

1.7.69

HERCÍLIO RODOLFO RECHENBERG

SBI-IFUSP



305M810T3001

INFLUÊNCIA DA IRRADIAÇÃO COM NÊUTRONS
SÔBRE A CINÉTICA DA TRANSIÇÃO ORDEM-DESORDEM
NA LIGA Cu-Pd 60-40%



Tese apresentada ao Departamento de Física da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

SÃO PAULO
1968



AGRADECIMENTOS

Este trabalho é um fruto da cooperação científica existente, desde 1964, entre o Laboratório de Estado Sólido e Baixas Temperaturas do Departamento de Física da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, o Instituto de Energia Atômica e o Centro de Estudos Nucleares de Grenoble (França) que, juntos, criaram o Grupo "GRESIL", destinado à pesquisa dos efeitos de irradiação nos sólidos. Essa cooperação não teria sido possível, não fossem os esforços do Prof. Dr. Newton Bernardes, do Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni e dos Srs. Dr. Gérard Kuhn e Raphael Tiberghien.

Devo particular reconhecimento ao Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira, pela orientação dada à execução deste trabalho; ao Sr. Philippe Brosson, cuja experiência neste campo me foi muito proveitosa.

Às diversas equipes técnicas do Laboratório de Estado Sólido e do Instituto de Energia Atômica, meus agradecimentos pela ajuda desinteressada e constante que me prestaram; em particular, aos técnicos Manoel Funes Rodrigues e Francisco de Paula Oliveira devo a dedicada colaboração.

Finalmente, devo consignar meu reconhecimento à CAPES, pelo auxílio financeiro que me concedeu durante o período de realização deste trabalho.

ÍNDICE

	página
INTRODUÇÃO	1
Cap. 1. ORDEM E DESORDEM EM LIGAS BINÁRIAS.....	2
1.1. Definições	2
1.2. Estudo experimental da ordem-desordem..	4
Cap. 2. A CINÉTICA DA TRANSIÇÃO ORDEM-DESORDEM.....	6
Cap. 3. O PAPEL DOS DEFEITOS E A INFLUÊNCIA DA IRRADIAÇÃO	10
Cap. 4. O SISTEMA COBRE-PALÁDIO	12
Cap. 5. MÉTODO EXPERIMENTAL	13
5.1. Amostras utilizadas	13
5.2. Montagem das amostras	14
5.3. Forno para uso fora do reator	14
5.4. Regulagem da temperatura	15
5.5. Dispositivo de irradiação	15
5.6. Medidas de resistividade	16
Cap. 6. RESULTADOS OBTIDOS	18
Cap. 7. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	19
7.1. O tempo de relaxação	19
7.2. O tempo de incubação	23
CONCLUSÕES	25
BIBLIOGRAFIA	26
ÍNDICE DAS FIGURAS	27

INTRODUÇÃO

No presente trabalho propomo-nos descrever um estudo experimental da cinética da transição ordem-desordem na liga Cu-Pd 60-40 %. Fizemos medições da resistividade de fios previamente desordenados e mantidos a diversas temperaturas inferiores à temperatura crítica ($T_c = 600^\circ\text{C}$).

Parte das experiências foram efetuadas sob irradiação com nêutrons rápidos, com as amostras colocadas diretamente no núcleo do reator. Dessa forma, procuramos atingir dois objetivos:

a) obter informações quantitativas sobre o processo de ordenação e, se possível, distinguir os diferentes mecanismos que compõem esse processo;

b) investigar as modificações introduzidas no processo de ordenação pelos defeitos oriundos da irradiação.

Este trabalho está assim dividido:

No capítulo 1 apresentamos um breve esboço das teorias da ordem-desordem em ligas binárias. O estado atual dos conhecimentos teóricos e experimentais sobre a cinética de ordenação é esboçado no capítulo 2. Segue-se um capítulo que analisa o papel dos defeitos e a influência da irradiação sobre essa cinética. O capítulo 4 descreve as características estruturais da liga. O método experimental é detalhado no capítulo 5. Os resultados obtidos, finalmente, são descritos no capítulo 6 e discutidos no capítulo 7.

CAPÍTULO 1.

ORDEM E DESORDEM EM LIGAS BINÁRIAS

Embora o objetivo final do presente trabalho seja o de estudar certos efeitos de irradiação em sólidos, cremos ser conveniente resumir, inicialmente, os aspectos essenciais da transição ordem-desordem, dado o papel central que esse fenômeno desempenha em nosso estudo.

1.1 Definições.

Dizemos que uma liga metálica A-B está (total ou parcialmente) ordenada quando os átomos do tipo A, por exemplo, não estão distribuídos ao acaso pelos pontos da rede cristalina, mas ocupam certas posições de preferência a outras.

Quando essas posições preferenciais formam um arranjo com simetria de translação (sub-rede), falamos em ordem de longo alcance ou ordem de superestrutura.

Por outro lado, existe ordem de curto alcance ou ordem local quando os átomos vizinhos de um átomo A são preferencialmente do tipo B e vice-versa.

É fácil ver que a existência de ordem do primeiro tipo acarreta a do segundo, mas que o inverso não ocorre.

A cada um dos dois tipos de ordem costuma associar-se um parâmetro de ordem, cujo valor varia entre 0 e 1 e denota o grau de ordem existente.

Ordem de longo alcance: Consideremos uma liga formada de dois metais A e B, em proporções estequiométricas, f_A e f_B ($f_A + f_B = 1$). O seu estado de ordem perfeita define duas sub-redes entrelaçadas: uma contendo somente átomos A, que chamaremos de sub-rede α , e outra contendo somente átomos B, que chama-

remos de β .

Se o estado de ordem não for perfeito, haverá uma probabilidade r_a de que um ponto a esteja ocupado por um átomo A. Então definimos o parâmetro de ordem de longo alcance como (Bragg, Williams, 1934):

$$S = \frac{r_a - f_A}{1 - f_A} \quad (1)$$

Ordem de curto alcance: Sejam Q_{AA} , Q_{AB} e Q_{BB} os números de pares AA, AB e BB de vizinhos próximos. A fração de pares AB é

$$q = \frac{Q_{AB}}{Q_{AB} + Q_{AA} + Q_{BB}} \quad (2)$$

e o parâmetro de ordem de curto alcance é (Bethe, 1935)

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

Os valores de q_{desord} e q_{max} precisam ser definidos para cada tipo de estrutura cristalina.

A ordem total ocorre, teoricamente, a 0°K. Acima de uma certa temperatura crítica T_c , $S = 0$, mas ainda pode haver ordem local; esta não tem uma temperatura de transição definida.

O problema teórico de calcular o valor de equilíbrio do parâmetro de ordem em função da temperatura é solúvel, em princípio, pelos métodos da mecânica estatística, mas na prática envolve várias aproximações. O cálculo pioneiro nesse sentido é o de Bragg e Williams (loc. cit.), baseado na hipótese de interação apenas entre vizinhos próximos e admitindo uma energia de ordenação proporcional a S . O resultado, para uma liga AB, é a equação implícita

$$S = \tanh \left(\frac{T_c S}{T} \right) . \quad (4)$$

A função $S(T)$ proveniente dessa relação está representada na Fig. 2.

Note-se a semelhança formal com o modelo de Weiss para o ferromagnetismo. O cálculo completo, e outros feitos posteriormente, estão detalhados no artigo de Muto e Takagi (1955).

É importante ressaltar que a situação definida acima como sendo a de ordem completa (isto é, a rede cristalina dividida em duas sub-redes, cada qual ocupada por um só tipo de átomo e estendendo-se por todo o cristal) não ocorre na realidade; o que se encontra são domínios ordenados, mas fora de fase entre si. Esses domínios têm tamanho variável e não são necessariamente contíguos, podendo constituir regiões ordenadas imersas em um meio desordenado. O tamanho dos domínios depende muito do tratamento térmico sofrido pela amostra.

1.2 Estudo experimental da ordem-desorden.

O método mais direto e preciso para determinação do grau de ordem em um cristal é a difração de raios X. Com efeito, a existência duma certa regularidade na distribuição das duas espécies atômicas implica no aparecimento de novas linhas de reflexão, chamadas linhas de superestrutura. A intensidade dessas linhas depende da população atômica relativa dos planos correspondentes permitindo assim a determinação experimental do grau de ordem. A largura das linhas de superestrutura, por seu turno, fornece dados sobre o tamanho médio dos domínios ordenados (Jones, Sykes, 1938).

Numerosas propriedades macroscópicas são afetadas pela ordenação. Entre as que já foram estudadas, contam-se: resistivida-

de elétrica, coeficiente de Hall, calor específico eletrônico, constantes elásticas, parâmetro da rede, permeabilidade magnética e temperatura de Curie em ligas ferromagnéticas, etc. Destas, a resistividade é a mais utilizada em estudos de ordem-desordem, pela facilidade com que é medida e pela grande variação que apresenta, na maioria dos casos.

A redução da resistividade com a ordenação é consequência da maior regularidade do potencial cristalino. Não existe, ainda, uma teoria rigorosa da variação da resistividade com o grau de ordem. Além das dificuldades inerentes ao cálculo da resistividade de uma rede biatômica parcialmente ordenada, há que levar em conta a existência dos domínios, que podem contribuir para a resistividade se suas dimensões forem da ordem do caminho livre médio dos elétrons. Em muitos casos, entretanto, o conhecimento do valor de S não é essencial ao estudo que se tem em vista; isto ocorre no presente trabalho, em que utilizamos medidas de resistividade para acompanhar o processo de ordenação. Neste tipo de experiências, pode-se admitir uma relação linear entre ρ e S , quando S estiver próximo do seu valor de equilíbrio (Brosson, 1966).

CAPÍTULO 2.

A CINÉTICA DA TRANSIÇÃO ORDEM-DESORDEM

As considerações feitas até aqui referiam-se a estados de equilíbrio, ou seja, a situações em que o parâmetro de ordem da liga é aquêle compatível termodinamicamente com a temperatura considerada. Estudaremos agora um problema de outra natureza: o da maneira pela qual o grau de ordem passa de um valor de equilíbrio para outro, quando se varia a temperatura.

