

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS



DECOMPOSIÇÃO ESPINODAL DURANTE O RESFRIAMENTO
CONTÍNUO NO SISTEMA B_2O_3 - PbO - Al_2O_3

JOHNNY RIZZIERI OLIVIERI

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de MESTRE EM FÍSICA APLICADA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
Orientador: Prof. Dr. Aldo F. Craievich

SÃO CARLOS, SP

1979

Aos meus pais Nelson e Joana
e à
minha querida esposa Rute

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

- Ao Prof. Dr. Aldo Felix Craievich pela orientação segura e estímulo ao trabalho.
- Aos técnicos e amigos Carlos A. Trombela e Carlos A. de Simone, pela valiosa colaboração nos laboratórios.
- Ao Valdeci Massaro, pela colaboração nos programas de computação.
- Ao José G. Catarino pelos desenhos e ao Paulo Beatrice pela impressão da Tese.
- Ao Lauro T. Cotrim, pela datilografia do presente trabalho.
- Aos professores, colegas e funcionários que direta ou indiretamente contribuíram para esta tese.

Este trabalho foi realizado com o auxílio financeiro da FAPESP

RESUMO

Através da técnica de espalhamento de raio-X a baixos ângulos, foram estudadas misturas vítreas resfriadas até temperaturas interiores a um "gap" de miscibilidade, quando se produz a segregação dos seus componentes. As curvas de intensidade de espalhamento foram obtidas em função do módulo do vetor do espaço recíproco, h , que está associado com o comprimento das "ondas de composição" do sistema por $h = 2\pi/\lambda$. A partir de amostras com diferentes velocidades médias de resfriamento, Q , determinou-se o valor de h_m , correspondente a amplificação máxima, e também as intensidades I_m correspondentes aos respectivos h_m . Com esses valores, foi possível obter a dependência entre h_m-Q e I_m-Q . Por outro lado, observou-se também a variação do ponto de cruzamento entre as diferentes curvas. Estes resultados foram comparados com as diversas teorias existentes, apresentando um bom acordo qualitativo. As diferenças quantitativas foram explicadas levando-se em conta que o sistema estudado não se encontra nos primeiros estágios de desenvolvimento da segregação.

ABSTRACT

The decomposition of vitreous mixtures cooled continuously inside the miscibility gap were studied by means of small angle X-ray scattering techniques. The Fourier spectrum associated to the composition distribution is directly recorded by measuring the scattered intensity I as a function of the magnitude of the reciprocal vector $h = 2\pi/\Lambda$, where Λ is the length of the concentration waves. The maximum in the scattered intensity I_m (associated with waves receiving maximum amplification rate) and its position in reciprocal space h_m were determined for samples subject to different average cooling rates Q . Thus, it was possible to establish experimentally the dependence of h_m vs. Q and of I_m vs. Q . Furthermore, a variation of the crossover point between intensity curves for different cooling rates was observed. The experimental observations were found to be in good qualitative agreement with existing theories. Some quantitative discrepancies with theoretical predictions can be traced to the fact that the system under study does not conform to the requirement of early stages of decomposition imposed by the theories.

ÍNDICE

| | |
|---|-----|
| RESUMO | i |
| ABSTRACT | ii |
| I. INTRODUÇÃO | 1 |
| II. ASPECTOS BÁSICOS | 4 |
| II.1. Separação de Fases e Curva Espinodal | 4 |
| III. ESPALHAMENTO DE RAIOS-X À BAIXOS ÂNGULOS | 8 |
| III.1. Teoria | 8 |
| IV. ANTECEDENTES TEÓRICOS DA SEPARAÇÃO DE FASES | 11 |
| IV.1. Teoria de Cahn | 11 |
| IV.1.A. Resolução da Equação de Cahn | 13 |
| IV.2. Flutuações Estatísticas e Teoria de Cook | 17 |
| IV.3. Decomposição Espinodal durante o Resfriamento Contínuo. | 19 |
| IV.4. Comparação das Diferentes Teorias | 21 |
| V. MÉTODOS EXPERIMENTAIS | 23 |
| V.1. Preparação das Amostras | 23 |
| V.2. Determinação do Espalhamento a Baixos Ângulos | 29 |
| V.3. Correção das Curvas Experimentais | 33 |
| VI. RESULTADOS EXPERIMENTAIS | 41 |
| VII. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS | 58 |
| VIII. CONCLUSÃO | 63 |
| IX. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS | 64 |
| X. BIBLIOGRAFIA | 65 |
| XI. APÊNDICE | A.1 |

| | |
|---|-----|
| XI.1. Programa para Corrigir as Curvas de Espalhamento de | |
| Raio-X a Baixos Ângulos | A.1 |
| XI.2. Listagem do Programa | A.3 |

ÍNDICE DAS FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 1 - (a) Curva da energia livre $f(C)$ em função da concentração. | |
| (b) Diagrama de equilíbrio de uma solução sólida binária | 7 |
| FIGURA 2 - Energia livre em função da concentração. A linha tracejada indica a aproximação parabólica | 14 |
| FIGURA 3 - Gráfico do fator de amplificação em função do Vector de onda h | 15 |
| FIGURA 4 - Diagrama de fase do sistema B_2O_3 - PbO - Al_2O_3 . A linha cheia corresponde ao gap de miscibilidade e a tracejada à curva espinodal | 24 |
| FIGURA 5 - Esquema do aparelho utilizado para a obtenção das amostras por impacto | 26 |
| FIGURA 6 - Esquema do goniômetro usado para a medida do espalhamento de raio-X a baixos ângulos | 31 |
| FIGURA 7 - Variação da atenuação em função da voltagem aplicada, para a amostra de alumínio | 34 |
| FIGURA 8 - Intensidade do feixe em função do tempo, para a análise de sua estabilidade | 35 |
| FIGURA 9 - Esquema do perfil vertical do feixe de raio-X | 39 |
| FIGURA 10 - Esquema das gaussianas (a) experimental e (b) corrigida | 40 |
| FIGURA 11 - Esquema da amostra em formato de cunha, e os traços do feixe incidente em várias regiões | 42 |

- FIGURA 12 - Curvas de espalhamento correspondentes a duas mostradas. Estas curvas não foram corrigidas e nem normalizadas 44
- FIGURA 13 - Curvas de espalhamento de uma das amostras usadas. (a) Intensidade com a amostra; (b) Intensidade sem amostra (parasita) 45
- FIGURA 14 - Curva de intensidade correspondente ao estado inicial homogêneo das amostras 47
- FIGURA 15 - Gráficos das intensidades na região angular de máxima amplificação, referente ao conjunto I das amostras. A relação entre 2θ (graus) e $h(\text{Å}^{-1})$ está dada por: $h = 2\pi s \cdot 10^2$ e $s = \frac{2\text{sen}\theta}{\lambda}$ 49
- FIGURA 16 - Gráfico das intensidades na região angular de máxima amplificação, referente ao conjunto II das amostras 50
- FIGURA 17 - Gráfico de $\ln h_m$ versus $\ln Q$, para os conjuntos I (linha tracejada) e II (linha cheia) 52
- FIGURA 18 - Gráfico de $\ln \ln [I_{\Delta}(h_m, T)/I_0(h_m, T_0)]$ em função de $\ln Q$ para os conjuntos I ($a_2 = -0,34$) e II ($a_2 = -0,41$) 53
- FIGURA 19 - Gráfico de $\ln \ln [I_{\Delta}(h_m, T)/I_0(h_m, T_0)]$ em função de $\ln h_m$, para os conjuntos I ($a_3 = -1,86$) e II ($a_3 = -1,49$) 54
- FIGURA 20 - Curvas de espalhamento em função do ângulo na região correspondente aos pontos de cruzamento. Apenas 3 curvas foram representadas para melhor observação dos pontos 56

I. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a separação de fases de soluções sólidas binárias cristalinas ou vítreas, foi objeto de estudos experimentais por parte de muitos pesquisadores⁽¹⁻⁸⁾. Uma das razões pela qual tem-se realizado esses trabalhos é o desenvolvimento de teorias que predizem as características da decomposição. Estas pesquisas visam a compreender os mecanismos de decomposição e a comprovar a validade das teorias desenvolvidas. Além desses aspectos básicos cabe mencionar que a separação de fases controlada, possibilita a obtenção de materiais vítreos heterogêneos de características físico-químicas interessantes pelas suas diversas aplicações⁽⁹⁾, tais como a obtenção de:

a) cerâmica de grão ultra-fino, a partir de vidros bifásicos.

b) SiO_2 amorfo, a partir de uma mistura vítrea, na qual produz-se uma separação de fases, e posteriormente dissolve-se quimicamente uma das fases.

c) filtros para macromoléculas, obtidos de maneira semelhante ao descrito em b.

A teoria da separação de fases para um sistema binário

inicialmente homogêneo, levado a uma região de imiscibilidade do diagrama de equilíbrio e tratado isotermicamente, foi originalmente desenvolvida por Cahn^(10,11,12). Nesse trabalho foi resolvida uma equação de difusão linear, com coeficientes constantes, que é válida para os primeiros estágios de decomposição. Mais tarde, estudando o mesmo problema, Cook⁽¹³⁾ introduz na equação de Cahn os termos que levam em consideração as flutuações estatísticas na decomposição.

Huston, Cahn e Hilliard*⁽¹⁴⁾ estenderam a teoria de Cahn para quando o sistema evolui não mais isotermicamente, e sim para decomposição durante o resfriamento. Acuña e Craievich**⁽³⁾ estudaram o mesmo problema, introduzindo as contribuições das flutuações estatísticas de composição na teoria de H.C.H.

Os trabalhos experimentais realizados até o momento, a fim de se comprovar a validade das teorias para tratamento isotérmico, são muito poucos. Estudos foram feitos nos sistemas B_2O_3 -PbO-(Al_2O_3)***⁽¹⁻⁴⁾, Na_2O - SiO_2 ^(5,6); na liga Al-Zn⁽⁷⁾ e em LiO_2 - SiO_2 ⁽⁸⁾. A principal técnica utilizada neste trabalho, foi espalhamento de raios-X a baixos ângulos. Sobre separação de fases durante o resfriamento contínuo para o sistema B_2O_3 -PbO-(Al_2O_3) somente um trabalho foi realizado até o momento⁽³⁾.

O sistema aqui estudado foi o B_2O_3 -PbO-(Al_2O_3), com uma concentração em peso de 80%-15%-5% respectivamente. As amostras

* Será designado daqui por diante apenas por H.C.H.

** Será designado daqui por diante apenas por A.C.

*** O parênteses indica que a adição de Al_2O_3 , em pequena quantidade, não altera sensivelmente o caráter binário do sistema B_2O_3 -PbO.

foram resfriadas, em diversas condições, desde temperaturas da região monofásica do diagrama de equilíbrio, até a temperatura ambiente, no interior do "gap" de miscibilidade. As amostras assim obtidas apresentam durante o resfriamento diferentes graus de separação que dependem da velocidade de resfriamento. No fim do processo as amostras tem uma estrutura heterogênea, não se observando porém evolução apreciável à temperatura ambiente.

A técnica utilizada para o estudo da segregação, que conduz à separação de fases, foi a de espelhamento de raio-X a baixos ângulos, a qual permite uma comparação direta dos resultados com as teorias de Cahn⁽¹⁰⁾, Cook⁽¹³⁾, H.C.H.⁽¹⁴⁾ e A.C.⁽³⁾.

Pretende-se com este trabalho realizar um estudo experimental do processo de separação de fases durante resfriamento contínuo no sistema B_2O_3 - $PbO(Al_2O_3)$ e analisar estes resultados em face das teorias existentes, bem como compará-los com outros resultados experimentais obtidos em trabalhos prévios.

II. ASPÉCTOS BÁSICOS

II.1. SEPARAÇÃO DE FASES E CURVA ESPINODAL

Considere-se um sistema binário composto de elementos A e B que seja estatisticamente homogêneo em altas temperaturas. A altas temperaturas predomina na energia livre o termo de entropia e para toda concentração o sistema forma uma solução, como se mostra nos esquemas das Figuras 1a e 1b. Com a diminuição da temperatura o diagrama de equilíbrio do sistema pode apresentar um "gap" de miscibilidade, o qual é representado na Figura 1-b, pela linha cheia. Na temperatura T_1 o sistema será monofásico para toda composição, enquanto que em T_2 existe uma região de composição compreendida entre C_3 e C_4 para o qual o sistema em equilíbrio será bifásico. À temperatura ambiente o sistema tende a se separar em duas fases, pois a sua energia livre é menor neste estado.

Os limites desse "gap" são determinados pelos pontos de tangência da curva de energia livre de Helmholtz $f(c,T)$. A tangente representa a mínima energia livre do sistema bifásico, a qual é menor que a da solução homogênea.

Dentro da região de duas fases, ou seja, do "gap" de miscibilidade, pode-se representar os pontos de inflexão da curva de energia livre da solução homogênea que correspondem a

$$f'' = \frac{\partial^2 f(c,T)}{\partial c^2} = 0,$$

onde c é a fração atômica, ou molecular, de uma das componentes. A essa curva assim definida, que pode ser vista na Figura 1-b, foi dado o nome de "espinodal", e sua importância será mostrada adiante.

Dentro do "gap" de miscibilidade a variação da energia livre pode ser escrita como⁽¹⁵⁾:

$$\Delta f = f(c) - f(c_0) - \Delta c \left(\frac{\partial f}{\partial c} \right)_{c_0} \quad (1)$$

onde $\Delta c = (c - c_0)$ e expandindo $f(c)$ numa série de Taylor em torno de c_0 tem-se:

$$f(c) = f(c_0) + \Delta c \left(\frac{\partial f}{\partial c} \right)_{c_0} + \frac{1}{2} \Delta c^2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right)_{c_0} + \dots$$

Substituindo na equação (1) acima, e desprezando os termos de ordem superior:

$$\Delta f = \frac{1}{2} \Delta c^2 f''(c_0) \quad (2)$$

Na região I (Figura 1-b), tem-se que $f'' < 0$ e portanto qualquer variação na composição irá causar uma diminuição na energia livre (equação 2), o que torna o sistema instável dentro dessa região. Por outro lado, na região II observa-se que $f'' > 0$, o que leva a um aumento da energia livre com a variação da concentração. Neste caso, para que haja uma separação de fases, é necessário primeiramente vencer uma barreira de energia. Neste região precisa-se

da formação de núcleos de composição de equilíbrio para que a nova fase se desenvolva. Esta é uma região de metaestabilidade.

Sabe-se que os átomos que compõe o material, estão em constante movimento devido à agitação térmica. Como consequência desse movimento, se formam e destroem agrupamentos atômicos, constituindo flutuações locais de composição. Dentro da espinodal, pequenas flutuações são suficientes para que haja uma separação de fases no sistema, como será visto no próximo parágrafo. Entretanto, dentro do "gap" de miscibilidade, mas fora da espinodal (região II, Figura 1-b), é necessário grandes flutuações para que o núcleo formado se desenvolva. O crescimento desses núcleos, está relacionado com as energias devido às interfaces, e às deformações elásticas do sistema.

Quanto ao significado físico da linha espinodal definida precedentemente, pode-se dizer que ele representa a divisão entre as regiões de instabilidade e metaestabilidade de uma solução homogênea.

Na região I (Fig. 1-b), o mecanismo de separação de fases predominante é o chamado de "decomposição espinodal", enquanto que nas regiões II é o de "nucleação e crescimento". Na discussão dos mecanismos de separação essas regiões serão chamadas de "espinodal" e de "nucleação e crescimento" respectivamente.

Foi Cahn⁽¹⁰⁾ quem primeiramente procurou explicar através de uma teoria de difusão atômica, a separação de fases isotérmica que ocorre dentro da região espinodal. Num trabalho posterior, H.C.H.⁽¹⁴⁾ estenderam essa teoria ao caso de separação de fases durante "resfriamento contínuo" (separação que acontece em sistemas nos quais a temperatura diminui linearmente com o tempo).

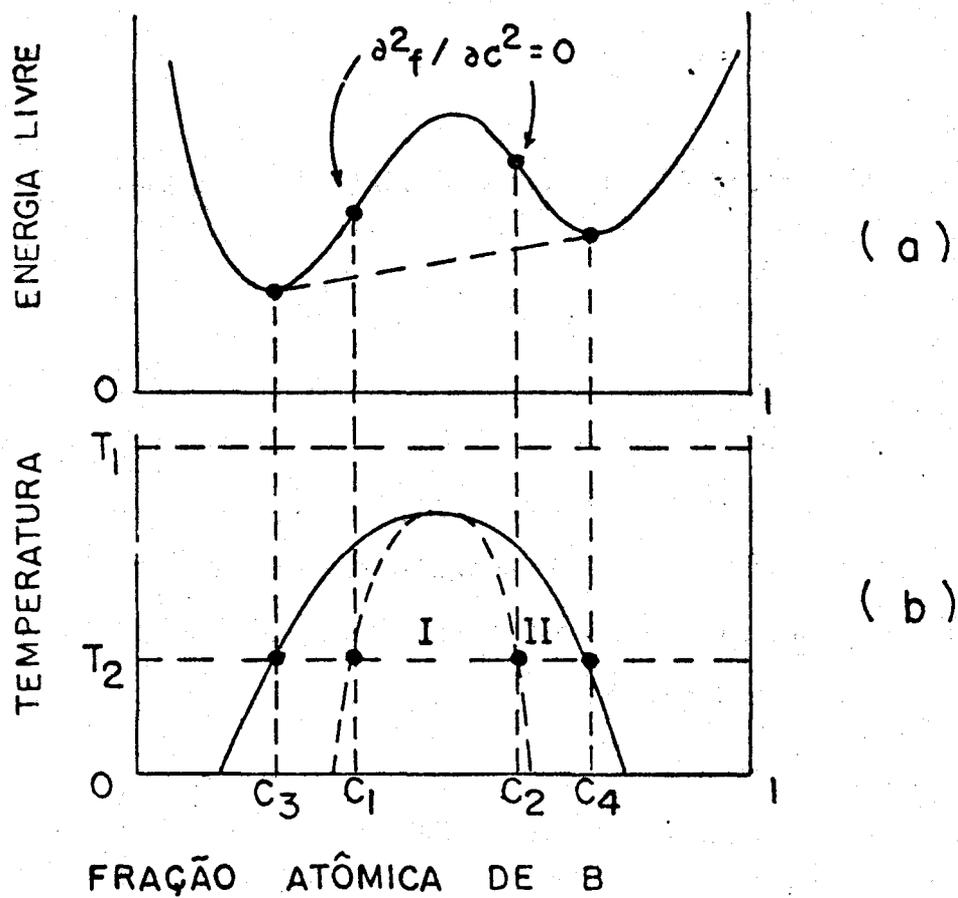


FIGURA 1 - (a) Curva da energia livre $f(c)$ em função da concentração.

(b) Diagrama de equilíbrio de uma solução sólida binária.

III. ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXOS ÂNGULOS

III.1. TEORIA

Considere-se um sistema binário de elementos A e B, com densidade eletrônica $\rho(\vec{r}, t)$ num dado ponto \vec{r} a um tempo t , e com densidade eletrônica média ρ_0 . A amplitude de onda do espalhamento de raios-X num dado ponto do espaço recíproco, definido pelo vetor \vec{s} , pode ser escrita como⁽¹⁶⁾:

$$A(\vec{s}, t) = \int_V [\rho(\vec{r}, t) - \rho_0] \exp(-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}) d\vec{r} \quad (3)$$

onde o módulo de \vec{s} é definido como:

$$s = \frac{2 \operatorname{sen} \theta}{\lambda} \quad (4)$$

sendo 2θ o ângulo de espalhamento e λ o comprimento de onda da radiação incidente. Se os fatores de espalhamento atômicos dos átomos A e B forem f_A e f_B respectivamente, então a relação entre a densidade eletrônica e a concentração $c(\vec{r}, t)$ será:

$$\rho(\vec{r}, t) - \rho_0 = (f_A - f_B)[c(\vec{r}, t) - c_0] \quad (5)$$

onde c_0 é a concentração atômica (ou molecular) média.

