplesmente obtida pelo balanço de talhado quando não se tem excesso de intersticiais. As vacâncias contribuem para estabilização do núcleo quando concentrações adequadas das mesmas se aniquilam na interface do precipitado incoerente, diminuindo a energia de distorção desenvolvida pelo crescimento do precipitado contendo átomos maiores que os da re

de.

O modelo de Abromeit [1] consiste em combinar dissolução à precipitação induzida por radiação de partículas energéticas pesadas, como foi discutido acima, ao modelo de Russel resultando em um tamanho estável para os precipitados, partindo de um valor definido no modelo de Nelson e colaboradores [80,82]; Efeitos de energia de superfície dos precipitados são também discutidos.

Os dois modelos acima falham na explicação da precipitação induzida por radiação de fases coerentes. Cauvin e Martin [6,26] propuseram que o núcleo fosse visualizado como um aglomerado de soluto circundado por defeitos armadilhados. A população de aglomerados para um certo conteúdo de soluto divide-se em três classes: aglomerados do tipo vacancial (vacâncias armadilhadas), aglomerados do tipo intersticial e aglomerados neutros (que não apresentam defeitos armadilhados em sua periferia). O soluto chega até o aglomerado por mecanismo de difusão vacancial ou intersticial, isto é, com uma vacância ou com um átomo intersticial, respectivamente, dependente do tipo de aglomerado. A recombinação imediata entre vacância e intersticial ocorre junto a aglomerados tal que a reemissão do soluto só pode ocorrer por mecanismo de difusão intersticial (respectivamente vacancial) em um aglomerado do tipo intersticial (respectivamente vacancial). Como consequência é favorecida, a deposição no aglomerado pela reação de recombinação vacância-intersticial às custas da emissão do soluto. Isso aparece claramente na figura 3, onde as flechas de sentido único descrevem as reações de recombinações irreversíveis $v-i$, enquanto as flechas de sentido duplo representam reações reversíveis de "aprisionamento e soltura" junto ao aglomerado. A irreversibilidade da reação de recombinação $v-i$ levam maiores conteúdos de soluto aos aglomere

rados. Hipóteses simplificadoras são introduzidas para o equilíbrio de aglomerados de soluto com os defeitos livres na matriz. Com o modelo desenvolvido por Mansur [69], sobre o efeitos dos centros de armadilhamento em supersaturação de defeitos sob irradiação juntamente com o modelo que eles desenvolveram, Cauvin e Martin puderam estimar a densidade de armadilhas na periferia dos precipitados e mostraram que aumentando a quantidade de precipitação aumenta a solubilidade do soluto na matriz ao redor dos precipitados. O mecanismo proposto funciona em um regime de irradiação onde a recombinação de par de Frenkel é o processo de eliminação dominante de defeitos puntiformes. Quando é dominante a eliminação em sorvedouros obtém-se precipitação homogênea induzida por radiação, além disso é possível que a PIR inicie em um processo heterogêneo, digamos em um anel de discordância e que o crescimento do precipitado prossiga por meio do mecanismo homogêneo já descrito, especialmente se o anel de discordância migrar.

Estes são os modelos utilizados até agora. As observações experimentais em ligas binárias são consistentes com as predições dos modelos teóricos correntes, isto é, modelos que unem a segregação induzida por radiação ao par "soluto-defeito" e/ou as diferenças nas taxas de difusão dos componentes de liga via mecanismo vacancial e via mecanismo intersticial. Entretanto, o conhecimento limitado os complexos soluto-defeito (energias de migração e mecanismos de migração dos complexos soluto-defeito) bem como a falta de informação sobre as constantes de difusão dos elementos de liga via mecanismo intersticial dificultam predições quantitativas do comportamento de segregação das ligas reais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

As ligas utilizadas em nossas experiências foram preparadas no próprio laboratório ("Max-Planck-Institut de Stuttgart - RFA") com os metais mais puros disponíveis (99,999% de pureza): $\text{Cu-n}\% \text{atMe}$, onde $n = 1,8$ e $\text{Me} = \text{Be}, \text{Pt}, \text{Sn}$. As ligas foram homogeneizadas em tubos de quartzo em atmosfera de Argônio de alta pureza. As temperaturas de homogeneização foram as seguintes: $T_{\text{H}}^{\text{CuSn}} = (910 \pm 5) \text{ K}/1600 \text{ h}$; $T_{\text{H}}^{\text{CuBe}} = (1150 \pm 5) \text{ K}/1600 \text{ h}$; $T_{\text{H}}^{\text{CuPt}} = (1270 \pm 15) \text{ K}/1600 \text{ h}$. As temperaturas foram escolhidas de acordo com os respectivos diagramas de fase (figura 4), utilizando-se um tempo adequadamente longo para uma homogeneização perfeita [18,22,27,47,90]. Ao final do tratamento térmico as amostras sofreram têmpera em água à temperatura ambiente; em seguida, as barras cilíndricas produzidas sofreram conformação mecânica, feita em sucessivos passos, sendo que entre eles fazia-se a limpeza superficial das barras, até se atingir a espessura final adequada, resultando uma chapa com redução próxima a 96%, para todas as barras cilíndricas. A espessura final do material atingiu 200 μm . As amostras sofreram um tratamento térmico posterior, em cápsulas de quartzo com atmosferas de Argônio previamente evacuadas, para alívio de tensões introduzidas pela deformação mecânica citada. As temperaturas utilizadas para o alívio de tensões, foram: $T_{\text{at}}^{\text{CuBe}} = (1070 \pm 10) \text{ K}/5 \text{ h}$; $T_{\text{at}}^{\text{CuPt}} = (1070 \pm 10) \text{ K}/5 \text{ h}$; $T_{\text{at}}^{\text{CuSn}} = (850 \pm 7) \text{ K}/5 \text{ h}$.

O eletrólito de preparação das "folhas finas", para observação microestrutural ao MET, é uma solução de metanol e

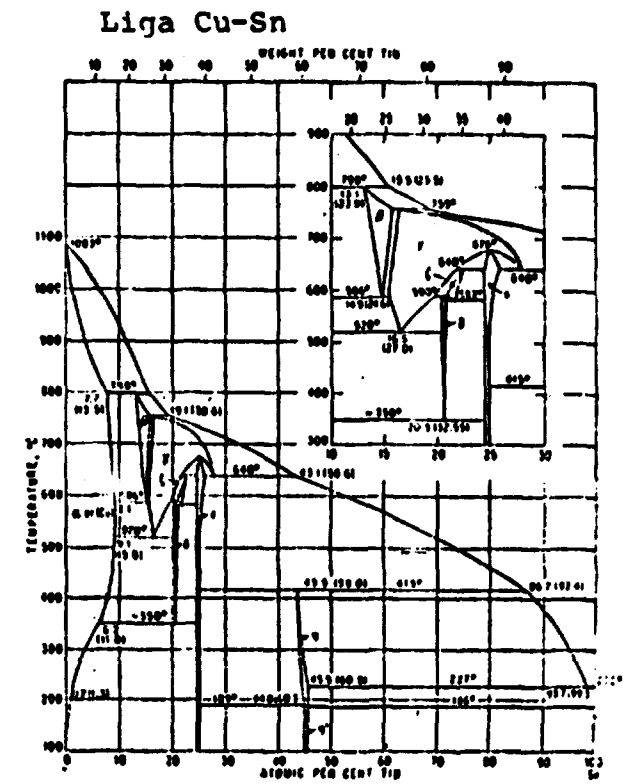
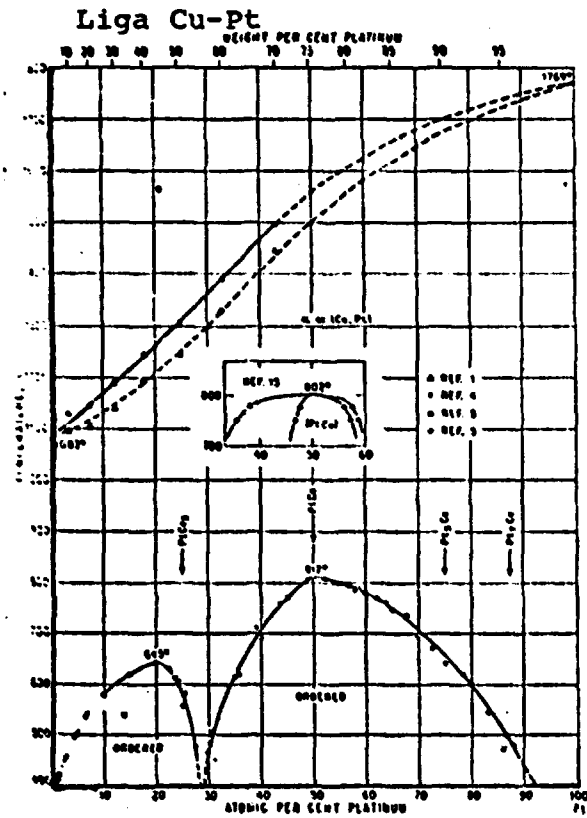
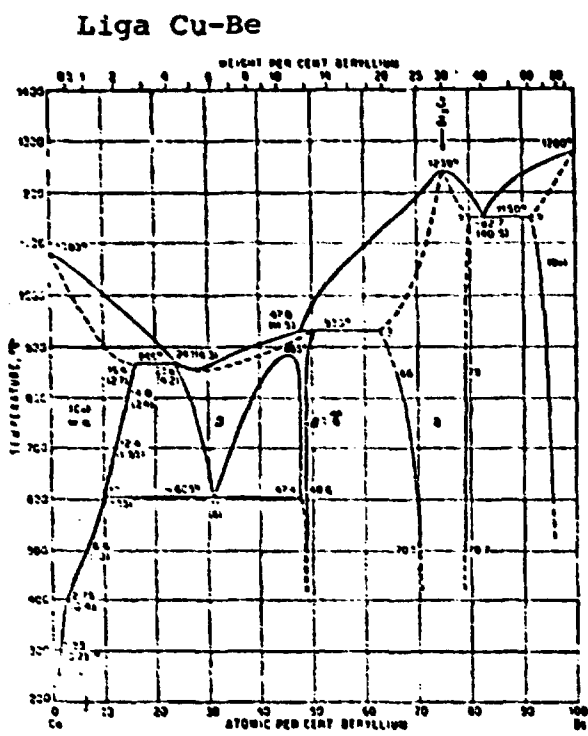


Fig. 4 - Diagramas de fase das ligas binárias utilizadas

ácido nítrico à temperatura de -40°C (polimento eletrolítico). Em uma das ligas, Cu-8%Pt, foi impossível encontrar um eletrólito que produzisse "folhas finas" (lâminas finas) convenientes, devido à formação quase que instantânea de uma camada escura de óxido sobre a superfície da amostra impedindo o prosseguimento do polimento, fato já constatado por diversos autores [5, 52, 53, 79, 88, 110, 111, 112].

A análise química das ligas, após tratamento térmico, conformação mecânica e recozimentos mostrou presença das seguintes impurezas: Al, Ag, Pb, Fe, Ni, Sb, S, todas com menos de 3 ppm.

As ligas foram escolhidas para que tivéssemos formação de uma solução sólida subsaturada no caso das ligas Cu-1%Sn, Cu-1%Be, Cu-1%Pt e solução sólida supersaturada no caso das ligas Cu-7%Be e Cu-8%Sn (estes valores de porcentual atômico foram constatados por meio da análise química).

Observações microestruturais das amostras, evidenciaram a manutenção da solução sólida, em todas as ligas utilizadas, após a têmpera final, isto é, não se observou nenhum precipitado presente em qualquer das amostras analisadas, antes das irradiações feitas com elétrons de 1000 keV de energia. Além disso, as ligas apresentaram tamanho de grão suficientemente grande (5 a 10 μm) para os posteriores estudos de irradiação eletrônica, além da baixa densidade de discordâncias presentes.

Nosso esquema experimental foi:

Cu-n%Me $\xrightarrow[\text{irradiação eletrônica}]{\text{tratamento térmico e}}$ precipitados + discordâncias + anéis de discordâncias + vazios, onde $n = 1; 8$ e Me = Be; Pt; Sn.

Todas as irradiações foram feitas no microscópio eletrônico de transmissão de alta voltagem AEI-KRATOS, pertencente ao Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart - Repúbli

ca Federal da Alemanha, utilizando-se elétrons de 1 MeV de energia. As análises microestruturais foram feitas no mesmo equipamento com elétrons de 300 - 400 keV de energia, isto é, utilizando-se voltagens de 300 - 400 kV. O fluxo eletrônico utilizado situou-se entre $3,7 \cdot 10^{18}$ e/cm².s e $2,8 \cdot 10^{19}$ e/cm².s, procurando-se manter o mesmo fluxo eletrônico incidente para se poder comparar os resultados obtidos. Escolheu-se dois fluxos, $\phi_1 = 6,96 \cdot 10^{18}$ e/cm².s e $\phi_2 = 2,16 \cdot 10^{19}$ e/cm².s, para que pudessemos estudar também a influência do fluxo eletrônico incidente nas amostras e que não houvesse mascaramento excessivo das regiões da amostra em estudo. A intenção é utilizar-se uma taxa de produção de defeitos adequada para observação dos danos produzidos com um mínimo de aquecimento local devido ao feixe eletrônico. O METAV possui um porta amostra de estágio quente com excelente contacto térmico com a amostra, estimando-se uma variação térmica, na amostra, de 5 K a 10 K. Quanto ao tempo de irradiação empregado, ficou dependente da liga de cobre que estava sendo estudada, mas de uma forma geral observou-se que ocorria estabilização da microestrutura irradiada em questão de poucos minutos. Procuramos sempre colocar o plano de orientação do grão da amostra que estava sendo analisada perpendicular a direção $\langle 011 \rangle$, já que próximo a esta direção temos um máximo de produção de defeitos para metais de estrutura cristalina fcc [18].

Foram selecionadas "lâminas finas" para MET que apresentassem:

- a) áreas da lâmina com espessura de ≈ 350 nm, utilizando-se o método da "franjas" [48] e confirmadas posteriormente por microscopia ótica-estereoscópica [78, 109, 116];
- b) semelhante "spot size" do feixe eletrônico;
- c) mesma densidade de corrente do feixe eletrônico (mesmo fluxo

eletrônico);

d) mesmo potencial de aceleração.

O objetivo destas condições é ter sempre as mesmas especificações de irradiação. Espessuras compreendidas entre 300 a 450 nm evitam dificuldades encontradas na identificação de pequenos defeitos estruturais em "folhas" muito finas bem como formação de vazios em "folhas" muito espessas.

Utilizou-se a taxa de produção de defeitos $K = \sigma\phi$, onde σ é a seção de choque e ϕ o fluxo eletrônico incidente, para a dose de irradiação. Para um limiar de energia $T_D = 19$ eV, para as ligas de cobre, chegamos ao valor $\sigma_D = 66,7$ barn, para a seção de choque de deslocamento e assim sendo $K_1 = 4,7 \cdot 10^{-4}$ dpa/s e $K_2 = 14,2 \cdot 10^{-4}$ dpa/s são os dois valores utilizados em nossas experiências.

A seqüência experimental completa para a irradiação eletrônica no microscópio eletrônico de transmissão de alta voltagem é a seguinte:

- a) Escolha de um grão na amostra em observação que apresente um diâmetro de alguns micrometros, cuja superfície seja plana e, relativo ao estágio goniométrico, que se possa "varrer" toda a figura de Kikuchi para os metais cfc (figura 5). Como as observações prévias são feitas a 300 kV, em baixo aumento, escolhe-se de preferência planos de observação do tipo {011}.
- b) Tratamento prévio da amostra, recozendo-se a lâmina 100 K acima da temperatura escolhida, durante 15 minutos aproximadamente.
- c) Irradiação propriamente dita (1000 keV), na temperatura escolhida (em geral 10 minutos após a escolha da temperatura, em razão do equilíbrio térmico da lâmina fina), sempre realizada com aumentos de 40000 vezes, em regiões equidistantes

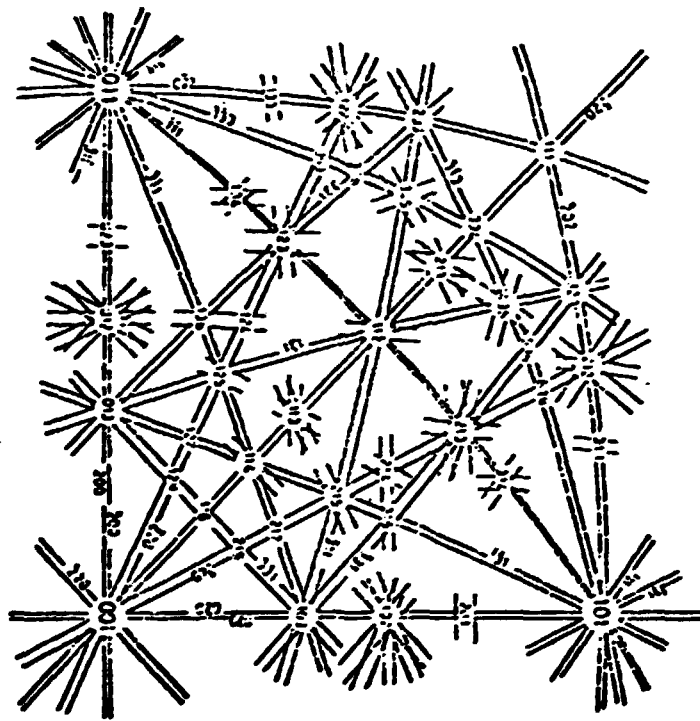


Fig. 5: Mapa esquemático das linhas de Kikuchi para um cristal cfc estendendo-se sobre dois "triângulos" dos padrões de difração eletrônica.

do contorno de grão.

d) Após o término da irradiação, retorno a 300 kV, e análise microestrutural propriamente dita.

A figura 6 apresenta um resumo de todas as irradiações feitas, com o respectivo intervalo de temperatura empregado. Cada ponto da tabela corresponde a um estudo completo relativo a identificação dos aglomerados de defeitos ou precipitados formados, densidade de anéis de discordâncias, plano de hábito dos anéis de discordâncias, etc.

LIGAS BINÁRIAS DE COBRE (at%)	TEMPERATURA DE IRRADIAÇÃO					
	300K	400K	500K	600K	700K	800K
Cu-1% Be	•	•	•	•	•	•
Cu-1% Pt	•	•	•	•	•	•
Cu-1% Sn	•	•	•	•	•	•
Cu-7% Be	•	•	•	•	•	•
Cu-8% Sn	•	•	•	•	•	•

Fig. 6: Resumo das irradiações eletrônicas feitas nas diversas ligas de cobre, com o respectivo intervalo de temperatura empregado.

4. MORFOLOGIA ESTRUTURAL DOS DEFEITOS INTRODUZIDOS PELA IRRADIAÇÃO ELETRÔNICA NAS LIGAS DE COBRE

4.1. Introdução

A irradiação eletrônica (1 MeV da energia) das ligas de Cobre (Cu-Sn, Cu-Be, Cu-Pt) produziu distintos aspectos microestruturais em função da temperatura de irradiação, do fluxo de irradiação e da dose de irradiação empregados.

Nas ligas Cu-Be constatou-se precipitação originada pela irradiação eletrônica em quase todo o intervalo de temperatura estudado, isto é, para a liga Cu-1%atBe, desde a temperatura ambiente até 673 K e para a liga Cu-7%atBe, desde a temperatura ambiente até 788 K. Iniciando-se como zonas de Guinier-Preston, prosseguiu até a formação de fases metaestáveis (γ'' , γ') e finalmente a fase estável denominada γ (vide figura 4).

Nas ligas Cu-Sn e Cu-Pt notou-se a presença de aglomerados de defeitos puntiformes, isto é, formação de discordâncias e de anéis de discordâncias. Com relação aos aglomerados de defeitos puntiformes, a densidade aparente depende da densidade de corrente eletrônica empregada (fluxo de elétrons) e também da espessura da amostra. De uma forma geral, a densidade dos anéis de discordâncias aumenta rapidamente até atingir um determinado valor, isto é, com o passar do tempo observam-se mais e mais anéis que antes estavam com tamanho subcrítico (não visível), atingindo a densidade de anéis de discordâncias um va

lor de saturação enquanto que simultaneamente cresce o tamanho de cada anel de discordância.

A influência da temperatura de irradiação é sensível, podendo-se destacar três intervalos distintos. No primeiro intervalo, predominam os pequenos aglomerados de defeitos, em grande parte analisáveis, cujo diâmetro situa-se entre 4 e 15 nm. No segundo intervalo, observam-se os aglomerados de defeitos na forma de anel de discordância que geralmente cresce em tamanho, a medida que se utilizam temperaturas crescentes. Estes anéis de discordância, de caráter intersticial, apresentam-se ou como anéis do tipo "Frank sessil" (vetor de Burgers $|\vec{b}| = \frac{a}{3} \langle 111 \rangle$) ou como anéis do tipo "glissil" (vetor de Burgers $|\vec{b}| = \frac{a}{3} \langle 110 \rangle$). No terceiro intervalo, temperaturas mais altas, prevalece a presença de discordâncias isoladas.

As tabelas 2, 3 e 4 nos mostram o resumo dos dados obtidos para os anéis de discordâncias, relativo aos aspectos qualitativos destes defeitos.

4.2. Morfologia micro-estrutural das ligas de Cu-Be irradiadas com elétrons de 1 MeV de energia.

No estágio inicial estudado, $300 \text{ K} < T < 373 \text{ K}$, houve formação da chamada textura "TWEED", indicando a presença de zonas de Guinier-Preston, devido a camadas de átomos de Be colocadas intersticialmente à rede cristalina (figura 7). A evidência da decomposição da solução sólida, subsaturada na liga Cu-13atBe e supersaturada na liga Cu-7atBe, pode ser confirmada pelos padrões de difração que apresentam "relrods" nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ e pelas linhas paralelas aos traços dos planos $\{110\}$ na

TEMPERATURA	TAXA DE PRODUÇÃO DE DEFEITOS	DOSE DE IRRADIAÇÃO RECEBIDA	VECTOR DE BURGERS	PLANO DE HABITO	ANEL DE DISCORDÂNCIA
275 K (102°C)	14,5 x 10 ⁻⁴ dpa/s ($\phi = 2,2 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s}$)	10,4 x 10 ⁻¹ dpa	$\frac{a}{3}$ [1 $\bar{1}\bar{1}$]	(1 $\bar{1}\bar{1}$)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{3}$ [$\bar{1}\bar{1}1$]	($\bar{1}\bar{1}1$)	INTERSTICIAL
493 K (220°C)	4,7 x 10 ⁻⁴ dpa/s ($\phi = 7,3 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s}$)	12,0 x 10 ⁻² dpa	$\frac{a}{3}$ [$\bar{1}1\bar{1}$]	($\bar{1}1\bar{1}$)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{3}$ [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{2}$ [1 $\bar{1}0$]	(1 $\bar{1}0$)	INTERSTICIAL
563 K (290°C)	4,7 x 10 ⁻⁴ dpa/s ($\phi = 7,3 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s}$)	21,0 x 10 ⁻² dpa	$\frac{a}{3}$ [1 $\bar{1}\bar{1}$]	(1 $\bar{1}\bar{1}$)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{3}$ [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{3}$ [11 $\bar{1}$]	(11 $\bar{1}$)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{3}$ [$\bar{1}1\bar{1}$]	($\bar{1}1\bar{1}$)	INTERSTICIAL
593 K (320°C)	15,7 x 10 ⁻⁴ dpa/s ($\phi = 2,4 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s}$)	19,0 x 10 ⁻² dpa	$\frac{a}{2}$ [01 $\bar{1}$]	(01 $\bar{1}$)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{2}$ [$\bar{1}0\bar{1}$]	($\bar{1}0\bar{1}$)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{3}$ [1 $\bar{1}\bar{1}$]	(1 $\bar{1}\bar{1}$)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{3}$ [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	INTERSTICIAL

Tabela 2. Identificação de defeitos na liga Cu-1% at Pt

TEMPERATURA	TAXA DE PRODUÇÃO DE DEFEITOS	DOSE DE IRRADIAÇÃO RECEBIDA	VETOR DE BURGERS	PLANO DE HÁBITO	ANEL DE DISCORDÂNCIA
413 K (140°C)	$4,9 \times 10^{-4}$ dpa/s ($\phi = 7 \times 10^{18}$ e/cm ² .s)	$8,3 \times 10^{-2}$ dpa	$\frac{a}{2}[01\bar{1}]$	(11 $\bar{1}$)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{2}[\bar{1}10]$	($\bar{1}11$)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{2}[101]$	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	INTERSTICIAL
503 K (230°C)	$16,6 \times 10^{-4}$ dpa/s ($\phi = 2,5 \times 10^{19}$ e/cm ² .s)	$19,7 \times 10^{-2}$ dpa	$\frac{a}{2}[1\bar{1}0]$	($\bar{1}10$)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{2}[101]$	(1 $\bar{1}1$)	VACANCIAL
			$\frac{a}{2}[10\bar{1}]$	(11 $\bar{1}$)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{3}[1\bar{1}\bar{1}]$	(1 $\bar{1}\bar{1}$)	INTERSTICIAL
628 K (355°C)	$14,2 \times 10^{-4}$ dpa/s ($\phi = 2,2 \times 10^{19}$ e/cm ² .s)	$25,5 \times 10^{-2}$ dpa	$\frac{a}{2}[\bar{1}10]$	(1 $\bar{1}0$)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{2}[110]$	(110)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{2}[01\bar{1}]$	-(013)	VACANCIAL
			$\frac{a}{2}[0\bar{1}1]$	-(013)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{2}[\bar{1}01]$	-(013)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{2}[101]$	-(013)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{2}[\bar{1}0\bar{1}]$	-(013)	VACANCIAL

Tabela 3. Identificação de defeitos na liga Cu-1% at Sn.

TEMPERATURA	TAXA DE PRODUÇÃO DE DEFEITOS	DOSE DE IRRADIAÇÃO RECEBIDA	VECTOR DE BURGERS	PLANO DE HÁBITO	ANEL DE DISCORDÂNCIA
373 K (100°C)	$5,7 \times 10^{-4}$ dpa/s ($\Phi = 8 \times 10^{18}$ e/cm ² .s)	$50,0 \times 10^{-2}$ dpa	$\frac{a}{2}[01\bar{1}]$	(11 $\bar{1}$)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{3}[111]$	(111)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{3}[\bar{1}11]$	($\bar{1}11$)	INTERSTICIAL
533 K (260°C)	$5,7 \times 10^{-4}$ dpa/s ($\Phi = 8 \times 10^{18}$ e/cm ² .s)	$10,0 \times 10^{-2}$ dpa	$\frac{a}{3}[1\bar{1}1]$	(1 $\bar{1}1$)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{3}[\bar{1}11]$	($\bar{1}11$)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}0]$	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{2}[\bar{1}01]$	(10 $\bar{1}$)	VACANCIAL
643 K (370°C)	$14,2 \times 10^{-4}$ dpa/s ($\Phi = 2,2 \times 10^{19}$ e/cm ² .s)	$26,0 \times 10^{-2}$ dpa	$\frac{a}{2}[110]$	($\bar{1}\bar{1}0$)	VACANCIAL
			$\frac{a}{3}[1\bar{1}1]$	(1 $\bar{1}1$)	VACANCIAL
			$\frac{a}{3}[1\bar{1}\bar{1}]$	(1 $\bar{1}\bar{1}$)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{3}[11\bar{1}]$	(11 $\bar{1}$)	INTERSTICIAL
			$\frac{a}{2}[1\bar{1}0]$	($\bar{1}10$)	INTERSTICIAL

Tabela 4. Identificação de defeitos na liga Cu-8% at Sn.

microestrutura observada (figuras 8 a 10). As zonas de Guinier-preston são coerentes com os planos $\{100\}$ da matriz e nucleadas em alta densidade. Os campos de tensões coerentes dessas zonas resultam em uma deformação na matriz ao longo de $\{110\}$ $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. O arranjo não ao acaso das zonas de GP produz então a chamada textura "TWEED" em direções $\langle 110 \rangle$. As tensões presentes, produzidas durante a irradiação, são realmente consideráveis, dificultando inclusive a focalização da imagem (perda de contraste da imagem) obtida durante as observações microestruturais da lâmina fina ao microscópio. A figura 8.b mostra esta diferença acima citada, isto é, pode-se observar a área onde não incidiu irradiação eletrônica (1 MeV), região A, e não houve perda do contraste enquanto que na região irradiada, região B, nota-se claramente esta perda parcial de contraste da imagem. No estágio seguinte, $373K \leq T \leq 473K$, observam-se grande quantidade de "pontos pretos", estáveis em determinada dimensão (5nm) e à medida que aumenta a dose de irradiação eletrônica recebida pela amostra, aumenta a densidade desses aglomerados que ocupam todo o volume da lâmina fina exposta a irradiação (figuras 11 e 12). Estes pontos pretos são originados da dissolução das zonas de GP e conseqüentemente da formação dos precipitados. No padrão de difração eletrônica temos formação de pontos extras localizados em $\langle 001 \rangle_{\alpha}$ além de espalhamento difuso em $\langle 110 \rangle$ (figuras 13a e 13b).

O estágio seguinte, $473K \leq T \leq 573K$, destaca-se pelo fato dos precipitados já apresentarem dimensões analisáveis, isto é, lobos preto-preto separados pela linha sem contraste, além das variações do contraste das imagens quando da mudança de sentido da reflexão empregada ($\pm g$) e o tamanho dos precipitados ficando constante. Devido à forma do campo de tensão dos precipitados pode-se constatar "invisibilidade" dos mesmos para

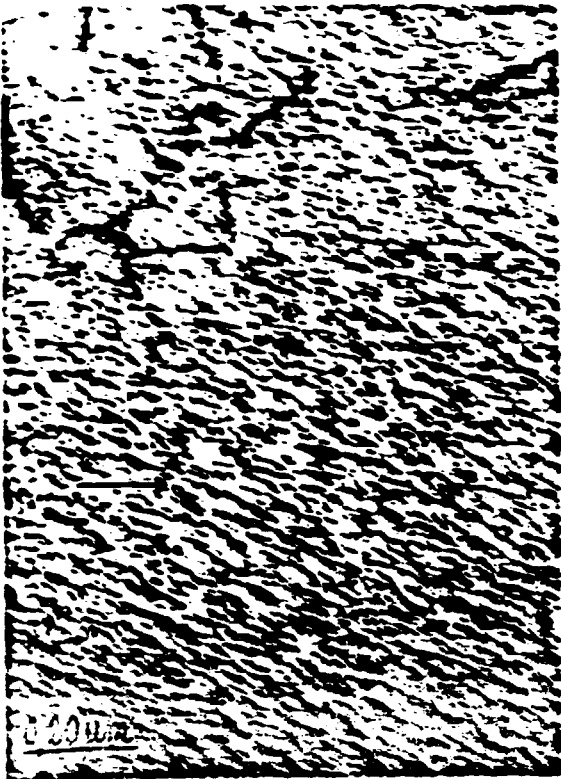


Fig. 8a: Microestrutura da liga Cu-1stBe irradiada; T = 300 K; K = $13,8 \times 10^{-4}$ dpa/s, dose = D = $9,9 \times 10^{-2}$ dpa ($\phi = 2,1 \times 10^{19}$ e/cm².s) Aumento = 93.000 vezes; campo claro; plano de observação = B = [001]; reflexão utilizada = ϵ_{200}

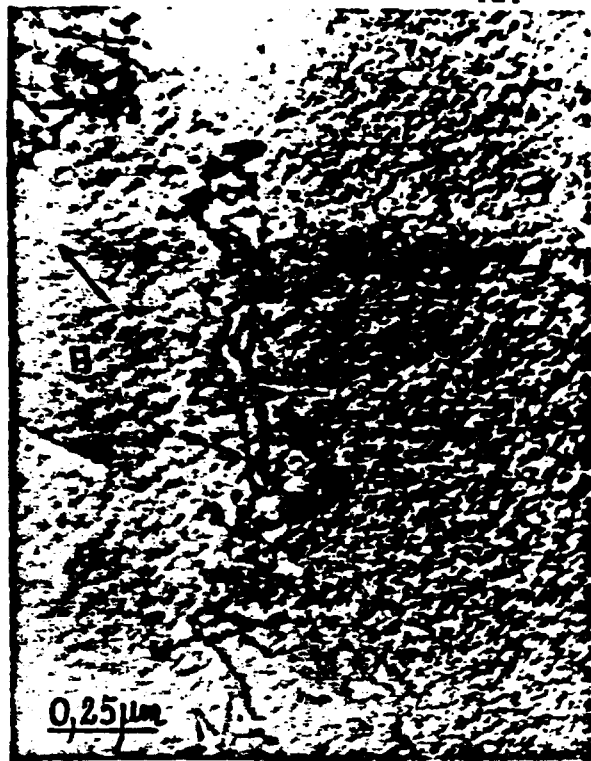


Fig. 8b: Microestrutura da liga Cu-1stBe irradiada; T = 360 K; K = $15,4 \times 10^{-4}$ dpa/s; D = 111×10^{-2} dpa ($\phi = 2,33 \times 10^{19}$ e/cm².s). Aumento = 60.000 vezes; campo claro; B = [011]; $\epsilon_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$



Fig. 9: Microestrutura da liga Cu-7atBe irradiada; T = 300 K; K = $5,5 \times 10^{-4}$ dpa/s, D = 9×10^{-2} dpa. ($\phi = 3,8 \times 10^{18}$ e/cm².s) Aumento = 60.000 vezes; campo claro; B = [011]; $\epsilon_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$

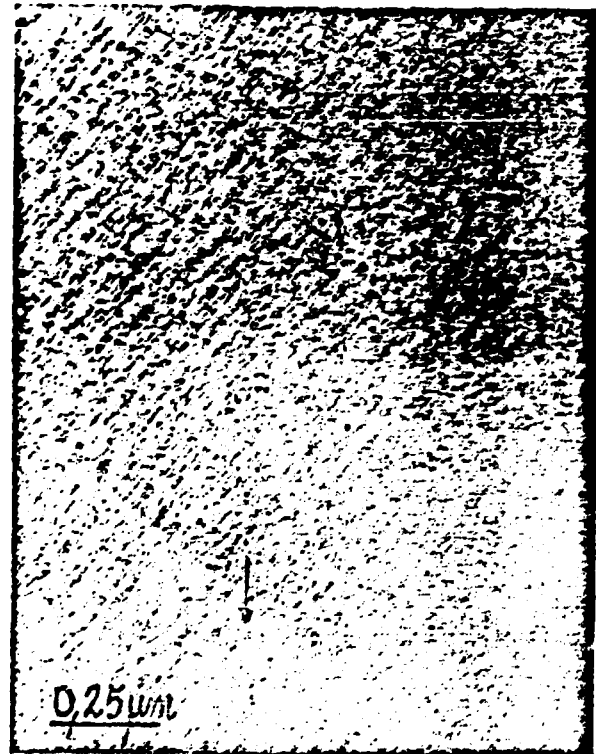


Fig. 10: Microestrutura da liga Cu-7atBe irradiada; T = 370 K; K = $14,0 \times 10^{-4}$ dpa/s; D = 50×10^{-2} dpa. ($\phi = 2,13 \times 10^{19}$ e/cm².s) Aumento = 60.000 vezes; campo claro, B = [125]; $\epsilon_{\bar{1}\bar{3}\bar{1}}$

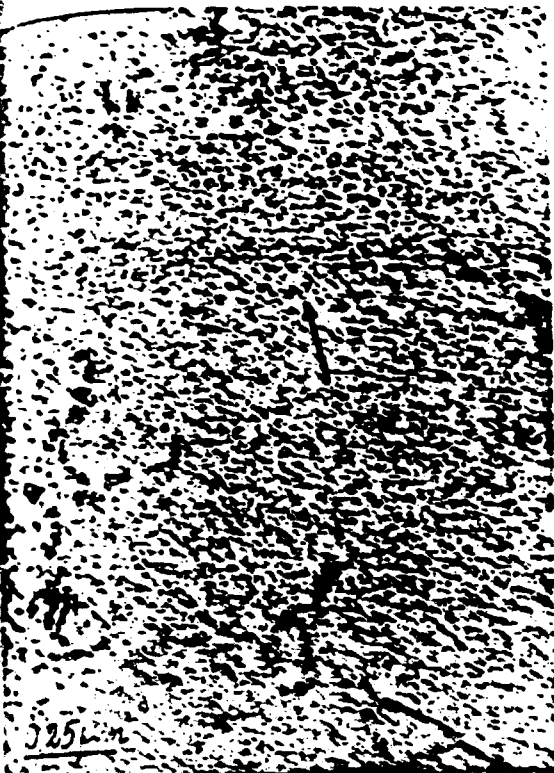


Fig. 11a. Microestrutura;
 aumento = 60.000 vezes; campo claro;
 orientação: [001]; ϵ_{220}

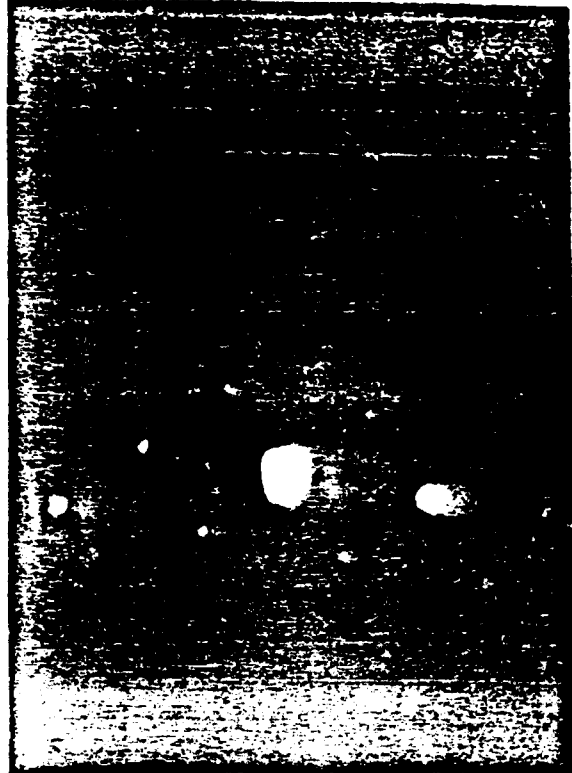


Fig. 11b: Padrão de Difração cor-
 respondente a Fig. 11a.