É claro que a transformação não será instantânea: ela se completará após um grande número de "saltos atômicos" (trocas de posições na rede); o número desses saltos por segundo é determinado por uma barreira de potencial (energia de ativação). Além disso, devemos distinguir entre os saltos que contribuem e os que não contribuem para a variação da ordem. Os primeiros são os que levam um átomo "errado" (átomo A em posição β , ou B em α) para uma posição "certa" (A em α , B em β) ou vice-versa.

Um cálculo nêsse sentido foi efetuado por Vineyard (1955), supondo dois mecanismos de troca de posições entre átomos: troca direta e troca por intermêdio duma lacuna. O segundo mecanismo deve ser tido como o mais realista (v. Cap.3). Reproduzimos aqui o resultado final, para uma liga de composição 50/50%, de estrutura cúbica centrada:

$$\frac{dS}{dt} = 2 f_v \frac{O_A O_B (1-S)^2 - D_A D_B (1+S)^2}{(O_A + O_B) (1-S) + (D_A + D_B) (1+S)} \quad (5)$$

onde:

f_v = concentração de lacunas;

$O_A = 8 v_A \exp \left((-U_A + 7v_A S) / kT \right)$ (definição análoga para O_B)

$D_A = 8 v_A \exp \left((-U_A - 7v_A S) / kT \right)$ (definição análoga para D_B)

ν_A = frequência média de vibração dum átomo A;

U_A = energia de ativação para troca entre um átomo A e uma lacuna;

$$\nu_A = (\nu_{AA} - \nu_{AB}) / 2;$$

ν_{AA} (ν_{AB}) = energia potencial dum par de vizinhos AA (AB).

Note-se que dS/dt é função de S. No caso de desordem total inicial ($S=0$), a fórmula dá $dS/dt = 0$, o que impediria a liga de ordenar-se a qualquer temperatura. Vineyard admite que haja pequenas flutuações locais da ordem, suficientes para desencadear o processo da ordenação.

A fórmula (5) pode ser simplificada mediante as hipóteses

$$\nu_A = \nu_B = \nu, \quad U_A = U_B = U, \quad \nu_A = \nu_B = \nu. \quad (6)$$

Resulta

$$\frac{dS}{dt} = 16 \nu \exp(-U/kT) \left(\operatorname{sh} \frac{7\nu S}{kT} - S \operatorname{ch} \frac{7\nu S}{kT} \right) \quad (7)$$

Da condição de equilíbrio $dS/dt = 0$ obtém-se então, novamente, o resultado de Prager-Williams:

$$S_e = \tanh \frac{7\nu S_e}{kT} = \tanh \frac{T_c S_e}{T} \quad (8)$$

Para S próximo do valor de equilíbrio S_e , podemos expandir (7) até primeira ordem:

$$\frac{dS}{dt} = - \frac{S - S_e}{\tau} \quad (9)$$

Esta equação tem por solução uma exponencial, com tempo de relaxação τ . Seu valor teórico é

$$\tau = \frac{1}{16\nu \nu} \exp(U/kT) \frac{(1 - S_e^2)^{1/2}}{1 - \frac{T_c}{T} (1 - S_e^2)} \quad (10)$$

O último fator dessa expressão faz com que τ tenha um valor elevado nas proximidades de T_c . A exponencial predomina em tempe

raturas baixas, fazendo também com que τ cresça. Existe, portanto, um valor mínimo do tempo de relaxação numa temperatura intermediária.

Esse comportamento foi confirmado na liga FeNi 50-50% (Brosson, 1966). Também na liga Cu_3Au , observou-se esse mínimo de τ , a 370°C ($T_c = 390^\circ$) (Elkholy, Nagy, 1962); em outros trabalhos com a mesma liga, encontrou-se uma variação puramente exponencial de τ , com $(1/T)$ (Nagy e Nagy, 1962; Anquetil, 1967), mas nestes casos as experiências foram feitas em temperaturas mais baixas.

A teoria de Vineyard apresenta a ordenação como um processo homogêneo, portanto sem fazer referência a fenômenos como nucleação, crescimento de domínios, etc. Já os investigadores experimentais costumam, na interpretação dos resultados obtidos, atribuir sua complexidade a fenômenos desse tipo. Nagy e Nagy (loc. cit.), por exemplo, seguindo outros autores (Jones, Sykes, 1939; Burns, Quimby, 1955) distinguem os seguintes estágios na ordenação:

- acima de T_c existem pequenos domínios ordenados (embriões) que, porém, não têm estabilidade;

- abaixada a temperatura, alguns desses embriões começam a crescer; os que atingem um certo tamanho crítico são estáveis e formarão domínios;

- simultaneamente, o grau de ordem dentro dos domínios aumenta;

- as paredes dos domínios se deslocam, fazendo alguns domínios crescerem a expensas de outros.

Acredita-se que seja possível isolar a ordenação propriamente dita dos demais fenômenos, mediante a técnica de manter a liga a uma temperatura inferior a T_c até atingir o equilíbrio, e em seguida passar a outra temperatura (inferior a T_c), e observar a evolução da resistividade até o novo valor de equilíbrio. Esta va-

riação será devida apenas à variação da ordem dentro dos domínios, uma vez que os mesmos já estarão estabilizados.

Esta técnica foi utilizada, para Cu_3Au , por Burns e Quimby (loc. cit.), Anquetil (loc. cit.) e Feder, Mooney e Nowick (1957), êstes últimos usando o parâmetro cristalino como indicador do grau de ordem. Nestes trabalhos, conseguiram-se ajustar, com precisão, as curvas a uma função do tipo $\text{coth}(\alpha t + \beta)$, que é solução da equação (7) de Vineyard quando o segundo membro é expandido até segunda ordem em $(S - S_e)$. Convém ressaltar que experiências deste tipo são de realização mais delicada, porque nelas a variação de resistividade é muito pequena e muito rápida.

Resumindo: a teoria de Vineyard prevê corretamente (tanto quanto os resultados obtidos até aqui permitem afirmar) a variação da ordem com o tempo, mas em experiências do tipo "desordem total + ordem" a interpretação se complica devido aos vários processos que ocorrem simultaneamente. De qualquer forma, porém, é geralmente possível ajustar a parte final das curvas a uma exponencial, cuja constante de tempo depende da temperatura com uma certa energia de ativação. Essa energia de ativação corresponde ao processo mais lento (eventualmente, ao crescimento de domínios ordenados).

CAPÍTULO 3.

O PAPEL DOS DEFEITOS E A INFLUÊNCIA DA IRRADIAÇÃO

A importância dos defeitos pontuais nos processos que dependem de deslocamentos de átomos nos sólidos é hoje amplamente reconhecida. As lacunas, em particular, fornecem o mecanismo básico de migração atômica, conforme evidenciam numerosas experiências de difusão nos sólidos. Mecanismos como a troca direta de dois átomos vizinhos são muito pouco prováveis (Girifalco, 1964).

Como as trocas atômicas são essenciais nos fenômenos de ordem-desordem, devemos relacioná-los à presença de lacunas. Na fórmula (10), o tempo de relaxação é inversamente proporcional à concentração de lacunas. No equilíbrio termodinâmico,

$$f_v = \exp(S_v/k - E_v/kT) \quad (11)$$

onde

S_v = entropia de formação;

E_v = energia de formação.

É lícito supor que, se pudermos aumentar f_v além do seu valor de equilíbrio, reduziremos o tempo de relaxação. (Essa idéia se aplica, não somente à fórmula de Vineyard (10), mas aos coeficientes de difusão em geral). Um excesso de lacunas pode ser obtido por três métodos:

- a) resfriamento rápido a partir duma temperatura elevada ("quenching");
- b) deformação plástica;
- c) irradiação com nêutrons, elétrons, raios gama, etc.

Focalizaremos nossa atenção no terceiro método.

Dienes e Damask (1958) realizaram um estudo teórico e experimental da variação do coeficiente de difusão (ou do tempo de relaxação) quando o material é submetido a irradiação contínua com nêutrons provenientes de um reator, p. ex. As idéias básicas são

as seguintes:

- os defeitos (lacunas e intersticiais) são criados continuamente, à razão de K por segundo. K depende do fluxo do reator;
- em temperaturas elevadas, os defeitos são muito móveis e se aniquilam muito rapidamente, não tendo influência apreciável;
- em temperaturas mais baixas, a criação contínua e a aniquilação contínua resultam numa concentração estacionária de defeitos que se superpõe à concentração térmica dada pela eq. 11.

O excesso de defeitos foi calculado pelos autores citados, para três mecanismos possíveis de aniquilação: (A) absorção por sorvedouros fixos, (B) recombinação direta lacuna-intersticial, (C) uma combinação dos dois primeiros. A fig. (2) mostra, esquematicamente, o tempo de relaxação de difusão atômica resultante em cada caso. A reta (D) refere-se à difusão térmica (i.é., sem irradiação)

A fim de testar a teoria, os autores irradiaram amostras de latão - β (Cu-Zn) em várias temperaturas. Essa liga apresenta somente ordem de curto alcance, não se verificando nucleação. Os resultados obtidos correspondem ao mecanismo (A); a influência dos nêutrons se manifesta a temperaturas inferiores a 190°C .

O mesmo tipo de estudo foi feito com a liga Cu_3Au (Nagy, 1965). Neste caso a cinética de ordenação não obedece a uma lei temporal simples; o tempo de relaxação foi obtido por ajuste duma exponencial ao final das curvas. A influência dos nêutrons aparece abaixo de 280°C e o mecanismo de aniquilação dos defeitos parece ser do tipo (B).

Mediante a aceleração da difusão com irradiação foi possível descobrir uma transição ordem-desordem na liga FeNi 50-50% ($T_c = 321^{\circ}\text{C}$); o tempo de relaxação puramente térmico é praticamente infinito (Paulevé et al., 1962).

CAPÍTULO 4.

O SISTEMA COBRE-PALÁDIO

Os metais cobre e paládio formam solução sólida em qualquer proporção, apresentando estrutura cúbica de face centrada (a mesma dos metais puros) em temperaturas relativamente elevadas. Abaixo de 500° e 600°C , respectivamente, surgem novas fases, ordenadas, nas regiões próximas a Cu_3Pd (25% Pd) e CuPd (50% Pd) (Hansen e Anderko, 1958). V. fig. 3.

