

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

**EFEITO DE ALTAS PRESSÕES, TEMPERATURA
E BOMBARDEAMENTO IÔNICO EM LIGAS
INVAR FeNi ¹**

Marcia Russman Gallas

Tese realizada sob a orientação do Dr.
João Alziro Herz da Jornada, apresen-
tada ao Instituto de Física da UFRGS, em
preenchimento final dos requisitos para a
obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Porto Alegre, fevereiro de 1992.

¹Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico, Tecnológico (CNPq), pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

À meu marido e filhos e
a meus pais

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado sob a orientação do Prof. João Alziro Herz da Jornada. A ele meu agradecimento especial por todos ensinamentos recebidos, pela confiança e apoio num momento importante da minha vida, quando decidi completar minha formação acadêmica. Gostaria de agradecer ao Prof. Jacques Danon (em memória) pelas proveitosas discussões e sugestões numa etapa importante deste trabalho.

Agradeço também:

ao Prof. Lívio Amaral, pela colaboração valiosa em diversas fases deste trabalho;

a todos os membros do Grupo de Altas Pressões, cuja participação e apoio foram indispensáveis;

aos membros dos Grupos de Efeito Mössbauer, Implantação Iônica e Magnetismo, pelo auxílio prestado em diferentes etapas;

ao pessoal de apoio técnico, pela eficiência e perfeição dos inúmeros serviços prestados.

Finalmente a todos os colegas, amigos e familiares que através de seu estímulo e apoio constantes tornaram possível a realização deste trabalho, meus agradecimentos.

Porto Alegre, fevereiro de 1992.

Marcia Russman Gallas

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o efeito de altas pressões, temperatura e bombardeamento de íons em ligas Invar FeNi. Analisamos os resultados destes diferentes tratamentos, principalmente através das técnicas de Efeito Mössbauer por transmissão e por elétrons de conversão, medidas de temperatura de Curie e difração de raio-X. A investigação com pressões de até 10 GPa, para diferentes concentrações da liga FeNi, mostrou que a pressão não favorece a ordenação e separação de fases. No estudo da temperatura de Curie de ligas com concentração em torno de 30 at.% de Ni, como função do tempo de recozimento para diferentes temperaturas, observamos um aumento em T_C de mais de 20°C, em temperaturas da ordem de 340°C. A variação de T_C com o tempo foi similar à observada em ligas amorfas, sendo interpretada como um rearranjo atômico, numa escala muito pequena. A energia de ativação para o processo foi estimada em torno de 1.5 eV, indicando o movimento de vacâncias congeladas como o principal mecanismo de relaxação. No estudo dos efeitos de bombardeamento com íons de Ar, Ne e Kr, para diferentes doses e temperaturas, em ligas com concentrações em torno de 30 e 40 at.% de Ni, observamos uma separação de fases, para as amostras bombardeadas com Ne e Ar, mas nenhuma evidência de ordenação, como ocorre em amostras irradiadas com elétrons e neutrons. Para o bombardeamento com Kr, não observamos nenhuma mudança, exceto para as amostras que já apresentavam separação de fases, as quais voltaram a seu estado inicial de fase única. Estes resultados indicam que existe uma predominância de mistura para bombardeamento com íons pesados, e de difusão auxiliada por irradiação para íons leves.

ABSTRACT

We studied in this work the effect of high pressure, temperature and ion bombardment in FeNi Invar alloys. The results of the different treatments were analysed mainly, by Transmission Mössbauer Spectroscopy, Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy, measurements of Curie temperature and X-Ray diffraction. The pressure investigation until 10 GPa, for different concentrations of the FeNi alloy, showed that pressure does not favour ordering and phase separation. The study of Curie temperature of alloys near 30 at.% de Ni, as a function of the annealing time at different temperatures showed an increase in T_C of more than 20°C, with annealing at temperatures as low as 340°C. The change in T_C with time was similar to that observed in amorphous alloys, and was interpreted as an atomic rearrangement, in a very small scale. The activation energy for the process was estimated to be about 1.5 eV, indicating movement of quenched-in vacancies as the main relaxation mechanism. The study of the effect of ion bombardment at different doses and temperature, with Ar, Ne and Kr, in FeNi alloys with 30 e 40 at.% de Ni, indicated a phase separation, for samples bombarded with Ne and Ar, but no evidence of ordering, as in samples irradiated with electrons and neutrons. For bombardment with Kr, we didn't observe any change, but samples already showing a phase separation, returned to the single phase state. Our results give evidences of prevalence of mixing for bombardment with heavy ions, and of radiation enhanced diffusion for bombardment with lighter ions.

Sumário

1	Introdução	3
2	Sistema Ferro–Níquel	10
2.1	Problema Invar	10
2.1.1	Propriedades	11
2.1.2	Modelos	22
2.2	Meteoritos	27
2.3	Diagrama de Fase	28
3	Técnicas Experimentais	41
3.1	Técnicas de Processamento	42
3.1.1	Técnica de Altas Pressões	42
3.1.2	Técnica de Bombardeamento Iônico	51
3.2	Técnicas de Análise	57
3.2.1	Difração de Raio-X	57
3.2.2	Efeito Mössbauer	59
3.2.3	Medidas de Temperatura de Curie	67
3.3	Preparação de Amostras e Tratamentos em Temperatura	71
4	Experiências, Resultados e Discussão	74
4.1	Efeitos de Alta Pressão na Ordenação e Separação de Fases	75
4.2	Efeitos de Recozimentos na Temperatura de Curie	89

4.3	Efeito de Altas Pressões na Temperatura de Curie	100
4.4	Bombardeamento com íons de gases nobres	103
5	Conclusão	122
	Referências Bibliográficas	126

CAPÍTULO 1

Introdução

As ligas FeNi vêm sendo estudadas há quase um século, tanto a nível teórico, como experimental. Possuem importantes características metalúrgicas e também propriedades magnéticas e estruturais muito peculiares. Em 1897, Guillaume descobriu que a liga $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$, ferromagnética e com estrutura fcc, possuía uma característica interessante: seu coeficiente de expansão térmica tendia a zero à temperatura ambiente. Denominou então esta liga de Invar [Guillaume 1897]. A contribuição tecnológica desta descoberta, principalmente em instrumentos onde a estabilidade dimensional é importante, deu a Guillaume o prêmio Nobel em 1920. Mas além desta importância prática, o estudo deste sistema tornou-se igualmente relevante do ponto de vista teórico, tornando-se um dos campos mais férteis para o entendimento da origem física do ferromagnetismo em ligas e metais de transição 3d. Os inúmeros trabalhos que surgiram sobre esta liga, mostraram que além da anomalia estudada por Guillaume, na concentração de 35 at.% de Ni, outras propriedades físicas apresentavam comportamentos diferentes, num intervalo entre 20 e 50 at.% de Ni. O mesmo foi também observado em outras ligas como FePd, FePt, etc. Todas estas ligas passaram a ser chamadas genericamente de “ligas Invar” e todas as suas propriedades anômalas, como uma grande magnetostricção volumétrica, a queda brusca da magnetização como função da concentração, entre muitas outras, foram denominadas de “efeito Invar”.

A descrição destas propriedades do ponto de vista teórico, deu origem a uma série de modelos, sendo que o mais aceito e discutido atualmente é o modelo de Weiss [1963], baseado na existência de dois estados eletrônicos para o Fe. Entretanto, muitos modelos

ainda consideram as inomogeneidades magnéticas e/ou estruturais como extremamente relevantes para se entender a origem do efeito Invar [Kachi e Asano 1969, Schlosser 1971, Schimizu 1979].

Os estudos sobre esta liga, não se restringiram apenas ao problema Invar e às características magnéticas deste sistema. Muitos trabalhos foram dedicados à determinação do seu diagrama de fase, devido a sua complexidade e riqueza, sendo que os primeiros esforços datam de 1899 [Osmond]. As técnicas experimentais disponíveis na época, e até bem pouco tempo atrás, só permitiram determinar o diagrama de fase em alta temperatura, pois para temperaturas abaixo de 500°C, a difusão é muito lenta nesta liga, sendo portanto impossível atingir o estado de equilíbrio, num tempo razoável. Além disto, existem severas limitações quanto ao uso de algumas técnicas de análise, como difração de raio-X, espalhamento de elétrons e neutrons, devido à grande semelhança entre os fatores de espalhamento para o Fe e Ni.

É importante ressaltar que estas ligas se encontram em fases metaestáveis em temperatura ambiente, justamente devido à baixa difusão nesta temperatura, sendo impossível atingirem um estado de equilíbrio termodinâmico. Até hoje não existem dados conclusivos sobre o seu diagrama de equilíbrio em temperatura ambiente, havendo ainda muita pesquisa nesta área, apesar das dificuldades experimentais encontradas. O conhecimento do diagrama de fase, principalmente na região Invar, é muito importante para ajudar no entendimento das propriedades anômalas que estas ligas apresentam. Embora aparentemente o efeito Invar não tenha sua origem ligada a problemas estruturais [Weiss 1963, Chikazumi 1980], no caso da liga FeNi, existem muitos estudos que indicam uma correlação entre a ordem magnética e a ordem química [Morita et al 1980, Kachi e Asano 1969].

Um importante avanço no estudo deste diagrama de equilíbrio, aconteceu com a descoberta de meteoritos de “ferro”, que são essencialmente ligas binárias Fe-Ni. Eles apresentam uma fase chamada taenita, com estrutura fcc, que geralmente é decomposta em duas fases, uma com alto grau de ordenação atômica, na estequiometria de Fe₅₀Ni₅₀, com uma estrutura do tipo L1₀ (AuCu) e outra contendo menos que 28 at.% de Ni, desordenada, com estrutura fcc [Petersen et al 1977, Albertsen et al 1980, Scorzelli e Danon 1985]. Processos

usuais de recozimento se mostraram ineficientes para se obter tal estrutura em tempos disponíveis no laboratório, pois a temperatura de ordenação desta liga, é cerca de 320°C, e o seu coeficiente de difusão, é da ordem de 10^{-31} m²/s, nesta temperatura. O fato de se encontrar esta estrutura ordenada nos meteoritos é explicada em parte pelo resfriamento extremamente lento à que estes corpos celestes são submetidos na sua formação, da ordem de 1 K por 10⁶ anos.

A partir destes estudos, varias experiências foram realizadas com o objetivo justamente de conseguir este tipo de estrutura em laboratório, e de entender como o processo de separação de fases e ordenação ocorreu nos meteoritos. Consegue-se a ordenação parcial e separação de fases na liga FeNi, através de recozimentos sob forte irradiação de neutrons ou elétrons, com a finalidade de acelerar a difusão [Paulevé et al 1962, Morita et al 1983, Reuter et al 1989a]. Nestas ligas foi observado que o efeito Invar desaparece após a irradiação das amostras [Chamberod et al 1979], evidenciando que no caso específico das ligas FeNi, existe uma forte influência de características estruturais na origem do efeito Invar. Portanto, o estudo dos efeitos de separação de fases e ordenação nas ligas FeNi é extremamente importante, tanto para esclarecer a formação de meteoritos de “ferro”, como para entender as anomalias que estas ligas apresentam em diversas propriedades físicas, principalmente em baixas temperaturas, onde deveria ocorrer uma separação de fases. Existe uma forte tendência à inomogeneidades estruturais, e conseqüentemente também, à inomogeneidades magnéticas, neste intervalo de temperatura.

Em regiões com maior concentração de Ni, entre 50 e 75 at.%, encontra-se uma estrutura ordenada na estequiometria de FeNi₃, porém do tipo L1₂ (AuCu₃). Esta estrutura é obtida através de técnicas usuais de recozimentos. Muitos estudos de transformações ordem-desordem foram realizados nesta faixa de concentração [Wakelin e Yates 1953]. Há evidências experimentais de que também existe uma fase ordenada na região rica em Fe, com estrutura L1₂ e estequiometria Fe₃Ni. Trabalhos recentes, usando técnicas de partículas ultrafinas, indicam a existência de tal fase [Kaito et al 1989]. Uma das dificuldades de se trabalhar com ligas de baixa concentração de Ni (menor que 30 at.%), é o fato de ocorrer uma transformação martensítica, em temperaturas relativamente altas (da ordem da tem-

peratura ambiente), o que torna difícil o estudo das transformações de ordem-desordem, tanto do ponto de vista estrutural, como magnético, pois a ordem magnética também é diferente nas duas fases.

Para concentrações em torno de 30 at.% de Ni, a liga apresenta outra característica interessante do ponto de vista magnético – a sua temperatura de Curie (T_C) varia bruscamente com a concentração de Ni. Isto permite que medidas na variação de T_C possam ser usadas para analisar as possíveis variações na concentração que porventura venham a ocorrer no sistema, após diferentes tratamentos. Além disto, T_C é suficientemente baixa (da ordem de 150°C), de tal modo que sua medida não causa efeitos de recozimento.

Como podemos constatar, este sistema apresenta peculiaridades que o tornam extremamente complexo e fascinante, tanto do ponto de vista magnético, como estrutural. Muitas das anomalias neste sistema podem ser interpretadas igualmente bem, tanto em função de não-homogeneidades magnéticas, como em termos de inhomogeneidades estruturais, havendo uma estreita interrelação entre estes dois aspectos. A interpretação das medidas de propriedades físicas nestas ligas está longe de ser simples. Por isto, é especialmente interessante utilizar outras técnicas que permitam modificar o sistema, principalmente em termos estruturais, como por exemplo a técnica de altas pressões. É importante ressaltar que altas pressões estão presentes naturalmente no sistema na forma de tensões internas, e também, no caso dos meteoritos, devem ter estado presentes na sua formação, pois o tipo de microestrutura encontrada nestes corpos celestes indica que devem ter sofrido pressões muito altas no estágio inicial de sua formação (Uhlig 1954). Esta técnica permite induzir transformações de fase, gerando novos estados de equilíbrio, ou no mínimo, novos rearranjos atômicos. Outra técnica disponível que também provoca modificações drásticas no sistema, é o bombardeamento iônico. Através do bombardeamento destas ligas com íons de diferentes massas, podemos estudar efeitos de difusão auxiliada por irradiação e de mistura, como função da massa do íon incidente, criando estruturas bastante diversas das produzidas por simples recozimentos.

Uma dificuldade adicional ao se estudar este sistema, são as técnicas analíticas disponíveis. Como vimos, as técnicas usuais de difração normalmente apresentam certas limitações.

Como esta liga é rica em Fe, a técnica do efeito Mössbauer se mostrou extremamente vantajosa para se estudar este sistema. Do ponto de vista magnético, a variação brusca na temperatura de Curie com a concentração, na região em torno de 30 at.% de Ni, também permite medidas indiretas de rearranjos atômicos nesta liga em escalas muito pequenas, insensíveis em outras técnicas, mesmo efeito Mössbauer.

Neste trabalho estudamos os efeitos de altas pressões, temperatura e irradiação na separação e ordenação de fases na liga FeNi, principalmente na região Invar. Investigamos também detalhes mais finos do diagrama de fase nesta região. Podemos dividir nosso estudo em quatro pontos principais:

1. Estudo exploratório sobre o efeito de altas pressões na ordenação e separação de fases destas ligas num intervalo grande de concentrações, tentando responder a uma pergunta bem específica: *seria possível induzir ordenação e/ou separação de fases nesta liga em alta pressão?* Como em meteoritos encontramos separação de fases e ordenação, e como supostamente eles se originam do núcleo de corpos celestes que provavelmente teriam sofrido altas pressões na sua formação [Uhligh 1954], poderíamos reproduzir em laboratório este processo. Para isto utilizamos câmaras que permitem simultaneamente pressões de até 15 GPa e temperaturas de 800°C e outras que permitem pressões de até 6 GPa e temperaturas de 2000°C. Utilizamos como principal técnica de análise, a espectroscopia Mössbauer de transmissão com ^{57}Fe , já que estas ligas são ricas em Fe. Sabe-se que as fases ordenadas tem, em geral, um volume menor que as desordenadas, e além disto, a técnica de alta pressão tem levado a um aumento efetivo na temperatura de ordenação de vários sistemas físicos, portanto alta pressão deveria favorecer esta fase ordenada. É importante ressaltar que a possibilidade de induzir, com pressões suficientemente altas, estruturas ordenadas e/ou separação de fases nestas ligas, é bastante interessante, tanto pelas suas implicações práticas e teóricas em física de sólidos, como em astrofísica, no estudo da origem destes meteoritos.

2. Estudo do efeito de recozimentos em diferentes tempos e temperaturas, na temperatura de Curie, na região Invar, com o objetivo de obter informações sobre detalhes mais sutis deste diagrama, como ordem de curto alcance, *gap* de miscibilidade, *clustering* e principal-

mente a cinética destes processos. Para estudar estes efeitos utilizamos uma característica especial deste sistema que é a brusca variação de T_C com a concentração, na região Invar, sendo possível inferir pequenas modificações estruturais. É importante chamar a atenção aqui que estes efeitos são inacessíveis a uma análise por microscopia eletrônica, e mesmo por efeito Mössbauer, pois acontecem numa escala muito pequena, não havendo resolução nestas duas técnicas para determiná-los. Quanto a análise por raio-X, existe o problema de que os fatores de espalhamento do Fe e Ni são muito próximos, e neste caso particular, em que estamos interessados em mudanças estruturais muito pequenas, também não temos uma boa resolução com esta técnica. Medidas magnéticas neste caso se mostraram muito mais sensíveis.

3. Estudo do efeito de alta pressão em geral no diagrama de fase na região Invar. Para este estudo aplicamos pressões até 5 GPa e temperaturas até 1000°C. Sabe-se que as propriedades magnéticas estão ligadas as propriedades estruturais e estas variam fortemente nesta região, por isto é interessante analisar este sistema em pressão enfocando outros aspectos além da separação de fases e ordenação, pois existem ainda muitas questões sobre o diagrama de fase em torno da concentração Invar, mesmo em alta temperatura. Kaufman e Ringwood [1961] propuseram um diagrama de fase para esta liga em alta pressão, onde aparece um *gap* de miscibilidade centrado em 50 at.% de Ni para pressões acima de 5 GPa. Já Tanji et al [1978] sugerem um *gap* de miscibilidade à pressão ambiente, centrado em 30 at.% de Ni, que se estende até altas temperaturas (cerca de 1000°C). Recentemente outros diagramas de fase têm sido propostos para esta liga [Russell e Garner 1990, Reuter et al 1989a, 1989b, Chuang et al 1986a, 1986b], sendo que todos evidenciam um *gap* de miscibilidade, porém os contornos destas regiões não coincidem totalmente.

4. Estudo do efeito de bombardeamento com íons de gases nobres, principalmente Ar, Ne e Kr, na eventual separação de fases e ordenação das ligas FeNi na região Invar. Este sistema já foi irradiado com neutrons e elétrons [Morita et al 1983, Chamberod et al 1979], que possuem massa pequena, levando a modificações estruturais bastante interessantes, e aparentemente aumentando o coeficiente de difusão da liga. No entanto, este sistema nunca foi estudado sob irradiação de íons, que possibilita introduzir outra variável no

processamento de amostras, que seria as diferentes massas dos íons. Como nos processos de bombardeamento, existe uma competição entre difusão auxiliada por irradiação e efeitos de mistura, é especialmente interessante analisar estes processos competitivos no sistema FeNi, em função da massa do íon incidente, pois isto possibilitaria gerar amostras mais ordenadas ou totalmente desordenadas, conforme o mecanismo predominante. As análises destes tratamentos foram feitas por espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão com ^{57}Fe .

Este trabalho está estruturado na seguinte ordem:

- no **capítulo 2**, fazemos uma descrição geral do sistema FeNi, mostrando as suas principais características, começando pelo problema Invar e suas implicações, tanto do ponto de vista teórico como experimental. Após descrevemos as ligas FeNi encontradas em meteoritos e finalmente, discutimos o diagrama de fase do sistema;
- no **capítulo 3**, apresentamos as principais técnicas experimentais empregadas, tanto de preparação e processamento de amostras (alta pressão e bombardeamento iônico), como de análise (espectroscopia Mössbauer de transmissão e de elétrons de conversão, susceptibilidade magnética e difração de raio-X). Descrevemos também detalhes da preparação de amostras para os diferentes tratamentos e os processamentos em temperatura;
- no **capítulo 4**, relatamos os diversos resultados experimentais obtidos, para as várias concentrações da liga FeNi, sujeita aos diferentes tratamentos descritos acima, bem como sua discussão e interpretação;
- no **capítulo 5**, finalmente apresentamos as conclusões deste trabalho.

CAPÍTULO 2

Sistema Ferro–Níquel

Nosso objetivo neste capítulo é dar uma visão geral da riqueza deste sistema e da sua complexidade, mostrando suas características mais relevantes.

2.1 Problema Invar

No fim do século passado, Guillaume descobriu que ligas fcc FeNi, com concentrações em torno de $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ não apresentavam variação no seu comprimento próximo da temperatura ambiente, eram “invariantes” portanto, apresentando um coeficiente de expansão térmica da ordem de zero. Denominou estas ligas de Invar, e este efeito também ficou conhecido pelo mesmo nome. Este foi o início de um grande número de investigações, envolvendo o problema Invar, principalmente devido à observação de que várias outras propriedades eram anômalas, e de que anomalias Invar não eram característica apenas da liga ferromagnética fcc FeNi, sendo também observadas em outros sistemas, tanto ferromagnéticos (FM), como antiferromagnéticos (AF), binários, ternários ou até com mais componentes. Também foi mostrado que a estrutura fcc não era essencial para o fenômeno: sistemas Invar podem ter estrutura bcc, hexagonal e outras estruturas, mesmo amorfos. Compostos de terras raras (TR) e metais de transição (MT) com fases de Laves – $(\text{TR})(\text{MT})_2$ – podem também apresentar as anomalias Invar. O ponto em comum em todos estes sistemas é de que são ricos, em no mínimo um elemento de transição 3d. Na maioria dos casos este elemento é o Fe. Na tabela 2.1 listamos os sistemas Invar conhecidos [Wassermann 1987].

estrutura fcc	estrutura bcc	amorfos
$\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x(\text{ord., des.})$	$\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x$	$\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$
$\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{ord., des.})$	$\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x$	$\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x$
$\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$		$\text{Fe}_{1-x}\text{P}_x$
$\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x$		$(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$
$\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$		$(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$
$(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_y\text{Cr}_{1-y}$	estrutura hex.	Fase de Laves e outros
$(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_y\text{Mn}_{1-y}$	$\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$	$\text{Zr}(\text{MT})_2$
$(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_y\text{Co}_{1-y}$		$\text{Zr}(\text{MT}_1, \text{MT}_2)_2$
$(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_y\text{Co}_{1-y}$		$\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$

Tabela 2.1: Sistemas Invar [Wassermann 1987].

As ligas Invar têm aplicações tecnológicas muito importantes, principalmente as ligas FeNi e as $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_y\text{Cr}_{1-y}$, conhecidas como ligas Invar inoxidáveis. Tais ligas são usadas onde não pode haver variações dimensionais, sendo tipicamente utilizadas em aparelhos de microondas, como tubos de guias de ondas e cavidades ressonantes; em dispositivos mecânicos de regulagem, como padrões dimensionais, micrômetros e pêndulos de relógios; balanças; na construção de lasers; etc.

2.1.1 Propriedades

O nome Invar resultou da anomalia no coeficiente de expansão térmica, porém sabe-se agora que muitas outras propriedades também apresentam anomalias. Na tabela 2.2 listamos algumas propriedades físicas que podem ser consideradas características das ligas Invar, como função da composição e de diferentes parâmetros externos, como temperatura, campo magnético e pressão.

Para entender melhor o efeito Invar, vamos descrever com um pouco mais de detalhes algumas das propriedades listadas na tabela 2.2, principalmente aquelas ligadas a efeitos de magnetovolume, onde existe uma dependência mútua muito forte entre as propriedades magnéticas e o volume, que são bastante significativas nas ligas Invar.

Expansão térmica	$(\Delta l/l); \alpha(T)$
Parâmetro de rede	$a(T)$
Magnetostricção volumétrica espontânea	$\omega_s = (\Delta V/V)(T)$
Magnetostricção volumétrica espontânea em $T = 0$	$\omega_s (T = 0) = \omega_{s0}$
Calor específico em alta T	$c_V (T)$
Derivada da resistividade elétrica	$d\rho/dT$
Magnetização	$(M/M_0)(T)$
Distribuição de campo hiperfino	$P(B_{HF})$
Magnetostricção forçada	$(d\omega/dH)(T)$
Susceptibilidade em campo alto	$\chi_{HF} (T)$
Dependência da magnetização com a pressão	$-(dM/dp)_{T,H}$
Dependência da temperatura de Curie com a pressão	$-(dT_c/dp)$
Módulo de Young e de compressão	$E(T); B(T)$

Tabela 2.2: Lista de algumas propriedades físicas onde as anomalias Invar são observadas [Wassermann 1989].

Expansão Térmica

Na figura 2.1 podemos ver a dependência com a concentração do coeficiente de expansão térmico, α_{exp} , à temperatura ambiente para o sistema FeNi. Esta figura nos revela que em 300 K, α_{exp} alcança seu menor valor para a concentração de 35 at.% de Ni, menor que $1.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Para concentrações abaixo de cerca de 33 at.% de Ni ocorre uma transição estrutural da fase fcc (γ) para a fase bcc α_2 (martensita), a qual não apresenta anomalias Invar. Entretanto é interessante notar que no caso da liga FeNi, esta anomalia em α_{exp} , ocorre numa região muito estreita de concentração e muito perto do contorno entre a fase bcc e fcc, marcada por uma linha pontilhada na figura 2.1.

Este coeficiente de expansão térmico anômalo, está muito ligado ao surgimento do ferromagnetismo, como pode-se ver esquematicamente na figura 2.2. Acima da temperatura de Curie, a variação fracional no comprimento dl/l aumenta quase linearmente com o aumento da temperatura até chegar a um valor da ordem de $10^{-5}/^{\circ}\text{C}$, o que é aproximadamente a magnitude encontrada para metais e ligas comuns. Entretanto, a variação de dl/l com a temperatura, abaixo da temperatura de Curie é pequena, levando a valores de α muito próximos de zero à temperatura ambiente [Nakamura 1976].

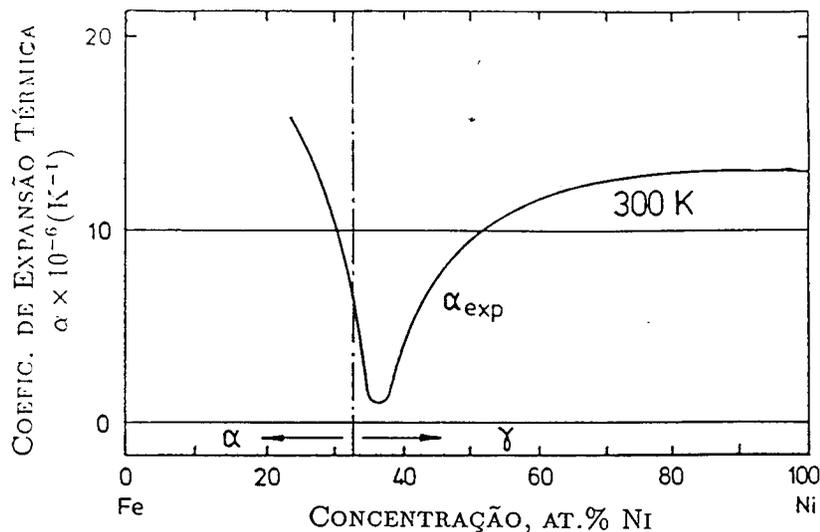


Figura 2.1: Dependência de α_{exp} com a concentração à temperatura ambiente no sistema FeNi. A linha vertical marca a transição estrutural α - γ no sistema [Wassermann 1987].

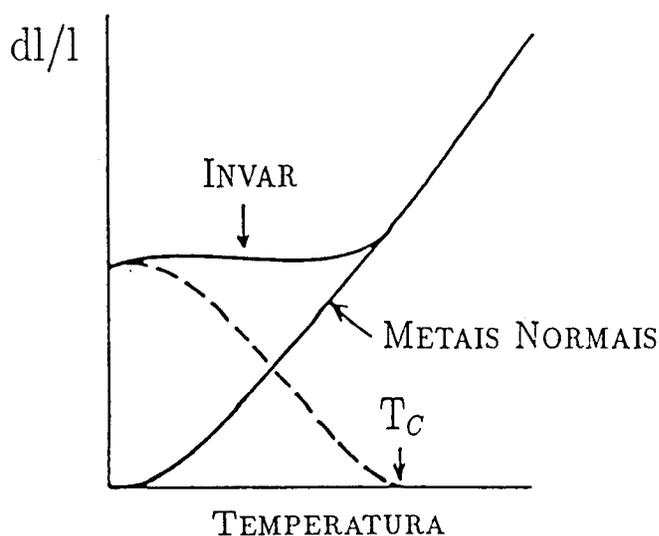


Figura 2.2: Curvas esquemáticas de expansão térmica para uma liga Invar e para um metal comum [Nakamura 1976].

Magnetostricção Volumétrica Espontânea

Ainda na figura 2.2, podemos ver uma linha tracejada que representa a diferença no comprimento entre a liga Invar e o metal comum. Esta diferença implica numa expansão da rede (isotrópica), devido à existência do ferromagnetismo. A variação correspondente de volume é genericamente chamada de magnetostricção volumétrica espontânea, ω_s . Isto é observado em todos os materiais ferromagnéticos, sendo que nos ferromagnetos comuns, ω_s é pequeno, enquanto que nas ligas Invar possui um valor grande e positivo, da ordem de 10^{-2} , num grande intervalo de temperatura. A figura 2.3 mostra esquematicamente a variação de $\omega_s = \Delta V/V$ com a temperatura para a liga $Fe_{65}Ni_{35}$, comparando-a com a da liga de $Fe_{50}Ni_{50}$ e Ni puro. As linhas tracejadas mostram $\omega_s(T)$ para uma liga referencial não magnética. Pode-se ver que existe em $T = 0$ uma magnetostricção volumétrica espontânea máxima para a liga $Fe_{65}Ni_{35}$. Esta variação explica, pelo menos qualitativamente, porque o coeficiente de expansão térmico é próximo de zero para estas ligas. Ocorre que a expansão no volume gerada pelo ferromagnetismo compensa a contração da rede com a diminuição da temperatura, ocasionando justamente a invariância dimensional observada nestas ligas.

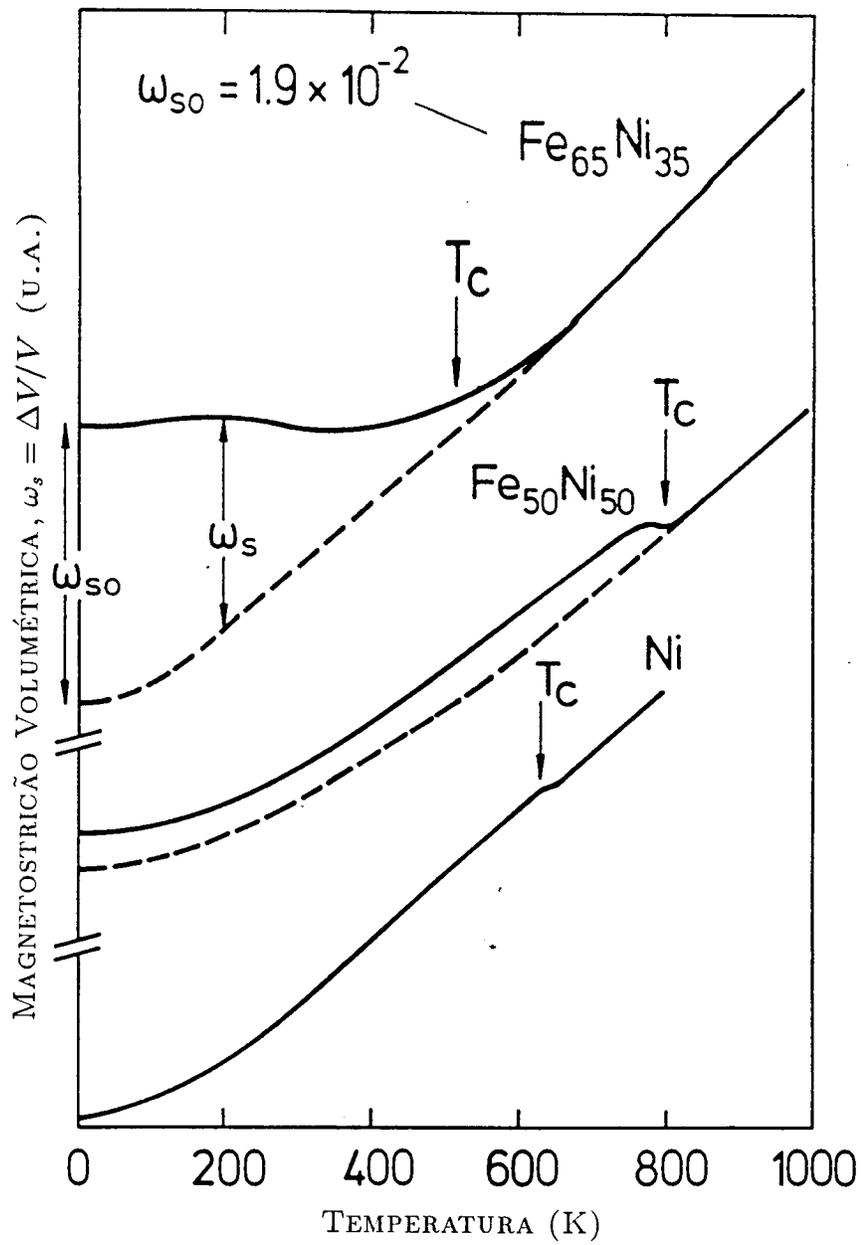


Figura 2.3: Representação esquemática da magnetostricção de volume ω_s como função da temperatura [Wassermann 1987].

Constante de Rede

A anomalia na expansão térmica se reflete diretamente no parâmetro de rede da liga Invar, como pode-se ver na figura 2.4, onde o parâmetro de rede das ligas FeNi é mostrado em função da concentração para diferentes temperaturas. Perto da concentração de 35 at.% de Ni, o parâmetro de rede para 0 K e temperatura ambiente coincidem, o que nos leva diretamente ao coeficiente de expansão térmica muito pequeno observado nestas ligas, em temperatura ambiente. Ainda pode-se observar que a constante de rede, logo acima da temperatura de Curie se desvia da linha reta prevista pela lei de Vegard¹. Este desvio inicia em aproximadamente 60 at.% de Ni o que implica que existe ainda uma contração da rede acima da temperatura de Curie, num grande intervalo de concentração.

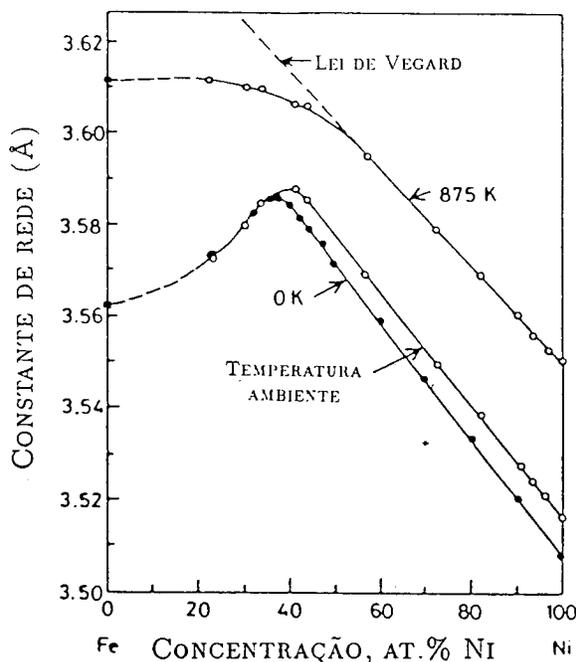


Figura 2.4: Dependência do parâmetro de rede com a concentração para ligas FeNi, em 0 K, temperatura ambiente e 875 K [Nakamura 1976]. Os pontos para 100 at.% de Fe foram obtidos por extrapolação dos dados para Fe fcc puro, estável acima de 950°C.

¹Parâmetro de rede da célula unitária, ou volume por átomo varia linearmente com a concentração de soluto.

Magnetostricção Forçada

Se o campo magnético é aumentado o suficiente para alcançar tecnicamente uma saturação, os momentos magnéticos continuam a aumentar levemente, mesmo após a saturação, devido a um favorecimento no alinhamento dos mesmos ao longo da direção do campo magnético aplicado. Com isto o volume da amostra continua a variar linearmente com o aumento do campo. Este fenômeno é chamado de magnetostricção forçada ($d\omega/dH$) e sua origem física é a mesma da magnetostricção volumétrica espontânea, já que ambos são descritos pelo alinhamento dos momentos magnéticos através de um campo externo ou através dos campos de troca. Portanto, espera-se também que nas ligas Invar este efeito seja também aumentado. A figura 2.5 mostra a dependência de $d\omega/dH$ com a concentração para ligas FeNi à temperatura ambiente. É interessante notar que $d\omega/dH$ torna-se muito grande justamente na composição Invar, aproximadamente cem vezes maior que para o Fe e Ni.

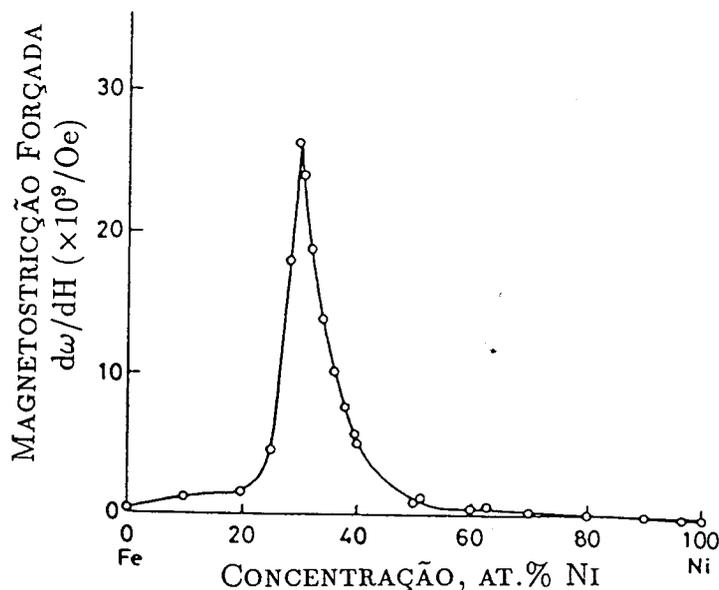


Figura 2.5: Dependência da magnetostricção forçada com a concentração para ligas FeNi à temperatura ambiente [Nakamura 1976].

A descrição destas propriedades nos mostrou que todos os efeitos de magnetovolume nas ligas Invar são excepcionalmente grandes, duas ordens de magnitude no mínimo maiores do que em ferromagnetos como o Fe e Ni. Esta é uma característica essencial do efeito

Invar. Outras propriedades magnéticas importantes nas ligas Invar também têm comportamento anômalo, como no caso da dependência do momento magnético e da temperatura de Curie com a concentração, e da magnetização e susceptibilidade em alto campo, com a temperatura. Vamos descrever sucintamente estas características.