Substituindo a equação (5) em (3), tem-se:

$$A(\vec{s}, t) = (f_B - f_A) \int_V [c(\vec{r}, t) - c_0] \exp(-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}) d\vec{r} \quad (6)$$

Por outro lado, sabe-se que uma função $[c(\vec{r}, t) - c_0]$ qualquer, pode ser expressa como uma transformada de Fourier de uma função $A(\vec{h}, t)$, tal que:

$$A(\vec{h}, t) = \int_V [c(\vec{r}, t) - c_0] \exp(-i \vec{r} \cdot \vec{h}) d\vec{r} \quad (7)$$

Comparando as equações (6) e (7) acima, pode-se observar que as amplitudes de espalhamento para um vetor do espaço recíproco, $2\pi\vec{s}$, é proporcional a componente de Fourier \vec{h} da função $[c(\vec{r}, t) - c_0]$. Com efeito, as equações (6) e (7) são equivalentes desde que:

$$\vec{h} = 2\pi\vec{s} \quad (8)$$

O domínio de espalhamento de raio-X devido à segregação se repete ao redor de cada um dos nós de Bragg no caso de um sistema cristalino. Porém, tem-se outras contribuições ao espalhamento, como as das desordens de deslocamento, agitação térmica, etc.⁽¹⁶⁾. Sendo estas contribuições desprezíveis nas vizinhanças do nó (0,0,0), resulta o estudo do espalhamento de raio-X a baixos ângulos particularmente útil para se estudar os processos de segregação em cristais e sólidos amorfos, sendo que nestes últimos somente se apresenta o domínio de espalhamento a baixos ângulos.

Um aspecto que deve ser considerado para a realização de

experiências de espalhamento de raio-X a baixos ângulos é o "contraste" das densidades eletrônicas das fases que segregam. Na equação (6) vê-se que a amplitude é proporcional a $(f_B - f_A)$. Na prática convem escolher sistemas nos quais se tem uma grande diferença entre os números atômicos dos elementos. Misturas com elementos A e B vizinhos na tabela periódica dão uma contribuição ao espalhamento de raio-X que experimentalmente é difícil de se medir.

Na prática, o que se mede realmente é a intensidade de espalhamento, que é igual ao módulo ao quadrado da amplitude, ou seja:

$$I(\vec{s}, t) = |A(\vec{s}, t)|^2 \quad (9)$$

Medindo-se $I(\vec{s}, t)$, pode-se deduzir a evolução no tempo de $|A(\vec{h}, t)|^2$, pois

$$|A(\vec{h}, t)|^2 = K |A(\vec{s}, t)|^2 \quad (10)$$

onde K é uma constante e $\vec{h} = 2\pi\vec{s}$.

A segregação em soluções produz espalhamento de raio-X, em regiões vizinhas aos nós de Bragg, e em particular a baixos ângulos. Para zonas de segregação de tamanhos compreendidos entre 10 e 100 Å tem-se, a baixos ângulos, a intensidade concentrada numa região ϵ angular, onde $0 < \epsilon < 9^\circ$ e $0 < \epsilon < 0,9^\circ$, respectivamente, no caso da radiação K_α do Cobre, de comprimento de onda, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}^{(16)}$.

IV. ANTECEDENTES TEÓRICOS DA SEPARAÇÃO DE FASES

IV.1. TEORIA DE CAHN

Suponha-se uma solução sólida binária, composta de elementos A e B. Num dado instante de tempo, t , a composição num ponto \vec{r} qualquer dessa solução pode ser definida por $c(\vec{r}, t)$. Esta composição representa a fração atômica dos átomos B (ou moléculas) nesse ponto.

A equação de continuidade para a composição está dada por:

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j} \quad (11)$$

onde \vec{j} é o fluxo de átomos B na solução, e está relacionado com o potencial químico ϕ da componente B por:

$$\vec{j} = -M\nabla\phi \quad (12)$$

onde a constante M é denominada mobilidade, e $\phi = \frac{\partial F(c, T)}{\partial c}$, sendo $F(c, T)$ a energia livre do sistema como função da concentração e temperatura T .

No sistema que se está considerando, existem variações na composição de modo que a interface difusa existente entre um

mínimo e um máximo das modulações, contribuem para a energia livre com um termo dado por⁽¹⁰⁾:

$$f_1 = \chi \nabla^2 [c(\vec{r}, t)] \quad (13)$$

onde χ é denominado coeficiente do gradiente.

Por outro lado, a concentração de soluto em certas regiões da solução, irá produzir deformações elásticas, cuja contribuição à energia é dada por⁽¹⁰⁾:

$$f_2 = \gamma [c(\vec{r}, t) - c_0]^2 \quad (14)$$

onde γ é função das constantes elásticas do material, e c_0 é a concentração média.

Considerando então todas essas contribuições à energia livre do sistema, pode-se escrever:

$$F[c(\vec{r}, t) - c_0] = f[c(\vec{r}, t)] + \chi \nabla^2 c(\vec{r}, t) + \gamma [c(\vec{r}, t) - c_0]^2 \quad (15)$$

onde o termo $f(c)$ representa a energia livre do sistema, considerando somente as interações químicas.

Sendo N_V o número de átomos (ou moléculas) por unidade de volume, e usando as equações (11), (12) e (15), Cahn⁽¹⁰⁾ escreveu a equação de difusão para o sistema:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{M}{N_V} [(f'' + 2\gamma) \nabla^2 c + 2\chi \nabla^4 c] \quad (16)$$

onde:

$$f'' = \frac{\partial^2 f(c, T)}{\partial c^2}$$

Ao escrever a equação acima, Cahn aproximou a função energia livre $f(c)$, como é mostrado na Figura 2, por uma parábola. É evidente que esta aproximação só é válida quando a concentração $c(\vec{r}, t)$ não é muito diferente da concentração média, c_0 , ou seja, para os primeiros estágios de separação de fases, e desde que esteja na região espinodal. A equação (16) é denominada "equação de difusão de Cahn".

Para resolver a equação acima, Cahn considerou os coeficientes γ e χ como sendo independentes da concentração e também f'' por causa da aproximação parabólica. É o que será visto no próximo parágrafo.

IV.1.A. Resolução da Equação de Cahn

A equação (16) é uma equação diferencial parcial com coeficientes constantes para separação de fases isotérmica. Devido às aproximações citadas no parágrafo anterior, a solução será válida somente para as primeiras etapas da separação de fases, e pode ser achada pelo método das transformadas de Fourier.

Considerando a variação local da composição como sendo a soma de ondas senoidais (análise de Fourier), cuja amplitude é dada por $A(\vec{h}, t)$, onde $h = \frac{2\pi}{\Lambda}$ é o número de onda, e Λ é o comprimento da onda de composição, pode-se escrever:

$$c(\vec{r}, t) - c_0 = \int_{V_h} A(\vec{h}, t) \exp[i\vec{h} \cdot \vec{r}] d\vec{h} \quad (17)$$

ou seja, $[c(\vec{r}, t) - c_0]$ é a transformada de Fourier de $A(\vec{h}, t)$.

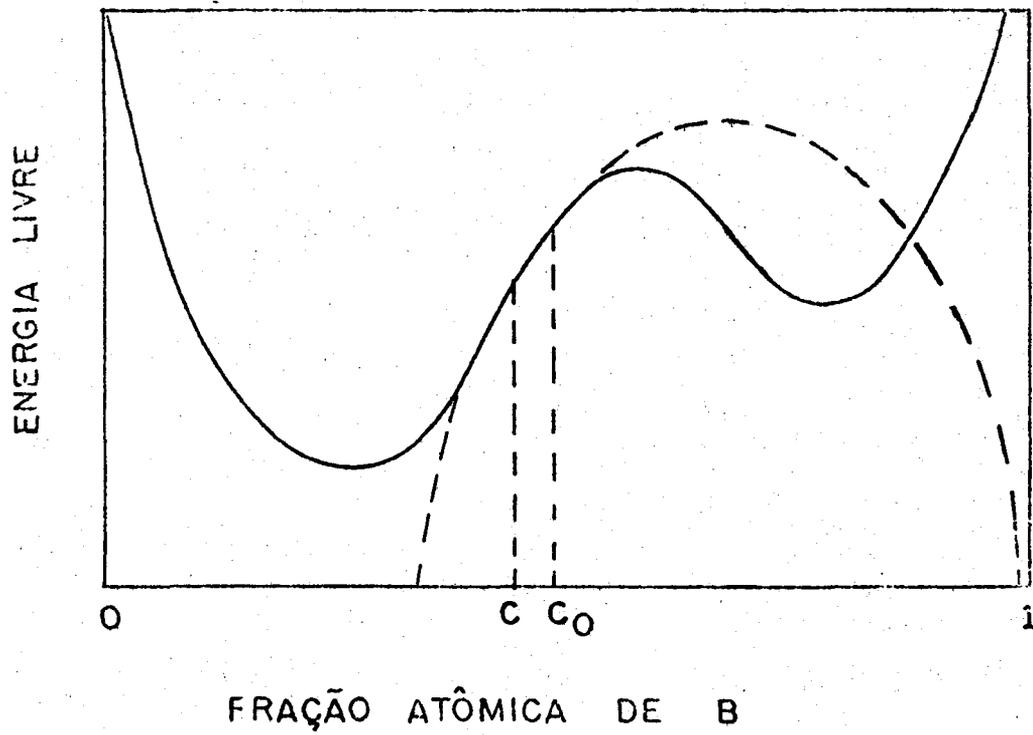


FIGURA 2 - Energia livre em função da concentração. A linha traçada indica a aproximação parabólica.

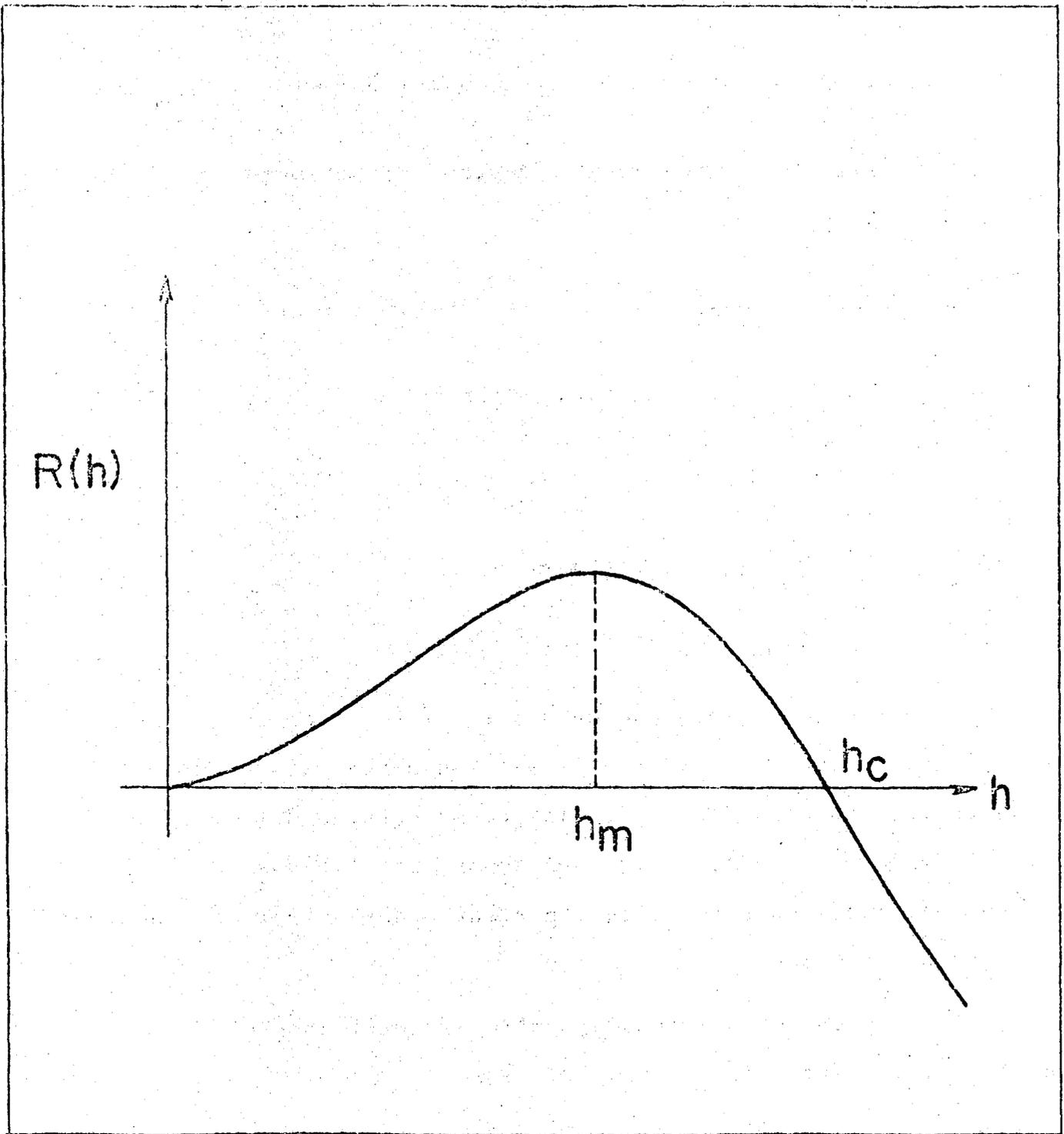


FIGURA 3 - Gráfico do fator de amplificação em função do vetor de onda h .

A transformada inversa será:

$$A(\vec{h}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_V [c(\vec{r}, t) - c_0] \exp[-i\vec{h} \cdot \vec{r}] d\vec{r} \quad (18)$$

Calculando a transformada de Fourier em ambos os lados da equação (16) tem-se:

$$\frac{\partial A(\vec{h}, t)}{\partial t} = -\frac{M}{N_V} (f'' + 2\gamma + 2\chi h^2) h^2 A(\vec{h}, t) \quad (19)$$

Definindo o "fator de amplificação" $R(\vec{h})$ como:

$$R(\vec{h}) = -\frac{M}{N_V} (f'' + 2\gamma + 2\chi h^2) h^2 \quad (20)$$

e resolvendo a equação (19), obtem-se:

$$A(\vec{h}, t) = A(\vec{h}, 0) \exp[R(\vec{h}) \cdot t] \quad (21)$$

Na solução da equação de difusão (16), como já foi dito, supôs-se que os termos γ , χ , M e f'' são independentes da concentração. Nessas condições a equação (16) é uma equação diferencial linear de coeficientes constantes. As suposições citadas acima restringem a validade de sua solução, portanto, aos primeiros estágios de desenvolvimento.

Tendo em conta a relação entre a amplitude $A(\vec{h}, t)$ e a função $I(\vec{h}, t)$ (parágrafo anterior), tem-se:

$$I(\vec{h}, t) = I(\vec{h}, 0) \exp[2R(\vec{h}) \cdot t] \quad (22)$$

Analisando a equação (21) acima, observa-se que para $R(h) > 0$ a amplitude cresce em função do tempo. Entretanto, para $R(h) < 0$ a amplitude decresce com o tempo. O valor de h que separa

as regiões de $R(h)$ positivo e negativo, satisfaz a condição:

$$(f'' + 2\gamma + 2\chi h^2) = 0 \quad (23)$$

Na Figura 3 foi representado $R(h)$ em função de h . Neste gráfico nota-se dois valores de h de relativa importância: Em h_c , chamado de número de onda crítico, onde o fator de amplificação é nulo, e em h_m quando $R(h)$ é máximo. Observa-se também que a partir do valor crítico, h_c , o fator de amplificação torna-se negativo.

IV.2. FLUTUAÇÕES ESTATÍSTICAS E TEORIA DE COOK

Na teoria desenvolvida por Cahn⁽¹⁰⁾ para decomposição isotérmica, não foi considerado o efeito causado pelas flutuações estatísticas de composição. Estas flutuações causam variações locais na composição, e como na região do diagrama de equilíbrio onde se processa a decomposição espinodal, o sistema é instável, qualquer flutuação na composição levará a uma diminuição da energia livre.

Cook⁽¹³⁾ em sua teoria de decomposição, introduziu o termo devido às flutuações estatísticas na equação (16), obtendo-se desta maneira a expressão:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{M}{N_V} [(f'' + 2\gamma)\nabla^2 c + 2\chi\nabla^4 c] + \nabla^2 g \quad (24)$$

onde $g(\vec{r}, t)$ é o termo relacionado com as flutuações. A equação acima também pode ser resolvida pelo método das transformadas de

Fourier, tendo-se assim que:

$$\frac{\partial A(\vec{h}, t)}{\partial t} = R(\vec{h}) A(\vec{h}, t) - h^2 G(\vec{h}, t) \quad (25)$$

sendo $G(\vec{h}, t)$ a transformada de Fourier de $g(\vec{r}, t)$.

A teoria de Landau⁽¹⁷⁾ sobre flutuações estatísticas ao redor de um ponto crítico, permite avaliar o quadrado das amplitudes de Fourier, $A(\vec{h}, t)$, mesmo sem o conhecimento prévio do termo de flutuação $g(\vec{r}, t)$. Tomando $I(\vec{h}, t) = |A(\vec{h}, t)|^2$, Cook pôde então deduzir a seguinte equação:

$$I(\vec{h}, t) = [I(\vec{h}, 0) - L(\vec{h})] \exp[2R(\vec{h}) \cdot t] + L(\vec{h}) \quad (26)$$

onde o termo $L(\vec{h})$ representa a contribuição das flutuações e é dado por:

$$L(h) = \frac{K_{\beta} T}{\Omega c (1-c) (f'' + 2\gamma + 2\chi h^2)} \quad (27)$$

sendo Ω o volume atômico médio, T a temperatura absoluta e K_{β} a constante de Boltzmann.

Na resolução da equação de difusão, Cook⁽¹³⁾ também considerou a aproximação parabólica, e analisando sua solução, prevê-se também um valor crítico, h_c , onde a amplitude não depende do tempo. O valor de h_c para o qual se tem o cruzamento das curvas, será dado pela condição:

$$I(\vec{h}_c, 0) = L(\vec{h}_c) \quad (28)$$

IV.3. DECOMPOSIÇÃO ESPINODAL DURANTE O RESFRIAMENTO CONTÍNUO

Na teoria de Cahn⁽¹⁰⁾ considerou-se o sistema se decompondo isotermicamente. Entretanto, torna-se interessante o estudo da separação de fases durante o resfriamento do sistema a partir da temperatura de homogeneização. Nestas condições, é preciso considerar que tanto a mobilidade, M , como a derivada segunda da energia livre em relação à concentração, f'' , são dependentes da temperatura. Desta forma, a equação (21) pode ser reescrita como⁽¹⁴⁾:

$$A(\vec{h}, T) = A(\vec{h}, T_0) \exp \int_{T_h}^T - \left(\frac{M(T) h^2}{N_V} \right) \cdot (f''(T) + 2\gamma + 2\chi h^2) \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1} dT \quad (29)$$

onde: $\frac{dT}{dt}$ é a velocidade de resfriamento do sistema

e T_h a temperatura onde a onda de composição de comprimento $\Lambda = \frac{2\pi}{h}$ começa a ser instável.

A dependência da energia livre com a temperatura pode ser aproximada para $(T - T_h)$ pequenos, considerando que $f''(T_h) = 0$, por (14):

$$f''(T) = -(T - T_h) s''(T_h) \quad (30)$$

onde s'' é a derivada segunda da entropia em relação à concentração por unidade de volume. Quanto à mobilidade $M(T)$, tem-se:

$$M(T) = \frac{c(1-c)}{K_B T} (c D_B + (1-c) D_A) \quad (31)$$

sendo D_A e D_B os coeficientes de auto-difusão e K_B a constante de Boltzmann.

H.C.H.⁽¹⁴⁾, ao analisarem a equação (19) acima, consideraram dois casos extremos: altas e baixas velocidades de resfriamento. No primeiro caso, existirá somente uma pequena decomposição do sistema durante o resfriamento, e o número de onda de máxima amplificação, h_m , será dado por:

$$h_m^2 = -(T \cdot s'') / 2 \left(1 - \frac{K_B T}{E} \right) \quad (32)$$

onde E é a energia associada à formação e ao movimento de uma vacância. Nota-se da expressão acima, que não existe uma dependência entre o número de onda h_m e a velocidade de resfriamento $\frac{dT}{dt}$.

No segundo caso, quando a velocidade de resfriamento do sistema é suficientemente baixa para que a decomposição se tenha completado, antes que a temperatura chegue ao final, o número de onda h_m está relacionado com a velocidade de resfriamento pela expressão:

$$h_m = C Q^{1/n} \quad (33)$$

sendo C uma constante, $n \approx 6$ e $Q = \frac{dT}{dt}$.

A decomposição espinodal durante o resfriamento contínuo prevê portanto a existência de um vetor de onda com máxima amplificação da mesma maneira que a decomposição isotérmica. Também aqui os resultados são aplicáveis somente para os primeiros estágios de desenvolvimento, devido às aproximações feitas.

Recentemente, A.C.⁽³⁾ resolveram numericamente a equação de Cook⁽¹³⁾ para resfriamento contínuo.