Na região de 38 a 50% Pd (Holgersson, Sedström, 1924) ocorre uma mistura de fases c.f.c. e c.c., sendo que somente a segunda pode apresentar ordem (formando, no caso de ordem total, uma estrutura do tipo CsCl). Em cerca de 40% Pd a mudança de fase é completa: somente a fase cúbica centrada é estável abaixo de 600°C (Taylor, 1934).

Assim, deveremos encontrar uma quantidade maior de material ordenado na composição 40% Pd, embora o esquema de ordem seja baseado na relação estequiométrica 1:1.

Um estudo mais recente, usando técnicas termoelétricas (Rudnitskii, 1956), contesta a existência de ordem do tipo CsCl nessa região e propõe que a fase ordenada seja Cu_5Pd_3 .

De qualquer forma, é certo que os fenômenos de ordem devam ser mais marcantes perto da composição 40% Pd ($T_c = 600^{\circ}\text{C}$) que, por essa razão, foi por nós escolhida.

CAPÍTULO 5.

MÉTODO EXPERIMENTAL

Nossas experiências obedeceram ao seguinte esquema geral:

- a) as amostras eram previamente desordenadas (seção 5.1);
- b) em seguida, eram montadas (5.2) num forno, dentro ou fora do reator (5.3, 5.4 e 5.5). O forno era levado à temperatura desejada e mantido a essa temperatura durante o tempo necessário;
- c) simultaneamente ao tratamento térmico, e a intervalos de tempo regulares, media-se a resistência elétrica da amostra (5.6).

5.1. Amostras utilizadas.

Tôdas as amostras de Cu-Pd 60-40% at. foram preparadas no Centro de Estudos Nucleares de Grenoble, a partir de metais Johnson-Matthey, com teor de impurezas não superior a 100 p.p.m. Uma análise química, efetuada posteriormente pela Divisão de Engenharia Química do I.E.A., indicou uma porcentagem de cobre de 59,8%.

Depois de trefiladas (diâmetro de 0,3 mm) são recozidas a 1000° durante uma hora, por passagem direta de corrente elétrica, numa atmosfera de argônio, seguindo-se uma têmpera simples, que consiste em desligar a corrente. O recozimento visa eliminar as tensões internas decorrentes da trefilação, bem como a desordenar bem a liga. O resfriamento posterior é suficientemente rápido para conservar a fase cúbica de faces centradas: um diagrama de raios-X feito pelo Departamento de Mineralogia da FFCL da USP, não revelou nenhuma raia característica da fase cúbica centrada.

Antes de se cortar o pedaço de liga assim tratado em várias seções, que serão usadas nas experiências, mede-se o seu comprimento e sua resistência num banho de nitrogênio líquido, a fim de determinar a resistividade. Depois de cada seção montada no suporte correspondente, mede-se novamente sua resistência no nitrogênio líquido, resultando uma medida indireta do comprimento.

5.2. Montagem das amostras.

As amostras de Cu-Pd são dobradas em U e as extremidades são soldadas a fios de cobre, pelos quais circulará a corrente de medida. A cerca de 2 cm de cada extremidade é soldado um fio de níquel, para medidas de tensão. Entre os dois fios de tensão, a amostra tem cerca de 11 cm.

O suporte de amostra é um cilindro de alumínio maciço (100 x 14 mm) seccionado longitudinalmente, formando um "sanduíche" para a amostra. Dois parafusos ligam as duas metades depois de intercalada a amostra. Há, ainda, um orifício na massa do suporte, permitindo a introdução dum termopar. Com essa montagem obtém-se um bom contato térmico.

O isolamento elétrico amostra-suporte é assegurado por uma camada superficial de óxido de alumínio, depositada eletroliticamente.

5.3. Forno para uso fora do reator.

O forno está representado, em seus traços essenciais, na Fig.4

O elemento aquecedor é uma resistência especial tipo Thermo-coax (fabr. por SODERN, França), que consiste num fio de Ni-Cr (12,5 ohm/m) envolvido numa capa de Inconel e isolado com magnésio em pó. O diâmetro externo é 1 mm. A resistência é enrolada (a) de forma compacta sobre um tubo de alpaca, de 0,2 mm de espessura e 15 mm de diâmetro, numa extensão de 15 cm (b). Este tubo é envolvido por um tubo maior, de cobre (c), e o espaço intermediário é evacuado para diminuir as perdas de calor por condução gasosa. O tubo do forno tendo paredes muito delgadas, a inércia térmica do mesmo é baixa, e também as perdas de calor por condução através do metal são pequenas. A resistência de aquecimento é prolongada por fios de cobre (d) que se comunicam com o exterior por meio de conexões estanques isoladas por vidro (e).

No interior do forno, depois de introduzido o suporte da amostra, o ar é substituído por argônio, para evitar oxidação.

Existem, ainda, peças suplementares que não são exibidas na figura, destinadas a fechar o forno e a fazer os contatos dos fios de tensão e corrente da amostra e do termopar. Este, como vimos em (5.2), está em contato direto com o porta-amostra.

5.4. Regulagem da temperatura.

O termopar usado é de níquel-cromo/níquel. A referência fria é uma caixa termostática MECI, mantida a 35°C por um sistema de resistências e lâmina bimetálica.

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

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

5.5. Dispositivo de irradiação.

A fim de irradiarmos nossas amostras a temperaturas controladas, com medidas simultâneas da resistência, dispomos de um tubo de irradiação especial, conforme a fig. 5. Seus elementos são:

- tubo de irradiação prôpriamente dito, construído em alumínio, com o comprimento de 2,50 m e diâmetro externo de 32 mm;
- tubo de sustentação, em aço inoxidável, com 7 m de comprimento, prolongando o anterior;
- tubo flexível, estanque, que se liga ao tubo de irradiação na extremidade superior dêste e contém os fios de alimentação do forno, de medida, etc.

Hã, ainda, um tubo de aço inoxidável em cuja extremidade inferior se acha enrolado o elemento aquecedor, constituindo o forno, basicamente idêntico ao descrito anteriormente. Este tubo é colocado no interior do tubo de irradiação e encerra, por sua vez, o porta-amostra, também semelhante ao usado fora do reator.

A parte estanque do dispositivo é preenchida com gás hélio (1,5 atmosferas) a fim de facilitar as trocas de calor com o ambiente. Esta providência torna possíveis as irradiações em temperaturas mais baixas, pois o aquecimento introduzido pela radiação gama é relativamente intenso (0,25 watt/g).

A regulagem da temperatura é feita pelo mesmo aparelhamento que já foi descrito.

5.6. Medidas de resistividade.

O método de medição de resistência adotado é o chamado dos quatro fios. A amostra está em série com uma bateria de 12 V e recebe uma corrente da ordem de 20 mA através duma caixa de resistência e de uma resistência-padrão de 1 ohm.

A tensão nos extremos da amostra, e a tensão na resistência padrão (que dá diretamente o valor da corrente) são medidas numa ponte potenciométrica SKM-MECI, com sensibilidade de 10^{-4} mV.

A resistência da amostra é da ordem de 1 ohm.

Como a oscilação da temperatura, mencionada em 5.4., faz va-

riar a resistência da amostra, todas as medidas são feitas no instante da passagem da temperatura pelo valor médio.

O circuito da amostra possui uma chave inversora que permite medir a corrente e a tensão nos dois sentidos, de maneira a cancelar eventuais tensões termoelétricas. Sendo I_1, V_1 os resultados das medidas com a corrente num sentido, e I_2, V_2 no sentido oposto, e admitindo-se que haja uma f.e.m. termoelétrica ϵ na amostra, teremos:

$$V_1 = I_1 R + \epsilon$$

$$-V_2 = -I_2 R + \epsilon$$

donde

$$R = \frac{V_1 + V_2}{I_1 + I_2} \quad (12)$$

Medida a resistência, e calculando-se o comprimento da amostra pelo método descrito em 5.1., o cálculo da resistividade é imediato (a seção do fio é conhecida). A correção devida à dilatação do fio não foi feita, pois a temperatura é constante em cada experiência.

CAPÍTULO 6.

RESULTADOS OBTIDOS.

As experiências foram efetuadas às seguintes temperaturas:

- sem irradiação: 253°C, 268°C, 278°C, 291°C, 309°C, 322°C, 355°C ;
- com irradiação: 253°C, 268°C, 277°C, 291°C, 312°C.

Tôdas as irradiações foram feitas no mesmo orifício do caroço do reator IEAR-1, do Instituto de Energia Atômica. O fluxo de nêutrons rápidos (energia superior a 1 MeV) era de 5×10^{12} N/cm².seg, na potência de 2 MW.

As experiências a 253°C tiveram duração total de cerca de 70 horas. Abaixo dessa temperatura, a lentidão do fenômeno é tal que a experiência não é praticável.

A ordenação a 355°C foi extremamente rápida, desaconselhando experiências acima dessa temperatura. Fizemos uma tentativa a 500°C: quando o forno atingiu a temperatura desejada (em cerca de 2 minutos), a liga já se achava totalmente ordenada.

Tôdas as curvas de resistividade em função do tempo estão representadas nas Figs. 6, 7 e 8.

A Fig. 6 mostra tôdas as curvas sem irradiação, com a resistividade dividida pelo valor inicial, para melhor visualização.

As Figs. 7 e 8 representam pares de curvas com e sem irradiação, às mesmas temperaturas (ou com um erro de, no máximo, 3°C). Nelas pode-se observar, qualitativamente, o efeito da irradiação em cada caso, sendo notável um retardamento do processo na porção inicial das curvas e, pelo contrário, sua aceleração na parte final. Discutiremos êsses efeitos, em detalhe, no próximo capítulo.

CAPÍTULO 7.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A fim de tornar possível uma análise global do conjunto das experiências, calculamos, a partir de cada curva, dois parâmetros que consideramos significativos, a saber: o tempo de relaxação e o tempo de incubação.