Momento Magnético e Temperatura de Curie

Na figura 2.6 mostramos uma curva que representa o momento magnético por átomo vs. o número médio de elétrons nas camadas 3d e 4s, para uma série de ligas binárias, compostas com metais de transição 3d. Podemos ver que a dependência do momento magnético médio com a concentração eletrônica, em muitos casos aparece como duas linhas retas, formando um triângulo. A curva que resulta destas duas linhas retas é chamada de curva de Slater-Pauling. O momento magnético médio aumenta linearmente com a diminuição do número de elétrons, começando com momento zero para a liga de 40 % de Ni-Cu, e atingindo um valor máximo para a liga de 70 % de Fe-Co, e depois diminui linearmente. Ligas cujo número atômico dos componentes é muito perto como NiCu, NiCo, FeNi, FeCo e FeCr seguem a curva de Slater-Pauling. Outras ligas, como podemos ver na figura, consistindo de átomos com números atômicos muito diferentes, formam ramificações na curva de Slater-Pauling.

Se analisarmos a liga FeNi na figura 2.6, vamos ver que seu momento magnético sofre uma queda brusca, se desviando da curva de Slater-Pauling, porém de uma maneira bastante peculiar. É bastante difícil medir este momento magnético nas ligas FeNi fcc, na região rica em Fe, pois existe uma transformação de fase para uma estrutura bcc. De novo temos a queda brusca no momento magnético na mesma região de concentração onde se observa um mínimo no coeficiente de expansão térmica (compare as figuras 2.1 e 2.7).

Na figura 2.7 podemos ver os momentos magnéticos da liga FeNi, numa coletânea de dados de diversos autores, selecionados por Swartzendruber et al [1991]. Pode-se ver nitidamente a queda no momento magnético na região em torno de 30 at.% de Ni. Na figura 2.8 observamos o mesmo comportamento para a temperatura de Curie, como era de se esperar (Swartzendruber et al 1991). Esta característica de T_C na região Invar pode ser

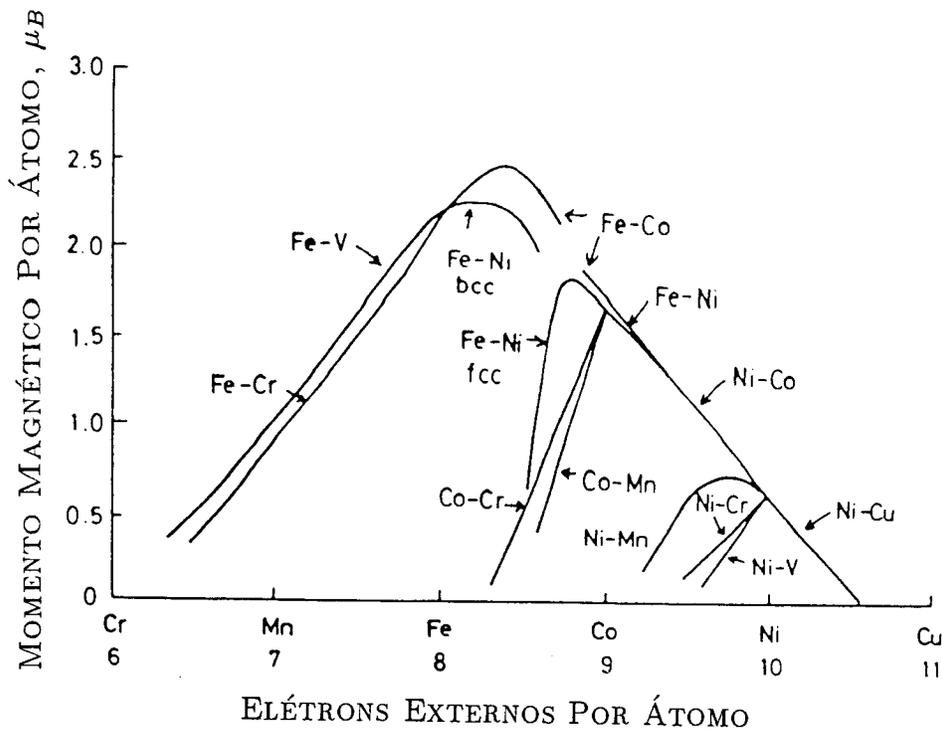


Figura 2.6: Curva de Slater-Pauling [Nakamura 1976].

usada como uma maneira extremamente sensível de se medir qualquer variação na composição nesta região, principalmente variações pequenas. A linha pontilhada define T_C para a liga ordenada $FeNi_3$, mostrando que T_C é maior para ligas ordenadas do que desordenadas.

Esta variação abrupta, tanto de T_C , como do momento magnético para ligas $FeNi$, é interpretada por alguns autores em termos da forte competição entre o ferromagnetismo (FM) e o antiferromagnetismo (AF), nesta região, ou em outras palavras, podemos dizer que é devido basicamente a competição entre as interações de troca J_{FeFe} , J_{FeNi} e J_{NiNi} , onde $J_{FeFe} \approx -9$ meV favorece o AF, e $J_{FeNi} \approx 38$ meV e $J_{NiNi} \approx 22$ meV favorecem o FM [Menshikov et al 1974, Lawrence e Rossiter 1986]. É de se esperar, portanto, que nesta região, mesmo pequenas variações na ordem de curto alcance ou inhomogeneidades no sistema, produzam alterações importantes em T_C . Esta particularidade será usada como ferramenta para se medir indiretamente, pequenas modificações na composição deste sistema (veja seções 3.2.3, 4.2 e 4.3).

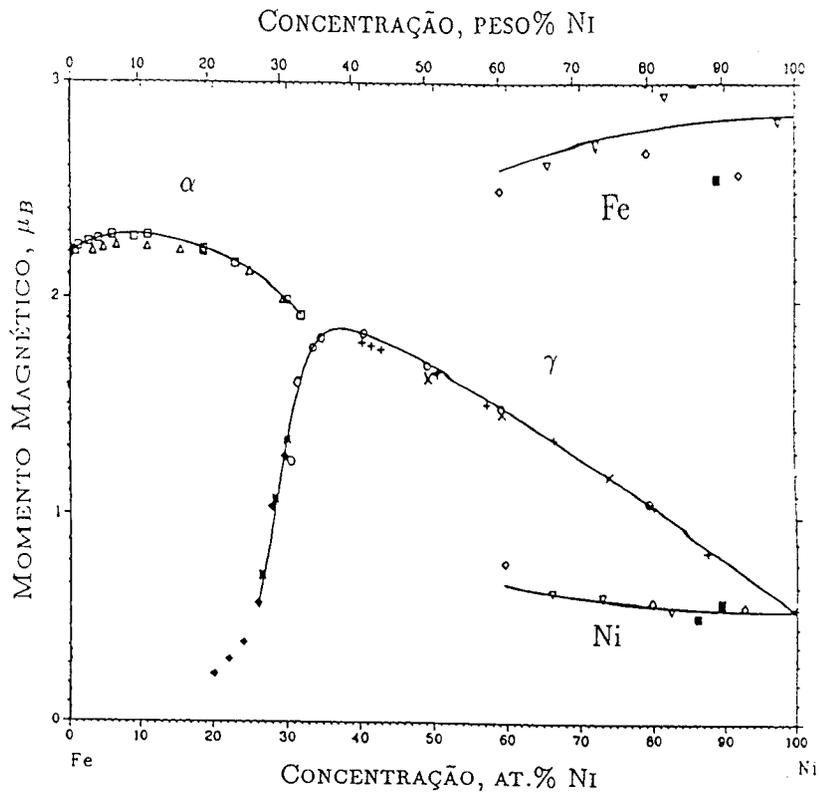


Figura 2.7: Dependência do momento magnético médio com a concentração para ligas FeNi, nas fases α e γ , assim como o momento magnético médio individual para o Fe e Ni, em concentrações acima de 60 at.% de Ni [Swartzendruber 1991].

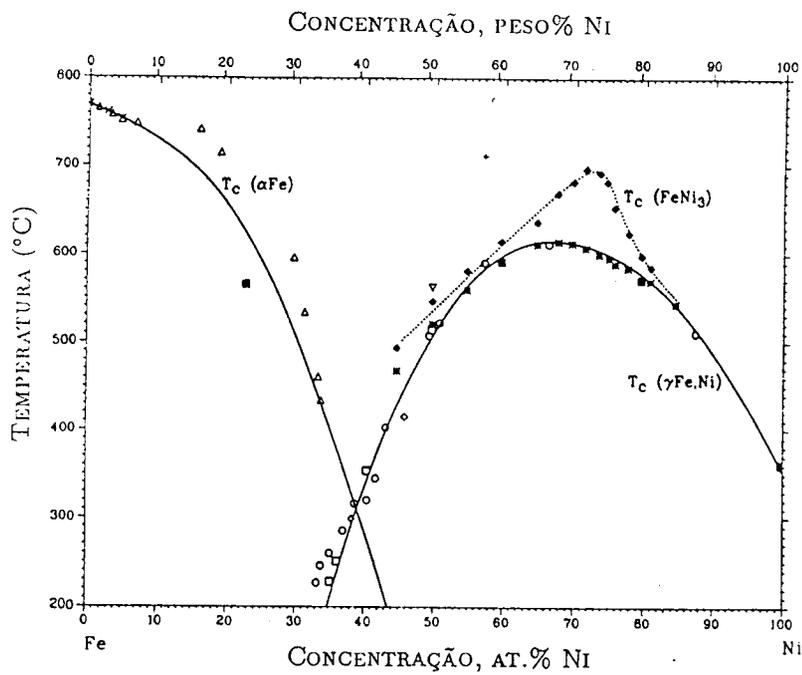


Figura 2.8: Temperaturas de Curie da liga FeNi [Swartzendruber et al 1991].

Magnetização e Susceptibilidade em Campo Alto

Outra propriedade não usual das ligas Invar é a dependência do momento magnético com a temperatura. Como podemos ver na figura 2.9, o momento magnético do Fe ou Ni diminuem com o aumento de temperatura, seguindo uma função de Brillouin. Entretanto, nas ligas Invar o momento magnético diminui mais rapidamente com o aumento da temperatura.

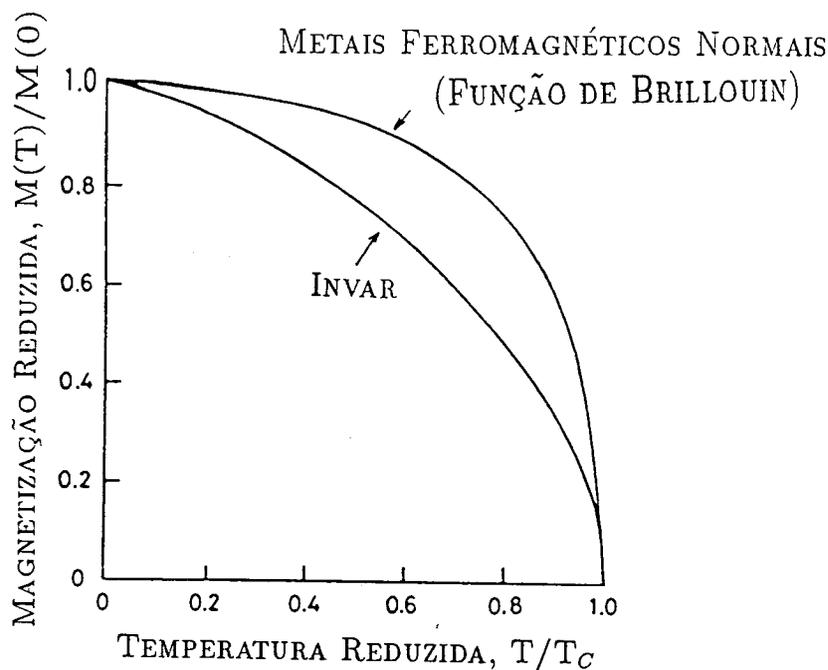


Figura 2.9: Dependência da magnetização com a temperatura de uma liga Invar e de um ferromagneto comum [Nakamura 1976].

Acima do campo magnético necessário para se alcançar uma “saturação técnica”, a magnetização aumenta levemente e quase linearmente com o campo magnético aplicado. A susceptibilidade acima desta “saturação técnica”, chamada de susceptibilidade de campo alto, é geralmente muito alta em ligas Invar, seu valor é aproximadamente dez vezes maior que o do Fe e Ni. Aparentemente um alinhamento dos momentos magnéticos pelo campo é bem mais favorecido numa liga Invar do que num ferromagneto comum.

2.1.2 Modelos

Pode-se considerar que as propriedades magnéticas anômalas, que se refletem também em outras propriedades físicas, tem sua origem no estado magnético crítico das ligas Invar, um pouco acima da temperatura de Curie, e na dependência mútua, muito forte, entre o magnetismo e o volume. Portanto o entendimento do efeito Invar deve esclarecer estas duas características simultaneamente. Como podemos ver nas tabelas 2.1 e 2.2, a riqueza e complexidade deste efeito é enorme.

O estudo da origem de todas estas anomalias, atraiu muitos pesquisadores, o que se refletiu numa longa lista de modelos teóricos. Estes modelos podem ser classificados em duas categorias, que diferem basicamente na concepção inicial do ferromagnetismo. A primeira categoria seria a dos que interpretam o ferromagnetismo a partir do modelo de momento magnético localizado (modelo localizado), que leva em conta as interações de troca misturadas. A segunda categoria é aquela que considera o elétron itinerante, e as ligas Invar como ferromagnetos fracos itinerantes, usando teoria de bandas.

Nesta seção nos propomos apenas a dar uma visão geral destes modelos, discutindo sucintamente alguns deles. Na tabela 2.3 listamos os principais modelos [Wassermann 1989], com suas respectivas referências.

Ambas as concepções, modelo localizado e modelo de bandas, usadas para tratar o problema Invar foram muito bem sucedidas considerando-se uma explicação qualitativa e fenomenológica das propriedades, mas ainda existem dificuldades em descrever as propriedades quantitativamente, partindo de primeiros princípios.

Os primeiros modelos localizados, investigaram exaustivamente as não-homogeneidades magnéticas e/ou metalúrgicas, já que no sistema Invar FeNi, o primeiro a ser estudado, os efeitos de magnetovolume alcançam um máximo perto da transição de fase $\gamma \rightarrow \alpha$ em Fe₆₅Ni₃₅, onde simultaneamente observa-se um desvio brusco do momento magnético médio (ou magnetização) da curva de Slater-Pauling (ver figuras 2.6, 2.7 e 2.8) [Crangle e Hallam 1963]. Kachi e Asano [1969] explicaram o efeito Invar somente em função de não-homogeneidades. Eles assumiram que num sistema homogêneo ideal, o momento magnético da liga, acima da concentração crítica, é a soma dos momentos atômicos indi-

Modelos localizados	Referências
– Modelo do antiferromagnetismo latente	Kondorsky e Sedov (1960)
– Modelos locais com diferentes ordens de curto alcance	Sidorov e Doroshenko (1966)
	Menshikov (1977)
	Shiga e Nakamura (1969)
– Modelos do meio localizado	Schlosser (1971)
	Kanamori (1974)
– Modelos de não-homogeneidades	Kachi e Asano (1969)
	Shimizu (1979)
– Modelos de estados $2-\gamma$	Weiss (1963)
	Chikazumi (1980)
	Bendick et al (1979)
Modelos de bandas	
– Ferromagnetismo fraco itinerante	Wohlfahrt (1969)
– Modelo de spin flutuante	Moriya e Usami (1980)
– T finita, banda rígida	Hasegawa (1981)
– T finita, interação elétron-fonon	Kim (1982)
– T finita, meio localizado	Takehashi (1981,1983,1988)

Tabela 2.3: Histórico das teorias e modelos Invar [Wasserman 1989].

viduais, acoplados ferromagneticamente, dando um momento total que segue a curva de Slater-Pauling. Entretanto, os momentos magnéticos para composições abaixo da concentração crítica, se acoplam antiferromagneticamente. Kachi e Asano introduziram o efeito da não-homogeneidade de composição, assumindo que as flutuações estatísticas da concentração dividia as ligas em pequenas células contendo aproximadamente 60 átomos, e a distribuição de concentração nestas células era gaussiana. A partir destas hipóteses, eles conseguiram explicar a dependência com a composição do momento magnético médio, e da constante de rede (veja figuras 2.7 e 2.4, respectivamente), assim como a dependência da magnetização com a temperatura (figura 2.9).

Um dos modelos mais debatidos dentro do grupo de modelos localizados é o modelo fenomenológico de estados $2-\gamma$, de Weiss [1963]. Ele sustentou que o Fe pode existir em dois estados magnéticos diferentes:

- um estado antiferromagnético de baixo spin (γ_1), que tem um momento magnético pequeno ($\mu = 0.5 \mu_B$) e pequeno volume ($a = 3.57 \text{ \AA}$); e
- um estado ferromagnético de alto spin (γ_2), com grande momento magnético ($\mu = 2.87 \mu_B$) e volume grande ($a = 3.64 \text{ \AA}$).

Para as ligas FeNi, Weiss assumiu que a diferença de energia entre estes dois estados era função da concentração de Ni, de modo que para $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$, o estado γ_2 seria o estado fundamental, e aumentando a temperatura, o aumento de população no estado γ_1 seria compensado pela expansão da rede. Este modelo foi estendido e refinado [Chikazumi 1980, Bendick et al 1979], porém uma prova direta de sua validade não foi ainda dada.

Para os modelos no grupo da teoria de banda, considerando o elétron itinerante, os resultados são mais promissores. Wohlfarth [1969], considerou FeNi como sendo um ferromagneto fraco itinerante e tentou explicar o efeito Invar com base no modelo de banda de Stoner. É importante salientar que todos os modelos citados até agora lidam com propriedades do estado fundamental (em $T = 0$) e permitem apenas especulações sobre as propriedades Invar em alta temperatura.

Moriya e Usami [1980] fizeram cálculos para T finita, incluindo spins flutuantes, porém os resultados são válidos somente para ferromagnetos fracos itinerantes. Hasegawa [1981]

usando cálculos de banda rígida em temperatura finita, superestimou a deformação no volume em FeNi, por aproximadamente uma ordem de magnitude. Um dos modelos, para T finito, que pode-se chamar de “modelo do meio localizado”, desenvolvido por Kakehashi [1981,1983], explica algumas propriedades Invar da liga FeNi, principalmente a queda brusca na magnetização e na temperatura de Curie com a concentração na região em torno de 30 at.% de Ni. Ele mostra que o acoplamento entre dois átomos de Fe vizinhos pode ser ferromagnético ou antiferromagnético, dependendo do número de átomos de Fe como vizinhos mais próximos, que eles terão (ver figura 2.10). Este modelo pode explicar a sensibilidade de T_C à ordem de curto alcance, *clustering* ou separação de fases.

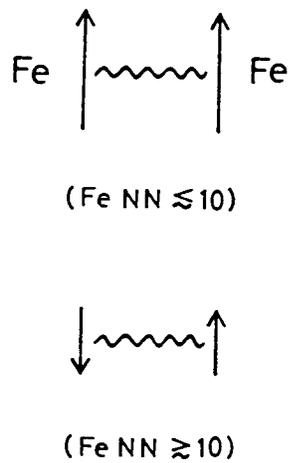


Figura 2.10: Acoplamento entre os momentos localizados do Fe, numa liga fcc de Fe. Momentos localizados do Fe com menos que 10 Fe como vizinhos mais próximos (NN), mostram acoplamento ferromagnético, enquanto que os momentos localizados do Fe com mais que 10 Fe como vizinhos mais próximos, se acoplam antiferromagneticamente [Kakehashi 1988].

Wassermann [1989], num de seus artigos de revisão sobre o problema Invar, onde analisa comparativamente diversos sistemas que apresentam estas anomalias, sugere que a presença em baixa temperatura de vidros de spin, vidros de spin reentrantes ou estados magnéticos misturados não é uma característica do efeito Invar, e que em alguns sistemas, estas características somente mascaram o estado fundamental Invar. Então, o desvio para o momento magnético da curva de Slater-Pauling (figura 2.6), as distribuições largas de campo hiperfino

observadas por efeito Mössbauer, assim como a susceptibilidade magnética de campo alto χ_{HF} e também, a grande magnetostricção forçada $d\omega/dH$ (figura 2.5) em baixa temperatura, que aparecem devido as não-homogeneidades magnéticas, não são relevantes no problema Invar.

Este estudo comparativo feito por Wassermann, sugere que a maioria dos modelos teóricos listados na tabela 2.3 podem ser descartados, pois enfatizam as não-homogeneidades magnéticas para descrever o problema Invar. Ele ressalta que somente os modelos de estados $2-\gamma$ podem ser considerados [Weiss 1963, Chikazumi 1980, Bendick et al 1979], embora tenham que ser modificados. Num artigo de revisão mais recente, Wassermann [1991] apresenta cálculos de energia como função do momento magnético e do volume, para diversos sistemas Invar. Baseado nestes resultados e em dados experimentais que envolvem a variação do parâmetro de rede, ele sugere que as instabilidades de momento-volume são de fato responsáveis pelas anomalias observadas nas propriedades magnéticas e estruturais de ligas Invar.

A maioria dos modelos da tabela 2.3 trata das características magnéticas do sistema FeNi, porém não podemos nos esquecer que a estrutura deste sistema também é bastante relevante, para um estudo destas ligas. A ordem magnética e a ordem química estão intrinsecamente interligadas. Cabe citar aqui que Chamberod et al [1979] irradiaram ligas FeNi com elétrons, modificando sua microestrutura, e observaram que o efeito Invar desaparecia nestas ligas, o que demonstra que existe uma importante relação entre a microestrutura destas ligas e as anomalias Invar. Portanto, o estudo do diagrama de fases é extremamente relevante. Aparentemente, existem inomogeneidades na região Invar, cuja estrutura é dificilmente detectada, devido a baixa difusão nesta liga abaixo de 500°C . Estas inomogeneidades surgem provavelmente, porque estas ligas encontram-se em estados metaestáveis, sendo difícil atingirem um equilíbrio termodinâmico, cuja tendência é de separação de fases (figura 2.12), em tempos razoáveis.

Uma das indicações para a existência dessas inomogeneidades se baseia no estudo de meteoritos. Verifica-se que ligas FeNi encontradas em meteoritos ricos em Fe-Ni, apresentam uma separação de fases, bem como ordenação, e que este estado seria provavelmente

o mais próximo do equilíbrio termodinâmico, já que supostamente estes meteoritos tem uma taxa de resfriamento muito lenta (da ordem de 1 K cada 10^6 anos), podendo portanto, chegar a este estado, em temperaturas relativamente baixas.

Uma boa investigação sobre o diagrama de equilíbrio deste sistema foi realizada por diversos autores usando amostras destes meteoritos, que passamos a descrever na próxima seção.

2.2 Meteoritos

Meteoritos de ferro são essencialmente compostos de ligas FeNi contendo apenas pequenas quantidades de outros elementos. A maioria dos meteoritos de ferro pertence a classe dos octaedritos, que possuem principalmente duas fases: camacita, com estrutura bcc (fase α), e taenita, com estrutura fcc (fase γ). Estas duas fases têm orientações cristalográficas definidas, uma em relação a outra, formando um padrão conhecido como “figuras de Widmannstätten”. Geralmente este padrão é o mesmo em todo o meteorito, mostrando que originalmente, num estado de alta temperatura, teríamos um monocristal com estrutura fcc. Este padrão de Widmannstätten é formado por placas alternadas de camacita e taenita que se interceptam. As placas de camacita se precipitam, através de um processo de resfriamento extremamente lento, ao longo dos planos $\{111\}$, na estrutura fcc original. As figuras de Widmannstätten são características de meteoritos de ferro que pertencem a classe dos octaedritos [Scorzelli 1982]. A estrutura mais estudada nos meteoritos é a taenita, que pode ser separada da camacita através de uma dissolução seletiva em ácido. A taenita geralmente contém uma concentração de Ni entre 28 e 50 at.%. Usando microsonda eletrônica, Albertsen et al [1980] mostraram que existem pelo menos três zonas, cada uma com concentrações diferentes de Ni, no meteorito Toluca. Investigações com espectroscopia Mössbauer e raio-X mostraram que a taenita geralmente se decompõe em uma fase ordenada, do tipo $L1_0$, tetragonal, com 50 at.% de Ni, e outra desordenada, fcc, porém contendo menos que 25 at.% de Ni. Estas duas fases tem a mesma rede de Bravais, isto é, formam um pseudo monocristal.

Segundo Uhlig [1954], os meteoritos devem ter sofrido altas pressões na sua formação,

devido justamente as características estruturais que apresentam. Ele estima que os meteoritos sofreram pressões da ordem de 10^5 atm, o que sugere que tenham se formado no interior de outro corpo celeste. Existem, no entanto, outras hipóteses que sugerem que os meteoritos se originam no interior de corpos celestes relativamente pequenos, e não devem ter sido submetidos a pressões muito altas, sendo que a estrutura que apresentam é devido apenas a sua taxa de resfriamento [Arnold 1965]. Esta discussão ainda continua em aberto.

Scorzelli e Danon [1985] estudaram o meteorito Santa Catharina, cuja região rica em Ni possui uma concentração média da ordem de 35 at.%, portanto a mesma das ligas FeNi que apresentam comportamento Invar. Utilizando técnicas de metalografia, microsonda eletrônica, espectroscopia Mössbauer e difração de raio-X, confirmaram os resultados obtidos por Albertsen et al [1980] para o meteorito Toluca e Cape York. Na figura 2.11, mostramos o espectro Mössbauer de uma fatia fina do meteorito Santa Catharina, onde pode-se identificar as duas fases mencionadas acima, considerando a existência de uma superposição de dois espectros. Um deles consiste em uma linha central alargada correspondente à liga desordenada, a qual é paramagnética à temperatura ambiente, e o outro seria um espectro assimétrico com 6 linhas, correspondente a fase ordenada com estrutura do tipo $L1_0$, que é ferromagnética à temperatura ambiente. Esta assimetria indica um desdobramento quadrupolar, mostrando que os átomos de Fe possuem uma vizinhança não-cúbica. Espectro semelhante foi obtido também em amostras irradiadas com neutrons [Neél et al 1974]. Mais detalhes sobre espectros Mössbauer de ligas FeNi serão discutidos no capítulo 4.

Recentemente, Reuter et al [1989a], mediram uma série de meteoritos, usando microanálise de raio-X. A partir destes dados propuseram um diagrama de fase para a liga FeNi, abaixo de 400°C , consistente com todas as fases observadas nos meteoritos. Detalhes deste diagrama são dados na próxima seção.

2.3 Diagrama de Fase

O diagrama de equilíbrio da liga FeNi é bastante complexo, pela riqueza de transformações que apresenta, e principalmente por estas transformações ocorrerem em tem-

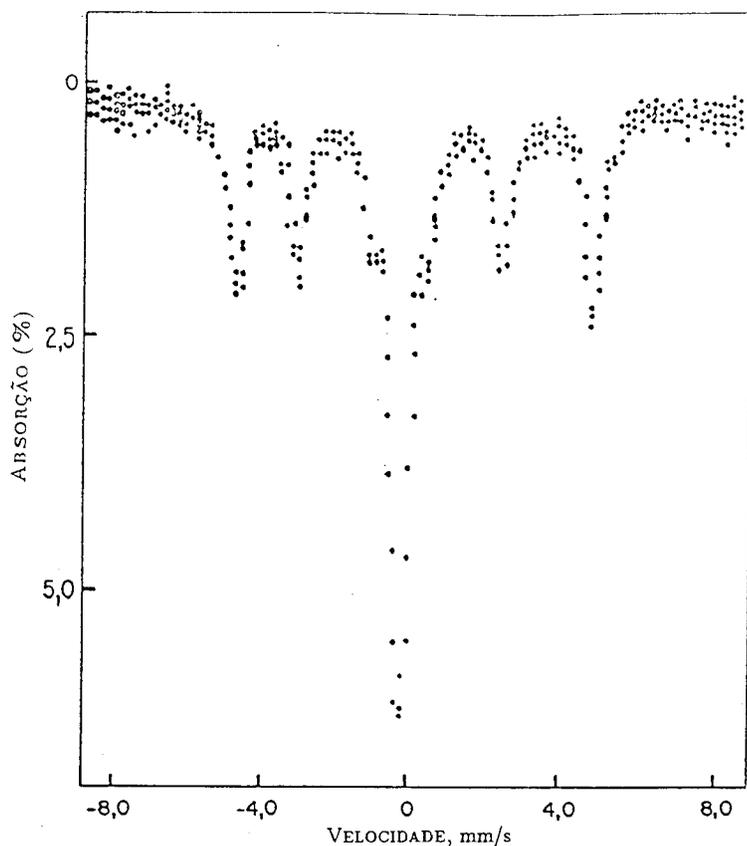


Figura 2.11: Espectro Mössbauer em temperatura ambiente de uma fatia fina do meteorito Santa Catharina [Scorzelli e Danon 1985].

peraturas relativamente baixas. O problema da difusão lenta nestas ligas, torna difícil o estudo deste diagrama, como já foi citado no capítulo 1. Porém, este problema é contornado, estudando-se as ligas encontradas em meteoritos (discutido na seção acima) ou irradiando-se ligas FeNi com elétrons ou neutrons [Chamberod et al 1979, Morita et al 1983], a fim de aumentar seu coeficiente de difusão. Outro processo também utilizado, para estudar a estrutura destas ligas é através do método de partículas ultra-finas produzidas por evaporação, onde o grande número de defeitos facilita a difusão, permitindo atingir um estado próximo ao equilíbrio termodinâmico em tempos curtos [Kaito et al 1989].

Na figura 2.12, mostramos o mais recente diagrama de equilíbrio do sistema FeNi (Swarzendruber et al 1991), baseado numa seleção de dados experimentais de diversos autores. As fases de equilíbrio são as seguintes:

- (a) fase líquida, L;
- (b) fase bcc, solução sólida em alta temperatura (δ);
- (c) fase fcc, solução sólida γ ;

- (d) fase bcc, solução sólida em baixa temperatura (α); e
 (e) composto intermetálico FeNi_3 , que abaixo de 517°C sofre uma transformação ordem-desordem.

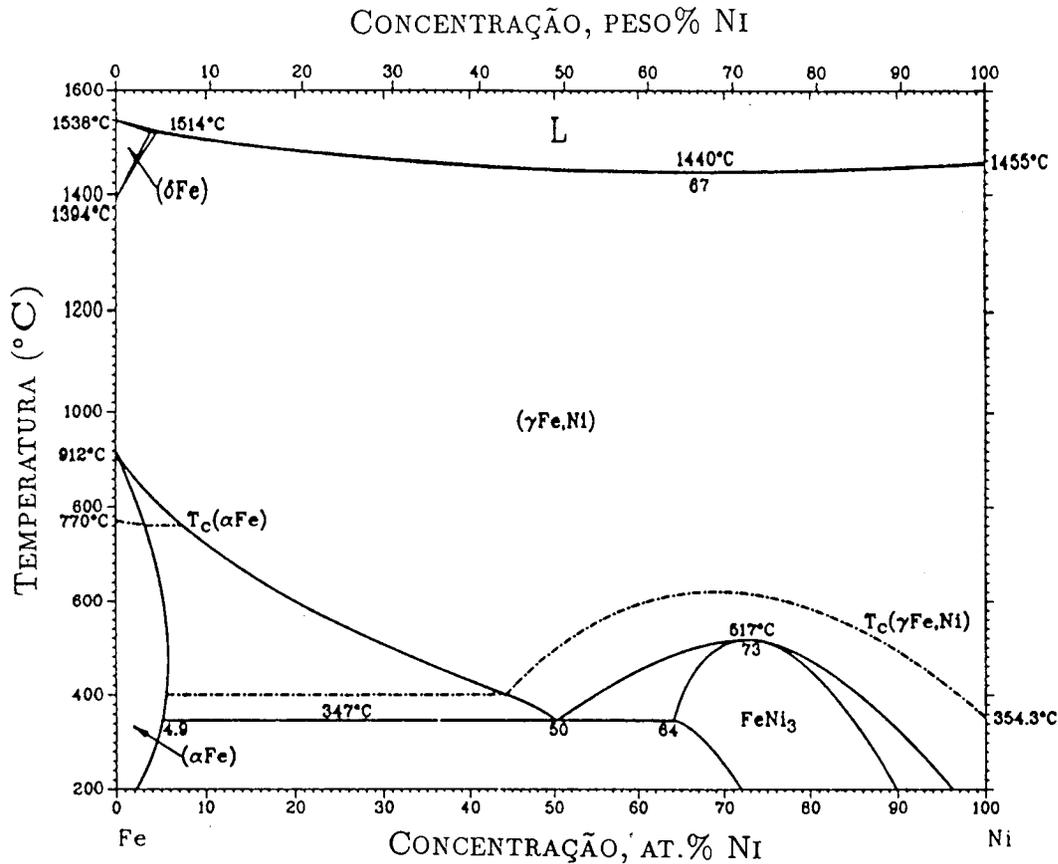


Figura 2.12: Diagrama de fase do sistema FeNi (Swartzendruber et al 1991).

A linha *liquidus* de equilíbrio mostra um mínimo em 1440°C , para uma concentração de 66 at.% de Ni. Pode-se observar uma transformação peritética em torno de 4.0 at.% de Ni - $\text{L} + \delta \leftrightarrow \gamma$, numa temperatura de 1514°C . Existe ainda uma região bastante estreita onde temos duas fases δ e γ , próxima desta temperatura. A temperatura de fusão desta liga está entre 1538°C (Fe puro) e 1455°C (Ni puro).

Na região de maior concentração de Ni, temos o aparecimento de uma fase ordenada FeNi_3 . Ocorre uma transformação eutetóide da fase γ em 347°C e 50 at.% de Ni, para α e FeNi_3 . Em 517°C e concentração de 73 at.% de Ni temos a formação da estrutura ordenada

do tipo $L1_2$ ($AuCu_3$). Esta superestrutura é obtida mantendo-se a liga submetida a uma temperatura de 450°C por uma semana. Na vizinhança desta composição de 73 at.% de Ni, a liga exibe uma ordem de curto alcance.

As linhas *solvus* de equilíbrio α/γ são difíceis de estabelecer devido a baixa taxa de difusão para temperaturas abaixo de 800°C . Nesta região temos formação de fases metaestáveis. Para ligas que são usualmente resfriadas a partir de alta temperatura até a temperatura ambiente, a fase fcc γ é a fase observada entre 30 e 100 at.% de Ni, e para concentrações menores que 30 at.% de Ni, normalmente temos uma fase bcc, denominada de α_2 , que ocorre através de uma transformação martensítica, $\gamma \rightarrow \alpha_2$.

É importante salientar que a liga FeNi com a qual normalmente trabalhamos à temperatura ambiente apresenta uma destas duas fases metaestáveis – α_2 e γ , ou as duas, dependendo da sua composição, e não a mistura das duas fases de equilíbrio, α e $FeNi_3$, que seria o resultado da transformação eutetóide. A obtenção do equilíbrio envolve uma considerável difusão, e as taxas de difusão nestas temperaturas são baixas, por exemplo, $\tilde{D} \approx 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$ em 600°C , diminuindo rapidamente para temperaturas mais baixas. Conseqüentemente são necessários tempos muito longos para se estabelecer o equilíbrio e chegarmos a uma mistura de fases α e $FeNi_3$, como indica o diagrama de fase de equilíbrio. Vamos ver no capítulo 4, que de fato, com base em diversos estudos, principalmente em medidas de meteoritos, esta não deve ser a situação de equilíbrio, deverão aparecer outras fases em baixa temperatura, porém até hoje não existe ainda um consenso sobre quais seriam na verdade estas fases.

Neste diagrama ainda vemos duas linhas tracejadas que mostram as temperaturas de Curie (T_C) para as fases α e γ .

Fases Metaestáveis

O diagrama mostrado na figura 2.13 nos permite entender melhor a formação das fases metaestáveis. De fato, de um ponto de vista prático, este diagrama de transformações é mais importante do que aquele que nos dá os contornos de equilíbrio nesta região.

Neste diagrama é importante notar que as linhas sólidas indicam as temperaturas de

início e fim das transformações austeníticas, (A_S e A_F), num processo de aquecimento, e martensíticas, (M_S e M_F), num processo de resfriamento. A existência de condições metaestáveis é evidenciada pelo fato de que as transformações $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ são afetadas por uma grande histerese na temperatura, que aumenta com o aumento da concentração de Ni.

É difícil definir a estrutura que estas ligas possuem na região entre estas duas linhas, pois isto depende essencialmente da sua história mecânica e térmica. Podemos ter estrutura fcc (γ) com graus variáveis de ordem atômica, somente bcc (α_2), regiões ordenadas de FeNi, regiões ordenadas de FeNi₃, composição modulada mas sem ordenação, etc.

A fase α formada num resfriamento contínuo é uma solução supersaturada tendo a mesma composição da fase γ da qual ela se formou. Esta fase é geralmente chamada de α_2 , e resulta de uma transformação martensítica. Ligas contendo até aproximadamente 27 at.% de Ni, se resfriadas de temperaturas acima de 500°C, são predominantemente convertidas em α_2 . Já para ligas mais ricas em Ni, tratadas da mesma maneira, a fase retida é predominantemente γ . Porém se continuarmos resfriando esta liga até por exemplo temperaturas de - 180°C, teremos uma transformação de $\gamma \rightarrow \alpha_2$, como pode-se ver na figura 2.13. Para uma liga com 33 at.% de Ni, M_S é da ordem de - 223°C. Deve-se lembrar que tamanho de grão, impurezas e tensões internas podem alterar estas temperaturas de transformação. É interessante notar que a estrutura desta fase α_2 é bcc, e não tetragonal como a martensita formada no Fe-C, porém existe muita similaridade na microestrutura das duas martensitas devido ao modo com que elas se transformam, vindas da fase γ [Rancourt et al 1987, Hansen 1958].