Os resultados deste cálculo teórico feito para o sistema B_2O_3 80% - PbO 15% - Al_2O_3 5%, permitiu achar as dependências entre

h_m , $I(h_m)$ e Q , as quais são dadas por:

$$h_m = b_1 Q^{a_1} \quad (34)$$

$$\ln \left[\frac{I(h_m, T)}{I(h_m, T_0)} \right] = b_2 Q^{-a_2} \quad (35)$$

$$\ln \left[\frac{I(h_m, T)}{I(h_m, T_0)} \right] = b_3 h^{-a_3} \quad (36)$$

sendo b_1 , b_2 e b_3 constantes. Os valores numéricos calculados para os expoentes foram: $a_1 = 0,09$, $a_2 = -0,23$, ($a_3 = \frac{a_2}{a_1} = -2,7$). T_0 = temperatura inicial (sistema na fase homogênea).

Este trabalho prevê ainda um valor de $h = h_c$, para o qual a função $I(h_c)$ permanece constante durante o resfriamento.

IV.4. COMPARAÇÃO DAS DIFERENTES TEORIAS

Em conclusão, pode-se dizer que a teoria de Cahn⁽¹⁰⁾ deveria ser válida sob as seguintes condições: a) variação da composição pequena; b) sistema na região espinodal do diagrama de equilíbrio; c) tratamento isotérmico. A teoria de Cahn não leva em consideração os efeitos das flutuações estatísticas e não explica a separação de fases na região de nucleação e crescimento. A teoria de H.C.H.⁽¹⁴⁾ aplica-se a sistemas sob as mesmas condições "a" e "b", mas para tratamento térmico a temperaturas variáveis (variação linear de T). Estas duas teorias preveem um vetor de onda que recebe máxima amplificação. No desenvolvimento teórico feito por Cook⁽¹³⁾, considera-se os efeitos das flutuações estatísticas no sistema. Nessas condições poderia explicar também a decomposição

isotérmica tanto na região de nucleação e crescimento como na espi nodal.

A resolução numérica da equação de Cook para resfriamento contínuo (3) prediz a dependência entre o número de onda que recebe máxima amplificação, a intensidade correspondente a h_m e a velocidade de resfriamento. Estes resultados são também aplicáveis a sistemas nos primeiros estágios de separação de fases (altas velocidades de resfriamento). Nestes cálculos, previu-se a existência de um único ponto de cruzamento das curvas correspondentes a diferentes Q's.

Experimentalmente, mede-se a intensidade de espalhamento a baixos ângulos $I(\vec{s}, t)$. A partir da relação:

$$I(\vec{s}, t) = K I(\vec{h}, t) \quad (37)$$

onde K é uma constante, pode-se obter imediatamente as funções $I(\vec{h}, t)$ a serem comparadas com as predições teóricas expostas neste capítulo. As medições são feitas em escala relativa; essa limitação não é muito grande já que as diversas consequências que podem ser deduzidas deste tipo de experiência, permitem comparar e analisar as teorias propostas.

Para sistemas isotrópicos, como as soluções vítreas, a intensidade de espalhamento $I(\vec{s}, t)$ e $I(\vec{h}, t)$ são funções dos módulos dos vetores \vec{s} e \vec{h} .

V. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

V.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Experimentalmente a separação de fases foi estudada até o presente principalmente na liga Al-Zn^(7,8) e nas misturas vítreas SiO₂-Na₂O^(5,6) e B₂O₃-PbO-Al₂O₃^(1,2,4). O sistema escolhido foi B₂O₃-PbO-Al₂O₃ com uma concentração em peso de 80%-15%-5% respectivamente. O sistema B₂O₃-PbO, que apresenta um "gap" de miscibilidade, é especialmente favorável para ser estudado por espalhamento de raio-X a baixos ângulos devido ao grande contraste eletrônico entre as fases ricas e pobres em um dos elementos.

Procurou-se sistemas com pouca decomposição para tratar de correlacionar os resultados experimentais com os teóricos expostos no capítulo anterior. Este sistema binário não permite obter por resfriamento, até temperatura ambiente, amostras nos primeiros estágios de separação de fases. Por isso, foi adicionado Al₂O₃ para abaixar a temperatura na região de imiscibilidade e se conseguir por resfriamento rápido um baixo grau de decomposição. É suposto que a adição de Al₂O₃ não modifica apreciavelmente o comportamento do sistema, o qual é qualificado de "quase binário". Na Figura 4 pode-se observar o diagrama de fases deste sistema.

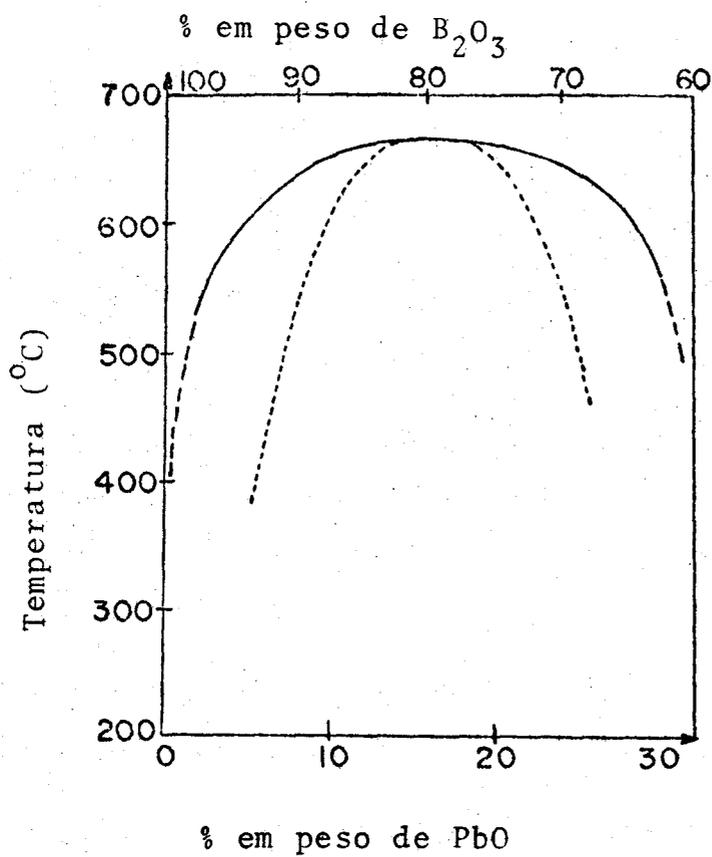


FIGURA 4 - Diagrama de fase do sistema B_2O_3 - PbO - Al_2O_3 . A linha cheia corresponde ao gap de miscibilidade e a tracejada à curva espinodal (1).

Inicialmente partiu-se de uma mistura de PbO , H_3BO_3 e Al_2O_3 (da marca Merk) a qual foi colocada em um cadinho de platina (usa-se o cadinho de platina porque ele não reage com a mistura dos óxidos, mesmo a altas temperaturas), após o que foi levada ao forno até atingir a temperatura de aproximadamente $1300^\circ C$. A esta temperatura a mistura tem uma viscosidade relativamente baixa, o que facilita a obtenção das amostras. A seguir a mistura foi mantida nessa temperatura durante aproximadamente 4 horas, para que houvesse uma boa homogeneização.

O passo seguinte foi verter a mistura líquida entre os 2 blocos de um sistema mecânico (Figura 5) que se chocam violentamente, impulsionados por uma mola. Pretende-se com este mecanismo, que as amostras assim obtidas apresentem uma alta velocidade de resfriamento, possibilitando-se produzir a temperatura ambiente, amostras em formato de lâminas com separação de fases nos seus primeiros estágios de desenvolvimento. O referido dispositivo é composto de dois blocos de metal, sendo um deles fixo e o outro móvel. A parte móvel está unida a uma mola cuja finalidade é impulsioná-lo com grande velocidade. Tem-se também um conjunto de porcas que permite a regulagem tanto da referida mola como da distância final entre os blocos. Com isto, pode-se obter amostras com diferentes velocidades médias de resfriamento e com espessuras que podem variar de aproximadamente 0,1 mm até vários milímetros.

A velocidade de resfriamento de uma amostra preparada segundo o método acima, pode ser determinada resolvendo-se a equação de transmissão de calor⁽¹⁸⁾:

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = K \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} \quad (38)$$

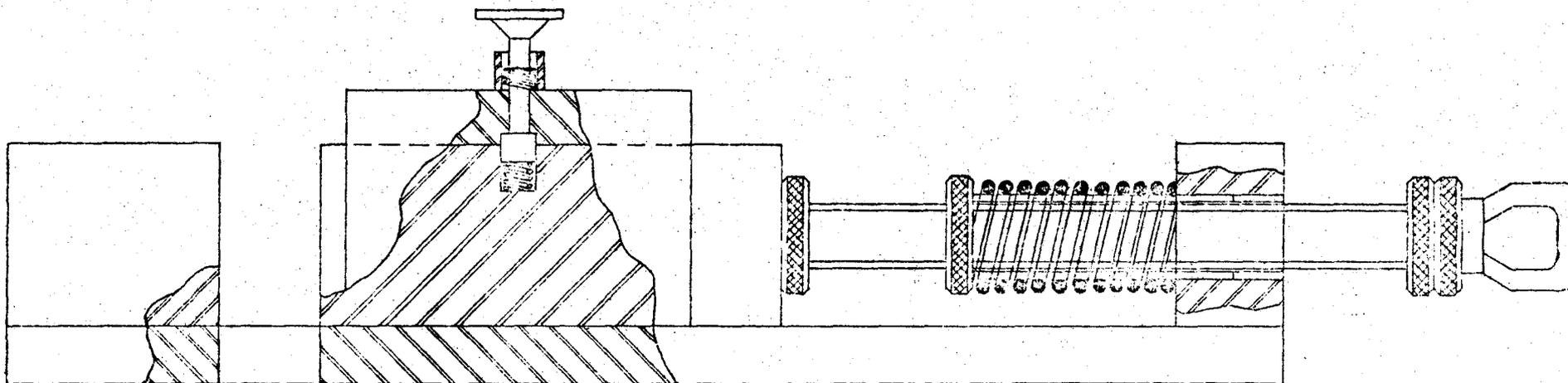


FIGURA 5 - Esquema do aparelho utilizado para a obtenção das amostras por impacto.

onde x é a distância de um ponto interno da amostra até a sua superfície, e K o coeficiente de difusibilidade térmica do sistema. Considera-se a seguinte condição de contorno: a temperatura da superfície externa da amostra, em contacto com os blocos, é constante e igual à temperatura ambiente. Resolvendo a equação (38), considerando o coeficiente K independente da temperatura, determina-se a velocidade de resfriamento média da lâmina:

$$Q = C \frac{K}{e^2} (T_i - T_f) \quad (39)$$

onde "e" representa a espessura da lâmina, T_i e T_f são, respectivamente, as temperaturas iniciais e finais da amostra durante o resfriamento e C uma constante numérica⁽¹⁸⁾. Nessas condições, a velocidade de resfriamento é inversamente proporcional ao quadrado da espessura da amostra.

É importante salientar também a não linearidade da temperatura em função do tempo, durante o resfriamento total da amostra. Entretanto, durante os primeiros instantes de resfriamento, que é quando ocorre a separação de fases, pode-se considerar como sendo linear a variação de temperatura.

Devemos esclarecer que a precisão nos valores de Q obtidos a partir da equação (39) dependerá do grau de aproximação envolvido nas hipóteses relacionadas com o coeficiente K e as condições de contorno.

Veremos agora como determinar a espessura das amostras em função da atenuação que ela produz a um feixe de raio-X (feixe utilizado também para a análise da amostra por espalhamento de raio-X a baixos ângulos). O fator de atenuação, A , pode ser definido como a razão entre a intensidade do feixe de raio-X incidente e a intensidade transmitida pela amostra, ou seja⁽¹⁹⁾:

$$A = \frac{I}{I_0} = \exp[-\mu e] \quad (40)$$

onde μ é o coeficiente de absorção linear, portanto

$$e = \frac{\ln A}{\mu} \quad (41)$$

Então, a partir da determinação experimental da atenuação das amostras, pode-se calcular a espessura, e a partir da equação (39), sua velocidade de resfriamento, desde que conhecidas a difusibilidade térmica e a temperatura inicial.

Deve-se notar que a condição de contorno, quando a temperatura nas superfícies é igual à temperatura ambiente, é razoável, já que a condutividade térmica nos blocos metálicos é muito maior que no vidro. Esta condição, porém, é uma aproximação, já que estamos supondo um bom contato térmico entre o vidro e o metal. Há de se levar em conta também, que a espessura calculada é uma espessura média, pois a superfície das amostras apresentam certa rugosidade.

Inicialmente produziu-se várias amostras com diferentes espessuras, tendo supostamente diferentes velocidades de resfriamento, com faces planas e paralelas. Nessas condições, as curvas de espalhamento de raio-X a baixos ângulos mostraram-se pouco reproduzíveis, levando à suposição de que provavelmente isto ocorreu porque elas foram preparadas separadamente, e não apresentavam a mesma temperatura inicial. Nessas condições (vide equação (39)) amostras de espessura equivalente poderiam ter diferentes velocidades de resfriamento. Devido a isto, procurou-se novos métodos de preparação das amostras, e a solução adotada foi a de produzir amostras em formato de "cunha", de tal maneira que, ao se trabalhar em diferentes regiões da lâmina, tem-se diferentes espessuras

finais (e conseqüentemente diferentes velocidades de resfriamento), mas todas elas com temperaturas iniciais semelhantes. Para a obtenção deste novo tipo de amostra, modificou-se o bloco móvel do dispositivo acima descrito, fazendo com que o ângulo entre as faces dos dois blocos fossem de aproximadamente 6° .

As amostras assim obtidas e estudadas, não sofreram nenhum polimento e nem processo de tratamento térmico posterior.

V.2. DETERMINAÇÃO DO ESPALHAMENTO A BAIXOS ÂNGULOS

No estudo de espalhamento de raio-X a baixos ângulos, foi utilizado um gerador de raio-X e um goniômetro horizontal com um ângulo de varredura compreendido entre -20° e $+20^{\circ}$, ambos da marca Rigaku. A radiação utilizada foi a K_{α} do cobre, de comprimento de onda $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

Acoplado ao goniômetro usou-se um monocromador de grafite, localizado após a amostra, afim de isolar a radiação K_{α} , e um detector cintilador, o qual está ligado a um conjunto eletrônico que compreende uma fonte, amplificador, discriminador, escalímetro, interface, teletipo e um componente para automatização na coleta de dados. Este componente, comanda automaticamente a mudança de ângulo segundo passos pré-estabelecidos, assim como o tempo de cada contagem, o número de contas e a impressão dos mesmos⁽²⁰⁾. O intervalo angular utilizado nas experiências foi o compreendido entre $0,2^{\circ}$ e $6,2^{\circ}$. Os passos utilizados foram:

De $0,2^{\circ}$ até $1,2^{\circ}$: passo de $0,025^{\circ}$

De $1,2^{\circ}$ até $3,2^{\circ}$: passo de $0,1^{\circ}$

De $3,2^{\circ}$ até $6,2^{\circ}$: passo de $0,2^{\circ}$

A escolha do intervalo angular deve-se basicamente a duas razões: A primeira, que a região de maior interesse não ultrapassava o ângulo de 3° , pois dentro deste intervalo estão os pontos de cruzamento das diferentes curvas, bem como os máximos de intensidade, sendo que estes ocorrem entre $0,3^{\circ}$ e $0,5^{\circ}$. A segunda razão é que acima de 5° as intensidades são muito baixas, tornando-se comparáveis às intensidades parasitas.

No goniômetro, uma série de fendas foram utilizadas para alinhamento, limitação do feixe e diminuição da intensidade parasita, e cujas características estão na Tabela I abaixo, sendo L a distância das fendas ao foco do gerador de raio-X.

TABELA I

| Fendas | L (mm) | Abertura (mm) |
|--------|--------|---------------|
| Nº 1 | 83,0 | 0,2 |
| Nº 2 | 365,5 | 0,1 |
| Nº 3 | 435,5 | 0,16 |
| Nº 4 | 719,0 | 0,8 |
| Nº 5 | 757,0 | 0,6 |

Todo este conjunto pode ser observado no esquema da Figura 6.

Para as medidas de espalhamento de raio-X foram utilizadas voltagem do tubo de 40 KV e corrente de 20 mA e 35 mA, isto

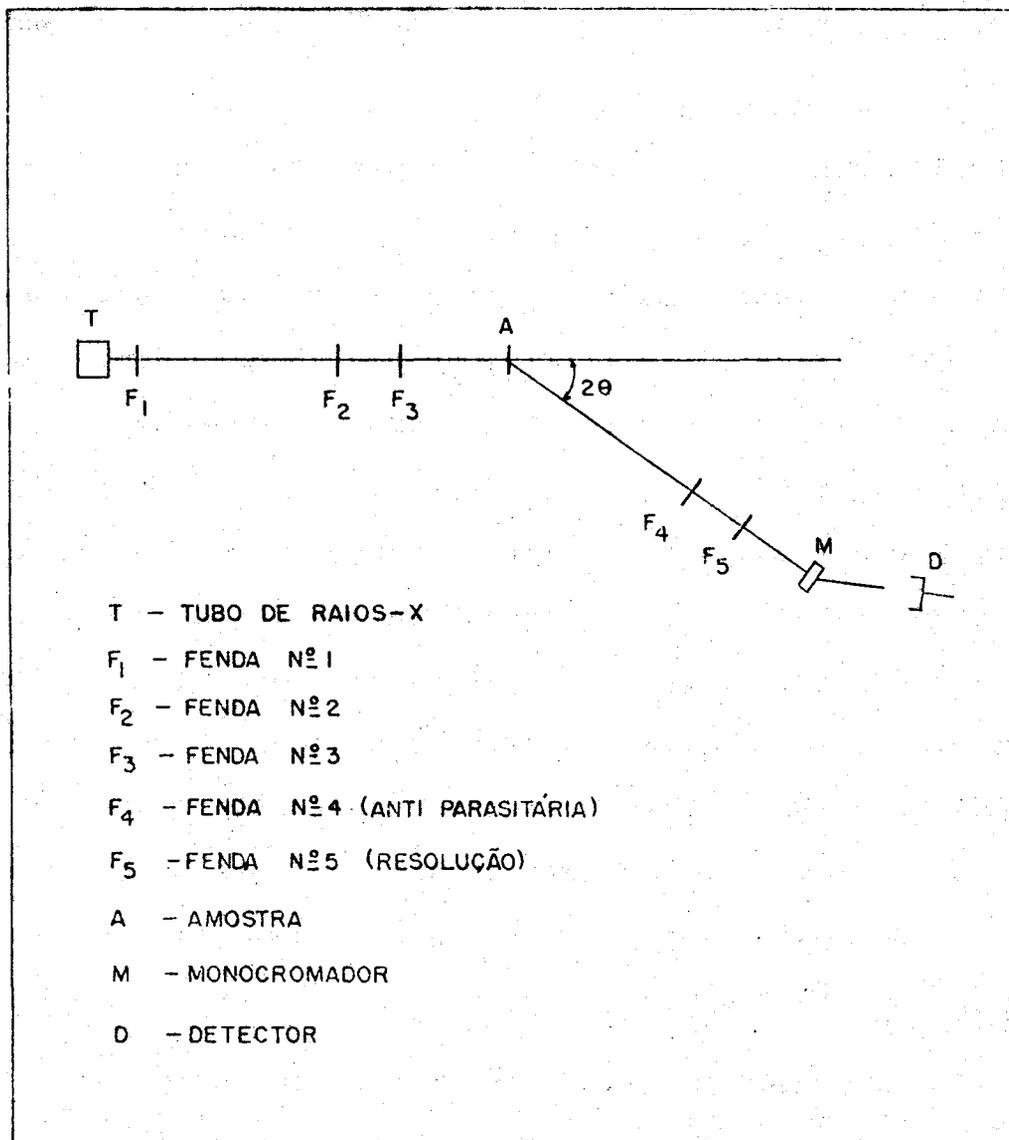


FIGURA 6 - Esquema do goniômetro usado para a medida do espalhamento de raio-X a baixos ângulos.

tanto para as medidas de intensidade obtidas com amostra como sem amostra (intensidade parasita). Usou-se correntes distintas porque foram utilizados dois tubos de raio-X com potências máximas diferentes.