7.1. O tempo de relaxação.

Reportamo-nos, aqui, às considerações feitas no Capítulo 2, em que comentávamos a impossibilidade de se ajustar completamente (a não ser em casos excepcionais) uma curva representativa da cinética de ordem-desordem aos resultados das teorias existentes. Vimos também, que é possível obter alguma informação quantitativa mediante o ajuste de uma exponencial à parte final das curvas (isto é, próximo do equilíbrio), resultando um tempo de decaimento τ , chamado tempo de relaxação. Isto é, a partir dum certo tempo, pode-se escrever

$$\rho(t) = \rho(\infty) - C \exp(-t/\tau) \quad (13)$$

Como o valor de $\rho(\infty)$ não é, em geral, conhecido, pois seriam necessários tratamentos extremamente demorados, utilizamos o procedimento de Magy e Magy (1962), que consiste em construir o gráfico de $\log(\rho(t) - \rho(t + \Delta t))$ em função do tempo, com um intervalo Δt (constante) qualquer. Na região em que a eq. (13) for válida, deve-se obter uma reta com inclinação independente do intervalo Δt .

Fizemos esse cálculo para todas as nossas curvas, usando valores de Δt que iam de 2 horas (para 322°) até 15 horas (para 253°). Também utilizamos vários intervalos diferentes para uma

mesma curva, obtendo retas paralelas, confirmando o comportamento exponencial.

As duas curvas referentes a 253°C não apresentaram esse comportamento, provavelmente pelo fato de terem sido interrompidas muito antes do equilíbrio. O mesmo ocorreu a 309°C (sem irradiação)

Os valores de τ encontrados estão representados, em função do inverso da temperatura, com e sem irradiação, na Fig. 9.

Podemos ver que a influência dos nêutrons só se faz sentir a temperaturas inferiores a 300°C, aproximadamente.

Abaixo dessa temperatura, a influência da irradiação é do tipo que se espera para um fenômeno dependente da migração de lacunas, isto é, uma aceleração do mesmo; compare-se a Fig. 9 com um dos ramos da Fig. 2, em que esboçamos os resultados teóricos de Dienes e Darask.

O número de pontos experimentais obtidos por nós não é suficiente para que se possa decidir a respeito do mecanismo de aniquilação de lacunas e intersticiais, dentre os três propostos pelos autores citados (Capítulo 3).

Quanto às experiências sem irradiação, os valores de τ obedecem razoavelmente a uma lei do tipo

$$\tau = \tau_0 \exp(W/kT) \tag{14}$$

com $W = (1,16 \pm 0,07)$ eV.

Esse valor pode ser comparado às energias de ativação encontradas para outras ligas, em condições experimentais semelhantes

às nossas:	<u>Liga</u>	<u>W (eV)</u>	<u>Referência</u>
	Cu ₃ Au	0,84	Nagy e Nagy, 1962
	Cu-Au	1,25	Dienes, 1951
	Fe ₃ Al	1,34	Feder e Cahn, 1960
	Cu-Pb	1,62	Jankot e Sawatzky, 1956
	(17,6% Pb)		

INSTITUTO DE FÍSICA
Serviço de Biblioteca e
Informação
Tombo: _____



Quanto à expressão (14), precisamos discutir seu significado à luz das considerações do Capítulo 2. Como resultado da teoria de Vineyard, ali mencionada, temos a fórmula (10), que dá o tempo de relaxação para ordenação, em função da temperatura. O fator multiplicativo que ali aparece, isto é,

$$f(T) = \frac{(1 - S^2)^{1/2}}{1 - \frac{T}{T_c} (1 - S^2)} \quad (15)$$

pode ser calculado para qualquer valor da temperatura, utilizando-se valores teóricos de $S(T)$. Se usarmos a solução mais simples, que é a de Bragg-Williams (eq. 4), encontraremos uma variação bastante forte de f com a temperatura e o valor particular $f = 1$ para $T/T_c = 0,7$ ou $T = 338^\circ\text{C}$. Nessas condições, deveríamos esperar uma variação de τ com a temperatura bem mais complicada do que a expressa em (14).

Esta observação, contudo, não exclui a possibilidade de que os pontos experimentais da Fig. 9 obedeam, na realidade, a uma lei da forma (10). Por um lado, nossos dados não são suficientemente numerosos nem precisos para permitirem um bom ajuste; por outro lado, podemos ver na Fig. 2 que a faixa de temperaturas abrangida em nossas experiências é bastante estreita: o suficiente, talvez, para que, em primeira ordem de aproximação, o gráfico de $\log \tau \times 1/T$ (correspondente à eq. 10) seja linear nessa região, com uma inclinação igual a uma "energia de ativação aparente".

Em resumo, diremos que nossos dados não permitem optar, com segurança, por uma lei do tipo (10) ou do tipo (14).

A discussão acima tem um significado físico bastante fundamental. De fato, ajustar os dados experimentais a uma ou a outra das fórmulas mencionadas equivale a decidir qual, dentre os dois processos seguintes, é o mais lento (visto só considerarmos a parte final das curvas):

1º) o incremento do parâmetro de ordem dentro dos domínios (eq. 10), ou

2º) o crescimento dos domínios ordenados (tratando-se de um simples processo de migração atômica, podemos relacioná-lo a uma lei da forma (14), típica da difusão).

A separação dos diferentes processos que ocorrem simultaneamente, quando uma liga se ordena, constitui um problema ainda não resolvido satisfatoriamente. De modo geral, acredita-se que a ordenação dentro dos domínios seja o processo mais rápido, e que a resistividade não caia até o seu valor de equilíbrio com a mesma rapidez devido à presença dos domínios, que agem como centros suplementares de espalhamento de elétrons, contribuindo para a resistividade. Com o crescimento dos domínios, sua contribuição à resistividade diminui progressivamente.

Estes fatos foram demonstrados experimentalmente por Jones e Sykes (1938), que estudaram a ordenação da liga Cu_3Au . Esses autores mediram a resistividade e, por difração de raios X, a dimensão média dos domínios, em diversos estágios da transformação. Seus resultados foram sintetizados na fórmula aproximada

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{r}{\epsilon} \quad (16)$$

onde

Λ = caminho livre dos elétrons;

Λ_0 = caminho livre dos elétrons para a liga totalmente ordenada;

ϵ = tamanho médio dos domínios (em Λ);

r = probabilidade de espalhamento de um elétron na parede de um domínio (valor experimental = 0,11).

A fórmula acima é válida para ϵ maior que 20 distâncias interatômicas e para paredes intermediárias delgadas em comparação com ϵ . Não vale, portanto, no estágio inicial da nucleação.

7.2. O tempo de incubação.

Fixando nossa atenção sobre a parte inicial das curvas, observamos que a variação da resistividade é lenta no princípio, havendo mesmo, nas temperaturas mais baixas, um pequeno aumento inicial. Depois de decorrido um certo tempo, a taxa de variação da resistividade atinge o seu valor máximo, começando então a crescer progressivamente. Chamaremos de "tempo de incubação" (t_0) o tempo em que a variação da resistividade se torna mais rápida. Os valores encontrados são representados na Fig. 10, em função da temperatura, com e sem irradiação.

Esse intervalo inicial de latência foi observado em numerosas experiências análogas às nossas (sem irradiação): nas ligas CuAu_3 (Korevaar, 1955), Cu_3Au (Wright e Goodchild, 1962), Fe_3Al (Feder e Cahn, 1960), Cu-Pd perto de Cu_3Pd (Jaumot e Sawatzky, 1956). De modo geral, o período de incubação é maior para temperaturas mais baixas.

A origem desse tempo de incubação não é totalmente clara, mas é provável que esteja ligada à nucleação de domínios ordenados, característica do primeiro estágio. Na fase inicial da nucleação, quando os núcleos são pequenos e muito numerosos, é razoável admitir que sua presença possa explicar o pequeno aumento da resistividade observado. O tempo de incubação seria, então, o tempo necessário para que os núcleos atingissem um determinado tamanho crítico, a partir do qual fôsse válida uma lei como (16).

Não existe, até o presente, um modelo quantitativo para o primeiro estágio da ordenação, em particular para a dependência de t_0 em relação à temperatura.

Tentamos ajustar os dados obtidos a uma expressão do tipo habitual

$$t_0 = A \exp (E_n/kT) \quad (17)$$

médiate um gráfico semi-logarítmico de t_0 em função de $(1/T)$, mas a curva obtida aproximou-se muito menos de uma reta do que a curva (sem irradiação) da Fig. 10, na qual a abscissa é T . É provável que o primeiro estágio da ordenação esteja ligado, por sua complexidade, a mais de uma energia de ativação, o que só pode ser verificado com dados mais numerosos.

Quanto à influência da irradiação, a Fig. 10 mostra que ela consiste num aumento do período de incubação. Ao contrário do que ocorre com o tempo de relaxação (Fig. 9), não há, aparentemente, um limite superior de temperatura para êsse efeito, pelo menos até 320°C . O efeito é bem nítido a 268° (Fig. 7) e muito pronunciado a 253° .

Embora não haja uma clara expectativa teórica a respeito dos efeitos da irradiação, no primeiro estágio, devido ao pouco conhecimento que se tem dos mecanismos envolvidos, nossos resultados podem ser classificados como surpreendentes, em vista dos (poucos) dados experimentais dêsse tipo obtidos até agora. Podemos citar:

- a) a transição entre as duas formas alotrópicas do estanho, que ocorre a 12°C , dá-se por nucleação da fase cinzenta no interior da fase branca. Verificou-se que a irradiação com nêutrons acelerou enormemente êsse processo (Fleeman e Dienes, 1955);
- b) a liga Cu_3Au foi ordenada fora e dentro do reator, em diversas temperaturas (Nagy, 1965). A 350°C , a irradiação reduziu o tempo de incubação de 100 para 50 minutos, com comportamento análogo em outras temperaturas.

Assim, nossa liga apresenta um comportamento aparentemente anômalo sob irradiação, fazendo-a merecedora dum estudo mais aprofundado.

CONCLUSÕES

Estudamos a cinética de ordenação do Cu-Pd 60-40%, dentro e fora do reator, a diversas temperaturas, compreendidas entre 250° e 360°C. Fora desses limites, o processo tornava-se demasiadamente rápido ou demasiadamente lento para ser estudado pelo método experimental que adotamos.

Pudemos mostrar que, abaixo de 300°C, a irradiação tem por efeito acelerar o segundo estágio do processo de ordenação. O primeiro estágio, pelo contrário, sofre um retardamento sob irradiação, o que constitui um efeito inesperado em vista das teorias existentes.

Quanto à cinética sem irradiação, pudemos calcular uma energia de ativação para o seu estágio final, sem, no entanto, podermos afirmar com certeza a que mecanismo corresponde esse estágio. Para tanto, seria necessário estudar a variação do tempo de relaxação numa faixa mais larga de temperaturas.