Fig. 11: Liga Cu-13atBe irradiada; $T = 453 \text{ K}$; $K = 4,5 \times 10^{-4} \text{ dpa/s}$,
 $D = 3,4 \times 10^{-2} \text{ dpa}$. ($\Phi = 6,8 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s}$)

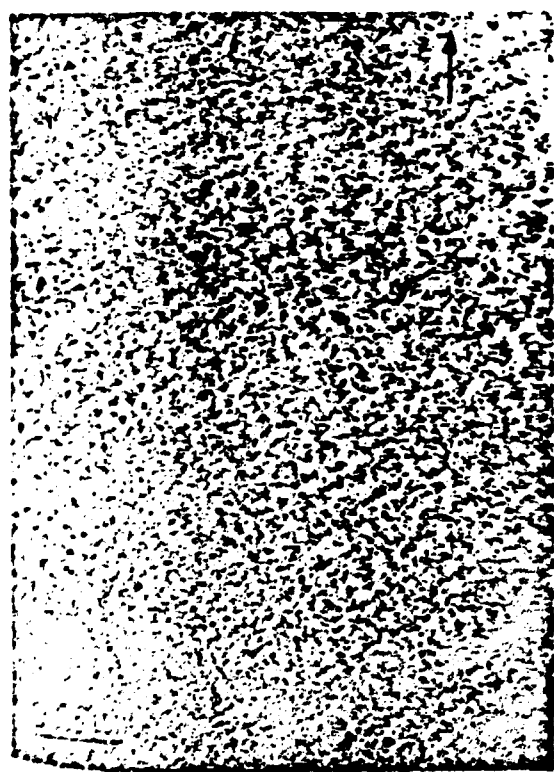


Fig. 12a. Microestrutura;
 aumento = 60.000 vezes; campo claro;
 orientação: ϵ_{200}

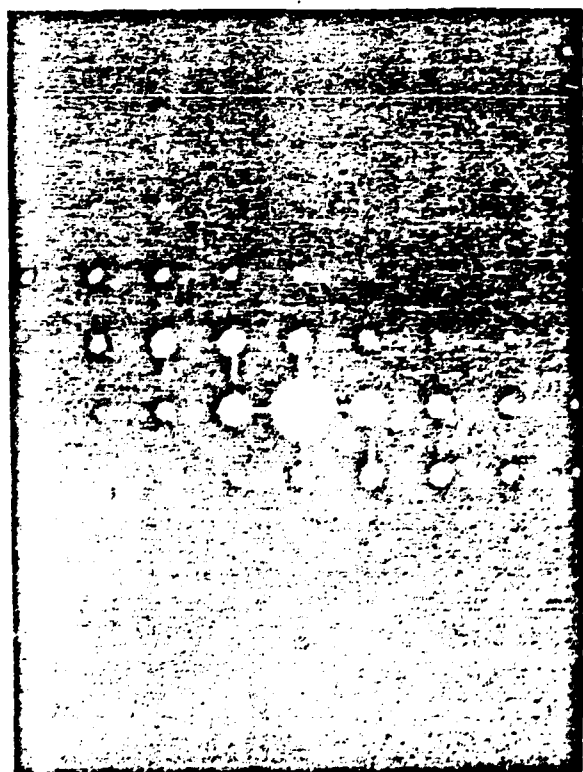


Fig. 12b: Padrão de Difração
 correspondente a Fig. 12a.

Fig. 12: Liga Cu-20atBe irradiada; $T = 463 \text{ K}$; $T = 463 \text{ K}$; $K = 5,2 \times 10^{-4} \text{ dpa/s}$,
 $D = 3,4 \times 10^{-2} \text{ dpa}$. ($\Phi = 7,9 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s}$)

algumas reflexões empregadas (g). Tanner [107] mostrou que a invisibilidade pode ser entendida em termos do critério de invisibilidade $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$, em razão dos precipitados que ocupam planos $\{100\}$ da matriz. O aumento da densidade desses precipitados e a perda parcial de sua coerência introduzem sérios problemas de contraste que dificultam a interpretação das imagens obtidas (figuras 14, 15, 16).

Segundo Bonfield [14], sendo o cobre anisotrópico, tem baixa resistência ao cisalhamento ao longo dos planos $\{110\}$ em $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Propõe-se então que, em adição ao efeito da anisotropia, a maior contribuição na produção das estrias seja a "tensão de coerência" produzida entre as células unitárias das zonas de Guinier-Preston e aquelas da rede do cobre. Então podemos dizer que um precipitado intermediário γ' semi-coerente é nucleado através das zonas de GP, a transformação caracteriza-se pelas mudanças observadas nos padrões de difração com a formação "acicular" nos pontos do padrão de difração. Esta formação difusa é produzida pela mudança do plano de hábito dos precipitados de $\{100\}_\alpha$ das zonas GP para $\{113\}_\alpha$ dos precipitados com fase γ' . Este precipitado semi-coerente com fase γ' tem estrutura ordenada B2 cuja relação de orientação é $(130)_\gamma \parallel (113)_\alpha$; $[001]_\gamma \parallel [110]_\alpha$ (ver figura 17). As observações realizadas em diferentes planos e diferentes reflexões (vetor \vec{g}), tanto em campo claro como em campo escuro, nos levam a afirmar que os precipitados crescem em planos $\{113\}$ e $\{001\}$.

No estágio $573K < T < 673K$, as precipitações ocorrem junto às discordâncias presentes ou próximo às superfícies, o que corrobora as teorias existentes, quanto à formação de defeitos puntiformes provenientes de irradiação, já discutidas no capítulo anterior [63,66,70,75,86,87,89,96,97,121]. Na liga Cu-7%atBe observou-se precipitação de forma intensa junto às

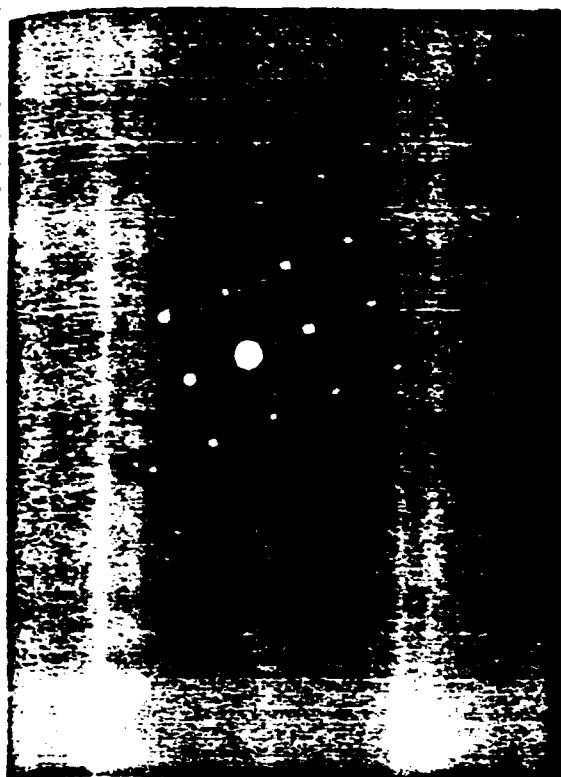


Fig. 13a: Padrão de difração da liga Cu-7%atBe irradiada; T = 300 K; K = $6,3 \times 10^{-4}$ dpa/s, D = $4,0 \times 10^{-2}$ dpa. ($\phi = 9,5 \times 10^{18}$ e/cm².s)

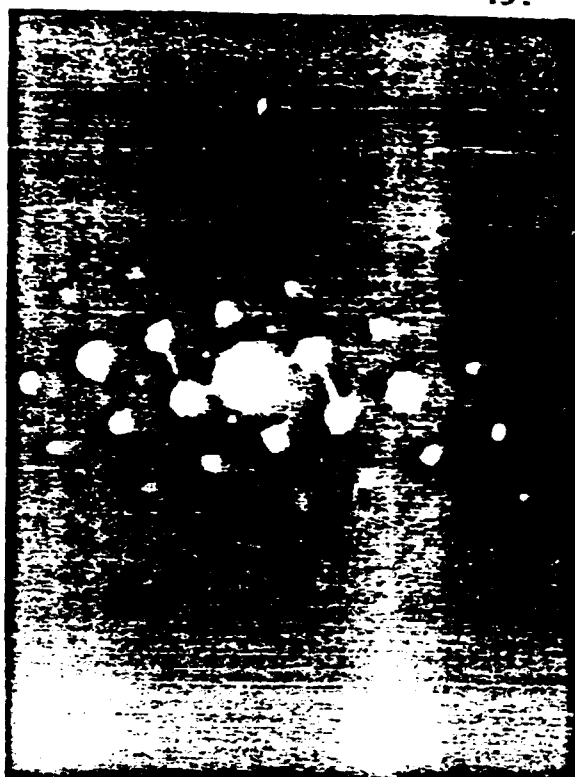


Fig. 13b: Padrão de difração da liga Cu-7%atBe irradiada; T = 450 K; K = $6,3 \times 10^{-4}$ dpa/s, D = $22,5 \times 10^{-2}$ dpa. ($\phi = 9,5 \times 10^{18}$ e/cm².s)

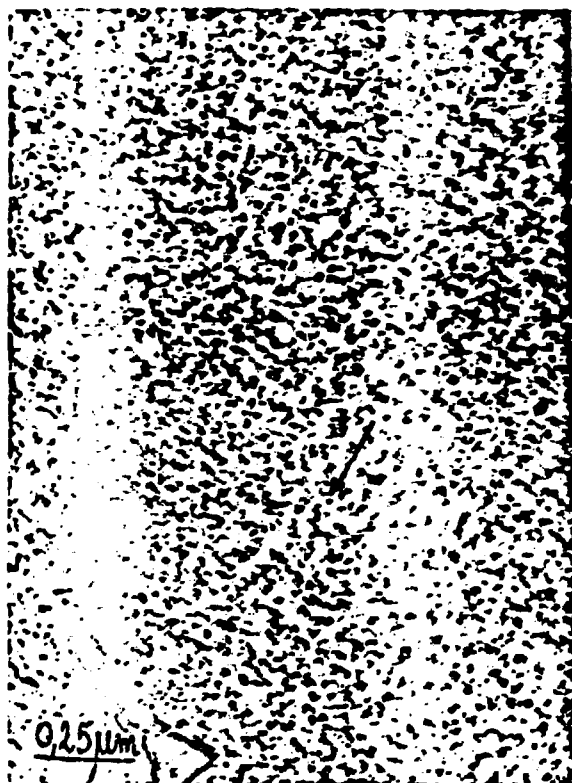


Fig. 14a: Microestrutura; aumento = 60.000 vezes; campo claro; B = [011]; Σ_{200} .

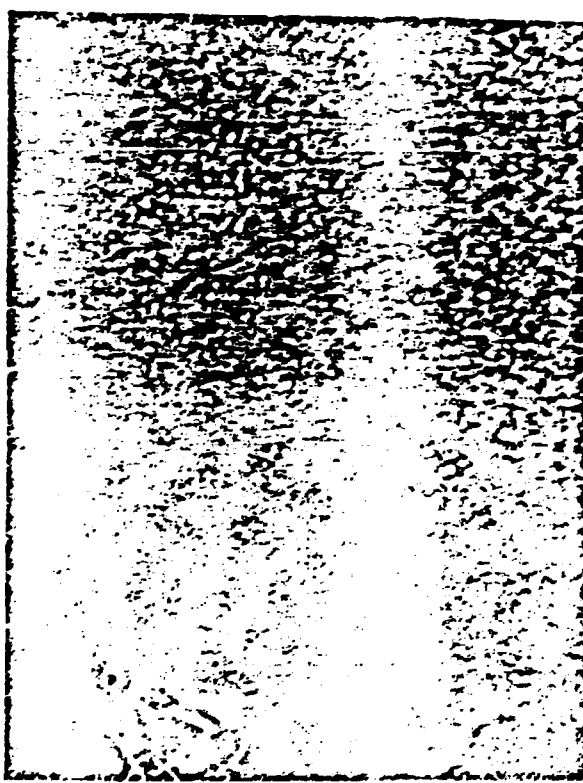


Fig. 14b: Microestrutura; aumento = 60.000 vezes; campo escuro; B = [011]; Σ_{200} ; CWB (400)

Fig. 14: Liga Cu-1%atBe irradiada; T = 508 K; K = $15,4 \times 10^{-4}$ dpa/s; D = $4,7 \times 10^{-2}$ dpa. ($\phi = 2,3 \times 10^{19}$ e/cm².s)

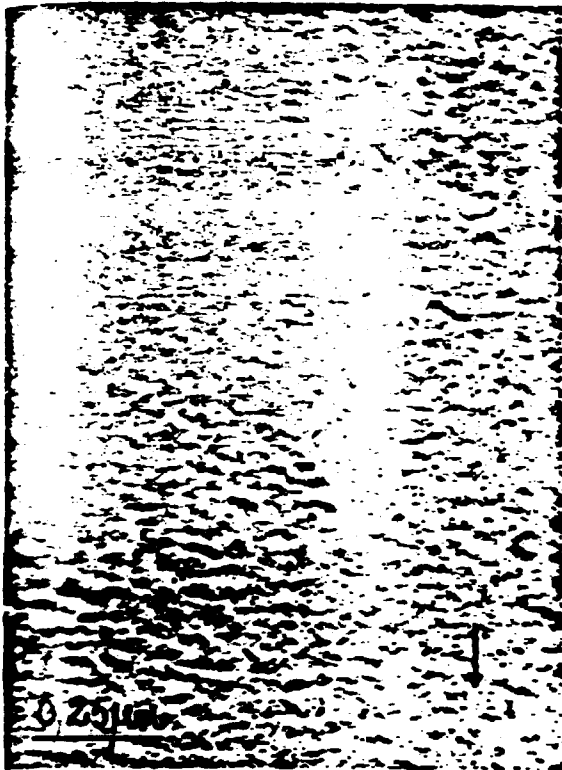


Fig. 15a: Microestrutura;
aumento = 74.000 vezes; campo claro;
 $\mathbf{B} = [001]$; \mathbf{g}_{200}

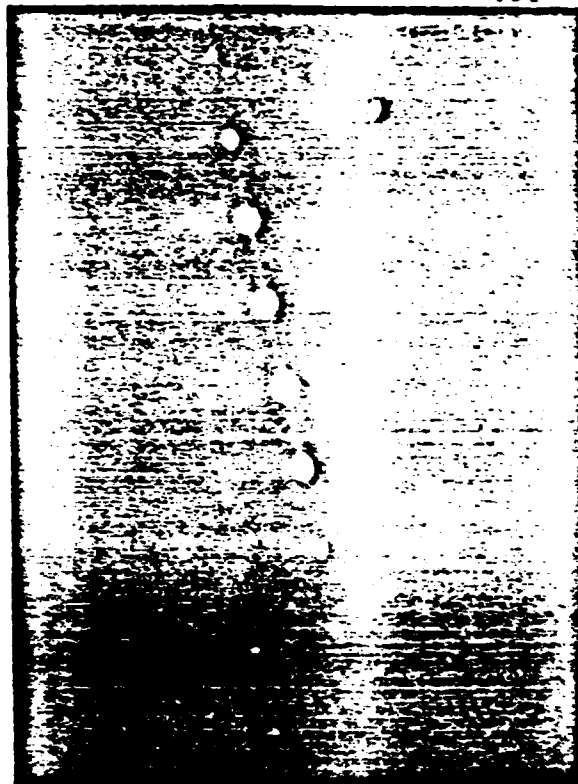


Fig. 15b: Padrão de Difração correspondente a Fig. 15a.

Fig. 15: Liga Cu-7%atBe irradiada; $T = 516$ K; $K = 9,7 \times 10^{-4}$ dpa/s;
 $D = 6,0 \times 10^{-2}$ dpa. ($\phi = 1,46 \times 10^{19}$ e/cm².s)



Fig. 16a: Microestrutura;
aumento = 60.000 vezes; campo claro;
 $\mathbf{B} = [103]$; \mathbf{g}_{020}

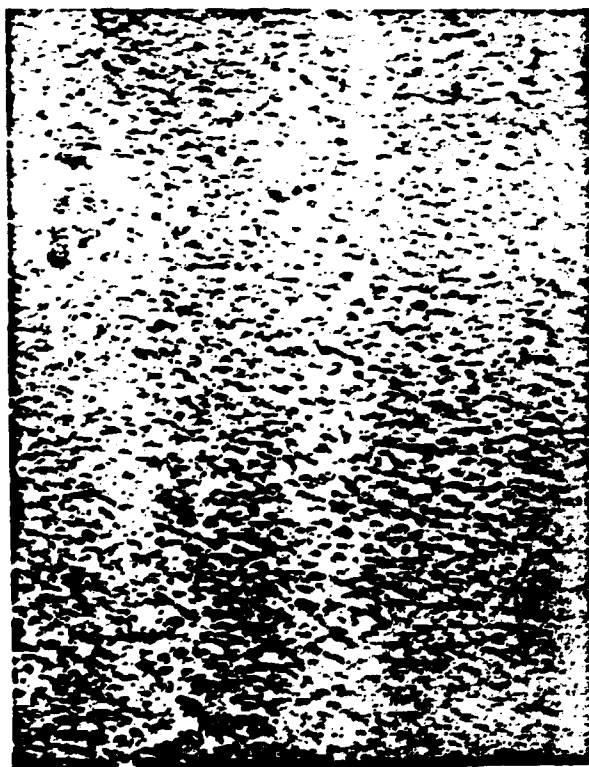


Fig. 16b: Microestrutura;
aumento = 60.000 vezes; campo escuro;
 $\mathbf{B} = [103]$; \mathbf{g}_{020} ; CWB (020).

Fig. 16: Liga Cu-1%atBe irradiada; $T = 573$ K; $K = 15,1 \times 10^{-4}$ dpa/s,
 $D = 22,6 \times 10^{-2}$ dpa. ($\phi = 2,25 \times 10^{19}$ e/cm².s)

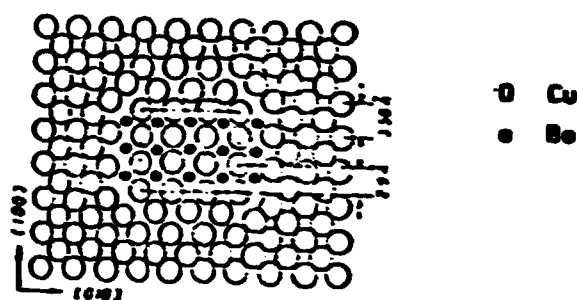


Fig. 7: Ilustração do modelo de uma "camada" de átomos de Be formada em planos $(001)_\alpha$. O plano de projeção é $(100)_\alpha$.

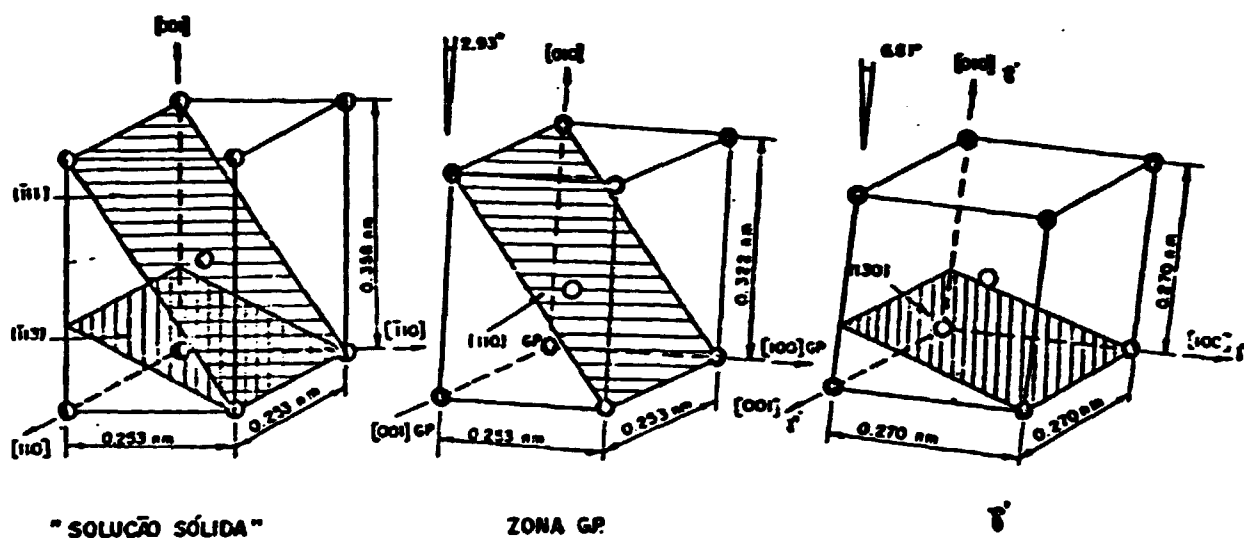


Fig. 17: Modelos das células unitárias para a solução sólida, zona G.P. e fase γ' da liga Cu-Be, respectivamente. O círculo preto indica átomo de cobre; o círculo branco, átomo de berílio; o semi-preenchido indica distribuição ao acaso (átomos de cobre ou de berílio).

discordâncias (centros de nucleação) já existentes, além de alguns precipitados isolados formados em regiões sem discordâncias. Em amostras (Cu-7at%Be) cujas áreas eram desprovidas de discordâncias, a irradiação deu origem a precipitados isolados que apresentaram direções de crescimento bem definidas (direção $\langle 110 \rangle$), estes precipitados aumentam rapidamente nestas citadas direções, o que é típico de precipitação homogênea (figura 18). Assim sendo, observam-se os dois tipos de precipitação, neste estágio, a homogênea e a heterogênea. As lâminas finas cujas áreas irradiadas já apresentavam discordâncias, sofrem transformação radical ao seu redor, favorecem a nucleação dos precipitados que crescem rapidamente (figuras 19 e 20). As observações em ligas Cu-11at%Be, neste intervalo de temperatura de irradiação, apresentaram praticamente os mesmos aspectos, embora a quantidade de defeitos formados fosse diminuindo com temperaturas crescentes (figuras 21, 22 e 23).

No derradeiro intervalo observado, $673K \leq T \leq 823K$, o comportamento em ambas as ligas é bem distinto. Na liga Cu-13at%Be observou-se apenas movimento das discordâncias presentes sem haver formação de precipitados (figuras 24 e 25). Já a liga Cu-7at%Be apresentou precipitados de formato lenticular cujo diâmetro maior atinge 100 nm e espessura de 10 nm. O plano de hábito destes precipitados é bem próximo a $\{113\}$ (figuras 26 e 27). Um exemplo da microestrutura é a figura 26, onde vemos precipitados que se situam nos diversos planos $\{113\}$ que estão identificados na micrografia por diferentes letras. Nota-se nesta micrografia, a presença de vazios que se localizaram maciçamente na superfície oposta a do feixe incidente enquanto que os precipitados localizaram-se preferencialmente no interior da folha fina. Os vazios tem aspecto de uma calha em V, indicando que houve formação dos mesmos em planos preferenciais. Observou-se



Fig. 18a: Microestrutura; aumento = 30.000 vezes; campo claro; B = [001] ; ϵ_{220} .

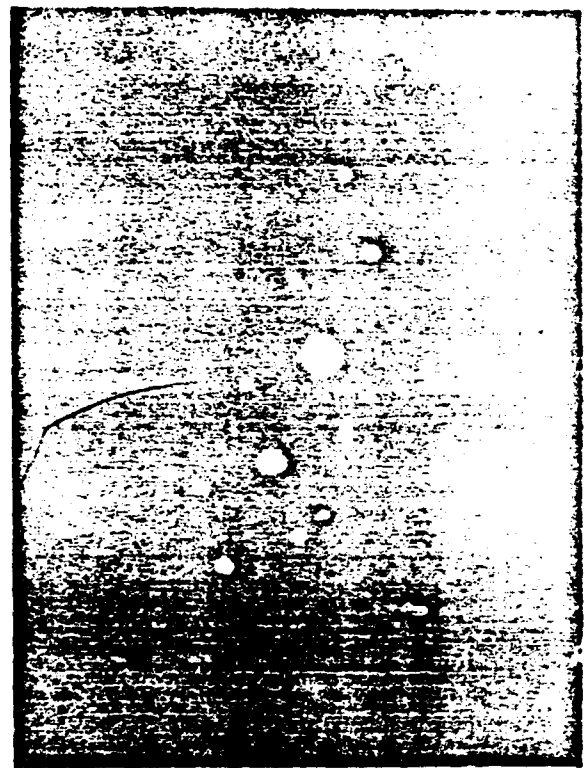


Fig. 18a: Padrão de Difração correspondente a Fig. 18a.

Fig. 18: Liga Cu-7%atBe irradiada; T = 633 K; K = $4,0 \times 10^{-4}$ dpa/s, D = 12×10^{-2} dpa. ($\phi = 6,0 \times 10^{18}$ e/cm².s)



Fig. 19: Microestrutura da liga Cu-7%atBe irradiada; T = 575 K; K = $4,9 \times 10^{-4}$ dpa/s, D = $6,0 \times 10^{-2}$ dpa. ($\phi = 7,4 \times 10^{18}$ e/cm².s). aumento = 30.000 vezes; campo claro; B = [001] ; ϵ_{200} .



Fig. 20: Microestrutura da liga Cu-7%atBe irradiada; T = 618 K; K = $2,8 \times 10^{-4}$ dpa/s, D = $8,3 \times 10^{-2}$ dpa. ($\phi = 4,2 \times 10^{18}$ e/cm².s). aumento = 60.000 vezes; campo claro; B = [011] ; ϵ_{200} .



Fig. 21a: Microestrutura;
 aumento = 37.000 vezes; campo claro;
 $B = [011]$; \bar{g}_{200}

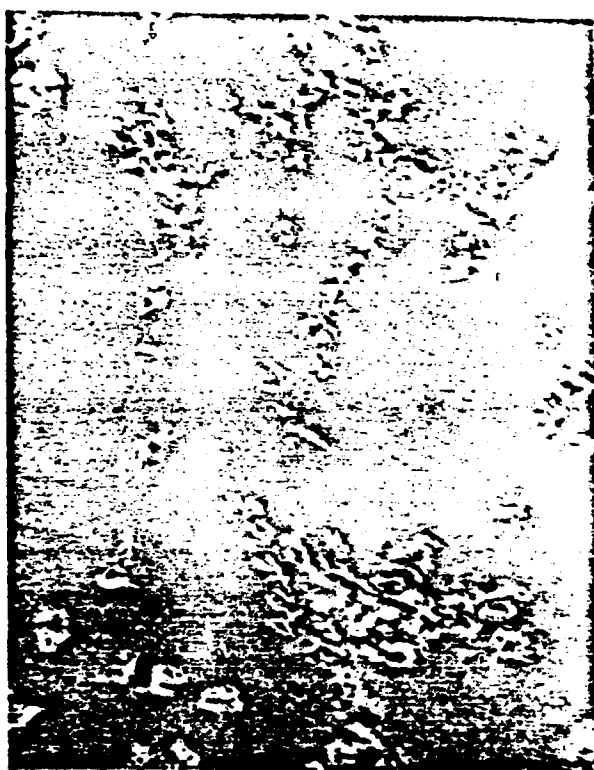


Fig. 21b: Microestrutura;
 aumento = 37.000 vezes; campo escuro;
 $B = [011]$, \bar{g}_{200} , CWB(200)

Fig. 21: Liga Cu-17atBe irradiada; $T = 603$ K; $K = 3,1 \times 10^{-4}$ dpa/s,
 $D = 4 \times 10^{-2}$ dpa ($\phi = 7,26 \times 10^{18}$ e/cm².s).

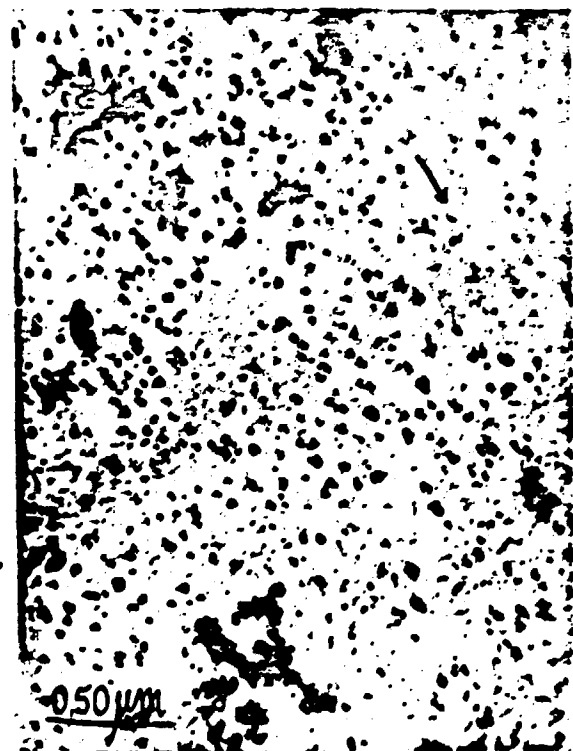


Fig. 22: Microestrutura da liga
 Cu-17atBe irradiada; $T = 633$ K;
 $K = 5,6 \times 10^{-4}$ dpa/s, $D = 13,4 \times 10^{-2}$ dpa.
 $(\phi = 8,5 \times 10^{18}$ e/cm².s)
 aumento = 37.000 vezes; campo claro;
 $B = [123]$; \bar{g}_{111}



Fig. 23: Microestrutura da liga
 Cu-17atBe irradiada; $T = 653$ K;
 $K = 15,0 \times 10^{-4}$ dpa/s, $D = 54,6 \times 10^{-2}$ dpa
 $(\phi = 2,3 \times 10^{19}$ e/cm².s).
 aumento = 74.000 vezes; campo claro;
 $B = [011]$; \bar{g}_{200}

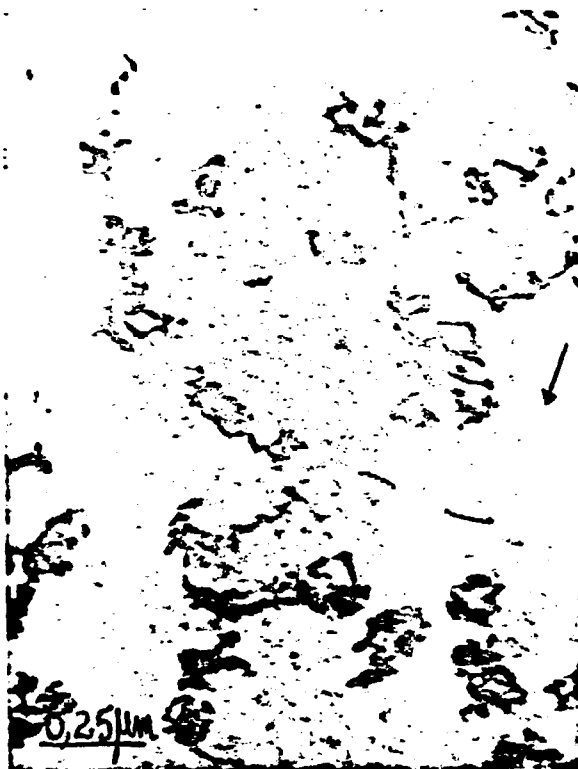


Fig. 24: Microestrutura da liga
Cu-1%atBe irradiada; T = 683 K;
K = 14×10^{-4} dpa/s, D = $25,5 \times 10^{-2}$ dpa
($\phi = 2,11 \times 10^{19}$ e/cm².s)
aumento = 60.000 vezes; campo claro;
B = [013] ; g_{200} .