Entretanto, para o cálculo dos fatores de atenuação, A , das amostras, já definidos anteriormente, trabalhou-se com 25 KV e 20 mA, medindo-se a intensidade do feixe direto com e sem amostra. Nessas medições utilizaram-se filtros de níquel para diminuir a intensidade do feixe evitando-se assim danos ao contador. Escolheu-se uma voltagem menor (20 KV) para a medida do fator de atenuação para suprimir do espectro a componente $\lambda_{K\alpha}/3$. As voltagens maiores a contribuição de $\lambda_{K\alpha}/3$ induz a erros devido que ela é muito menos absorvida que $\lambda_{K\alpha}$, e sua intensidade após a filtragem se torna comparável à fundamental. Nestas condições o discriminador eletrônico não consegue separar as duas componentes. Note-se que a contribuição de $\lambda_{K\alpha}/2$ é, em todo o caso, pequena porque o coeficiente de absorção para esse comprimento de onda é similar ao coeficiente para $\lambda_{K\alpha}$ da radiação de cobre.

Para comprovar a validade do método de medição do fator de atenuação exposto acima, analisou-se uma amostra de alumínio de faces planas e paralelas. A espessura da lâmina era de 0,02 cm e considerando que o coeficiente de absorção linear do alumínio é $\mu = 131,49 \text{ cm}^{-1}$, achou-se a partir da equação (40), um valor de $A = 13,9$. Por outro lado, os valores obtidos a partir da medição das intensidades dos feixes incidentes e transmitidos estão representados na Figura 7. Nota-se que para $V < 30 \text{ KV}$, o fator de atenuação é constante e igual a 14,5 o que difere em apenas 4% do valor

calculado.

Quanto ao feixe de raio-X, foi feito um estudo preliminar da estabilidade do mesmo, e conforme se observa do gráfico da Figura 8, somente a partir da quinta hora em que foi ligado, a intensidade do feixe permanece estável. O tempo total de observação foi de 24 horas. Este controle de estabilidade do feixe é indispensável para obtenção de curvas de espalhamento pelo método utilizado (contagem sequencial para cada ângulo).

No que se refere à intensidade do feixe direto, valor este necessário para a normalização dos resultados obtidos, foi feita a medida antes e depois das experiências, utilizando-se filtros de níquel. Estas determinações permitem também controlar a estabilidade do feixe incidente durante as medições. As condições de trabalho do gerador foram: voltagem de 40 KV e correntes de 20 mA ou 35 mA, segundo a potência máxima permitida do tubo utilizado.

V.3. CORREÇÃO DAS CURVAS EXPERIMENTAIS

As curvas de espalhamento de raio-X a baixos ângulos, I_T , obtidas experimentalmente em laboratório, precisam ser corrigidas e normalizadas, a fim de compará-las. A intensidade parasita, I_p , que é devida ao espalhamento produzido pelo ar e fendas, e o fundo eletrônico, I_b , devem ser subtraídas. A intensidade livre desses efeitos estará dada por:

$$I_a = I_T - I_p - I_b \quad (42)$$

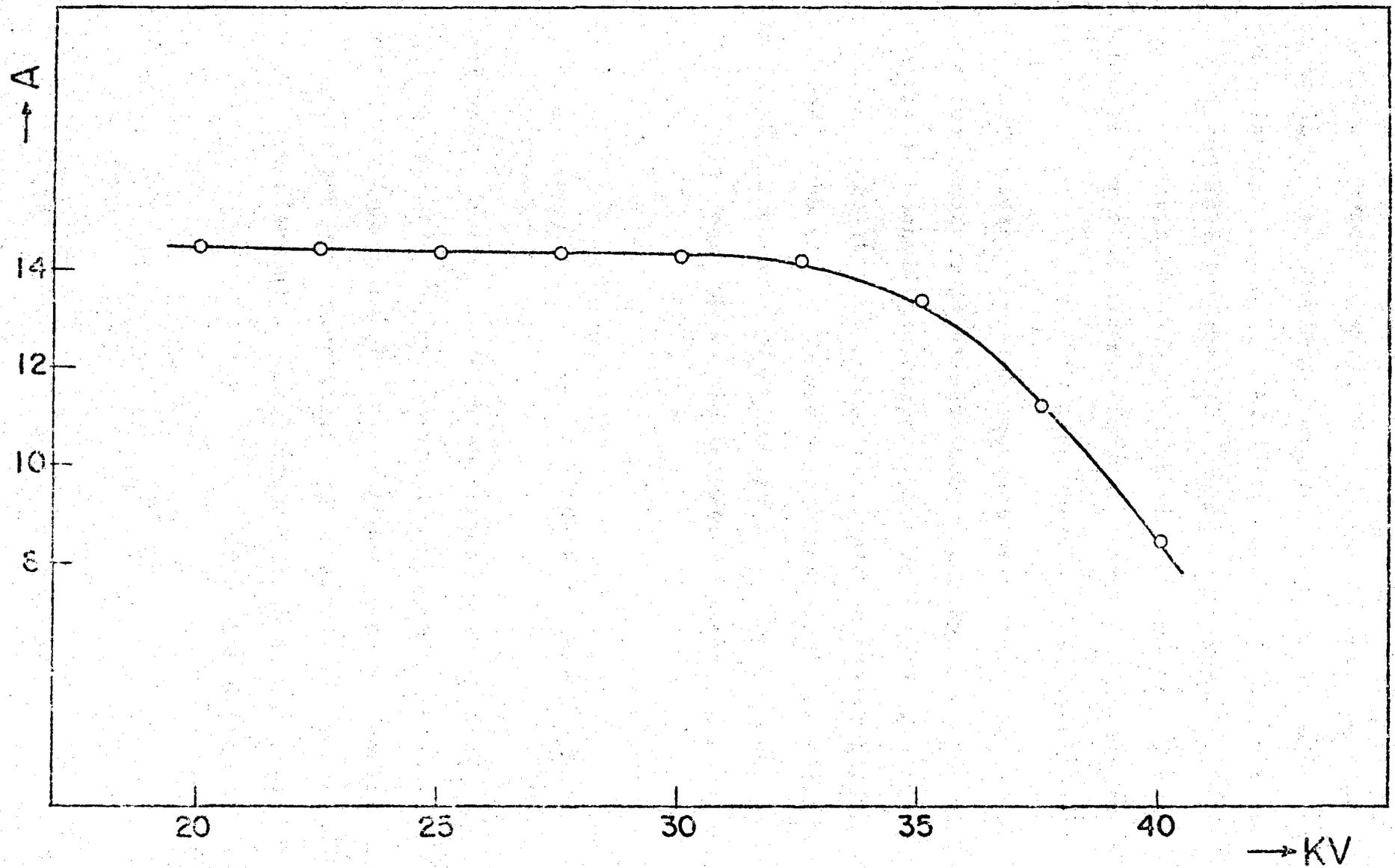


FIGURA 7 - Variação da atenuação em função da voltagem aplicada, para a amostra de alumínio.

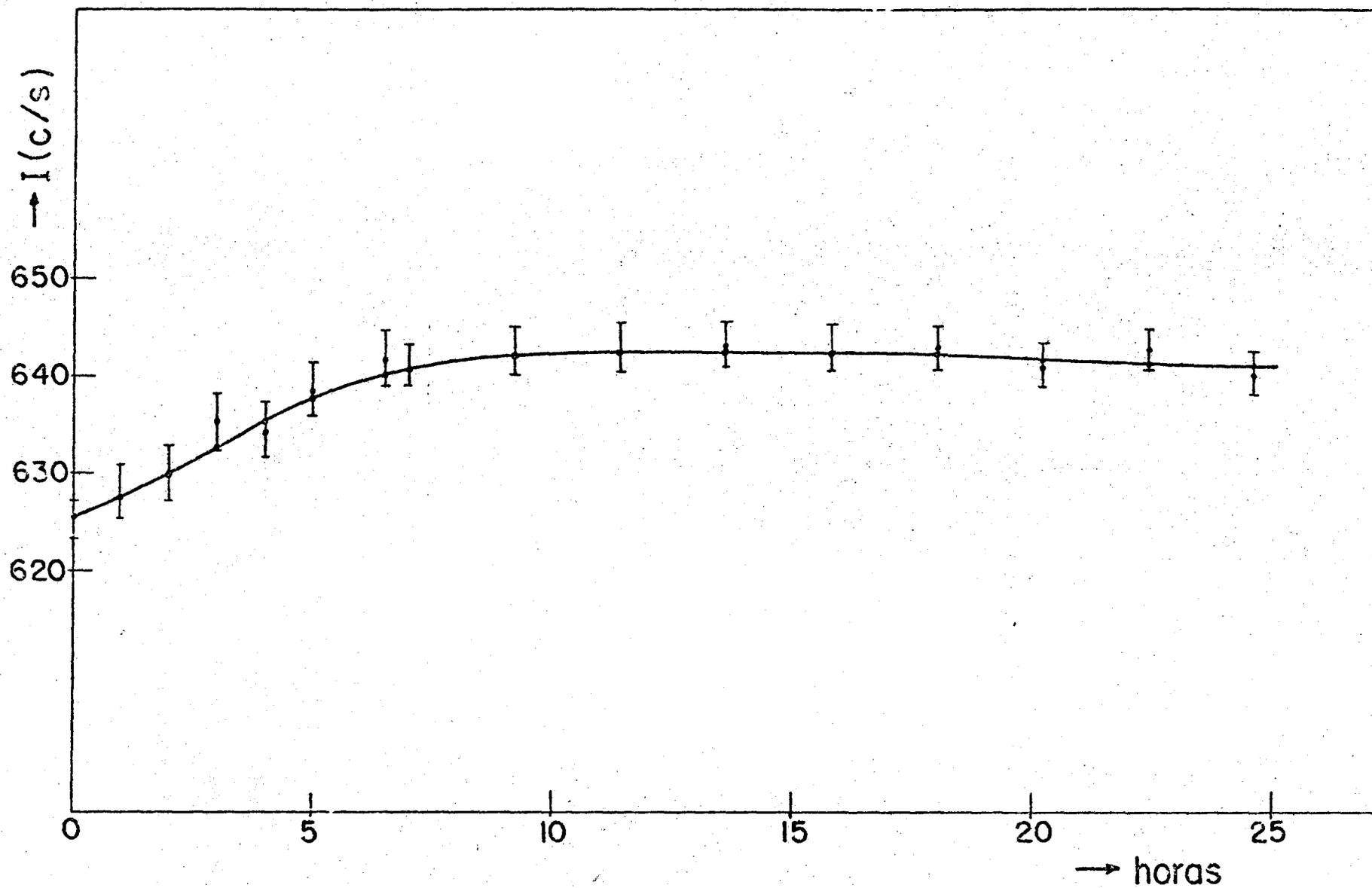


FIGURA 8 - Intensidade do feixe em função do tempo, para a análise de sua estabilidade.

Deve-se além disso, normalizar as intensidades produzidas pelas amostras, a espessura e feixe direto equivalente. Em geral a intensidade de espalhamento é proporcional à intensidade do feixe incidente I_0 e à espessura "e". A expressão completa de I_a terá a forma:

$$I_a = I_N I_0 \cdot e \cdot \exp(\mu e) \quad (43)$$

onde I_N representa a intensidade normalizada. O termo $\exp(-\mu e)$ representa a atenuação do feixe dentro da amostra. A expressão é válida para baixos ângulos. A partir das equações (42) e (43), obtém-se:

$$I_N = \frac{I_T - I_p - I_b}{I_0 \cdot e \cdot \exp(-\mu e)} \quad (44)$$

I_p pode ser calculado a partir do espalhamento I_s nas mesmas condições que I_T , mas sem amostra. Nestas condições:

$$I_p = \frac{I_s - I_b}{\exp(\mu e)} \quad (45)$$

Na medida de I_0 , atenuou-se o feixe com lâminas de níquel metálicas para diminuir a sua intensidade a valores compatíveis com o detetor utilizado (taxas não maiores de 10^3 c/s). Todas as medições foram realizadas com a mesma fenda de resolução. Sendo as intensidades de espalhamento obtidas em escala relativa, não é necessário ter em conta a abertura da fenda na normalização.

Por outro lado, a teoria de espalhamento de raio-X a baixos ângulos foi desenvolvida supondo-se um feixe incidente puntual, mas, devido às baixas intensidades obtidas nessas condições, o

feixe normalmente usado é de secção linear. Portanto a intensidade deve ser corrigida em relação ao perfil do feixe.

Mediante o uso de atenuadores apropriados é possível se definir o tipo de perfil de intensidade, na direção longitudinal da seção do feixe. Em nosso caso esse perfil foi aproximado a uma gaussiana. Nessas condições:

$$w(t) = w(0) \exp(-p^2 \cdot t^2) \quad (46)$$

onde p é uma constante que caracteriza a gaussiana (Figura 9). A intensidade experimental, I_E , pode ser expressa em função da intensidade I da seguinte forma:

$$I_E(h) = \int_{-\infty}^{+\infty} w(t) I((h^2 + t^2))^{1/2} dt \quad (47)$$

onde $I(h)$ representa a intensidade devida a um feixe puntiforme. Para resolver a equação integral (47), isto é, achar $I(h)$ a partir de I_E , usou-se um método numérico que foi desenvolvido por Schmidt (21). O programa de computação utilizado para o cálculo acima pode ser visto no apêndice, no final do texto. Este programa contém também a parte necessária para os cálculos de normalização das curvas. O computador utilizado nos trabalhos foi um PDP-11/45-Digital.

Para a obtenção do parâmetro p da equação (46) acima, foram feitas medidas em 40 pontos segundo a coordenada t da seção do feixe, usando para isso um contador com uma fenda situada a uma mesma distância da amostra, que a fenda de resolução (fenda nº 5 da Figura 6). O contador foi montado sobre um dispositivo que permite sua movimentação no sentido vertical e que possui uma escala

graduada. Com os valores assim obtidos experimentalmente e utilizando um programa de mínimos quadrados, foi determinada a melhor gaussiana para a qual $p = 0,12 \text{ graus}^{-1}$ (Figura 10).

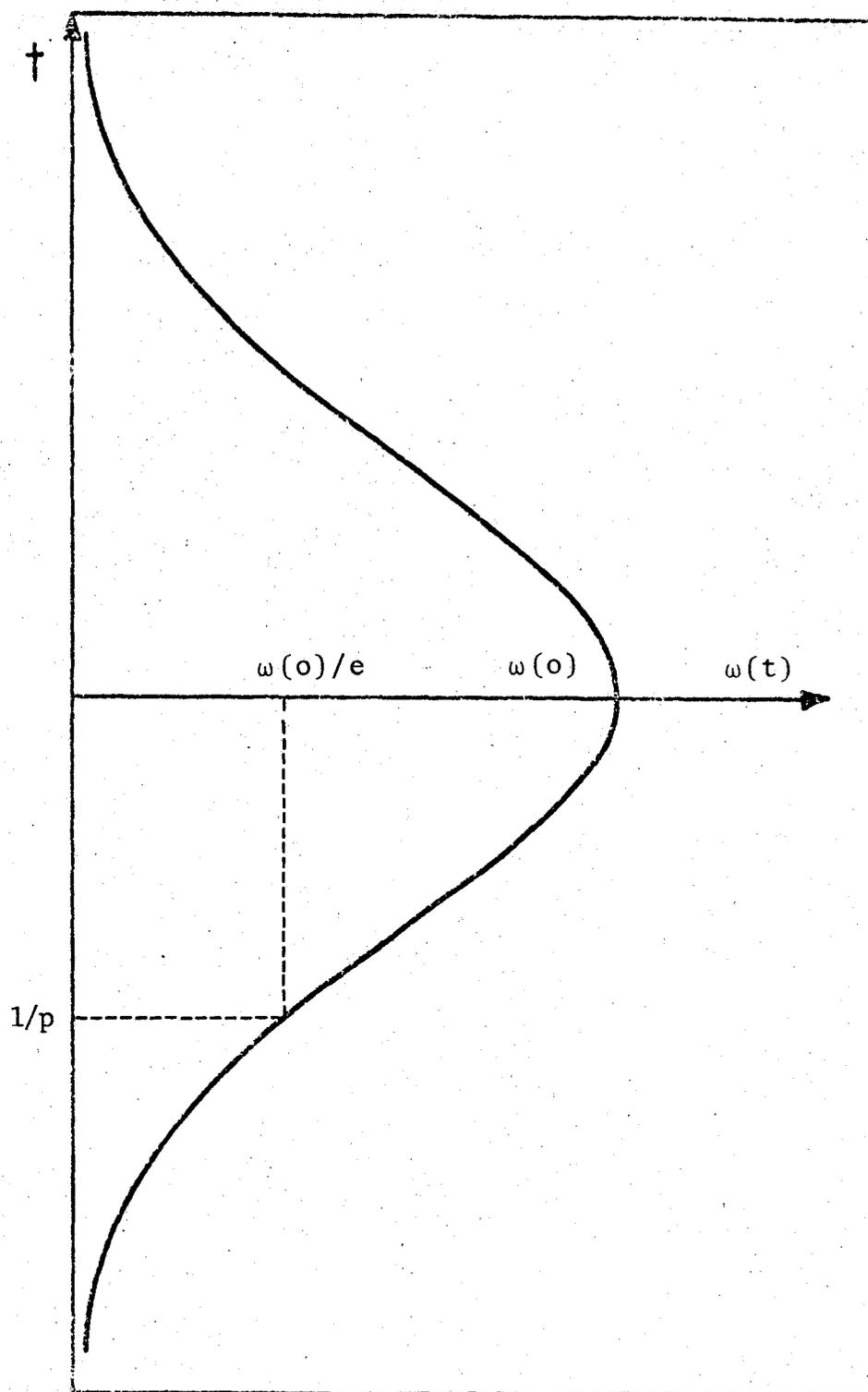


FIGURA 9 - Esquema da curva de Gauss utilizada para aproximar o perfil vertical do feixe.

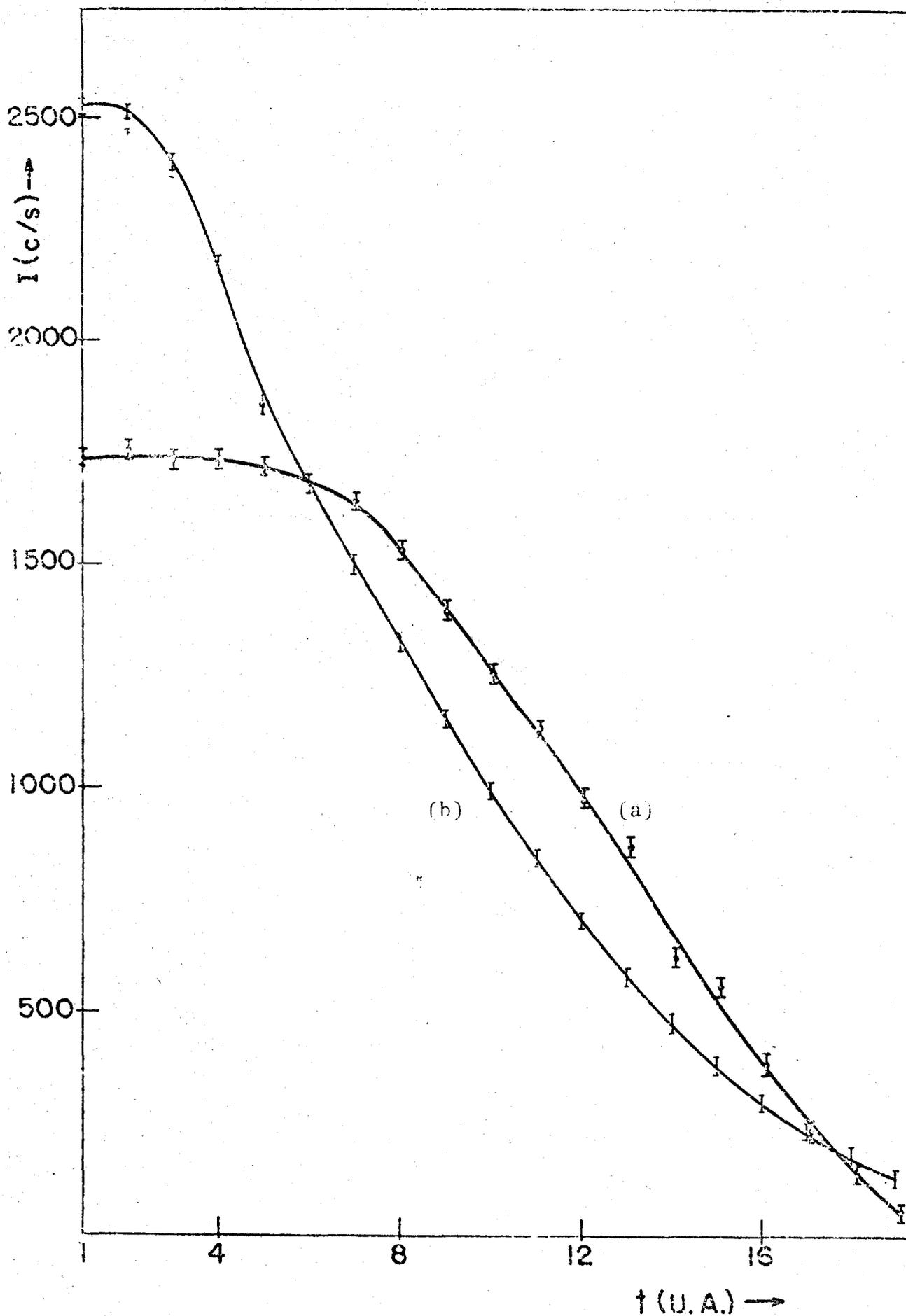


FIGURA 10 - Perfil experimental (a) e Gaussiana deduzida por mínimos quadrados (b).