BIBLIOGRAFIA

- Anquetil, M.C., J. Physique, 28, 205 (1967).
- Bethe, H., Proc. Roy. Soc. A150, 552 (1935).
- Bragg, W. L., Williams, E. J., Proc. Roy. Soc. A145, 699 (1934).
- Brosson, P., "Thèse de 3e. Cycle", Grenoble (1966).
- Burns, F. P., Quimby, S. L., Phys. Rev. 97, 1567 (1955).
- Dienes, G. J., J. Appl. Phys. 22, 1020 (1951).
- Dienes, G. J., Damask, A. C., J. Appl. Phys. 29, 1713 (1958).
- Elkholy, H., Nagy, E., J. Phys. Chem. Solids 23, 1613 (1962).
- Feder, R., Mooney, M., Howick, A.S., Acta Met. 6, 266 (1958).
- Feder, R., Cahn, R. W., Phil. Mag. 5, 343 (1960).
- Fleeman, J., Dienes, G. J., J. Appl. Phys. 26, 652 (1955).
- Girifalco, L. A., "Atomic Migration in Crystals" - Blaisdell Publishing Co., New York (1964).
- Hansen, M., Anderko, K., "Constitution of Binary Alloys", 2a. ed., McGraw-Hill (1958); ver também: Elliott, K. P., "Const. of Binary Alloys, First Supplement" (1965).
- Holgersson, S., Sedström, E., Ann. Physik 75, 143 (1924).
- Jaumot, F. E., Sawatzky, A., Acta Met. 4, 118 (1956).
- Jones, F. W., Sykes, C., Proc. Roy. Soc. A166, 376 (1938).
- Korevaar, B. M., Physica 25, 1021 (1959).
- Muto, T., Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) 30, 99 (1936).
- Muto, T., Takagi, Y., Solid State Physics 1, 1 (1955).
- Nagy, E., Nagy, I., J. Phys. Chem. Solids 23, 1605 (1962).
- Nagy, I., J. Phys. Chem. Solids 26, 179 (1965).
- Nix, F. C., Shockley, W., Revs. Mod. Phys. 10, 1 (1938).
- Paulevé, J., Dautreppe, D., Laugier, J., Néel, L., J. Phys. Radium 23, 841 (1962).
- Rudnitskii, A. A., Zh. Neorgan. Khim. 1, 1305 (1956).
- Taylor, R., J. Inst. Metals 54, 255 (1934).
- Vineyard, G. H., Phys. Rev. 102, 981 (1956).
- Wright, P., Goodchild, J. C., Proc. Phys. Soc. 79, 196 (1962).

ÍNDICE DAS FIGURAS

- Fig. 1. Parâmetro de ordem S em função da temperatura, na aproximação de Bragg-Williams. As duas setas delimitam as temperaturas de nossas experiências.
- Fig. 2. Efeito da irradiação sobre o tempo de relaxação de difusão, segundo Dienes e Damask. As curvas A, B, C correspondem aos três possíveis mecanismos de aniquilação de defeitos, citados no texto; a reta D corresponde à ausência de irradiação. Esquemático.
- Fig. 3. Diagrama de fase do sistema Cu-Pd.
- Fig. 4. Forno fora do reator (detalhes no texto, pg. 14).
- Fig. 5. Dispositivo de irradiação.
- Fig. 6. Resultados obtidos sem irradiação. Resistividade (dividida pelo seu valor no início da operação) x tempo.
- Fig. 7. Comparação dos resultados obtidos com irradiação (triângulos) e sem irradiação (círculos), a 253° e 268°C .
- Fig. 8. Comparação dos resultados obtidos com irradiação (triângulos) e sem irradiação (círculos), a $277/278^{\circ}$, 291° e $309/312^{\circ}$.
- Fig. 9. Tempo de relaxação τ em função da temperatura.
- Fig. 10. Tempo de incubação t_0 em função da temperatura.