Na região entre 20 e 50 at.% de Ni, temos as chamadas ligas Invar que exibem comportamentos anômalos em suas propriedades termomecânicas e termoquímicas, como já foi discutido na seção 2.1. Do ponto de vista da microestrutura desta região, Chamberod et al [1979] chegaram a resultados interessantes: mostraram que estas anomalias Invar tendem a desaparecer em ligas que tenham sido irradiadas com elétrons (para provocar um aumento de difusão e deste modo poder chegar a um verdadeiro equilíbrio em tempos razoáveis). Então é muito provável que as anomalias Invar sejam uma característica do estado metaestável. Chuang et al [1985] propuseram que a presença e o desaparecimento das

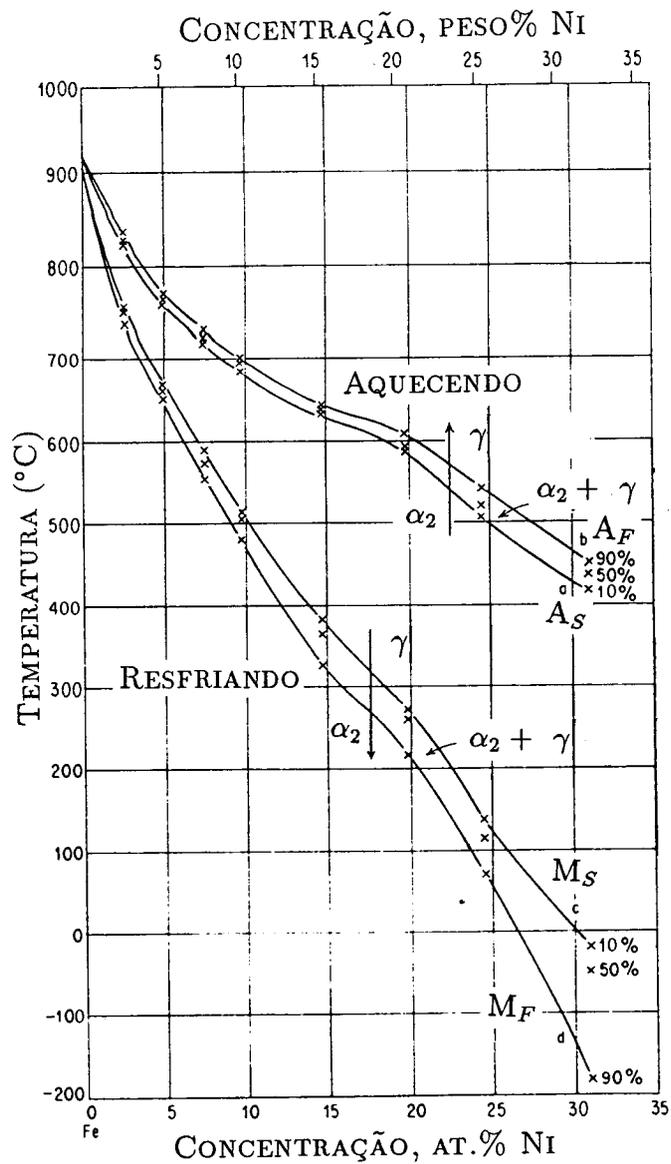


Figura 2.13: Diagrama de transformação para as ligas FeNi; note a histerese nas transformações de $\alpha_2 \rightarrow \gamma$ e $\gamma \rightarrow \alpha_2$ [Hansen 1958].

anomalias Invar estão relacionadas a um *gap* de miscibilidade devido a um ponto tricrítico que aparece na transição magnética em ligas fcc. Tanji et al [1978], também sugerem a presença de um *gap* de miscibilidade na região Invar. Eles notaram uma anomalia em medidas de potencial termoelétrico em alta temperatura. Esta anomalia, que persiste no mínimo até 1073 K (ver figura 2.14) e não é mais observada em 1273 K, foi interpretada como sendo devido a uma separação de fases na região Invar. Russell e Garner [1990,1991] e Franco e Rechenberger [1984] mostram evidências também da existência deste *gap* de miscibilidade. Entretanto, é importante enfatizar que a presença de fases deste tipo nesta região não é largamente aceita e a razão para isto é aparentemente a falta de evidências de que esta estrutura possa ser produzida em laboratório de uma maneira controlada, isto é, todas as medidas que sugerem este *gap* são indiretas e não existem técnicas analíticas com suficiente resolução para “ver” este fenômeno. Sabe-se que Fe e Ni tem quase o mesmo fator de espalhamento, tanto para elétrons, como para raio-X, o mesmo ocorrendo para neutrons, se a amostra não for preparada com um isótopo enriquecido de Ni, portanto as técnicas usuais de difração não podem ser usadas para um estudo de decomposição de fases nesta liga, pelo menos na escala fina em que esta particular decomposição ocorre. Este rearranjo de átomos em escalas tão pequenas se deve ao fato da difusão ser extremamente lenta na liga FeNi para temperaturas $< 700^{\circ}\text{C}$, não podendo ser observados nem por microscopia eletrônica. Na figura 2.14, podemos ver os diferentes *gap* de miscibilidade propostos por Russell e Garner, e Tanji et al, para as ligas FeNi.

Ainda existem evidências de duas fases metaestáveis com estrutura ordenada – FeNi e Fe_3Ni – que têm sido propostas por muitos investigadores. Pauleve et al [1962] irradiaram com neutrons esta liga e obtiveram uma estrutura ordenada do tipo L1_0 (AuCu) (ver figura 2.15) com temperatura de reação ordem-desordem abaixo de 321°C . Dados de raio-X [Tino 1986], indicaram também a existência de uma fase de estrutura ordenada do tipo L1_2 (Cu_3Au) (ver figura 2.15) perto da composição Fe_3Ni . A partir destes trabalhos, estas duas estruturas tem sido bastante investigadas. A liga FeNi ordenada foi observada também após irradiação com elétrons por Chamberod et al [1979]. Como já foi discutido na seção 2.2, esta superestrutura também foi observada em meteoritos. Mais recentemente Kaito et

al [1989] mostraram evidências de que grãos ultrafinos com estrutura ordenada de Fe_3Ni , FeNi e FeNi_3 , podem ser produzidos por técnicas de evaporação.

Recentemente duas outras propostas de diagrama de fase para baixas temperaturas foram feitas por Reuter et al [1989a] (figura 2.16) e Russell e Garner [1990] (figura 2.17). Eles utilizaram radiação com elétrons, como instrumento para acelerar a cinética das transformações de fase neste sistema. Na proposta de Reuter et al, mostrada na figura 2.16 podemos ver que as fases estáveis abaixo de cerca de 400°C na região de baixa concentração de Ni são:

- α com aproximadamente 4.0 peso% de Ni (3.75 at.%), e
- FeNi com aproximadamente 51.4 peso% de Ni (50.15 at.%).

Esta fase FeNi se ordena para formar a fase γ'' abaixo de 320°C com estrutura $L1_0$. Existe um *gap* de miscibilidade que se origina num ponto tricrítico em 460°C e que estende os limites de metaestabilidade até abaixo de 400°C . Os limites extremos do *gap* de miscibilidade compreende as duas fases, α_2 com 11.7 peso% de Ni (11.2 at.%) e γ'' com 50.9 peso% de Ni (49.65 at.%). Dentro do *gap* de miscibilidade existe uma região de decomposição espinodal assimétrica no intervalo de composição entre 28.1 e 45.6 peso% de Ni em 200°C . Fora do espinodal, mas dentro do *gap* de miscibilidade, temos a formação de uma fase γ'' , ordenada entre 45.6 e 50.9 peso% de Ni. Há a formação de martensita abaixo de M_S (temperatura de início da transformação martensítica). Para 28.8 peso% de Ni forma-se martensita à temperatura ambiente. Na região entre 25.8 a 28.1 peso% de Ni, existe evidência de ordenação, onde a fase ordenada pode ser Fe_3Ni ou ainda FeNi (γ'').

Na figura 2.17 temos o diagrama de fase proposto por Russell e Garner [1990], onde eles incorporam um *gap* de miscibilidade em alta temperatura ao diagrama de fase de Chuang et al [1986]. Basicamente temos o mesmo diagrama da figura 2.16, com um *gap* de miscibilidade na região de composição entre 30 e 40 at.% de Ni. A linha contínua mostra o *gap* de miscibilidade térmico, e a linha com pontos e traços, mostra o *gap* que aparece sob irradiação. Pode-se ver que a irradiação aumenta consideravelmente o *gap*, onde o pico sob irradiação está acima de 800°C . Wiedenmann et al [1990] delimitaram o *gap* térmico entre 625 e 725°C , para ligas com 34 at.% de Ni, preparadas com Ni isotopicamente enriquecido,

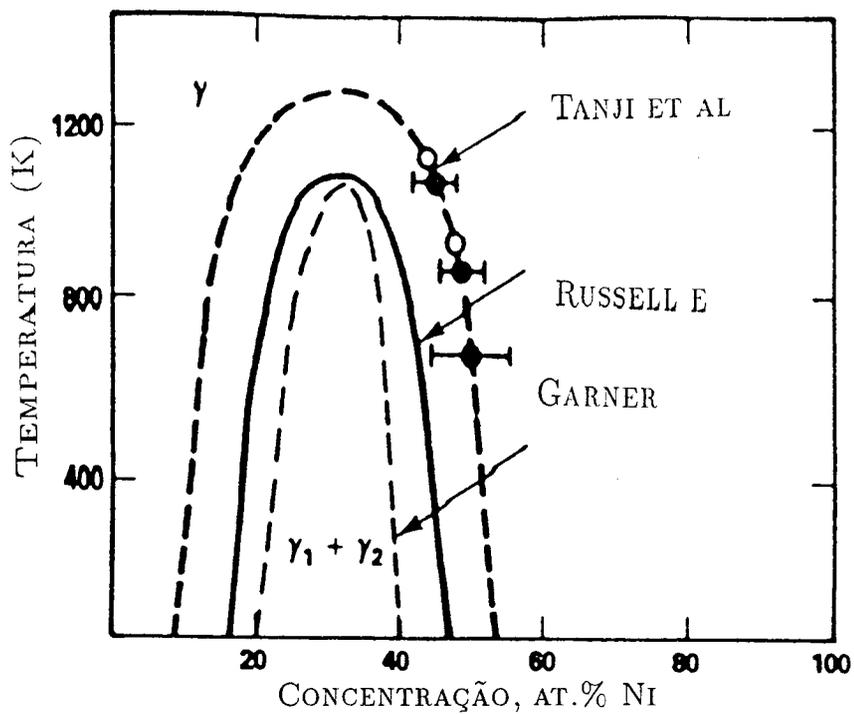


Figura 2.14: Gap de miscibilidade proposto por Russell e Garner [1990] e Tanji et al [1978].

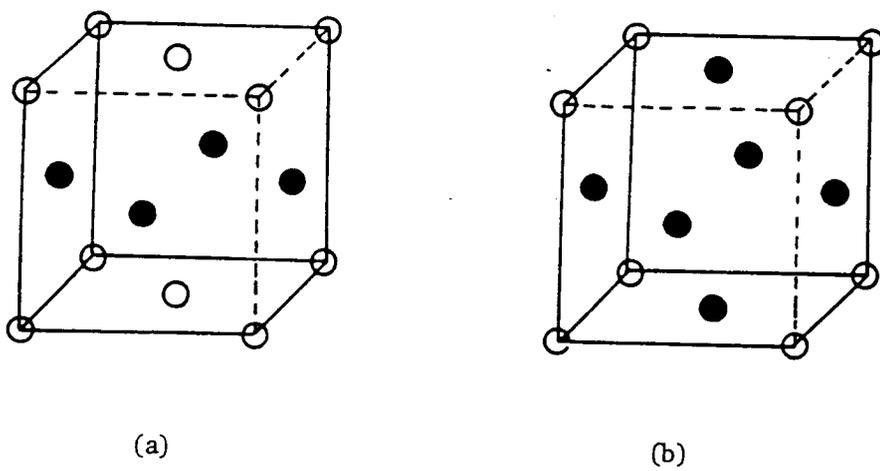


Figura 2.15: (a) Estrutura do tipo L1₀. (b) Estrutura do tipo L1₂.

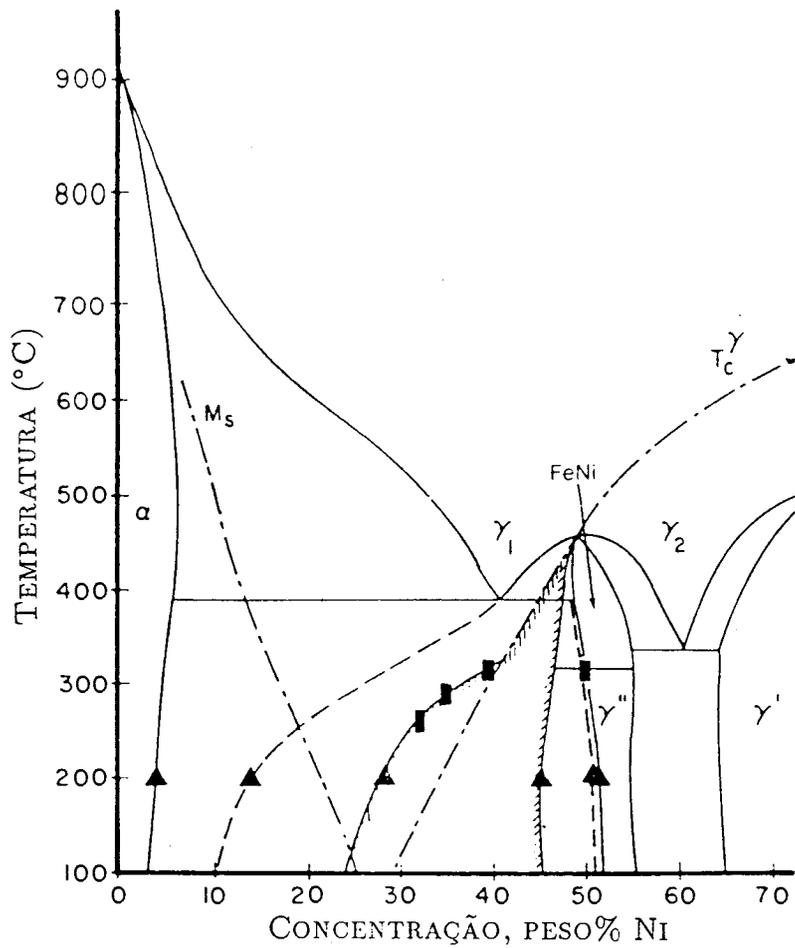


Figura 2.16: Diagrama de fase determinado por Reuter et al [1989a], onde γ_1 = fase paramagnética fcc, γ_2 = fase ferromagnética fcc, γ' = FeNi_3 e γ'' = FeNi .

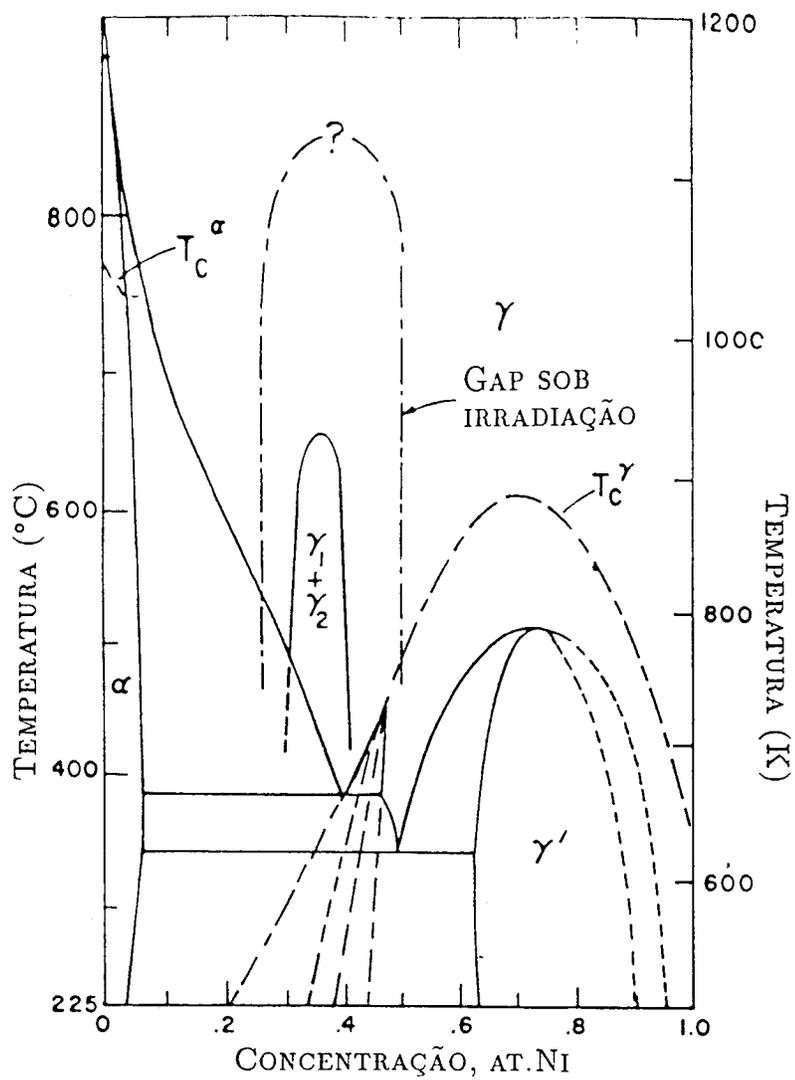


Figura 2.17: Diagrama de fase proposto por Russell e Garner [1990].

através de medidas de difração de neutrons.

Como pode-se ver pelos resultados apresentados, ainda não existe um acordo sobre o diagrama de equilíbrio do sistema FeNi para temperaturas abaixo de 800°C. Estes resultados são incompatíveis também com o diagrama de equilíbrio calculado por Kaufman e Ringwood [1961], para diferentes pressões, onde eles sugerem que existe um *gap* de miscibilidade porém só acima de 5 GPa, e 600°C, centrado em 50 at.% de Ni, como pode ser visto na figura 2.18. É bastante deslocado em relação ao *gap* proposto por Russell e Garner [1991] e Tanji et al [1978]. Pode-se notar ainda que a fase α diminui com o aumento da pressão.

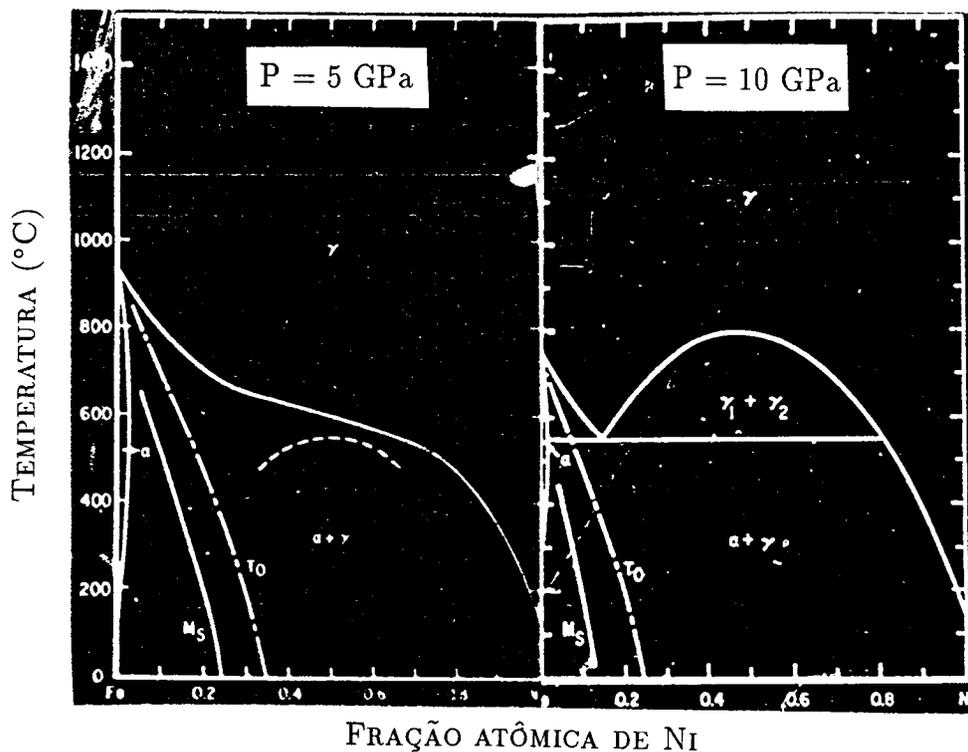


Figura 2.18: Diagramas de fase para pressões de 5 GPa e 10 GPa calculados por Kaufman e Ringwood [1961].

O sistema FeNi é extremamente complexo e a tendência a formação de diferentes fases em temperaturas baixas devem produzir não-homogeneidades estruturais que certamente se refletem também no comportamento magnético da liga, causando uma série de anomalias nas propriedades físicas nesta região. Como vimos, é bastante difícil produzir efetivamente

uma separação de fases “visível” nesta liga, devido principalmente, ao seu baixo coeficiente de difusão. Ficamos apenas com rearranjos atômicos em pequena escala, que tornam a liga não homogênea. Por outro lado, deve ser também extremamente difícil produzir uma liga FeNi completamente homogênea. Aparentemente a situação de equilíbrio na região em torno de 30 at.% de Ni é de fases separadas, passando por uma estrutura não homogênea [Morita et al 1983,1984, Chamberod et al 1978].

Como pode-se ver, tanto Reuter et al, como Russell e Garner, concordam no aumento do *gap* de miscibilidade sob efeito de irradiação, tanto na largura como na altura, porém ainda não existe um acordo sobre o diagrama de fase de equilíbrio do sistema FeNi para temperaturas abaixo de 800°C, principalmente na região Invar, onde a determinação da microestrutura está diretamente relacionada a um entendimento melhor das anomalias encontradas em diferentes propriedades físicas nesta região.

CAPÍTULO 3

Técnicas Experimentais

Neste trabalho usamos diferentes técnicas experimentais, tanto no processamento, como na análise das amostras.

O processamento destas amostras compreendeu basicamente três tipos de tratamentos:

- recozimentos em diferentes temperaturas (200 a 1200°C) e diferentes pressões, por tempos que variaram até uma semana;
- recozimentos por diferentes tempos, em temperaturas variando de 100 a 1000°C, em vácuo ou baixa pressão de Argônio;
- irradiação por bombardeamento iônico, utilizando íons de gases nobres (Ar, Ne e Kr).

Nos tratamentos de pressão até 6 GPa foram empregadas câmaras tipo *girdle e belt*, e tipo bigornas de Bridgman para pressões de 6 a 11 GPa. Estas câmaras permitem tratamentos simultâneos em pressão e temperatura. A técnica de alta pressão está descrita na seção 3.1.1.

Nos processos de recozimento somente em temperatura, foram usados dois tipos de fornos, um convencional, com precisão na temperatura de $\pm 10^\circ\text{C}$, e outro, mais sofisticado, com precisão de $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Os processos de irradiação por bombardeamento iônico foram realizados no implantador de 400 kV, HVVE, do Instituto de Física da UFRGS. Os princípios básicos desta técnica estão descritos na seção 3.1.2.

As análises realizadas compreenderam basicamente:

- caracterização de amostras por difração de raio-X, em diversas fases das experiências,

incluindo a investigação de eventuais linhas de superestrutura;

- medidas de Efeito Mössbauer por transmissão em amostras tratadas em pressão e/ou temperatura, e por elétrons de conversão (CEMS), em amostras implantadas;
- medidas de Temperatura de Curie, utilizando um susceptômetro;
- medidas de microdureza em algumas amostras.

Na seção 3.2.1 vamos apenas discutir alguns detalhes relativos à análise de superestrutura por difração de raio-X, para o caso especial da liga FeNi, já que a técnica de difração de raio-X é bastante conhecida para caracterizações estruturais usuais. Na seção 3.2.2, fizemos um resumo das técnicas de Espectroscopia Mössbauer por transmissão e por elétrons de conversão. Na seção 3.2.3 descrevemos as medidas de Temperatura de Curie, dando ênfase ao equipamento especialmente construído para este fim.

A seção 3.3 contém detalhes sobre a preparação das amostras e suas características, bem como, os tratamentos em temperatura.

Foi realizado um grande número de medidas, em ligas FeNi variando de 29 a 63 at.% de Ni, porém concentramos nossos estudos nas regiões de aproximadamente 30 e 40 at.% de Ni.

3.1 Técnicas de Processamento

3.1.1 Técnica de Altas Pressões

Nesta seção vamos descrever sucintamente a técnica de alta pressão, apenas discutindo pontos básicos, para o entendimento das experiências realizadas. Uma boa revisão desta técnica, pode ser encontrada em Sherman e Stadtmuller [1987] e Bradley [1969].

A importância da pressão como variável experimental no estudo de sólidos, surge do fato de ser o único modo de se variar o parâmetro de rede de um modo puro e controlado. Desta maneira, temos uma ferramenta para testar modelos e teorias que certamente devem depender de um dos parâmetros fundamentais de física do estado sólido: as distâncias interatômicas. Em geral pode-se causar uma variação de até 10% na distância interatômica, com pressões não muito difíceis de serem alcançadas, e esta variação pode causar efeitos

drásticos em muitas propriedades físicas dos materiais. Por outro lado, a pressão atua também no equilíbrio de fases, alterando ΔG , deste modo podendo induzir também eventuais transformações de fase, e gerando novos estados de equilíbrio. Por isto, esta técnica tem despertado muito interesse, tanto pelos aspectos científicos, como pelas implicações tecnológicas, principalmente na área de novos materiais.

O termo “alta pressão”, usualmente designa pressões acima de 0.1 GPa¹. Em certas regiões do universo ocorrem naturalmente altas pressões, que por razões óbvias não são acessíveis ao homem. A título de comparação, listamos na tabela 3.1 valores estimados para algumas destas pressões [Stewart 1967], e na tabela 3.2, listamos as altas pressões conseguidas até recentemente, por diversas técnicas [Sherman e Stadtmuller 1987]. É importante salientar que a técnica de altas pressões está limitada à resistência dos materiais disponíveis para a construção das câmaras e também, à geometria destas.

Situação	Pressões estimadas	
	Nível do mar	0.1 MPa
Abismo no Oceano Pacífico (da ordem de 10500 m)	0.1 GPa	10^3 atm
Centro da Terra	364 GPa	3.64×10^6 atm
Centro de Júpiter	5000 GPa	5×10^7 atm
Centro do Sol	10^4 GPa	10^8 atm
Centro de estrelas anãs densas	10^{10} GPa	10^{14} atm

Tabela 3.1: Altas pressões encontradas na natureza. Os valores são dados em Pascal e em atmosferas [Stewart 1967].

O problema básico nas câmaras de pressão é que as suas paredes estão sujeitas à pressões não hidrostáticas, sofrendo forças de compressão, tração e cisalhamento. Portanto a resistência do material empregado nas câmaras é que vai limitar a pressão máxima que poderá ser atingida. O material mais indicado para a construção da parte interna destas câmaras é

¹1 GPa = 10 kbar = 9869,2 atm. Pascal (Pa) é o nome da unidade no SI para N/m², recomendada atualmente para pressão, porém na maioria dos trabalhos em alta pressão ainda se usa o kbar.

Método	Pressões máximas
Compressores de gás	até 0.1 GPa
Pistão-Cilindro	4 GPa
Bigornas de Bridgman	20 GPa
Câmaras <i>belt e girdle</i>	8 GPa
Câmaras toroidais (russas)	10 GPa
Câmaras do tipo bigornas de diamante (DAC - <i>Diamond Anvil Cell</i>)	300 GPa
Ondas de choques geradas por explosões	50 - 500 GPa
Centro de bolas de fogo de grandes armas nucleares logo após a explosão	10 ⁴ GPa

Tabela 3.2: Altas pressões geradas artificialmente [Sherman e Stadtmuller 1987].

o carboneto de tungstênio sinterizado (WC) ou “metal duro”, com uma resistência à compressão muito grande, porém bastante frágil. A sua baixa tenacidade é compensada através de suportes laterais, feitos de aços especiais. Toda a tecnologia envolvida na construção destas câmaras é bastante sofisticada, porque envolve a usinagem de materiais muito duros, como o WC, ou aços especiais, como *maraging*, com bastante precisão. O paralelismo entre as faces dos pistões, por exemplo, tem importância fundamental e qualquer desvio pode gerar trincas, ou mesmo quebrar os pistões na primeira prensagem [Bradley 1969].

Na tabela 3.2 listamos diferentes tipos de câmaras de alta pressão, sendo que uma das mais difundidas e que possui geometria mais simples, é a do tipo pistão-cilindro. Temos basicamente um cilindro, no interior do qual deslizam dois pistões, que comprimem a amostra. Detalhes sobre a construção e os limites destas câmaras, assim como aquelas de geometria mais complicada, podem ser encontrados no livro de Sherman e Stadtmuller [1987]. Nas seções posteriores, descreveremos as câmaras do tipo *belt*, *girdle* e bigornas de Bridgman, utilizadas neste trabalho².

Além do problema de construção da câmara em si, existe o problema de como se pode

²Estas câmaras foram projetadas e construídas no Laboratório de Altas Pressões do IF-UFRGS.

“transmitir” a pressão alta para a amostra o mais hidrostáticamente possível. A maneira mais segura de se conseguir uma boa hidrostaticidade, seria colocando a amostra num meio transmissor líquido, porém isto não é viável em muitos tipos de câmara, principalmente por problemas de vedação. Além disto deve ser lembrado que a maioria dos líquidos se solidificam ou se tornam muito viscosos, já em pressões da ordem de 3 GPa, portanto a pressão na amostra deixa de ser homogênea. Uma boa hidrostaticidade, num grande intervalo de pressão, pode ser conseguida através de um meio sólido, suficientemente macio. Neste caso diz-se que a pressão é quasi-hidrostática. Os materiais que podem ser usados como meio transmissor de pressão, devem possuir algumas propriedades básicas, como por exemplo: tensão de cisalhamento e compressibilidade zero, serem químicamente inertes, não penetrarem na amostra ou na câmara de pressão, serem fáceis de manusear, etc. É claro que dificilmente teremos um material que preencha todos estes requisitos e a escolha, portanto, deve ser feita de acordo com as necessidades de cada experiência. Os materiais mais usados são: pirofilita, nitreto de boro cúbico (BN), NaCl, AgCl e In.

Outro problema na técnica de alta pressão é a medida da pressão que efetivamente está atuando na amostra. Devido às geometrias complicadas de algumas câmaras de alta pressão, dificilmente se consegue medir a pressão simplesmente como *Força / Área*. Dependendo do tipo de câmara, pode-se calibrar a pressão através de métodos óticos, como no caso da célula de diamante (DAC) [Jayaramam 1983], ou através de medidas da variação de resistência elétrica, que certos materiais apresentam com a pressão, que é o método que usamos. Uma boa revisão sobre técnicas de calibração de pressão é dada por Sherman e Stadtmuller [1987]. Para a faixa de pressão que estamos interessados, bismuto e itérbio, são os materiais comumente usados. São cortados em tiras finas ($4 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm} \times 20 \mu\text{m}$) e colocados perto da amostra. Mede-se resistência fazendo-se passar uma corrente fixa pelos calibrantes e medindo-se a tensão. Esta varia proporcionalmente à resistência, que apresenta quedas bruscas para determinadas pressões, onde ocorrem transições de fase. Esta calibração é feita sempre em temperatura ambiente. Para temperaturas altas, sabe-se que a pressão aumenta, e neste caso, estima-se um erro máximo na pressão em torno de 6 GPa, da ordem de $\pm 0.5 \text{ GPa}$. Curvas típicas de resistência elétrica vs. pressão, para o

Bi e Yb, obtidas em câmaras *belt* são mostradas na figura 3.1. As transições ocorrem nas seguintes pressões: Bi I \rightarrow II em 2.55 GPa e Yb I \rightarrow II em 4 GPa, sendo que o Bi apresenta ainda uma transição de fase em 7.5 GPa, que não aparece nesta calibração.

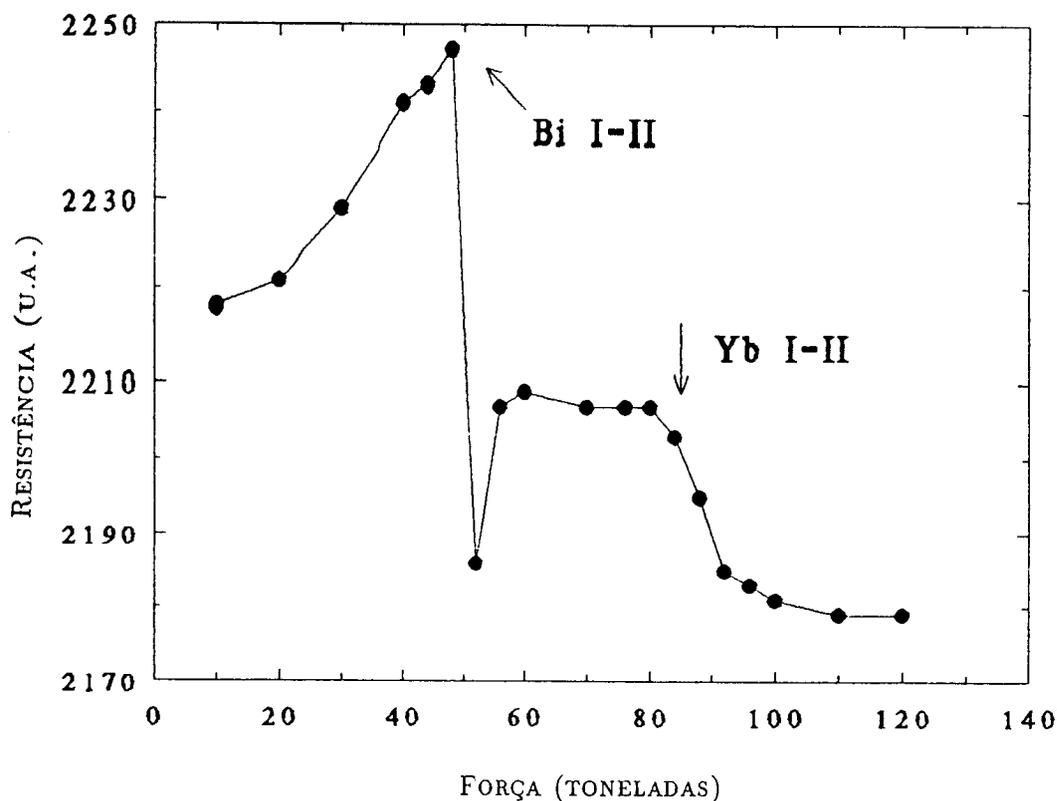


Figura 3.1: Comportamento típico para a resistência elétrica de um calibrante constituído de Bi e Yb, como função da força aplicada, lida diretamente no manômetro da prensa, para a câmara belt. Podemos observar a primeira transição do Bi e do Yb.

Câmaras do tipo *girdle* e do tipo *belt*

Na figura 3.2, podemos ter uma idéia da geometria destas câmaras. Os pistões têm forma cônica, e possuem um suporte radial, que aumenta á medida que o pistão avança na direção da amostra, aumentando a pressão. Entre o pistão e a câmara é colocado uma espécie de selador, que evita o contato e aumenta o atrito entre estas duas partes, e ao mesmo tempo, não deixa que a amostra escoe para fora, a medida que a pressão sobe. Esta parte é chamada de gaxeta. A principal diferença entre estes dois tipos de câmara

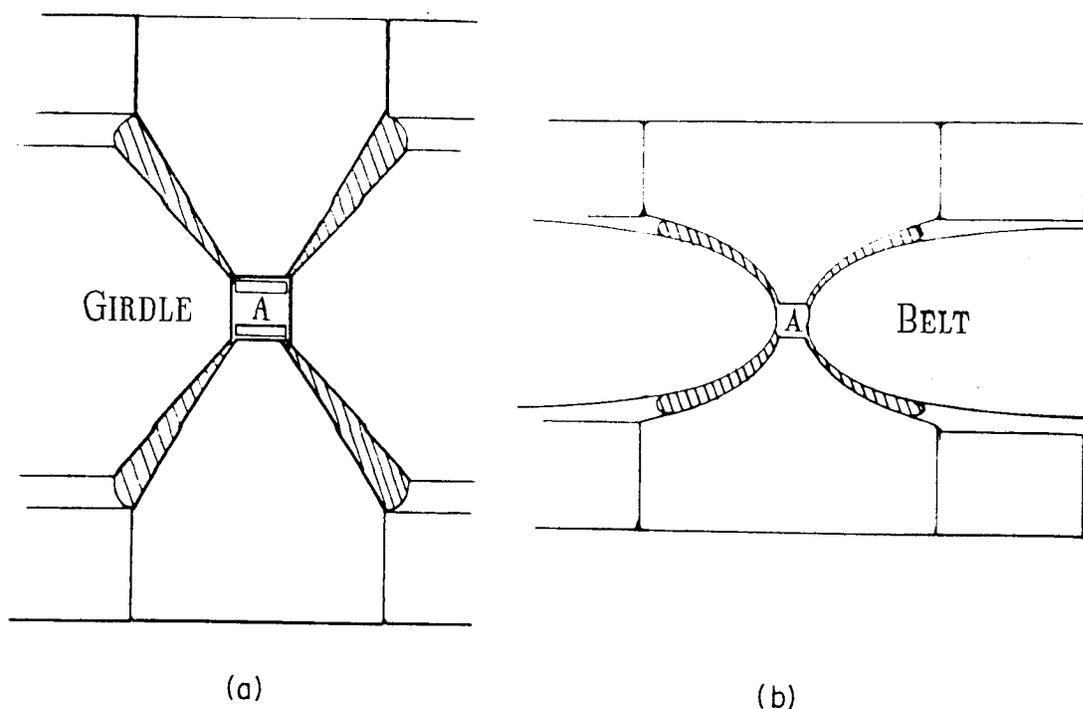


Figura 3.2: (a) Esquema de uma câmara girdle e (b) de uma câmara belt. O volume da amostra está indicado como A e a parte hachuriada mostra a gaxeta, nos dois casos.

está apenas na forma de seus pistões e “cinta”. Na câmara do tipo *girdle*, os pistões são cones truncados, enquanto que na *belt*, temos cones truncados, porém com uma determinada curvatura, portanto sem cantos vivos, que normalmente são pontos críticos onde se acumula tensão, o que acaba fragilizando o material. Além disso, permite a obtenção de uma melhor hidrostaticidade.

As duas câmaras, *girdle* e *belt*, usadas no presente trabalho estão representadas nas figuras 3.3 e 3.4, respectivamente. Nas duas câmaras, os valores máximos de pressão e temperatura são da ordem de 7 GPa e 2000°C. O aquecimento da amostra é feito mediante a passagem de uma corrente elétrica diretamente num tubo de aço inox, que funciona como um forninho, onde se encontra a amostra, circundada por BN, que além de um bom condutor térmico, é um meio transmissor de pressão bastante razoável, além de químicamente bastante inerte. A montagem da gaxeta com a amostra e os materiais utilizados são mostrados com detalhe na figura 3.5. A medida de temperatura é feita *in situ* usando-se termopares de Chromel-Alumel. É feita uma calibração em função da potência aplicada, ou seja,

obtêm-se uma curva de temperatura vs. potência, que normalmente pode ser extrapolada linearmente para temperaturas acima de 1000°C (da ordem de 0.9 W/°C). Estimou-se o erro nestas medidas, em torno de $\pm 30^\circ\text{C}$. Entretanto a temperatura permanece bastante estável, com variações de no máximo $\pm 2^\circ\text{C}$. A calibração de pressão foi feita utilizando-se calibrantes de Bi e Yb, obtendo-se tipicamente curvas como a da figura 3.1.

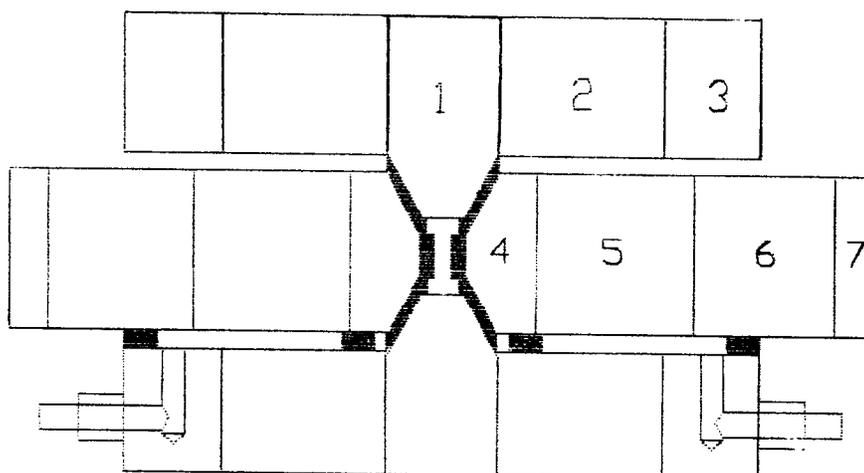


Figura 3.3: Esquema detalhado da câmara girdle usada neste trabalho. Consiste em dois pistões cônicos e um cilindro na forma de "cinta". Os materiais empregados nesta câmara são: 1 e 4 - WC, 2 e 5 - aço AISI 4340, 3 e 7 - aço AISI 1020 e 6 - aço AISI 1045. A parte hachuriada mostra a gaxeta. Escala 1:2.

Estas câmaras são colocadas numa prensa grande, que pode chegar a uma carga máxima de 500 toneladas. Normalmente para se atingir uma pressão de 6 GPa na amostra, usando nossa câmara *belt* de 12 mm de diâmetro interno, aplicamos cerca de 120 toneladas.

Cabe ressaltar aqui que as câmaras, *girdle* e *belt*, são usadas no nosso laboratório para síntese de diamante, numa região de 6 GPa e 1400°C, com um ótimo desempenho.