VI. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

As amostras utilizadas foram preparadas e obtidas conforme o processo descrito no parágrafo V.1, e possuem o formato de "cunha", sendo possível estudar suas diferentes regiões como se fossem amostras independentes. A incidência do feixe se produz em diferentes regiões da cunha, conforme indicado na Figura 11. Será designado daqui por diante essas regiões de amostra nº 1, amostra nº 2, etc... Com o objetivo de abranger um maior número de diferentes velocidades de resfriamento, foram estudadas duas cunhas, que correspondem aos conjuntos I e II, preparadas independentemente. Os valores do fator de atenuação, A , da radiação $\lambda_{K\alpha}$ produzidas pelas diferentes amostras, estão representados na Tabela II. Ali também estão incluídos os valores da espessura e das velocidades de esfriamento, Q , obtidos a partir da equação (39) com C e K calculados da referência (18), e a variação de $(T_f - T_i) = 800^\circ\text{C}$.

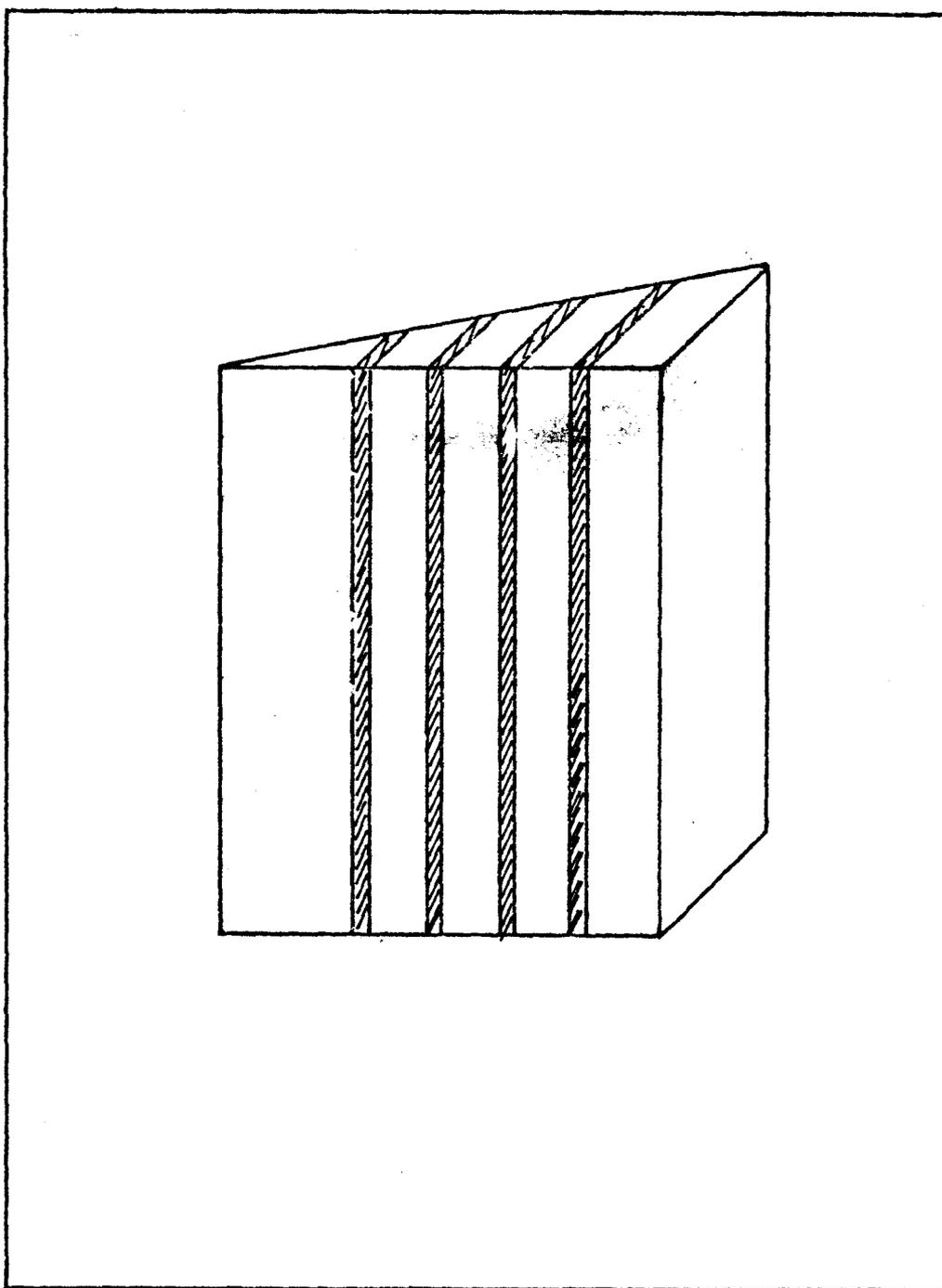


FIGURA 11 - Esquema da amostra em formato de cunha, e os traços do eixe incidente em várias regiões.

TABELA II

| Amostra Nº | Conjunto | Atenuação | Espessura (mm) | Q(°C/s) |
|------------|----------|-----------|----------------|---------|
| 1 | I | 2,20 | 0,088 | 41600 |
| 2 | I | 2,68 | 0,110 | 26600 |
| 3 | I | 3,06 | 0,125 | 20600 |
| 4 | II | 3,86 | 0,150 | 14100 |
| 5 | II | 4,15 | 0,158 | 12700 |
| 6 | II | 4,48 | 0,166 | 11500 |
| 7 | II | 4,49 | 0,167 | 11400 |
| 8 | II | 5,26 | 0,185 | 9300 |
| 9 | II | 5,67 | 0,193 | 8500 |
| 10 | II | 6,21 | 0,203 | 7500 |

Na Figura 12 encontra-se graficadas as curvas de intensidade de espalhamento em função do ângulo, de duas das dez amostras estudadas. Essas curvas não sofreram quaisquer correções. Percebe-se que as curvas apresentam **uma** variação com o ângulo, de maneira similar ao observado nas amostras tratadas isotermicamente, isto é, um máximo a baixos ângulos e um decaimento monotônico em ângulos maiores. Na Figura 13, pode ser visto o gráfico da intensidade total (parasita mais a produzida pela amostra) e a intensidade parasita somente, para ilustrar a importância relativa das duas componentes.

As curvas correspondentes a todas as amostras foram normalizadas e corrigidas por aberração segundo o método descrito no capítulo anterior. O próximo passo foi obter os valores de h para os quais o fator de amplificação $R(h)$ é máximo. Para isso é

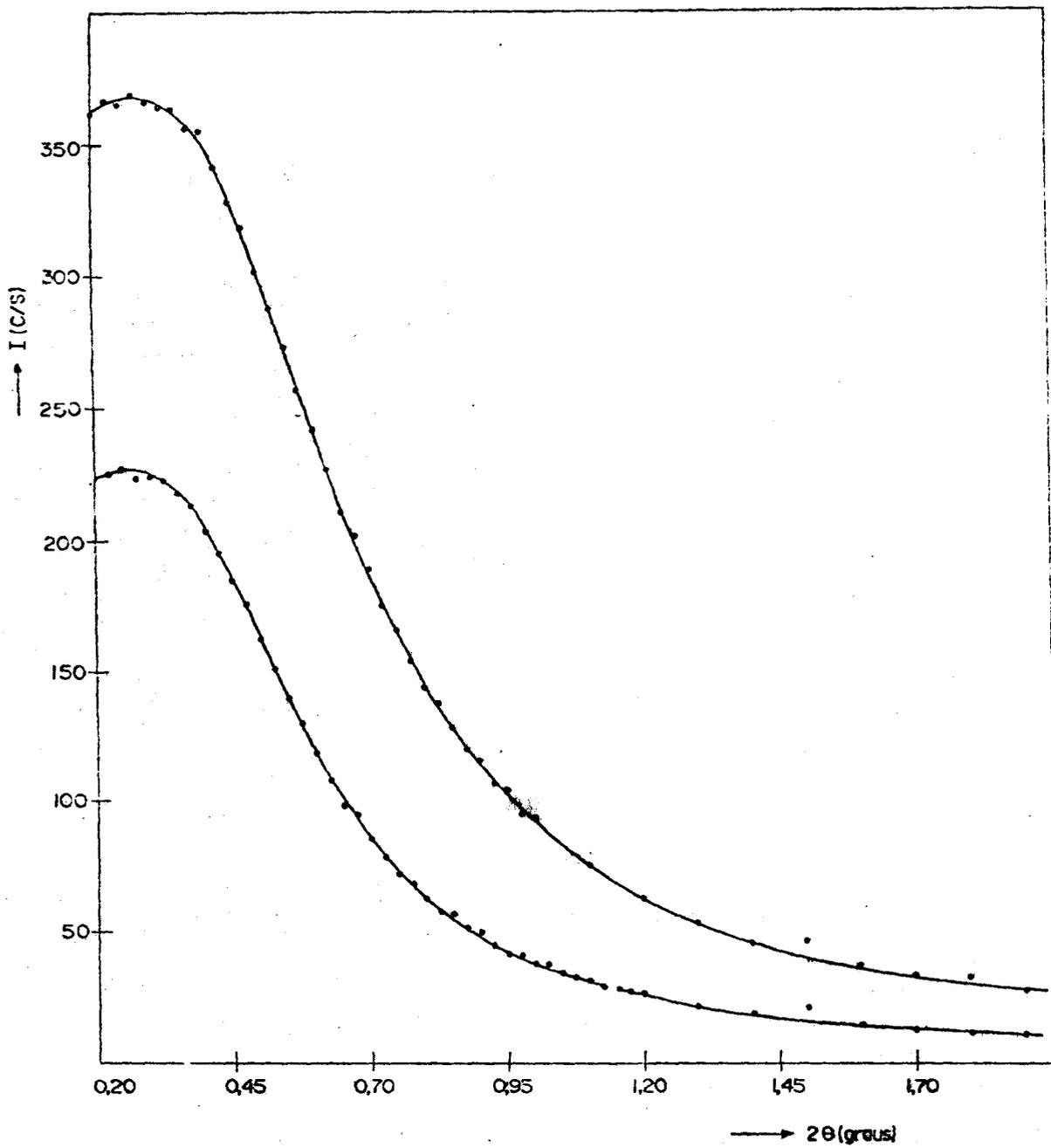


FIGURA 12 - Curvas de espalhamento correspondentes a duas amostras usadas. Estas curvas não foram corrigidas e nem normalizadas.

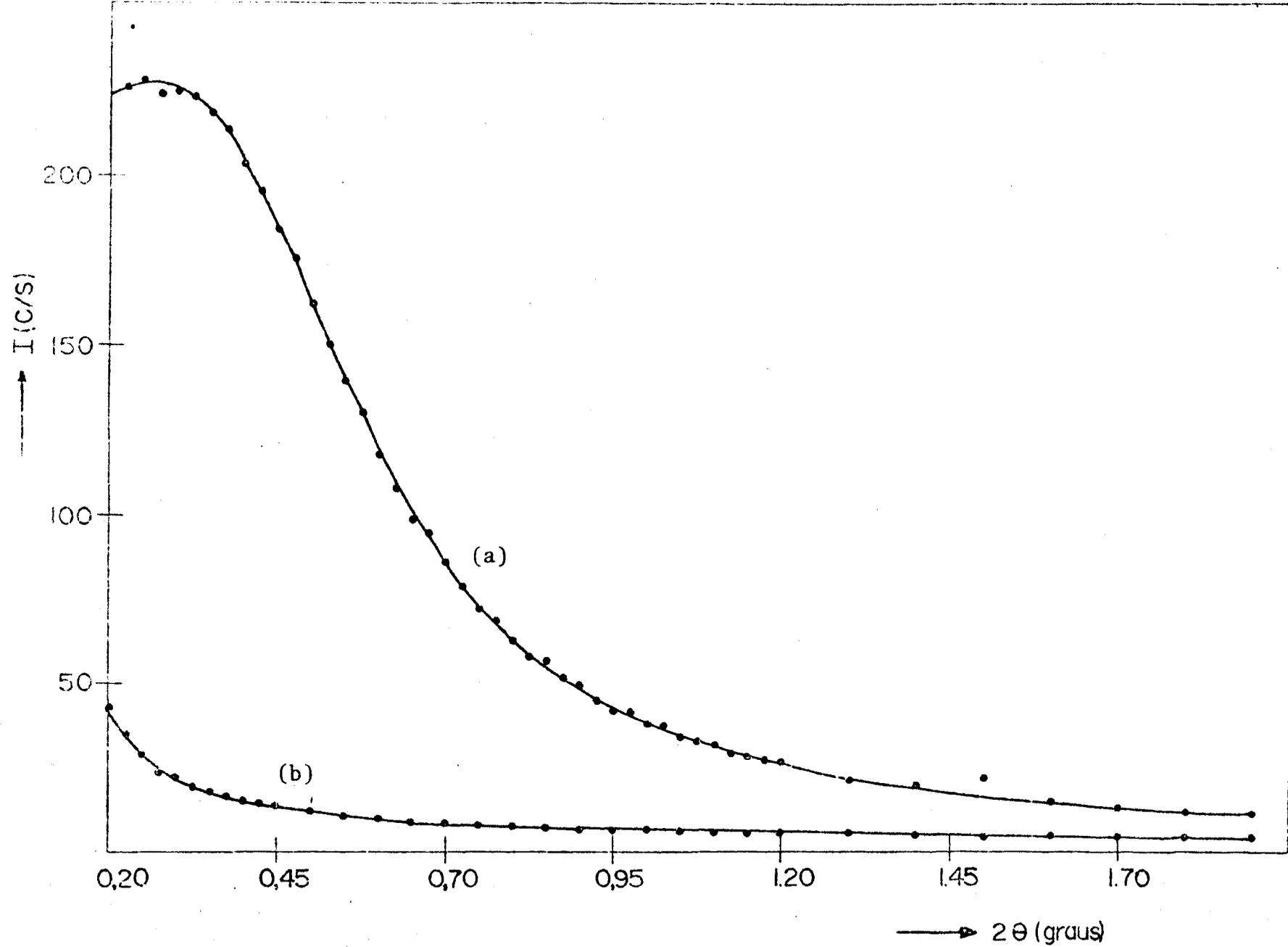


FIGURA 13 - Curvas de espalhamento de uma das amostras sadas. (a) Intensidade com a amostra; (b) Intensidade sem amostra (parasita).

necessário o conhecimento da intensidade $I_0(h, T_0)$ correspondente ao estado monofásico inicial das amostras antes do resfriamento. Essas intensidades devidas às flutuações estatísticas de composição podem ser calculadas a partir da equação (27). Entretanto, é conveniente expressar essa equação em função de parâmetros conhecidas ou deduzíveis das experiências de separação de fases isotérmicas, ou seja, a temperatura inicial T_0 (1273 °K), a temperatura correspondente à curva espinodal T_h (1071 °K) e $\chi/S'' = -1,65 \times 10^4 \text{ \AA}^2 \text{ o}_K(15)$. Para uma solução ideal, se o sistema for binário, a entropia de mistura será:

$$S'' = \frac{K_\beta}{\Omega c(1-c)} \quad (48)$$

Usando as equações (30), (48) e (27) tem-se a expressão:

$$I_0(h, T_0) = \frac{T_0}{T_0 - T_h - 2h^2 (\chi/S'')} \quad (49)$$

Esta intensidade, que está representada na Figura 14, está dada em unidades Laüe. A unidade Laüe é definida como sendo a intensidade produzida por uma solução sólida binária desordenada, sem nenhum estado de agregação.

Em seguida, precisa-se calcular $I'(h, T_f) - I_0(h, T_0)$, onde $I'(h, T_f)$ é $I(h, T_f)$ expresso em unidades Laüe. O valor de h correspondente ao máximo de $I_\Delta = I'(h, T_f) - I_0(h, T_0)$ será h_m , para o qual $R(h)$ é máximo.

Para achar I' em unidades Laüe, usou-se o mesmo argumento exposto na referência (3). Na teoria desse trabalho mostra-se que, se todas as aproximações são válidas, a intensidade de espalhamento

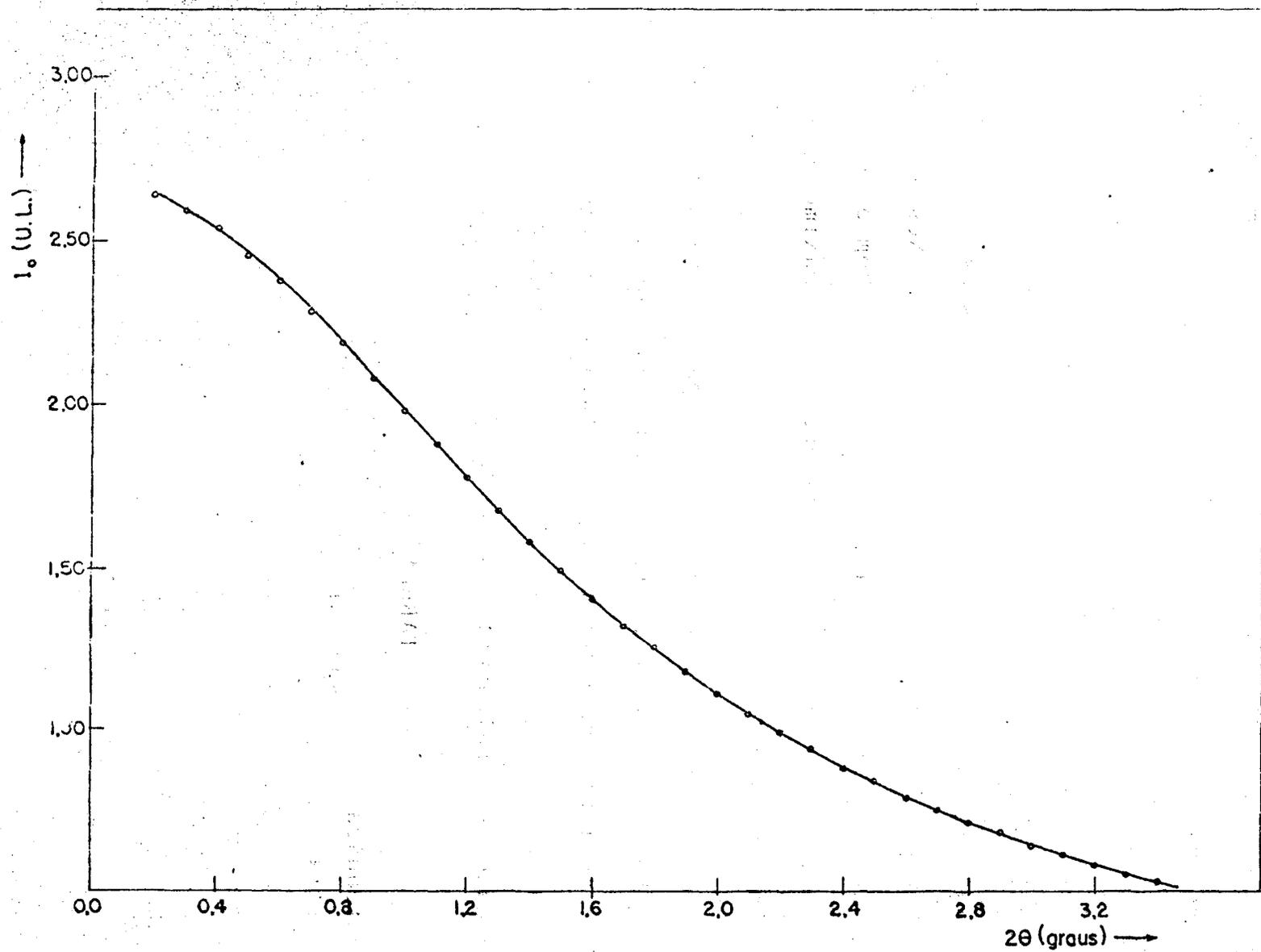


FIGURA 14 - Curva da intensidade correspondente ao estado inicial homogêneo das amostras.

para $h = h_c$ permanece constante durante o resfriamento, e que o valor de h_c corresponde a uma intensidade $I_o(h, T_o) = 1$ em unidades Laüe. Nessas condições as curvas $I'(h, T_f)$ podem ser calculadas a partir de $I'(h, T_f) = K I(h, T_f)$, onde:

$$K = \frac{I'(h_c, T_f)}{I(h_c, T_f)} = \frac{1}{I(h_c, T_f)}$$

Nas Figuras 15 e 16 estão representados os valores de $I_\Delta(h, T_f)$ para os conjuntos I e II respectivamente. Nessas figuras se observa apenas a região do máximo de $I_\Delta(h, T_f)$, com o objetivo de se deduzir delas o valor de h_m (correspondente ao máximo de $R(h)$) para cada uma das amostras.