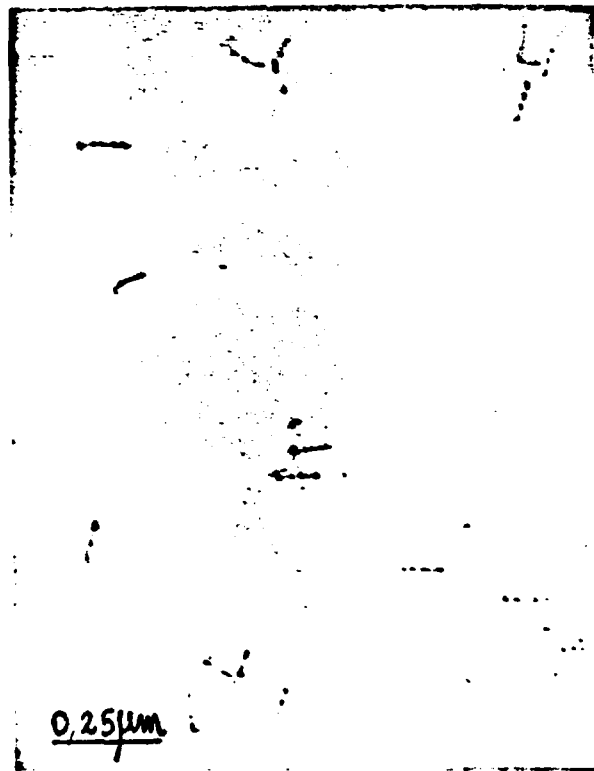


Fig. 25: Microestrutura da liga
Cu-1%atBe irradiada; T = 803 K;
K = $14,5 \times 10^{-4}$ dpa/s, D = $8,7 \times 10^{-2}$ dpa
($\phi = 2,18 \times 10^{19}$ e/cm².s).
aumento = 60.000 vezes; campo claro;
B = [011]



Fig. 26: Microestrutura da liga
Cu-7%atBe irradiada; T = 729 K;
K = $4,7 \times 10^{-4}$ dpa/s; D = 14×10^{-2} dpa.
($\phi = 7,1 \times 10^{18}$ e/cm².s)
aumento = 30.000 vezes; campo claro;
B = [012] ; g_{200} .

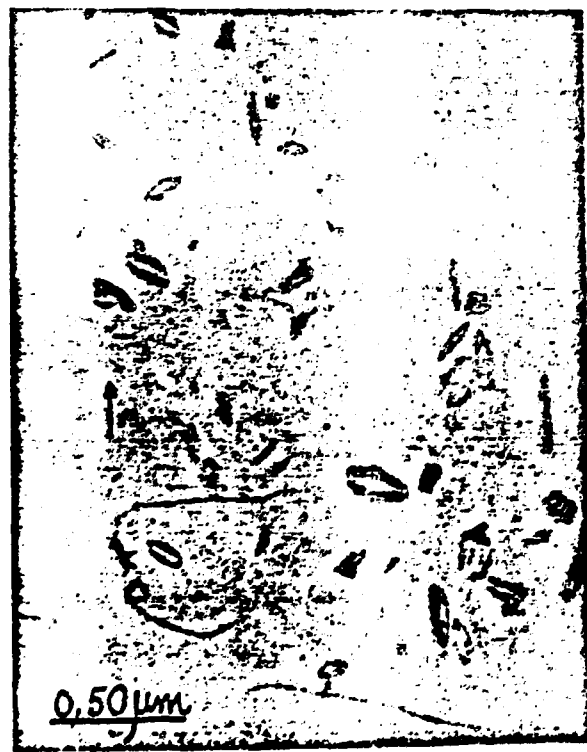


Fig. 27: Microestrutura da liga
Cu-7%atBe irradiada; T = 723 K;
K = $4,8 \times 10^{-4}$ dpa/s; D = $6,6 \times 10^{-2}$ dpa
($\phi = 7,2 \times 10^{18}$ e/cm².s)
aumento = 37.000 vezes; campo claro;
B = [011] ; g_{111} .

também em algumas irradiações (liga Cu-7%atBe) a perda completa da coerência dos precipitados ou parte dela pela constatação de discordâncias ao redor dos precipitados. Tais discordâncias não estavam presentes no início da irradiação e nem se originaram diretamente da irradiação, mas sim devido a perda de coerência por parte dos precipitados; além disso, pode-se verificar que o contraste de tais precipitados apresentavam o Padrão de Moiré, que é típico em precipitados incoerentes [48] (figuras 28 e 29). Não se constata a presença de precipitados nucleando em discordâncias como no intervalo anterior (figura 30); Além disso, nota-se, às vezes, a formação de vazios (liga Cu-7%atBe).

A distribuição espacial dos precipitados se fez de forma distinta, dependente do intervalo de temperatura de irradiação empregado. Na figura 31 vemos os esboços dos cortes transversais das amostras baseados na análise das micrografias através da microscopia ótico-estereográfica. Podemos constatar que a liga Cu-1%atBe há presença praticamente uniforme dos precipitados, no intervalo de temperatura da temperatura ambiente até 573K, distribuída por toda a amostra. No intervalo seguinte, $573K \leq T \leq 673K$ temos formação de precipitados isolados, em grande parte próximo às superfícies enquanto que no interior da amostra somente junto às discordâncias já presentes. Em temperaturas próximas a 673K, os precipitados presentes situam-se só próximos às superfícies. No intervalo derradeiro, $673K \leq T \leq 823K$, há movimento das discordâncias até que elas atinjam a superfície onde se aniquilam e não se observa formação de precipitados.

No caso da liga Cu-7%atBe, há uma certa diferenciação em relação a liga Cu-1%atBe; Observam-se precipitados uniformemente distribuído por toda a área irradiada até a temperatura de 373K. No intervalo seguinte, $373K \leq T \leq 573K$ há formação in

0,10µm

Fig. 28: Microestrutura da liga Cu-7%atBe irradiada; T = 690 K;
K = $5,3 \times 10^{-4}$ dpa/s, D = 25×10^{-2} dpa ($\phi = 8,0 \times 10^{18}$ e/cm².s).
Aumento = 145.000 vezes; campo claro; B = [011]; g_{111} .



Fig. 29: Microestrutura da liga Cu-7%atBe irradiada; T = 690 K;
K = $5,3 \times 10^{-4}$ dpa/s, D = 25×10^{-2} dpa
($\phi = 8,0 \times 10^{18}$ e/cm².s).
Aumento = 60.000 vezes; campo claro;
B = [011] ; g_{111} .

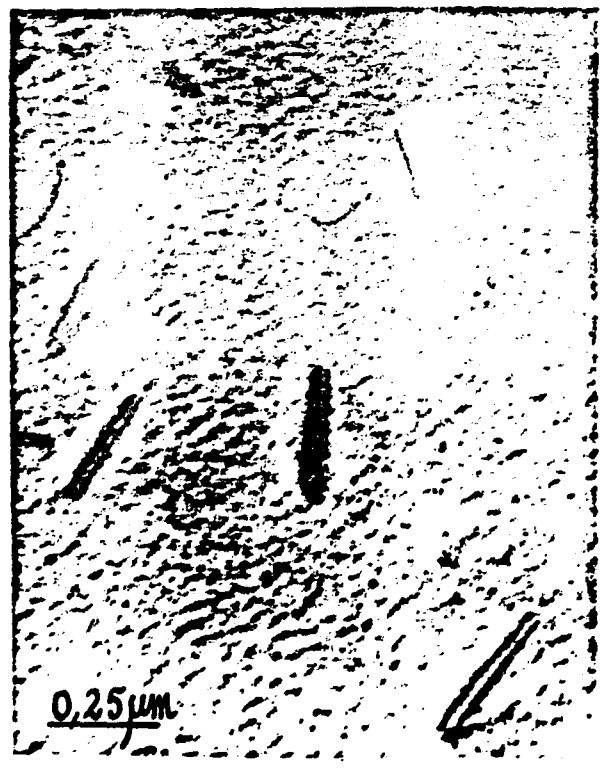
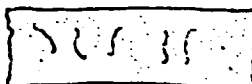


Fig. 30: Microestrutura da liga Cu-7%atBe irradiada; T = 786 K;
K = $18,9 \times 10^{-4}$ dpa/s; D = $54,8 \times 10^{-2}$ dpa
($\phi = 2,86 \times 10^{19}$ e/cm².s).
Aumento = 60.000 vezes; campo claro;
B = [001] ; g_{200} .

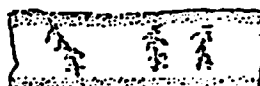
Liga Cu-1% at Be



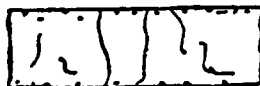
e = 385 nm

T = 358 K; K = $7,2 \times 10^{-4}$ dpa/s;Dose = 66×10^{-2} dpa ($\phi = 1,1 \times 10^{19}$ e/cm².s)

e = 380 nm

T = 493 K; K = $4,7 \times 10^{-4}$ dpa/s;Dose = $6,9 \times 10^{-2}$ dpa ($\phi = 6,95 \times 10^{18}$ e/cm².s)

e = 390 nm

T = 613 K; K = $4,7 \times 10^{-4}$ dpa/s;Dose = $4,7 \times 10^{-2}$ dpa ($\phi = 6,95 \times 10^{18}$ e/cm².s)

e = 425 nm

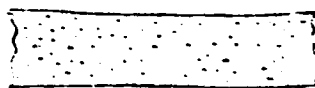
T = 653 K; K = 15×10^{-4} dpa/s;Dose = 54×10^{-2} dpa ($\phi = 2,3 \times 10^{19}$ e/cm².s)

e = 400 nm

T = 803 K; K = $14,5 \times 10^{-4}$ dpa/s;Dose = $8,7 \times 10^{-2}$ dpa ($\phi = 2,18 \times 10^{19}$ e/cm².s)

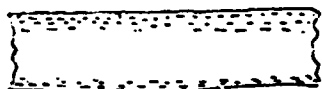
Fig. 31a: Arranjo especial dos precipitados na liga
Cu-1% at Be

Liga Cu-7%at Be



e = 400 nm

T = 373 K; K = $14,0 \times 10^{-4}$ dpa/s
 Dose = 50×10^{-2} dpa ($\Phi = 2,1 \times 10^{19}$ e/cm².s)



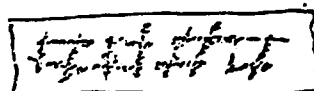
e = 385 nm

T = 503 K; K = $4,9 \times 10^{-4}$ dpa/s
 Dose = $3,2 \times 10^{-2}$ dpa ($\Phi = 7,2 \times 10^{18}$ e/cm².s)



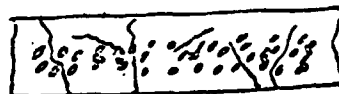
e = 420 nm

T = 573 K; K = $4,9 \times 10^{-4}$ dpa/s;
 Dose = $5,8 \times 10^{-2}$ dpa ($\Phi = 7,2 \times 10^{18}$ e/cm².s)



e = 415 nm

T = 633 K; K = $4,1 \times 10^{-4}$ dpa/s;
 Dose = 12×10^{-2} dpa ($\Phi = 6,1 \times 10^{18}$ e/cm².s)



e = 425 nm

T = 723 K; K = $4,9 \times 10^{-4}$ dpa/s;
 Dose = $6,6 \times 10^{-2}$ dpa ($\Phi = 7,2 \times 10^{18}$ e/cm².s)



e = 315 nm

T = 786 K; K = $18,9 \times 10^{-4}$ dpa/s;
 Dose = $55,0 \times 10^{-2}$ dpa ($\Phi = 2,8 \times 10^{19}$ e/cm².s)

Fig. 31b. Arranjo espacial dos precipitados na liga Cu-7%at Be

tensa próximo às superfícies e a região central fica praticamente desprovida de precipitados. A partir de 573K observa-se formação de precipitados apenas em regiões internas da amostra, isto é, na sua parte central. Este procedimento se mantém até altas temperaturas (823K).

4.3. Morfologia microestrutural das ligas Cu-Pt irradiadas com elétrons de 1 MeV de energia

O papel da irradiação eletrônica nas lâminas finas da liga Cu-18atPt foi o de produzir uma série de aglomerados de defeitos do tipo anel de discordância, que apresentou tamanho crescente em função da temperatura de irradiação e do próprio fluxo, entre outros aspectos que enumeraremos a seguir. A temperatura de irradiação tem um papel bastante crítico; observamos vários intervalos de temperatura nos quais os comportamentos microestruturais diferem entre si.

Próximo à temperatura ambiente (300K), formam-se anéis de discordâncias (diâmetro médio ~20 nm) que ocupam toda a área interna irradiada da lâmina fina até próximo às superfícies. Os anéis ocupam planos de hábito tipo $\{111\}$ com vetores de Burgers $a/3 [1\bar{1}\bar{1}]$ e $a/3 [\bar{1}\bar{1}1]$. Todos os defeitos analisados apresentaram caráter intersticial (figura 32).

No intervalo $353K < T < 513K$, observa-se a formação de defeitos, ambos aglomerados de defeitos puntiformes. O primeiro grupo localiza-se próximo as superfícies da amostra irradiada, são pequenos aglomerados de defeitos, anéis de discordâncias do tipo vacancial com diâmetro médio igual a 5 nm. O segundo grupo localiza-se apenas no centro da lâmina fina, são

anéis de discordância do tipo intersticial com diâmetro médio de 25 nm para $T = 373\text{K}$ e de 34 nm para $T = 493\text{K}$. O plano de hábito dos anéis de discordâncias, em sua grande maioria, são do conjunto de planos $\{111\}$ com vetor de Burgers $a/3 \langle 111 \rangle$, podendo-se encontrar também a presença de anéis que sofreram escorregamento passando seu plano de hábito de $\{111\}$ para $\{110\}$ com vetor de Burgers $a/2 \langle 110 \rangle$ (figuras 33 e 34).

No intervalo $513\text{K} \leq T \leq 593\text{K}$ são criados, pela irradiação, anéis de discordâncias situados apenas no interior da lâmina fina. Os anéis formados apresentam diâmetros entre 85 e 150 nm. A grande maioria apresenta falha de empilhamento, o que não se pôde observar em temperaturas inferiores. Grande parte destes defeitos situam-se em planos $\{111\}$ com vetor de Burgers $a/3 \langle 111 \rangle$ e apresentam caráter intersticial (figura 35). Em temperaturas próximas de 593K, observa-se também que uma parte dos anéis perdeu a falha de empilhamento, pois sofrem escorregamento de planos $\{111\}$ para planos $\{110\}$ com vetor de Burgers $a/2 \langle 110 \rangle$ (figura 36).

Para temperaturas de irradiação eletrônica acima de 573K observa-se apenas a formação e posterior movimentação das discordâncias que se deslocam para a superfície em que incidem os elétrons e onde se aniquilam.

Um resumo dos principais grupos de anéis de discordância com os respectivos planos de hábito é apresentado na tabela 2. Em todo o intervalo de temperatura estudado, $300\text{K} \leq T \leq 783\text{K}$, não houve formação de vazios.

Os esboços espaciais das estruturas das lâminas (cor-te transversal) baseados nas observações ótico-estereográficas das micrografias eletrônicas é mostrado na figura 37.



Fig. 32a: Microestrutura da liga Cu-17atPt irradiada; T = 309 K; K = $14,5 \times 10^{-4}$ dpa/s, D = $26,1 \times 10^{-2}$ dpa ($\phi = 2,18 \times 10^{19}$ e/cm².s). aumento = 74.000 vezes; campo claro; B = [001] , \bar{g}_{200} .

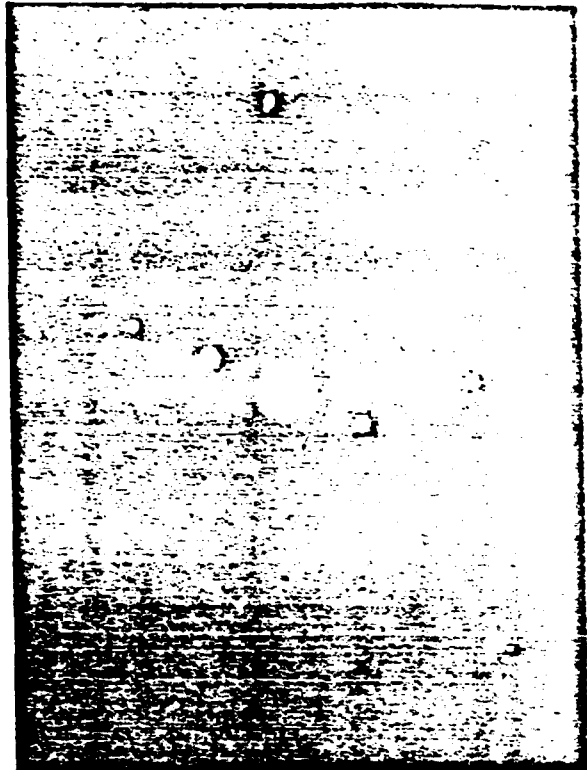


Fig. 32b: Padrão de difração da microestrutura da Fig. 32a.

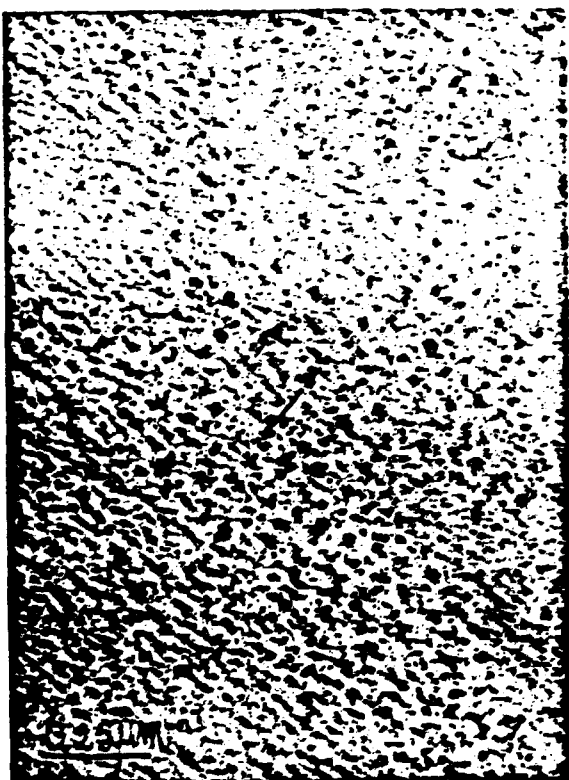


Fig. 33a: Microestrutura; aumento = 60.000 vezes; campo claro; B = [013] ; \bar{g}_{200} .



Fig. 33b: Padrão de Difração da microestrutura anterior

Fig. 33: Liga Cu-18atPt irradiada; T = 383 K; K = $5,5 \times 10^{-4}$ dpa/s, D = $48,8 \times 10^{-2}$ dpa, ($\phi = 8,35 \times 10^{18}$ e/cm².s).

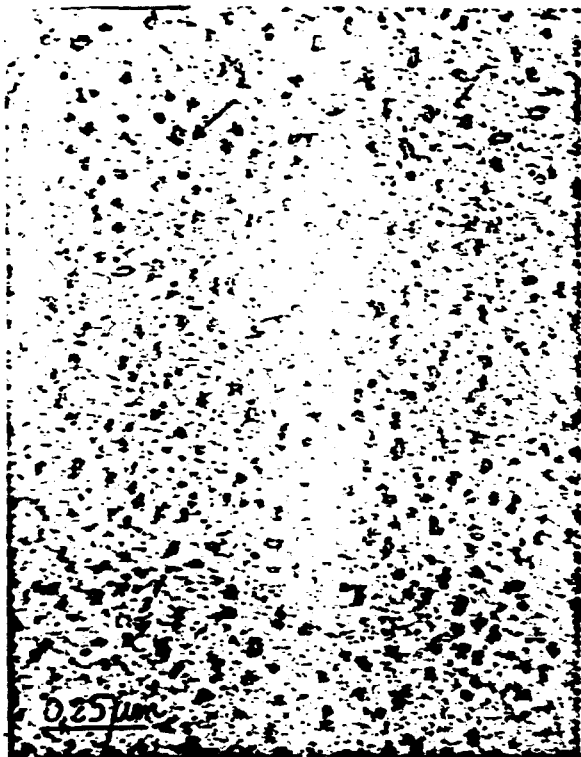


Fig. 34a: Microestrutura;
aumento = 60.000 vezes; campo claro;
 $B = [001]$; g_{200} .

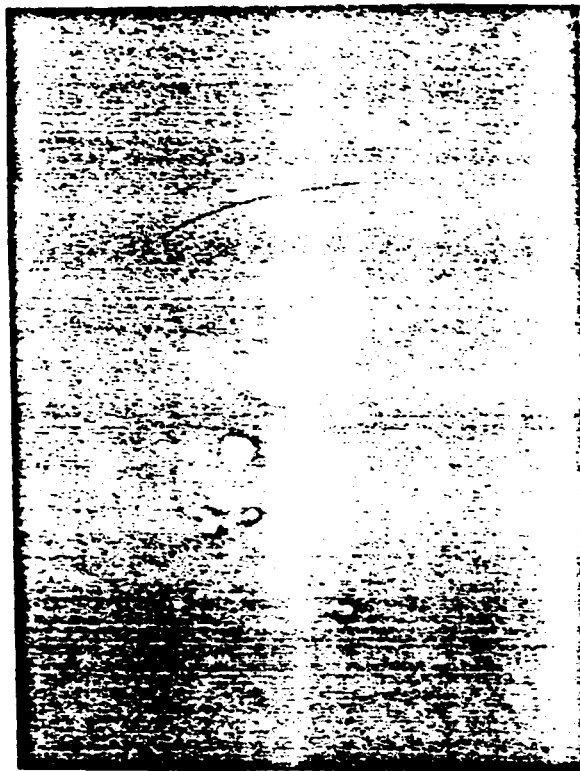


Fig. 34b: Padrão de Difração da
Fig. 34 a.

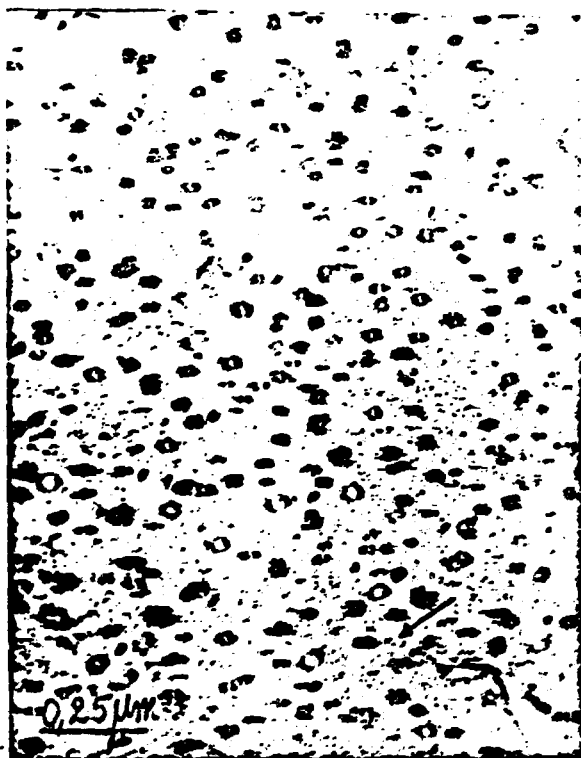


Fig. 34c: Microestrutura;
aumento = 60.000 vezes; campo claro;
 $B = [011]$; g_{311} ;

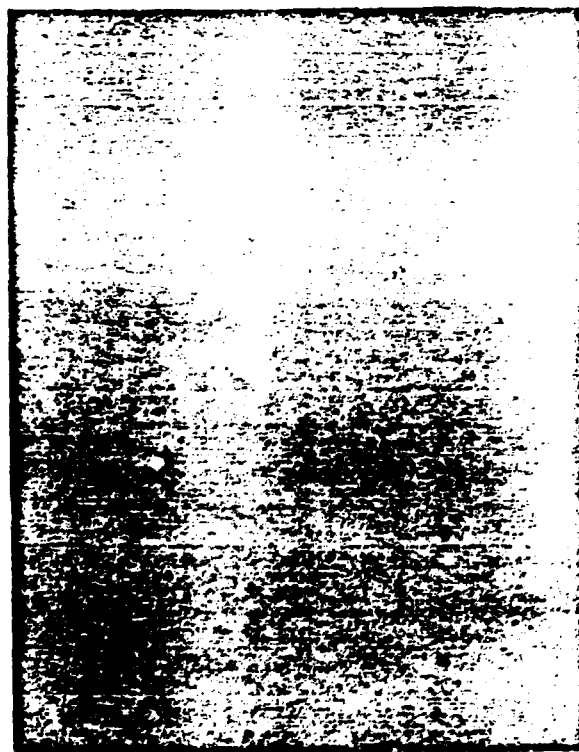


Fig. 34d: Padrão de Difração da
Fig. 34c.

Fig. 34: Liga Cu-1%Pt irradiada; $T = 493 \text{ K}$; $K = 4,6 \times 10^{-4} \text{ dpa/s}$,
 $D = 11,0 \times 10^{-2} \text{ dpa}$ ($\phi = 6,96 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s}$).

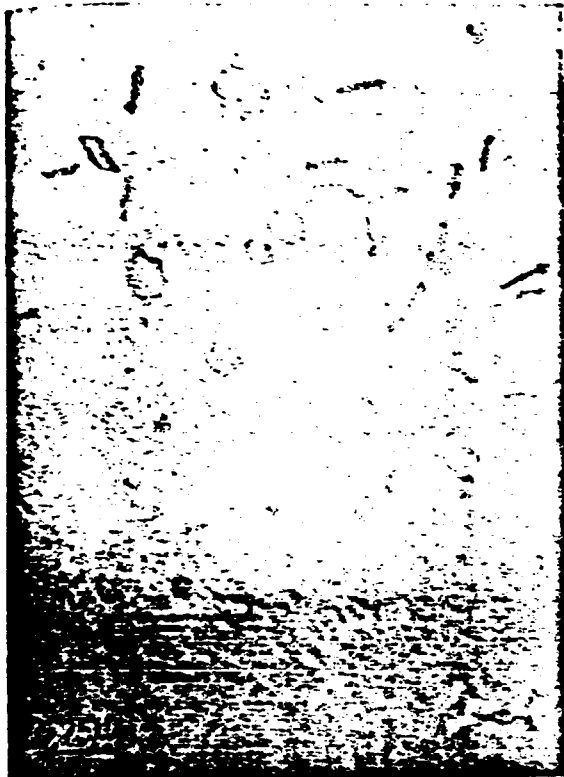


Fig. 35a: Microestrutura;
aumento = 47.000 vezes; campo claro;
 $B = [011]$; \bar{g}_{200} .

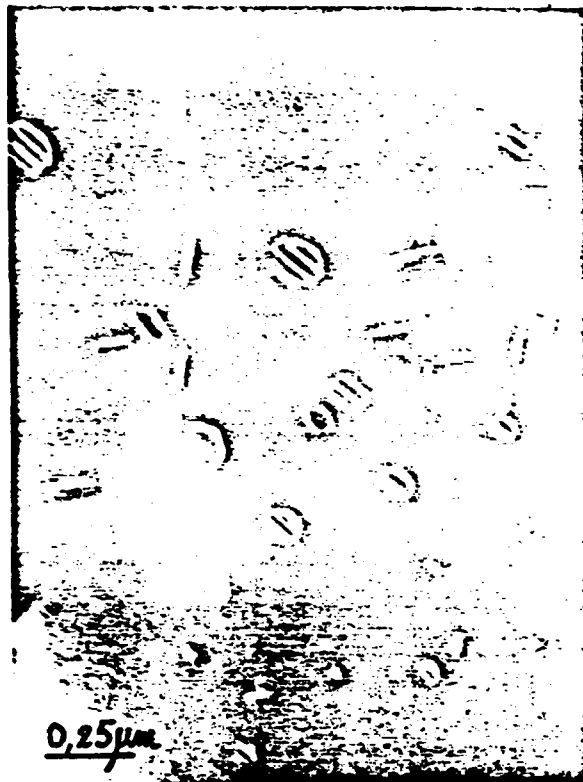


Fig. 35b: Microestrutura;
aumento = 47.000 vezes; campo escuro;
 $g = [011]$; \bar{g}_{200} ; CWB(400).

Fig. 35: Liga Cu-1%Pt irradiada; $T = 563$ K; $K = 4,6 \times 10^{-4}$ dpa/s,
 $D = 20,0 \times 10^{-2}$ dpa ($\phi = 6,96 \times 10^{18}$ e/cm².s).

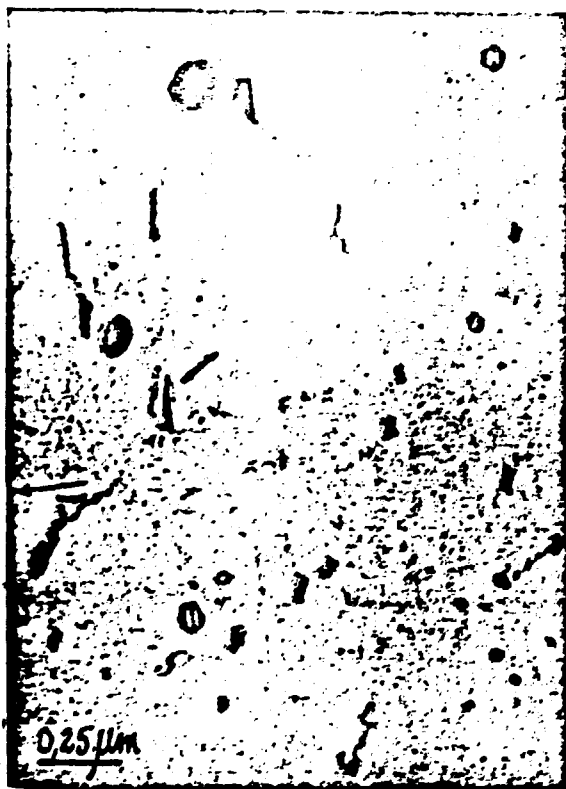


Fig. 36a: Microestrutura;
aumento = 47.000 vezes; campo claro;
 $B = [011]$; \bar{g}_{200} ;

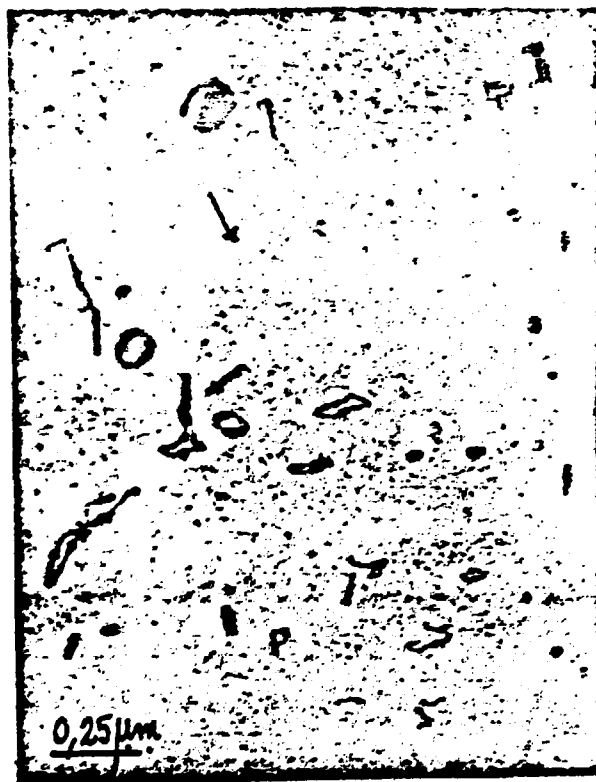


Fig. 36b: Microestrutura;
aumento = 47.000 vezes; campo claro;
 $B = [\bar{1}12]$; \bar{g}_{111} .

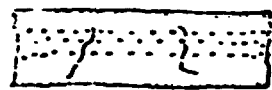
Fig. 36: Liga Cu-1%Pt irradiada; $T = 593$ K; $K = 16,0 \times 10^{-4}$ dpa/s,
 $D = 19,4 \times 10^{-2}$ dpa ($\phi = 2,8 \times 10^{19}$ e/cm².s).

Liga Cu-11at Pt



e = 360 nm

T = 309 K; K = 14,2 x 10⁻⁴ dpa/s;
Dose = 25 x 10⁻² dpa (Φ=2,1x10¹⁹ e/cm².s)



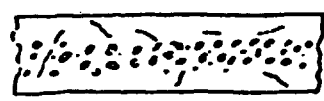
e = 315 nm

T = 373 K; K = 12,2x10⁻⁴ dpa/s;
Dose = 103x10⁻² dpa (Φ=2,1x10¹⁹ e/cm².s)



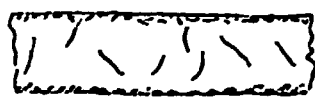
e = 335 nm

T = 493 K; K = 4,7 x 10⁻⁴ dpa/s;
Dose = 11x10⁻² dpa (Φ=7,0x10¹⁸ e/cm².s)



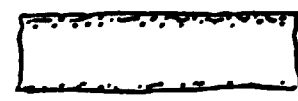
e = 450 nm

T = 563K; K = 4,9 x 10⁻⁴ dpa/s;
Dose = 20x10⁻² dpa (Φ=7,2x10¹⁸ e/cm².s)



e = 325 nm

T = 633 K; K = 14,2 x 10⁻⁴ dpa/s;
Dose = 129x10⁻² dpa (Φ=2,4x10¹⁹ e/cm².s)



e = 350 nm

T = 778 K; K = 14,2 x 10⁻⁴ dpa/s;
Dose = 17x10⁻² dpa (Φ=2,1x10¹⁹ e/cm².s)

Fig. 37. Arranjo espacial dos defeitos da liga Cu-11at Pt.