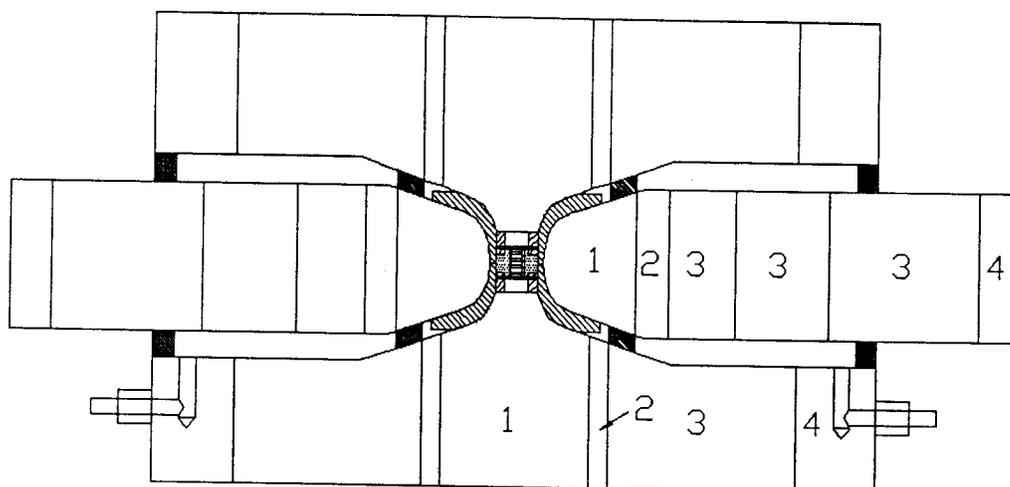


Figura 3.4: Esquema detalhado da câmara belt usada neste trabalho. Possui pistões cônicos com uma curvatura, que é acompanhada também pela "cinta". Os materiais empregados nesta construção são: 1 - WC, 2 - aço maraging, 3 - aço AISI 4340 e 4 - aço AISI 1020. A parte hachuriada mostra a gaxeta com a amostra. Escala 1:2.

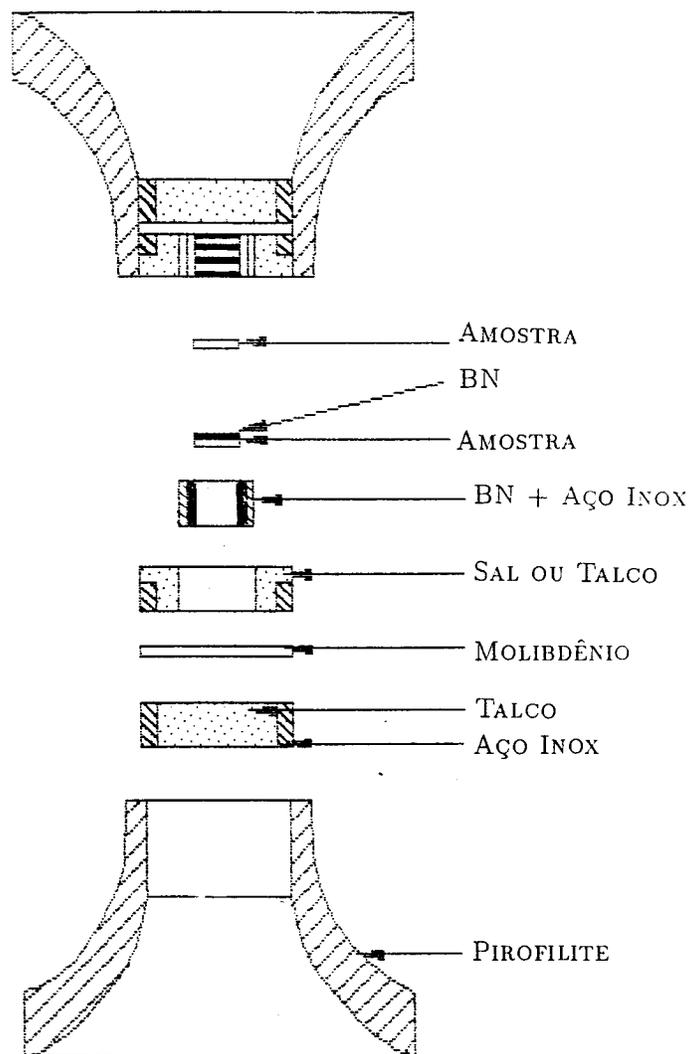


Figura 3.5: Detalhes da gaxeta da câmara belt (escala 1:1). Para a girdle temos uma gaxeta bastante semelhante.

Bigornas de Bridgman

Bigornas de Bridgman permitem atingir pressões de até 15 GPa. Um esquema deste equipamento está mostrado na figura 3.6. Possuem pistões cônicos truncados, de carboneto de tungstênio, suportados radialmente. As extremidades planas dos pistões medem cerca de 12 cm de diâmetro e a gaxeta consiste num disco de material compressível (usamos pirofilita recozida), com alto coeficiente de atrito interno para evitar escoamento. Este disco (espessura ≈ 0.3 mm) possui um orifício no centro com um diâmetro de 6 mm onde se coloca a amostra. Nas nossas medidas usamos amostras na forma de tiras, com dimensões típicas de $14 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 40 \text{ }\mu\text{m}$, colocadas entre dois discos de nitreto de boro (diâmetro de 6 mm), que funcionam como meio transmissor de pressão. A geometria desta câmara é bastante diferente das câmaras descritas anteriormente. A pressão é efetivamente intensificada neste caso, e este efeito foi chamado por Bridgman de “princípio do suporte maciço”. O disco de pirofilita é comprimido e a pressão na região central (onde se encontra a amostra) é aumentada, enquanto que na periferia deste disco a pressão é zero, já que não há suporte material, havendo um fluxo plástico de material para fora [Wakatsuki et al 1972]. Existe um compromisso entre a espessura do disco e a força de compressão, o que permite que se atinja pressões uniformes no centro, com um mínimo de fluxo de material para fora.

Com esta câmara aplicamos pressões de até 11 GPa em nossas amostras, e temperaturas entre 200 e 900°C. A calibração de pressão foi feita usando-se também calibrantes de Bi e Yb. O aquecimento da amostra é feito fazendo-se passar diretamente uma corrente na amostra. Uma calibração típica para a temperatura, considerando a amostra com as dimensões descritas acima é de $0.33 \text{ W}/^\circ\text{C}$.

É importante ainda ressaltar que a hidrostaticidade neste sistema não é tão boa como para as câmaras tipo *belt* e *girdle*.

3.1.2 Técnica de Bombardeamento Iônico

O bombardeamento iônico é uma técnica que permite alterar a superfície de um material sólido, provocando mudanças estruturais, como: desordem, amorfização, formação de fases

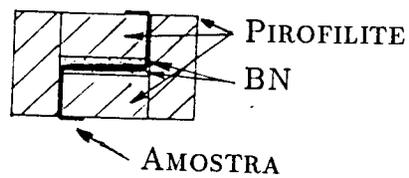
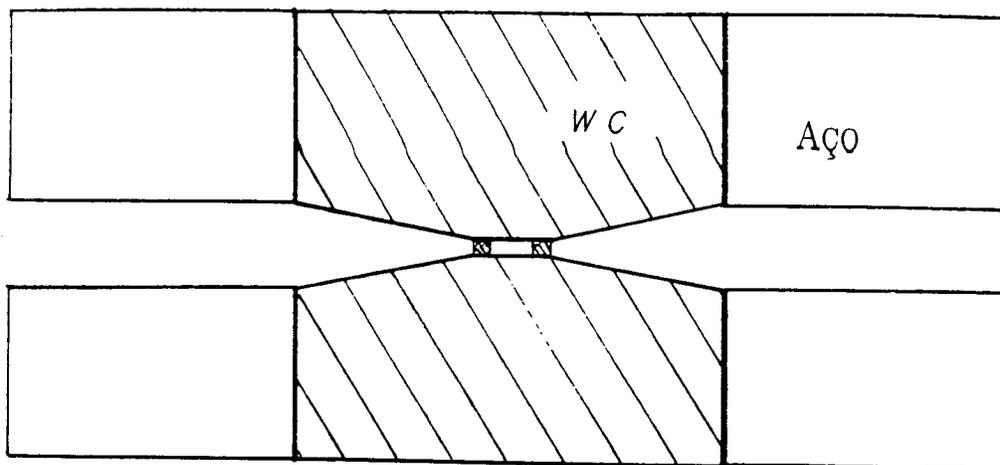


Figura 3.6: Esquema de uma bigorna de Bridgman. Escala 2:1. Em detalhe mostramos a colocação da amostra no sistema.

térmicamente instáveis e também, dissolução de fases térmicamente estáveis. Diferentes mecanismos têm sido propostos para explicar as alterações provocadas pela irradiação, entre eles podemos citar dois mecanismos competitivos: difusão auxiliada por irradiação e mistura. No primeiro, teríamos um aumento na difusão, através da criação de defeitos pontuais gerados pelo bombardeamento, com um alcance mais localizado, enquanto que no segundo caso, teríamos mudanças mais drásticas, ocasionadas pelos efeitos de mistura dos deslocamentos atômicos, gerando uma desordem, ou até mesmo amorfização. Estes mecanismos, assim como outros, são discutidos com bastante detalhe num artigo de Russell [1984].

Neste trabalho estamos interessados nos efeitos de bombardeamento de íons de gases nobres em ligas FeNi, que provocam apenas alterações na estrutura da superfície das amostras, pois são átomos neutros e não introduzem nenhuma alteração química. O que estamos variando basicamente, é a massa destes íons incidentes e queremos estudar como os mecanismos de difusão auxiliada por irradiação e mistura, se comportam em função da massa destes íons incidentes.

Vamos discutir os aspectos teóricos desta técnica de uma forma resumida, mas que nos permita a interpretação dos resultados experimentais obtidos. Basicamente, estamos interessados em analisar as alterações causadas na superfície bombardeada, e para isto é necessário entender os mecanismos pelos quais os íons perdem energia ao penetrar na matéria. A grandeza que nos fornece o quanto de energia é perdida por unidade de distância percorrida, é o *poder de freamento* dE/dR , onde E é a energia e R , o alcance do íon. Esta grandeza é a soma de dois fatores: um que define a perda de energia na interação dos íons com os núcleos do alvo, chamado freamento nuclear $(dE/dR)_n$ e outro, que define a perda de energia na interação dos íons com os elétrons e a rede do alvo, chamado freamento eletrônico $(dE/dR)_e$ [Ziegler et al 1985]. Dependendo da energia do íon incidente, podemos ter a predominância de um ou de outro processo. Podemos escrever, então, o poder de freamento total como:

$$\frac{dE}{dR} = \left(\frac{dE}{dR} \right)_n + \left(\frac{dE}{dR} \right)_e$$

Conhecendo-se o poder de freamento pode-se determinar a distribuição dos íons no alvo,

que é chamado de perfil de implantação. Para se calcular estas quantidades considera-se que o principal mecanismo de perda de energia é através de colisões elásticas no caso da interação dos íons com os núcleos e inelásticas, no caso dos íons com os elétrons e a rede. Estas interações podem ser tratadas pela Mecânica Clássica, através basicamente de cálculos de seção de choque. São cálculos bastante complicados, principalmente por envolverem um número grande de partículas, bem como os potenciais de interação entre elas. Existem muitos trabalhos nesta área, e uma boa revisão do assunto pode ser encontrada no livro de Ziegler et al [1985].

Na figura 3.7 mostramos em que regiões cada um destes processos é predominante, em termos da energia e velocidade inicial do íon. Existem três regiões distintas em energia, sendo que nas regiões de baixas energias, I ($E < 25$ keV/uma), predominam as colisões elásticas, enquanto que nas regiões de altas energias, III ($E > 200$ keV/uma), predominam as colisões inelásticas. Existe uma região intermediária de energia (II), onde estes dois mecanismos de colisões competem. Nesta região, portanto é difícil encontrar uma solução única, que descreva a perda de energia em todo o intervalo [Cruz 1986].

A partir dos cálculos do poder de freamento, pode-se determinar a distribuição dos íons em torno de um valor médio de profundidade, que é basicamente o que nos interessa calcular. Biersack e Haggmark [1980] desenvolveram um programa de computação, que realiza o cálculo teórico do espalhamento e freamento dos íons incidentes nos alvos, considerados amorfos, utilizando o método de simulação de Monte Carlo. Calculam a trajetória de cada íon separadamente dentro do alvo, o que é feito para um número razoável de partículas, obtendo-se assim um resultado estatístico da distribuição dos íons no sólido. Este programa de simulação é conhecido como TRIM (**T**ransport of **I**ons in **M**atter). Pode nos fornecer ainda a distribuição dos danos causados pela implantação, como o número de vacâncias e intersticiais criados, e também o número de partículas retroespalhadas.

O perfil da distribuição destes íons no alvo, em termos da concentração e da profundidade, é mostrado esquematicamente na figura 3.8 [Fichtner 1988]. As distribuições dos íons implantados são gaussianas, caracterizadas pelo alcance médio de penetração dos íons, R_p , e o seu desvio padrão ΔR_p .

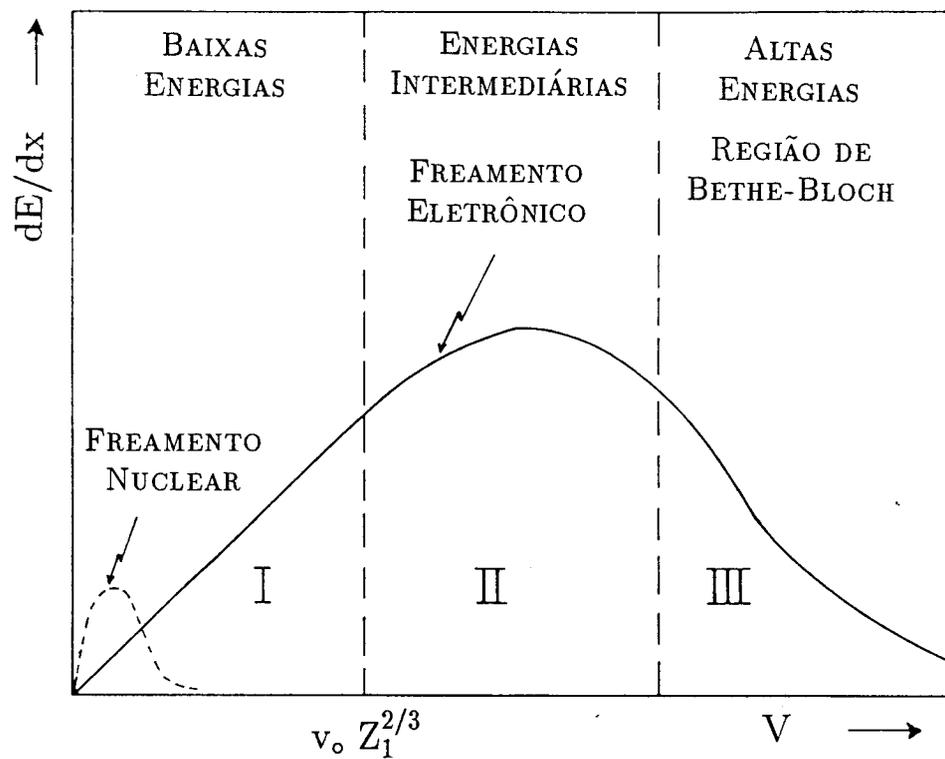


Figura 3.7: Classificação qualitativa das diferentes regiões para as curvas de poder de freamento nuclear e eletrônico, onde v_0 é a velocidade inicial do íon e Z_1 o seu número atômico [Cruz 1986].

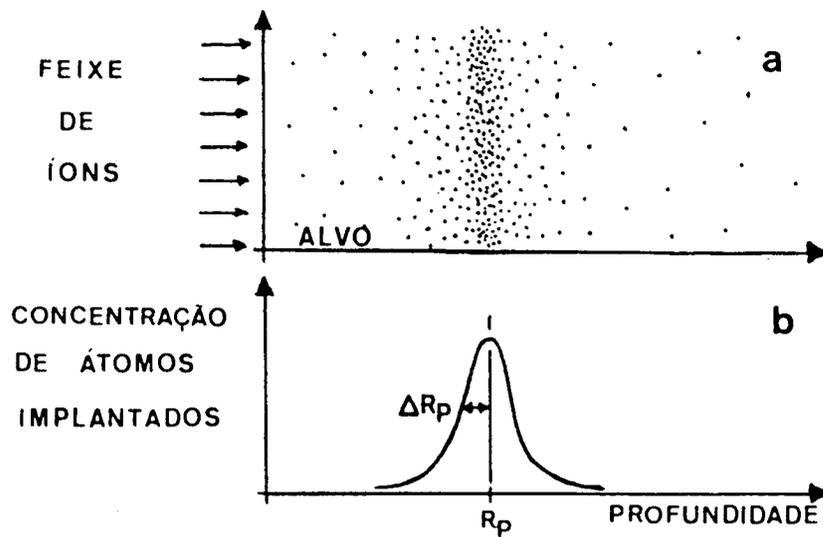


Figura 3.8: (a) Distribuição típica de íons monoenergéticos implantados em alvos sólidos. R_p nos dá profundidade média de penetração e ΔR_p é o desvio padrão da distribuição dos átomos implantados [Fichtner 1988].

Neste trabalho, em particular, o que nos interessa calcular é o número de deslocamentos por átomos alvo, dpa , produzidos nos processos de implantação com os diferentes íons. Esta quantidade pode ser calculada através da relação de Kinchin-Pease [Sigmund 1969]:

$$P(x) = \frac{0.8\phi}{2NE_d} \left(\frac{dE}{dx} \right)_n$$

onde ϕ é o fluxo de íons, N a densidade atômica do alvo, E_d é a energia efetiva de deslocamento, $(dE/dx)_n$ é a energia dos íons depositada por unidade de profundidade e finalmente, $P(x)$ é o número de deslocamentos por átomos alvo (dpa). Usando o programa TRIM, calculamos o dpa a partir do conhecimento do alcance do íon, R_p , do número de vacâncias produzidas por íon incidente ao longo de sua trajetória, N_{va} , da densidade do alvo, Z , e da dose de implantação (íons/cm²), Φ , conforme a seguinte expressão :

$$dpa = \frac{N_{va} \Phi}{Z R_p}$$

A utilização destes dados será discutida no capítulo 4, assim como os fenômenos que decorrem do bombardeamento de íons na matéria, como transformações de fase, segregação de átomos, aumento de difusão , etc.

3.2 Técnicas de Análise

3.2.1 Difração de Raio-X

A técnica de difração de raio-X é uma ferramenta importante para investigar a estrutura fina da matéria, sendo uma das técnicas mais empregadas na elaboração de diagramas de equilíbrio. Uma boa revisão sobre difração de raio-X pode ser encontrada no Cullity (1967) e Klug e Alexander [1974].

Sabe-se que a variação no arranjo atômico, que ocorre no processo de ordenação, produz uma mudança particular no espectro de difração de raio-X: linhas que normalmente são extintas para determinadas estruturas, aparecem no espectro da liga ordenada. Estas linhas extras são chamadas de linhas de superestrutura e é através da intensidade integrada destas linhas que podemos medir o parâmetro de ordem de longo alcance.

A intensidade I_S das reflexões de superestrutura e a intensidade das linhas fundamentais I_F , para ligas binárias perfeitamente ordenadas, são dadas respectivamente por:

$$I_S \propto (f_A - f_B)^2,$$

$$I_F \propto (f_A + f_B)^2,$$

onde f_A e f_B são os fatores de espalhamento dos dois elementos da liga. Se tivermos uma onda espalhada numa direção $2\theta = 0$, por um átomo contendo Z elétrons, então $f = Z$. Quando θ aumenta, as ondas espalhadas por elétrons individuais tornam-se cada vez mais fora de fase e f diminui. Os valores de f são tabelados para vários átomos e valores de $(\sin\theta)/\lambda$.

Os fatores de espalhamento são muito próximos para o Fe e Ni. Se fizermos a razão das intensidades de superestrutura e fundamental, por exemplo para $(\sin\theta)/\lambda = 0$, vamos ver que esta razão é particularmente desfavorável para a liga FeNi:

$$\frac{I_S}{I_F} \sim \left(\frac{f_{Fe} - f_{Ni}}{f_{Fe} + f_{Ni}} \right)^2 \sim \left(\frac{26 - 28}{26 + 28} \right)^2 \sim 0.0014.$$

No entanto, podemos aumentar a intensidade da linha de superestrutura em relação a intensidade da linha fundamental, quando os dois átomos envolvidos tem quase o mesmo número atômico, se fizermos uma escolha adequada da radiação incidente. Quando o comprimento de onda da radiação incidente λ for quase igual ao comprimento de onda λ_K do pico de absorção K do elemento espalhador, o fator de espalhamento deste elemento pode diminuir sensivelmente. Para a liga FeNi, se escolhermos radiação de Co, onde $\lambda_{CoK\alpha} = 1.79 \text{ \AA}$, este é bastante próximo do pico de absorção do Fe, $\lambda_{FeK} = 1.74 \text{ \AA}$, portanto podemos diminuir o fator de espalhamento do Fe. Próximo do pico de absorção, temos então $\lambda_{CoK\alpha} \approx \lambda_{FeK}$, o que provoca uma variação no fator de espalhamento Δf , que deve ser adicionado ao fator de espalhamento obtido para $\lambda \ll \lambda_K$, o que permitirá elevarmos a intensidade da linha de superestrutura I_S de um fator de 5 aproximadamente, se considerarmos também o fator de Lorentz, o qual envolve fatores geométricos que influenciam na intensidade da linha, e no caso de ângulos pequenos, ocorrerá um aumento nesta intensidade.

Nas medidas de difração de raio-X para investigação de eventuais linhas de superestrutura, usamos radiação de Cobalto $K\alpha$, com uma sensibilidade (relação sinal-ruído) da ordem de 3, e para medidas comuns, para simples caracterização das amostras foi usada radiação de Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$).

3.2.2 Efeito Mössbauer

A literatura sobre o Efeito Mössbauer e sua aplicação na análise de diferentes sistemas é bastante extensa. Uma boa descrição deste efeito, tanto do ponto de vista teórico como de aplicação, pode ser encontrado em Wertheim [1964] e Gütlich [1978], entre outros. Ainda existem diversos trabalhos desenvolvidos neste Instituto, que fazem uma boa revisão sobre o assunto, como por exemplo no de Silva [1977]. Por isso, descreveremos esta técnica resumidamente, enfocando apenas os aspectos relevantes para o nosso trabalho.

Entende-se por Efeito Mössbauer ou Ressonância Nuclear Gama, a emissão ou absorção ressonante de radiação gama por núcleos atômicos, em sólidos, sem perda de energia por recuo. O Efeito Mössbauer por transmissão, utilizado neste trabalho na análise de amostras pressionadas em temperatura, consiste na detecção dos raios γ emitidos por uma fonte em movimento, que atravessam a amostra, ou seja, conta-se a fração de raios γ que não são absorvidos pela amostra. Já na análise de amostras irradiadas, utilizamos a técnica de *CEMS* – *Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy*, ou seja, Efeito Mössbauer por elétrons de conversão, onde a absorção ressonante é detectada através de elétrons de conversão gerados pela desexcitação do núcleo.

A fonte usada nos dois casos foi de ^{57}Co Rh, que decai para ^{57}Fe (veja figura 3.9), já que nossa amostra é rica em Fe. Este é um dos isótopos mais utilizados nesta técnica, por uma série de vantagens práticas, sendo um elemento abundante na natureza, e de fácil manipulação. É ainda extremamente importante em metalurgia, onde a Espectroscopia Mössbauer tem sido extensivamente utilizada.

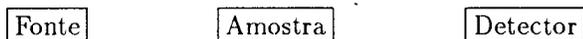
Esta técnica tem se mostrado especialmente útil na identificação qualitativa e quantitativa de fases. O núcleo ressonante pode ser pensado como uma microsonda que permite a investigação da sua vizinhança, sendo possível analisar efeitos de ordem química que não

são sensíveis, por exemplo numa análise de raio-X. Esta técnica foi bastante empregada no estudo das ligas Invar, principalmente na separação e ordenação de fases deste sistema. Espectros de meteoritos (figura 2.11) e amostras de FeNi irradiadas com elétrons (figura 4.24) mostram nitidamente pelo menos duas fases, representadas por um sexteto e um singleto, que identificam respectivamente, uma fase magnética com um desdobramento quadrupolar, indicando uma fase ordenada estruturalmente, e uma fase paramagnética. Entretanto temos que ressaltar aqui, que esta técnica não possui resolução suficiente na análise de detalhes mais finos do diagrama de fase, como ordem de curto alcance, clustering, etc, pelo menos na escala em que estas inhomogeneidades estruturais ocorrem nesta liga.

A seguir vamos descrever sucintamente as duas técnicas Mössbauer empregadas neste trabalho, dando ênfase especial aos parâmetros Mössbauer, que podem ser obtidos dos espectros, e que nos dão informações qualitativas e quantitativas sobre o sistema estudado. Todas as medidas realizadas neste trabalho foram feitas num equipamento Mössbauer convencional, operando num modo de aceleração constante, no Laboratório de Efeito Mössbauer do Instituto de Física da UFRGS.

Efeito Mössbauer por transmissão

Numa experiência na chamada geometria de transmissão, temos o seguinte esquema:



Esta configuração é conveniente para se analisar a amostra em *bulk*. A energia dos raios γ emitidos pode ser variada, pelo movimento cíclico da fonte, através do efeito Doppler, deste modo pode-se obter vários graus de superposição entre as linhas de emissão e absorção. Quando as linhas de emissão e absorção se superpõem completamente, isto é, estão centradas na mesma energia, a absorção será máxima e a transmissão será mínima.

Efeito Mössbauer por elétrons de conversão

A geometria usada para a observação do Efeito Mössbauer por elétrons de conversão é a seguinte:

Fonte

Detector

Amostra

Neste caso, usa-se um detector especial – um contador proporcional à gás, construído de modo que a superfície da amostra fique exposta a radiação dentro do detector. O gás utilizado é uma mistura de He com metano ou metanol que flui constantemente através do contador. Este método é conveniente para análise de superfícies finas. No caso de elétrons de conversão, o maior coeficiente de conversão é devido aos elétrons da camada K, que representam 81% dos eventos e possuem uma energia de 7.3 keV, limitando em cerca de 2000 Å, a profundidade abaixo da superfície que pode ser analisada. Medimos os elétrons retroespalhados, e teremos um máximo de re-emissão, quando houver a superposição completa das linhas de emissão e absorção. Na figura 3.10 podemos ver as radiações envolvidas para o ^{57}Fe .

Parâmetros Mössbauer

As informações que podem ser obtidas dos espectros Mössbauer, tanto de transmissão como de absorção, estão relacionadas com a natureza e a ordem de grandeza, do que se convencionou chamar de “interações hiperfinas nucleares”, que são perturbações nos níveis de energia nucleares, geradas pela interação do núcleo com os campos elétricos e magnéticos que o circundam. Estes campos são gerados pela vizinhança do núcleo, portanto, qualquer alteração nesta vizinhança, modificará a perturbação nos níveis nucleares. Vamos descrever os parâmetros que refletem estas interações, chamados de parâmetros Mössbauer.

Os parâmetros que podem ser facilmente obtidos de um espectro Mössbauer³, tanto de transmissão como por elétrons de conversão, são:

- δ , deslocamento isomérico,
- ΔE_Q , desdobramento quadrupolar elétrico, e
- H, campo magnético hiperfino.

Estes parâmetros permitem que se obtenha informações sobre o ambiente físico e químico em que se encontra o núcleo analisado, no nosso caso, o núcleo de Fe, na liga FeNi.

³Os espectros mostrados nas próximas figuras são espectros Mössbauer de transmissão.

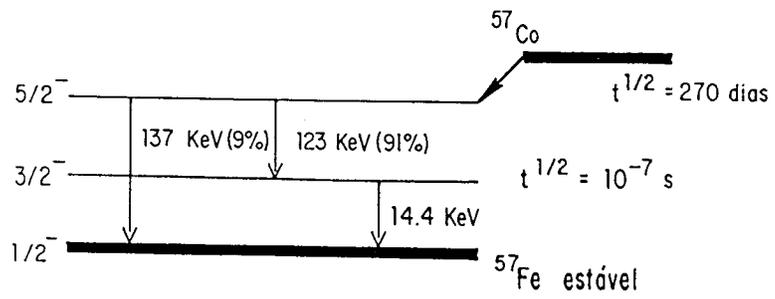


Figura 3.9: Esquema de decaimento do ^{57}Co por captura de elétrons. A transição usada no Efeito Mössbauer é a de 14.4 keV de energia.

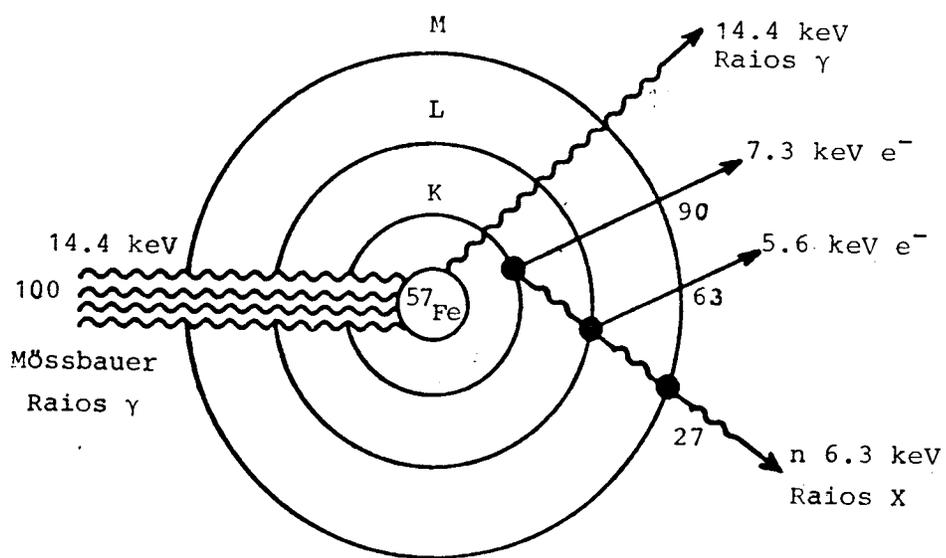


Figura 3.10: Esquema para os processos de conversão interna para a radiação de 14.4 keV do ^{57}Fe .

O deslocamento isomérico δ , é uma consequência da interação de monopolo elétrico, isto é, a interação Coulombiana entre o núcleo (considerado de tamanho finito), e os elétrons que tem probabilidade não nula de se encontrarem dentro da região nuclear, que são essencialmente os elétrons s. Esta interação resultará num deslocamento nos níveis de energia nucleares. Dependendo da vizinhança do núcleo absorvedor (amostra) e do seu ambiente físico (temperatura, pressão, etc.), teremos alterações na densidade de elétrons no núcleo, provocando um deslocamento nos níveis de energia da fonte (ΔE_F), diferente do deslocamento nos níveis de energia do absorvedor (ΔE_A). Exatamente esta diferença de energia é definida como deslocamento isomérico. Esta situação está ilustrada na figura 3.11.

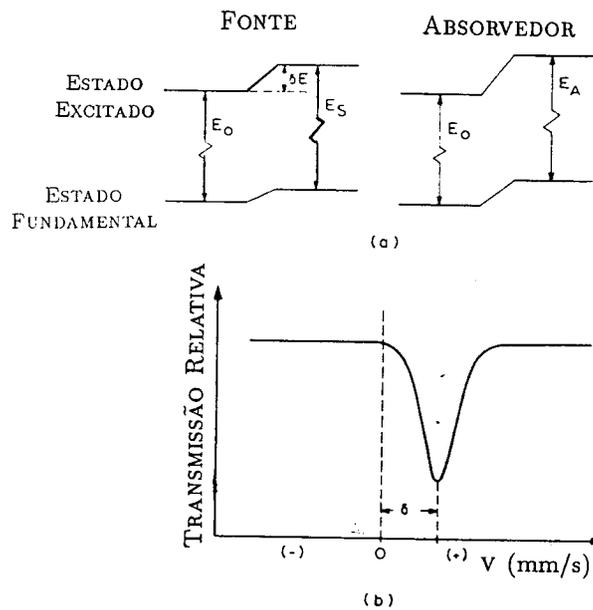


Figura 3.11: Origem do deslocamento isomérico. (a) Interação de monopolo elétrico entre a carga nuclear e os elétrons no núcleo, deslocam os níveis de energia. (b) Espectro Mössbauer resultante [Gütlich et al 1978].

A medida do desvio da simetria esférica para a massa nuclear é caracterizada pelo momento de quadrupolo nuclear Q . Para estados nucleares com spin $I = 0$ ou $1/2$, $Q = 0$,

portanto tem simetria esférica, enquanto que para estados com spin $I > 1/2$, $Q \neq 0$. Neste caso haverá uma interação de Q com o gradiente de campo elétrico (GCE), devido às cargas externas ao núcleo, dando origem ao desdobramento quadrupolar elétrico ΔE_Q . O resultado desta interação é o desdobramento dos níveis nucleares, levantando parcialmente suas degenerescências de ordem $2I + 1$. Como um exemplo, o efeito do desdobramento quadrupolar no ^{57}Fe com $I = 3/2$ no estado de 14.4 keV e $I = 1/2$ no estado fundamental, é mostrado na figura 3.12, onde podemos ver que os sub-estados caracterizados pelo número magnético de spin m_I , que aparecem devido ao desdobramento quadrupolar, permanecem degenerados. Esta degenerescência pode ser removida através de uma perturbação magnética, chamada de interação dipolar magnética ou efeito Zeeman nuclear, que aparece da interação entre o momento de dipolo magnético μ e o campo magnético H , no núcleo. Assim, quando o isótopo Mössbauer se acha em um composto magneticamente ordenado, a degenerescência de seus níveis será totalmente levantada.

Na figura 3.13 está esquematizado o efeito da interação hiperfina magnética no ^{57}Fe , onde o nível $I = 3/2$ é desdobrado em quatro sub-estados e o estado fundamental com $I = 1/2$ é desdobrado em dois sub-estados. As transições permitidas no ^{57}Fe são seis, e são mostradas também na figura 3.13. Os números dentro de um círculo referem-se às intensidades relativas das linhas, que dependem de vários fatores, como a polarização dos raios γ incidentes e a isotopia do absorvente. A separação entre as linhas de absorção depende do campo magnético interno que atua sobre o núcleo absorvente. No caso do ^{57}Fe , o campo magnético está relacionado com a separação entre a primeira e a sexta linha do espectro.

A interação hiperfina magnética é observada em compostos ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos e é uma medida do campo magnético interno (H) que atua sobre o núcleo de Fe.

Um parâmetro adicional que pode ser calculado num espectro Mössbauer é a área relativa dos diferentes sítios que compõe o espectro. Esta área será proporcional a percentagem das fases presentes, desde que as frações de absorção sem recuo sejam as mesmas. Cabe ressaltar ainda, que todos estes parâmetros são obtidos através de um programa bastante

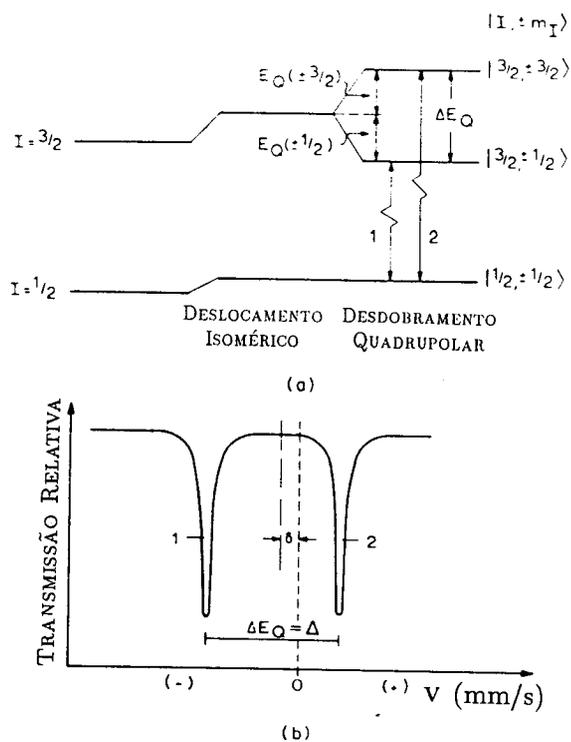


Figura 3.12: Desdobramento quadrupolar no ^{57}Fe com $I = 3/2$ no estado excitado e $I = 1/2$ no estado fundamental. (a) O nível $3/2$ é desdobrado em dois níveis: $m_I = \pm 1/2$ e $m_I = \pm 3/2$ (m_I é o número quântico magnético nuclear). O nível $1/2$ não é desdobrado, porque $Q = 0$ num núcleo com $I = 1/2$. Os níveis $I = 3/2$ e $I = 1/2$ são deslocados pela interação de monopolo elétrica, dando origem ao deslocamento isomérico. (b) Espectro Mössbauer resultante [Gütlich et al 1978].

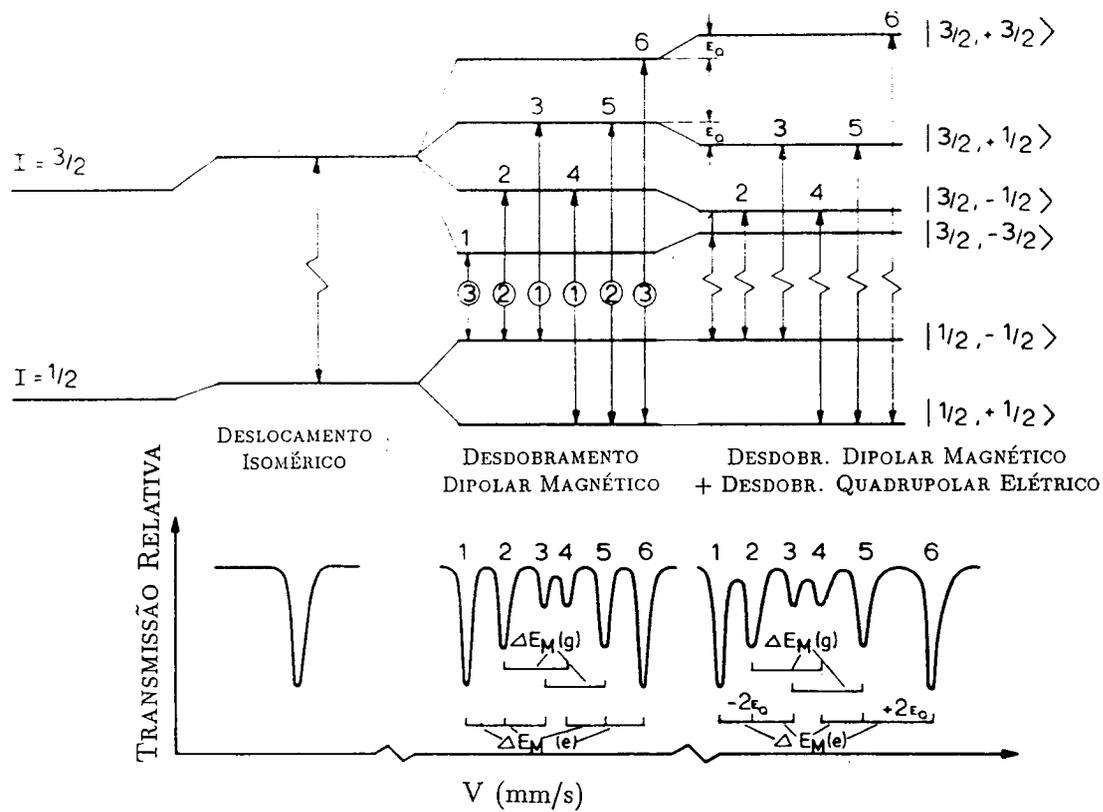


Figura 3.13: Desdobramento dipolar magnético no ^{57}Fe sem ($H \neq 0, \Delta E_Q = 0$) e com ($H \neq 0, \Delta E_Q \neq 0$) desdobramento quadrupolar elétrico, e o espectro Mössbauer resultante [Gütlich et al 1978].

versátil de ajuste desenvolvido no Laboratório de Efeito Mössbauer deste Instituto.