Os valores de h_m foram obtidos a partir dos dados das Figuras 15 e 16 por um ajuste de mínimos quadrados de um polinômio de 2º grau, mediante um programa de computação. Os valores achados estão indicados na Tabela III, onde estão também os valores da intensidade de espalhamento divididas por $I_o(h_c, T_o)$.

TABELA III

| Fator de Atenuação da Amostra | Espessura (mm) | h_m (Å^{-1}) | $\frac{I_\Delta(h_m, T)}{I_o(h_m, T_o)}$ |
|-------------------------------|----------------|---------------------------|--|
| 2,20 | 0,088 | 3,79 | 6,06 |
| 2,68 | 0,110 | 3,69 | 8,21 |
| 3,06 | 0,125 | 3,39 | 9,92 |
| 3,86 | 0,150 | 3,12 | 20,83 |
| 4,15 | 0,158 | 3,07 | 21,65 |
| 4,48 | 0,166 | 3,00 | 27,55 |
| 4,49 | 0,167 | 2,92 | 30,13 |
| 5,26 | 0,185 | 2,79 | 35,92 |
| 5,67 | 0,193 | 2,73 | 44,59 |
| 6,21 | 0,203 | 2,66 | 45,31 |

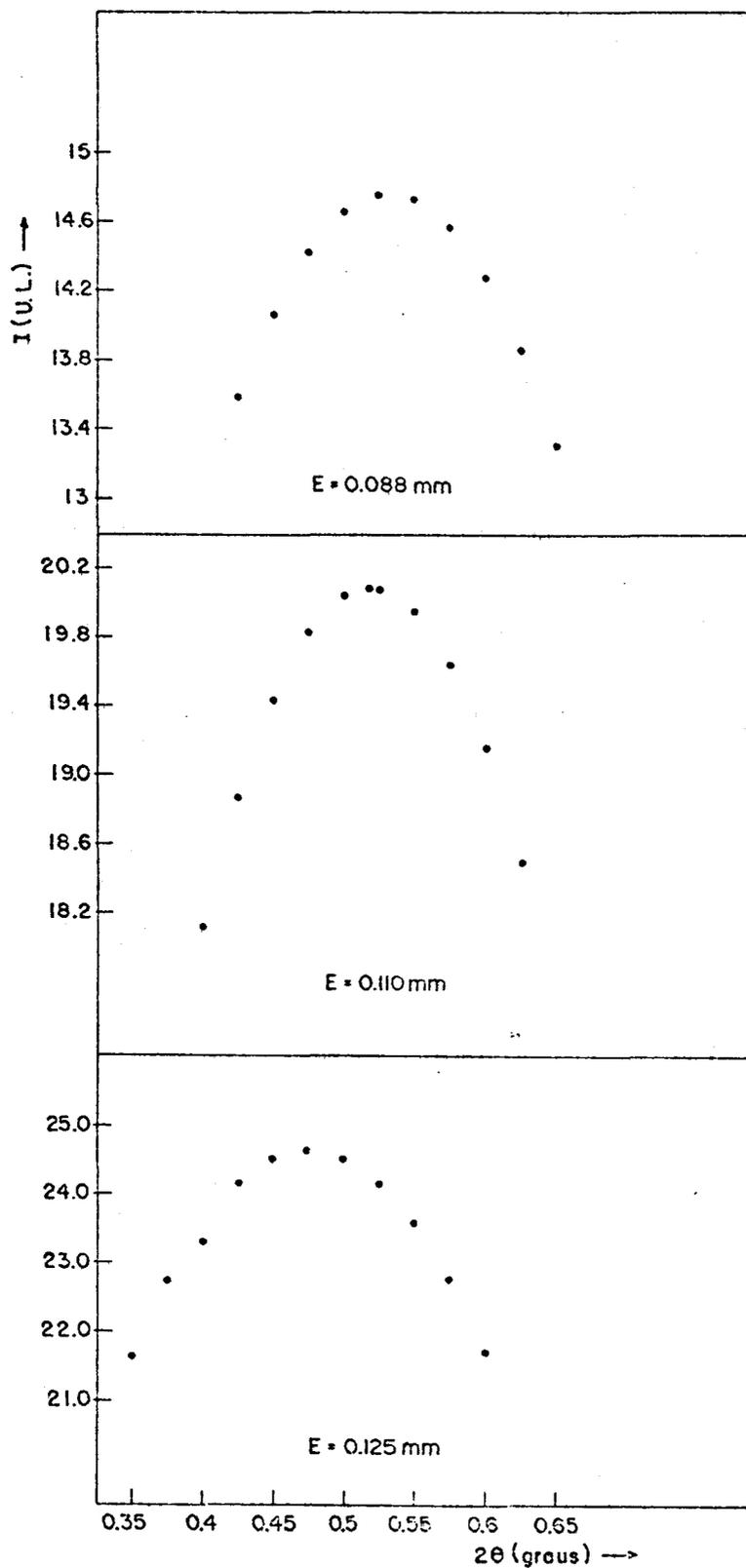


FIGURA 15 - Gráficos das intensidades na região angular de máxima amplificação, referente ao conjunto I das amostras.

A relação entre 2θ (graus) e $h(\text{Å}^{-1})$ está dada por:

$$h = 2\pi s \cdot 10^2 \quad \text{e} \quad s = \frac{2\text{sen}\theta}{\lambda}$$

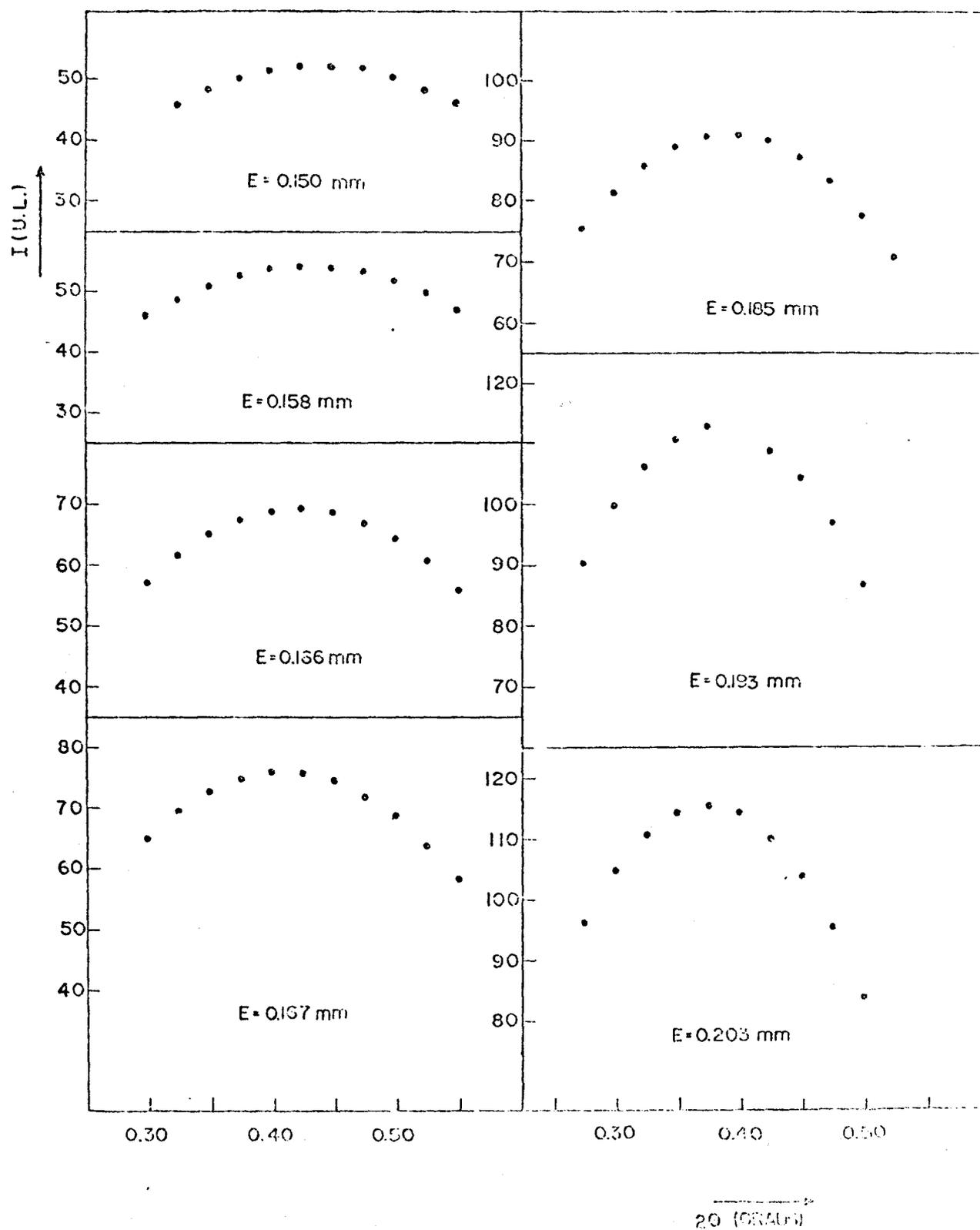


FIGURA 16 - Gráfico das intensidades na região angular de máxima amplificação, referente ao conjunto II das amostras.

Nas Figuras 15 e 16 nota-se um deslocamento de h_m para diferentes espessuras das amostras. Esta variação pode ser também observada na Tabela III. Esse resultado implica na existência de uma variação de h_m com a velocidade média de resfriamento. Vê-se também na Tabela III, que a intensidade diminui conforme aumenta-se o valor de h_m . Consequentemente existe uma diminuição dos valores da intensidade máxima com o aumento da velocidade média de resfriamento, Q .

A partir dos dados das Tabelas II e III, representou-se na Figura 17 a variação de h_m em função de Q , e na Figura 18 a variação de $I_{\Delta}(h_m, T)/I_O(h_m, T_O)$ com Q . Estas curvas estão expressas em diferentes escalas logarítmicas com o objetivo de sua posterior análise e comparação com as predições teóricas existentes. Os trabalhos teóricos supõem um comportamento linear nas escalas utilizadas, mas os dois conjuntos de curvas foram considerados separadamente devido a que correspondem a "cunhas" diferentes. Por isso, não podemos assegurar que as temperaturas iniciais dos dois conjuntos sejam as mesmas.

Na referência (3) foi salientada a importância da relação existente entre $I_{\Delta}(h_m, T_f)/I_O(h_m, T_O)$ em função de h_m , já que nesta relação não entra de forma explícita a velocidade de resfriamento Q , magnitude cuja avaliação pode ser somente aproximada. Por isso, representamos na Figura 19 a relação entre esses valores.

As aproximações lineares das Figuras 17, 18 e 19, obtidas por mínimos quadrados, conduzem às relações:

$$\ln h_m = a_1 \ln Q + b_1 \quad (\text{Figura 17})$$

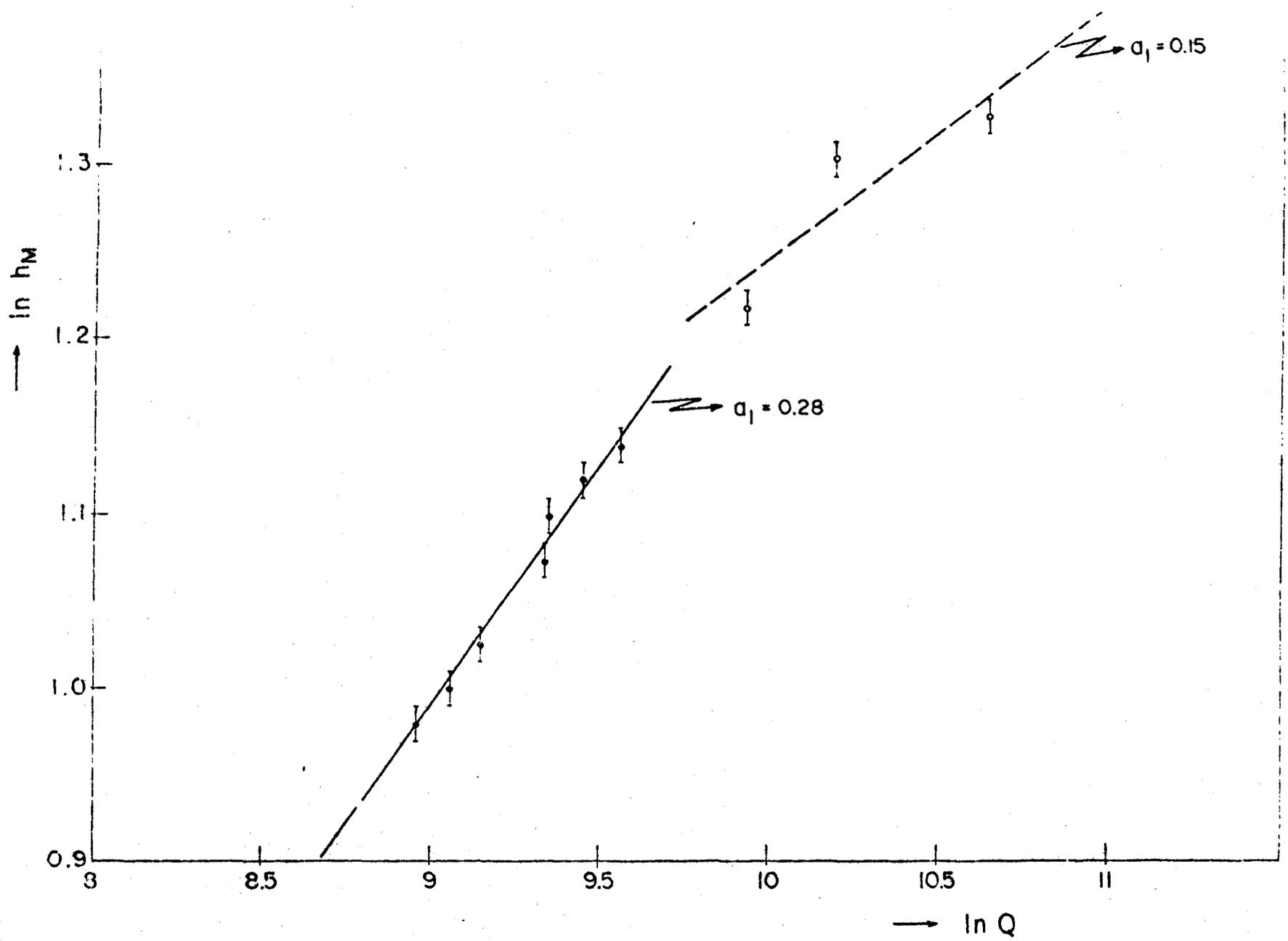


FIGURA 17 - Gráfico de $\ln h_m$ versus $\ln Q$, para os conjuntos I (linha tracejada) e II (linha cheia).

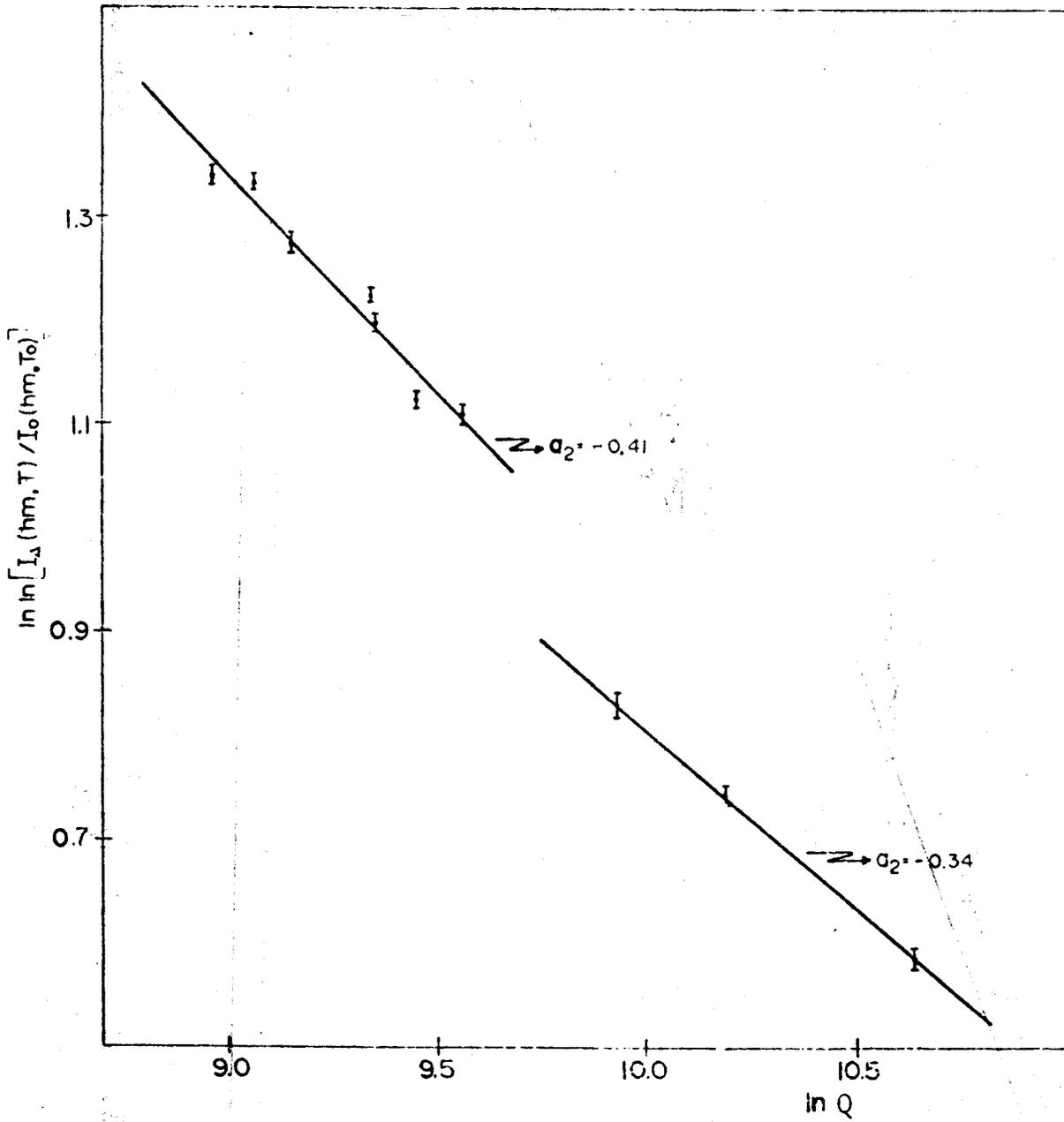


FIGURA 18 - Gráfico de $\ln \ln [I_{\Delta}(h_m, T) / I_0(h_m, T_0)]$ em função de $\ln Q$ para os conjuntos I ($a_2 = -0,34$) e II ($a_2 = -0,41$).