4.4. Morfologia microestrutural das ligas Cu-Sn irradiadas com elétrons de 1 MeV de energia

Analogamente às ligas Cu-Pt, as ligas Cu-Sn apresentam formação de anéis de discordâncias, em todo intervalo de temperatura de irradiação; mesmo a temperatura ambiente encontramos anéis de discordância onde a grande maioria se apresenta como "ponto preto" cujo diâmetro médio é de 5 a 8 nm (figura 39). Os defeitos se formam em toda a área irradiada da lâmina fina, em ambas as ligas, isto é, Cu-1%atSn e Cu-8%atSn. Na micrografia da figura 38 temos uma microestrutura de Cu-1%atSn, sem irradiação eletrônica, para comparação com as micrografias seguintes, das lâminas finas irradiadas, onde se observam os pequenos aglomerados. Estes defeitos podem ser melhor analisados e observados por meio da técnica de campo escuro como atesta a micrografia eletrônica da figura 40.

No intervalo $353\text{K} < T < 423\text{K}$ constatamos a presença de aglomerados de defeitos que podem se apresentar como "pontos pretos" ou como anel de discordância perfeitamente analisável (dois lobos pretos separados pela linha sem contraste). Os defeitos ocupam toda a área exposta à irradiação eletrônica e apresentam diâmetro médio situado entre 15 e 20 nm, situando-se em planos $\{111\}$ e apresentam principalmente vetor de Burgers $a/3 \langle 111 \rangle$ para a liga Cu-8%atSn e $a/2 \langle 110 \rangle$ para a liga Cu-1%atSn. Em sua grande maioria, os anéis de discordâncias apresentam caráter intersticial (figuras 41 e 42).

No intervalo $453\text{K} < T < 553\text{K}$ observou-se a presença de anéis de discordâncias em toda a área central irradiada da lâmina fina até próximo as superfícies livres da mesma. A densidade de defeitos é menor em relação ao intervalo anterior pois

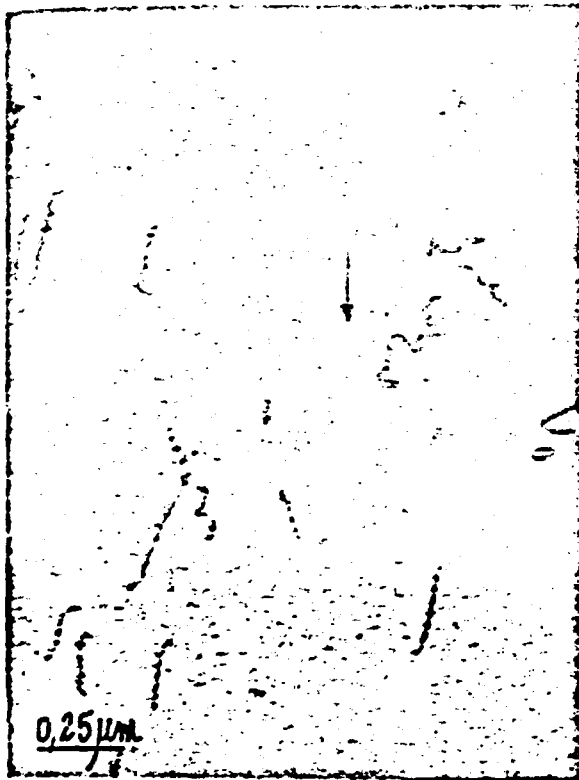


Fig. 38: Microestrutura da liga Cu-1%atSn não irradiada;
 $T = 308 \text{ K}$.
 aumento = 47.000 vezes; campo claro;
 $B = [013]$; g_{200} .

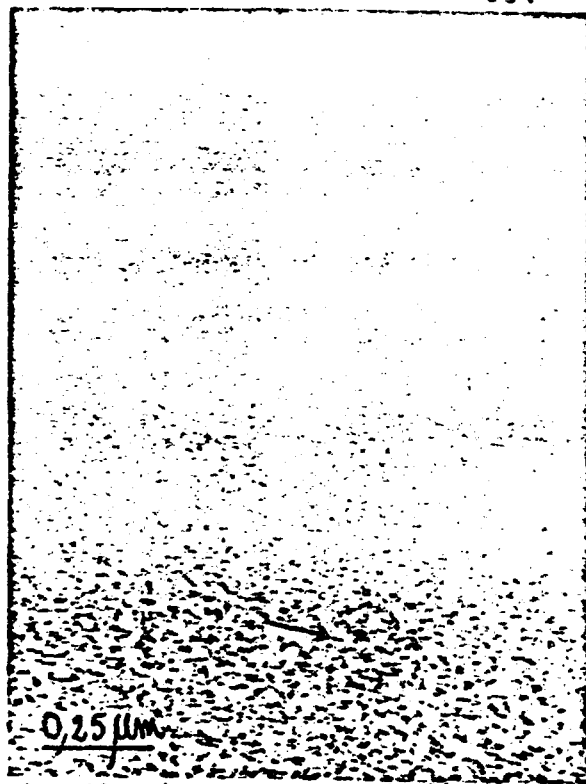


Fig. 39: Microestrutura da liga Cu-8%atSn irradiada; $T = 303 \text{ K}$;
 $K = 4,8 \times 10^{-4} \text{ dpa/s}$, $D = 15 \times 10^{-2} \text{ dpa}$.
 $(\phi = 7,10^{18} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s})$
 Aumento = 60.000 vezes; campo claro;
 $B = [011]$; $g_{1\bar{1}1}$.

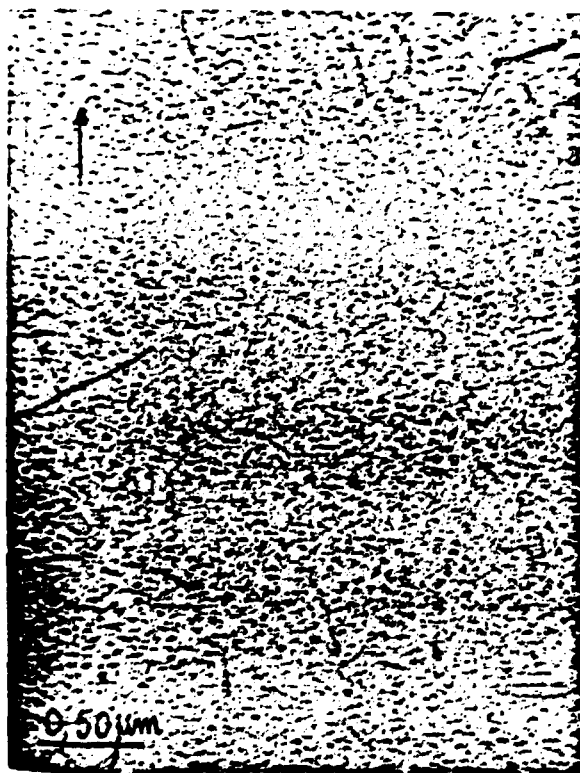


Fig. 40a: Microestrutura;
 aumento = 30.000 vezes; campo claro;
 $B = [013]$; g_{200} .

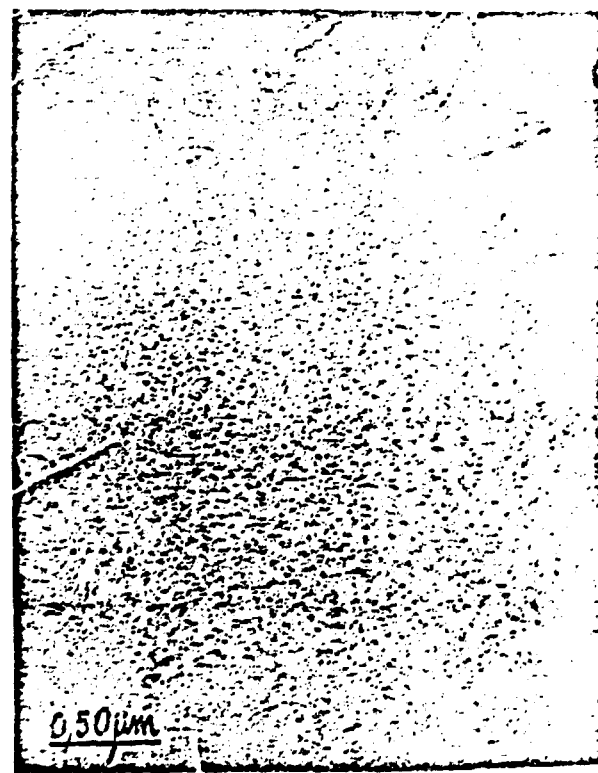


Fig. 40b: Microestrutura;
 aumento = 30.000 vezes; campo escuro;
 $B = [013]$; g_{200} ; CWB(400).

Fig. 40: Liga Cu-1%atSn irradiada; $T = 308 \text{ K}$; $K = 10,8 \times 10^{-4} \text{ dpa/s}$,
 $D = 15 \times 10^{-2} \text{ dpa}$ ($\phi = 1,63 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s}$).

já existe uma grande mobilidade dos defeitos e maior interação vacância-intersticial. Quanto aos planos de hábito dos anéis de discordância, boa parte ainda se situam em planos $\{111\}$ e apresentam vetor de Burgers $a/3 \langle 111 \rangle$ ou $a/2 \langle 110 \rangle$. Apesar da maioria apresentar caráter intersticial, observam-se também alguns grupos de anéis de discordâncias de formação vacancial. O diâmetro médio encontrado situa-se entre 25 e 30 nm (figuras 43 e 44).

No intervalo de temperatura seguinte, $553\text{K} \leq T \leq 673\text{K}$, foram verificados 2 comportamentos distintos. Para a liga Cu-8%Sn houve formação de aglomerados semelhantes ao do intervalo anterior (diâmetro ~22 nm), apenas localizados em regiões mais centrais da lâmina fina irradiada, onde constatamos igual formação de anéis de discordâncias do tipo intersticial e do tipo vacancial. Os planos de hábito encontrados foram $\{111\}$ e $\{110\}$ com vetores de Burgers $a/3 \langle 111 \rangle$ ou $a/2 \langle 110 \rangle$ (figura 45). Com a liga Cu-1%Sn observou-se formação de defeitos apenas na região central da lâmina fina, são anéis de discordância de formato hexagonal em sua grande maioria, não apresentando falha de empilhamento, o que indica um total escorregamento dos anéis com relação ao plano de hábito $\{111\}$ inicial. Dois grupos destes anéis de discordâncias situam-se em planos do tipo $\{110\}$ com vetores de Burgers $a/2 \langle 110 \rangle$. Os demais grupos localizam-se provavelmente em planos $\{013\}$, já que através do estudo estereográfico das micrografias eletrônicas, comparando-se as imagens projetadas dos defeitos em diferentes planos de observação, chega-se a esta conclusão. Os diferentes grupos analisados estão indicados na figura 46 e podem ser confrontados com a tabela 3. O diâmetro médio dos defeitos formados é de 125 nm.

Durante a análise microestrutural de identificação dos defeitos, houve formação de pequenos anéis de discordância

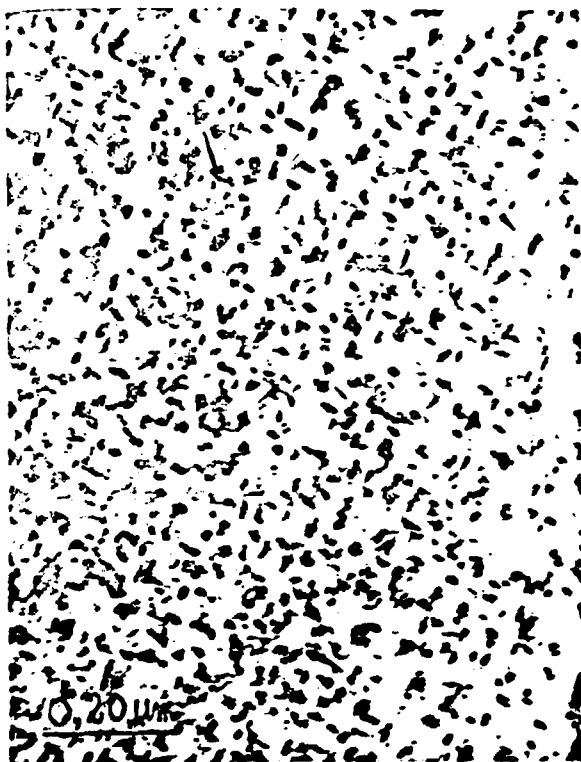


Fig. 41: Microestrutura da liga Cu-1%atSn irradiada; T = 380 K; K = $5,0 \times 10^{-4}$ dpa/s, D = $9,0 \times 10^{-2}$ dpa. ($\phi = 7,5 \times 10^{18}$ e/cm².s). aumento = 93.000 vezes; campo claro; B = [011] ; δ_{200} .

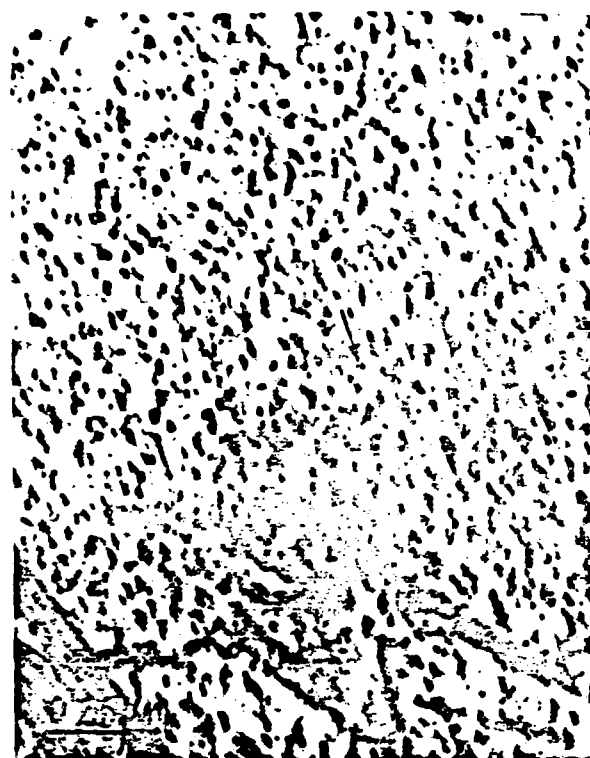


Fig. 42: Microestrutura da liga Cu-8%atSn irradiada, T = 373 K, K = $5,6 \times 10^{-4}$ dpa/s, D = $50,0 \times 10^{-2}$ dpa. ($\phi = 8,5 \times 10^{18}$ e/cm².s). aumento = 60.000 vezes, campo claro. B = [112] ; $\delta_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$.



Fig. 43: Microestrutura da liga Cu-1%atSn irradiada; T = 503 K; K = $4,6 \times 10^{-4}$ dpa/s, D = $14,2 \times 10^{-2}$ dpa. ($\phi = 6,96 \times 10^{18}$ e/cm².s). aumento = 74.000 vezes; campo claro. B = [013] ; δ_{200} .

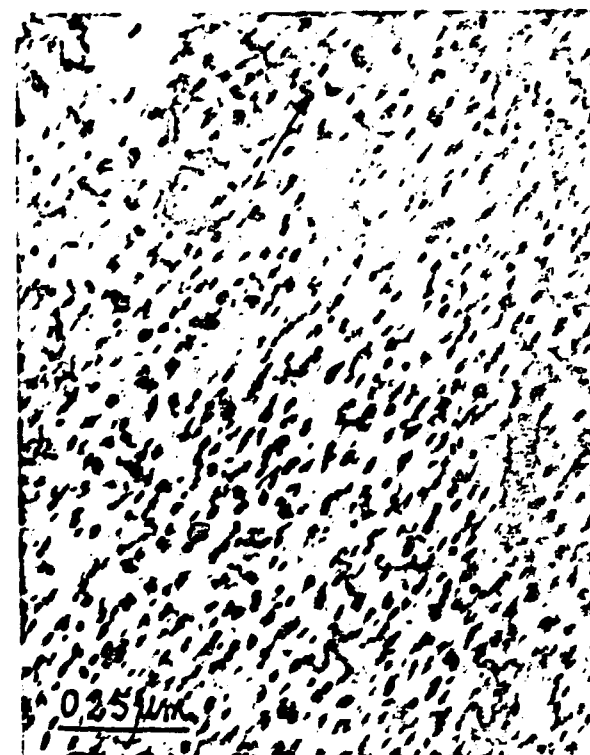


Fig. 44: Microestrutura da liga Cu-8%atSn irradiada; T = 533 K; K = $5,6 \times 10^{-6}$ dpa/s, D = $10,0 \times 10^{-2}$ dpa. ($\phi = 8,5 \times 10^{18}$ e/cm².s). aumento = 74.000 vezes; campo claro; B = [112] ; $\delta_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$.



Fig. 45a: Microestrutura;
 aumento = 60.000 vezes; campo claro;
 $B = [103] ; g_{331}$

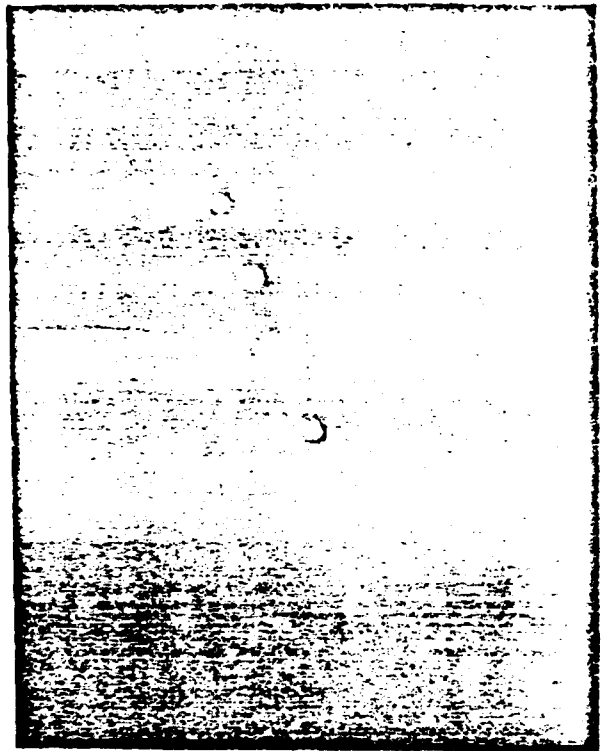


Fig. 45b: Padrão de Difração da
 Fig. 45a.



Fig. 45c: Microestrutura;
 aumento = 60.000 vezes; campo claro;
 $B = [001] ; g_{220}$

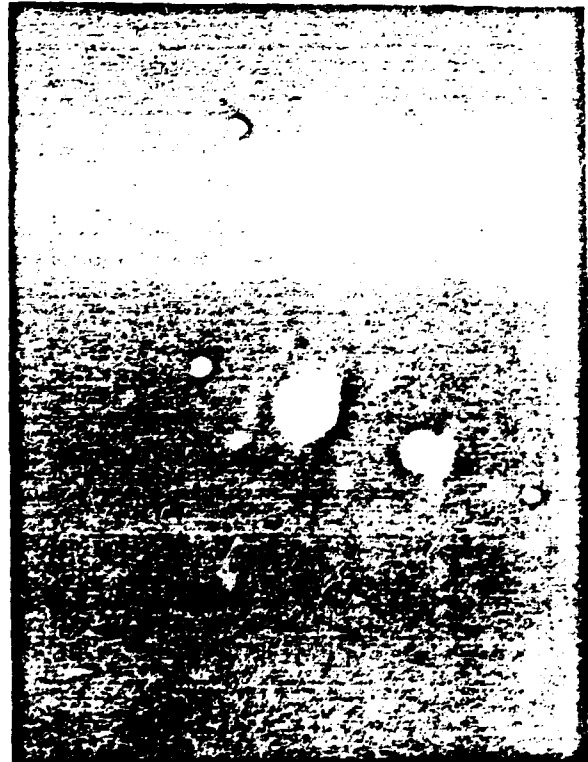


Fig. 45d: Padrão de Difração da
 Fig. 45c.

Fig. 45: Liga Cu-8%Sn irradiada; $T = 643 \text{ K}$; $K = 14,0 \times 10^{-4} \text{ dpa/s}$,
 $D = 25,3 \times 10^{-2} \text{ dpa}$ ($\phi = 2,16 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s}$)

(5 nm de diâmetro) que não estavam presentes após a irradiação eletrônica (1 MeV). Isto ocorreu algumas vezes, em razão do enorme tempo exigido para obtenção das imagens (microestruturas) nos diferentes planos de observação da amostra (algumas vezes, foram necessários de 8 a 10 horas de observação da mesma região).

Acima de 673K não se observou formação de aglomerados de defeitos em nenhuma das ligas Cu-Sn estudadas, tampouco houve formação de vazios no intervalo estudado.

Para se ter uma idéia global da distribuição espacial dos defeitos formados, nas diferentes microestruturas analisadas das ligas Cu-Sn, apresentamos os esboços espaciais dos mesmos na figura 47, feitos através das observações estereográficas das micrografias eletrônicas (mostra-se um corte transversal da lâmina fina irradiada).



Fig. 46a: Liga Cu-1%Sn irradiada; $T = 628 \text{ K}$; $K = 14,0 \times 10^{-4} \text{ dpa/s}$,
 $D = 25,3 \times 10^{-2} \text{ dpa}$ ($\phi = 2,16 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s}$) Microestrutura.
 Aumento = 100.000 vezes; campo claro; $B = [001]$, g_{200} .

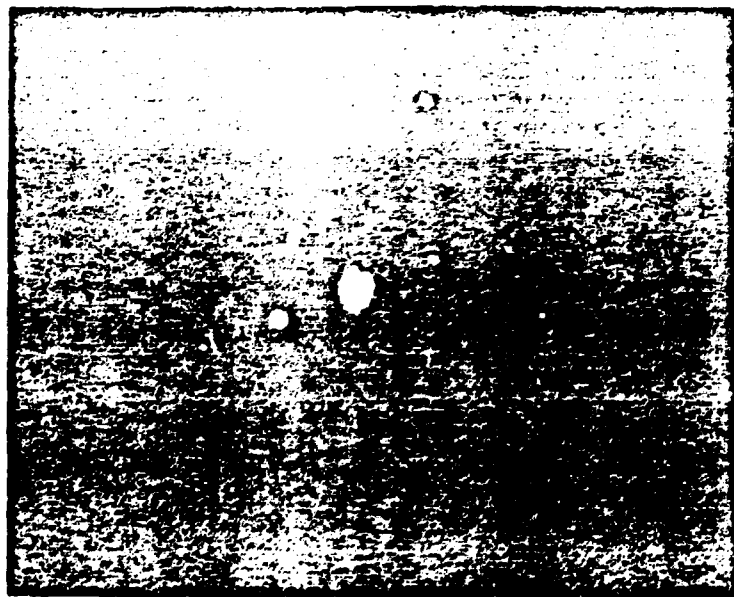


Fig. 46b: Padrão de Difração
 da Fig. 46a.

Liga Cu-1%at Sn



$T = 380 \text{ K}; K = 5 \times 10^{-4} \text{ dpa/s},$
 $\text{Dose} = 9,0 \times 10^{-2} \text{ dpa} (\phi = 7,4 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s})$



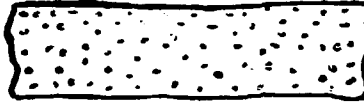
$T = 503 \text{ K}; K = 16,5 \times 10^{-4} \text{ dpa/s},$
 $D = 19,7 \times 10^{-2} \text{ dpa} (\phi = 2,4 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s})$



$T = 628 \text{ K}; K = 14,2 \times 10^{-4} \text{ dpa/s},$
 $D = 25 \times 10^{-2} \text{ dpa} (\phi = 2,1 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s})$

Fig. 47a: Arranjo espacial dos defeitos na liga Cu-1%at Sn.
 (e = 300 nm)

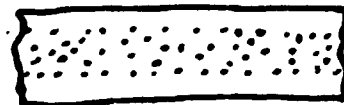
Liga Cu-8%at Sn



$T = 373 \text{ K}; K = 5,7 \times 10^{-4} \text{ dpa/s},$
 $\text{Dose} = 50 \times 10^{-2} \text{ dpa} (\phi = 8,4 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s})$



$T = 533 \text{ K}; K = 5,7 \times 10^{-4} \text{ dpa/s},$
 $\text{Dose} = 10 \times 10^{-2} \text{ dpa} (\phi = 8,4 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s})$



$T = 645 \text{ K}; K = 14,2 \times 10^{-4} \text{ dpa/s},$
 $\text{Dose} = 25,5 \times 10^{-2} \text{ dpa} (\phi = 2,1 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s})$

Fig. 47b: Arranjo espacial dos defeitos na liga
 Cu-8%at Sn. ($e \approx 3000 \text{ nm}$)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em nossas observações microestruturais obtivemos dois aspectos complementares, isto é, a difusão de defeitos puntiformes e a precipitação de 2º elemento de liga induzido por irradiação eletrônica. Em todo o intervalo de temperatura estudado, 300K - 873K, está em jogo, o balanço das concentrações de vacâncias, intersticiais e dos próprios átomos da matriz. Nas temperaturas altas, as vacâncias apresentam mobilidade térmica relativamente alta que compensa a concentração de intersticiais presentes, aniquilando-se mutuamente. Em temperaturas mais baixas, o movimento das vacâncias não é tão violento e a predominância fica principalmente por conta dos átomos intersticiais, dando então formação principalmente de anéis do tipo intersticial. Em temperaturas bem baixas, o predomínio é exclusivamente intersticial. O papel dos 2ºs elementos de liga é importante pois os defeitos puntiformes interagem com eles. No caso de forte armadilhamento, os defeitos migram com uma energia de migração efetiva que é dada pela soma da energia de migração intrínseca com a energia de ligação. Se a energia de migração do complexo é suficientemente pequena, ele pode migrar como uma só entidade. Estes complexos são importantes nos estudos de radiação induzindo ou acelerando segregação em ligas metálicas, como é o caso da liga Cu-Be.

Uma das vantagens já citadas da Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Voltagem (METAV) é poder simultaneamente produzir e observar as estruturas dos danos de irradiação

em folhas finas dos mais diversos materiais. Os três parâmetros disponíveis mais importantes para a formação e crescimento dos aglomerados de defeitos, principalmente anéis de discordâncias, foram utilizados: fluxo eletrônico incidente, dose incidente recebida, temperatura de irradiação. Procuramos sempre utilizar valores constantes para cada um dos referidos parâmetros para obter reprodutibilidade dos aspectos abordados. Naturalmente não foram desmerecidos outros parâmetros importantes como espessura da lâmina fina utilizada, densidade de discordâncias presentes na folha fina antes da irradiação, homogeneidade das ligas, tamanho de grão, necessidade de uma grande superfície plana na folha fina em estudo, perda de defeitos puntiformes na superfície da lâmina fina, etc. Todos estes aspectos foram considerados em nossos cálculos baseando-se em publicações e literatura concernentes [24,29,51,93,104].

Por meio das figuras 31, 37 e 47 pode-se verificar a variação média ocorrida na espessura das lâminas finas das diferentes ligas empregadas (Cu-Be, Cu-Sn e Cu-Pt).

Procuramos utilizar espessuras entre 300 e 450 nm para que tivéssemos o mesmo gradiente de fluxo de elétrons atravessando a lâmina fina, para evitarmos pequenos defeitos estruturais em folhas muito finas e também devido a dificuldade de análise das estruturas devido a grande formação de vazios em amostras muito espessas.

Um fator muito crítico nas irradiações eletrônicas é a chamada "zona limpa" (denuded zone, em Inglês), região próxima à superfície onde a perda dos defeitos puntiformes formados é grande. Esta região pode aumentar com o aumento da temperatura, mas a presença de discordâncias, precipitados presentes ou vazios pode alterar esta previsão não afetando sensivelmente a densidade de defeitos puntiformes formados [39,118]. Este as-

pecto foi constatado em nossas experiências (ver figuras 31,37, 47).

Utilizamos, no esclarecimento de nossas medidas experimentais, a teoria da taxa de reação química. Entre as várias teorias da cinética química, aquela desenvolvida por Brown, Kelly e Mayer [23] que explicava alguns aspectos de nucleação e crescimento dos anéis de discordância do tipo intersticial foi modificada sucessivamente para incluir os efeitos da superfície das folhas finas, mobilidade das vacâncias, estabilidade dos intersticiais, absorção de defeitos em sorvedouros internos, recombinação mútua entre intersticiais e vacâncias, dissociação de intersticiais [16,17,24,29,39,49,51,61,93,104,118].

Nas figuras 48, 49, 50 apresentamos as curvas de Arrhenius da densidade de anéis de discordância em função da temperatura para as ligas Cu-Sn e Cu-Pt. A figura 48 apresenta as medidas realizadas sem levar em conta o efeito da zona limpa, isto é, a densidade foi obtida por meio do número da densidade de anéis de discordâncias pela espessura total da área irradiada da lâmina fina. A figura 49 leva em conta apenas a região em que se formaram os defeitos, isto é, a espessura da região irradiada excluindo-se as zonas limpas, observadas através do microscópio ótico-estereográfico. A figura 50 nos mostra as curvas de Arrhenius para "densidade de anéis de discordâncias corrigidas", levando em conta a teoria de difusão e nucleação desenvolvida por Brown e colaboradores [23] e as extensões feitas por Goringe [42], Bourret [16,17] e Hossain [49].

Como se pode constatar por meio dos gráficos das figuras 48 a 50, apenas a constatação visual da "zona limpa" não é realmente suficiente para a total correção das densidades de anéis de discordância em jogo, pois existem todos os fatores anteriormente mencionados além do efeito devido a sobreposição de

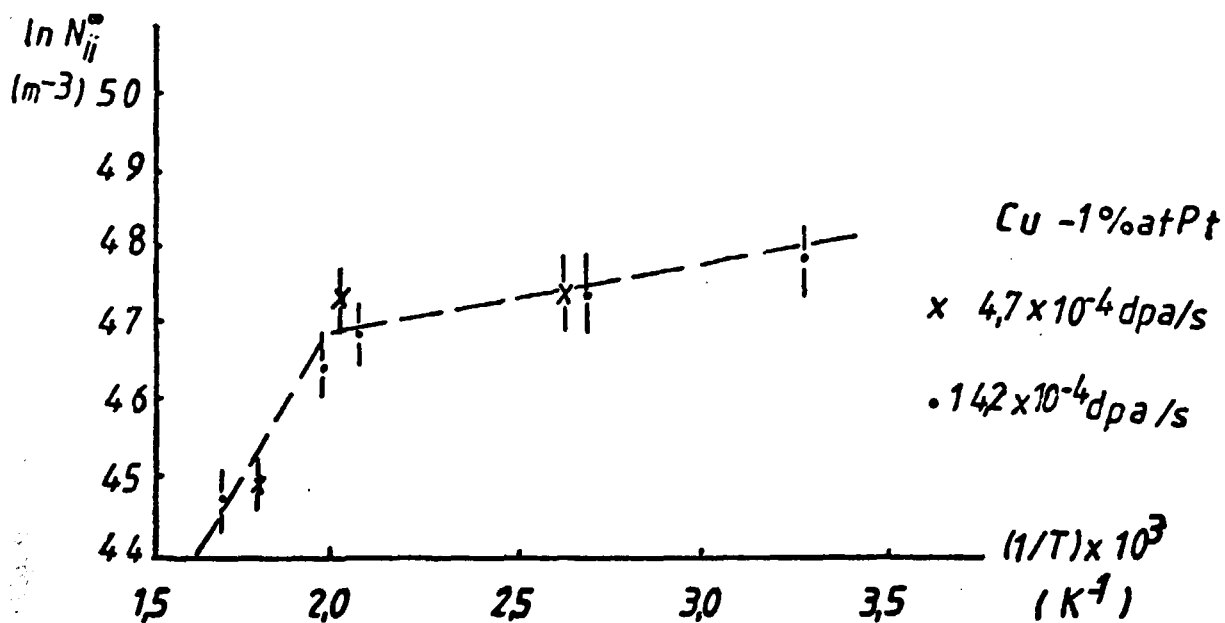
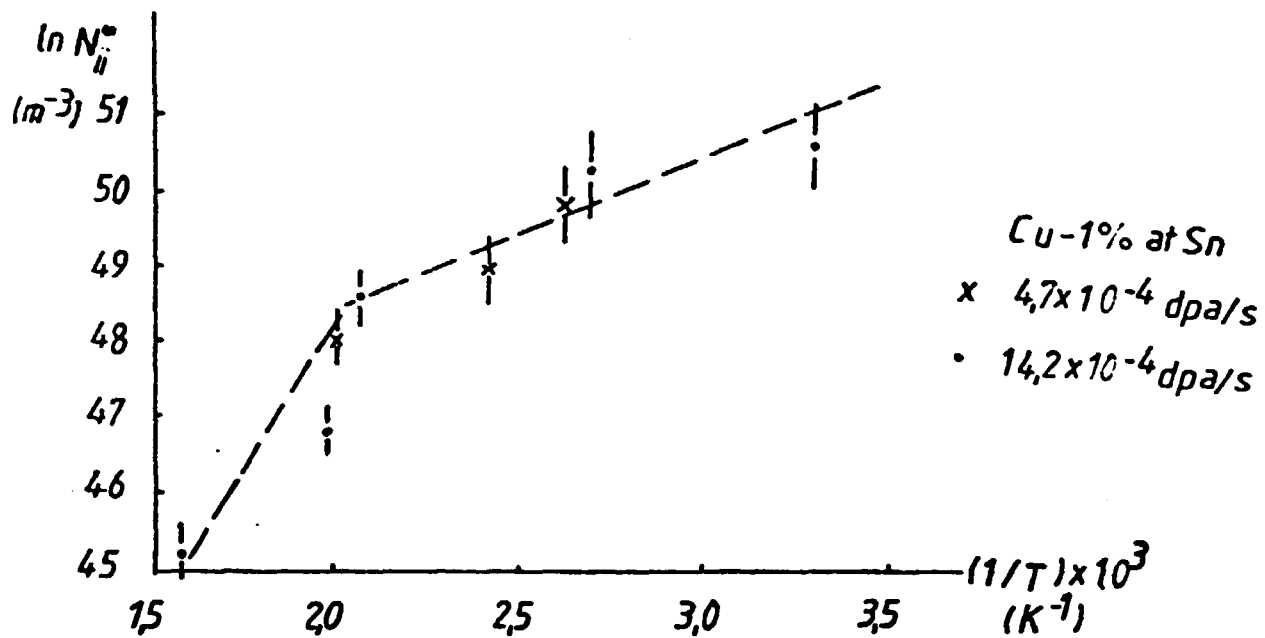


Fig. 48: Curvas de Arrhenius para as densidades de anéis de discordâncias, N_{ij}° = (número de anéis de discordâncias/espessura da amostra), das ligas Cu-1%at Sn e Cu-1%at Pt, não levando em conta o efeito da zona limpa (T é a temperatura de irradiação eletrônica).