3.2.3 Medidas de Temperatura de Curie

As ligas FeNi apresentam uma característica bastante interessante, já discutida no capítulo 1, que é a queda brusca da temperatura de Curie (T_C) com a concentração na região em torno de 30 at.%. Portanto, através de medidas na variação de T_C , em função dos diversos tratamentos realizados na amostra, podemos obter informações indiretas por exemplo, sobre mudanças estruturais sutis, como ordenação de curto alcance ou efeitos de *clustering*. Estas medidas são bastante sensíveis à qualquer variação na concentração da amostra ocasionada por diferentes tipos de tratamentos.

Sabe-se que é bastante difícil determinar com precisão a temperatura de Curie de um material ferromagnético, geralmente extrapola-se a parte reta da curva da magnetização espontânea (σ) vs. temperatura (T), até o eixo de temperatura.

Existem diversos métodos para se medir T_C , sendo que um dos mais simples, é o método da medida de susceptibilidade magnética AC usando-se uma ponte de Hartshorn [Brodebeck et al 1978]. Apesar de não ter uma precisão absoluta muito grande, este método é extremamente sensível a variação de T_C .

Foi construído e aperfeiçoado em nosso Laboratório, um susceptômetro, baseado no princípio de uma ponte de indutância mútua AC, introduzida pela primeira vez por Hartshorn [1925]. A amostra é colocada dentro do secundário de um indutor mútuo que consiste de uma bobina primária e uma secundária, montadas coaxialmente. O secundário é dividido em dois solenóides iguais, enrolados no sentido oposto, um em relação ao outro, e ligados em série. Se não houver amostra dentro das bobinas, a indutância mútua das bobinas combinadas é idealmente zero. Ao colocarmos a amostra em uma das bobinas secundárias, teremos uma fem induzida no circuito secundário, que será proporcional em última análise, à susceptibilidade da amostra. Uma curva típica obtida com este equipamento é mostrado na figura 3.14, para uma amostra especial, Gd, que possui uma temperatura de Curie baixa, e para uma amostra de FeNi, com concentração de 30 at.% de Ni.

A temperatura de Curie é determinada pelo ponto de intersecção entre a extrapolação

linear para os intervalos de alta e baixa temperatura, conforme pode ser visto na figura 3.14, como é usual [Shirakawa et al 1981]. Para verificar a validade destas medidas, fizemos experiências com o Gd, que possui uma temperatura de Curie bastante baixa (entre 16 e 20°C), e verificamos que o valor de T_C encontrado pelo nosso método, concorda com estes dados. Verificamos também, usando o Gd, a eficiência do equipamento, pois as amostras eram bastante pequenas (poucas mg). Pela curva mostrada na figura 3.14, podemos observar que a resolução destas medidas é muito boa.

Descrição do equipamento

Na figura 3.15, mostramos um esquema do equipamento.

As bobinas foram construídas usando-se como suporte um tubo de talco, torneado numa forma cilíndrica, com ranhuras muito estreitas, e após recozido em 900°C. Nas ranhuras foram enrolados os fios de cobre, com aproximadamente 100 voltas, no primário e 50 voltas em cada bobina do secundário. Em uma das extremidades do tubo de talco, praticamente em contato com a amostra, foi colocado um termopar de Pt-PtRh(10%), que não sofre efeitos magnéticos, permitindo medidas precisas da temperatura na amostra. Na maioria das vezes, as amostras foram colocadas em pequenas cápsulas de quartzo, fechadas com atmosfera de argônio. O diâmetro interno da bobina é de 3 mm.

Embora o princípio de funcionamento deste susceptômetro seja simples, a eletrônica envolvida é relativamente sofisticada, para garantir sensibilidade com amostras pequenas. As amostras utilizadas tinham um volume da ordem de no máximo 20 mm³, resultando num sinal bastante fraco. Típicamente tínhamos sinais da ordem de 5 μ V. Foi necessário construir um amplificador *Lock-in*, que permite a medida de um sinal cuja amplitude é menor que o ruído de fundo. Com isto foi possível medir a susceptibilidade em amostras muito pequenas, sujeitas a campos de excitação da ordem de alguns gauss. Utilizou-se uma frequência de 1000 Hz, mas foram feitos testes com frequências de até 100 Hz, com os mesmos resultados.

Este equipamento foi acoplado a um microcomputador MSX, que permitiu automatizar a experiência, através da construção de um ADC (Conversor Analógico-Digital) de 8 bits.

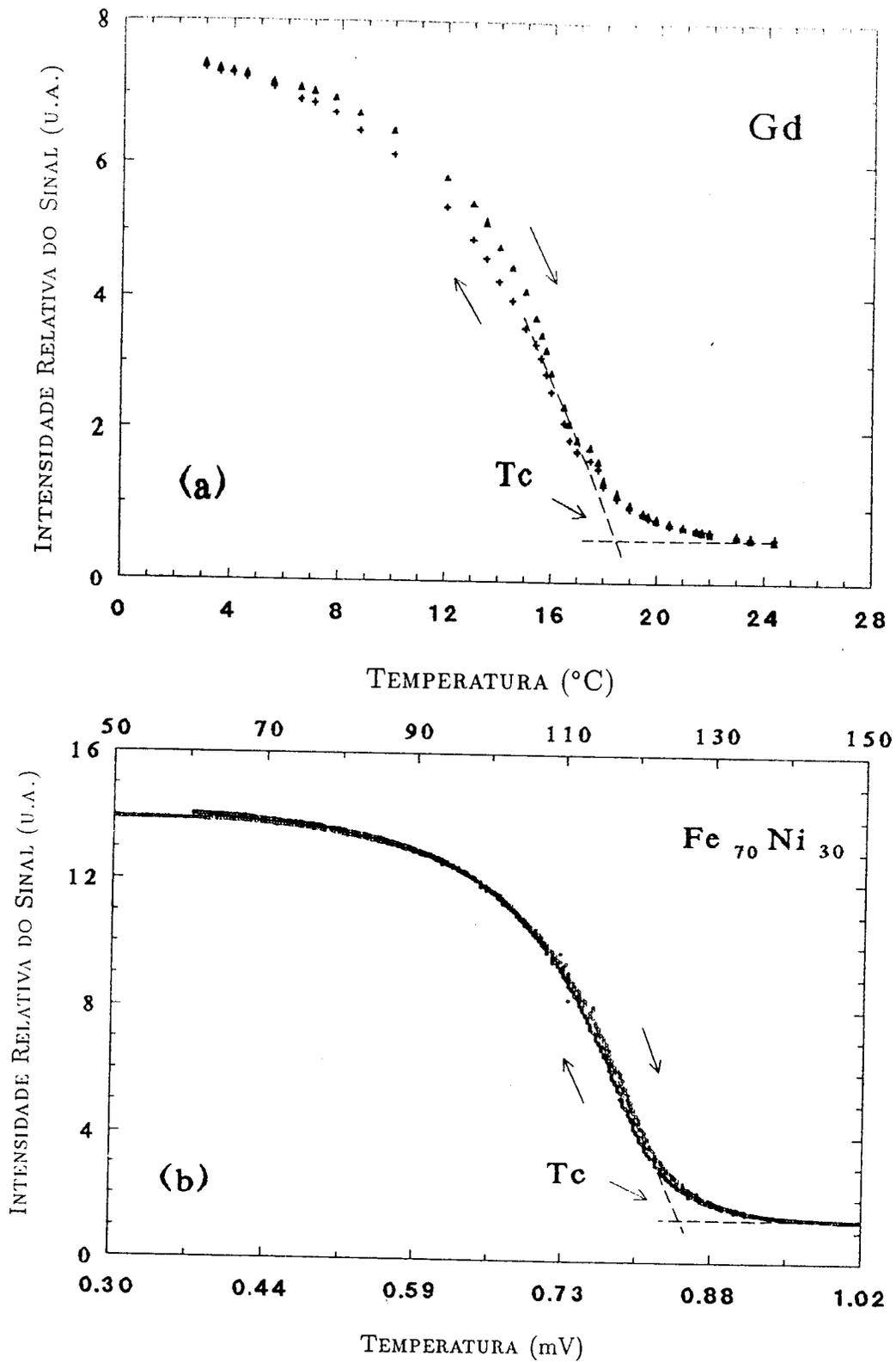


Figura 3.14: Curvas experimentais típicas obtidas pelo método usado para determinar T_C , (a) para o Gd e (b) para $Fe_{70}Ni_{30}$.

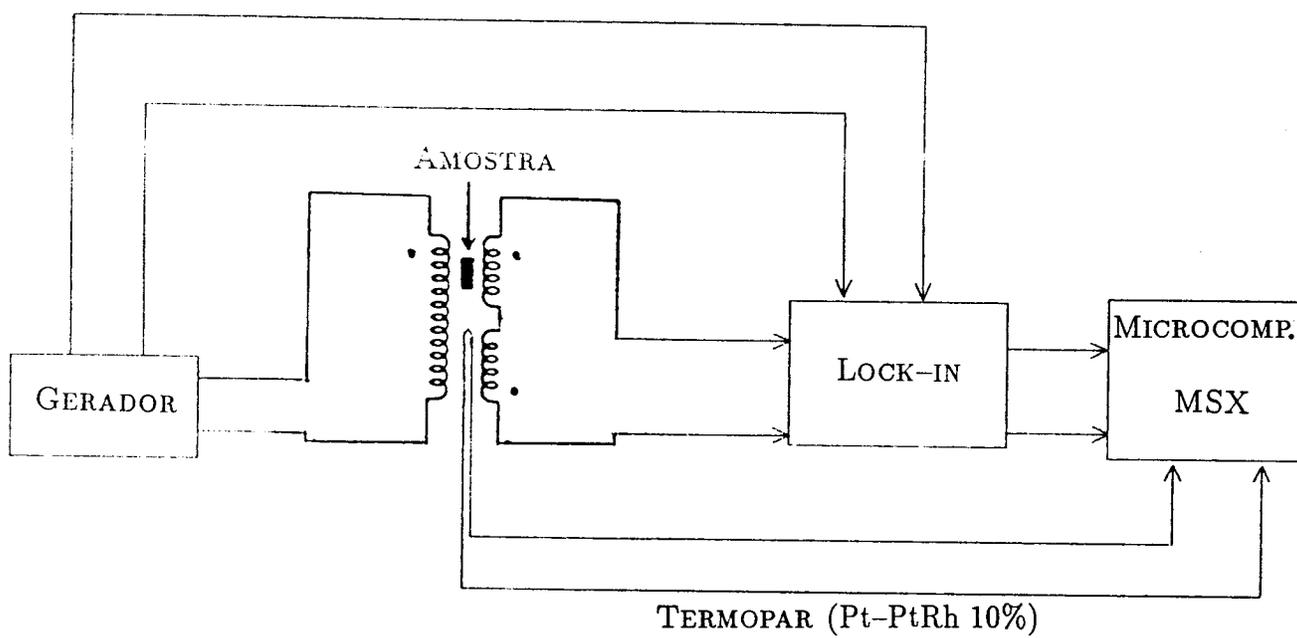


Figura 3.15: Diagrama de blocos do equipamento usado para medidas de T_C ("Susceptômetro").

Foi desenvolvido um software que permitia que a curva de tensão vs. temperatura fosse desenhada conforme ia sendo feita a medida, e todos os dados eram armazenados em disquete simultaneamente.

Este equipamento está totalmente operacional, sendo possível medir variações na susceptibilidade magnética, num intervalo razoavelmente grande de temperatura, desde nitrogênio líquido até cerca de 800°C, o que permitiu inclusive medir temperaturas de transformações martensíticas e austeníticas nas ligas FeNi. É um equipamento bastante versátil, que permitiu medidas rápidas, precisas e principalmente, reproduzíveis. Fizemos mais de 500 medidas de T_C com este equipamento. O erro nas medidas de variação de T_C ficou em torno de $\pm 0.5^\circ\text{C}$, e a taxa de resfriamento e aquecimento nestas medidas foi de aproximadamente $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.3 Preparação de Amostras e Tratamentos em Temperatura

Ligas que contêm Fe não são muito fáceis de serem preparadas, principalmente se quisermos uma pureza razoável, pois dificilmente se consegue Fe puro. No caso das ligas FeNi usamos Fe (pó) e Ni (lâmina), da Goodfellows, com purezas nominais respectivamente de 99.+ e 99.9 at.%, sendo que as impurezas mais importantes são de cromo e vanádio. Podemos inferir a partir destes dados, que a pureza da liga ficou em redor de 99 at.%. Daqui para frente vamos nos referir a estas ligas como “menos puras”.

Preparamos ligas com estequiometrias de 29, 30, 32.5, 35, 40, 50 e 63 at.% de Ni, usando forno a arco, fundindo com fluxo de argônio. Após a fusão, estas amostras eram homogeneizadas por cerca de 4 horas em vácuo melhor que 10^{-4} Pa ($\sim 10^{-5}$ torr), numa temperatura de 1000°C. Dependendo das necessidades das diferentes experiências, estas amostras eram laminadas, usinadas, ou cortadas em eletroerosão, e sempre após cada um destes tratamentos, a amostra era submetida a uma limpeza mecânica e química, e a uma nova homogeneização, em vácuo e temperatura de 1000°C por uma hora.

Numa etapa posterior, precisamos de amostras realmente puras e estas foram conseguidas através do Dr. M. Accet, da Universidade de Duisburg, na Alemanha. Estas amostras foram preparadas na forma de grandes lingotes, pela empresa Krupp, com grande

controle de impurezas. Recebemos 4 amostras, cada uma com sua respectiva análise química, transcrita na tabela 3.3, em at.%.

Amostra	Al	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	O	N
Fe ₅₀ Ni ₅₀	< 0.002	< 0.005	< 0.01	< 0.01	0.003	0.003	-	-	49.5	-	0.0018
Fe ₆₀ Ni ₄₀	< 0.002	< 0.005	< 0.01	< 0.01	0.004	0.004	-	-	39.5	-	0.0022
Fe ₇₀ Ni ₃₀	-	0.002	0.01	0.01	0.005	0.003	-	-	30.6	-	0.0016
Fe ₄₀ Ni ₆₀	< 0.002	< 0.005	< 0.01	< 0.01	0.004	0.002	-	-	59.3	-	-

Tabela 3.3: Análise química das amostras preparadas na Alemanha (em at.%).

Nas experiências de alta pressão na câmara *girdle*, onde é possível processar cerca de 15 amostras simultaneamente, estas foram cortadas na forma de discos de 6 mm de diâmetro e espessura de cerca de 20 μm . Na câmara tipo bigorna de Bridgman, as amostras eram na forma de tiras com dimensões da ordem de 14 mm \times 2 mm \times 50 μm . Nestas duas experiências, as amostras utilizadas foram as “menos puras”.

Na câmara tipo *belt* utilizamos as amostras “mais puras”, preparadas na Alemanha. Estas foram cortadas em eletroerosão, na forma de cilindros com altura e largura da ordem de 2mm. Para os tratamentos em temperatura utilizamos também estas amostras mais puras, porém serramos pedaços da amostra original, os quais possuíam uma forma cilíndrica irregular, altura de 7 mm e diâmetro de cerca de 1 mm. Cada pedaço foi encapsulado num tubo pequeno de quartzo (apenas um pouco maior que a amostra), em atmosfera de argônio.

Utilizamos os dois tipos de amostras, “mais” e “menos” puras, nas experiências de bombardeamento, na forma de discos de diâmetro da ordem de 2 cm, sem controle de espessura, pois os efeitos eram apenas na superfície.

Os tratamentos térmicos efetuados nos dois tipos de amostras, envolveram dois fornos: um convencional, cuja precisão na temperatura era de $\pm 10^\circ\text{C}$, e permitia atingir cerca de 1100°C , usado principalmente para homogeneização das amostras, e outro com maior precisão e estabilidade na temperatura, $\pm 0.5^\circ\text{C}$, usado para os tratamentos térmicos específicos para as medidas da variação de T_C , com os diferentes recozimentos. Nestes casos, a precisão na temperatura era extremamente importante, pois realizamos recozimentos de 340 a 800°C , variando a temperatura de 10 em 10°C , na maioria das medidas.

Em todos os tratamentos térmicos, as amostras, ou eram encapsuladas em atmosfera de argônio, ou eram colocadas em um tubo com vácuo dinâmico da ordem de 10^{-4} Pa, para evitar qualquer contaminação ou eventual oxidação. No caso de amostras pequenas ($V \sim 6 \text{ mm}^3$), só foi possível fazer medidas da variação de T_C , em amostras encapsuladas com 0.25 atm de argônio, principalmente quando os tratamentos eram feitos em alta temperatura. Observamos que em alguns tratamentos em tubos maiores, em vácuo, ocorria uma evaporação, mudando a estequiometria da amostra, e obviamente nestes casos, T_C não voltava ao seu valor original, após tratamentos em alta temperatura (acima de 800°C).

Na maioria dos tratamentos térmicos, a amostra era resfriada rapidamente em água, dentro do tubo com argônio, com uma taxa de resfriamento da ordem de 400°C/s . Esta taxa foi medida colocando-se um termopar na mesma configuração da amostra, isto é, dentro de um tubo de quartzo, e com o auxílio de um osciloscópio foi possível estimar a taxa de resfriamento.

CAPÍTULO 4

Experiências, Resultados e Discussão

As experiências realizadas com as ligas FeNi, principalmente na região rica em Fe, envolveram basicamente três procedimentos distintos e independentes: recozimentos em alta pressão, recozimentos em diferentes tempos e temperaturas e bombardeamento com íons de gases nobres. Todos estes tratamentos tiveram um objetivo em comum – estudar eventuais processos de ordenação e separação de fases sob diferentes condições e investigar aspectos mais sutis do diagrama de fase deste sistema, conforme discutido no capítulo 1.

Neste capítulo vamos apresentar e discutir os resultados obtidos para cada experimento. Na seção 4.1 abordamos os aspectos de recozimentos em alta pressão, onde procuramos descobrir quais os efeitos da pressão neste sistema e a possibilidade de ordenação e separação de fases, num intervalo grande de concentrações. Na seção 4.2 descrevemos os efeitos de diferentes recozimentos no diagrama de fase na região de 30 at.% de Ni, através de medidas de temperatura de Curie. Usamos a forte dependência que existe entre as propriedades magnéticas e estruturais nesta liga, para obter informações sobre as modificações estruturais que ocorrem apenas por efeitos de tempo e temperatura, estudando principalmente a cinética destes processos. Na seção 4.3 apresentamos novos resultados de recozimentos em alta pressão, para ligas na região Invar, analisados através de medidas de temperatura de Curie. Finalmente, na seção 4.4 descrevemos as experiências com bombardeamento de íons de gases nobres, onde investigamos o efeito de separação e ordenação de fases, para diferentes condições de bombardeamento.

4.1 Efeitos de Alta Pressão na Ordenação e Separação de Fases

Este tratamento teve por objetivo fazer um estudo exploratório do efeito de altas pressões na ordenação e separação de fases no sistema FeNi, num grande intervalo de concentrações, conforme já foi discutido no capítulo 1.

Existe nestas ligas um importante efeito competitivo entre aspectos cinéticos e energéticos. À medida que a temperatura baixa, é favorecida a separação de fases e a ordenação (de pelo menos a fase de 50 at.% de Ni). Por outro lado, com a redução da temperatura, a cinética envolvida nestes processos tende a ser grandemente retardada, e abaixo de uma certa temperatura, o sistema fica virtualmente congelado. O problema é, então, saber qual a temperatura cujo compromisso entre efeitos cinéticos e energéticos seria o melhor possível para provocar mudanças no sistema, dentro de um dado intervalo de tempo.

Esta é uma questão particularmente difícil, e a melhor forma de abordá-la é escolher um certo intervalo de temperatura, entre um valor superior, T_S , onde sabidamente o sistema deve estar em equilíbrio no tempo escolhido para recozimento, e uma temperatura inferior, T_I , onde sabe-se que o sistema está praticamente congelado. Faz-se então um recozimento com temperaturas decrescentes entre T_S e T_I . À partir de resultados de estudos de meteoritos [Scorzelli e Danon 1985], é razoável estimar $T_S \approx 800^\circ\text{C}$ e $T_I \approx 300^\circ\text{C}$.

Sob pressão espera-se, como já foi discutido no capítulo 1, um favorecimento dos estados ordenados, porém a pressão, em geral, inibe os processos difusivos, desta forma seria necessário aumentar a temperatura, para manter o mesmo coeficiente de difusão. Uma estimativa da temperatura T_S para 6 GPa, baseado em dados de Schmidtman e Dorner [1968], para a variação do coeficiente de difusão das ligas FeNi com a pressão, nos leva a $T_S \approx 1000^\circ\text{C}$.

O procedimento experimental adotado nesta parte do trabalho foi então o seguinte: partir de amostras de diversas concentrações (29, 30, 32.5, 35, 40, 50 e 63 at.% de Ni) e submetê-las a um recozimento em pressão de 6 GPa, variando continuamente a temperatura, desde 1000°C até 300°C , durante uma semana. A câmara de alta pressão utilizada neste processo foi a *girdle*. Após este tratamento, as amostras foram analisadas por Efeito Mössbauer e difração de raio-X.

Com o objetivo de “separar” os efeitos da pressão dos efeitos apenas de temperatura, foi feito um tratamento semelhante, em amostras iguais, porém à pressão zero (sob vácuo). Neste caso partiu-se de 800°C, indo até 300°, num intervalo de uma semana.

Os resultados destes tratamentos, para as diferentes composições, são mostrados a seguir. As medidas de efeito Mössbauer por transmissão foram realizados à temperatura ambiente. Os deslocamentos isoméricos (I.S.) medidos são em relação ao do ^{57}Fe . Nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3 apresentamos os espectros para 29, 32.5 e 35 at.% de Ni, respectivamente. As letras (a), (b) e (c) representam os espectros para a amostra original (recozida em 1000°C e resfriada rapidamente), amostra submetida ao recozimento em alta pressão e amostra submetida ao recozimento em vácuo durante uma semana, respectivamente. Os resultados para as amostras de 40, 50 e 63 at.% de Ni, são mostrados nas figuras 4.4, 4.5 e 4.6, respectivamente, onde em (a) temos o espectro para a amostra original e em (b) temos o espectro para a amostra recozida em alta pressão. Um conjunto de espectros para a amostra de 30 at.% de Ni, é mostrado na figura 4.7, e será discutido mais adiante.

Os resultados obtidos para as amostras não tratadas confirmam o que já é bem conhecido: para concentrações a partir de 32.5 at.% de Ni, começa a aparecer um campo magnético. e a partir de 40 at.% de Ni, temos já um campo mais definido, enquanto que para a concentração de 29 at.% de Ni, não se observa campo magnético e temos apenas um singleto, indicando uma região paramagnética. É bastante complicado ajustar os espectros destas ligas, pois apresentam picos com larguras e alturas anômalas, sugerindo uma distribuição de campos hiperfinos [Billard e Chamberod 1975, Rechenberg et al 1973, Gonser et al 1979]. Fizemos ajustes para estas concentrações usando uma distribuição de campos e por exemplo, para a liga de $\text{Fe}_{67.5}\text{Ni}_{32.5}$ obtivemos uma contribuição maior em 255 kGauss, enquanto que para a liga de $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$, as contribuições mais significativas foram para 235 e 275 kGauss, e para $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$, a contribuição maior ficou em torno de 310 kGauss. Nas amostras de 50 e 63 at.% de Ni fizemos ajustes apenas com dois campos, que ficaram em torno de 310 e 330 kGauss. Nossos resultados estão de acordo com resultados recentes da literatura [Ping et al 1992]. Para efeito de comparação, veja os espectros característicos para diversas composições desta liga, nas figuras 4.21, 4.21 e 4.22 [Rechenberg 1973].

Porém o que nos interessa observar nestes espectros é a sua variação para os diferentes tratamentos. Havendo uma separação de fases, deveríamos observar um singlete superposto, identificando uma fase paramagnética, e se houvesse uma ordenação, na região próxima de 50 at.% de Ni, deveríamos observar uma interação quadrupolar elétrica, conforme é observado em meteoritos (figura 2.11) e amostras irradiadas com elétrons e neutrons (figura 4.24), já discutido nos capítulos 2 e 3. No entanto, como podemos observar, em nenhum dos espectros temos evidências destas características. O que notamos foi apenas um alargamento na linha para amostras com baixa concentração de Ni, principalmente para 29 at.% de Ni. Este alargamento, porém, ocorre também para amostras recozidas em vácuo, sendo apenas um pouco menor do que para as amostras pressionadas. Acima de 35 at.% de Ni, praticamente não há diferença entre os espectros das amostras originais e tratadas em pressão.

Realizamos também difratogramas de raio-X, em todas as amostras submetidas ao tratamento em pressão, usando radiação de CoK_α , procurando evidências de uma segunda fase ou de ordenação. Esta radiação permite aumentar a diferença entre os fatores de espalhamento atômico do Fe e do Ni, portanto aumentando o contraste entre eles e com isto é possível investigar melhor evidências de ordem de longo alcance (ver seção 3.2.1), porém nossos resultados foram negativos. Qualquer rearranjo atômico gerado neste tratamento deve ter sido em escala bastante pequena. Um difratograma típico é mostrado na figura 4.9, onde a flecha indica aproximadamente, o ângulo para o qual deveríamos ter a linha de superestrutura (100). As linhas que aparecem para $2\theta \approx 37^\circ$ e 42° , são devido a óxidos superficiais, que facilmente podem ser retirados, com um simples polimento.

Estas pequenas modificações que ocorreram nestas ligas, entre 29 e 32.5 at.% de Ni, podem ser interpretadas como um pequeno aumento em T_C , induzidas pelos tratamentos. Medidas de T_C usando a técnica descrita no capítulo 3, confirmam esta interpretação, pois houve variação de T_C de até 50°C . A razão destas mudanças devem estar relacionadas a pequenas modificações na microestrutura, induzidas pelos tratamentos com temperatura e com temperatura e pressão, porém não detectáveis por difração de raio-X. Poderia haver uma mudança na ordem de curto alcance [Gallas et al 1989a] ou uma tendência á formação

de *clusters*, envolvendo a distribuição de átomos de Fe e Ni, ou mesmo a distribuição de átomos de impurezas, já que estas amostras não são muito puras.

De acordo com a literatura [Menshikov et al 1972, Makarov e Puzey 1974] existe neste sistema, uma correlação entre o grau de ordem de curto alcance e os campos hiperfinos, ocorrendo mudanças drásticas nas propriedades magnéticas com a concentração, que dependem fortemente do grau de ordenação atômica. Na figura 4.8 podemos observar a variação brusca do campo hiperfino, com a concentração de Ni, na região em torno de 30 at%, à temperatura ambiente [Franco e Rechenberg 1984]. Evidências experimentais [Komura et al 1985, Nakagawa et al 1979] mostram uma forte tendência termodinâmica em direção a uma separação em regiões ricas em Fe e regiões ricas em Ni para esta composição.

Na figura 4.7 mostramos os espectros para diferentes tratamentos realizados na liga de Fe₇₀Ni₃₀. O singlete observado para a amostra original, isto é, homogeneizada em 1000°C e resfriada rapidamente, foi ajustado com uma largura $\Gamma = 1.0$ mm/s (figura 4.7a). Recozimentos em $P = 6$ GPa elevaram Γ para 2.6 mm/s (figura 4.7b), enquanto que para a amostra apenas recozida durante uma semana, observamos um aumento menor, $\Gamma = 1.3$ mm/s (figura 4.7c). Para verificar o efeito de deformações plásticas, naturalmente geradas pela aplicação de pressão (que não é perfeitamente hidrostática), submetemos uma amostra à laminação a frio, e o espectro Mössbauer após este tratamento, apresentou um pico com largura $\Gamma = 0.7$ mm/s (figura 4.7e). O tratamento apenas em temperatura na mesma amostra pressionada, reproduzindo exatamente o recozimento em pressão, mostrou que não houve nenhuma mudança na concentração desta, pois obtivemos o mesmo espectro inicial com $\Gamma = 1.3$ mm/s (figura 4.7d).

Como a pressão induziu algum tipo de modificação estrutural sutil, evidenciado pelo alargamento no singlete, nas amostras em torno de 30 at.% de Ni, e como este não é um indício evidente de separação ou ordenação de fases, continuamos investigando o efeito de pressões mais altas em amostras de 29, 30 e 40 at.% de Ni, utilizando câmaras do tipo bigornas de Bridgman, que operam com pressões entre 7 e 11 GPa, e temperaturas até 900°C (veja seção 3.1.1). Nesta experiência a temperatura e pressão foram mantidas durante 6 horas para recozimentos em 200, 500, 600 e 700°C. Os resultados obtidos neste

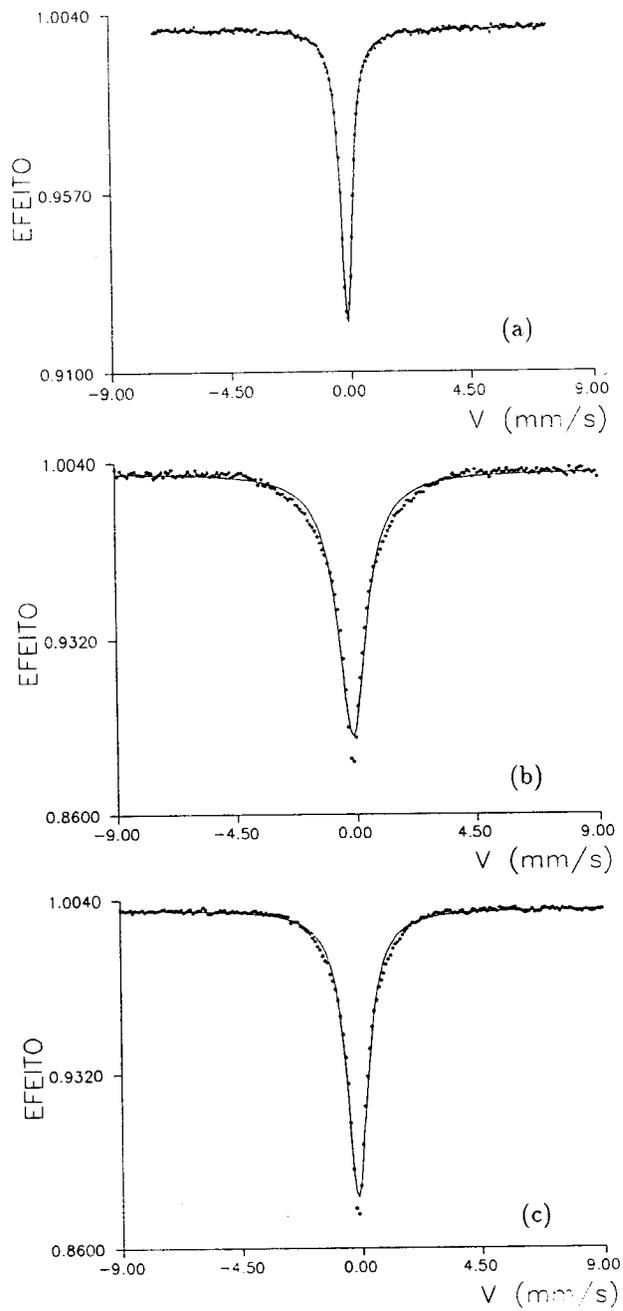


Figura 4.1: Espectros Mössbauer para a liga $Fe_{71}Ni_{29}$, medidos à temperatura ambiente: (a) $\Gamma = 0.53$ mm/s, $I.S. = -0.145$ mm/s, amostra original; (b) $\Gamma = 1.3$ mm/s, $I.S. = -0.151$ mm/s, recozida em $P = 6$ GPa; (c) $\Gamma = 0.97$ mm/s, $I.S. = -0.155$ mm/s, recozida em pressão zero.

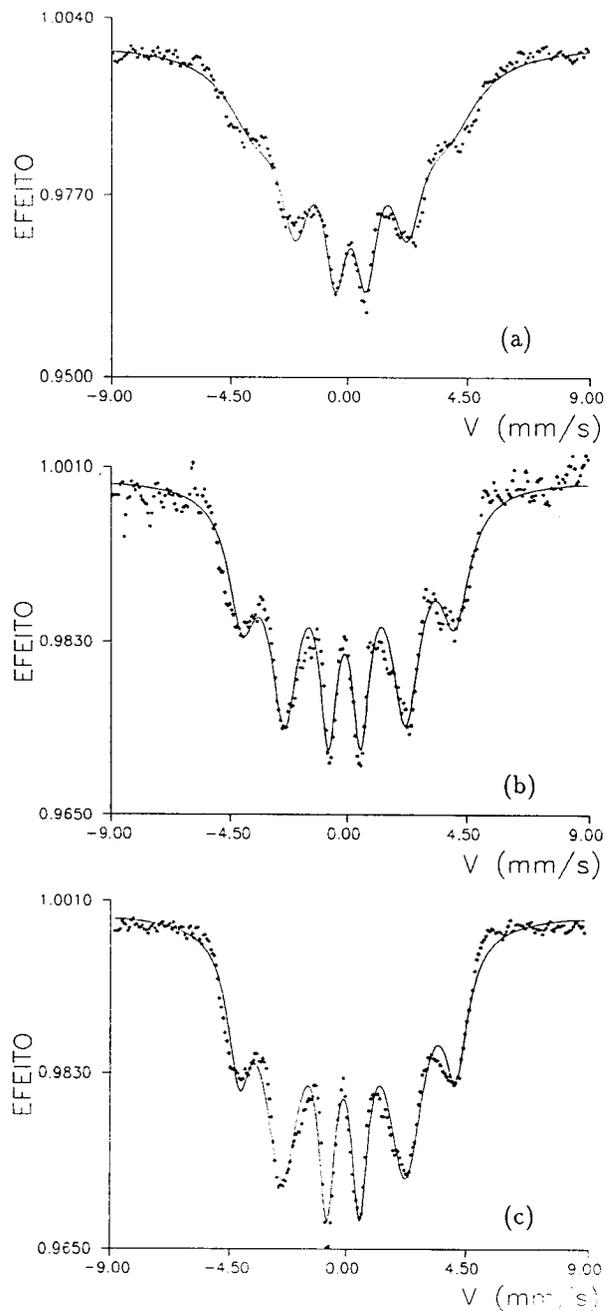


Figura 4.2: Espectros Mössbauer para a liga $\text{Fe}_{67.5}\text{Ni}_{32.5}$, medidos à temperatura ambiente: (a) amostra original; (b) recozida em $P = 6 \text{ GPa}$; (c) recozida em pressão zero. Ajustes realizados com distribuição de campos, sendo que a contribuição maior ficou em torno de 255 kGauss, para os três espectros.

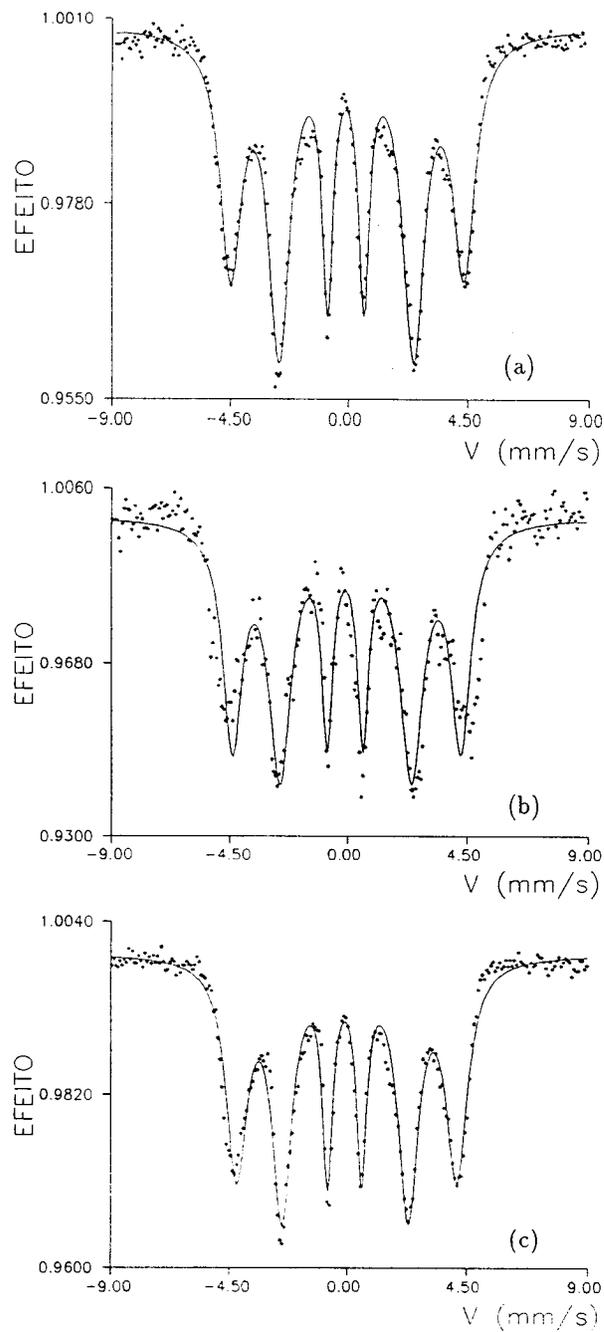


Figura 4.3: Espectros Mössbauer para a liga $Fe_{65}Ni_{35}$, medidos à temperatura ambiente: (a) amostra original; (b) recozida em $P = 6$ GPa; (c) recozida em pressão zero. Ajustes realizados com distribuição de campos, sendo que as contribuições maiores ficaram em torno de 255 e 275 kGauss, para os três espectros.

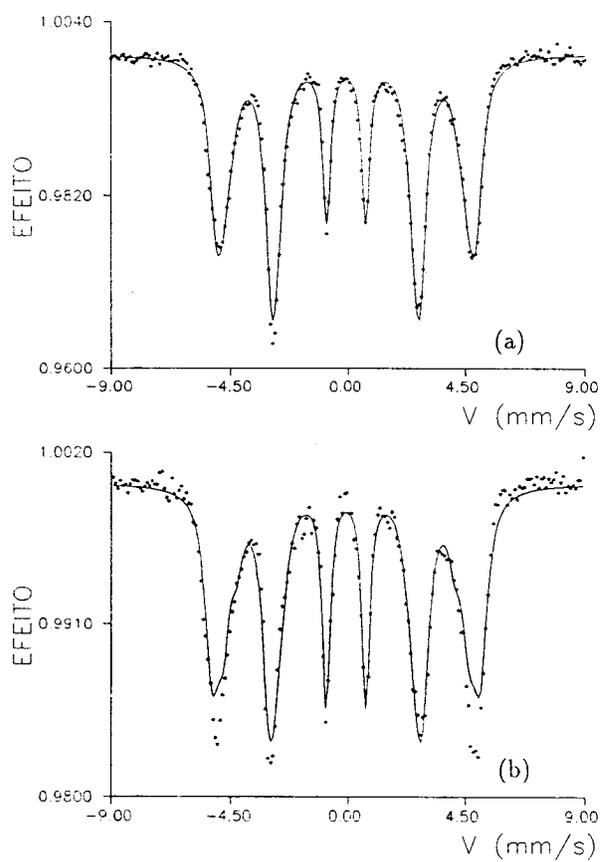


Figura 4.4: Espectros Mössbauer para a liga $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$, medidos à temperatura ambiente: (a) amostra original; (b) recozida em $P = 6 \text{ GPa}$. Ajustes realizados com distribuição de campos, sendo que a contribuições maior ficou em torno de 310 kGauss , para os dois espectros.