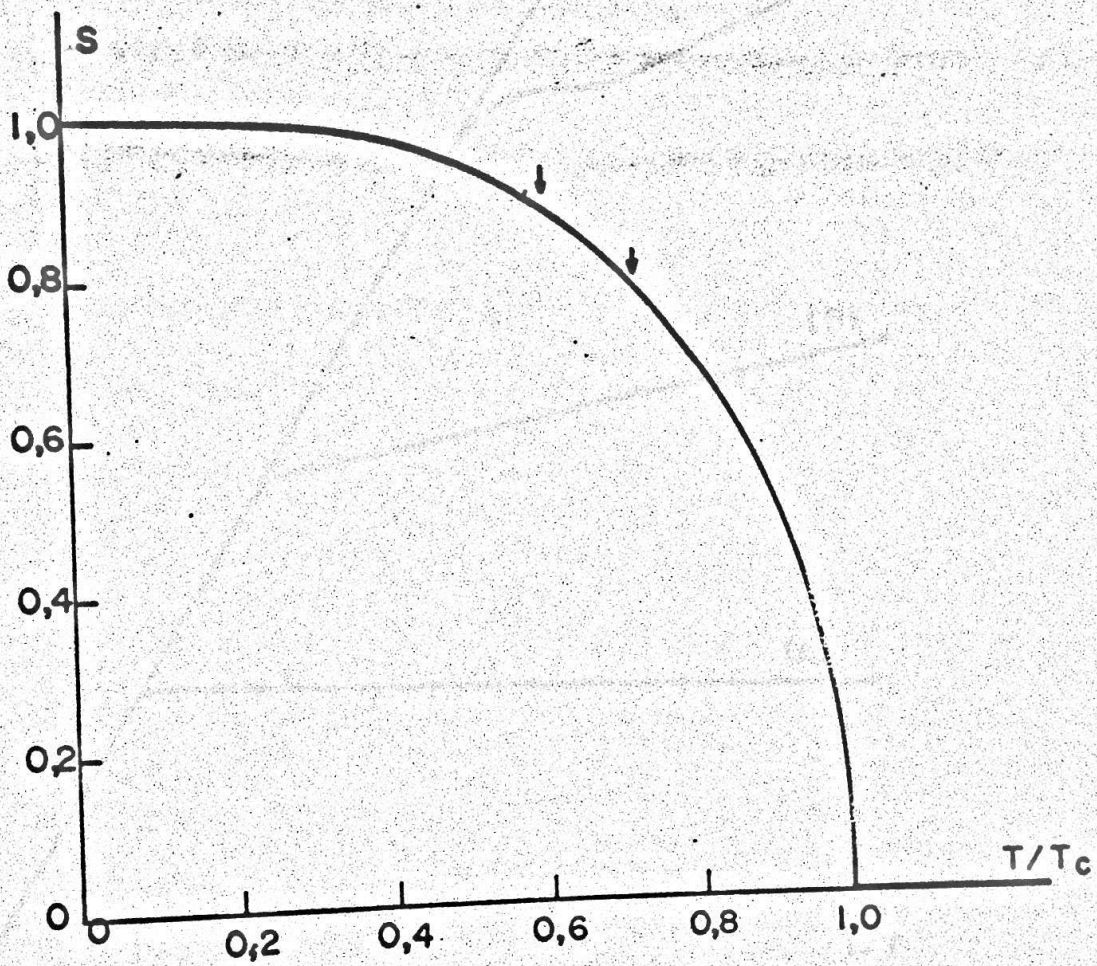


FIG. 1

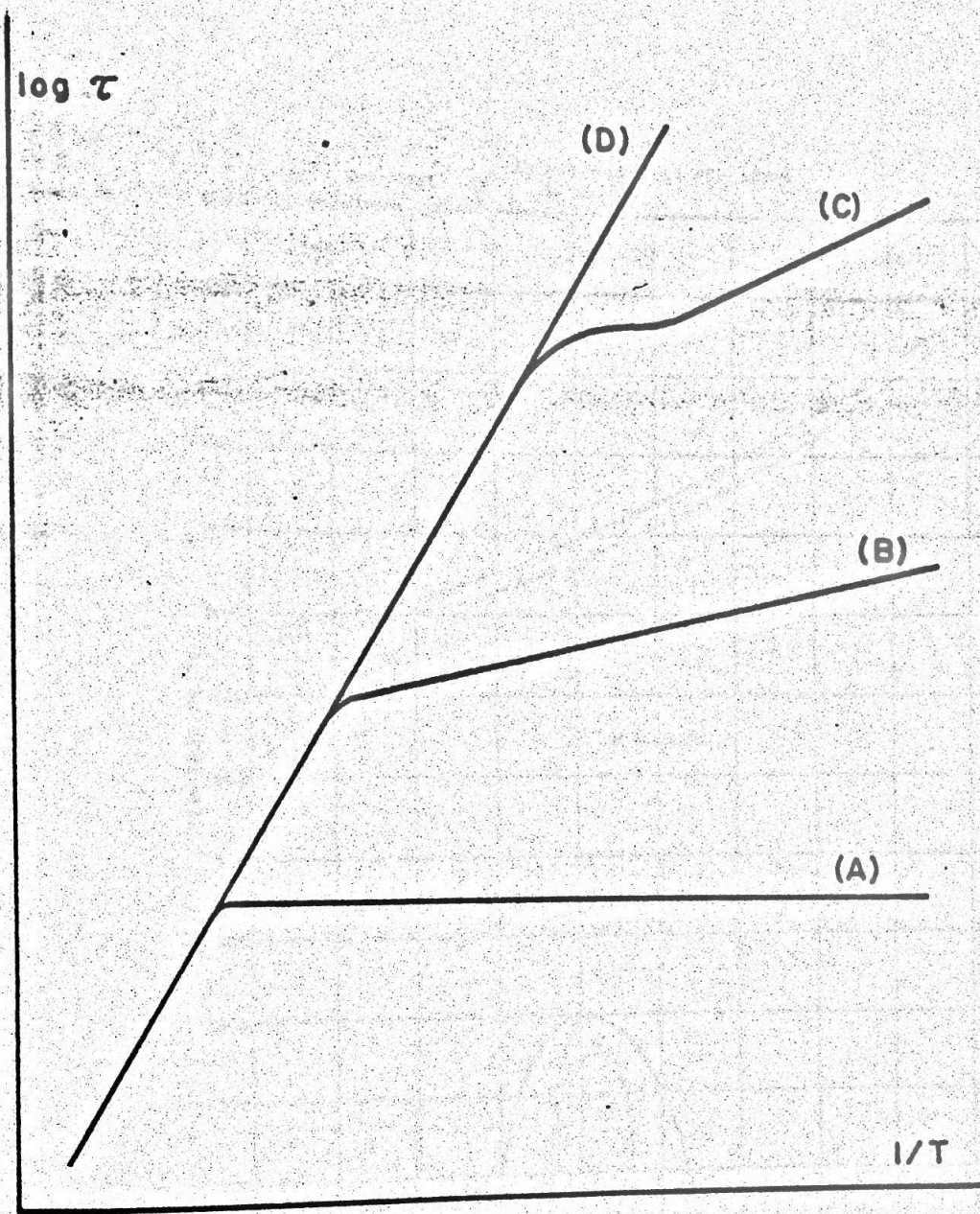


FIG. 2

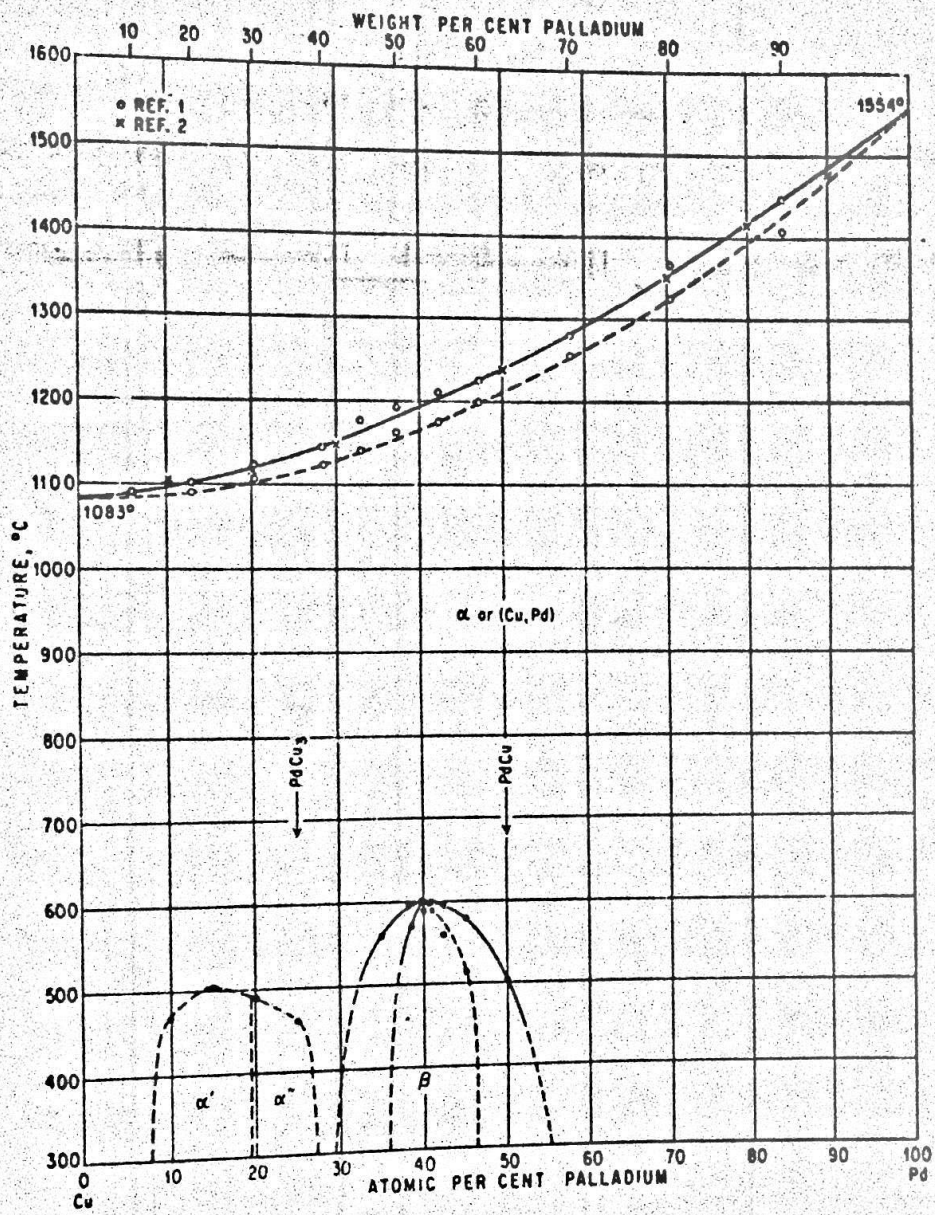


FIGURA 3

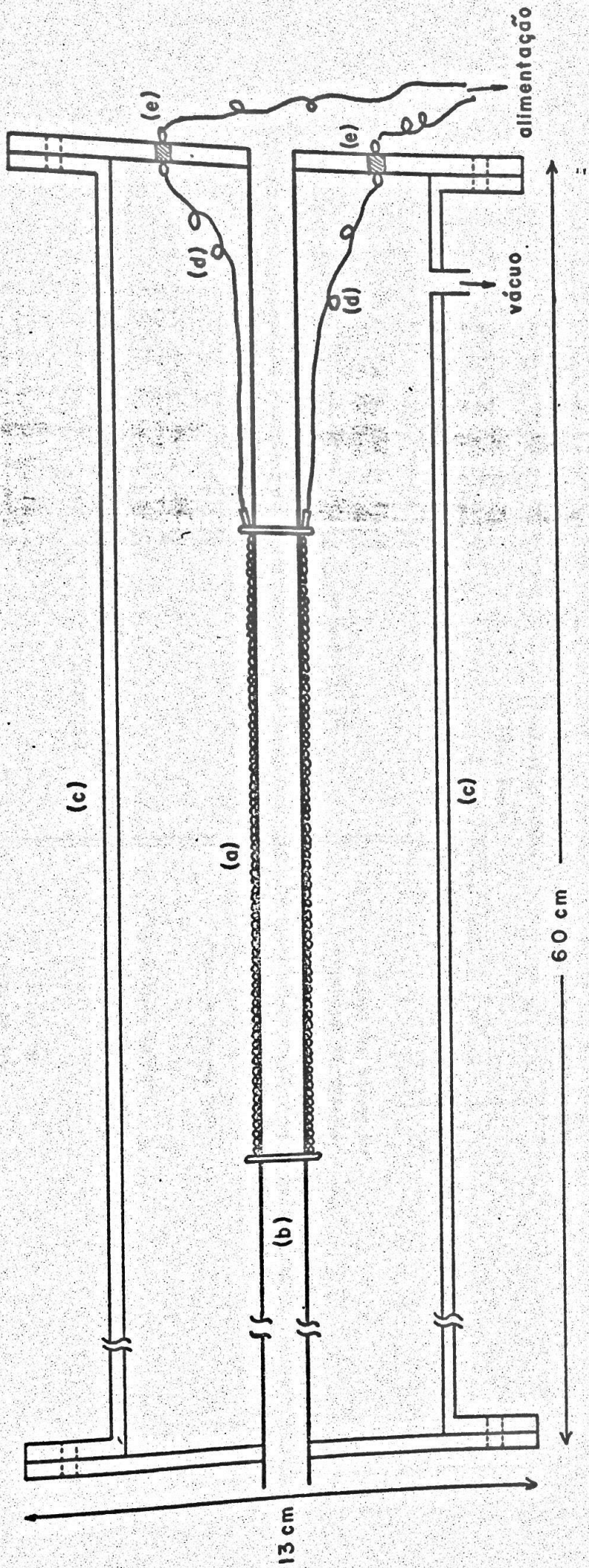
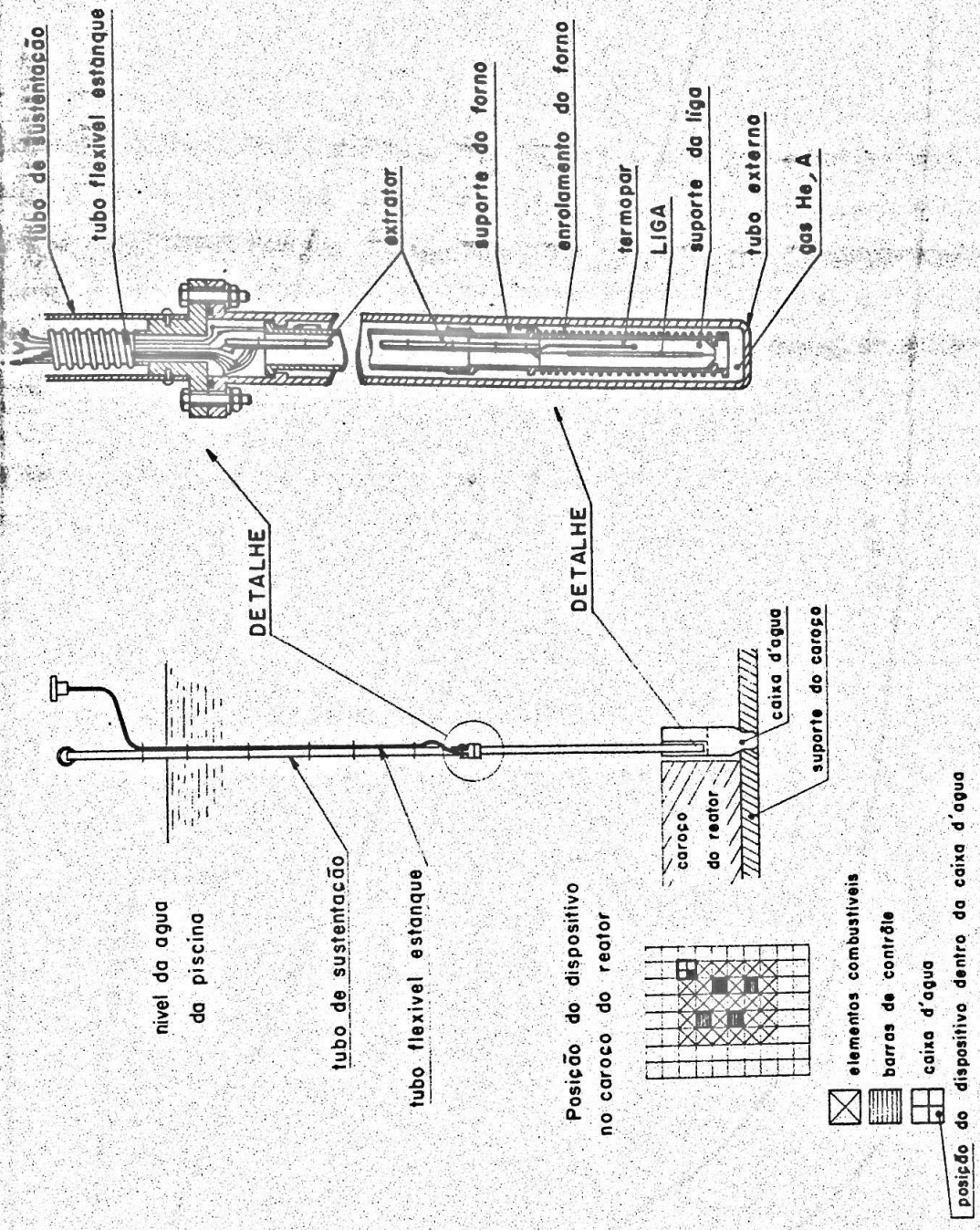