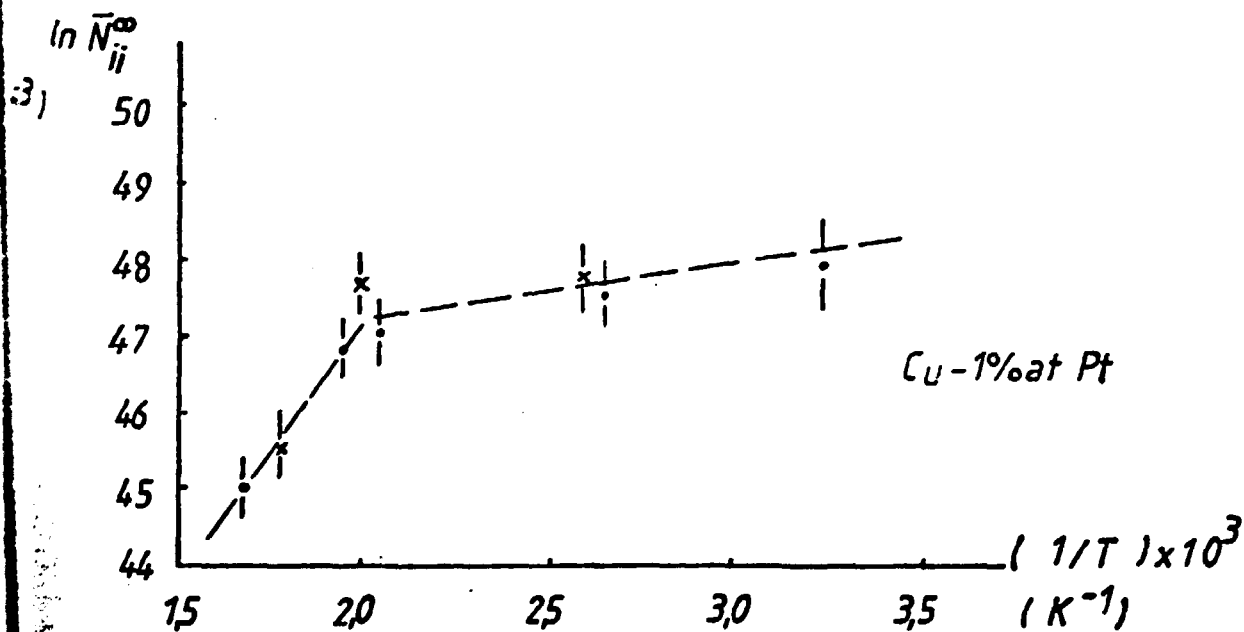
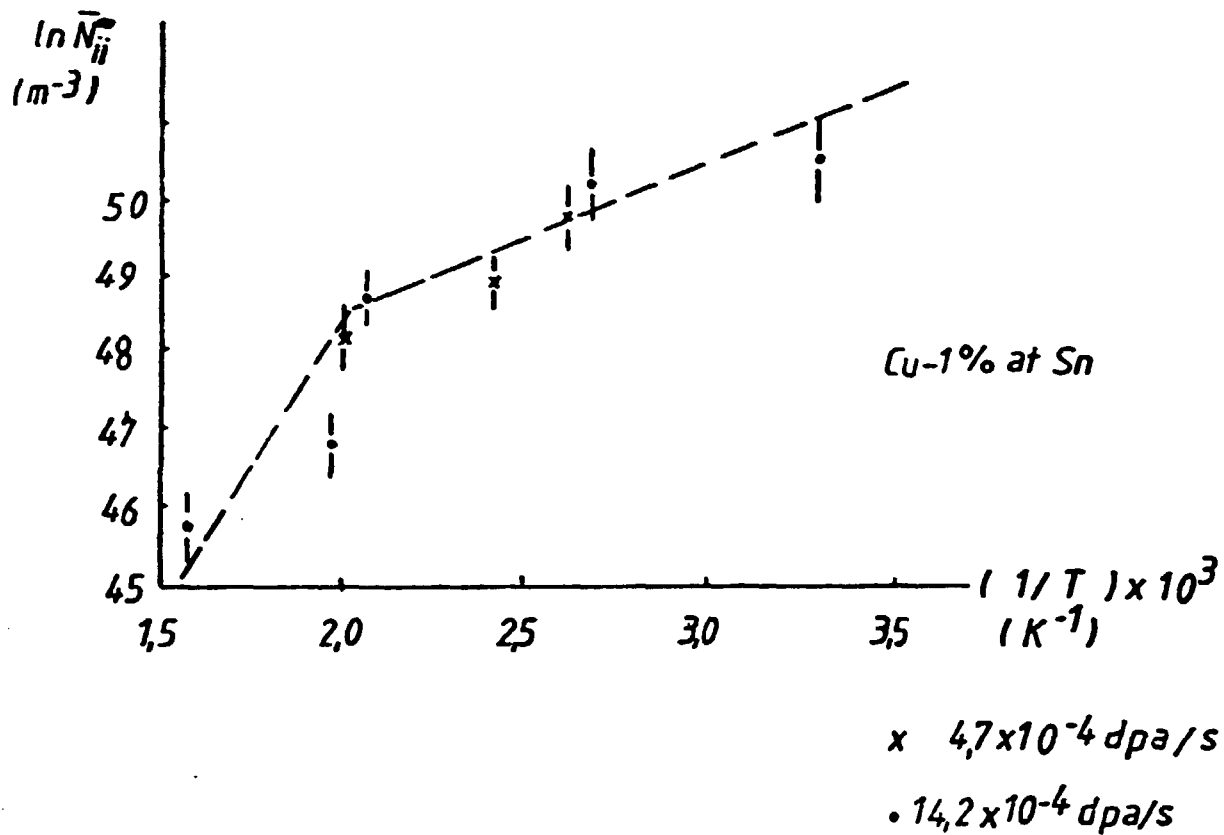


Fig. 49: Curvas de Arrhenius para as densidades de anéis de discordâncias das ligas Cu-1%at Sn e Cu-1%at Pt, considerando apenas a região onde se situaram os defeitos formados (\bar{N}_{ii}^0 = número de anéis de discordâncias/(espessura da amostra-espessura da zona limpa)). T é a temperatura de irradiação eletrônica.

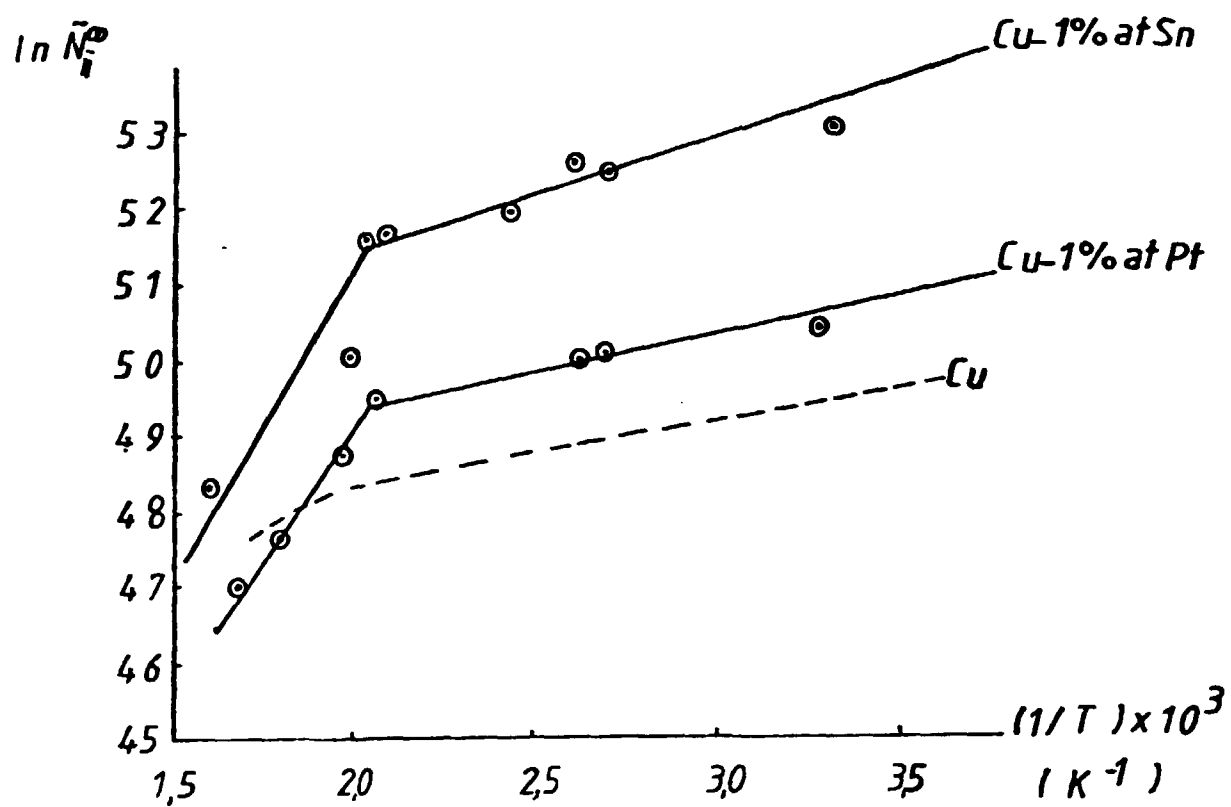


Fig. 50: Curvas de Arrhenius para as densidades corrigidas de anéis de discordância (\bar{N}_{ii}^∞) das ligas Cu-1%at Sn e Cu-1%at Pt (T é a temperatura de irradiação eletrônica).

camadas de anéis de discordância durante o trajeto do feixe eletrônico na lâmina fina em observação [29].

Os gráficos das figuras 48 a 50 para as duas ligas, Cu-1%Sn e Cu-1%Pt, evidenciam que as inclinações das curvas corrigidas são relativamente mais baixas do que as que não sofreram as correções. Além disso, observa-se que para $T = 510K$ há uma significativa mudança das inclinações em cada uma das curvas e que acima de 510K há um rápido aumento na inclinação das mesmas. Foi acrescentada, ao gráfico da figura 50, a curva da densidade de anéis de discordância corrigida para o cobre puro, obtida por Spring e colaboradores [104]. Utilizando-se o valor encontrado por eles para a energia de migração do auto-intersticial $E_{mi} = 0,13$ eV para o cobre puro, onde foram utilizadas condições de irradiações semelhantes às nossas, pode-se encontrar a energia de ligação entre os átomos do 2º elemento de liga e os átomos de cobre (matriz). Os valores encontrados foram: $E_b^i(Sn) = (0,21 \pm 0,03)$ eV para a liga Cu-1%Sn e $E_b^i(Pt) = (0,18 \pm 0,03)$ eV para a liga Cu-1%Pt. Estes valores são obtidos com a parte das curvas da figura 50 onde é válida a teoria BKM modificada, isto é, para temperaturas menores que 510K.

Com relação ao trecho onde a teoria BKM modificada não é válida, $T > 510K$, imagina-se que a queda observada nos valores das densidades de anéis de discordância não seja devido unicamente à perda de defeitos para a superfície nem à movimentação de vacâncias mas, sim, que provavelmente seja devido a instabilidade dos di-intersticiais, isto é, o núcleo dos anéis de discordância tipo intersticial. Assim sendo, utilizando a teoria desenvolvida por Bourret [16,17], onde está incluído o termo para a dissociação de di-intersticial, obtemos os valores para a energia de ligação em um di-intersticial E_{ii} para altas temperaturas ($T > 510K$). Para a liga Cu-1%Sn encontramos

E_{ii} (Pt) = (0,69 ± 0,09) eV e para a liga Cu-1%Sn foi encontrado E_{ii} (Sn) = (0,78 ± 0,08) eV. Estes valores concordam razoavelmente com valores teóricos de energia de ligação para di-intersticiais obtidos por Johnson [55], o que evidencia a forte ligação dos di-intersticiais nos metais de estrutura cúbica de face centrada.

Os valores que obtivemos com a liga Cu-8%Sn, mostraram uma queda pouco acentuada com relação a densidade de anéis de discordância mesmo a temperaturas altas (figura 51). Isto pode ser explicado da seguinte maneira: acima de 510K há maior movimento vacancial, isto é, as vacâncias podem migrar e uma parcela delas pode interagir com os intersticiais presentes. Além disso os átomos substitucionais (Sn), 2ºs elementos de liga, permanecendo em suas posições da rede (eles apresentam raio atômico maior que os átomos da matriz) não participam dos fluxos de corrente de defeitos que são produzidos tanto devido a temperatura de irradiação como pela própria irradiação embora possa trocar de posição reticular com as vacâncias presentes e este armadilhamento, átomo de soluto-vacância, ocasiona acúmulo de vacâncias em diferentes lugares da rede que não são, em grande parte, destruídas pelo mecanismo de recombinação vacância-intersticial, isto dará lugar a formação tanto de aglomerados de intersticiais como de vacâncias, permanecendo alta a densidade global de anéis de discordância independente do tipo. Este processo é mais efetivo para ligas mais concentradas, como Cu-8%Sn, onde estatisticamente há uma probabilidade maior da interação dos átomos de soluto (Sn, por exemplo) com os outros defeitos presentes. Esta seqüência de fatores poderia acarretar a formação de aglomerados de defeitos constituídos apenas pelos 2ºs elementos de liga, o que não foi constatado em nossas análises microestruturais e nem por meio das análises de difração eletrô

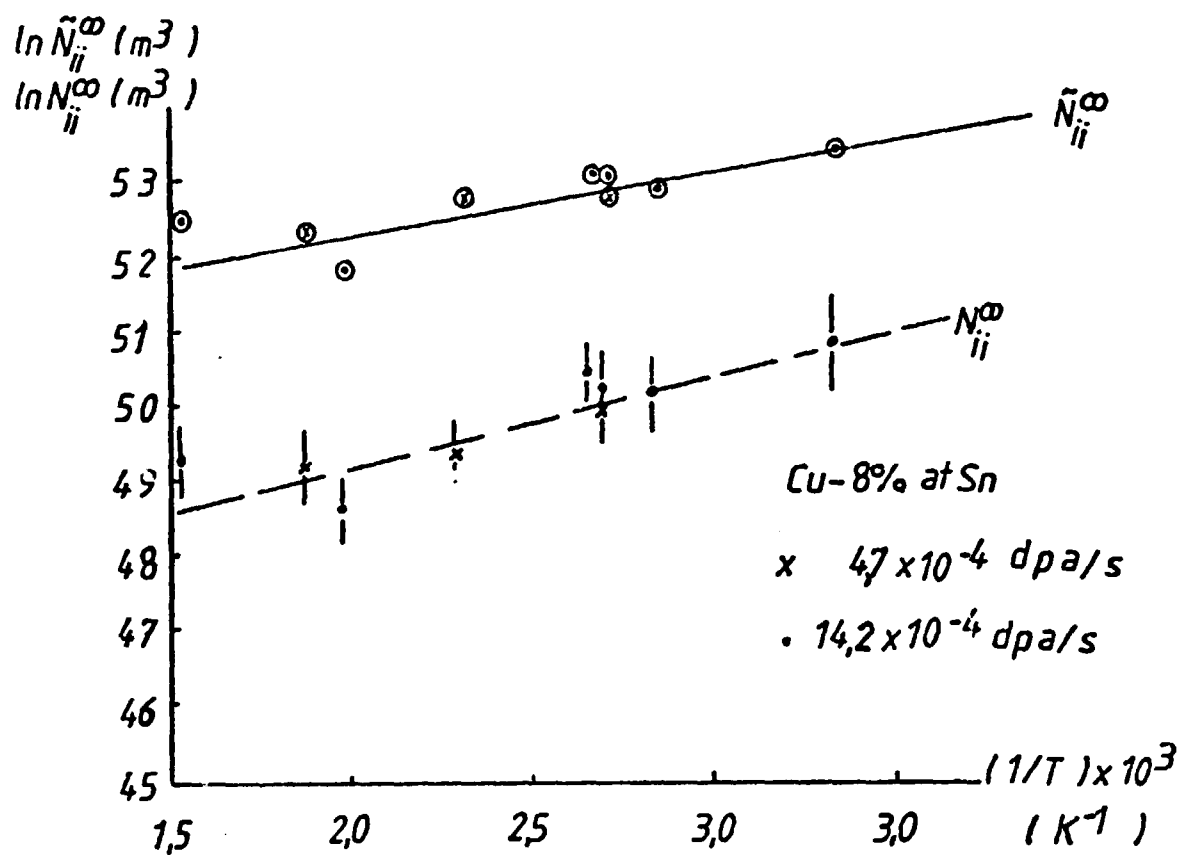


Fig. 51: Curvas de Arrhenius para a densidade de anéis de discordância da liga Cu-8%at Sn (T é a temperatura de irradiação eletrônica).

nica. Por outro lado já foi citado anteriormente que não há formação de fluxos de defeitos relativo aos átomos de soluto que apresentam raio atômico maior que os da rede (Cu) [7].

Vejam, agora, os gráficos da figura 52, onde encontramos a variação do tamanho dos aglomerados de defeitos pontiformes formados devido ao efeito da irradiação e da temperatura de irradiação. Nas ligas de Cu-Sn observou-se dois aspectos distintos, tanto houve influência da dose de irradiação recebida como da temperatura de irradiação, sendo que o efeito da temperatura é bem mais sensível na liga Cu-1%atSn do que na liga Cu-8%atSn, fato já abordado anteriormente. Com respeito ao fluxo de irradiação recebido nota-se o quase paralelismo entre as curvas obtidas com diferentes fluxos, no caso $4.7.10^{-4}$ dpa/s e $1,42.10^{-3}$ dpa/s respectivamente, para uma mesma dose de irradiação incidente. Utilizando as equações propostas por Bourret sobre a variação do tamanho dos aglomerados de defeitos [16], equações 9 e 10 do capítulo 1.3 e considerando-se um tempo de irradiação constante, obtém-se uma série de retas paralelas entre si, dependentes de $K^{1/6}$ (ν e η são constantes), justificando, dessa forma, o paralelismo, por nós encontrado, nas retas da figura 52. Na liga Cu-1%atPt, o efeito da temperatura foi tão sensível quanto ao da liga Cu-1%atSn, embora haja coincidência das duas retas, relativo ao fluxo eletrônico incidente recebido.

Por meio das equações de Bourret, para o tamanho dos aglomerados formados, pode-se também obter o valor da energia de dissociação do di-intersticial. Os valores encontrados foram $E_{11}(\text{Sn}) = (0,77 \pm 0,06)$ eV para a liga Cu-1%atSn e $E_{11}(\text{Pt}) = (0,68 \pm 0,07)$ eV para a liga Cu-1%atPt, utilizando-se sempre a mesma dose de irradiação recebida e o mesmo fluxo de irradiação eletrônica. Estes valores confirmam os valores encontrados pelo

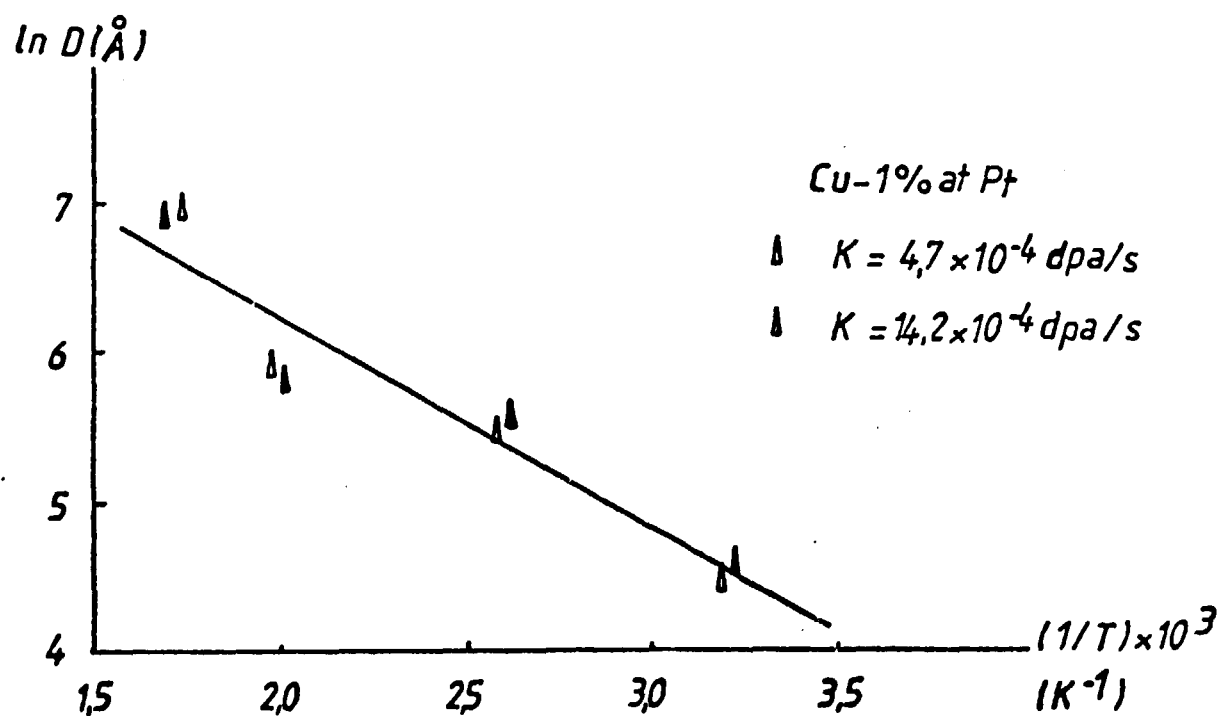
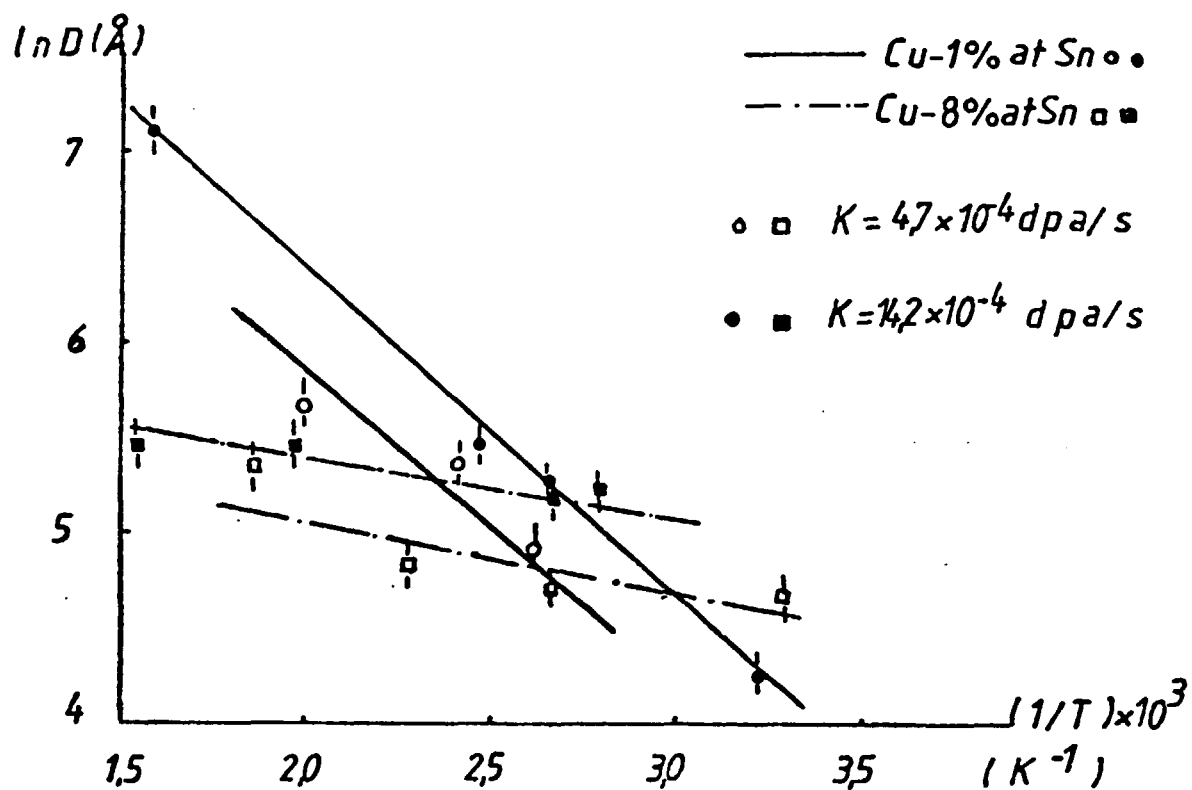


Fig. 52: Curvas de Arrhenius para os diâmetros dos anéis de discordância (D) das ligas Cu-Sn e Cu-Pt (T é a temperatura de irradiação eletrônica).

outro método utilizado, isto é o método envolvendo as densidades de anéis de discordância.

Nós vimos que há possibilidade de acoplamento de fluxos de vacâncias ou de átomos intersticiais com fluxos de soluto em uma solução sólida diluída que apresenta estrutura cristalina do tipo cfc. Em uma difusão vacancial, o fluxo de soluto pode seguir o fluxo de vacâncias ou opor-se a ele [31,89]. Na difusão do soluto por mecanismo de átomos intersticiais tipo "Dumbbell", o fluxo de soluto seguirá o fluxo de intersticiais quando os átomos de soluto forem menores que o do solvente e o fluxo será igual a zero, caso os átomos do soluto sejam maiores que o do solvente [6]. Esta não contribuição do fluxo de átomos de soluto maiores que os átomos de solvente no mecanismo atomístico de movimento de intersticiais tipo "Dumbbell" calculado por Barbu [7] vem esclarecer melhor a ausência de segregações visíveis nas ligas Cu-1%Pt e Cu-1%Sn (ligas diluídas subsaturadas).

A liga Cu-Be é o caso especial onde os átomos de soluto são menores que os do solvente com "variação volumétrica atômica" de 26% em relação ao cobre. As ligas estudadas de Cu-Be apresentaram precipitação durante irradiação eletrônica a diferentes temperaturas de irradiação, observando-se uma certa diferenciação na seqüência de precipitação entre Cu-1%Be e Cu-7%Be. Na liga Cu-7%Be (solução sólida supersaturada), a seqüência de precipitação normal que ocorre na liga comercial Cu-2% em peso de Be (Cu-13%Be), liga esta que dispõe de uma vasta literatura, sobre sua precipitação. Dessa forma podemos afirmar que o principal efeito da irradiação eletrônica na liga Cu-7%Be é acelerar a sua cinética de precipitação.

Nas ligas Cu-Be mais concentradas, como a Cu-13%Be, durante a têmpera feita a partir de 1090K, muito do excesso de

berílio fica retido em uma solução sólida supersaturada, que se decompõe com o tempo dando a formação de um precipitado estável de fase γ em matriz rica de cobre. Em temperatura próxima da ambiente (315K), sem presença de irradiação, a taxa de precipitação é tão lenta que nenhuma mudança é observada, mesmo após longo período de tempo. Naturalmente, em temperaturas crescentes de envelhecimento, a precipitação tem lugar, mas não tão acelerada como quando há irradiação de partículas energéticas. Gravilenko e colaboradores [43] observaram após recozimento em 473K/1 h, em Cu-9%atBe, utilizando técnicas de raios X, um espalhamento difuso na forma de estrias na direção $\langle 110 \rangle$, que é típico dos estágios de formação de núcleos finos devido à precipitação de uma fase completamente coerente com a matriz. O mesmo foi observado a 573K/25 h, enquanto que recozimento a 673K apresentou precipitação de uma fase parcialmente coerente com a matriz. Nós também observamos os mesmos fatos, apenas que nas irradiações eletrônicas para o mesmo intervalo de temperatura foram necessários apenas alguns minutos (até 180 segundos) para que a precipitação ocorresse.

É interessante analisar nossos resultados sob a luz dos defeitos responsáveis para a desintegração da solução sólida supersaturada Cu-7%atBe. Primeiramente nossa atenção se dirige para o fato de que amostras não expostas à irradiação eletrônica não são alteradas durante prolongado período à temperatura ambiente, o que indica que as vacâncias, apesar do seu número considerável, em amostras que sofreram tempera, permanecem imóveis à temperatura ambiente e não podem contribuir para a desintegração. Desde que átomos intersticiais são formados juntamente com as vacâncias, durante o bombardeio eletrônico, pode-se dizer que é o movimento dos átomos intersticiais que controla o envelhecimento da liga Cu-7%atBe exposta à irradiação à tempera

tura ambiente. Isto é esperado, pois a difusão de átomos intersticiais é muito maior que a das vacâncias tal que eles devem dar uma contribuição inicial para o processo de intensificação da difusão e rearranjo do cristal.

Em amostras não irradiadas, o efeito do envelhecimento é cada vez mais eficaz em temperaturas crescentes. Nestas temperaturas, as vacâncias começam a se mover e participar da difusão, mas isto não diminui a importância dos átomos intersticiais, apenas que estas reservas tornando-se exauridas dão ao movimento das vacâncias um papel de extrema importância. As vacâncias também tem um papel importante na desintegração da solução sólida supersaturada sujeita a irradiação eletrônica quando a temperatura de irradiação começa a elevar-se consideravelmente. Neste caso, a diferença na taxa e no grau de desintegração em amostras irradiadas e não irradiadas diminui com elevação de temperatura. Quando a temperatura de recozimento é aumentada, ocorre alguma desintegração causada pela difusão de vacâncias termicamente em equilíbrio. Para longos tempos de recozimento, onde as reservas dos defeitos originados por têmpera ou irradiação chegam ao fim, este processo torna-se decisivo, embora não devamos esquecer que as vacâncias originadas por radiação ou por têmpera tem características diferentes. Vacâncias originadas por têmpera são formadas sobre as condições de equilíbrio termodinâmico para as altas temperaturas, onde sua mobilidade é comparativamente alta. Elas podem se combinar com uma outra ou com átomos de impureza. Divacâncias são muito mais móveis do que uma vacância e o mesmo se pode dizer dos grupos onde as vacâncias se agrupam com alguns átomos de impureza ou 2º elemento de liga. Já as vacâncias originadas por irradiação são formadas à temperaturas relativamente baixas (~ 320K), onde sua mobilidade para difusão é baixa. As vacâncias devido a ir-

radiação raramente formam algum complexo e então migram como de feitos simples. Nós sabemos que a energia de ativação para o mo vimento de vacâncias simples é maior do que àquela para os com- plexos; Assim, elas começam a se mover em temperaturas aprecia- velmente altas. Em determinado estágio de recozimento onde os átomos intersticiais estão praticamente esgotados e as vacânci- as simples ainda não participam do processo, a desintegração é devido principalmente aos complexos de vacâncias.

Com referência às nossas irradiações eletrônicas, não foram constatadas quaisquer precipitações originadas somente pe los recozimentos feitos a diferentes temperaturas, durante ob- servações feitas previamente à irradiação eletrônica (mantive- mos cada lâmina fina utilizada, durante 15 minutos, a $(T_{irr} + 100)$ K, previamente à irradiação eletrônica). Além disso, devi- do aos prolongados tempos de recozimento para a solubilidade das ligas de cobre (2 meses) houve perfeita distribuição dos átomos de Be na matriz de cobre, isto é, os átomos de berílio ficaram perfeitamente dispersos na solução sólida.

Muitos pesquisadores, utilizando a técnica de espec troscopia Auger, estudaram a segregação do soluto próximo à su- perfície das amostras irradiadas pela análise da variação da concentração do soluto através da espessura da amostra (perfil da concentração do soluto através da amostra). Desde que super- fícies atuam como sorvedouros de defeitos puntiformes induzidos por radiação, os fluxos de defeitos puntiformes em direção à su perfície causam enriquecimento do soluto ou empobrecimento para certos solventes nas regiões próximas à superfície. Bartels e colaboradores [11] informam que provavelmente este método de de tecção cria obstáculos consideráveis em ligas de Cu-Be devido ao fato que ocorre enriquecimento de Be na superfície da amos tra mesmo em estados não irradiados, provavelmente devido sua

alta afinidade com o oxigênio. Nos nossos estudos das ligas de Cu-Be em Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Voltagem onde o vácuo dinâmico atinge 10^{-9} torr, tal fato não ocorreu; Além disso, não foram constatadas quaisquer segregações na superfícies das lâminas finas antes das irradiações com elétrons de 1 MeV ao microscópio para as temperaturas de irradiação utilizadas.

Considera-se como alteração da estabilidade da fase de uma liga, devido à irradiação, qualquer mudança microestrutural que não ocorra na ausência de irradiação, mantidas constantes todas as outras condições. Soluções sólidas podem se dissociar e impurezas (solutos) podem segregar devido à introdução dinâmica e a aniquilação de defeitos puntiformes pela irradiação, isto é, precipitação em ligas monofásicas pode ocorrer em superfícies externas, contornos de grão, discordâncias e vazios se, como resultado da radiação induzindo segregação, o enriquecimento local do soluto nos sorvedouros excede o limite de solubilidade (especialmente na liga de solução sólida subsaturada Cu-1%atBe). O enriquecimento de solutos com raio atômico maior que o da matriz em regiões longe dos sorvedouros é geralmente pequeno tal que precipitação na matriz acontece somente quando a composição homogênea da liga está próxima do limite de solubilidade à temperatura de irradiação (Cu-1%atSn, Cu-1%atPt).