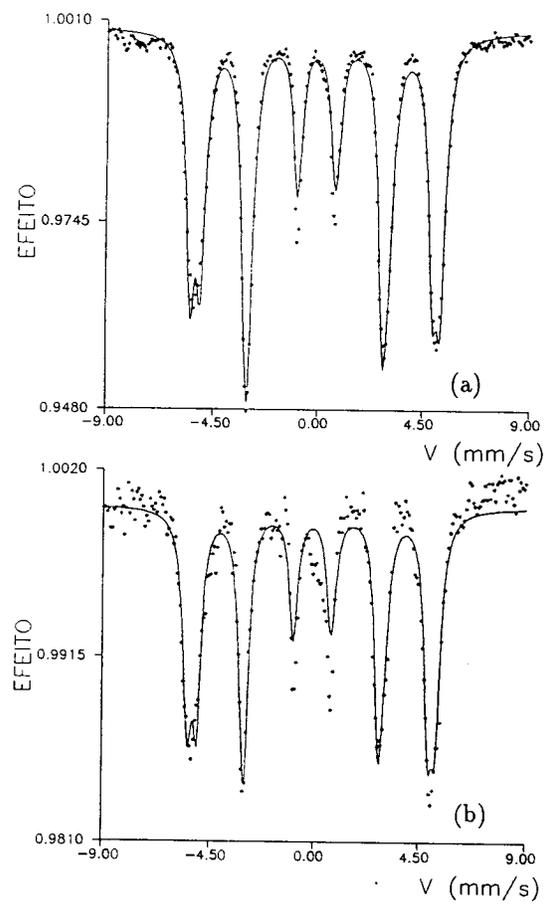


Figura 4.5: Espectros Mössbauer para a liga $Fe_{50}Ni_{50}$, medidos à temperatura ambiente: (a) amostra original; (b) recozida em $P = 6$ GPa. Ajustes realizados com apenas dois campos, da ordem de 310 e 330 kGauss, para os dois espectros.

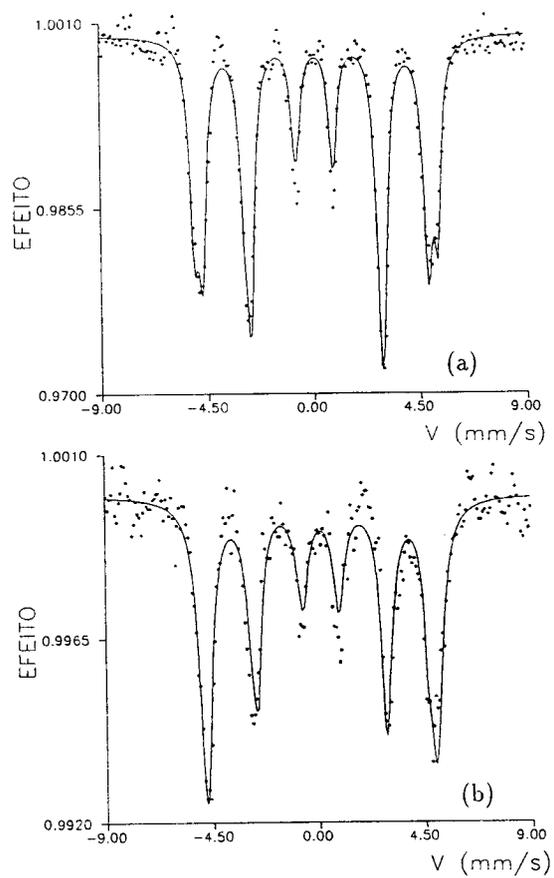


Figura 4.6: Espectros Mössbauer para a liga $Fe_{37}Ni_{63}$, medidos à temperatura ambiente: (a) amostra original; (b) recozida em $P = 6$ GPa. Ajustes realizados com apenas dois campos, da ordem de 310 e 330 kGauss, para os dois espectros.

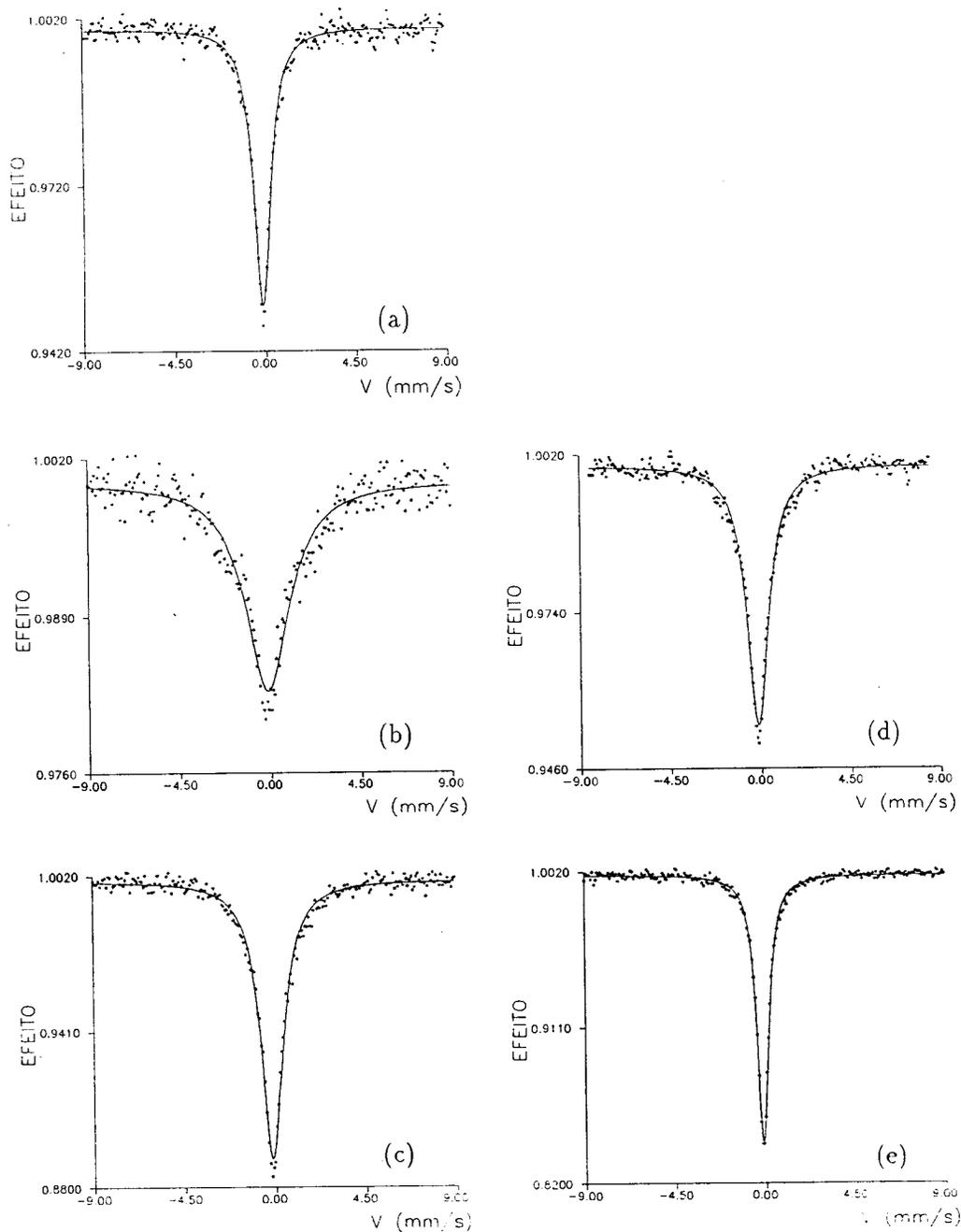


Figura 4.7: Espectros Mössbauer para a liga $Fe_{70}Ni_{30}$, medidos à temperatura ambiente, para amostras preparadas por diferentes tratamentos: (a) $\Gamma = 1.0$ mm/s, I.S. = - 0.162 mm/s, amostra original; (b) $\Gamma = 2.6$ mm/s, I.S. = -0.145 mm/s, recozida em $P = 6$ GPa, 1 semana; (c) $\Gamma = 1.3$ mm/s, I.S. = -0.171 mm/s, recozida em pressão zero, 1 semana; (d) $\Gamma = 1.3$ mm/s, I.S. = -0.162 mm/s, recozida em $P = 6$ GPa (b) e após em pressão ambiente, durante 1 semana; (e) $\Gamma = 0.7$ mm/s, I.S. = -0.157 mm/s, laminada a frio.

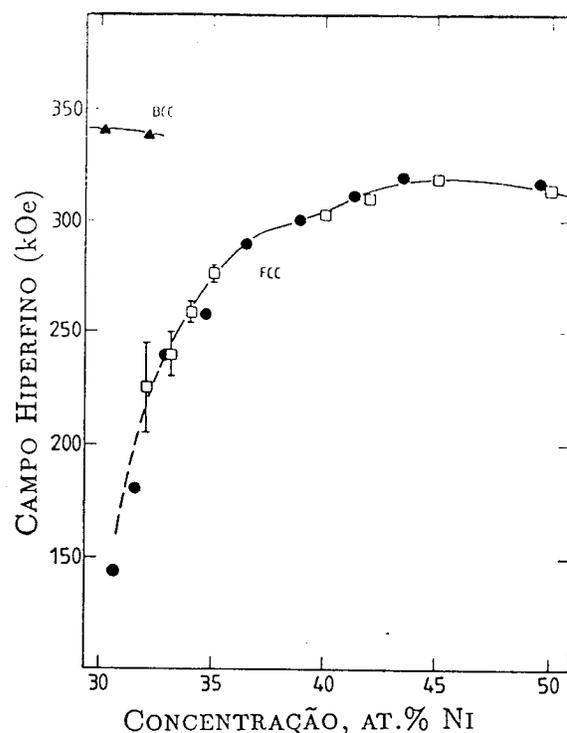


Figura 4.8: Campo hiperfino do ^{57}Fe à temperatura ambiente, para ligas FeNi [Franco e Rechenberg 1985].

tratamento foram no entanto, também negativos. Neste caso não observamos nenhum efeito significativo no espectro Mössbauer.

Um resultado importante, que permitiu uma interpretação mais conclusiva sobre estas medidas, foi obtido através de recozimentos de 200 a 900°C, em vácuo de 10^{-4} Pa, durante 1 hora, nas amostras pressionadas que apresentavam mudanças no espectro Mössbauer. Determinamos que começou a ocorrer alguma mudança no espectro em torno de 450°C, porém o efeito só desapareceu totalmente em 800°C, que é uma temperatura muito alta para o desaparecimento de ordem de curto alcance, conforme resultados obtidos em meteoritos, já citados anteriormente [Scorzelli e Danon 1985] e em amostras irradiadas com elétrons [Chamberod et al 1979], onde a amostra se recupera totalmente entre 427 e 527°C. Realizamos medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM)¹, nas mesmas amostras pressionadas. Estas medidas indicaram a presença de precipitados de impurezas, principalmente vanádio e cromo. Na figura 4.10 apresentamos duas fotos que revelam o aparecimen-

¹Estas medidas foram feitas em Erlangen, na Alemanha, com a cooperação do Prof. H. G. Sockel.

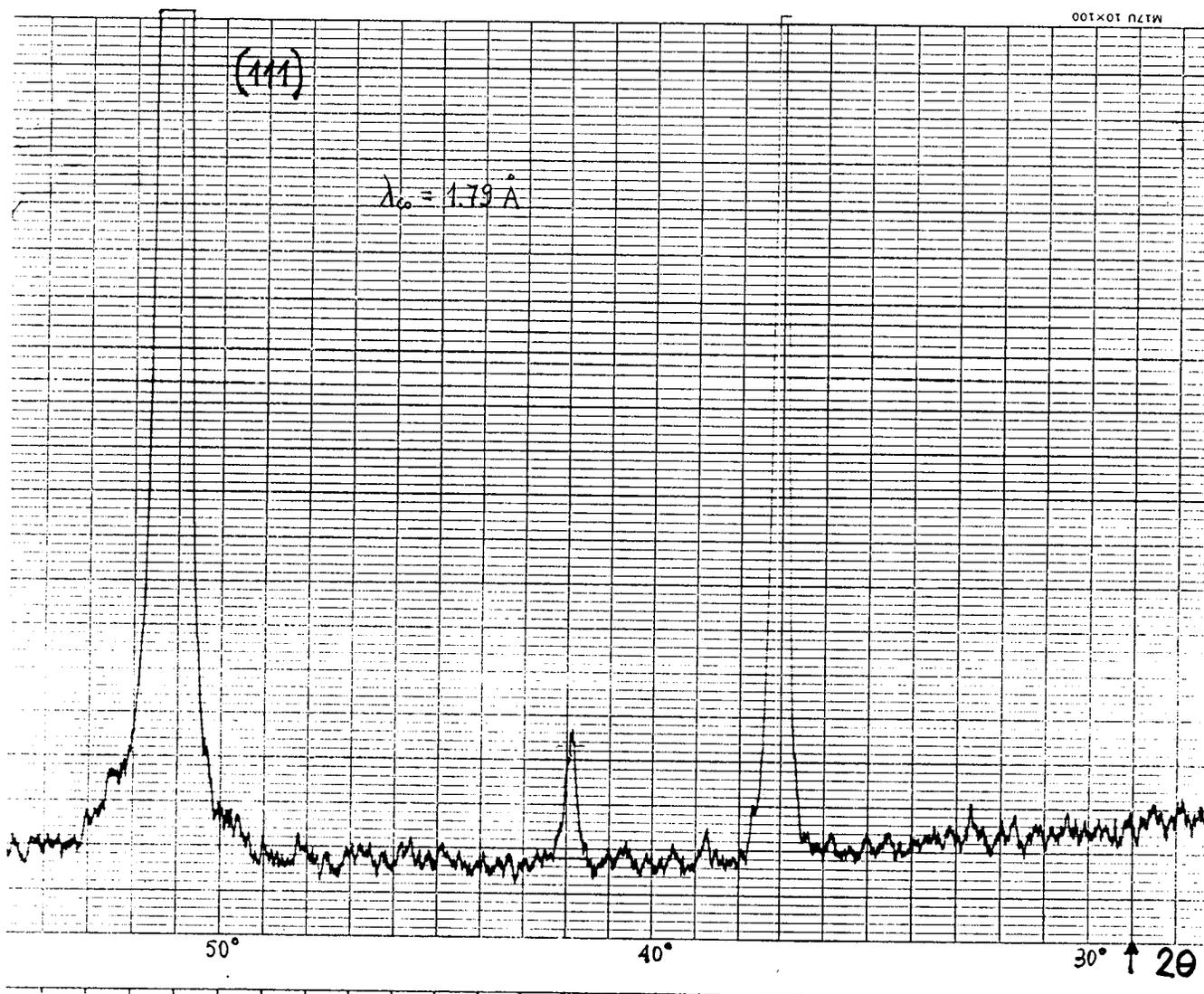


Figura 4.9: Difratoograma de raio-X, usando radiação de Co, para uma amostra de $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$, submetida ao recozimento em alta pressão. A flecha indica onde deveríamos encontrar a linha de superestrutura (100). As linhas em $2\theta \approx 37^\circ$ e 42° , revelam óxidos superficiais, facilmente removíveis com um leve polimento.

to destes precipitados. A foto (a) representa um aumento de 2800 vezes e a (b), de 10000 vezes, os pontos pretos indicam os precipitados e os brancos indicam que naquela região houveram precipitados e depois desapareceram. Estes resultados nos levaram a concluir que o efeito de alargamento na linha do espectro Mössbauer, observado nas primeiras experiências de pressão, está ligado provavelmente à formação de precipitados de impurezas com a pressão. Portanto estas amostras não eram suficientemente puras para estudarmos os efeitos estruturais mais sutis que estávamos pretendendo.

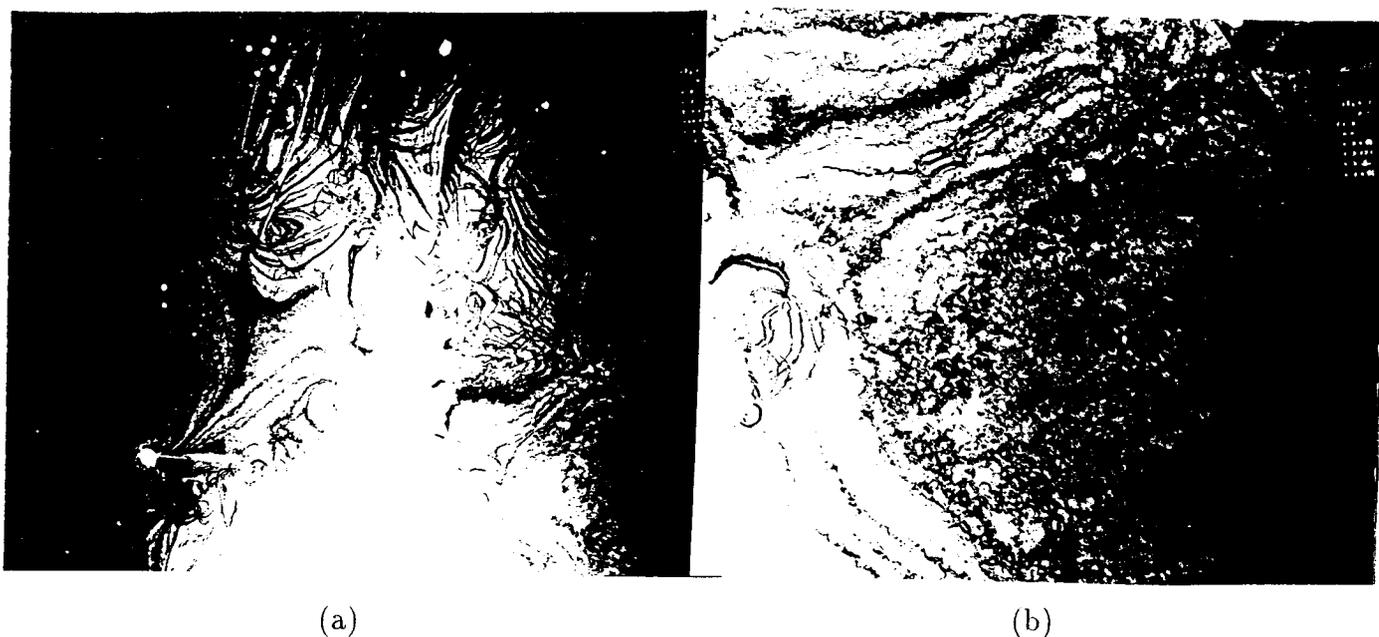


Figura 4.10: Foto obtida por TEM para a amostra de $Fe_{70}Ni_{30}$, recozida em pressão, onde se observa o aparecimento de precipitados (pontos pretos). Os pontos brancos indicam que naquela região houveram também precipitados. (a) Aumento de 2800 vezes; (b) aumento de 10000 vezes.

Estas experiências mostraram então que não há ordenação, nem separação de fases nestas ligas em alta pressão, principalmente na liga de $Fe_{50}Ni_{50}$, encontrada ordenada nos meteoritos. Pelo menos no intervalo de pressão em que trabalhamos (até cerca de 10 GPa), não conseguimos reproduzir a estrutura encontrada em meteoritos e ligas irradiadas. Estes resultados revelam que a pressão não deve ter sido uma variável significativa na formação dos meteoritos, e que sua estrutura peculiar se deve mais, às baixíssimas taxas de

resfriamento a que são submetidos, reforçando as teorias que sugerem que os meteoritos se formaram no interior de corpos celestes pequenos [Arnold 1965], e portanto, não estariam sujeitos a pressões muito altas.

4.2 Efeitos de Recozimentos na Temperatura de Curie

O fato de observarmos o alargamento da linha no espectro Mössbauer para as ligas em torno de $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$, após um longo recozimento, nos levou a investigar esta região com mais cuidado, estudando especificamente o efeito de recozimentos sobre T_C [Gallas e Jornada 1991a].

Sabe-se que a variação de T_C com a composição para ligas FeNi é particularmente grande perto de 30 at.% de Ni, variando de 320°C em 35 at.% de Ni até próximo de 0°C em 29 at.% de Ni (veja seção 2.1.1), sendo que uma das explicações para esta queda é dada em função da forte competição entre ferromagnetismo (relacionado à interação de troca positiva entre Fe–Ni e Ni–Ni) e antiferromagnetismo (favorecido por uma interação de troca negativa entre Fe–Fe) (Lawrence e Rossiter 1986). É interessante notar que o trabalho teórico de Kakehashi (1988) mostra que o acoplamento entre dois átomos vizinhos de Fe pode ser ferromagnético ou antiferromagnético, dependendo do número de átomos de Fe próximos deste par. Portanto, nesta região T_C deve ser muito sensível a mudanças estruturais como ordem de curto alcance ou *clustering* (veja seção 2.1.2). Outro aspecto importante é que, nesta região, a temperatura de Curie é baixa o suficiente ($\sim 150^\circ\text{C}$) para que a sua medida não introduza nenhum efeito de recozimento. É interessante notar ainda, que não existe na literatura nenhum estudo sistemático sobre o efeito de recozimentos sobre T_C , nesta liga.

Na literatura existem diversos trabalhos que descrevem evidências de inomogeneidades atômicas, tanto teóricos [Kakehashi 1988, Kachi e Asano 1969] como experimentais [Rancourt et al 1987, Tanji et al 1978], sendo alguns específicos em relação a medidas de T_C . Morita et al [1983,1984] observaram aumentos significativos na temperatura de Curie de amostras com composições entre 30 e 50 at.% de Ni, irradiadas com neutrons, atribuídos a uma separação de fases. Em ligas amorfas de FeNi, submetidas a tratamentos térmicos,

foram também observados aumentos em T_C de até 35°C [Liebermann et al 1977], interpretados como resultado de um rearranjo local de átomos. Por outro lado, cálculos teóricos recentes para ligas FeNi (Kakehashi 1988) mostraram importantes variações nas propriedades magnéticas devido também a efeitos de rearranjos locais.

Os experimentos descritos a seguir são basicamente um estudo sistemático do efeito de recozimentos, em diferentes tempos e temperaturas, numa liga FeNi com 30.6 at.% de Ni. Para evitar problemas ligados a possíveis precipitações de impurezas, usou-se uma amostra com alta pureza, preparada pela firma alemã Krupp, conforme descrito na seção 3.3. Para medidas de T_C foi usada uma ponte de Hartshorn, descrita na seção 3.2.3, onde foi possível medir a temperatura de Curie, através da queda na susceptibilidade magnética AC. As amostras utilizadas foram encapsuladas com atmosfera de argônio, em finas cápsulas de quartzo, para evitar evaporação ou contaminação. Mais detalhes sobre a preparação destas amostras estão na seção 3.3.

As séries de recozimentos isotérmicos e isócronos foram realizados num forno com estabilidade térmica de $\pm 0.5^\circ\text{C}$. As temperaturas de recozimentos variaram de 250 a 800°C , e os tempos variaram basicamente de 1 a ~ 110 horas para baixas temperaturas, e de 1 a ~ 22 horas para altas temperaturas. Após cada recozimento a amostra era resfriada rapidamente em água, a uma taxa de $\sim 400^\circ\text{C/s}$ (ver seção 3.3), sempre dentro da pequena e fina cápsula de quartzo.

O procedimento seguido em cada tratamento isotérmico foi o seguinte: recozimento por 1 hora em 1000°C ; resfriamento rápido em água; medida de T_C ; recozimento durante o tempo desejado t_1 numa determinada temperatura T ; resfriamento rápido em água; medida de T_C ; recozimento num tempo t_2 , para a mesma temperatura T (o tempo foi cumulativo, isto é, o tempo total de recozimento seria agora $t_1 + t_2$); resfriamento rápido em água; medida de T_C . Para tratamentos isócronos foram seguidos basicamente os mesmos passos.

Nossos resultados são mostrados nas figuras 4.11, 4.12 e 4.13, onde a variação para a temperatura de Curie (ΔT_C), relativa à amostra homogeneizada em 1000°C e resfriada rapidamente, é mostrada para as diferentes condições de tratamento. É importante notar que sempre que o processo original de recozimento era repetido, isto é, amostra recozida

em 1000°C e resfriada rapidamente, ΔT_C retornava a zero, indicando que os recozimentos não provocaram nenhuma alteração química na amostra.

Na figura 4.11 mostramos recozimentos para tempos fixos, primeiro aumentando a temperatura de recozimento (T_R) até 800°C e depois diminuindo-a até a temperatura ambiente. Pode-se notar que aumentando a temperatura de recozimento, $\Delta T_C = 0$ até abaixo de aproximadamente 350°C. Acima deste valor, ΔT_C aumenta muito rapidamente com a temperatura, chegando a um máximo em cerca de 400°C. Para temperaturas acima deste valor, ΔT_C começa a diminuir, chegando a zero para temperaturas acima de 700°C. Voltando a diminuir a temperatura de recozimento, observa-se que ΔT_C começa a aumentar abaixo de 700°C, alcançando um valor máximo em torno de 440°C, e a partir deste valor até a temperatura ambiente, ΔT_C permanece constante.

Este comportamento de ΔT_C com os tratamentos de recozimento é muito similar à variação da resistividade residual em certas ligas [Dahmani et al 1985]. Pode-se entender este comportamento qualitativamente, com base em dois mecanismos competitivos: por um lado temos que um aumento na temperatura favorece a difusão, permitindo que o sistema alcance um estado próximo ao equilíbrio termodinâmico, e por outro lado a diminuição da temperatura irá favorecer o fenômeno responsável pelo aumento em T_C . Com base no que já foi discutido anteriormente, esta variação em T_C deve estar relacionada a rearranjos atômicos como ordem de curto alcance, *clustering* ou decomposição espinodal.

É interessante ressaltar que as variações observadas em T_C não são devido a efeitos de relaxação de tensão interna, primeiro porque estas variações são bastante grandes e segundo, porque fizemos experiências em amostras laminadas a frio e a variação observada foi apenas uma inclinação pequena na curva de susceptibilidade vs. temperatura. Também analisamos estas amostras por difração de raio-x, a procura de evidências de rearranjos atômicos mais drásticos, como o surgimento de uma segunda fase ou ordem de longo alcance, usando radiação $\text{CoK}\alpha$, porém obtivemos resultados negativos, indicando que a escala dos rearranjos atômicos deve ser bastante pequena.

Fizemos ainda medidas de microdureza. Após um tratamento de 4 horas em 360°C, com a amostra encapsulada em atmosfera de Ar, obtivemos um aumento na dureza de

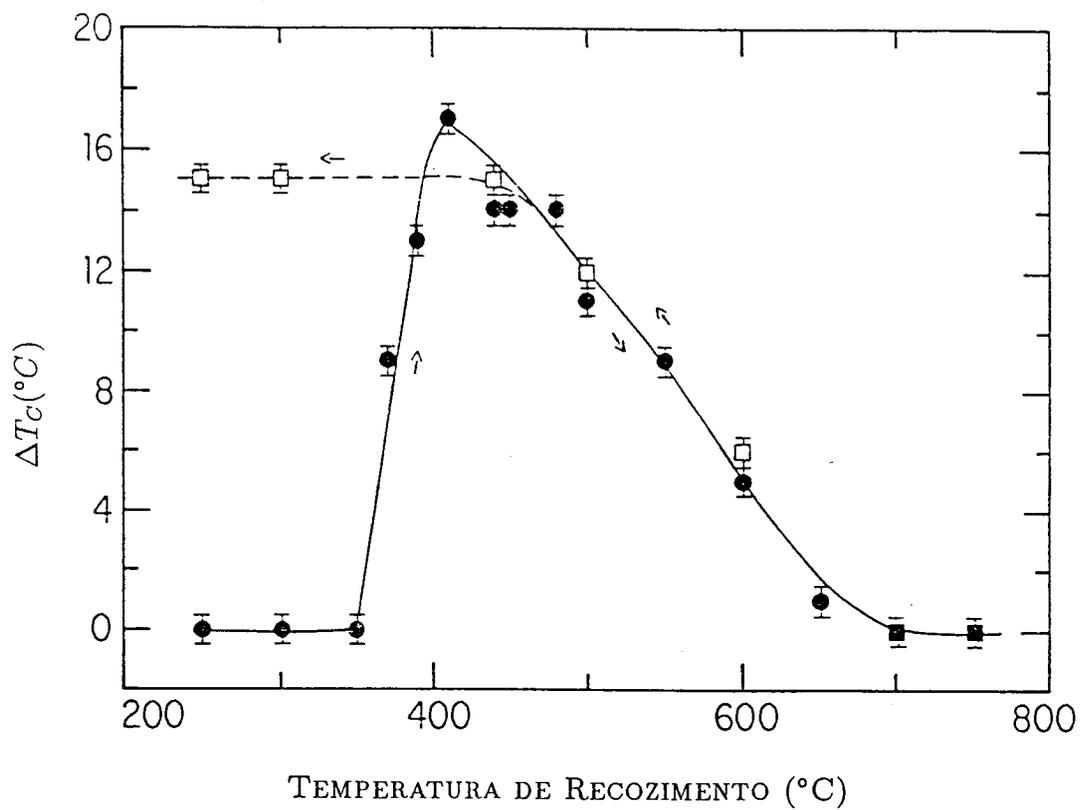


Figura 4.11: Resultados para variações de T_c em recozimentos num tempo fixo de 2 horas, para varias temperaturas. A curva cheia mostra o aumento na temperatura de recozimento, começando com a amostra homogeneizada em 1000°C e resfriada rapidamente; a curva tracejada mostra a diminuição na temperatura, começando com a amostra resfriada rapidamente de 750°C . As curvas traçadas são apenas um guia para os olhos.

cerca de 8%. Este aumento indica que algum rearranjo atômico ocorreu, podendo ser de *clustering*, já que este tipo de modificação na estrutura leva a um aumento de dureza, devido à ancoragem de deslocamentos.

Sabe-se que o coeficiente de difusão de ligas FeNi em baixa temperatura é extremamente pequeno. Abaixo de 350°C pode-se dizer que a difusão é tão limitada que praticamente o sistema está congelado. Fazendo uma extrapolação de valores publicados para a energia de ativação de difusão para ligas FeNi [Ustad e Sørum 1973], estimamos o comprimento de difusão para a amostra de 30.6 at.% de Ni, submetida a um recozimento de 1 hora em 350°C, obtendo o valor de 0.04 Å. Este é realmente um comprimento de difusão muito pequeno, da ordem de 100 vezes menor que o parâmetro de rede, portanto não poderia produzir rearranjos atômicos significativos, que levassem à variação de T_C que observamos. Certamente o processo de difusão responsável pela variação de T_C em baixas temperaturas, deve envolver a existência de defeitos, especialmente vacâncias congeladas, que permitiriam um aumento na difusão, provocando algum tipo de rearranjo atômico.

Na figura 4.12 mostramos ΔT_C para amostras recozidas em diferentes tempos e temperaturas. Pode-se observar que para tempos de recozimento longos, o valor máximo de ΔT_C é aumentado e deslocado para a esquerda, isto é, para temperaturas mais baixas. Este comportamento confirma o mecanismo discutido no parágrafo acima. Quanto maior o tempo de recozimento, mais o sistema se aproxima de um estado de equilíbrio termodinâmico, e o deslocamento do pico de ΔT_C em direção a temperaturas mais baixas, mostra que a força motriz (*driving force*) do processo físico responsável pelo aumento em ΔT_C é maior, ao se abaixar a temperatura.

Morita et al [1984] mostraram que os efeitos de irradiação por elétrons em ligas Invar FeNi, que também aumentam ΔT_C , desaparecem quando se faz um recozimento entre 427 e 527°C. Estes resultados são compatíveis com os nossos, tendo em vista que em torno de 400°C, ΔT_C começa a diminuir ao aumentarmos a temperatura de recozimento, conforme figura 4.12. Eles observaram também uma variação em T_C de $\sim 80^\circ\text{C}$ em ligas FeNi com diferentes composições, irradiadas com elétrons em 200°C. Neste caso a temperatura é muito baixa, mas a irradiação é suficiente para aumentar a difusão num tempo menor,

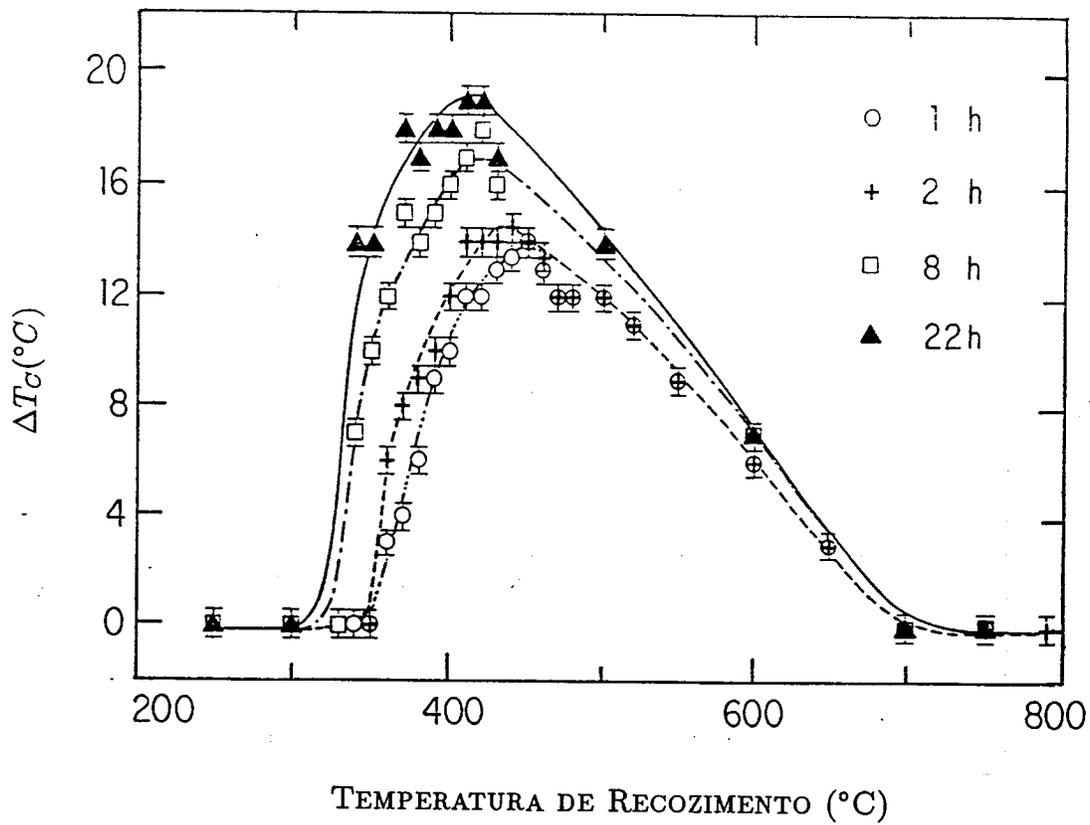


Figura 4.12: Variações de T_C como função de temperaturas de recozimento em diferentes tempos. Antes de cada recozimento nas diferentes temperaturas, a amostra era homogeneizada em 1000°C , para assegurar as mesmas condições iniciais sempre. As curvas desenhadas são apenas um guia para os olhos.

permitindo um maior movimento atômico, que acaba gerando a grande variação observada em T_C . Em nosso caso, seria necessário um tempo proibitivamente longo para se ter uma difusão razoável em 200°C. É importante mencionar aqui o trabalho teórico de Kakehashi [1988], onde ele mostra um aumento de cerca de 180°C para $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$, quando o parâmetro de ordem de curto alcance muda de uma situação de completa aleatoriedade para uma situação de probabilidade mínima de vizinhos mais próximos Ni-Ni.

Finalmente é interessante notar que ligas FeNi amorfas, com composições próximas a 30 at.% de Ni, mostram também uma variação em T_C [Liebermann et al 1977] com recozimentos, porém da ordem de 35°C, portanto 15°C acima da variação observada em nosso trabalho. No caso de ligas amorfas, o processo de recozimento pode causar dois efeitos principais: uma variação na ordem química de curto alcance e uma variação topológica na estrutura, enquanto que no caso de ligas no estado cristalino, ocorrem somente variações na ordem química. Um valor mais alto em ΔT_C , observado em estados amorfos é bastante razoável, já que além das possíveis mudanças topológicas, a sua estrutura possui muito mais defeitos, que certamente favorecem uma difusão mais rápida.

Vamos considerar agora a dependência com o tempo de ΔT_C , para diferentes temperaturas, cujos resultados são apresentados na figura 4.13. Devido ao intervalo de tempo limitado, não foi possível fazer uma análise detalhada da melhor função que descreveria todos os casos. Entretanto ficou muito claro que um simples decaimento exponencial não reproduzia os dados experimentais. Tentamos funções mais específicas usadas no estudo de fenômenos de relaxação, como exponenciais estendidas (*stretched exponentials*) [Palmer et al 1984] ou t^n [Huse 1986], porém nenhuma descreveu bem todos os casos. Algumas propriedades em sólidos apresentam uma relaxação que segue uma dependência logarítmica com o tempo, cuja inclinação pode variar para diferentes intervalos de tempo [Gibbs et al 1983]. De fato, Riveiro e Hernando [1985] e Oseroff et al [1982] observaram uma dependência com $\ln t$ para algumas propriedades magnéticas em ligas amorfas (especialmente FeNiB) e em vidros de spin, respectivamente. Por isto, nossos resultados experimentais para a dependência de ΔT_C com a temperatura, mostrados na figura 4.13, apresentam ΔT_C como função de $\ln t$.

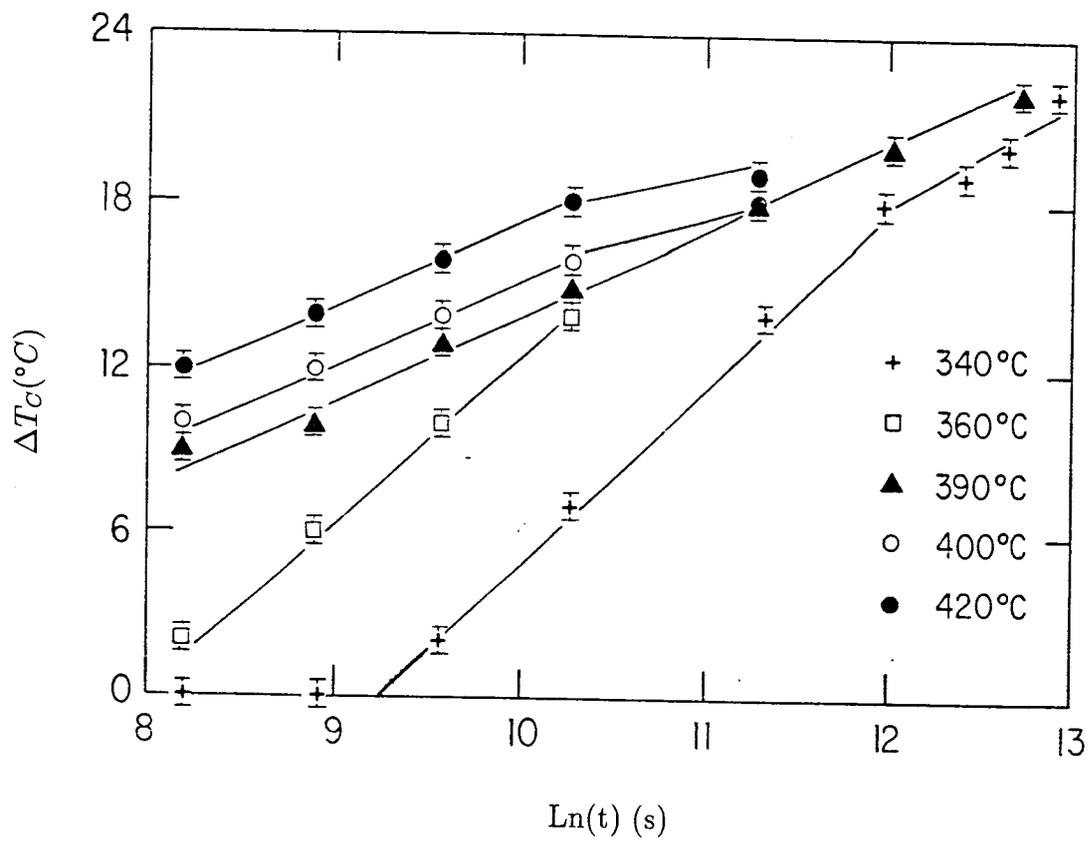


Figura 4.13: Variações de T_c como função do logaritmo dos tempos de recozimento, em segundos. As curvas são para diferentes tratamentos isotérmicos, cada um iniciando com a amostra homogeneizada em 1000°C e resfriada rapidamente.