FIG. 4



ESQUEMA DO DISPOSITIVO PARA IRRADIAÇÃO

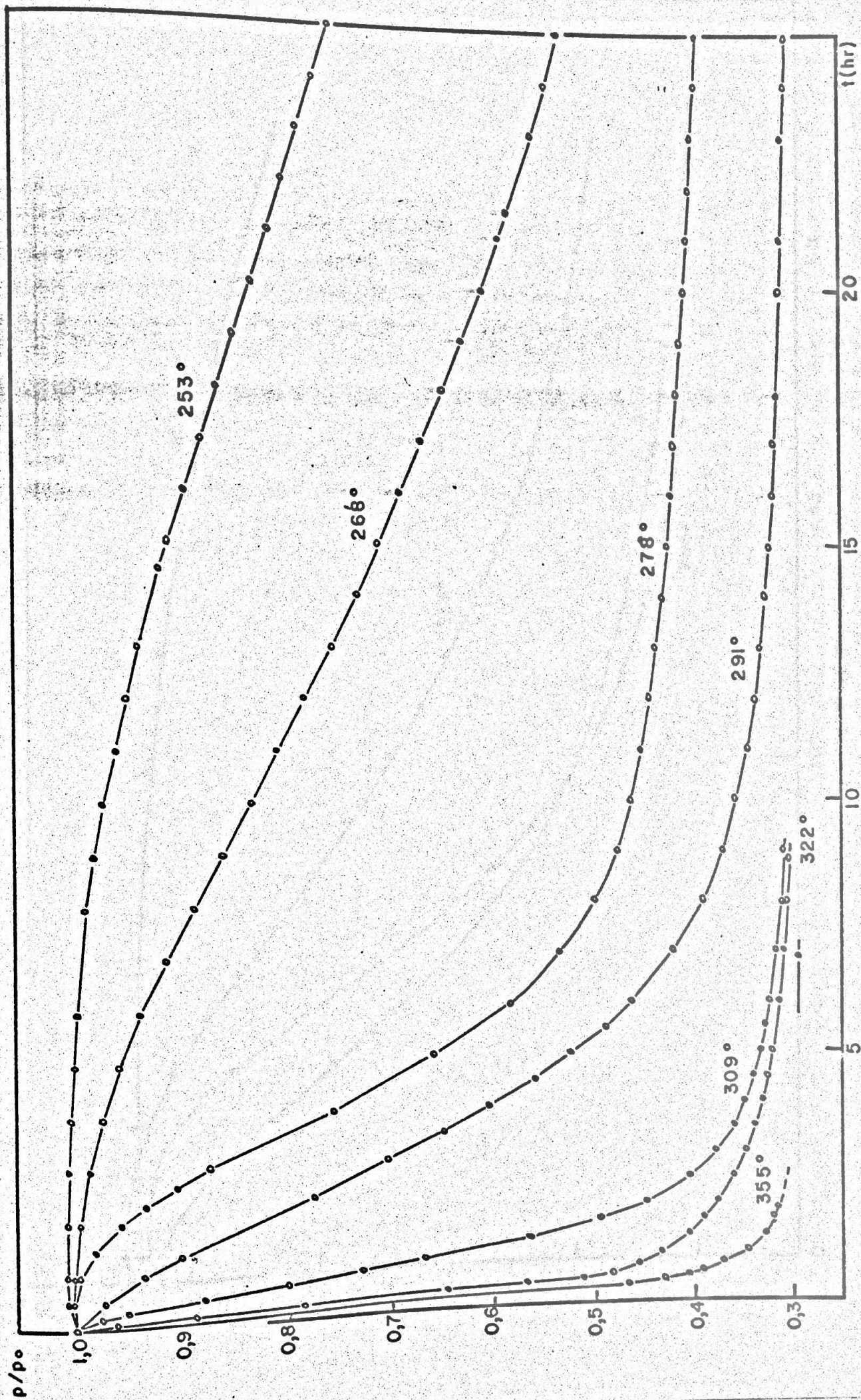


FIG. 6

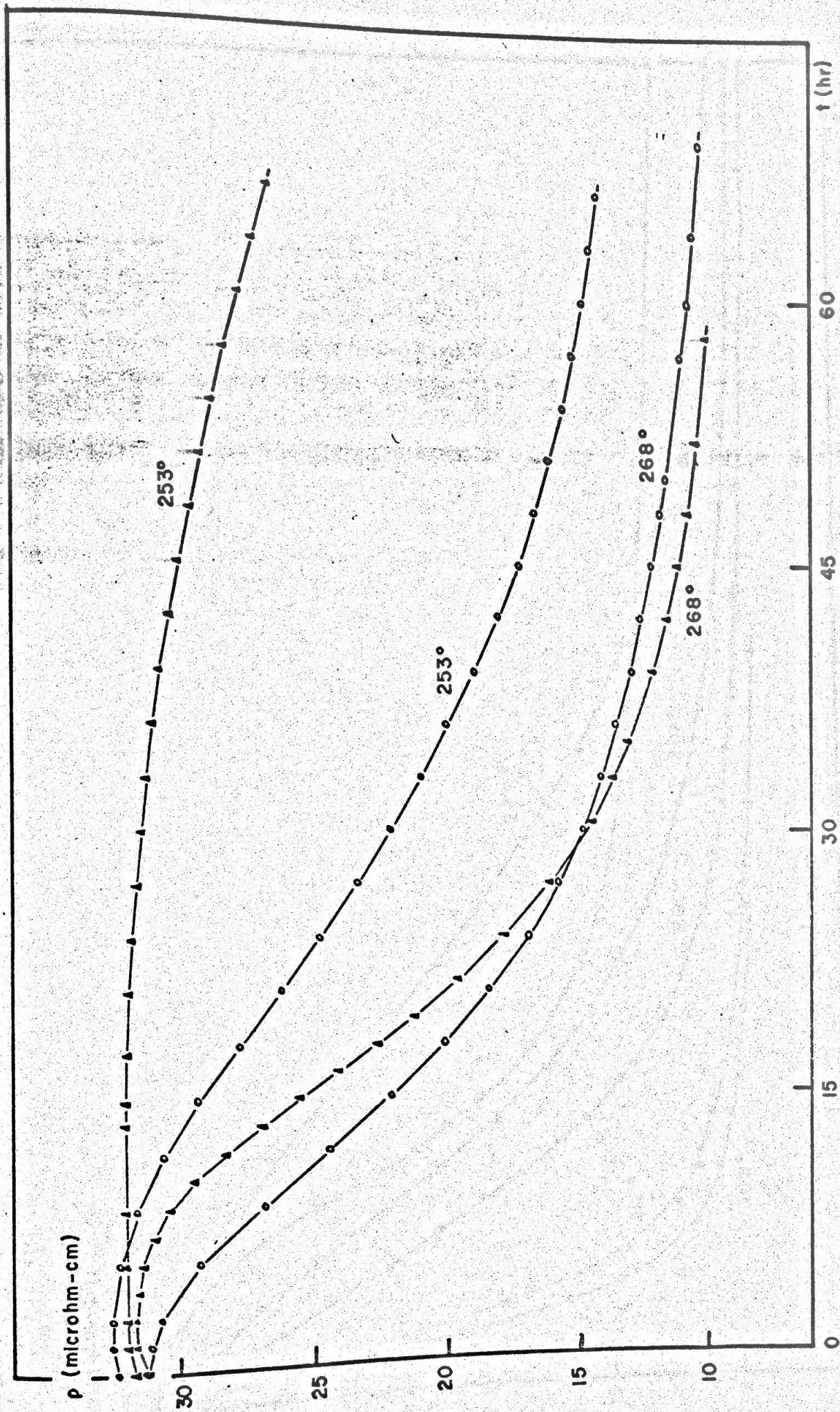


FIG. 7