Com relação a "textura TWEED", Wilkes e colaboradores [122] não a encontraram após tratamentos térmicos de envelhecimento em ligas Cu-3%atBe, também não foram observados efeitos difusos nos pontos que compõem o padrão de difração observado concluindo que ocorre pouca formação de zonas do tipo Guinier-Preston nesta composição e nas micrografias eletrônicas foram observadas imagens similares a estas zonas GP, embora não alinhadas em uma orientação preferencial. "Eles encontraram presen

ça das zonas GP em Cu-1% Be (em peso) e que a região Solvus da zona GP vai para 593K. Em envelhecimento ao redor de 473K para tempos de até 100 horas, não produziu mudanças na microestrutura que sofreu têmpera. A textura TWEED formou-se durante envelhecimento após 473K até 573K. O precipitado γ' é nucleado por zonas GP quando as mesmas estão presentes e acima da região Solvus para as zonas GP, aproximadamente 593K, γ' é nucleado heterogeneamente". (Neste caso não há irradiação incidente, apenas têmpera seguida de envelhecimento).

Em nossos resultados, utilizando irradiação eletrônica de 1 MeV de energia, a linha Solvus para a zona GP situou-se por volta de 373K para as ligas de Cu-1%Be e Cu-7%Be (desa forma, a irradiação eletrônica induziu a formação da fase metaestável γ'' mais cedo). A fase metaestável γ'' permanece até 573K e acima de 573K observamos precipitados γ' e γ , sendo melhor analisada na liga Cu-1%Be, onde a segregação induzida por radiação ocorre menos intensamente, o que é melhor para o estudo destas segregações. Inicia-se também acima de 573K a precipitação em discordâncias.

A seqüência de segregação nas ligas Cu-Be devido a irradiação eletrônica parece ser a mesma de literatura atual, entretanto existem muitas controvérsias sobre os planos de hábito das segregações formadas e também das fases metaestáveis observadas dos precipitados [14,103]. Nós encontramos para a liga Cu-7%Be a seguinte seqüência de precipitação:

α -----> Zonas G.P. ---> γ'' ---> γ' ---> $\gamma + \alpha_{ss}$
solução sólida

e para a liga Cu-1%Be:

α -----> Zonas G.P. -----> γ'' -----> $\gamma' + \alpha_{ss}$
solução sólida

Foram observadas precipitação homogênea e precipitação heterogê

nea. Nós sabemos que a "Radiação induzindo (Acelerando) Segregação e Precipitação" é governada pela interação dos átomos de soluto com átomos intersticiais e vacâncias produzidos pela radiação. Se os átomos do soluto são menores que os do solvente (matriz) eles poderão segregar sobre os sorvedouros de defeitos durante a irradiação. A precipitação heterogênea, ao redor das discordâncias, em solução sólida da liga Cu-Be, pode ser entendida por este mecanismo. Para a precipitação homogênea, o mecanismo principal envolve intersticiais de Cu armadilhados a átomos de Be para formar configurações do tipo "Dumbbell misto", isto é, o transporte de Be no cobre pode ser realizado por difusão tipo Dumbbell misto onde essa difusão consiste simplesmente em uma seqüência alternada de pulos de "aprisionamento" do soluto, seguidos de pulos rotacionais do "Dumbbell" como um todo (Ver apêndice 7.3), prosseguindo com a migração preferencial da parte do átomo intersticial Be e subsequente aglomeração destes átomos em planos [100] para formar as zonas iniciais de Guinier-Preston. A continuada segregação e crescimento dos aglomerados pode levar a seqüência $\gamma'' \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma$ (ver figuras 7 e 17 onde são mostrados os planos cristalográficos desta seqüência). Este "tunelamento" em configuração do "Dumbbell misto", ao longo de direções $\langle 100 \rangle$, parece ser a explicação mais plausível devido ao pequeno tamanho dos átomos de berílio o que facilitaria o armadilhamento intersticial e a alta taxa de migração do berílio.

Como já foi mencionado anteriormente, o comportamento de precipitação das 2 ligas Cu-1%atBe e Cu-7%atBe, até 500 K é bem parecido, isto é, observam-se precipitações que ocupam todo o interior da região da amostra irradiada. Acima de 500 K, observa-se que a liga mais concentrada, Cu-7%atBe, tem uma distribuição de precipitados na região mais central da amostra ir-

radiada enquanto que a liga Cu-1%atBe mostrou comportamento inverso, isto é, os precipitados formaram-se junto à superfície ou então junto às discordâncias presentes.

O efeito Kirkendall inverso juntamente com a formação e migração de complexos intersticial - soluto dão um esclarecimento do fato acima citado .

O efeito Kirkendall inverso, eficaz para ligas mais concentradas, caso da liga Cu-7%atBe, causa enriquecimento máximo do soluto quando seus átomos difundem exclusivamente por mecanismo intersticial e empobrecimento quando o mecanismo é via vacancial.

A segregação resultante da formação e migração de complexos intersticial - soluto apresentam um máximo quando a energia de migração do complexo torna-se aproximadamente igual a energia de migração da vacância. Então o enriquecimento de soluto via complexos é esperado para solutos que armadilham intersticiais, pelo menos, até as temperaturas onde as vacâncias tornam-se móveis. Esse mecanismo é importante para solutos de tamanho atômico menor que o átomo da rede, pois prendem-se mais fortemente do que os solutos de raio atômico maior que o da rede.

Desde que interações defeito - soluto são menos efetivas para altas temperaturas, a difusão dos complexos defeito - soluto pode dominar à temperaturas mais baixas, enquanto que os efeitos Kirkendall inverso podem dominar a altas temperaturas . Em razão do efeito Kirkendall inverso ser mais eficaz em ligas concentradas, a formação de precipitados não situa-se em superfícies das amostras (sorvedouros naturais), mas sim no seu interior. Fato observado na liga Cu-7%atBe (vide figura 31.b).

Já na liga Cu-1%atBe, liga bem mais diluída, o efeito dos complexos defeito - soluto é dominante dando formação de

precipitados junto a sorvedouros (vide figura 3la.). Além disso, a figura 1 nos dá, para a segregação do soluto induzida por radiação, para $K = 10^{-4}$ dpa/s, o intervalo médio de irradiação entre 350 K e 800 K, o que está de acordo com os nossos resultados.

6. CONCLUSÕES

Como vimos, as soluções sólidas podem se dissociar e impurezas (soluto) podem segregar através da introdução e aniquilação dinâmica de defeitos puntiformes originadas por irradiação eletrônica, isto é, a precipitação em ligas monofásicas podem ocorrer em superfícies externas, contornos de grão, discordâncias e vazios se, como resultado da radiação induzindo segregação, o enriquecimento local do soluto junto aos sorvedouros exceder o limite de solubilidade, especialmente em soluções sólidas subsaturadas como a liga Cu-18atBe.

O enriquecimento de solutos de átomo maior que o solvente em regiões afastadas dos sorvedouros é geralmente pequeno, tal que precipitação na matriz só é esperada quando a composição homogênea da liga está próxima do limite de solubilidade na temperatura de irradiação, o que não ocorreu para as ligas Cu-Sn e Cu-Pt estudadas.

Os aspectos principais observados realizados "in situ" das irradiações eletrônicas foram:

1. Para baixas temperaturas de irradiação e também baixos fluxos de elétrons incidentes, foi observada uma grande densidade de anéis de discordâncias e precipitados do tipo "zona de Guinier-Preston".

- 2.1. Para um determinado fluxo de elétrons foi observado, em um grande intervalo de temperaturas de irradiação, a estabilização e o crescimento dos anéis de discordância. Estes crescem com o aumento da temperatura de irradiação e também com a

dose de radiação empregada (Cu-Sn e Cu-Pt).

2.ii. Para os anéis de discordância, obteve-se o valor da energia de ligação entre os átomos do 2º elemento de liga e os átomos de cobre (matriz). Foram encontrados os valores $E_L^i(\text{Sn}) = (0,21 \pm 0,03)$ eV para a liga Cu-1%atSn e $E_L^i(\text{Pt}) = (0,18 \pm 0,03)$ eV para a liga Cu-1%atPt. Para altas temperaturas de irradiação encontrou-se a energia de ligação de um di-intersticial: $E_{ii}(\text{Pt}) = (0,69 \pm 0,09)$ eV para a liga Cu-1%atPt; $E_{ii}(\text{Sn}) = (0,78 \pm 0,08)$ eV para a liga Cu-1%atSn. Estes valores encontrados concordam com os valores teóricos de energia de ligação para di-intersticiais.

3.1. As precipitações nas ligas Cu-Be são perfeitamente observáveis e pode-se constatar a formação de "superestruturas" através dos padrões de difração eletrônica. Nas condições de temperatura e irradiação altas foi constatada a formação de vazios na liga Cu-7%atBe.

3.ii. A seqüência de precipitação das ligas Cu-Be, devido a incidência de elétrons de 1 MeV, é a seguinte:

α solução sólida \rightarrow Zonas de Guinier-Preston $\rightarrow \gamma'' \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma$,
para a liga Cu-7%atBe;

α solução sólida \rightarrow Zonas de Guinier-Preston $\rightarrow \gamma'' \rightarrow \gamma'$,
para a liga Cu-1%atBe.

A linha SOLVUS para a zona G.P. situou-se por volta de 373K, para ambas as ligas Cu-Be.

4.1. Para altas temperaturas, com os fluxos de elétrons incidentes utilizados, diminui consideravelmente a densidade dos anéis de discordância. Os anéis migram rapidamente para a superfície, bem como as discordâncias, interagem uns com os outros e se aniquilam (ligas Cu-Sn e Cu-Pt). Para a liga Cu-1%atBe, não foram observados precipitados e não houve alteração dos padrões de difração eletrônica correspondentes (o limi-

te de solubilidade, neste caso, não é ultrapassado). Na liga Cu-7%atBe, a formação de precipitados é perfeitamente observada e analisada, tanto microestrutural quanto por difração eletrônica (aqui, ainda é ultrapassada a linha solvus).

APÊNDICE 7.1.

Comparação entre Microscópio Ótico e Microscópio Eletrônico

Fundamentalmente, microscópios eletrônicos e óticos são idênticos, isto é, ambos servem para aumentar pequenos objetos, normalmente invisíveis a olho nú. A diferença básica entre os dois, entretanto, é que o microscópio eletrônico de transmissão utiliza um feixe eletrônico para iluminar a amostra enquanto que o microscópio ótico utiliza um feixe luminoso (incluindo raios ultra violeta) para este propósito. A tabela 5 apresenta as principais diferenças entre o microscópio ótico e o eletrônico de transmissão.

Já que a iluminação de uma amostra em um microscópio eletrônico de transmissão é feita por um feixe eletrônico no vácuo, há certas limitações inerentes ao processo. Entretanto, com a utilização adequada de seus acessórios podemos extrair muitas informações. Isto é verdadeiro, especialmente quando o microscópio combina dispositivos de varredura da imagem, difração eletrônica e análise de R-X. Basicamente a terminologia dos componentes de um microscópio eletrônico é semelhante a aquela para o microscópio ótico (Figura 53).

	Microscópio Eletrônico de Transmissão	Microscópio Ótico
Feixe de Iluminação	Feixe de elétrons	Feixe de Luz
Comprimento de Onda	0,0601Å(40kV) - 0,0087Å(1000 kV)	7.500Å(visível)-2.000Å (ultravioleta)
Meio	Vácuo	Atmosfera
Lentes	Lentes magnéticas ou eletrostáticas	Lentes Óticas (vidro)
Ângulo de Abertura	- 35'	- 70°
Poder de Resolução	Ponto a Ponto: 5 Å Rede: 2,04 Å	Visível: 2.000Å Ultravioleta: 1.000 Å
Aumento	100 x - 300.000 x	10 x - 2.000 x
Focalização	Elétrica	Mecânica
Contraste	Absorção por espalhamento, difração, fase	Absorção, reflexão

Tabela 5: Comparação entre Microscópio Eletrônico de Transmissão e Microscópio Ótico

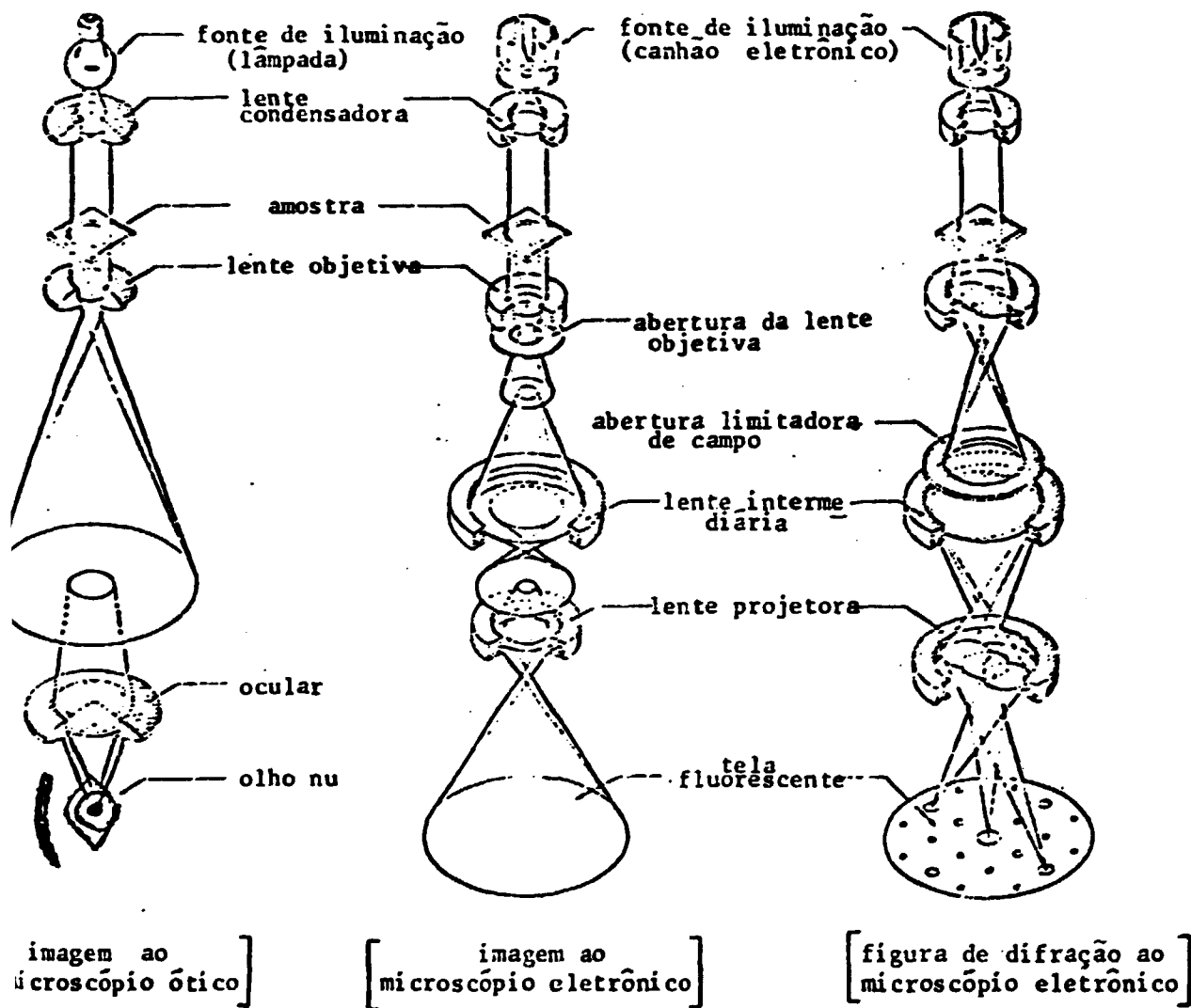


Figura 53: Comparação da formação de imagens.

APÊNDICE 7.2.Mecanismos de formação de imagem em um Microscópio Eletrônico de Transmissão

Na natureza dispomos de materiais amorfos e materiais cristalinos. A passagem de elétrons de uma certa energia através dos átomos de uma amostra causa espalhamento desses elétrons devido a sua carga elétrica e devido à sua interação com o núcleo atômico. A figura 54.a mostra uma distribuição esquemática da intensidade do espalhamento elástico dos elétrons em função do ângulo de espalhamento.

A intensidade de elétrons que atravessa a amostra é igual a $I_T = I_0 - I_R$ (1), onde I_T é o feixe transmitido, I_0 é o feixe incidente e I_R é o feixe refletido (figura 54.b).

O contraste de uma imagem formada, em relação a estes feixes eletrônicos é igual a $C = \frac{I_0 - I_T}{I_0}$. Para $I_0 = I_T$ temos $C = 0$, isto é, completa escuridão. Assim sendo o brilho de uma imagem será definido por meio da intensidade I_T dos elétrons transmitidos no lado inferior da amostra, aqueles cuja abertura da lente objetiva deixa passar (figura 55). Muitos elétrons são perdidos por meio do espalhamento devido ao mecanismo coulombiano. Existem vários fatores que modificam o contraste de absorção de espalhamento. Há maior absorção de elétrons no material com número atômico crescente Z ; com espessura t crescente da amostra; densidade de átomos para interagir na região

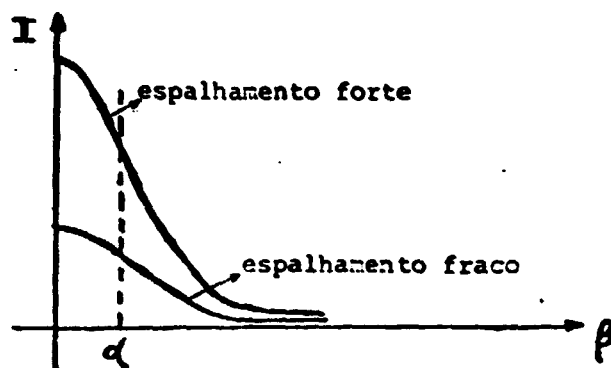


Fig. 54 a: Intensidade do espalhamento elástico dos elétrons em função do ângulo de espalhamento

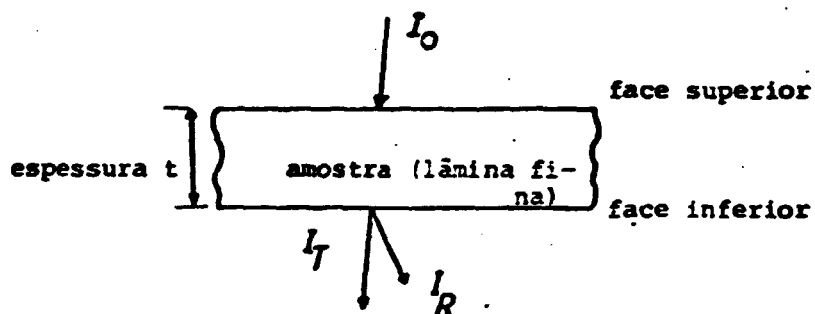


Figura 54 b: Lâmina fina atravessada por um feixe de elétrons (I_0).

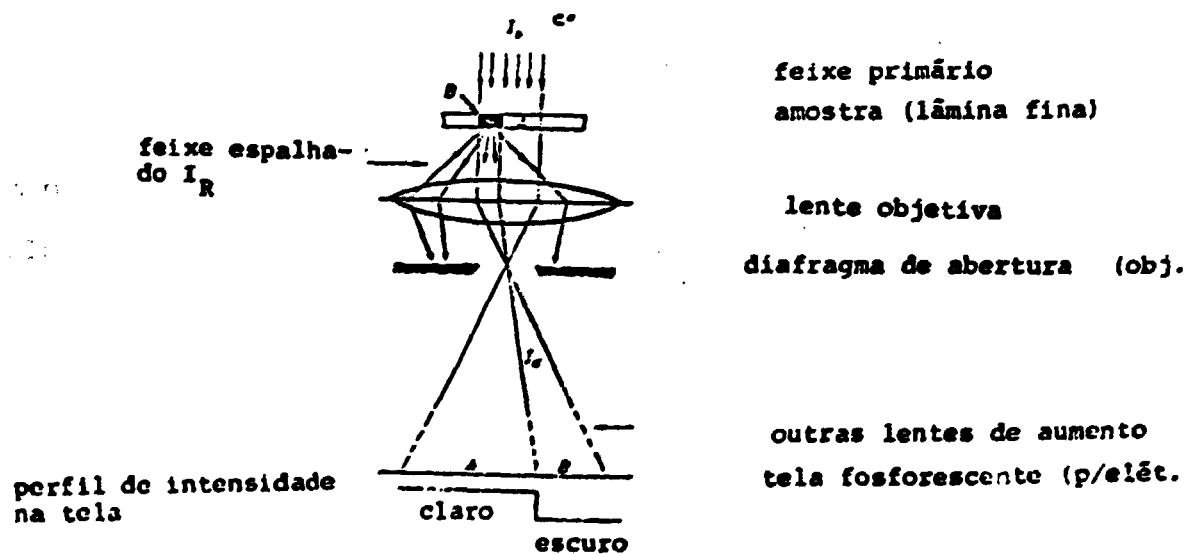


Fig. 55: Formação de imagem de objeto amorfo (esquemático)

de transmissão dos elétrons (densidade ρ , densidade de massa ρt); com ângulo de abertura α decrescente; com energia decrescente dos elétrons incidentes (tensão de feixe U). Assim podemos definir o contraste de absorção por espalhamento: $I_T/I_0 = e^{-k} = e^{-C(\alpha, U, Z) \cdot \rho t}$ (2)

Nas amostras amorfas temos espalhamento eletrônicos ao acaso, mas nas amostras cristalinas atua o caráter "partícula-onda" dos elétrons onde se pode utilizar o princípio de Huygens-Fresnel, por termos uma ordenação atômica regular na rede cristalina, o que dará periódicas diferenças de caminho para os elétrons, nos centros de espalhamento (diferenças de fase), fazendo valer a lei de Bragg (equação de Bragg) (figura 56):

$$n \cdot \lambda = 2 d \text{ sen } \theta \quad (3)$$

onde λ é o correspondente comprimento de onda do feixe incidente, θ é o ângulo de incidência dos elétrons e d é a distância interplanar. O caminho de uma "onda eletrônica" através de um cristal pode ser tratado matematicamente de duas maneiras: teoria cinética e teoria dinâmica de formação de imagem. Aqui, citaremos a teoria cinemática.

Basicamente temos um feixe de elétrons de vetor de onda primária \vec{k}_0 que interage com um átomo e produz um feixe de elétrons de vetor de onda secundária \vec{k} , ambos vetores de onda com o mesmo comprimento de onda λ , mas diferentes fases e eventualmente diferentes amplitudes (figuras 57 e 58).

Para o cálculo da intensidade emergente da "lâmina fina" existe uma série de aproximações:

1. O enfraquecimento do feixe de elétrons devido ao espalhamento difuso (espalhamento inelástico dos elétrons, vibrações de calor) será desprezado, isto é, temos $I_0 = I_T + \sum_1 I_{R1}$ (3)

2. Quando atua um grande número de reflexões, dá-se o

o nome de "multifeixe" (em Inglês: Multi Beam Condition). No caso da intensidade de um feixe I_R em função das condições de reflexão ser bem maior que a soma das intensidades I_{Ri} de todos os outros feixes de reflexão, isto é $I_R \gg \sum_i I_{Ri}$ (Este caso é muito utilizado para cálculos de contraste) temos a atuação do feixe transmitido e de um feixe refletido, chamado de "duplo feixe" (em Inglês: Two Beam Condition).

3. Deve-se ter $I_T \gg I_R$, isto é, a interação entre o feixe transmitido e o feixe refletido será desprezada. A intensidade do feixe primário deve ser muito maior que a do feixe refletido que por sua vez pode ser diferenciado dos outros refletidos (figura 59).

4. A intensidade pode ser decomposta em ordenadas (x,y) , ou melhor, em I_{xy} , e divide-se a "lâmina fina" em várias colunas $\Delta x \cdot \Delta y \cdot t$ onde cada coluna é independente uma da outra (em razão do pequeno ângulo de reflexão θ) (figura 60).

Vejamos, agora, aspectos teóricos aplicados à teoria cinemática. A amplitude de uma onda pode ser descrita como sendo $A = \sum_n f_n \cdot \exp i\varphi_n$ onde φ_n é a fase da enésima onda unitária e f_n a sua amplitude (normalmente dependente do fator de espalhamento, da amplitude da onda incidente e da distância entre o centro de espalhamento e o ponto de observação). Considerando a figura 57, temos a diferença de caminho de dois feixes $y - x = r \cdot \cos \alpha = r \cdot \cos \beta$ onde $r = |\vec{r}|$ e $\vec{r} = m \cdot \vec{a} + n \cdot \vec{b} + p \cdot \vec{c}$ (m, n, p são números inteiros). Como $\cos \alpha = \vec{k} \cdot \vec{r} / |\vec{k}| \cdot |\vec{r}|$; $\cos \beta = \vec{k}_0 \cdot \vec{r} / |\vec{k}_0| \cdot |\vec{r}|$; $y = |\vec{r}| \cdot (\vec{k} \cdot \vec{r}) / |\vec{k}| \cdot |\vec{r}| = \lambda \vec{k} \cdot \vec{r}$ e $x = \lambda \vec{k}_0 \cdot \vec{r}$, segue que $y - x = \lambda (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}$ (4)

Por outro lado $(y-x) / \lambda = (\text{diferença de fase}) / 2\pi = \Delta\varphi / 2\pi$. $\Delta\varphi = 2\pi(y - x) / \lambda$ (5)

Por meio das equações (4) e (5) temos

$$\Delta\varphi = 2\pi (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r} \quad (6)$$

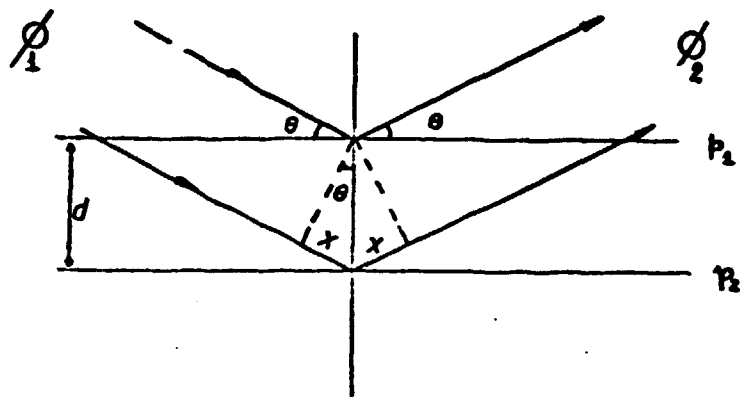


Fig. 56: Incidência de elétrons em um cristal (lei de Bragg).

ϕ_1 = feixe incidente com comprimento de onda λ ;
 ϕ_2 = feixe refletido (1º máximo);
 P_1 = 1º plano refletor da onda;
 P_2 = 2º plano refletor da onda;
 d = distância interplanar
 θ = ângulo de incidência dos elétrons
 x = diferença de espaçamento

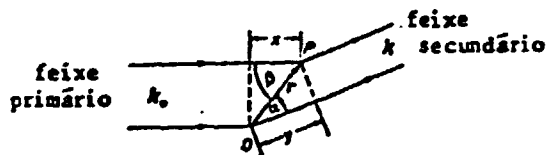


Fig. 57: Espalhamento de uma onda eletrônica em dois átomos O e P.

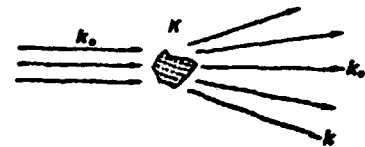


Fig. 58: Espalhamento de uma onda eletrônica em um cristal K de forma e orientação quaisquer

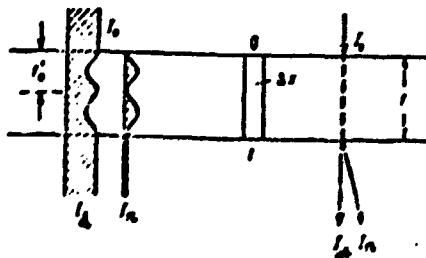


Fig. 59: Evolução da intensidade dos feixes transmitido e refletido (I_1) durante passagem pela amostra sob condições dinâmicas

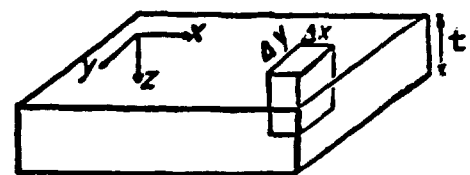


Fig. 60: Decomposição da lâmina fina em "colunas" Ax, Ay, At .

Portanto temos que

$$A = \sum_n f_n \cdot \exp i \cdot 2\pi \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_n \quad (7)$$

Integrando a equação (7) em um volume V_0 temos

$$A(\vec{k}, K) = \frac{1}{V_0} \int_k f(\vec{r}) \cdot \exp 2\pi i (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_n \cdot d\vec{V} \quad (8)$$

Esta solução dá a amplitude A como função das seguintes variáveis independentes: - Forma do cristal K .

- Orientação do cristal (\vec{r}_n, \vec{k}_0) .

- Direção de espalhamento (\vec{k}) .

No metal puro ($f(\vec{r}) = \text{constante}$) temos:

$$A(\vec{k}) = f(\theta) \int_k e^{2\pi i (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}} d\vec{V} \quad (9)$$

onde $f(\theta)$ depende do átomo ($\theta = \text{ângulo entre } \vec{k} \text{ e } \vec{k}_0$) e, a integrante depende da rede cristalina. A diferença $\vec{k} - \vec{k}_0$ é o vetor da rede recíproca denominado \vec{g} . Dessa forma $\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g}$ é uma equação vetorial que está correlacionada com a chamada "Esfera de Ewald" ou "Esfera Refletora". Podemos dizer que a "Esfera de Ewald" é a caracterização geométrica das condições de reflexão. O vetor \vec{g} , vetor reflexão, tem como módulo $|\vec{g}| = 1/d$, onde d é a distância entre os planos atômicos que obedecem a Lei de Bragg (figura 61).

Existe um parâmetro muito importante chamado "parâmetro de desvio" $s = |\vec{s}|$; O vetor \vec{s} nos dá o quanto se modifica a equação exata de Bragg ($\vec{k}_0 + \vec{g} = \vec{k}$). O vetor \vec{s} é como \vec{g} , \vec{k} e \vec{k}_0 , um vetor do campo recíproco, de dimensão $(\text{Å})^{-1}$, $\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g} + \vec{s}$. Na figura 62 vemos uma melhor caracterização desta relação. O vetor \vec{s} é importante para o estudo de contraste de defeitos. Quando $|\vec{s}| = 0$, nós temos a relação de Bragg, isto é, $\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{g}$ (condição de dois feixes).

O tratamento cinemático do contraste de imagem é feito por meio da solução da equação de Schrödinger utilizando-se a aproximação de Born (energia cinética dos elétrons é bem maior

que a energia potencial do cristal). O potencial da rede cristalina é dado por $V_0 + \sum_{\vec{g}} V_{\vec{g}} \cdot \exp(i \cdot 2\pi \cdot \vec{g} \cdot \vec{r})$, onde a somatória é sobre todos os vetores da rede recíproca e V_0 é aproximadamente igual a 20 eV. Assim V_0 será sempre muito menor que a diferença de potencial utilizada no microscópio eletrônico de transmissão, E , e torna-se desprezível. O mesmo não acontece com $\sum_{\vec{g}} V_{\vec{g}}$. Assim a equação de Schrödinger fica sendo igual a

$$(h^2/8\pi^2 m) \Delta \Psi - e V(\vec{r}) \Psi = e E \Psi \quad (10)$$

onde E é a tensão de aceleração dos elétrons ($E > 0$) - A equação (10) pode ser colocada como

$$\Delta \Psi + 4\pi^2 k_0^2 \Psi = - 4\pi^2 U(\vec{r}) \Psi \quad (11)$$

onde $U(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} U_{\vec{g}} \exp(i \cdot 2\pi \cdot \vec{g} \cdot \vec{r})$; $U_{\vec{g}} = 2(me/h^2) \cdot V_{\vec{g}}$; $V_0 \approx 0$; e $(E + V_0) = h^2 k_0^2 / 2m$; k_0 é o vetor de onda do feixe primário.

Sabemos que sem espalhamento eletrônico temos

$$\Delta \Psi + 4\pi^2 k_0^2 \Psi = 0, \text{ cuja solução é } \Psi = \exp(i \cdot 2\pi \cdot \vec{k}_0 \cdot \vec{r}) \quad (12)$$

Com a aproximação de Born, substituição da função de onda não perturbada $\Psi(\vec{r})$ pelo potencial de perturbação Ψ_0 , $U \Psi_0$ descreve os elétrons refletidos que não são mais influenciados pela perturbação, obtemos

$$\Delta \Psi + 4\pi^2 k_0^2 \Psi = - 4\pi^2 \cdot U(\vec{r}) \Psi_0 \quad (13)$$

cuja solução é

$$\Psi_{\vec{g}}(\vec{r}) = \Phi_{\vec{g}}(\vec{r}) \exp i \cdot 2\pi \cdot (\vec{k}_0 + \vec{g}) \cdot \vec{r} \quad (14)$$

onde $\Phi_{\vec{g}}(\vec{r})$ é dependente do parâmetro de desvio $|\vec{s}_{\vec{g}}|$, do comprimento de extinção $\xi_{\vec{g}}$, da espessura da amostra z e do ângulo de Bragg.