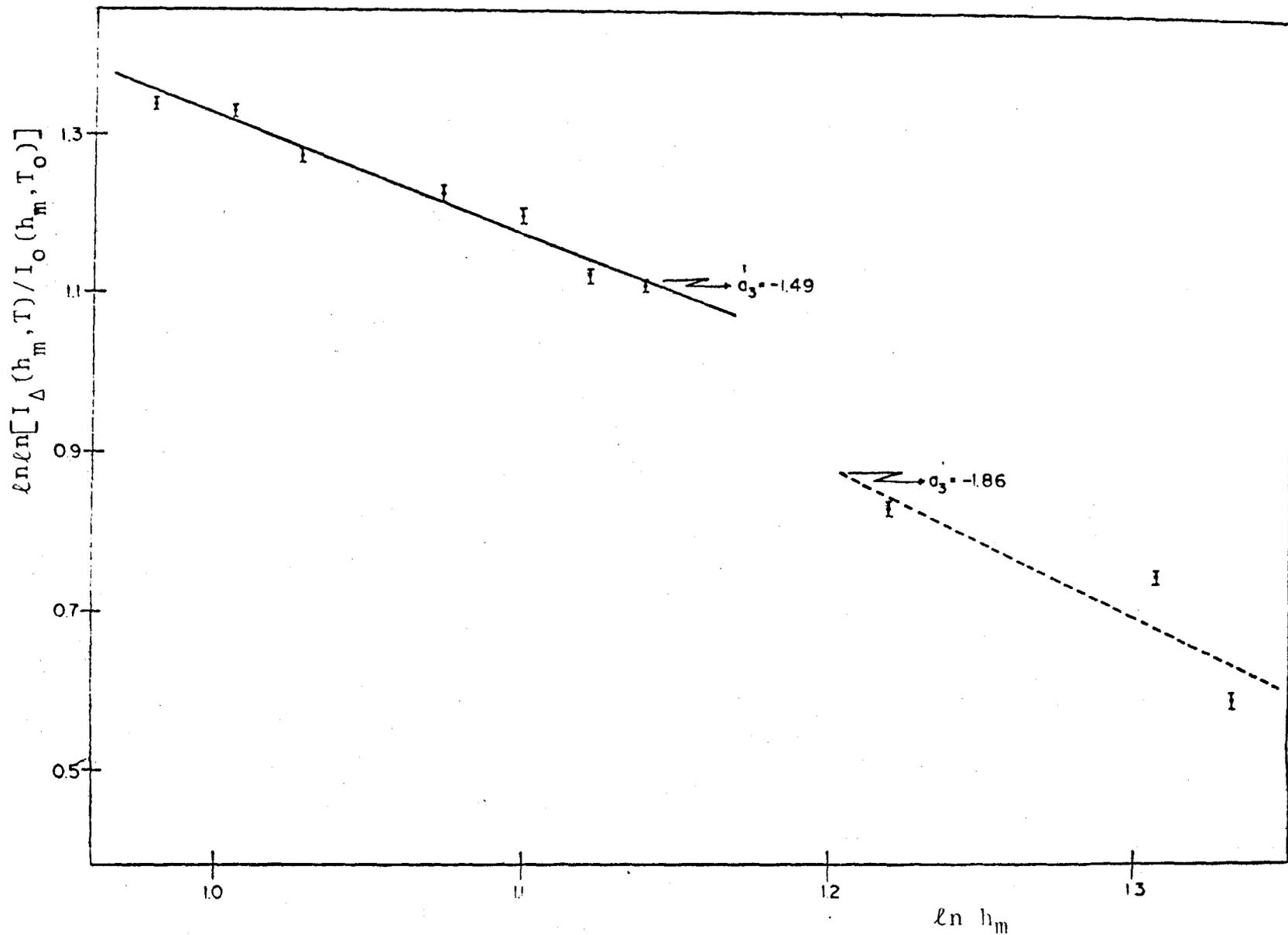


FIGURA 19 - Gráfico de $\ln \ln [I_{\Delta}(h_m, T) / I_0(h_m, T_0)]$ em função de $\ln h_m$, para os conjuntos I ($a_3 = -1,86$) e II ($a_3 = -1,49$).

$$\ln \ln I_{\Delta}(h_m, T) / I(h_m, T_0) = a_2 \ln Q + b_2 \quad (\text{Figura 18})$$

$$\ln \ln I_{\Delta}(h_m, T) / I(h_m, T_0) = a_3 \ln h_m + b_3 \quad (\text{Figura 19})$$

Evidentemente as constantes a_1 , a_2 e a_3 não são independentes, pois $a_3 = a_2/a_1$.

Os valores experimentais obtidos estão representados na Tabela IV.

TABELA IV

| | a_1 | a_2 | a_3 (Fig. 19) |
|-------------|-------|-------|-----------------|
| Conjunto I | 0,15 | -0,34 | -1,86 |
| Conjunto II | 0,28 | -0,41 | -1,49 |

Foi pesquisada a região onde as curvas correspondentes a diferentes velocidades de resfriamento, Q , se cruzam, com o objetivo de determinar o ângulo de cruzamento. Interessou em particular estabelecer se ele é único para todas as curvas ou se é variável. Na Figura 20 está representado o gráfico da intensidade de espalhamento em função do ângulo, na região compreendida entre os pontos $2\theta = 0,4^\circ$ e $2\theta = 1,1^\circ$. Nesta região observa-se os pontos de cruzamento das curvas experimentais. Os valores destes pontos, entre a curva de maior velocidade de resfriamento do conjunto II correspondente à amostra de espessura $e = 0,150$ mm, com as demais, estão incluídos na Tabela V.

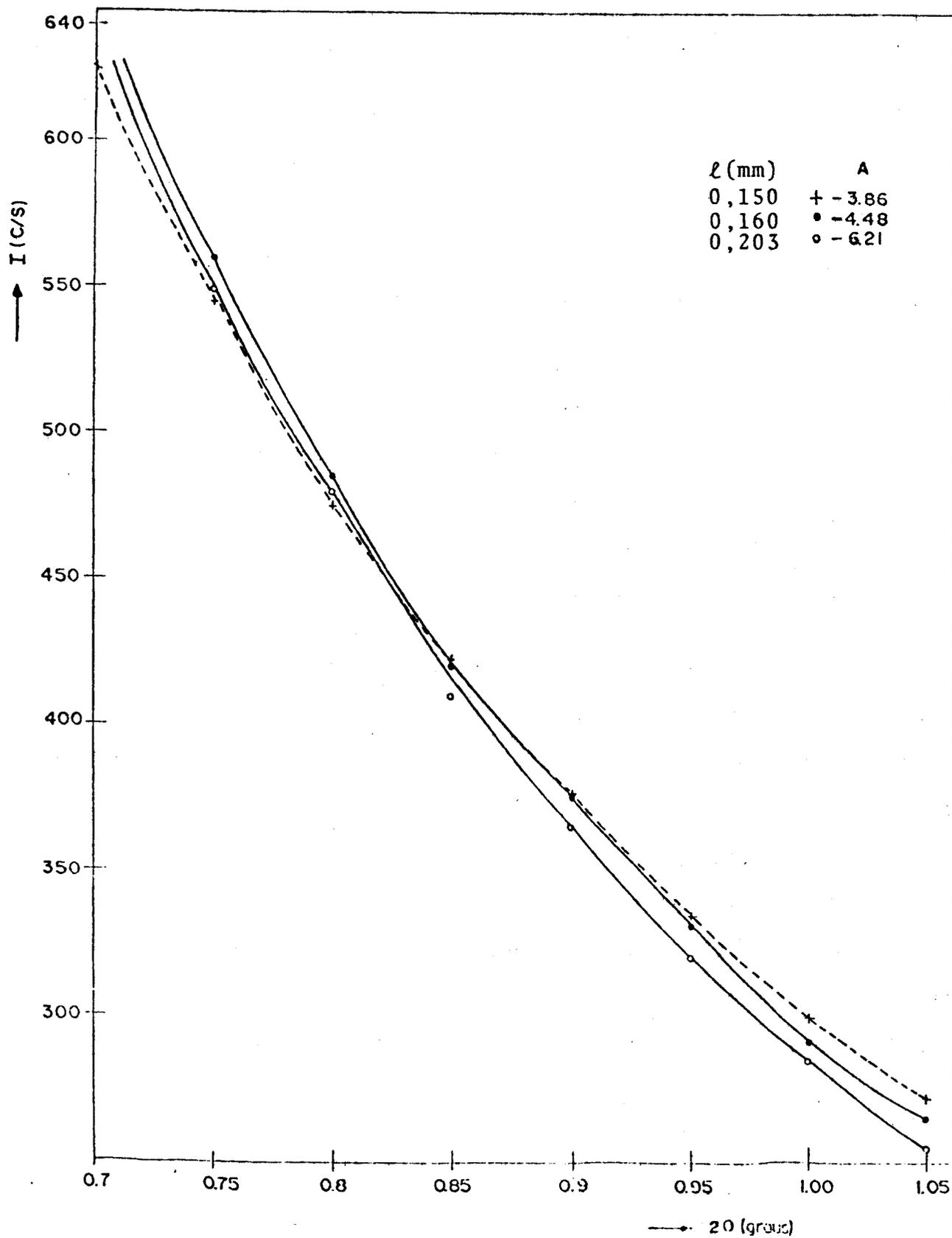


FIGURA 20 - Curvas de espalhamento em função do ângulo na região correspondente aos pontos de cruzamento. Apenas 3 curvas foram representadas para melhor observação dos pontos.

TABELA V

| Amostra Nº | Espessura (mm) | Ângulo de Cruzamento com II.4 (0,150 mm) |
|---------------|-------------------|---|
| II.5 | 0,158 | 0,95° |
| II.6 | 0,166 | 0,90° |
| II.7 | 0,167 | 0,83° |
| II.8 | 0,185 | 0,87° |
| II.9 | 0,193 | 0,83° |
| II.10 | 0,203 | 0,81° |

Os resultados da Tabela V, mostram uma diminuição do ângulo para o qual as curvas se cruzam, à medida que a velocidade de resfriamento diminui.

A determinação dos pontos de cruzamento foi feita com as curvas não corrigidas por aberração, porque observou-se que a grandes ângulos as curvas corrigidas apresentavam flutuações maiores ao redor de uma curva alisada, dificultando a análise. Note-se ainda que, a correção por aberração deve ser mais importante a ângulos muito baixos e menos significativa a ângulos maiores.

VII. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Analisando qualitativamente o conjunto de curvas experimental observaram-se diversas tendencias das quais cabem salientar: a) existência de um máximo de amplificação bem definido nas curvas de espalhamento de raio-X em todas as amostras (com velocidades médias de resfriamento compreendidas entre aproximadamente 7500 °C/seg e 41600 °C/seg); b) a diminuição da velocidade de resfriamento, Q , leva a um aumento do valor da intensidade de máxima amplificação e a um deslocamento monotônico do valor do número de onda de máxima amplificação, h_m , para ângulos menores; c) o decaimento da velocidade de resfriamento leva ainda a um decréscimo em valores angulares do ponto de cruzamento das curvas correspondentes a diversas velocidades.

Dentro de um processo de separação de fases, o aumento do grau de decomposição de um sistema está diretamente relacionado com a diminuição da sua velocidade de resfriamento. O modelo de nucleação e crescimento de uma das fases de equilíbrio, e uma contribuição do processo de coalescência, podem explicar o deslocamento do máximo para pequenos ângulos, o aumento da intensidade

correspondente a esse máximo⁽¹⁶⁾, e também pela variação dos pontos de cruzamento. As características experimentais observadas estariam portanto, qualitativamente coerentes com as predições teóricas esperadas, baseadas no modelo proposto.

Com os resultados experimentais deste trabalho, determinou-se a relação entre a posição de máxima amplificação, a intensidade de espalhamento associada à mesma e a velocidade média de resfriamento. Estes resultados foram obtidos com o sistema na região espinodal do gap de miscibilidade, sendo portanto útil uma comparação com as teorias que envolvem o mecanismo da decomposição espinodal.

Até o momento somente tem se tratado teoricamente o problema da separação de fases, para o processo de decomposição espinodal durante o resfriamento contínuo na aproximação linear. Uma comparação quantitativa dos resultados experimentais com os diversos resultados teóricos existentes (H.C.H. e A.C.) parece necessária para se estabelecer qual é o mecanismo de decomposição predominante e para testar as teorias existentes.

Na análise da relação entre h_m e a velocidade de resfriamento, Q , previu-se teoricamente uma dependência segundo a lei $h_m \propto Q^{1/n}$. Dos resultados experimentais obtidos se deduz um valor de $a_1 = \frac{1}{n}$ igual a 0,15 e 0,28 respectivamente para os conjuntos I e II, sendo $Q_I > Q_{II}$ (linha 1 da Tabela VI). Para o conjunto que apresenta uma maior velocidade de resfriamento, pode-se afirmar que, dentro dos erros experimentais, os resultados estão em bom acordo com os previstos por H.C.H. (coluna A da Tabela VI).

TABELA VI

| | | A | B | C | D | E |
|---|-------------------------|-----------|--------------------------------|----------------------------|---|-------------|
| | | H.C.H. | A.C. | A.C. | Resultados Experimentais deste Trabalho | |
| | | (Teórico) | (Teórico) (ref. 3) | (Experimental) (ref. 3) | Conjunto I | Conjunto II |
| | | | | | $Q_I >$ | Q_{II} |
| 1 | a_1 (h_m, Q) | 0,17 | 0,09 | - | 0,15 | 0,28 |
| 2 | a_2 (I_m, Q) | - | -0,23 | - | -0,34 | -0,41 |
| 3 | a_3 (I_m, h_m) | - | -2,7 | -2,4* -1,6** | -1,86 | -1,49 |
| 4 | h_c | - | $0,155 \text{ } \text{ }^{-1}$ | | Variável entre $h = 0,057 \text{ } \text{ }^{-1}$ e $h = 0,068 \text{ } \text{ }^{-1}$ | |

* região de maiores velocidades de resfriamento.

** região de menores velocidades de resfriamento.

O valor de a_1 calculado por A.C. é sensivelmente inferior aos citados acima.

Quanto ao conjunto II, provavelmente apresenta um valor de a_1 muito alto por ter uma velocidade de resfriamento bastante baixa, e nessas condições, haver-se iniciado o processo de coalescência. Neste estágio, os precipitados menores se dissolvem e os maiores aumentam de tamanho, o que leva a um aumento contínuo das distâncias médias entre os precipitados, causando desta maneira uma contribuição suplementar a diminuição de h_m .

Observa-se também que a diminuição da intensidade de espalhamento com o aumento da velocidade de resfriamento (linha 2 da Tabela VI) os valores experimentais de a_2 encontrados são superiores

aos calculados por A.C.

Uma análise dos valores apresentados nas linhas 1, 2, 3. da Tabela VI, mostra uma variação de a_1 , a_2 e a_3 que podem ser representados pelas desigualdades:

$$a) \quad a_1(E) > a_1(D) > a_1(B)$$

$$b) \quad a_2(E) < a_2(D) < a_2(B)$$

$$c) \quad a_3(E) > a_3(D) > a_3(B)$$

(os parênteses estão indicando as colunas da Tabela VI).

Estas desigualdades sugerem que a medida que aumenta a velocidade de resfriamento média, os valores experimentais de todos os coeficientes vão se aproximando dos calculados por A.C. Observa-se, em particular, que os resultados experimentais de A.C. (coluna C, linha 3) para a_3 , também apresentam a tendência apontada acima, ou seja, a_3 diminui para Q crescente. Para as maiores velocidades de resfriamento o acordo entre os valores experimentais e teóricos de a_3 é razoável⁽³⁾.

Em relação ao ponto de cruzamento único, previsto em torno do ângulo de espalhamento $2\theta = 2,18^\circ$ ($h_c = 0,155 \text{ \AA}^{-1}$)⁽³⁾, observou-se experimentalmente que as curvas em sua maioria se cruzam dentro da região compreendida entre $2\theta = 0,7^\circ$ e $2\theta = 0,95^\circ$, e, em particular, a curva que corresponde à amostra com maior velocidade de resfriamento, cruza-se com as demais entre $2\theta = 0,81^\circ$ ($h_c = 0,058 \text{ \AA}^{-1}$) e $2\theta = 0,95^\circ$ ($h_c = 0,068 \text{ \AA}^{-1}$). Nota-se também aqui, um deslocamento dos pontos de cruzamento para valores maiores do ângulo de espalhamento, à medida que se vai aumentando a velocidade de resfriamento das amostras, permanecendo porém, sempre inferior ao valor calculado por A.C..

VIII. CONCLUSÃO

O estudo do espalhamento de raio-X a baixos ângulos por amostras vítreas heterogêneas, com separação de fases durante o resfriamento contínuo, mostrou-se como técnica apropriada para caracterizar o grau de decomposição. Foram observados os máximos de amplificação de intensidade de espalhamento para amostras resfriadas com diversas velocidades e pode-se estabelecer uma correlação entre a posição desses máximos com a velocidade de resfriamento do sistema estudado. Da variação da intensidade correspondente aos máximos e o ângulo associado aos mesmos pode ser deduzido o grau de separação das amostras.

Os resultados experimentais obtidos apresentam um bom acordo qualitativo com a teoria da decomposição espinodal existente. Os afastamentos dos parâmetros obtidos das experiências em relação às predições teóricas são explicáveis aceitando-se que os sistemas estudados não estão estritamente nos estágios iniciais de decomposição. A contribuição de termos não lineares poderia ser suficientemente importante para explicar os afastamentos observados.

Para se compreender com mais detalhes os mecanismos de

separação envolvidos, dois caminhos decorrem deste trabalho: o primeiro seria estudar amostras com velocidade de resfriamento bem maiores. O segundo seria comparar as teorias não lineares com os resultados experimentais obtidos. Este último caminho parece ser o menos indicado, já que para se fazer essa comparação é necessário o conhecimento de diversos parâmetros termodinâmicos não disponíveis para os sistemas vítreos estudados.

IX. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para futuros trabalhos, a fim de ampliar e complementar a pesquisa aqui feita, seria interessante:

- a) Desenvolver equipamentos que permitam obter amostras com velocidade de resfriamento bem maiores do que as conseguidas neste trabalho. Nessas condições poderiam ser estudados sistemas nos "primeiros estágios" de separação de fases, o que possibilitaria um teste mais completo das teorias lineares.
- b) Realizar estudos de sistemas com diversas concentrações a fim de se determinar se existe uma fronteira bem definida entre as regiões espinodal e de nucleação e crescimento.
- c) Estudar outros sistemas vítreos binários para verificar a generalidade dos resultados obtidos.

X. BIBLIOGRAFIA

1. J. Zarzycki and F. Naudin, *J. of Non Cryst. Solids*, 1, 215. (1969).
2. G.R. Srinivasan, R. Colella, P.B. Macedo and V. Volterra, *Phys. and Chem. of Glasses*, 14, 90 (1973).
3. R.J. Acuña e A.F. Craievich, *J. of Non Cryst. Solids*, 34, 15 (1979).
4. A.F. Craievich, *Phys. and Chem. of Glasses*, 16, 6, (1975).
5. M. Tomozawa, R.K. MacCrone and H. Herman, *Phys. and Chem. of Glasses*, 11, 136 (1970).
6. G.F. Neilson, *Phys. and Chem. of Glasses*, 10, 54, (1969).
7. R.J. Acuña and A. Bonfiglioli, *Acta Metallurgica*, 22, 399. (1974).
8. E.D. Zanotto, *Anais do CBECIMAT*, C4.1. (1978).
9. E.M. Levin, *Refractory Material*, 6-III, cap. V, Academic Press, (1970).
10. J.W. Cahn, *Acta Metallurgica*, 9, 795 (1961).
11. J.W. Cahn, *J. Chemical Physics*, 42, 93 (1965).
12. J.W. Cahn, *Trans. AIME*, 242, 166. (1968).
13. H. Cook, *Acta Metallurgica*, 18, 297 (1970).

14. E.L. Huston, J.W. Cahn, J.E. Hilliard, *Acta Metallurgica*, 14, 1503 (1966).
15. J.E. Hilliard, *Phase Transformation*, cap. 12, editado por H.I. Aaronson, A.S.M., Metals Park, Ohio, (1970).
16. A. Guinier, *X-Ray Diffraction*, W.H. Freeman and Company, San Francisco, (1963).
17. L.D. Landau e E.M. Lifschitz, *Statistical Physics*, Addison-Wesley, (1958).
18. A. F. Craievich, *Tese de Livre-Docência*, IFQSC-USP, (1975).
19. B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., (1978).
20. J. Slaets and A. Craievich, *J. of Phys. E: Scient. Inst.*, 9, 739, (1976).
21. P.W. Schmidt, J.S. Lin, C.R. Von Bastian, *J. Appl. Cryst.*, 7, 439, (1974).

XI. APÊNDICE

XI. PROGRAMA PARA CORRIGIR AS CURVAS DE ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXOS ÂNGULOS

Foi discutido no Capítulo V.3, a necessidade de se corrigir as curvas de espalhamento de raios-X que foram obtidas experimentalmente. Para isso, usou-se um programa de computação composto basicamente de duas partes. A primeira, é utilizada para normalizar as curvas de acordo com os parâmetros: intensidade parasitária, feixe direto, fundo eletrônico, espessura e atenuação da amostra. Por outro lado, como os valores obtidos nem sempre possuem um passo angular constante, é necessário também fazer uma interpolação dos dados, a fim de se ter o mesmo passo entre todos pontos, que é uma condição exigida pelo método de correção de Schmidt⁽²¹⁾.