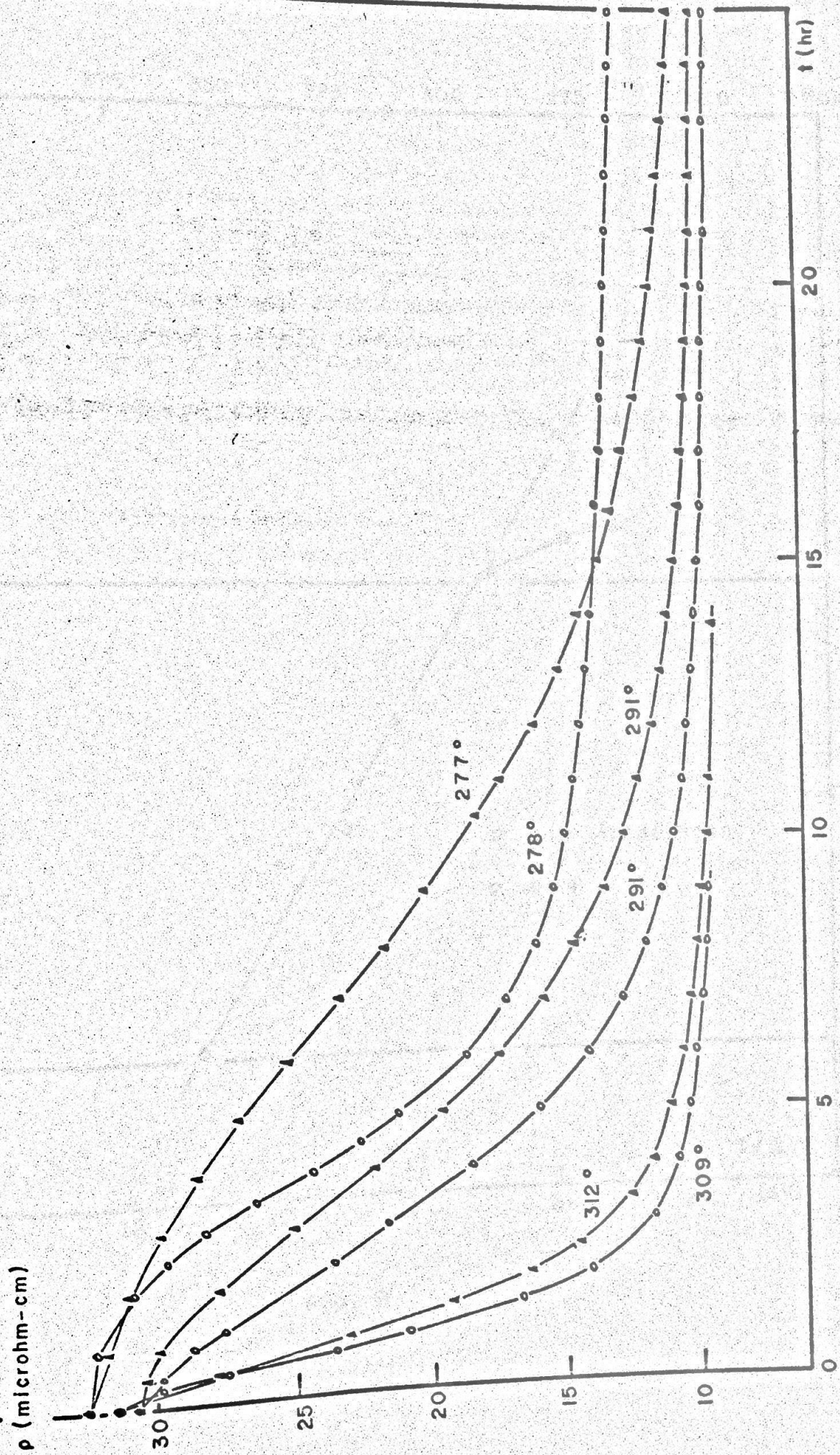


FIG. 8

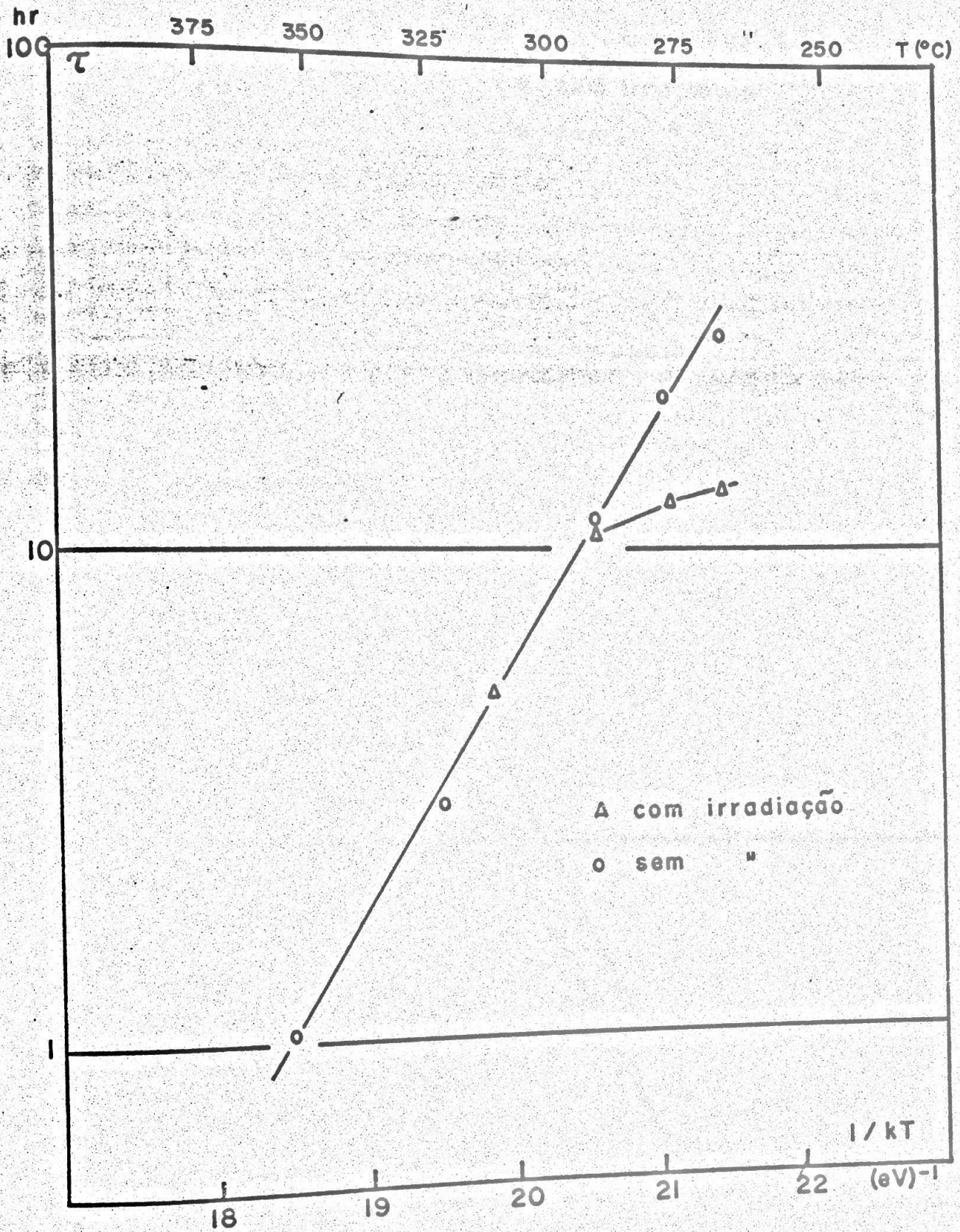


FIG. 9

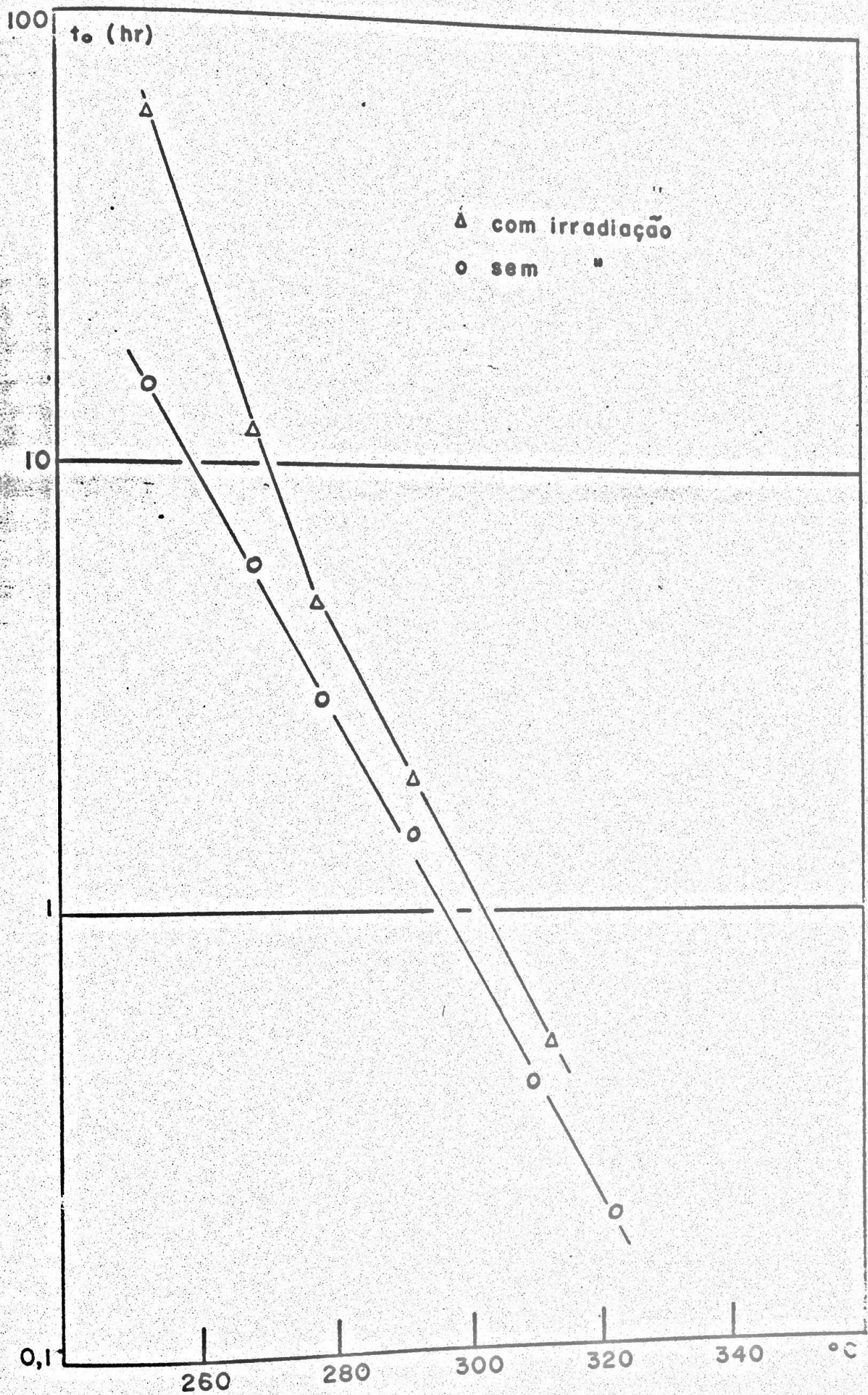


FIG. 10