Pode-se observar na figura 4.13 que pelo menos para 390°C, os resultados experimentais podem ser descritos razoavelmente por uma linha reta num intervalo de tempo de até 110 horas. Entretanto para os outros casos é necessário considerar uma mudança na inclinação da reta neste intervalo de tempo, como no caso das ligas amorfas já mencionadas. Para a temperatura de recozimento mais baixa estudada, 340°C, observamos que as primeiras 4 horas de recozimento não produziram nenhuma variação em T_C , mas para tempos maiores, esta variação seguiu o mesmo comportamento das curvas para temperaturas maiores, indicando um tipo de período de incubação. Este fato sugere mecanismos de nucleação, e está de acordo com a idéia de separação de fases e *clustering*.

Nos processos de cinética lenta, uma função do tipo $\exp(t/\tau)^\beta$, onde τ é o tempo de relaxação, com $\beta > 1$ (lei de Johnson–Mehl–Avrami) é usada comumente para estudar a cinética de precipitação em sólidos cristalinos [Cahn 1970]. Tentamos usar esta equação para ajustar nossos resultados, mas encontramos $\beta \approx 0.24$, que está no intervalo dos chamados processos de relaxação com exponenciais estendidas, e além disto não chegamos a um bom ajuste. O valor de β encontrado descreve normalmente relaxações estruturais em materiais amorfos.

Os fatos discutidos acima sugerem processos de relaxação bastante complexos, mas ainda assim é possível fazer uma estimativa para uma energia de ativação média (E_a) destes processos, supondo um *scaling* no tempo, de tal modo que a dependência temporal de ΔT_C seja dada apenas pelo número de pulos atômicos η produzidos durante um tempo t , e supondo ΔT_C proporcional a $\ln t$, como é sugerido pelos nossos resultados experimentais e pelo trabalho de Gibbs et al [1983]:

$$\Delta T_C(t, T) \equiv \Delta T_C(\eta) \propto \ln(\eta).$$

É razoável supor que o número de pulos atômicos η são ativados de acordo com uma lei de Arrhenius:

$$\eta \propto t \exp(-E_a/kT)$$

Então se $\Delta T_C(t, T) = \Delta T_C(t', T')$ temos:

$$t \exp(-E_a/kT) = t' \exp(-E_a/kT')$$

Usando os dados da figura 4.13 e a equação acima, fizemos então, uma estimativa da E_a . Os cálculos foram feitos para conjuntos de curvas que tinham aproximadamente a mesma inclinação. O valor médio que obtivemos foi de $E_a = 1.5 \pm 0.4 eV$.

Embora não se tenha obtido um ajuste muito bom usando-se a lei de Johnson–Mehl–Avrami, fizemos também uma estimativa da energia de ativação para o processo considerando que o tempo de relaxação τ , tem uma dependência com a temperatura, do tipo Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp(-E_a/kT)$$

Tomando por τ_0 , o inverso da frequência de Debye (da ordem de 10^{12} Hz), como é razoável para este tipo de processo, chegamos a um valor médio de $1.05 \pm 0.25 eV$, comparável portanto ao valor obtido acima.

A energia de ativação para a difusão em ligas FeNi com 30 at.% de Ni, segundo resultados experimentais de Ustad and Sørum [1973], é da ordem de $3.0 eV$. Como esta energia é a soma da energia de formação e de migração de vacâncias, concluímos que o valor obtido de $1.5 eV$, que concorda aproximadamente com o valor para energia de migração de vacâncias para o Ni puro, cerca de $1.2 eV$ [Cheng e Ellis 1988], corresponde efetivamente a energia de migração de vacâncias, que devem estar em excesso. Espera-se, de fato que as vacâncias congeladas sejam as responsáveis pelo aumento na difusão, em baixa temperatura, bastante “visível”, através das medidas de T_C .

Mostramos então, que ocorrem mudanças estruturais sutis, mas importantes nestas ligas para temperaturas abaixo de $500^\circ C$, evidenciadas por simples tratamentos térmicos que afetam significativamente a sua temperatura de Curie. Entretanto, a difusão ainda é extremamente lenta, mesmo que auxiliada por um excesso de vacâncias, e dificilmente se alcançará um estado de equilíbrio, num tempo razoável.

A ocorrência destas inomogeneidades estruturais seriam de se esperar de acordo com detalhes de diagramas de fase recentemente propostos para esta liga. Russell e Garner [1990] (figura 2.17) sugeriram a existência de um *gap* de miscibilidade estreito para temperaturas altas, porém mais largo na região de baixa temperatura, centrado em torno de 35 at.% de Ni. Tanji et al [1978] também sugeriram a existência deste *gap*, porém com o seu centro em

torno de 30 at.% de Ni, como pode ser visto na figura 4.14. Utilizando cálculos de energia livre de mistura, junto com medidas de resistividade elétrica e poder termoelétrico, eles delimitaram este *gap* de miscibilidade.

Nossos resultados poderiam ser entendidos dentro desta idéia de *gap* de miscibilidade: durante um longo recozimento haveria uma incipiente separação de fases, em uma região mais rica em Ni, que provocaria um aumento de T_C , e uma região mais pobre em Ni, eventualmente quase Fe puro, na fase γ , que seria paramagnética. Estas regiões deveriam ser muito pequenas, para reduzir a energia de interface entre a fase mais rica em Fe e rica em Ni. Provavelmente, tensões elásticas seriam muito importantes e também retardariam o crescimento dos eventuais precipitados. Esta descrição ajusta-se bem ao início de uma decomposição espinodal, mas a existência de um período de incubação na amostra recozida a 340°C evidencia a ocorrência de nucleação (figura 4.13). Desta forma nossos resultados indicam mais um processo de separação de fases do que uma ordem de curto alcance.

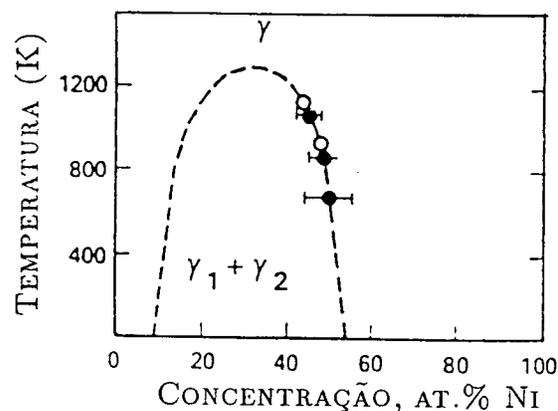


Figura 4.14: Gap de miscibilidade proposto por Tanji et al [1978]. Os círculos abertos são derivados de anomalias observadas na resistividade elétrica, e os círculos fechados das anomalias observadas no poder termoelétrico.

4.3 Efeito de Altas Pressões na Temperatura de Curie

Como vimos através dos resultados apresentados na seção acima, a variação na temperatura de Curie é uma medida bastante sensível a qualquer rearranjo estrutural que possa ocorrer nestas amostras. Utilizamos este método para analisar amostras pressionadas, de alta pureza, com a mesma origem das utilizadas nos tratamentos apenas em temperatura, descritos na seção anterior. Reproduzimos basicamente, as experiências de pressão descritas na seção 4.1. Concentramos nossos estudos de novo nas amostras de $\text{Fe}_{69.4}\text{Ni}_{30.6}$, já que estas foram as mais sensíveis aos diferentes tratamentos.

Com o objetivo então de esclarecer que tipo de efeito efetivamente ocorre nas amostras pressionadas o procedimento experimental foi o seguinte:

– recozimentos de 1 hora em amostras de $\text{Fe}_{69.4}\text{Ni}_{30.6}$, realizados em diferentes temperaturas (da temperatura ambiente até 800°C), em pressão de 5 GPa [Gallas e Jornada 1992]. A câmara de alta pressão utilizada foi do tipo *belt* (veja seção 3.1.1), que permite gerar um meio mais hidrostático, no mesmo intervalo de pressão e temperatura da câmara *girdle*;

As experiências em pressão são bastante trabalhosas, por isto a dificuldade em se obter muitos pontos. Os resultados obtidos com este tratamento são mostrados na figura 4.15. Apesar do número de pontos experimentais não ser numeroso, podemos observar nesta figura, que existe uma tendência à diminuição de T_C para as amostras pressionadas em 5 GPa, ou pelo menos, a pressão inibe um aumento de T_C . Este resultado é oposto ao obtido com as amostras “menos puras”, nos tratamentos descritos na seção 4.1.

Podemos observar na figura 4.15, que existe uma variação significativa de T_C , já em temperaturas de 250°C . Como na amostra não pressionada o sistema fica “congelado” até cerca de 340°C , e como a pressão dificulta os processos difusivos, esta variação de T_C observada a tão baixa temperatura só poderia ser explicada pela introdução de mais defeitos na amostra, provocada pela pressão. Se a amostra contém inhomogeneidades, a aplicação de alta pressão irá produzir deformações plásticas ao redor de microprecipitados, pela diferença de compressibilidade entre eles e a matriz, facilitando portanto a difusão. Observa-se também, uma redução de T_C , ao invés de um aumento. Logo, de acordo com

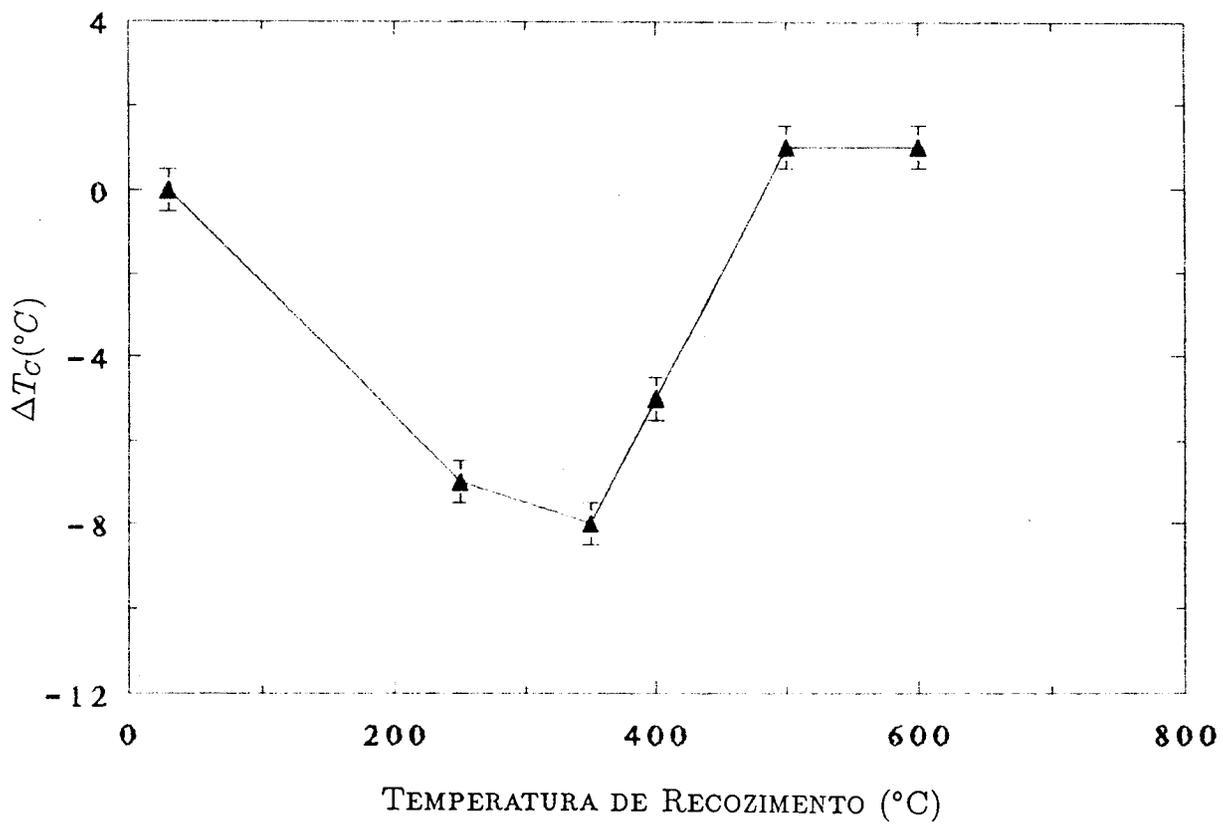


Figura 4.15: Variação de T_C para a amostra $\text{Fe}_{69.4}\text{Ni}_{30.6}$ pressionada em 5 GPa, durante 1 hora, para diferentes temperaturas.

a interpretação anteriormente discutida, de que um aumento de T_C , é resultado de uma maior inhomogeneidade da amostra, concluímos que a pressão tende a homogeneizar esta liga. Resumindo: a alta pressão poderia favorecer a cinética pela introdução de mais defeitos, e sob o aspecto de energia livre, deveria favorecer o estado de maior homogeneidade, que seria contrário à separação de fases. Isto significa dizer que o *gap* de miscibilidade, mostrado na figura 4.14 seria reduzido pela pressão.

Nossos resultados não confirmam também os diagramas de fase calculados por Kaufman e Ringwood [1961], para diferentes pressões, onde eles mostram o aparecimento de um *gap* de miscibilidade para pressões acima de 5 GPa e temperaturas acima de 400°C, centrado em cerca de 50 at.% de Ni, como pode ser visto na figura 2.18. Este *gap* é bastante deslocado em relação ao *gap* proposto por Russell e Garner [1991] e Tanji et al [1978]. Embora eles tenham centrado este *gap* em 50 at.% de Ni, e nossa amostra era de 30.6 at.% de Ni, deveríamos observar alguma variação de T_C , já que esta medida se mostrou extremamente sensível a qualquer rearranjo atômico. Considerando que houvesse a separação de fases indicada no *gap* deveríamos observar um aumento em T_C , na amostra pressionada, de acordo com Morita et al [1983,1984].

Na figura 2.4 é mostrado um gráfico do parâmetro de rede como função de concentração para ligas FeNi na fase fcc (γ), onde as constantes de rede para concentração de 100 at.% de Fe foram obtidos por extrapolação dos dados para a fase austenítica (fcc) do Fe puro, estável acima de 950°C. Pode-se ver que, para baixas temperaturas existe uma concavidade nesta curva, na região entre 0 e 35 at.% de Ni. Isto significa que uma separação de fases nesta região irá produzir um aumento de volume, o que de acordo com o princípio de Le-Chatelier, será inibido pela pressão. Os resultados de pressão desta forma, estão de acordo com a idéia de que o aumento de T_C se deve a uma tendência a separação de fases. Para temperaturas mais altas, em torno de 600°C, praticamente não existe concavidade, e neste caso, já não poderíamos afirmar de que a separação de fases produziria um volume maior, no entanto, de acordo com dados de Rancourt et al [1987], nesta região podem existir precipitados de Fe- α , cuja volume molar é cerca de 1% maior do que o do Fe γ , o que produziria uma concavidade na curva.

4.4 Bombardeamento com íons de gases nobres

Uma das grandes dificuldades em estudar este sistema, como já foi mencionado, é seu baixo coeficiente de difusão, o que não permite alcançar um estado de equilíbrio em tempos razoáveis. Nossos resultados até agora mostraram evidências bastante significativas de que esta liga possui de fato inomogeneidades estruturais, porém é necessário usar técnicas especiais que aumentem a difusão, para que se consiga chegar a um equilíbrio termodinâmico neste sistema. As técnicas especiais utilizadas para aumentar a difusão, como irradiação de elétrons e neutrons [Morita et al 1983,1984, Russell e Garner 1990] ou partículas ultrafinas [Franco e Rechenberg 1985, Kaito et al 1989], mostraram que pode-se produzir uma estrutura muito semelhante a encontrada nos meteoritos de FeNi [Sorzelli e Danon 1985, Jago et al 1982] – separação e ordenação de fases – que supõe-se, é o estado mais próximo do equilíbrio termodinâmico.

Com o objetivo de aumentar a difusão na liga, e estudar os processos decorrentes deste efeito, utilizamos uma técnica disponível no nosso Instituto, que é a técnica de bombardeamento iônico.

O objetivo básico deste tratamento foi investigar o processo de rearranjos atômicos produzidos agora, pelo bombardeamento de íons de gases nobres em ligas FeNi de 30.6 e 39.5 at.% de Ni, usando como técnica de análise espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS) [Gallas et al 1991]. Resultados preliminares usando apenas bombardeamento com íons de Ar em amostras de 40 at.% de Ni mostraram separação de fases nesta liga [Gallas et al 1989b].

Embora esta técnica envolva fenômenos bastante complicados, já discutidos na seção 3.1.2, ela produz dois efeitos importantes: por um lado pode aumentar a difusão pelo efeito conhecido por “difusão auxiliada por irradiação”, o qual em princípio pode gerar as mesmas fases estáveis produzidas pelas técnicas citadas no parágrafo anterior, e por outro lado pode produzir uma “mistura” que permita homogeneizar a liga, gerando uma distribuição mais aleatória de átomos de Fe e Ni. Sem dúvida estes dois aspectos são interessantes, porque estas ligas são difíceis de serem produzidas tanto com estrutura ordenada, como com estrutura totalmente desordenada e homogênea [Dumpich et al 1988, Morita et al

1980]. Além dos aspectos metalúrgicos envolvidos na produção de ligas destes dois tipos, é interessante também o estudo do ponto de vista das propriedades Invar, que sabe-se, nas ligas FeNi, são fortemente dependentes da ordem atômica [Nakamura et al 1964, Kakehashi 1988].

Num estudo preliminar, usamos amostras de 40 at.% de Ni (“menos puras”). Posteriormente, usamos amostras de 30.6 e 39.5 at.% de Ni produzidas na Alemanha. Estas amostras eram laminadas e homogeneizadas durante 1 hora, à temperatura de 1000°C. Um controle de espessura não foi necessário, já que as medidas são feitas apenas numa camada superficial, em torno de 2000 Å. A energia de implantação foi calculada em todas as amostras para esta penetração média.

Através dos resultados preliminares com a amostra de Fe₆₀Ni₄₀ (figura 4.16), observamos nitidamente uma separação de fases para as seguintes condições: íons de Ar com energia de 370 keV, temperatura do substrato de 200°C e dpa = 85. Mantivemos este mesmo dpa, na maioria das irradiações para as amostras de Fe_{60.5}Ni_{39.5} e Fe_{69.4}Ni_{30.6}, assim como a profundidade média de penetração (R_p). Estas duas quantidades foram calculadas através do programa TRIM [Ziegler et al 1985]. Nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3, resumimos os diferentes parâmetros de irradiação, assim como os parâmetros hiperfinos para as amostras de Fe₆₀Ni₄₀, Fe_{60.5}Ni_{39.5} e Fe_{69.4}Ni_{30.6}, respectivamente.

Os espectros obtidos neste trabalho, através de CEMS, são mostrados nas figuras 4.16 até 4.20, para os diferentes casos, listados nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3. Nas figuras 4.21, 4.22 e 4.23, mostramos espectros Mössbauer de transmissão para diferentes composições da liga FeNi [Rechenberg 1973], e na figura 4.24, pode-se ver espectros Mössbauer também de transmissão para amostras irradiadas com diferentes composições [Chamberod et al 1974], para fins de comparação.

Na figura 4.16, mostramos que o bombardeamento com Ar na amostra Fe₆₀Ni₄₀, não apresenta nenhum efeito até a dose de $7 \times 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$, quando um pequeno pico central começa a aparecer no espectro de seis linhas, típico para esta liga (ver figura 4.22). Para doses mais altas ($4 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$), este pico central é mais intenso. Não é claro o aparecimento de quadrupolo elétrico, como no caso dos meteoritos (figura 2.11), ou nas

Condições de Irradiação		Parâmetros Hiperfinos			
D	dpa	H	IS	Γ	A
Ar^+ / cm^2		<i>kGauss</i>	<i>mm.s⁻¹</i>	<i>mm.s⁻¹</i>	%
		± 2	± 0.01	± 0.02	± 2
não-irradiada		296	-0.079	0.71	71
		312	-0.084	0.56	29
7×10^{15}	15	293	-0.098	0.71	54
		318	-0.054	0.60	29
		-	-0.173	0.45	17
4.0×10^{16}	85	293	-0.072	0.64	55
		317	-0.062	0.60	20
		-	-0.200	0.45	25

Tabela 4.1: Parâmetros hiperfinos para a amostra $Fe_{60}Ni_{40}$ nas diferentes doses (D) de irradiação, para íons de Ar com energia de 370 keV, e temperatura do substrato de 200°C. H = campo hiperfino; $I.S.$ = deslocamento isomérico; Γ = largura de linha; A = área relativa.

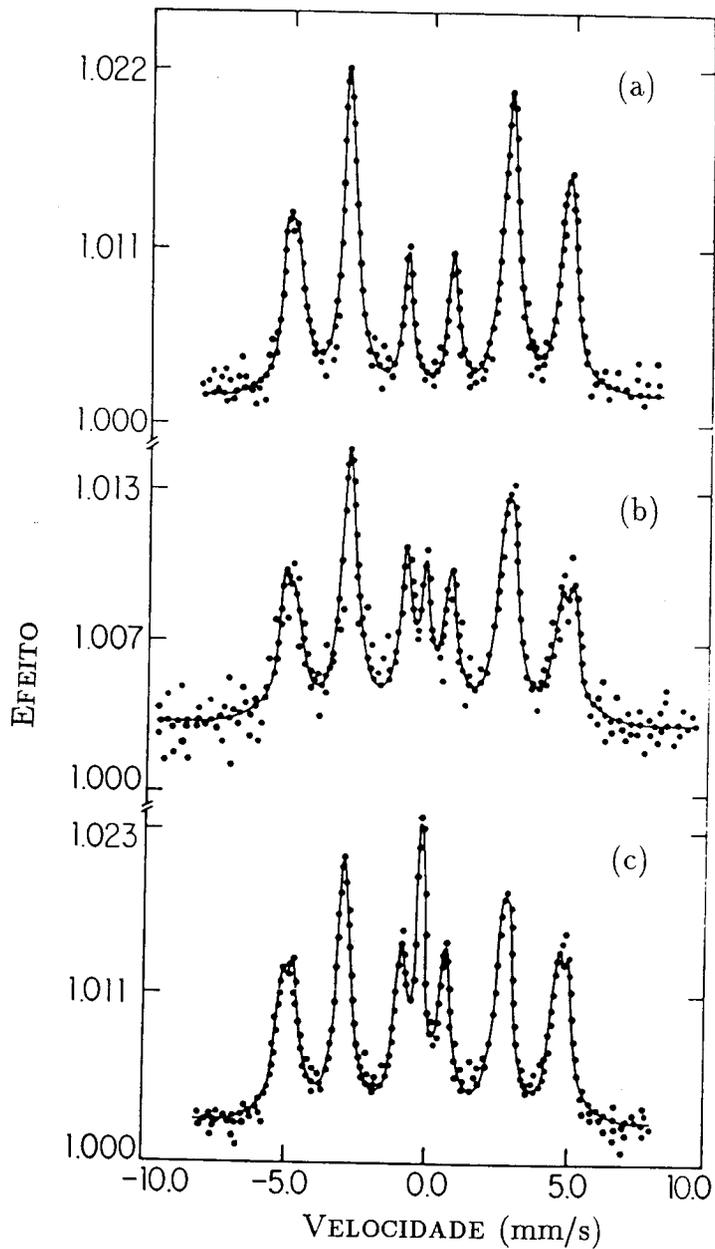


Figura 4.16: Espectros Mössbauer para a liga $Fe_{60}Ni_{40}$ submetida a diferentes doses de Ar, com o substrato em $200^{\circ}C$: (a) não-irradiada; (b) bombardeada com Ar (dose = $7 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$, energia = 370 keV, dpa = 15); (c) bombardeada com Ar (dose = $4 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$, energia = 370 keV, dpa = 85).

Condições de irradiação					Parâmetros Hiperfinos			
I	E	D	TS	dpa	H	IS	Γ	A
	<i>keV</i>	<i>ions/cm²</i>	<i>°K</i>		<i>kGauss</i>	<i>mm/s</i>	<i>mm/s</i>	<i>%</i>
					± 2	± 0.01	± 0.02	± 2
		não-irradiada			295	-0.100	0.64	60
		(figura 4.17a)			310	-0.068	0.38	40
Ne	210	8.4×10^{16}	300	85	300	-0.062	0.70	61
		(figura 4.17b)			315	-0.094	0.42	22
					—	-0.180	0.27	17
Ar	370	4.0×10^{16}	300	85	295	-0.038	0.60	40
		(figura 4.18)			320	-0.072	0.44	52
					—	-0.185	0.35	8
Kr	760	10^{16}	300	107	295	-0.079	0.71	83
		(figura 4.17c)			310	-0.084	0.39	17

Tabela 4.2: Condições de irradiação e parâmetros hiperfinos para a amostra $Fe_{60.5}Ni_{39.5}$. *I* = íon; *E* = energia; *D* = dose; *TS* = temperatura do substrato; *dpa* = deslocamento por átomo; *H* = campo hiperfino; *I.S.* = deslocamento isomérico; Γ = largura de linha; *A* = área relativa.

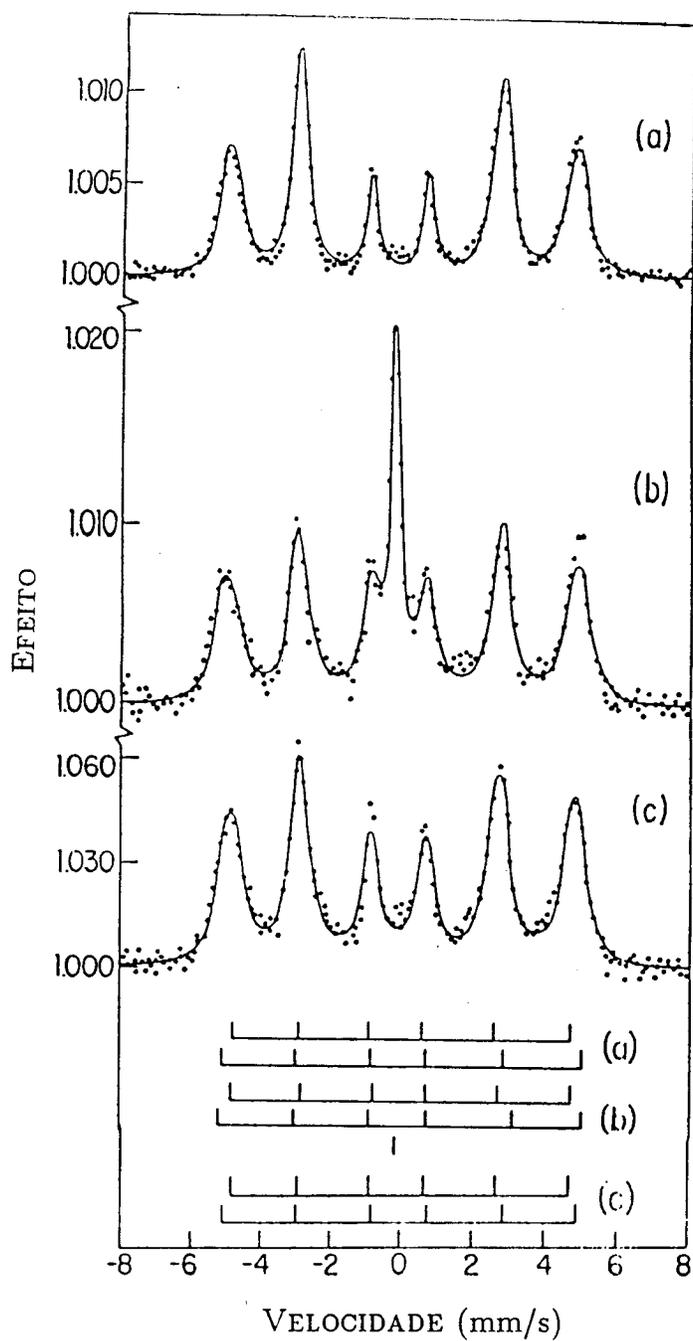


Figura 4.17: Espectros Mössbauer para a liga $Fe_{60.5}Ni_{39.5}$: (a) não-irradiada; (b) bombardeada com Ne à temperatura ambiente (dose = 8.4×10^{16} ions/cm², energia = 210 keV, dpa = 85); (c) amostra bombardeada como em (b), com bombardeamento posterior com Kr à temperatura ambiente (dose = 10^{16} ions/cm², energia = 760 keV, dpa = 107).

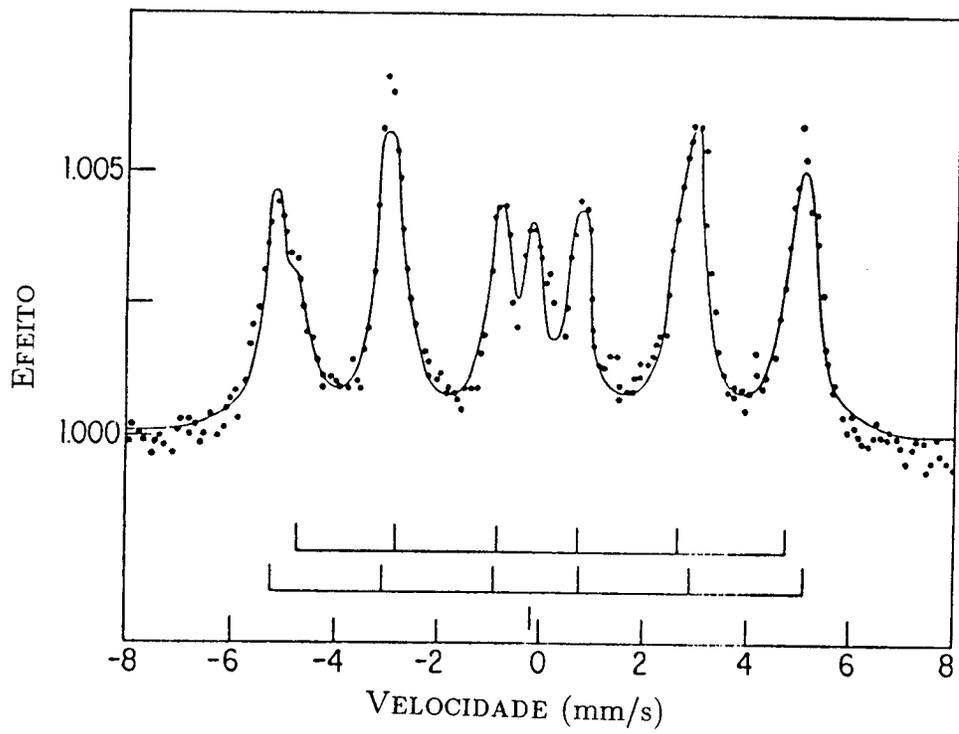


Figura 4.18: Espectro Mössbauer para a liga $Fe_{60.5}Ni_{39.5}$: bombardeada com Ar à temperatura ambiente (dose = 4×10^{16} ions/cm², energia = 370 keV, dpa = 85).

Condições de Irradiação					Parâmetros hiperfinos				
I	E	D	TS	d.p.a.	H	IS	Γ	A	
	keV	ions.cm ⁻²	°K		kGauss	mm.s ⁻¹	mm.s ⁻¹	%	
					±2	±0.01	±0.02	±2	
não-irradiado (figura 4.19a)					—	-0.120	1.64	47	
					118	-0.091	1.39	53	
Ne	210	8.4 × 10 ¹⁶	300	85	—	-0.190	0.37	57	
					(figura 4.19b)	297	-0.110	0.88	43
Ne	210	8.4 × 10 ¹⁶	473	85	—	-0.170	0.86	50	
					(figura 4.20)	200	0.011	0.70	24
					275	-0.033	0.70	26	
Kr	760	10 ¹⁶	300	107	—	-0.170	0.86	57	
					(figura 4.19c)	200	0.011	0.70	10
					275	-0.033	0.70	33	

Tabela 4.3: Condições de irradiação e parâmetros hiperfinos para a amostra Fe_{69.4}Ni_{30.6}. I = íon; E = energia; D = dose; TS = temperatura de substrato; dpa = deslocamento por átomo; H = campo hiperfino; I.S. = deslocamento isomérico; Γ = largura de linha; A = área relativa.

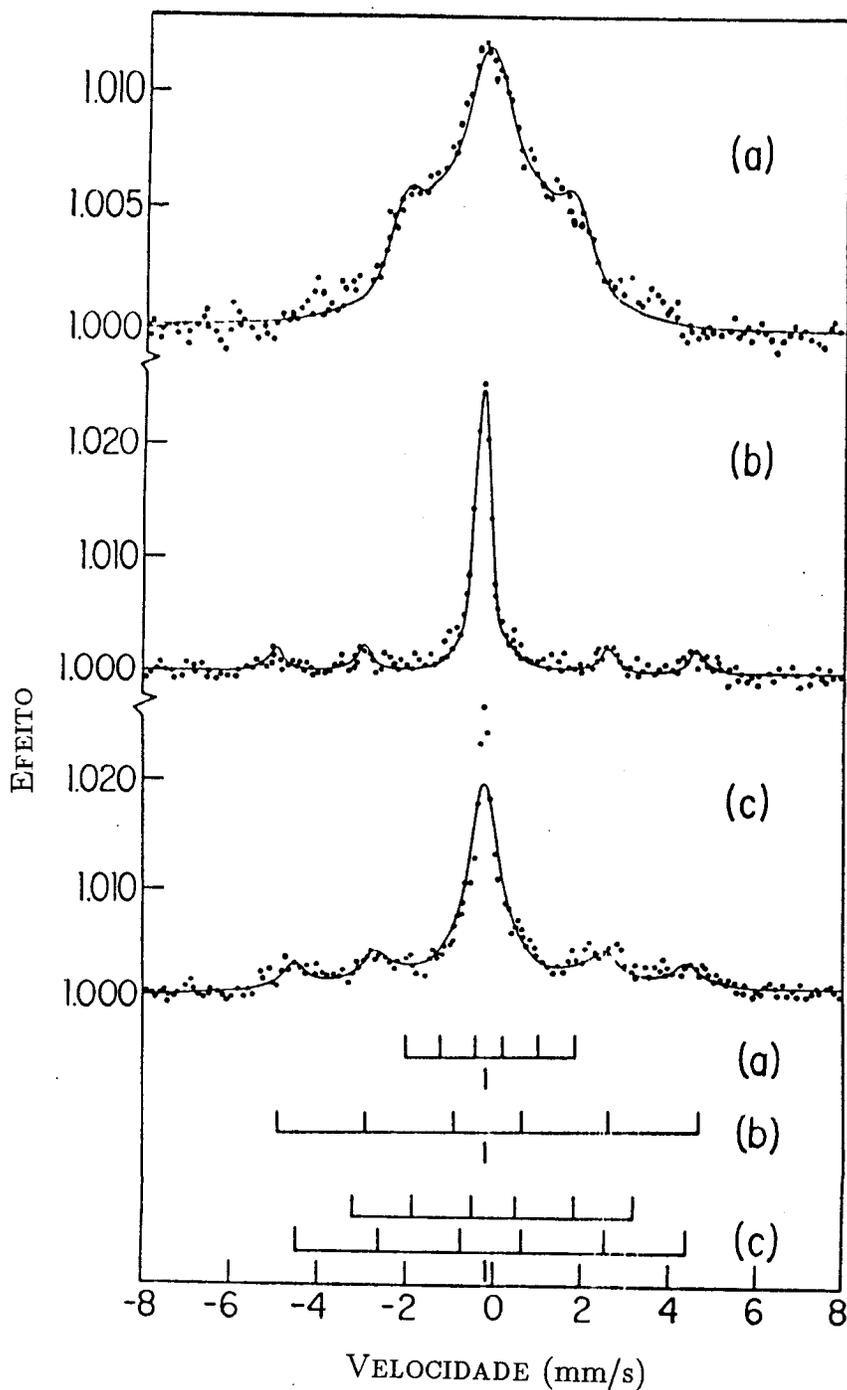


Figura 4.19: Espectros Mössbauer para a liga $Fe_{69.4}Ni_{30.6}$: (a) não-irradiada; (b) bombardeada com Ne à temperatura ambiente (dose = 8.4×10^{16} íons/cm², energia = 210 keV, dpa = 85); (c) amostra bombardeada como em (b), com bombardeamento posterior com Kr à temperatura ambiente (dose = 10^{16} íons/cm², energia = 760 keV, dpa = 107).

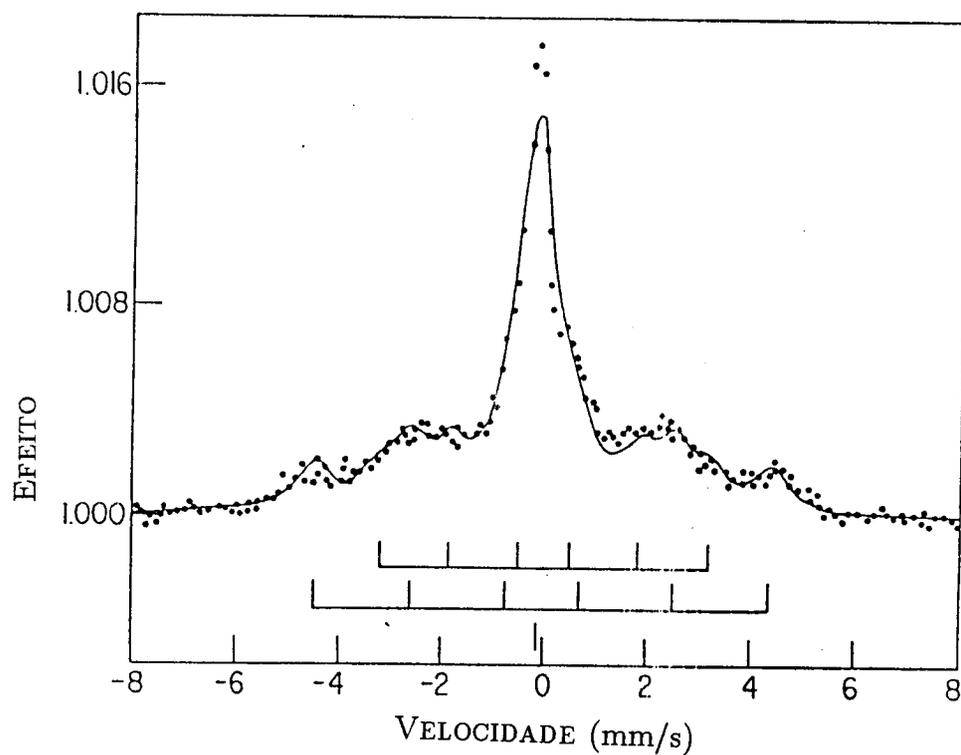


Figura 4.20: Espectro Mössbauer para a liga $Fe_{69.4}Ni_{30.6}$: bombardeada com Ne, sendo a $TS = 200^\circ C$ (dose = 8.4×10^{16} ions/cm², energia = 210 keV, dpa = 85).