Quando se tem um cristal real, deve-se introduzir a perturbação da rede. Dessa forma utiliza-se o chamado "vetor deslocamento" \vec{v} (também chamado vetor distorção) em vez de $\vec{r} = m \cdot \vec{a} + n \cdot \vec{b} + p \cdot \vec{c}$ dos lugares ideais da rede. Assim trocamos

$$A(\vec{k}) = f(\theta) \int e^{2\pi \cdot i \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}} d\vec{v} \quad \text{do cristal ideal pela amplitude}$$

$$\text{de } A(\vec{s}) = f(\theta) \int_k e^{2\pi \cdot i \cdot (\vec{g} + \vec{s}) \cdot (\vec{r} + \vec{v})} d\vec{v} \quad \text{que se torna igual a}$$

$$A(\vec{s}) = f(\theta) e^{2\pi \cdot i \cdot \vec{g} \cdot \vec{v}} e^{2\pi \cdot i \cdot \vec{s} \cdot \vec{r}} d\vec{v} \quad \text{por ser } |\vec{s}| \gg |\vec{g}| \text{ e } |\vec{v}| \gg |\vec{r}|.$$

Passando para coordenadas (x, y, z) temos

$$A(\vec{s}) = f(\theta) \iiint_k e^{i\phi(x, y, z)} e^{i \cdot 2\pi \cdot s \cdot z} dx dy dz \quad (15)$$

onde $\phi(x, y, z) = 2\pi \cdot \vec{g} \cdot \vec{v}(x, y, z)$ é a mudança de fase em uma onda espalhada:

Com a aproximação de "colunas", já mencionada anteriormente, temos

$$A(x, y, z, s) = f(\theta) \int_{\text{coluna}} e^{i\phi(x, y, z)} e^{i \cdot 2\pi \cdot s \cdot z} dz \quad (16)$$

sendo que $\phi = 2\pi \cdot \vec{g} \cdot \vec{v} = 2\pi |\vec{g}| \cdot |\vec{v}| \cos \gamma$; γ é o ângulo entre \vec{v} e \vec{r} .

Por meio da amplitude, e na verdade, da mudança de fase ϕ , podemos ter informações com relação ao contraste de defeitos que podem estar presentes em um cristal real, o que abordaremos a seguir.

Nos parágrafos anteriores, foram mostrados os principais aspectos concernentes ao contraste de difração. Assim, no caso de amostras cristalinas, o contraste de difração segue a lei de Bragg, isto é, se um conjunto de planos atômicos satisfaz a equação $2d \sin \theta = n\lambda$, teremos como resultado um feixe difratado. Como o espaçamento correspondente ao ângulo de Bragg de um metal simples ou um cristal iônico é aproximadamente 5 \AA , o ângulo de difração 2θ da direção dos elétrons incidentes (ondas incidentes) para aquele dos elétrons difratados (ondas difratadas) é usualmente igual a 5×10^{-3} rad ou mais. Portanto, quando as ondas difratadas são interceptadas pela abertura da objetiva, produz-se o contraste mostrado na figura 63.a; A imagem é identificada como a "imagem em campo claro".

Por outro lado, quando a abertura é movida para interceptar as ondas transmitidas (elétrons) forma-se, então, uma imagem das ondas difratadas; essa imagem é chamada de "imagem em campo escuro" (Figura 63.b). Então, o contraste da imagem em campo escuro é obtido invertendo-se o contraste da imagem em campo claro (exceto quando o cristal é muito fino).

A figura 64 nos mostra, na prática, como utilizamos a abertura da objetiva sobre a figura de difração eletrônica do material em estudo.

Contraste da imagem dos principais defeitos presentes em um cristal perturbado

1) Contraste de discordâncias

1a. Contraste de uma discordância em parafuso

Na figura 65.a, temos uma forma esquemática de uma discordância em parafuso. σ é o cerne da discordância; (x,y,z) é o sistema de coordenadas; \vec{b} , o vetor de Burgers, paralelo ao eixo y ; a direção z tem seu sentido para baixo, paralelo ao feixe eletrônico incidente.

A coluna A-B-C é uma coluna distorcida. O vetor $\vec{v} = (\alpha/2\pi) \vec{b} = (\vec{b}/2\pi) \text{arc tg } z/x$, $0 \leq \alpha \leq 2$.

A mudança de fase é $\phi = \vec{g} \cdot \vec{b} \text{arc tg } z/x = n \cdot \text{arc tg } z/x$, onde n é um número inteiro. A amplitude, neste caso, fica sendo

$$A(x,y,s) = f(\theta) \int_{-z_1}^{z_2} e^{i \cdot n \cdot \text{arc tg } z/x} e^{i \cdot 2\pi \cdot s \cdot z} dz$$

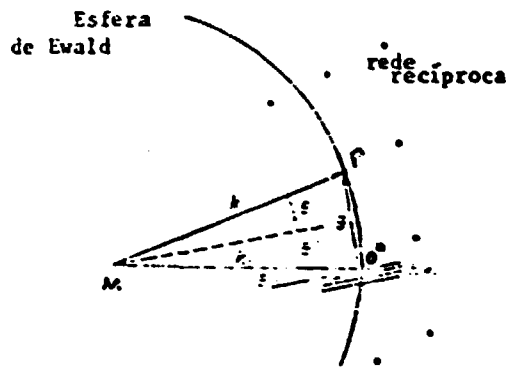


Fig. 61: Definição da Esfera de Ewald na rede recíproca. O^* é a origem da rede recíproca de K.

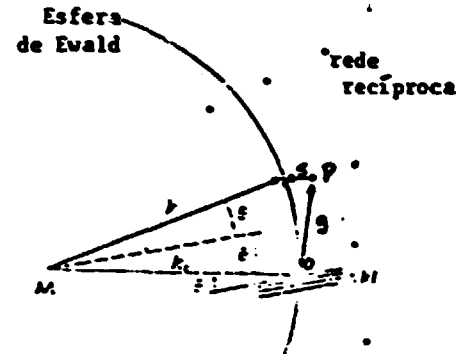


Fig. 62: Caracterização do parâmetro de desvio $|s|$

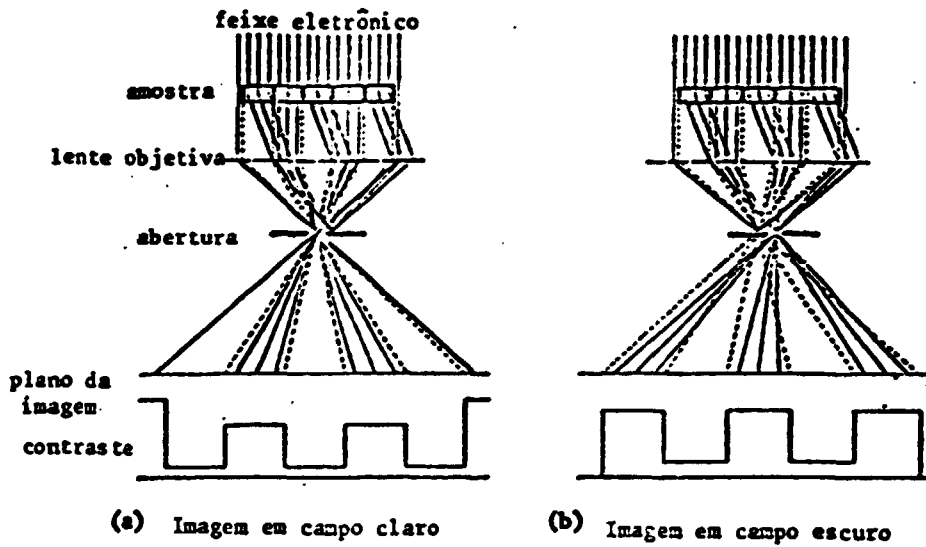
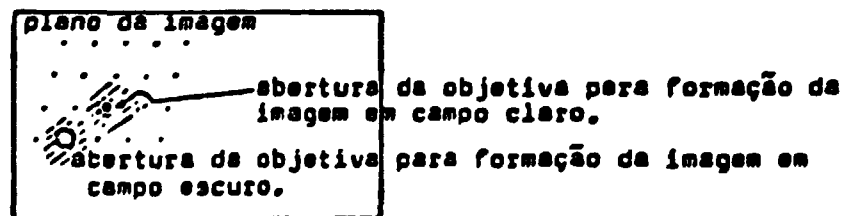


Fig. 63: Contraste em amostras cristalinas. Formação da Imagem.



(O feixe primário é o ponto desenhado maior)

Fig. 64: Formação da imagem em campo claro e campo escuro (Região da abertura da objetiva no plano da imagem)

(não existe dependência com y , mas sim, com " $n = \vec{g} \cdot \vec{b}$ ").

A mudança de fase da onda secundária é igual a

$$\phi = n(\text{arc tg } z/x) + 2\pi sz$$

O perfil da intensidade de contraste da imagem de discordância em parafuso, para diferentes valores de n , é dado pela figura 65.b. Nele vê-se que o contraste situa-se assimetricamente em relação ao núcleo da discordância. Assim a discordância terá como imagem, em campo claro, uma linha escura, assimétrica em relação ao seu núcleo.

Crit. para n : quando $n = \vec{g} \cdot \vec{b} = 0$, temos duas possibilidades, ou $|\vec{b}| = 0$ ou \vec{g} é perpendicular a \vec{b} . Neste 2º caso, a discordância torna-se invisível, isto é, o vetor de Burgers é paralelo à rede de planos de reflexão que está em ação. Assim, podemos determinar o vetor de Burgers, desde que a amostra, durante a rotação, seja deslocada em diferentes orientações para se ter certeza da sua invisibilidade (e não "pseudovisibilidade")

1b. Contraste de uma discordância em cunha

A figura 66.a, mostra uma discordância em cunha com o respectivo vetor de Burgers \vec{b} . Neste caso o vetor deslocamento \vec{V} é dependente de três vetores \vec{u} , \vec{v} , \vec{w} onde

$$\vec{u} = \frac{\vec{b}}{2\pi} \left[\text{arc tg}(z/x) + \frac{1}{4(1-\nu)} \text{sen } 2\alpha \right]$$

$$\vec{v} = 0$$

$$\vec{w} = \frac{\vec{b}}{2\pi} \left[\frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \ln r + \frac{1}{4(1-\nu)} \cos 2\alpha \right]$$

A componente \vec{w} nos dá o contraste transversal $\alpha = \text{arctg } z/x$;

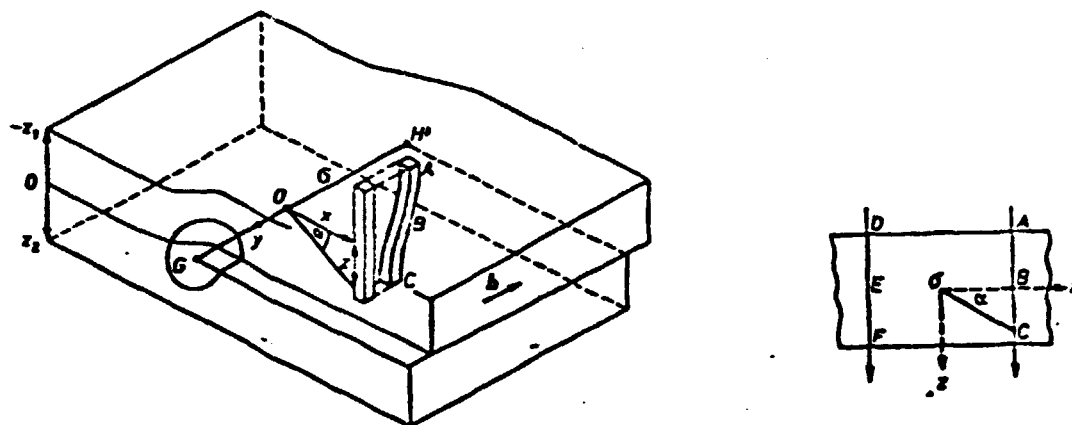


Fig. 65a: Discordância em parafuso G - H em uma lâmina fina.

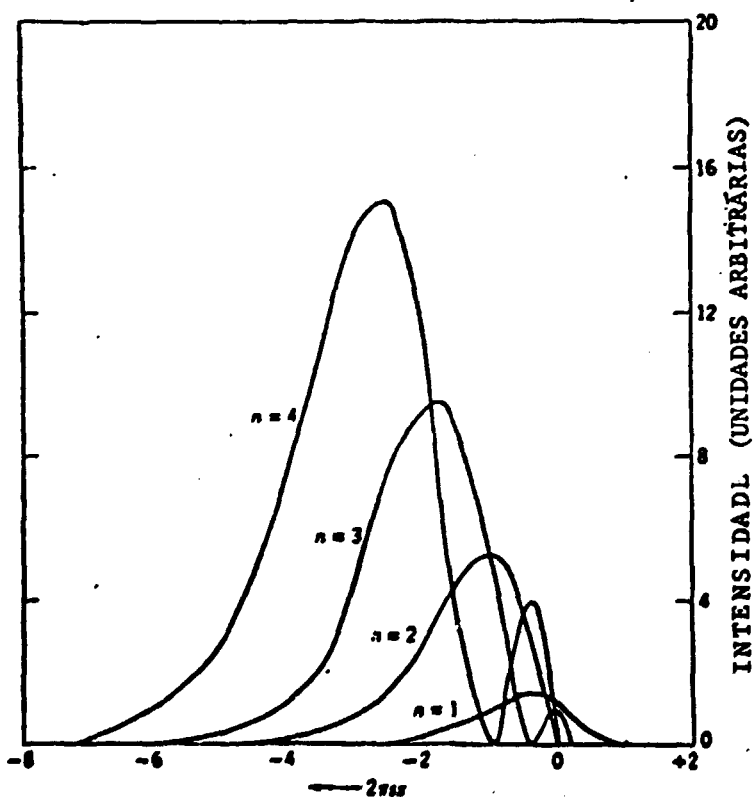


Fig. 65b: Perfil de intensidade da imagem de uma discordância em parafuso para diferentes valores de $n (= \vec{g} \cdot \vec{b})$. O centro da discordância situa-se em $2\pi \cdot s \cdot x = 0$ (ref. 48).

ν = constante de Poisson.

Neste caso, para $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$, a imagem de discordância não desaparece totalmente mas sim permanece o contraste da discordância, mínimo, mas visível, pois devido a uma leve torção dos planos da rede, perpendicular ao semi-plano da discordância em cunha, dando uma pequena componente para \vec{V} na direção de \vec{b} . A figura 66.b mostra à esquerda, uma discordância em cunha com o contraste mínimo (permanece uma componente para \vec{V} na direção de \vec{b} devido a uma leve torção nos planos da rede perpendicular ao semi-plano da discordância em cunha). A figura 67 mostra a intensidade de contraste da imagem de uma discordância em cunha.

1c. Contraste de Dipolo de discordância em cunha

Daremos aqui apenas uma forma esquemática, por meio da figura 68. Nesta figura vemos o dipolo no interior da amostra e a correspondente intensidade da imagem formada para dois casos ($+\vec{g}$ e $-\vec{g}$). A distância da linha de contraste se altera quando passamos de $+\vec{g}$ para $-\vec{g}$, o que é uma característica para identificação de dipolos de discordância da lâmina fina.

1d. Contraste de discordâncias em cunha dissociadas

As discordâncias em cunha dissociadas são aquelas que dão origem a falhas de empilhamento entre elas. Como vemos, pela figura 69, a distância da linha de contraste não se altera quando passamos de $+\vec{g}$ para $-\vec{g}$. Deste modo, podemos diferenciar

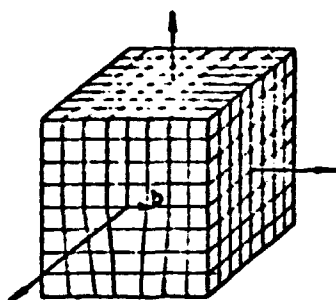


Fig. 66a: Discordância em cunha

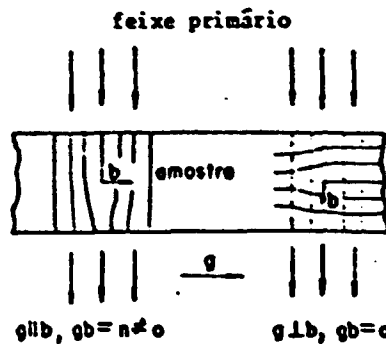


Fig. 66b: Formação de contraste máximo e mínimo

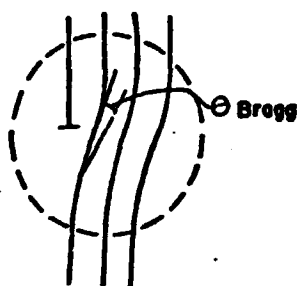


Fig. 67a: Local onde é satisfet_ ta a condição de Bragg

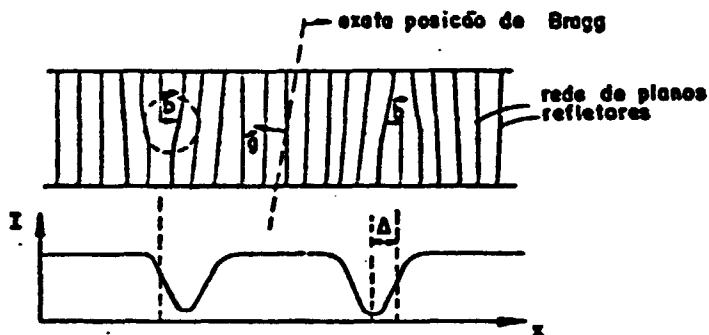


Fig. 67b: Intensidade de contraste da imagem de uma discordância em cunha (campo claro)

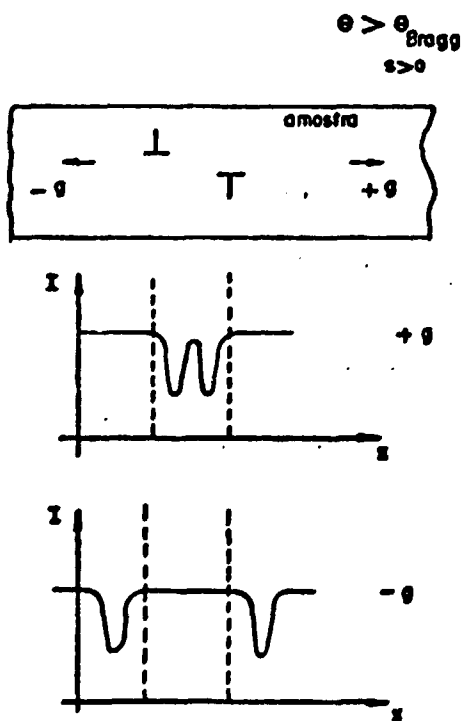


Fig. 68: Contraste de dipolo de discordância em cunha

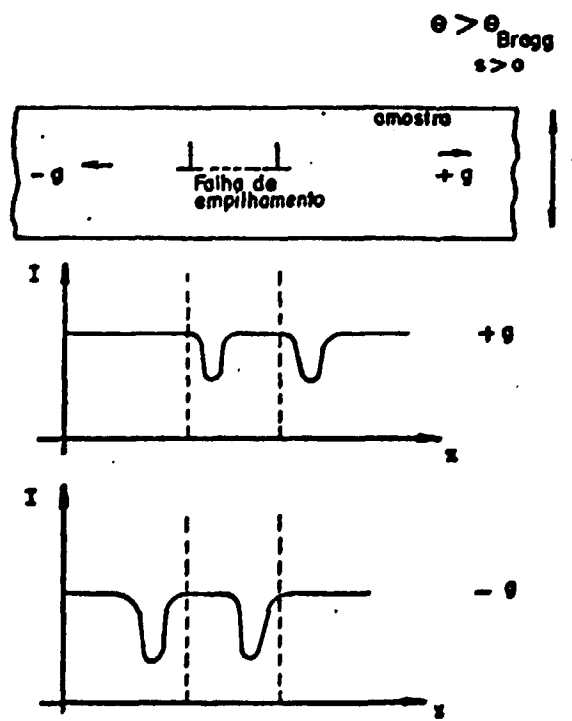


Fig. 69: Contraste de discordância em cunha dissociadas.

o contraste devido a um dipolo, do contraste proveniente da dissociação de discordâncias em cunha.

1e. Contraste de anéis de discordâncias

Como o nosso trabalho envolveu, em grande parte, identificação de anéis de discordâncias e precipitados, discorreremos este tópico com mais detalhes. A figura 70 nos mostra os dois tipos de anéis de discordâncias e a interação do feixe eletrônico incidindo nos mesmos, o que vai originar o contraste da imagem dos anéis.

No estudo dos anéis de discordância procura-se obter principalmente o plano de hábito preferencial destes anéis na matriz e o tipo de defeito que os forma. Não se observam dificuldades maiores nesta identificação no caso dos chamados anéis de discordância de tamanho grande (diâmetro > 50 nm) mas o mesmo não ocorre para os de tamanho médio (diâmetro entre 10 e 50 nm) e pequeno (diâmetro < 10 nm), necessitando-se experimentos mais precisos. O estudo dos anéis de discordância "grandes" é feito de forma semelhante aos anéis de discordâncias em cunha perfeitos pois eles se apresentam com as mesmas características com relação a imagem eletrônica. Além disso os anéis tornam-se invisíveis quando $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ (\vec{g} é o vetor da rede recíproca = vetor reflexão; \vec{b} é o vetor de Burgers do anel de discordância analisado), mas devemos ter o cuidado de diferenciá-los das imagens de $\vec{g} \cdot \vec{b} = 1$ que apresenta uma pseudo invisibilidade do anel. Por estarem situados em planos inclinados, os anéis de discordância apresentam-se normalmente com forma elíptica; além disso, eles podem assumir 4 configurações possíveis, conforme figura 70.b. O método empregado é dependente da posição da ima-

gem do anel de discordância com relação ao número da discordância podendo ter "contraste interno ou externo" (Inside Outside Contrast, em Inglês) tanto para anéis de discordâncias de origem intersticial como os de origem vacancial. Em função da posição do anel, portanto do seu vetor de Burgers \vec{b} , em relação ao elétron incidente (do vetor \vec{g}), teremos $\vec{g} \cdot \vec{b}$ positivo ou negativo. Existem critérios que definem o vetor de Burgers \vec{b} assim como o vetor normal ao plano do anel, \vec{n} , chamado "Método Hirth e Lothe" (Regra FS/RH = Finish-Start/Right Hand) [48] ou o método alternativo de Föll e Wilkens [38] (figura 71). No método FS/RH convencional, apenas os anéis de discordâncias em cunha perfeitos são utilizados além de alguns anéis "não perfeitos" dentro das chamadas "áreas seguras" (em Inglês = Safe Regions) enquanto que no método de Föll e Wilkens temos condições de analisar todos os anéis de discordâncias existentes na lâmina fina em estudo. Neste segundo método, algumas redefinições no método FS/RH são feitas tornando-o empregável em qualquer caso, para o "contraste interno-externo", exceptuando-se os anéis que sofreram escorregamento (onde $\vec{n} \cdot \vec{b} = 0$) ou quando o anel apresenta a normal \vec{n} praticamente perpendicular ao feixe eletrônico (neste caso, obtemos a direção de \vec{n}). Com os três parâmetros \vec{b} , \vec{n} e \vec{g} juntamente com o "erro de excitação" \vec{s} , obtemos as informações necessárias para identificação do anel em estudo.

Resumindo, temos (Método Föll-Wilkens):

- a) identificação de \vec{n} .
- b) identificação do eixo de \vec{b} , por meio de $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$.
- c) identificação da direção de \vec{b} : Interno ... $(\vec{g} \cdot \vec{b}) \cdot \vec{s} > 0$
 Externo ... $(\vec{g} \cdot \vec{b}) \cdot \vec{s} < 0$
- d) identificação do anel de discordância: Tipo vacancial... $(\vec{n} \cdot \vec{b}) > 0$
 Tipo Intersticial $(\vec{n} \cdot \vec{b}) < 0$

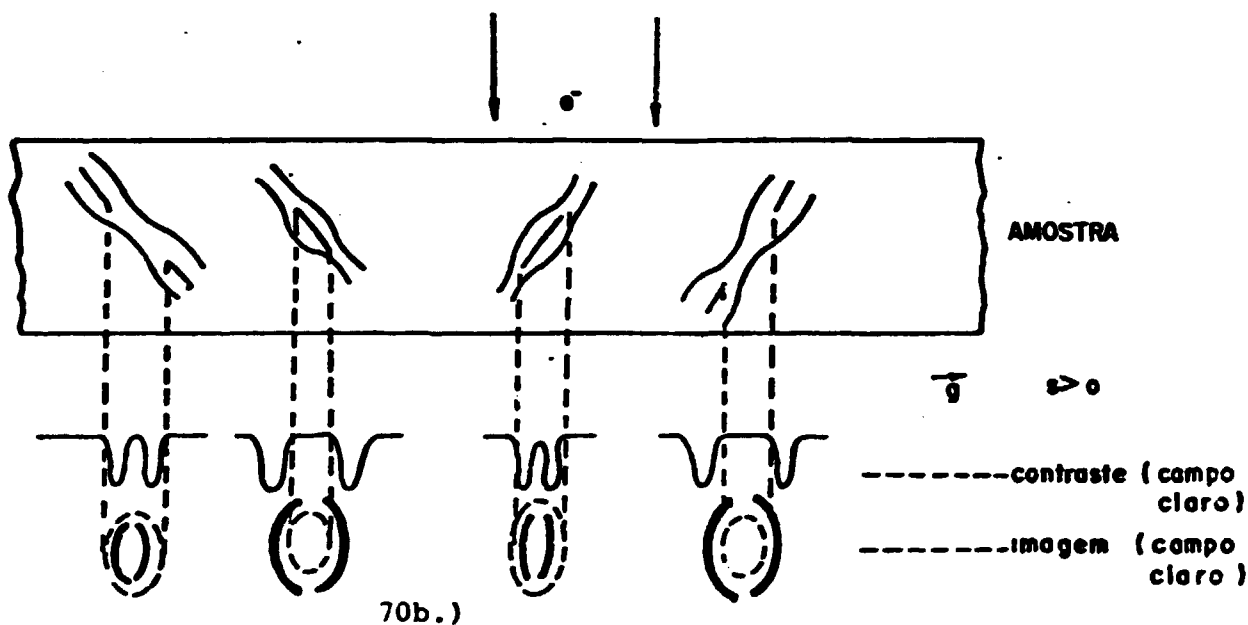
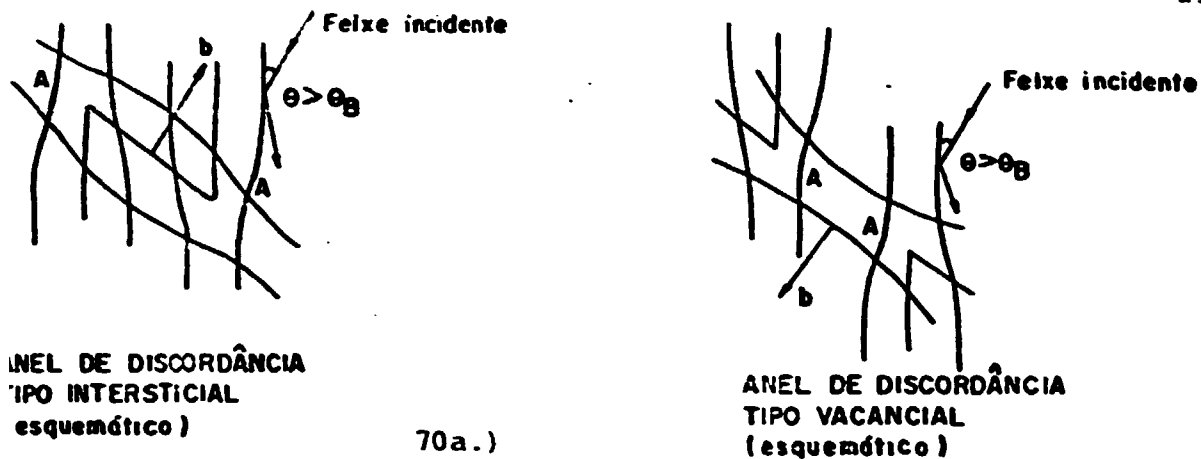


Fig. 70: Contraste de imagem de anéis de discordância (esquemático)

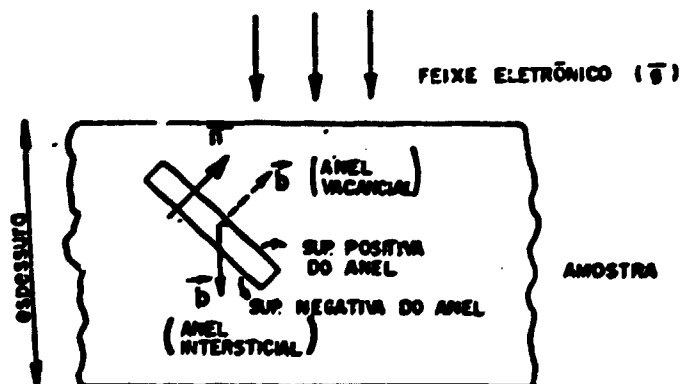


Fig. 71: Método Föll - Wilkens para identificação de anéis de discordância (definição dos vetores necessários)

De uma forma geral é vantajoso utilizar, para os metais de estrutura CFC, as "reflexões" $\pm \vec{g}_{(111)}$ e $\pm \vec{g}_{(002)}$ para a determinação da direção do vetor de Burgers \vec{b} e $\pm \vec{g}_{(220)}$ e $\pm \vec{g}_{(331)}$ para a determinação do contraste "interno-externo" e portanto do sentido de \vec{b} . Apesar de todos os métodos disponíveis para análise de anéis de discordância em nível quantitativo verifica-se muita dificuldade na análise de anéis de discordância que apresentam diâmetro abaixo de 20 nm em razão da dificuldade em avaliar a sua inclinação durante uma grande rotação da lâmina fina. Esta dificuldade é mais crítica em estudos dos anéis de discordância com diâmetro menor que 10 nm onde se utilizam condições especiais (os anéis de discordância devem situar-se dentro de aproximadamente $1,25 \xi_g$ da borda da região observável e imagem dentro da condição dinâmica de "dois feixes"). Com estas condições especiais, os pequenos anéis de discordância em cunha (Edge Frank Loops) exibem lobos com contrastes branco - preto em imagem em campo claro e campo escuro. A dificuldade é saber em que posição, relativamente a espessura da amostra (lâmina fina), se encontram os anéis de discordância em estudo, pois é através dela que se avalia o tipo de anel (intersticial ou vacancial). Existem vários trabalhos especializados neste estudo [100].

A análise quantitativa é feita a temperatura ambiente com observações de lâmina fina em planos bem definidos por meio dos padrões de difração eletrônica e das chamadas "linhas de Ki kuchi". A mudança dos planos é feita durante a rotação da lâmina fina, inclinação de pelo menos 15° , formando os pares estereográficos entre um plano de observação e outro. Para uma melhor precisão nestas análises de identificação de anéis de discordância, são necessárias observações em pelo menos cinco planos bem definidos, pois assim, obtém-se o vetor de Burgers \vec{b}

dos diferentes anéis de discordâncias que comparecem na área $i\bar{g}$ radiada da lâmina fina, a normal \vec{n} ao plano do anel e respectivo sentido e pode-se concluir se o anel tem caráter vacancial ou intersticial .

2. Contraste de Precipitados Coerentes

Vejamos como se comporta o contraste de precipitados coerentes com campo de tensão. A figura 72 mostra uma lâmina fina α que apresenta uma partícula β de raio r_0 e campo de tensão de simetria esférica. O vetor deslocamento \vec{v} pode assumir todas as direções possíveis para dar a imagem do vetor da rede recíproca \vec{g} .

O vetor \vec{v} é definido como sendo

$$\vec{v}_\beta = \epsilon \vec{r} , \quad r \leq r_0 \quad (\text{dentro da partícula } \beta) .$$

$$\vec{v}_\alpha = \epsilon r_0^3 / r^2 , \quad r \geq r_0 \quad (\text{na folha fina } \alpha , \text{ fora da partícula } \beta)$$

onde ϵ é o parâmetro de torção.

A mudança de fase ϕ fora da partícula é igual a

$$\phi = 2\pi \cdot \vec{g} \cdot \vec{v} = \frac{2\pi \cdot |\vec{g}| \cdot r_0^3}{r^2} \epsilon . \quad \text{Para cada } \vec{g} \text{ temos 2 possibilidades:}$$

ou $\vec{g} \cdot \vec{v} = 0$ (direção livre de contraste) ou $\vec{g} \cdot \vec{v} = \text{máximo contraste}$. O contraste global da partícula ficará com o aspecto semelhante a um grão de café (figura 73), isto é, o perfil do contraste de partícula não mostra a simetria do campo de tensão existente.

A amplitude de contraste neste caso fica sendo igual a

$$A = \frac{i\pi}{\xi_g^+} A_0 \int_0^t \exp \left[- 2\pi i \left(s_g z + \frac{\epsilon r_0^3 \cdot x \cdot g}{|x^2 + y^2 + (z-w)^2|^{3/2}} \right) \right] \cdot dz$$

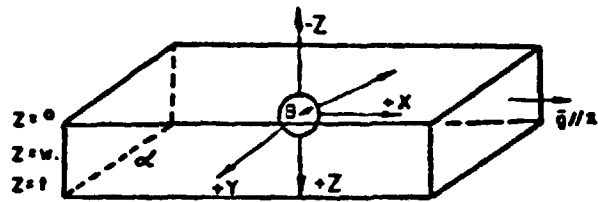
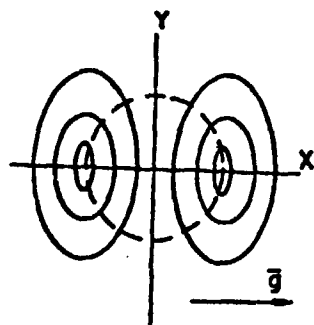


Fig. 72: Precipitado com raio r_0 e campo de tensão de simetria esférica em uma folha fina.



(perfil de contraste de imagem de uma partícula usando reflexão \vec{g})



(imagem obtida em campo claro)

Fig. 73: Contraste de um precipitado coerente (esquemático)

APÊNDICE 7.3MODÉLOS EXISTENTES SOBRE POSIÇÕES DOS SEGUNDOS ELEMENTOS DE LIGA NA REDE CRISTALINA CFC

Muitos estudos de resistividade e de produção de defeitos em ligas diluídas tem mostrado que intersticiais podem ser fortemente armadilhados por impurezas substitucionais. Cálculos teóricos e experimentais indicam que o "dumbbell <100>" é a configuração mais estável, na rede CFC (fig. 74). O pulo elementar correspondente com a mais baixa energia de ativação é mostrado na figura 75. O centro do dumbbell se move para um sítio vizinho mais próximo, considerando que o eixo do dumbbell gira de 90° . Todas as outras mudanças de configuração necessitam de energia de ativação apreciavelmente mais alta (A rotação do dumbbell é observada somente em conexão com a migração).