A segunda parte do programa, é o método de correção de Schmidt propriamente dito. Este método é utilizado para resolver a equação (47) (Capítulo V.3) e se obter a intensidade $I(h)$ correspondente a um feixe puntual, a partir da intensidade de um feixe linear $I_E(h)$.

Os dados a serem introduzidos no programa são respecti-

pela ordem: AESP, atenuação da amostra, usada para normalização das curvas e definida como sendo a razão entre a intensidade sem amostra pela intensidade com amostra; PGAUS, parâmetro da gaussiana do perfil vertical; DEL1, DEL2, DEL3, os passos entre os pontos experimentais; JO e IFIM, multiplicados pelos passos, dão os ângulos mínimos e máximos das curvas experimentais respectivamente; DELT, intervalo de tempo durante o qual o espalhamento foi medido; BAKG, fundo eletrônico, que é medido sem o feixe de raio-X; FEIXD, intensidade do feixe direto sem a amostra, também utilizado para normalização das curvas.

O programa, cuja listagem segue adiante, até o passo 20 (pag. 1) é usado para a leitura dos dados. A correção do perfil vertical do feixe, segundo o método de Schmidt, está entre os passos 43 e 112. Os cálculos de normalização da intensidade com respeito à atenuação, feixe direto e espessura da amostra, e também a sua impressão, encontram-se entre os passos 113 e 155.

Na subrotina AVER (pag. 5) até o passo 24 é usado para a leitura e impressão das constantes. Os valores experimentais da intensidade com amostra e sem amostra (parasita), são introduzidos no programa entre os passos 25 e 52. O cálculo da interpolação dos valores experimentais pode ser visto do passo 54 ao 150. A normalização da intensidade experimental com relação à intensidade parasita, fundo eletrônico, e ao tempo de contagem, estão entre os passos 152 e 155.

Na próxima seção inclui-se a listagem do programa utilizado.

FORTRAN IV-PLUS V02-51C
JONG,FTN

14:07:51

12-FEB-79

PAGE 2

/CK/TR:ALL/WR

```

0053      SJ3(I)=0.0
0054      2  CONTINUE
0055          B = FLOAT (J)
0056          IM1=IM+1
0057          DO 3 I=11,IM1
0058              C= FLOAT (I) - 10.
0059              D=C*C+2.0*B*C
0060              E=(C-1.)*(C-1.)+2.*B*(C-1.)
0061              DD=SQRT(D)
0062              EE=SQRT(E)
0063              SJ1(I)=ALOG((C+B+DD)/(C+B-1.0+EE))
0064              SJ2(I)=(C+B-0.5)*SJ1(I)-DD+EE
0065              SJ3(I)=A.5*((C+B)**2-1.0/3.0+C.5*B**2)*SJ1(I)
0066                  2=0.75*(C+B)*DD+(A.75*(C+B)+0.25)*EE
0066      3  CONTINUE
0067          H=POELH
0068          IF (J=N1) 282,107,107
0069      280 IF (J-J2=1) 105,106,107
0070      105 IMIN = 12
0071          GO TO 109
0072      106 IMIN = 11
0073          GO TO 110
0074      107 IMIN = 10
0075          GO TO 111
0076      109 VW11(JJ) = (-378.00*SJ3(11)-504.00*SJ3(12)-474.00*SJ2(11)-120.00*S
0077          1J2(12)-474.00*SJ1(11)+120.00*SJ1(12))/756.00
0078          VW12(JJ) = (42.00*SJ3(11)+126.00*SJ3(12)+276.00*SJ2(11)+150.00*SJ2
0079          1(12)+186.00*SJ1(11)+30.00*SJ1(12))/756.00
0080          VW13(JJ) = (462.00*SJ3(11)+336.00*SJ3(12)+186.00*SJ2(11)+96.00*SJ1
0081          1(11)-120.00*SJ1(12))/756.00
0082          VW14(JJ) = (-378.00*SJ3(11)+126.00*SJ3(12)+96.00*SJ2(11)-150.00*SJ
0083          12(12)+96.00*SJ1(11)-120.00*SJ1(12))/756.00
0084          VW15(JJ) = (-294.00*SJ3(11)-504.00*SJ3(12)-414.00*SJ2(11)+120.00*SJ
0085          12(12)-234.00*SJ1(11)+240.00*SJ1(12))/756.00
0086          VW16(JJ) = (210.00*SJ3(11)+210.00*SJ3(12)+180.00*SJ2(11)-30.00*SJ2
0087          1(12)+90.00*SJ1(11)-90.00*SJ1(12))/756.00
0088      110 VW21(JJ) = (-504.00*SJ3(11)-120.00*SJ2(11)+120.00*SJ1(11))/756.00
0089          VW22(JJ) = (126.00*SJ3(11)+150.00*SJ2(11)+30.00*SJ1(11))/756.00
0090          VW23(JJ) = (336.00*SJ3(11)-120.00*SJ1(11))/756.00
0091          VW24(JJ) = (126.00*SJ3(11) -150.00*SJ2(11)-120.00*SJ1(11))/756.00
0092          VW25(JJ) = (-504.00*SJ3(11)+120.00*SJ2(11)+240.00*SJ1(11))/756.00
0093          VW26(JJ) = (210.00*SJ3(11)-30.00*SJ2(11)-90.00*SJ1(11))/756.00
0094      111 DO 70 I=IMIN,IM
0095          C=I-12
0096          UIJ=EXP(-(H+H)*(C*C+2.0*B*C))/(H*SQPI)
0097          UIJE (I) = UIJ
0098          V32IJ =SJ2(I-1)-2.*SJ2(I-2)+SJ2(I-3)
0099          V33IJ=SJ3(I)-3.*SJ3(I-1)+3.*SJ3(I-2)-SJ3(I-3)
0100          T31IJ=UIJ*(SJ1(I-1)-SJ1(I-2)+V32IJ+V33IJ)
0101          DEL51=SJ1(I+1)-5.*SJ1(I)+10.*SJ1(I-1)-10.*SJ1(I-2)+5.*SJ1(I-3)-SJ1
0102          2(I-4)
0103          DEL52=SJ2(I+1)-5.*SJ2(I)+10.*SJ2(I-1)-10.*SJ2(I-2)+5.*SJ2(I-3)-SJ2
0104          2(I-4)
0105          DEL53=SJ3(I+1)-5.*SJ3(I)+10.*SJ3(I-1)-10.*SJ3(I-2)+5.*SJ3(I-3)-SJ3
0106          2(I-4)
0107          DEL42=SJ2(I)-4.*SJ2(I-1)+6.*SJ2(I-2)-4.*SJ2(I-3)+SJ2(I-4)

```

FORTRAN IV-PLUS V02-51C
JONG,FTN

14:07:51

12-FEB-79

PAGE 3

/CK/TR:ALL/WR

```

0099      VV=-2.*DELS1+DELS2+9.*DEL42+7.*DELS3
0100      T(I)=T31IJ+(5.*UTJ*VV)/126.
0101      N=I-10
0102      70  CONTINUE
C
0103      CORRCCION POR ALTURA
0104      IF(J=N1) 270,225,223
0105      270 IF(J-J0-1) 221,222,223
0106      221 IMIN = 12
          SSS = UIJE(12)*VW11(JJ)*F(J)+UIJE(13)*VW12(JJ)*F(J+1)+UIJE(14)*VW1
          13(JJ)*F(J+2)+UIJE(15)*VW14(JJ)*F(J+3)+UIJE(16)*VW15(JJ)*F(J+4)+UIJ
          2E(17)*VW16(JJ)*F(J+5)
0107      SUM =-SSS
0108      ER2=0.0
0109      GO TO 228
0110      222 IMIN = 11
          SSS=UIJE(11)*VW21(JJ)*F(J-1)+UIJE(12)*VW22(JJ)*F(J)+UIJE(13)*VW23(
          1JJ)*F(J+1)+UIJE(14)*VW24(JJ)*F(J+2)+UIJE(15)*VW25(JJ)*F(J+3)+UIJE(
          210)*VW26(JJ)*F(J+4)
0112      SUM =-SSS
0113      ER2=0.0
0114      GO TO 228
0115      223 IMIN = 10
0116      ER2 = 0.0
0117      SUM = 0.0
0118      228 DO 40 I= IMIN,IM
0119      *Y = J+I-12
0120      IF(KY = IMAX) 80,80,40
0121      80 ER2 = ER2+F(KY) * T(I)*T(I)
0122      SUM = SUM + F(KY) * T(I)
0123      40 CONTINUE
0124      ERROR = 2.67*(ER2**0.5)
0125      SU=SUM*AESP/(P*ALOG(AFSP)*DELT*NPFR)
0126      ERRO=ERROR*AESP/(P*ALOG(AESP)*DELT*NPFR)
0127      X = FLOAT(J)
0128      X = X*DELM
0129      IF(IGP)995,996,995
0130      995 CONTINUE
0131      XX = X*X
0132      XXX = ALOG(X)
0133      ALOGS = ALOG(SUM)
0134      XOX=SUM*(X**4.)
0135      WRITE(5,22) X, SUM,ERROR,F(J),SU,ERRO,XX,ALOGS,XXX,XOX
0136      GO TO 992
0137      996 WRITE(5,23) X,SUM,ERROR,F(J),SU,ERRO
0138      992 CONTINUE
0139      22  FORMAT(1X,F5.3,1X,F14.5,1X,F14.5,1X,F14.5,1X,F12.3,1X,F12.3,1X,F7.
          14,1X,F11.7,1X,F7.4,1X,F14.3,/)
0140      23  FORMAT(1X,F5.3,1X,F14.5,1X,F14.5,1X,F14.5,/)
0141      5   CONTINUE
0142      IF(J=N3)200,102,102
0143      200 CONTINUE
0144      K=N3
0145      KK=N4
0146      JO=N1
0147      GO TO 300
0148      102 IF(J=N5)201,100,100

```

FORTRAN IV-PLUS V02-51C 14:07:51 12-FEB-79 PAGE 4
JONG.FTN /CHK/TR:ALL/WR

```
0149      201      K=N5
0150              KK=N6
0151              JO=N3
0152              GO TO 300
0153      100 IF (JKLM)501,600,501
0154      600 CALL EXIT
0155              END
```

PROGRAM SECTIONS

| NAME | SIZE | ATTRIBUTES |
|--------|-------------|--------------|
| SCODE1 | 010766 2299 | RW,I,CON,LCL |
| SPDATA | 000010 4 | RW,D,CON,LCL |
| SIDATA | 000076 223 | RW,D,CON,LCL |
| SVARS | 017300 3936 | RW,D,CON,LCL |
| STEMPS | 000056 23 | RW,D,CON,LCL |

TOTAL SPACE ALLOCATED = 031252 6485

FORTRAN IV-PLUS V02-51C
 JONG,FTN /CK/TRIALL/WR

14:10:21

12-FEB-79

PAGE 5

```

0001      SUBROUTINE AVER(F,JD,IFIM,P,DELT,NPER,DEL1)
0002      DIMENSION AJJ(300),AKK(300)
0003      DIMENSION AJ(1500),AK(1500),F(300),BAJ(1500),BAK(1500)
0004      EQUIVALENCE(AJ(1),BAJ(1))
0005      EQUIVALENCE(AK(1),BAK(1))
0006      10  FORMAT(SX,'A,S,P,PP',4F10.5)
0007      1120 FORMAT(HX,F10.2,5X,F15.7,7X,F15.7,/)
0008      30  FORMAT(SX,'EPS0,DEL1,DEL2,DEL3,DELT',5F10.5,/)
0009      42  FORMAT(SX,'L1,L2,L3',3I3,/)
0010      20  FORMAT(SX,'L1,L2,L3',3I3,/)
0011      1001 READ(8,4002) ATENU,BACKG,FEIXD,FEIXP
0012      READ(8,6111) L1,L2,L3
0013      6111 FORMAT(3I3)
0014      4002 FORMAT(4F10.5)
0015      A = ATENU
0016      S = BACKG
0017      F = FEIXD
0018      PP=FEIXP
0019      WRITE(5,10)A,S,P,PP
0020      READ(8,6002) EPS0,DEL1,DEL2,DEL3,DELT
0021      6002 FORMAT(5F10.5)
0022      WRITE(5,30)EPS0,DEL1,DEL2,DEL3,DELT
0023      WRITE(5,20)L1,L2,L3
0024      DELM = DEL1
0025      C      NT = NUMERO DE PONTOS POR CICLO
0026      NT = IFIX(((FLOAT(L1)/DEL1)+(FLOAT(L2-L1)/DEL2)+(FLOAT(L3-L2)/DEL3
0027      1)+1.0)+0.01)
0028      C      LEITURA DE AJ(I) E AK(I)
0029      5607 FORMAT(10F8.3)
0030      K1=1
0031      K2=10
0032      5610 READ(8,5607) (BAJ(J),J=K1,K2)
0033      DO 300 J=K1,K2
0034      IF (BAJ(J))300,301,300
0035      300 CONTINUE
0036      K1=K1+10
0037      K2=K2+10
0038      GO TO 5610
0039      301 IFUM=J-1
0040      DO 5609 I=1,IFUM
0041      AJ(I)=BAJ(I)
0042      5609 CONTINUE
0043      NPER=IFIX((FLOAT(IFUM)/FLOAT(NT))+0.01)
0044      K1=1
0045      K2=10
0046      6010 READ(8,5607) (BAK(J),J=K1,K2)
0047      DO 400 J=K1,K2
0048      IF (BAK(J))400,401,400
0049      400 CONTINUE
0050      K1=K1+10
0051      K2=K2+10
0052      GO TO 6010
0053      401 IFUN=J-1
0054      DO 6609 I=1,IFUN
0055      AK(I)=BAK(I)
0056      6609 CONTINUE

```

FORTRAN IV-PLUS V02-510

14:10121

12-FEB-79

PAGE 6

JOHG,FTN

/CK/TRIAL/WR

```

0054      WRITE(S,41)IFUM,IFUN
0055      41 FORMAT(10X,'NUMEROS TOTAIS DE LEIT. ICA,ISA',2I6)
0056      NPOR=IFIX((FLOAT(IFUN)/FLOAT(NT))+0.01)
0057      NP2=1
0058      JO = IFIX((EPSO/DEL1)+0.01)
0059      JO=JO
0060      NN1=IFIX(((FLOAT(L1)+EPSO)/DEL1)+0.01)
0061      NP2 = IFIX((DEL1/DEL1)+0.01)
0062      NN3=IFIX(((FLOAT(L2)+EPSO)/DEL1)+0.01)
0063      NP4 = IFIX((DEL2/DEL1)+0.01)
0064      IF(L3-L2) 1110,1107,1110
0065      1107 IF(L2-L1) 1109,1108,1109
0066      1108 IFIM = IFIX(((FLOAT(L1)+EPSO)/DEL1)+0.01)
0067      GO TO 1112
0068      1109 IFIM = IFIX(((FLOAT(L2)+EPSO)/DEL1)+0.01)
0069      GO TO 1112
0070      1110 IFIM = IFIX(((FLOAT(L3)+EPSO)/DEL1)+0.01)
0071      1112 NP6 = IFIX((DEL3/DEL1)+0.01)
0072      NITO = NT*NPOR
0073      MITO=NT*NPOR
0074      WRITE(S,9776)
0075      9776 FORMAT(1H,1X,'NPER',2X,'NPOR',2X,'NUM.DADOS POR CICLO',2X,'NUM.DAD
          2051CA ',2X,'NUM.DADOS ISA',/)
0076      WRITE(S,9779) NPER, NPOR, NT, NITO, MITO
0077      9779 FORMAT(3X,15,3X,15,2X,13,14X,15,14X,15,/)
C
0078      CODANCA DE INDICE DE AJ E AK
0079      NIM=(NN1-JO)/NP2+1
0080      JSR=JO-1
0081      DO 3782 I= 1,NIM
0082      IJ=JSR+(I*NP2)
0083      AJJ(IJ)=AJ(I)
0084      AKK(IJ)=AK(I)
0085      3782 CONTINUE
0086      NEM = NIM+((NN3-NN1)/NP4)
0087      NIMI = NIM+1
0088      LL = 0
0089      DO 3783 I= NIMI,NEM
0090      LL = LL+1
0091      IJ = NN1+LL*NP4
0092      AJJ(IJ)=AJ(I)
0093      AKK(IJ)=AK(I)
0094      3783 CONTINUE
0095      LLL = 0
0096      NEMI = NEM+1
0097      DO 3784 I= NEMI,NT
0098      LLL = LLL+1
0099      IJ = NN3+LLL*NP6
0100      AJJ(IJ)=AJ(I)
0101      AKK(IJ)=AK(I)
0102      3784 CONTINUE
0103      DO 3785 I=JO,IFIM
0104      AJ(I)=AJJ(I)
0105      AK(I)=AKK(I)
0106      3785 CONTINUE
0107      WRITE(S,106)
          106 FORMAT(1H,9X,'ANGULO',9X,'INT.TOTAL',1X,'I.T.INT.',9X,'INT.PARAS',

```

FORTRAN IV-PLUS V02-51C
JONG,FTN

14:10:21

12-FEB-79

PAGE 7

```

      11X,'I.P.INT.',/)
0108      NIM = (NN1-J0)/NP2
0109      NEMA = J0+NIM
0110      J00=J0
0111      DO 8137 I=J00,NEMA
0112      ANG=FLOAT(I)*DEL1
0113      WRITE(S,127) ANG,AJ(I),AK(I)
0114      127 FORMAT(5X,F10.4,6X,F10.4,17X,F10.4,/)
0115      8137 CONTINUE
C      INTERPOLACAO
0116      IF(JFIM-NN1) 7907,7907,7901
0117      7901 JJFM=NN3
0118      JJ0 = NN1+NP2
0119      APMI = FLOAT(NP2)
0120      JPO = NP4
0121      7598 APMA = FLOAT(JPO)
0122      7599 JJ02 = JJ0-NP2+2*JPO
0123      JJ01 = JJA-NP2+JPO
0124      JJ00 = JJ0-NP2
0125      JJF = JJ02-NP2
0126      AS = 0.0
0127      DO 8101 I= JJ0,JJF,NP2
0128      AS = AS+1.0
0129      IF(I-JJ01)6100,6001,6100
0130      6100 CONTINUE
0131      AJ(I) = AJ(JJ00)+(AS*APMI/APMA)*(AJ(JJ01)-AJ(JJ00))+
      1*((AS*APMI/APMA)-1.)*(AJ(JJ02)-2.*AJ(JJ01)+AJ(JJ00))/2.
0132      AK(I) = AK(JJ00)+(AS*APMI/APMA)*(AK(JJ01)-AK(JJ00))+
      1*((AS*APMI/APMA)-1.)*(AK(JJ02)-2.*AK(JJ01)+AK(JJ00))/2.
0133      GO TO 6003
0134      6001 ANG=FLOAT(JJ01)*DEL1
0135      WRITE(S,127) ANG,AJ(JJ01),AK(JJ01)
0136      GO TO 8101
0137      6003 ANG=FLOAT(I)*DEL1
0138      WRITE(S,128) ANG,AJ(I),AK(I)
0139      8101 CONTINUE
0140      ANG=FLOAT(JJ02)*DEL1
0141      WRITE(S,127) ANG,AJ(JJ02),AK(JJ02)
0142      IF(JJ02-JJFM) 7903,7902,7902
0143      7902 IF(JJ02-IFIM) 7906,7907,7907
0144      7903 JJ0 = JJ0+2*JPO
0145      GO TO 7599
0146      7906 JJ0 = NN3+NP2
0147      JJFM = IFIM
0148      JPO = NP6
0149      GO TO 7598
0150      7907 CONTINUE
0151      128 FORMAT(6X,F10.4,12X,F10.4,14X,F10.4,/)
C      F(I) NUMERO TOTAL DE CONTAGENS DEDUZIDO O PARASITO E
C      CORRELIDO POR INESTABILIDADE DO FEIXE
      DO 3526 I=J0,IFIM
0152      AK(I)=AK(I)*(P/PP)+FLOAT(NPER)/FLOAT(NPOR)
0153      F(I)=[(AJ(I)-(AK(I)/A))-S]*FLOAT(NPER)*DEL1*(1-(1/A))
0154      3526 CONTINUE
0155      RETURN
0156      END
0157

```