Assume-se que o "dumbbell <100>" intersticial migra via pulos ortogonais para posições do vizinho mais próximo nos planos (100) comuns ao eixo de dumbbell e que a vacância tem a forma de um átomo saindo do sítio da rede migrando por meio de um pulo para o vizinho mais próximo. A ligação "átomo intersticial - átomo impureza" é assumida ou quando a impureza está em uma extremidade do dumbbell ou quando o dumbbell está nos sítios de 19 ou 29 vizinhos mais próximos em relação ao átomo de impureza. As configurações atômicas relevantes são mostrados na figura 76.

Para um dumbbell impureza - solvente, a primeira etapa de dissociação resultará em uma simetria "11". Então as configurações "21" e "22" podem ser obtidas a partir da configuração "11". Uma ligação por configuração "21" e "22" é chamada "complexo intersticial-impureza tipo a". Uma ligação com simetria "12" leva a um "complexo intersticial-impureza tipo b" que pode somente migrar ao redor da impureza e isto não leva à migração da impureza. Assume-se que a vacância está ligada a uma impureza quando ela está a uma distância de separação de um vizinho mais próximo do átomo de impureza.

Os pulos elementares do "dumbbell misto" são de importância considerável pois eles determinam a estabilidade dos complexos acima mencionados. As correspondentes energias de ativação podem ser calculadas do mesmo modo que a energia de ligação.

Para migração do átomo de impureza, vários efeitos atômicos são considerados: Captura, Aprisionamento, "Looping", Dissociação, Rotação.

Captura: O volume de captura de intersticiais por impurezas é igual a 19Ω , onde Ω é o volume atômico, com $3/4$ e $1/4$ desse volume associado com complexos tipo a e tipo b, respectivamente ($19 \Omega = \Omega$ (átomo de impureza) + 12Ω (sítios dos 19s vizinhos) + 6Ω (sítios dos 29s vizinhos)). O volume de captura para vacâncias por impurezas é igual a 13Ω .

Aprisionamento: Este efeito surge em razão da fácil migração da impureza para sítios simetricamente equivalentes dentro da configuração de ligação. O aprisionamento básico "átomo intersticial - átomo de impureza tipo a" é apresentado na figura 77. As seis configurações de dumbbell são simetricamente equivalentes e supõe-se que o pulo entre essas configurações ocorra mais prontamente do que a dissociação parcial ou "soltura" (em Inglês: detrapping). Então, eventualmente, o complexo perde sua

identidade inicial e a soltura é igualmente provável, a partir de qualquer um dos seis sítios. Um pulo do átomo de impureza, como o da figura 78(a), leva o dumbbell misto para um sítio vizinho mais próximo. Por este processo, como já foi citado, o dumbbell misto pode somente ocupar as seis configurações mostradas na figura 77, com o átomo de impureza confinado em um aprisionamento no centro de uma posição octaédrica; Assim sendo, este é um processo puro de reorientação que não leva à difusão a longo alcance. Para átomos de impurezas com raio atômico menor que os átomos da rede, a energia de ativação para pulos de aprisionamento é sempre menor do que a energia de ativação do auto-intersticial (quanto menor o raio atômico da impureza, menor a energia de ativação necessária).

O aprisionamento "átomo intersticial - átomo de impureza tipo b" também está presente mas não tem consequência significativa. O aprisionamento "vacâncias - átomo de impurezas" é simplesmente uma troca entre a vacância e o átomo de impurezas que não muda a distância de migração da impureza.

Looping, Dissociação e Rotação: O efeito do "looping" ocorre durante a migração dos átomos aprisionados dentro do mecanismo tipo aprisionamento. Se um complexo "tipo a" se dissocia parcialmente por meio da seqüência "11" \rightarrow "21" \rightarrow "11", ele retorna ao mesmo aprisionamento básico do qual originou-se. Mas se ele segue uma seqüência "11" \rightarrow "22" \rightarrow "11", existe probabilidade de o centro de aprisionamento se deslocar de uma constante de rede a.

Um pulo do átomo auto-intersticial, como mostrado na figura 78(b), acarretará um dumbbell normal em um sítio vizinho mais próximo, e, de lá, o dumbbell poderá migrar em frente e se dissociar da impureza (a dissociação requer a soma da energia de migração de um "dumbbell <100> e da energia de ligação de um

dumbbell misto, o que dará uma correspondente energia de dissociação crescente com o raio atômico da impureza), ou o dumbbell poderá "dar voltas" (loopings) ao redor do átomo de impureza e eventualmente alterar um dumbbell misto que, quando comparado com o original, estará rotacionado de 180° [67 e 68]. Este último processo, juntamente com o movimento por aprisionamento, que é mais rápido, levará a migração de longo alcance de um dumbbell misto. A energia de ligação correspondente é ligeiramente menor que a energia de dissociação já que a configuração dos 2^{os} vizinhos mais próximos não está ligada.

O looping de vacâncias ocorre quando uma vacância pula de um sítio de um átomo vizinho mais próximo de rede para um sítio de átomo de impureza e então para outro sítio. A distância de migração do centro de aprisionamento devido a este pulo é a metade do espaçamento entre átomos vizinhos mais próximos.

A captura afeta a taxa de ocorrência dos encontros "átomo intersticial (ou vacância) - átomo de impureza". O aprisionamento dá o passo efetivo da migração do átomo de impureza por encontro e o looping produz o mecanismo pelo qual os complexos migram como uma única entidade, isto é, sem dissociação.

Quando ocorre uma rotação de 90° de um dumbbell misto de seu sítio, figura 78.c, este processo pode levar, junto com o movimento mais rápido de aprisionamento, a uma difusão de longo alcance do dumbbell misto. Para o dumbbell ideal, a energia de rotação é um fator 3 a 4 vezes maior que a energia de migração. Com tamanho decrescente do átomo de impureza, esse valor aumenta lentamente (Potencial de Morse) [45]. Exceptuando-se raios atômicos de impureza muito pequenos, a energia de ativação para reorientação é apreciavelmente menor do que aquela para dissociação ou looping. Mesmo a temperaturas muito baixas podem ocorrer pulos de aprisionamento para dumbbell misto, entre-

tanto, eles são mais estáveis para temperaturas mais elevadas onde ocorre rotação e migração a longo alcance.

As reorientações ocorrem também para complexos com átomos de impureza de tamanho maior. De acordo com os resultados para os potenciais de Morse e Born-Mayer [33,56], a configuração mais estável consiste em um "dumbbell <100>" com a impureza de tamanho maior em um sítio vizinho mais próximo no plano perpendicular ao eixo do dumbbell, como mostrado na figura 79, constata-se imediatamente que o intersticial pode se reorientar em todas as 12 posições vizinhas mais próximas do átomo de impureza sem perder a energia de ligação. Para temperaturas mais altas pode ocorrer dissociação.

Experimentalmente é interessante observar a migração do dumbbell misto com uma unidade, por meio de ativação da rotação do dumbbell. Este processo de migração poderá ser importante para o estudo da radiação induzindo difusão e poderá representar um mecanismo muito eficiente na segregação do soluto.

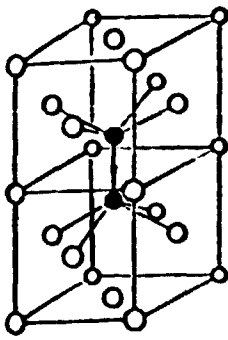


Fig. 74: Dumbbell $\langle 100 \rangle$ na rede cfc.

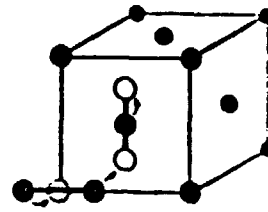


Fig. 75: Pulo elementar de dumbbell $\langle 100 \rangle$ (rede cfc)

● - posições antes do pulo
○ - posições após o pulo

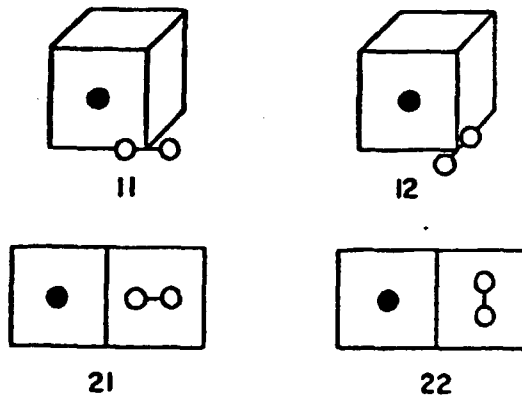


Fig. 76: Configurações de ligação do complexo "intersticial - impureza" $\langle 100 \rangle$.

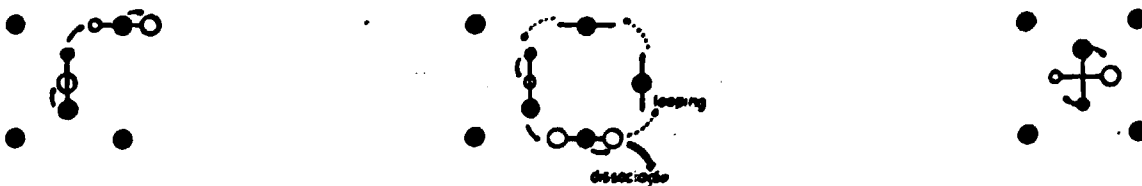
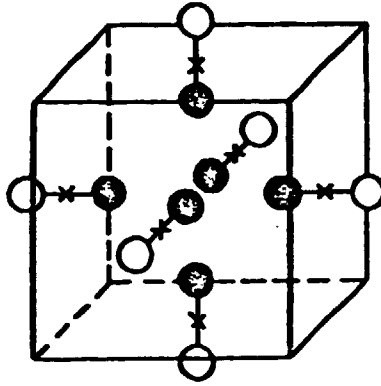


Fig. 78: Pulos elementares do dumbbell misto. (a) Pulo do átomo de impureza; (b) Pulo do átomo da rede levando a dissociação ou looping; (c) Reorientação do dumbbell misto no sítio.

● - posição antes do pulo;
○ - posição depois do pulo.



● : Átomo do soluto
○ : Átomo do solvente

Fig. 77: Processo de aprisionamento "átomo intersticial - átomo de impureza tipo a".

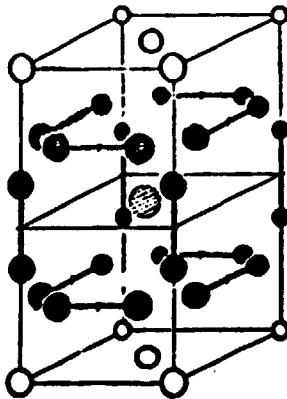


Fig. 79: Reorientação do dumbbell $\langle 100 \rangle$ ao redor de átomo de impureza de raio atômico maior que o da rede.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABROMEIT, C. A model for phase stability under irradiation. In: POIRIER, J. & DUPOUY, J.M. eds. Irradiation behaviour of metallic materials for fast reactor core components, held in Ajaccio, Corsega, 4-8 June, 1983. p.89-93.v.1,2.
2. ADDA, Y.; BARBU, A.; BOCQUET, J.L.; MARTIN, G. Structural modification and phase changes in metals and alloys under irradiation: fundamental aspects. In: REACTOR materials science, conference on..., held in Alushta, Mai-June, 1978. p.172-95.
3. ADDA, Y.; BEYELER, M.; BREBEC, G. Radiation effects on solid state diffusion. Thin Solid Films, 25:107-56,1975.
4. ADDA, Y. & PHILIBERT, J. La difusion dans les solides. Paris, Presses Universitaires 1966. p.301-22.
5. AHLERS, C.T.J. & BALLUFFI, R.W. Electropolishing of platinum foils at -35°C for transmission electron microscopy, J. Appl. Phys., 38:910-911, 1967.
6. BARBU, A. Contribution a l'etude des changements de phase sous irradiation. Gif-sur-Ivette, CEA, Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, Jan. 1979. (CEA-R-4936).
7. BARBU, A. Expressions microscopiques des flux de solute et interstitiels dans des gradients de concentration de solute et d'interstitiels pour um cristal de structure C.F.C. Acta Metall., 28:499-506, 1980.
8. BARBU, A. & ARDELL, A.J. Irradiation-induced precipitation in Ni-Si alloys. Scr.Metall., 9:1233-7, 1975.

9. BARBU, A. & MARTIN, G. Radiation induced precipitation in Nickel-silicon solid solutions. 2. Dose rate effects. Scr. Metall., 11:771-5, 1977.
10. BARON, M. A kinetic model for solute redistribution to sinks and void growth in irradiated diluted alloys. J. Nucl. Mater., 83:128-8, 1979.
11. BARTELS, A.; DWORCHAK, F.; MEURER, H.P.; ABROMEIT, C. WOLLENBERGER, H. Be segregation in electron irradiated dilute Cu/Be alloys. J. Nucl. Mater., 83:24-34, 1979.
12. BILSBY, C.F. A theoretical examination of the effect of irradiation enhanced dissolution on diffusion controlled coarsening kinetics. J. Nucl. Mater., 55:125-33, 1975.
13. BLEIBERG, M.L. ed. Radiation effects in breeder reactor structural materials. New York, AIME, 1977.
14. BONFIELD, W. & EDWARDS, B.C. Precipitation hardening in Cu 1.81 wt%Be 0.28 wt%Co; Pts. 1,2,3, J. Mat. Sci., 9:398-422, 1974.
15. BOUQUECT, J.L. & MARTIN, G. Irradiation-induced precipitation. A thermodynamical approach. J. Nucl. Mater., 83:186-99, 179.
16. BOURRET, A. L'agglomeration des défauts ponctuels dans les métaux irradiés décrite par les équations de la cinétique chimique. Rad. Eff., 5:27-36, 1970.
17. BOURRET, A. Irradiation damage in nickel and iron in a high-voltage electron microscope and threshold energy determination. Phys. Stat. Sol., 14:813-25, 1971.
18. BOWER, T.F. & GRANGER, D.A. Solidification structures of copper alloys ingots. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals handbook. V.8: Metallography structures and phase diagrams. 8 ed. Metals Park, Ohio, ASM, 1973, p.169-74.

19. BRAGER, H.R. & GARNER, F.A. Swelling as a consequence of gamma prime and $M_{23} (C, Si)_6$ formation in neutron irradiated 316 stainless steel. J. Nucl. Mater., 73:9-19, 1978.
20. BRAILSFORD, A.D. Diffusion to a random array of identical spherical sinks. J. Nucl. Mater., 60:257-78, 1976.
21. BRAILSFORD, A.D. Precipitate re-resolution in low dose irradiations. J. Nucl. Mater., 91:221-2, 1980.
22. BROWN, A. & WESTBROOK, J.H. Formation techniques for intermetallic compounds. In: WESTBROOK, J.H. ed. Intermetallic compounds. New York, Addison Wesley, 1967. p.303-50.
23. BROWN, L.M.; KELLY, A.; MAYER, R.M. The influence of boron on the clustering of radiation damage in graphite II. Nucleation of interstitial loops. Phil. Mag., 19:721-41, 1969.
24. BULLOUGH, R.; WOOD, M.H.; PIERCE, S.M. Thin foil surface sink strengths when surface denuded zones are presented. Harwell, UKAEA, Atomic Energy Research Establishment, 1980. (AERE-TO-879).
25. CAUVIN, R. & MARTIN, G. Radiation induced homogeneous precipitation in undersaturated solid solutions. J. Nucl. Mater., 83:67-78, 1979.
26. CAUVIN, R. & MARTIN, G. Solid solutions under irradiation. 1. A model for radiation-induced metastability. Phys. Rev. B, 23:3322-32, 1981.
27. CHALMERS, B. Principles of solidification. Reading, Mass., Addison Wesley, 1964.
28. CHEN, J.H.; RAO, P.; HO, P.S. Growth kinetics and orientation dependence of dislocation loops in electron irradiated aluminium. Rad.Eff., 18:157-66, 1973.
29. CHUTE, J.H. & NAPIER, J.C. Image overlap in transmission electron microscopy. Phil. Mag, 10:173-6, 1964.

30. CLEANING and finishing of copper and copper alloys. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals Handbook. v.2. Heat treating, cleaning and finishing Metals Park, Ohio, ASM, 1964. p.635-47.
31. CORBETT, J.M. & IANNIELLO, L.C. eds. Radiation induced voids in metals: proceedings of the international conference on..., held in Albany, June 9-11, 1971. Washington, D.C. USAEC, 1972.
32. DAMASK, A.C. & DIENES, G.J. Point defects in metals. New York, Gordon & Breach, 1963.
33. DEDERICHS, P.H.; LEHMANN, C.; SCHOBER, H.R.; SCHOLZ, A.; ZELLER, R. Lattice theory of point defects. J. Nucl. Mater., 69/70:176-99, 1978.
34. DIFFRACTION and contrast effects from two phase materials. In: HIRSCH, P.B.; HOWIE, A.; NICHOLSON, R.B.; PASHLEY, D.W.; WHELAN, M.J. eds. Electron microscopy of thin crystals. London, Butterworths, 1967. Cap. 14.
35. CROSS, R.; KOSEL, T.; WASHBURN, J. Subthreshold displacement damage in copper-aluminium alloys during electron irradiation. J. Nucl. Mater., 69/70:801-3, 1978.
36. EYRE, B.L. Transmission electron microscope studies of point defect clusters in fcc and bcc metals. J. Phys. F. Metal. Phys., 3:422-70, 1973.
37. FISHER, S.B. Electron radiation damage in copper in the high voltage electron microscope. Rad. Eff., 7:173-7, 1971.
38. FOLL, H. & WILKENS, M. A simple method for the analysis of dislocation loops by means of the inside-outside contrast on transmission electron micrographs. Phys. Status. Solid, A31:519-24, 1975.
39. FOREMAN, A.J.E. The diffusion of point defects to the foil surface during irradiation damage experiments in the high

- voltage electron microscope. Rad. Eff., 14:175-9, 1972.
40. GIBSON, J.B.; GOLAND, A.N.; MILGRAM, M.; VINEYARD, G.H.
Dynamics of radiation damage. Phys. Rev., 120(4):1229-53,
1960.
41. GITTUS, J.H. & MIODOWNIK, A.P. Predicting the effects of
radiation upon the constitution of fusion reactor mate-
rials. J. Nucl. Mater., 85/86:521-5, 1979.
42. GORINGE, M.J. A fourier approach to diffusion nucleation
calculations for thin foils. Rad. Eff., 10:169-74, 1971.
43. GRAVILENKO, L.G.; GRAVILOVA, A.V.; MOGUTNOV, B.M.; TYAPKIN,
D. Yu. Thermal ageing effects of Cu-Be alloys, Fiz. Met.
Metalloved., 26(4):752-4, 1969.
44. HANSEN, M. & ARDERKO; K. Constitution of binary alloys.
2 ed. New York McGraw-Hill, 1958.
45. HASIGUTI, R.R. ed. Defects and their interations. New York,
Gordon & Breach, 1966.
46. HAYNS, M.R. & PERRIN, R.C. On the nucleation and growth of
interstitial dislocation loops. In: THE PHYSICS of irra-
diation produced voids proceedings of the consultant
symposium on..., held in Harwell, 9-11 Sep., 1974.
p.188-96. (AERE-R.7934).
47. HEAT treating of cooper and copper alloys. In: AMERICAN
SOCIETY FOR METALS. Metals handbook. v.2. Heat treating,
cleaning and finishing Metals Park, Ohio, ASM, 1964.
p. 284-292/635-647.
48. HIRSCH, P.B.; HOWIE, A.; NICHOLSON, R.B.; PASHLEY, D.W.;
WHELAN, M.J. Electron microscopy of thin crystals.
London, Butterworths, 1967.
49. HOSSAIN, M.K. & BROWN, L.M. Studies of irradiation damage
using a high voltage electron microscope. Rad. Eff., 31:
203-11, 1977.

50. HOWARD, R.E. & LILIARD, A.B. Matter transport in solids. Rep. Progr. Phys., 27:161-240, 1964.
51. INESON, D.; GORINGE, M.J.; WILSON, D.G. Electron irradiation of copper-aluminium alloys. IMURA, T. & HASHIMOTO, H. eds. High voltage electron microscopy: proceedings of the international conference on..., held in Kyoto, 1977. p.523-6.
52. IRANI, R.S. & CAHN, R.W. Order-hardening of Cu Pt. Acta Metall., 21:575-84, 1973.
53. IRANI, R.S. & CAHN, R.W. The mechanism of crystallographic ordering in Cu Pt. J. Mater. Sci., 8:1453-72, 1973.
54. JANGHORBAN, K & ARDELL, A.J. The early stages of irradiation induced precipitation in proton irradiated nickel-silicon alloys. J. Nucl. Mater., 85/86:719-23, 1979.
55. JOHNSON, R.A. Calculations of small vacancy and interstitial clustres for an fcc lattices. Phys. Rev., 152(2): 629-34, 1966.
56. JOHNSON, R.A. Empirical potencials and their use in the calculation of energies of point defects in metals. J. Phys. F. Metals. Phys., 3:295-321, 1973.
57. JOHNSON, R.A. & LAM, N.Q. Solute segregation in metals under irradiation. Phys. Rev. B, 13:4364-75, 1976.
58. JOHNSON, R.A. & LAM, N.Q. Solute segregation to voids during irradiation. Phys. Rev. B, 15:1794-1800, 1977.
59. KARIM, A.S.A.; WHITEHEAD, M.E.; LORETTO, M.H.; SMALLMAN, R. S. Electron radiation damage in H.C.P. metals I. Acta Met., 26:975-81, 1978.
60. KINCHIN, G.H. & PEASE, R.S. The displacement of atoms in solids by radiation. Rep. Prog. Phys., 18:1-51, 1955.
61. KIRITANI, M. Study of lattice defects with radiation

damage in high voltage electron microscope. In: HIGH voltage electron microscope, proceedings of the 6th conference on..., held in Antuerpia, Bēlgica, 1980. v.4, p.196-203.

62. KIRITANI, M. & TAKATA, H. Dynamic studies of defect mobility using high voltage electron microscopy. J. Nucl. Mater., 69/70:277-309, 1978.
63. LAM, N.Q.; DOAN, N.V.; ADDA, Y. Molecular dynamics study of interstitial solute interactions in irradiated alloys. 1. Configuration, binding and induced of mixed dumbbells in Al-Zn alloys. J. Phys. F. Met. Phys., 10:2359-73, 1980.
64. LAM, N.Q.; OKAMOTO, P.R.; WIEDERSICH, H. Effects of solute segregation and precipitation on void swelling in irradiated alloys, J. Nucl. Mater. 74:101-13, 1978.
65. LAM, N.Q. & ROTHMAN, S. Radiation enhanced diffusion in metals and alloys. In: PETERSON, N.L. & HARKNESS, S.D. eds. Radiation damage in metals. Metals Park, Ohio ASM, 1976. p. 125-56.
66. LAM, N.Q.; VAN DOAN, N.; DAGEN, L.; ADDA, Y. Molecular dynamics study of interstitial blute interactions in irradiated alloys: 2 Configurations and binding energies of interstitial-solute complexes in Al-Be, Al-Ca, Al-K, Al-Li, and Al-Mg alloys. J.Phys. F. Met. Phys., 11: 2231-45, 1980.
67. LE CLAIRE, A.D. Solute diffusion in dilute alloys. J. Nucl. Mater., 69/70:70-6, 1976.
68. MAKIN, M.J. A simple theory of loops formation and enhanced diffusion in crystals ecamined by high voltage electron microscopy. Phil. Mag., 20:1133-46, 1969.
69. MANSUR, L.K. Effects of point defect trapping and solute segregation on irradiation induced swelling and creep. J. Nucl. Mater., 83:109-42, 1979.

70. MANNING, J.R. Defect gradient effects on diffusion during irradiation. Bull. Am. Phys. Soc., 23:287, 1978.
71. MANNING, J.R. Diffusion kinetics for atoms in crystals. Princeton, N.J., Van Nostrand, 1968. p.75.
72. MARTIN, G. Contribution of dissipative processes to radiation-induced solid solution instability. Phys. Rev. B, 21(6):2122-30, 1980.
73. MARTIN, G. Instabilité des solides cristallins sous irradiation. Phil. Mag., 32: 615-27, 1975.
74. MARTIN, G. Radiation induced solute redistribution and precipitation. Phil. Mag., A38(2):131-40, 1978.
75. MARWICK, A.D. Segregation in irradiated alloys: The inverse kirkendall effect and the effect of constitution on void swelling. J. Phys. F.: Met. Phys., 8:1849-61, 1978:
76. MARWICK, A.D.; PILLER, R.C.; SIVELL, P.M. Mechanisms of radiation-induced segregation in dilute nickel alloys. J. Nucl. Mat., 83:35-41, 1979.
77. MAYDET, S.I. & RUSSEL, K.C. Precipitate stability under irradiation: point defect effects. J. Nucl. Mater., 64: 101-14, 1977.
78. MINTER, F.J. & PILLER, R.C. A computerized graphical method for analysing stereo photomicrographs. Pt.2. J. Microsc., 117:305-11, 1979.
79. MITCHELL, R.; PARIS, H.G.; LE FÉVRE, B.G. Order hardening in equiatomic Cu/Pt. Met. Trans., 4:833-40, 1973.
80. NELSON, R.S. The physical state of ion implanted solids. Proc. Roy. Soc. A311:53-61, 1969.
81. NELSON, R.S. ed. The physics of irradiation produced voids, proceedings of the consultants symposium on..., held in

Harwell, U.K., 9-11 Sep. 1974. London, HMSO, 1974.
(AERE-R-7934).

82. NELSON, R.S.; HUDSON, J.A.; MAZEY, D.J. The stability of precipitates in an irradiation environment. J. Nucl. Mat., 44:318-30, 1972.
83. NORRIS, D.I.R. Characters of defect clusters in irradiated metals. Phil. Mag., 19:527-32, 1969.
84. NORRIS, D.I.R. Electron irradiation damage in metals. In: RUEDL, E. & VALDRE, U. eds. Electron microscopy in materials science. 3 rd course of the school of..., held in Erice, Tapani, Italy, Apr. 7-21, 1973. 1976. p.1099-144.
85. OEN, O.S. Cross section for atomic displacement in solids by fast electrons. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Lab., Aug. 1973. (ORNL-4897).
86. OKAMOTO, P.R. Fundamental aspects of radiation damage in Metals. In: Fundamental aspects of radiation damage in materials, proceedings of the conference held in Gattlinburg Tn. 6-10 Oct., 1975. Washington D.C., ERDA, 1975. Pt.2, p.1188.
87. OKAMOTO, P.R. & REHN, L.E. Radiation-induced segregation in binary and ternary alloys. J. Nucl. Mater., 83:2-23, 1979.
88. OSHIMA, K. & WATANABE, D. Electron diffraction study of short-range-order diffuse scattering from disordered Cu-Pd and Cu-Pt alloys. Acta Crystallogr., A29:520-6, 1973.
89. OKAMOTO, P.R. & WIEDERSICH, H. Segregation of alloying elements to free surfaces during irradiation. J. Nucl. Mater., 53:336-45, 1974.
90. PEARSON, W.B. A handbook of lattice spacings and structure of metals and alloys. New York, Pergamon, 1958.

91. PETERSON, N.L. & HARKNESS, S.D. eds. Radiation damage in metals. Metals Park, Ohio, ASM, 1976.
92. PHILLIP, F.; SAILE, B.; SCHIMIDT, H.; URBAN, K. Energy and orientation dependence of atom displacement in bcc metals studied by high voltage electron microscopy. Phys. Lett., A73:123-6, 1979.
93. FIERCE, S.M.; BULLOUGH, R.; WOOD, M.H. An appraisal of some foil surface sink strenghts. Harwell, UKAEA Atomic Energy Research Establishment, 1980. (AERE-TP-872).
94. POIRIER, J. & DUPOUY, J.M. eds. Irradiation behaviour of metallic materials for fast reactor core components, proceedings of..., held in Ajaccio, Corsega, 4-8 June, 1979, v.1,2.
95. PUGH, S.F.; LORETTO, M.H.; NORRIS, D.I.R. eds. Voids formed by irradiation of reactor materials: proceedings of the conference held in Reading, 24-5 March, 1971. London BNES, 1971.
96. REHN, L.E.; OKAMOTO, P.R.; POTTER, D.I.; WIEDERSICH, H. Effect of solute misfit and temperature of irradiation-induced segregation in binary Ni alloys. J. Nucl. Mater., 74:242-51, 1978.
97. REHN, L.E.; WAGNER, W.; WIEDERSICH, H. Radiation-induced segregation in concentrated Cu-Ni alloys. Scr. Metall., 15:683-7, 1981.
98. RIOJA, R.J. & LAUGHLIN, D.E. The sequence of precipitation in Cu-2^W/o Be alloys. Acta Metall., 28:1301-13, 1980.
99. ROBINSON, M.T. & YOUNG, F.W. eds. Fundamental aspects of radiation damage in materials: proceedings on..., held in Gattlinburg, Tn, 6-10 Oct. 1975. v.1,2. (CONF-751006).
100. RÜHLE, M. Elektronenmikroskopie Kleiner Fehlstellenagglomerate in bestrahlten Metallen. Phys. Status Solidi, 19:263-95, 1967.

101. RUSSELL, K.C. The theory of void nucleation in metals. Acta Metall., 26:1615-30, 1978.
102. SERIN, G.; CORDIER, A.; DEGEILH, A. Interpretation de l'anisotropie de formation d'amas d'interstitiel dans le cuivre. In: JOUFFREY, B. & FAVARD, P. ed. Microscopie electronique a haute tension, quatrieme congress, held in Toulouse, 1970. p. 171-4.
103. SILVESTRE, G.; SILVENT, A.; REGNARD, C.; SAINFORT, G. Alliages de nickel Fer et de nickel-silicium ne gonflant pas sous irradiation aux neutron rapides. J. Nucl. Mater. 57:125-35, 1975.
104. SPRING, M.S.; HIPOHORSKI, M.; GORINGE, M.J. Effects of temperature and impurities on electron radiation damage in the high voltage microscope. Rad. Eff., 11:251-9, 1971.
105. SWANSON, M.L.; HOWE, L.M.; QUENNEVILLE, A.F. A study of interstitial trapping configuration in FCC metals by ion channeling. J. Nucl. Mater., 69/70:372-85, 1978.
106. TAKEYAMA, T. & OHNUKI, S.; TAKAHASHI, H. Radiation induced segregation near grainboundary and void in electron irradiated copper alloys. In: HIGH voltage electron microscopy, proceedings of International Conference on..., held in Antwerp, Belgium, 1-8 Sep. 1980. p. 208-11.
107. TANNER, L.E. Diffraction contrast from elastic shear strains due to coherent phases. Phil. Mag., 14:111-30, 1966.
108. TENENBAUM, A. & DOAN, N.V. Point defects migration induced by sub-threshold focused collisions. Phil. Mag., 35:379-403, 1977.
109. THOMAS, L.E.; LENTZ, S.; FISHER, R.M. Stereoscopic methods in the HVEM. In: SWANN, P.R. & HYMPHREYS, C.J. High voltage electron microscopy. New York, Academic, 1974. p. 255-9.

110. TORFS, E.; STALS, L.; VAN LANDUYT, J.; DELAVIGNETTE, P.; AMELINCKX, S. Order-disorder transformation in Cu Pt. Phys. Status Solidi, A22:45-51, 1974.
111. TORFS, E.; VAN LANDUY, T.J.; STALS, L.; AMELINCKX, S. The ordering mechanism in Cu Pt as studied by electrical resistance measurements and electron microscopy. Phys. Status Solidi, A31:633-45, 1975.
112. TOUSEK, J. The preparation of platinum and palladium foils by electrolytic polishing methods. Prakt. Metallogr., 7:202-4, 1970.
113. URBAN, K. Radiation damage in inorganic materials in the electron microscope. In: HIGH voltage electron microscope, proceedings of the sixth conference on..., held in Antuerpia, Bélgica, 1980. v.4 p.188-95.
114. URBAN, K. & YOSHIDA, N. The threshold energy for atom displacement in irradiated copper studied by high voltage electron microscopy. Phil. Mag., A44(5):1193-1212, 1981.
115. VAJDA, P. The study of point defects created in metal crystals by electron irradiation. Radiat. Phys. Chem., 16:83-90, 1980.
116. WALDHAUSL, P. Eine Näherungslösung für die Auswertung von stereo-elektronenmikroskopischen Messbilder. Jenauer Rep., 1:45-6, 1980.
117. WEI, C.Y. & SEIDMAN, D.N. The spatial distribution on self-interstitial atoms around depleted zones in W ions irradiated at 10 K. Phil. Mag., A43(6):1419-39, 1981.
118. WHITE, R.J.; FISHER, S.B.; MILLER, K.M. The effect of foil surfaces on the loss of point defects from electron irradiated metal foils. Rad. Eff., 41:17-23, 1979.
119. WIEDERSICH, H. On the theory of void formation during irradiation. Rad. Eff., 12:111-25, 1972.

120. WIEDERSICH, H. & KATZ, J.L. The nucleation of voids and other irradiation produced defect aggregates. In: CORRELATION of neutron and charged particle damage: proceedings of the Workshop on..., held in Oak Ridge National Laboratory, June 8-10, 1976. (CONF.-760673). (separata).
121. WIEDERSICH, H.; OKAMOTO, P.R.; LAM, N.Q. A theory of radiation induced segregation in concentrated alloys. In: SOLUTE segregations and phase stability during irradiation, workshop held in Gattlinburg, Tn., Oct. 1978, (Preprint).
122. WILKES, P. & JACKSON, M.M. An electron-microscope study of precipitation in Cu-Be alloys. Met. Sci. J., 3:130-3, 1969.
123. WILKES, P.; LIU, K.Y.; LOTT, R.G. Comments on radiation induced phase instability. Rad. Eff., 29:249-51, 1976.
124. YAMAUCHI, H.; SANCHEZ, J.M. DE FONTAINE, D.; KIKUCHI, R. A thermodynamical approach to irradiation induced precipitation in undersaturated solid solution. In: POIRIER, J. & DUPOUY, J. eds. Irradiation behaviour of metallic material for fast reactor core components, proceedings of..., held in Ajaccio, Corsega; France, 4-8 June, 1979. p.81-8.