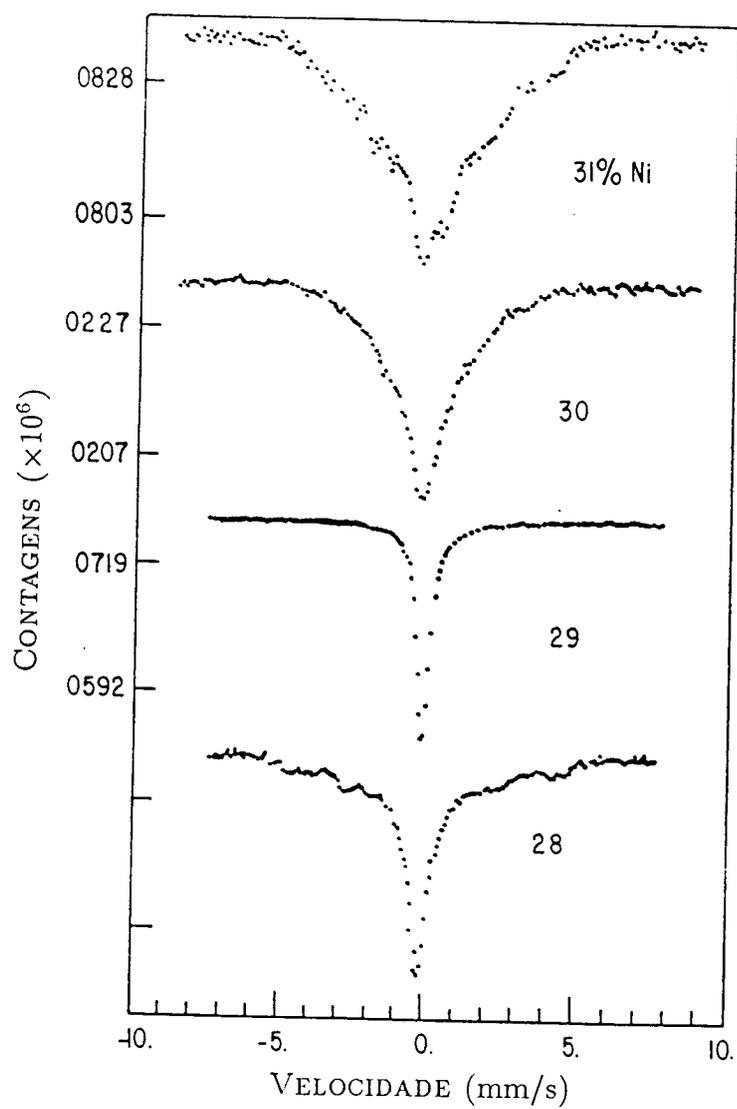


Figura 4.21: Espectros Mössbauer à temperatura ambiente para diferentes composições da liga FeNi [Rechenberg 1973].

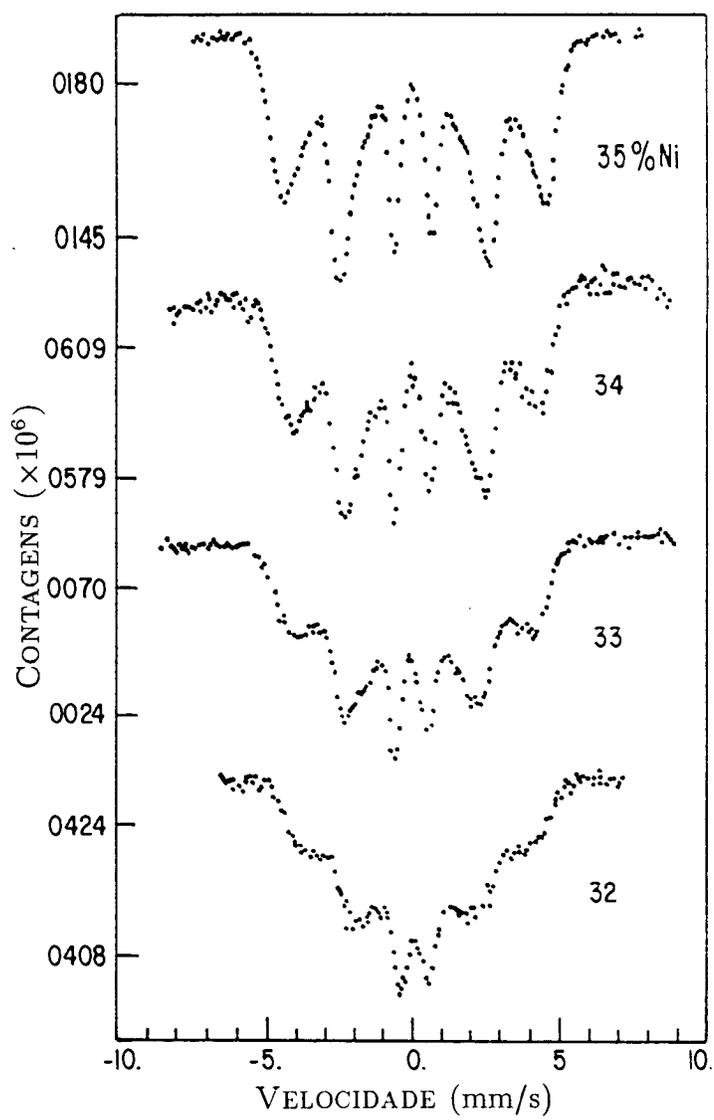


Figura 4.22: Espectros Mössbauer à temperatura ambiente para diferentes composições da liga FeNi [Rechenberg 1973].

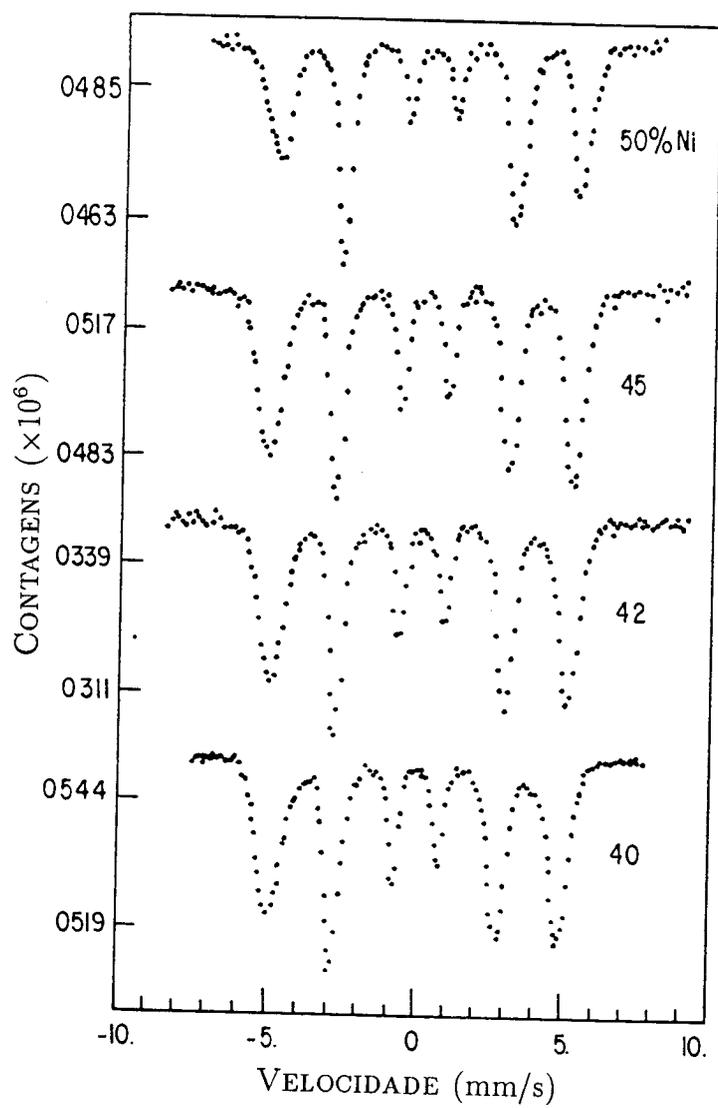


Figura 4.23: Espectros Mössbauer à temperatura ambiente para diferentes composições da liga FeNi [Rechenberg 1973].

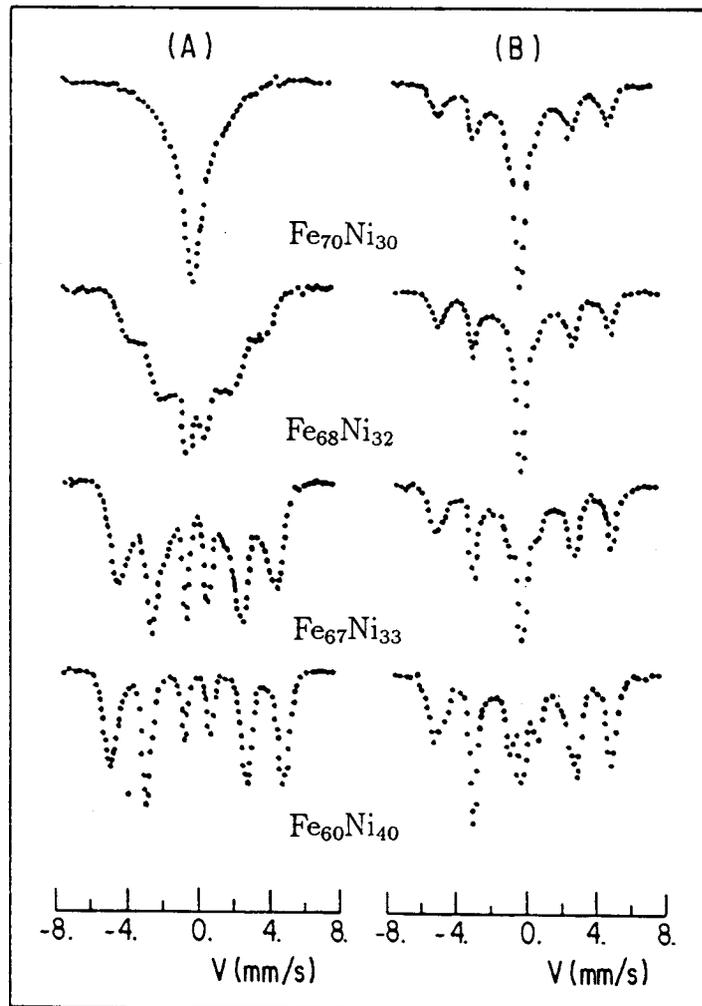


Figura 4.24: Espectros Mössbauer à temperatura ambiente para diferentes composições da liga FeNi [Chamberod et al 1974]: (A) antes de irradiar; (B) depois de irradiar com elétrons (3 MeV á 80°C).

ligas irradiadas com elétrons (figura 4.24), embora tenhamos conseguido um ajuste melhor com dois sítios magnéticos, um deles com um pequeno quadrupolo elétrico, e mais um sítio paramagnético para o pico central (tabela 4.1). Bombardeamos também esta amostra com íons mais pesados (Xe e Kr), mantendo o mesmo dpa da dose de $7 \times 10^{15} \text{ Ar}^+ / \text{cm}^2$, porém nenhum efeito foi observado, o espectro permaneceu inalterado. Para esta mesma dose, irradiamos também em temperatura ambiente, e o pico central permaneceu inalterado, enquanto que para nitrogênio líquido, este pico central não aparece. Nossos resultados comparados com os de Chamberod et al [1974] e Scorzelli [1982], indicam claramente que induzimos uma separação de fases na amostra, com uma escolha apropriada do íon e da temperatura do substrato.

Continuamos investigando este efeito nas amostras de 30.6 e 39.5 at.% de Ni (de alta pureza), utilizando íons de Ne, Ar e Kr. Na figura 4.17a, temos o espectro da amostra não irradiada de $\text{Fe}_{60.5}\text{Ni}_{39.5}$, onde podemos observar dois sextetos magnéticos, cujo ajuste concorda com resultados da literatura [Billard e Chamberod 1975, Scorzelli e Danon 1985, Rechenberg 1973]. O espectro obtido depois do bombardeamento com Ne, à temperatura ambiente, mostra de novo um pico central, bastante intenso, somado aos sextetos magnéticos (figura 4.17b). Este novo singlete, já observado anteriormente, identifica o início de uma fase paramagnética. Segundo Scorzelli e Danon [1985] e Rechenberg [1973], esta fase tem uma baixa concentração de Ni, mas tem a mesma estrutura fcc que a fase ferromagnética coexistente, permanecendo metaestavelmente devido ao tamanho pequeno dos seus *clusters*.

Usando íons de Ar, nas mesmas condições do Ne (mesmo dpa e TS), para a amostra de $\text{Fe}_{60.5}\text{Ni}_{39.5}$, obtivemos resultados semelhantes, porém o pico central é menos intenso (figura 4.18).

Fazendo a mesma experiência com íons de Kr, não observamos mais a formação do pico central, e o espectro permaneceu basicamente inalterado, mesmo para um dpa grande. Interpretamos este resultado em termos da competição entre dois efeitos: difusão auxiliada por irradiação (a qual neste caso específico levaria a uma separação de fases e eventualmente à ordenação de uma delas) e mistura (a qual tenderia a homogeneizar o sistema). Mantendo-

se o mesmo dpa, a importância relativa do mecanismo de difusão auxiliada por irradiação parece ser mais forte para íons leves (Ne), diminuindo para íons de Ar e desaparecendo totalmente para íons de Kr, onde o mecanismo de mistura parece ser o predominante. A importância crescente do efeito de mistura para íons mais pesados está de acordo com as observações de Jenkins et al [1978] em Fe- α irradiado com íons pesados. Eles notaram que a cascata provocada pelo choque dos íons com os átomos da amostra, se torna mais densa e localizada, à medida que se aumenta a massa do íon incidente, o que aumenta a concentração local de vacâncias, havendo formação de aglomerados de vacâncias e *loops*. Este tipo de processo poderia aumentar a mistura, evitando que as vacâncias se movessem através da rede, auxiliando na difusão.

Para testar esta hipótese, bombardeamos com Kr, a amostra previamente bombardeada com Ne, que mostrava um pico central intenso (figura 4.17b). Como consequência, este pico central desapareceu totalmente, sugerindo de novo a predominância do efeito de mistura (figura 4.17c).

É bem conhecido que o espectro encontrado em amostras irradiadas por neutrons ou elétrons, ou em meteoritos, apresenta um desdobramento quadrupolar (figuras 4.24 e 2.11, respectivamente) devido a estrutura ordenada $L1_0$, não-cúbica, que reflete uma fase rica em Ni, porém em nossos espectros não houve evidências significativas desta fase, provavelmente devido a competição existente entre difusão auxiliada por irradiação e mistura. No caso de mistura, o bombardeamento é suficiente, mesmo no caso do Ne, para rearranjar os átomos numa região de alcance bastante pequeno, porém não é suficiente para homogeneizar regiões maiores, onde ocorre a separação de fases.

Nas amostras de Fe_{69.4}Ni_{30.6}, fizemos uma análise similar. Os espectros para composições perto desta, em condições normais à temperatura ambiente, são mostrados nas figuras 4.21 e 4.22. Os nossos resultados mostram que para o caso não-irradiado (figura 4.19a), o espectro Mössbauer apresenta uma larga distribuição do campo magnético, que pode ser ajustado com um pico central largo e um pequeno sexteto magnético (veja tabela 4.3). Para o bombardeamento com Ne (figura 4.19b), o pico central torna-se muito mais estreito, e a parte larga do espectro desaparece, levando a uma contribuição pequena de um sexteto

magnético, mais definido, porém com área relativa menor, que representa a contribuição rica em Ni, de acordo com a conhecida dependência do campo hiperfino com a concentração (veja figura 4.8). Quando estas mesmas amostras, bombardeadas com Ne, foram irradiadas com Kr (figura 4.19c), não foi observada uma reversão completa para a situação não irradiada, como na amostra de $\text{Fe}_{60.5}\text{Ni}_{39.5}$. Entretanto, existe uma tendência clara á reversão do efeito, sendo que o pico central se alarga e o valor do campo magnético diminui, indicando de novo uma predominancia do efeito de mistura.

Na figura 4.20, mostramos o espectro para um bombardeamento também com Ne, porém numa temperatura de 200°C , a fim de observarmos os efeitos da temperatura na amostra. Como este espectro é similar ao caso anterior (figura 4.19c), começamos a ajustar o espectro com os mesmos parâmetros e notamos que a única mudança relevante ocorria na área relativa, mostrando que sómente a proporção das fases foi alterada. Como pode ser visto, o efeito de irradiação é diferente comparando com as amostras bombardeadas à temperatura ambiente, mostrando um pico central menos pronunciado. Este fato reflete a diminuição da força motriz para a separação de fases com o aumento da temperatura. Estudos recentes do diagrama de fase da liga FeNi, mostram um *gap* de miscibilidade na região entre 30 e 40 at.% de Ni, com o “domo” entre 700 e 1000°C (veja figura 2.14), de acordo respectivamente, com Tanji et al [1978] e Russell e Garner [1991]. Nossos resultados, envolvendo o efeito do recozimento no espectro das amostras bombardeadas, onde observamos que o espectro para a amostra de $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$, irradiada com Ar (figura 4.16 e tabela 4.4), retorna praticamente à sua forma original (não-irradiada), para temperaturas de recozimento de 500°C durante 1 hora, como pode ser observado no conjunto de espectros mostrados na figura 4.25, indicam que a temperatura do “domo” estimada pelos autores citados acima, deve ser mais baixa, ou então, este “domo” se encontra deslocado em relação a concentração de 30 at.% de Ni.

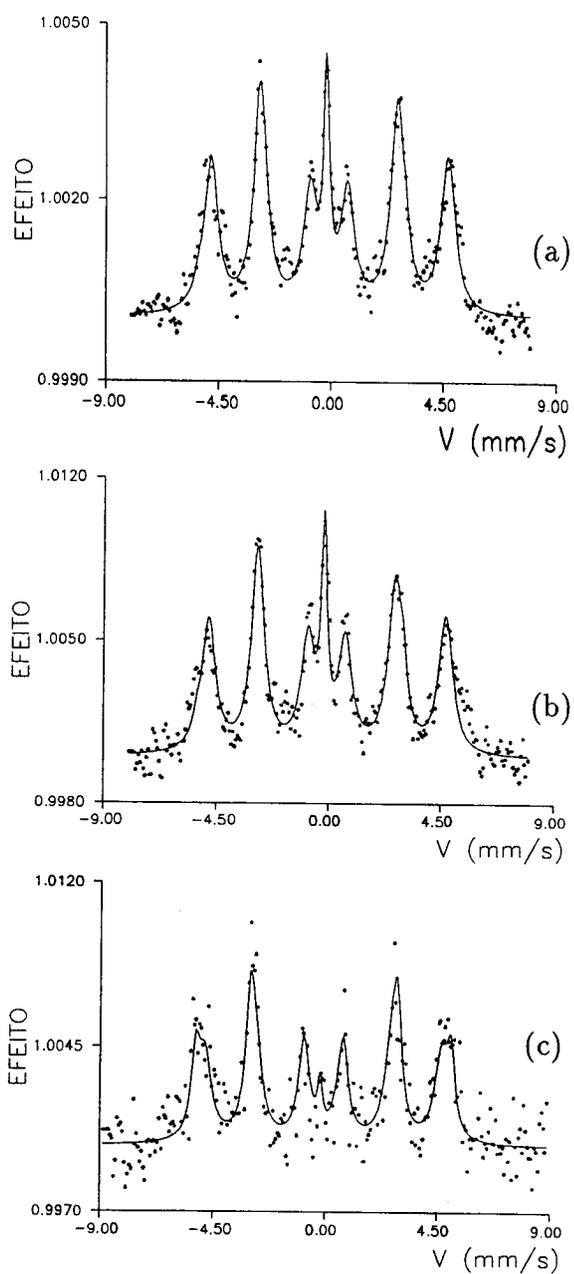


Figura 4.25: Espectros Mössbauer à temperatura ambiente para amostras de $Fe_{60}Ni_{40}$ irradiadas com uma dose de 4×10^{16} Ar/cm^2 , e após recozidas em diferentes temperaturas: (a) $200^\circ C$, (b) $400^\circ C$ e (c) $500^\circ C$.

Temperatura de Recozimento °C	Parâmetros Hiperfinos			
	H	IS	Γ	A
	<i>kGauss</i>	<i>mm.s⁻¹</i>	<i>mm.s⁻¹</i>	%
	± 2	± 0.01	± 0.02	± 2
200 (figura 4.25a)	295	-0.083	0.64	72
	318	-0.075	0.60	4
	-	-0.198	0.45	24
400 (figura 4.25b)	295	-0.083	0.64	71
	318	-0.075	0.60	5
	-	-0.198	0.45	24
500 (figura 4.25c)	295	-0.083	0.64	61
	318	-0.075	0.60	33
	-	-0.198	0.45	6

Tabela 4.4: Parâmetros hiperfinos para a amostra $Fe_{60}Ni_{40}$ irradiada com uma dose de 4×10^{16} Ar/cm^2 , e após recozida em temperaturas de $200^\circ C$, $400^\circ C$ e $500^\circ C$.

CAPÍTULO 5

Conclusão

Neste trabalho investigamos o efeito de altas pressões, temperatura e bombardeamento de íons em ligas FeNi, principalmente na região Invar. Fizemos inicialmente um estudo exploratório sobre a possibilidade de altas pressões provocarem ordenação e separação de fases nestas ligas, para diferentes concentrações. Esta informação é muito importante, tanto para o estudo das ligas Invar, pois no caso de FeNi existe uma dependência inegável das propriedades Invar com a ordem atômica, como para o entendimento do diagrama de fase do sistema FeNi, e conseqüentemente para o estudo da origem dos meteoritos de “ferro”, onde são encontradas fases impossíveis de se conseguir em laboratório em tempos razoáveis, com métodos usuais de recozimento, como a composição $Fe_{50}Ni_{50}$ ordenada.

Investigamos também efeitos mais sutis no diagrama de fase para concentrações em torno de 30 at.% de Ni, como evidências de inomogeneidades, e detalhes do diagrama de fase, que podem ser induzidos por alta pressão. Em especial, analisamos esta região através de recozimentos em temperaturas e tempos diferentes, estudando também a cinética envolvida nestes processos. Utilizamos um método bastante sensível a qualquer rearranjo atômico, pelo menos para esta liga numa concentração em torno de 30 at.% de Ni, que foi o de medida de temperatura de Curie, que varia bruscamente com a concentração, permitindo inferir modificações estruturais em escalas bastante pequenas. Através da técnica de implantação iônica, bombardeamos ligas de FeNi, com íons de gases nobres, obtendo resultados especialmente interessantes, sobre o efeito deste processo na ordenação e separação de fases desta liga, comparando com resultados da literatura, tanto para meteoritos, como

para amostras irradiadas com neutrons e elétrons, onde ocorrem importantes mudanças.

Os resultados obtidos através destes diferentes tratamentos trouxeram novas informações sobre o sistema FeNi, principalmente na região Invar.

O recozimento em pressão, realizado em dois conjuntos de amostras, “menos” e “mais” puras, principalmente com concentrações em torno de 30 at.% de Ni, analisadas com efeito Mössbauer de transmissão e medidas de temperatura de Curie, mostraram que a pressão não produz ordenação e nem separação de fases. O aumento na temperatura de Curie das amostras “menos” puras e o respectivo alargamento no singleto foi ocasionado justamente pelas impurezas encontradas na liga através de TEM. Os tratamentos feitos nas amostras “mais” puras indicaram que pressões de 5 GPa inibem o aumento em T_C , que seria provocado por uma separação de fases [Morita et al 1983,1984], portanto a pressão não favoreceria o *gap* de miscibilidade proposto por Kaufman e Ringwood [1961] e também reduziria o *gap* proposto por Tanji et al [1978]. O fato de não obtermos separação de fases ou ordenação em alta pressão nos levou também a concluir que a pressão não foi uma variável muito significativa na formação dos meteoritos, o que está de acordo com teorias que supõe que estes se originam no interior de corpos celestes pequenos, portanto, não sofreriam pressões muito altas.

Na composição de 30.6 at.% de Ni, as propriedades magnéticas variam bruscamente com a concentração, sendo bastante sensíveis a rearranjos atômicos. Recozimentos, mesmo a temperaturas baixas, como 340°C, aumentaram T_C destas amostras, sendo que este aumento é interpretado como um rearranjo atômico numa escala muito pequena, o qual tem sido já observado em outras situações [Rechenberg 1973, Scorzelli e Danon 1985, Rancourt et al 1987, Kakehashi 1988, Russell e Garner 1990]. A existência de um tempo de incubação sugere que o processo envolve nucleação, podendo ser interpretado como o início de uma separação de fases, em regiões mais ricas em Ni, que provocaria um aumento em T_C , e regiões mais ricas em Fe, que seriam paramagnéticas. O aumento da microdureza na microdureza da amostra também reforça esta interpretação. Estas regiões devem ser extremamente pequenas para que a energia entre a interface das duas regiões seja pequena, além disto, tensões elásticas nestas regiões deveriam também retardar o crescimento de eventu-

ais precipitados. Poderíamos ter, em princípio, uma decomposição espinodal, no entanto o fato de haver um tempo de incubação, nos sugere uma separação de fases, com nucleação. Os processos de relaxação neste sistema também são complicados, e a ocorrência destas modificações, em temperaturas baixas sugere que vacâncias congeladas são responsáveis pelo aumento da difusão, e que elas são o principal mecanismo nos processos de relaxação, portanto favorecendo mudanças estruturais que são responsáveis pelo aumento de T_C . Esta interpretação para o aumento de T_C , baseado no surgimento de inomogeneidades, está de acordo com resultados da literatura [Russell e Garner 1991, Tanji et al 1978], que indicam a presença de um *gap* de miscibilidade, na região em torno de 30 at.% de Ni, ou seja, temos uma solução sólida supersaturada que se decompõe em duas fases com a mesma estrutura cristalina, mas com diferentes composições, a pressão ambiente. Contudo, a temperatura para o “domo”, sugerida pelos autores referidos acima, é bastante alta. De acordo com nossos resultados, esta temperatura deveria ser mais baixa, ou então o “domo” deve estar deslocado em relação a concentração de 30 at.% de Ni.

Outro ponto que reforça nossas conclusões é que a dependência de ΔT_C com o tempo é muito similar à observada em ligas FeNi amorfas, interpretada como uma variação na ordem química de curto alcance e na ordem topológica. É muito difícil separar estes dois efeitos em ligas amorfas. Acreditamos que nossos resultados podem contribuir para separar estes efeitos, já que as mudanças observadas na liga FeNi, neste trabalho, são somente devido a variações na ordem química e mostramos que a cinética de relaxação é muito similar à ligas amorfas. Esta similaridade é de fato surpreendente, porque as estruturas das ligas metálicas e amorfas são completamente diferentes.

Gostaríamos de ressaltar que outras propriedades das ligas FeNi devem também ser sensíveis à história térmica da liga, um aspecto nem sempre bem caracterizado na literatura. Os resultados apresentados na figura 4.11 mostram que dependendo do tratamento térmico na mesma liga, T_C pode ter valores bastante diferentes.

Na tentativa de aumentar o coeficiente de difusão destas ligas, investigamos ainda o efeito do bombardeamento com íons de gases nobres, na estrutura de fases desta liga, para composições de 30.6, 39.5 e 40 at.% de Ni, analisando os resultados por CEMS. Observamos

uma clara separação de fases para bombardeamento com íons de Ne, o mesmo efeito, mas não tão forte para Ar, e um efeito inverso para Kr, isto é, em vez de uma separação de fases observamos uma maior mistura na amostra. Estes resultados foram interpretados como uma evidência de que para íons leves a difusão auxiliada por irradiação é o efeito predominante, enquanto que para íons mais pesados, o efeito de mistura é dominante. É interessante notar que um efeito similar foi observado por Jenkins et al [1978] num estudo sobre irradiação de Fe- α com íons pesados.

A temperatura para a qual a separação de fases desaparece, bem como o tipo de espectro obtido, é muito similar ao observado nos casos de irradiação por neutrons e elétrons [Rechenberg 1973, Scorzelli e Danon 1985], entretanto não encontramos evidências suficientes de ordenação, por bombardeamento de íons. Provavelmente o efeito de mistura associado com o bombardeamento é suficiente, mesmo para o Ne, para misturar os átomos numa escala de alguns angstroms, necessária para desordenar a liga, mas esta mistura não é suficiente para rearranjar regiões maiores, onde ocorre uma separação de fases.

É interessante notar também a importância do bombardeamento de íons para o processamento destas ligas, podemos produzir ligas num estado de equilíbrio termodinâmico em tempos viáveis, como no caso de irradiação por elétrons e neutrons, mas também num estado mais aleatório, através do bombardeamento com íons mais pesados, o que seria muito interessante, devido a forte dependência das diversas propriedades das ligas Invar com a ordem atômica.

Finalmente, é importante ressaltar ainda, que seria interessante estudar o efeito de tratamentos térmicos longos em outras propriedades desta liga, como anisotropia magnética, magnetostricção volumétrica, magnetização de saturação, etc, assim como realizar um estudo sistemático por difração de neutrons, o que poderia indicar a natureza real das mudanças estruturais observadas neste trabalho.

Estudos com difração de neutrons estão agora sendo iniciados em cooperação com um grupo no exterior.

Referências Bibliográficas

- ALBERTSEN, J.F., KNUDSEN, J.M., ROY-POULSEN, N.O., VISTISEN, L., *Phys. Scripta*, **22**, 171, 1980.
- ARNOLD, J.R., *Astrophys. J.*, **141**, 1548, 1965.
- BENDICK, W., ETTWIG, H.H., PEPPERHOFF W., *J. Magn. Magn. Mat.*, **10**, 214, 1979.
- BIERSACK, J.P., HAGGMARK, L.G., *Nucl. Instrum. & Methods*, **174**, 257, 1980.
- BIERSACK, J.P., ZIEGLER, J.F., *Nucl. Instrum. & Methods*, **194**, 93, 1982.
- BILLARD, L., CHAMBEROD, A., *Solid State Comm.*, **17**, 113, 1975.
- BRADLEY, C.C., *High Pressure Methods in Solid State Physics*, New York: Plenum, 1969.
- BRIDGMAN, P.W., *Reviews of Modern Physics*, **18**, 1, 1946.
- BRODBECK, C.M., BUKREY, R.R., HOEKSEMA, J.T., *Rev. Scient. Instrum.*, **49**, 1279, 1978.
- CAHN R.W., *Physical Metallurgy*, Amsterdam: North-Holland, 1970.
- CHAMBEROD, A., LAUGIER, J., PENISSON, J.M., *J. Magn. Magn. Mat.*, **10**, 139, 1979.
- CHENG, H.P., ELLIS, D.E., *Physc. Rev. B*, **39**, 12469, 1989.
- CHIKAZUMI, S., *J. Magn. Magn. Mat.*, **15 - 18**, 1130, 1980.
- CHUANG, Y.Y., CHANG, Y.A., SCHMID, R., LIN, J.C., *Metall. Trans.*, **17A**, 1361, 1986a.
- CHUANG, Y.Y., HSIEH, K.C., CHANG, Y.A., *Metall. Trans.*, **17A**, 1373, 1986b.

- CRANGLE, J., HALLAM, G.C., *Proc. R. Soc. (London) A*, **272**, 119, 1963.
- CRUZ, S.A., *Radiation Effects*, **98**, 159, 1986.
- CULLITY, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, 1967.
- DAHMANI, C.E., CADEVILLE, M.C., PIERRON-BOHNES, V., *Acta Metall.*, **33**, 369, 1985.
- DUMPICH, G., BECKER, E., SCHLETZ, K., STAMM, W., KEUNE, W., KIAUKA, W., MURAYAMA, S., *J. Magn. Magn. Mat.*, **74**, 237, 1988.
- FICHTNER, P.F.P., *Alcance de Íons Energéticos (10 a 390 keV) Implantados em Silício Amorfo*, Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação do IF-UFRGS, 1988, Tese.
- FRANCO, H., RECHENBERG, H.R., *J. Phys. F: Met. Phys.*, **15**, 719, 1985.
- GALLAS, M.R., AMARAL, L., VASQUEZ, A., JORNADA, J.A.H., *High Pressure Science and Technology – Proc. XIth AIRAPT Int. Conf.*, **1**, 299, Kiev: Naukova Dumka, 1989a.
- GALLAS, M.R., AMARAL, L., JORNADA, J.A.H., *Proc. of Latin American Conference on the Applications of Mössbauer Effect (LACAME 88) (31 OUT – 4 NOV 1988, Rio de Janeiro)*, 1989b.
- GALLAS, M.R., JORNADA, J.A.H., *J. Phys.: Condens. Matter.*, **3**, 155, 1991a.
- GALLAS, M.R., AMARAL, L., JORNADA, J.A.H., *J. Appl. Phys.*, **70**(1), 133, 1991b.
- GALLAS, M.R., JORNADA, J.A.H., em preparação, 1992.
- GIBBS, M.R.J., EVETTS, J.E., LEAKE, J.A., *J. Mater. Sci.*, **50**, 69, 1985.
- GONSER, U., NASU, S., KAPPES, W., *J. Magn. Magn. Mat.*, **10**, 244, 1979.
- GUILLAUME, CH.E., *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **125**, 235, 1897.
- GÜTLICH, P., RAINER, L., TRAUTWEIN, A., *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Berlin: Springer Verlag, 1978.

- HANSEN, M., **Constitution of Binary Alloys**, New York: Mc Graw - Hill, 1958.
- HARTSHORN, L., **J. Sci. Instrum.**, **2**, 145, 1925.
- HASEGAWA, H., **J. Phys.**, **C14**, 2793, 1981.
- HUSE, D.A., **Phys. Rev. B**, **34**, 7845, 1986.
- JAGO, R.A., CLARK, P.E., ROSSITER, P.L., **Phys. Status Solidi (a)**, **74**, 247, 1982.
- JAYARAMAN, A., **Rev. Mod. Phys.**, **55**, 65, 1983.
- JENKINS, M.L., ENGLISH, C.A., EYRE, B.L., **Philos. Magaz. A**, **38**, 97, 1978.
- KACHI, S., ASANO, H., **J. Phys. Soc. Jap.**, **27**, 536, 1969.
- KAITO, C., SAITO, Y., FUJITA, K., **Jap. J. App. Phys.**, **28**, L694, 1989.
- KAKEHASHI, Y., **J. Phys. Soc. Jap.**, **50**, 2236, 1981.
- KAKEHASHI, Y., **J. Magn. Magn. Mat.**, **37**, 189, 1983.
- KAKEHASHI, Y., **Phys. Rev. B**, **38**, 474, 1988.
- KANAMORI, J., **J. Phys. (Paris)**, **35**, C4 - 131, 1974.
- KAUFMAN, L., RINGWOOD, A.E., **Acta Metall.**, **9**, 941, 1961.
- KIM, D.J., **Phys. Rev. B** **25**, 6919, 1982.
- KLUG, H.P., ALEXANDER, L.E., **X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials**, New York: John Wiley, 1974.
- KOMURA, S., TAKEDA, T., ENDOH, Y., **J. Mag. Mag. Mat.**, **50**, 69, 1985.
- KONDORSKY, E.I., SEDOV, V.L., **J. Appl. Phys.** **31**, 3315, 1960.
- LAWRENCE, P.J., ROSSITER, P.L., **J. Phys. F.: Met. Phys.**, **16**, 543, 1986.
- LIEBERMANN, H.H., GRAHAM, JR.C.D., FLANDERS, P.J., **Trans. Magn.**, **MAG-13**, 1541, 1977.

- MAKAROV, V.A., PUZEY, I.M., *Fiz. Metal. Metall.*, **38**, 161, 1974.
- MENSHIKOV, A.Z., ARKHIPOV, V.Ye., ZAKHAROV, A.I., SIDOROV, *Fiz. Metal. Metall.*, **34** 309, 1972.
- MENSHIKOV, A.Z., KUZMIN, N.N., SIDOROV, S.K., DOROFEEV, Y.A., *Sov. Phys. Solid State*, **16** 2171, 1974.
- MENSHIKOV, A.Z., *J. Magn. Magn. Mat.*, **5**, 188, 1977.
- MENSHIKOV, A.Z., *J. Magn. Magn. Mat.*, **10**, 205, 1979.
- MORITA, H., HIROYOSHI, H., FUJIMORE, H., NAKAGAWA, Y., *J. Magn. Magn. Mat.*, **15-18**, 1197, 1980.
- MORITA, H., TANJI, Y., HIROYOSHI, H., NAKAGAWA, Y., *J. Magn. Magn. Mat.*, **31-34**, 107, 1983.
- MORITA, H., CHAMBEROD, A., STEINEMANN, S., *J. Phys. F : Met. Phys.*, **14**, 3053, 1984.
- MORIYA, T., USAMI, K., *Solid State Commun.*, **34**, 95, 1980.
- NAKAGAWA, Y., TANJI, Y., MORITA, H., HIROYOSHI, H., FUJIMORE, H., *J. Magn. Magn. Mat.*, **10**, 145, 1979.
- NAKAMURA, Y., SHIGA, M., SHIKAZONO, N., *J. Phys. Soc. Jap.*, **19**, 1177, 1964.
- NAKAMURA, Y., SHIGA, M., TAKEDA, Y., *J. Phys. Soc. Jap.*, **27**, 1470, 1969.
- NAKAMURA, Y., *IEEE Trans. Magn.*, **12**, 278, 1976.
- NÉEL, L., PAULEVÉ, J., PAUTHENET, R., LAUGIER, J., DAUTREPPE, D., *J. Appl. Phys.*, **35**, 873, 1974.
- OSMOND, F., *Comp. Rend. Acad. Sci.*, **128**, 304, 1899.
- OSEROFF, S., MESA, M., TOVAR, M., ARCE, R., *J. Appl. Phys.*, **53**, 2208, 1982.
- PALMER, R.G., STEIN, D.L., ABRAHAMS, E., ANDERSON, P.W., *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 958, 1984.

- PAULEVE, J., DAUTREPPE, D., LAUGIER, J., NÈEL, L., *Comp. Rend. Acad. Sci.*, **254**, 965, 1962.
- PETERSEN, J.F., AYDIN, A., KNUDSEN, J.M., *Phys. Lett. A*, **62**, 192, 1977.
- PING, J.Y., RANCOURT, D.G., DUNLAP R.A., *J. Magn. Magn. Mat.*, **103**, 285, 1992.
- RANCOURT, D.G., SMIT, H.H.A., THIEL, R.C., *J. Magn. Magn. Mat.*, **66**, 121, 1987.
- RECHENBERG, H., *PhD Thesis*, Universite de Grenoble, 1973.
- RECHENBERG, H., BILLARD, L., CHAMBEROD, A., NATTA, M., *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 1251, 1973.
- REUTER, K.B., WILLIAMS, D.B., GOLDSTEIN, J.I., *Metall. Trans.*, **20A**, 711, 1989a.
- REUTER, K.B., WILLIAMS, D.B., GOLDSTEIN, J.I., *Metall. Trans.*, **20A**, 719, 1989b.
- RIVEIRO, J.M., HERNANDO, A., *Phys. Rev. B*, **32**, 5102, 1985.
- RUSSEL, K.C., *Progr. Mat. Scien.*, **28**, 229, 1984.
- RUSSEL, K.C., GARNER, F.A., *Metall. Trans.*, **21A**, 1073, 1990.
- RUSSEL, K.C., GARNER, F.A., *Metall. Trans.*, **22A**, 1991.
- SCHIMIZU, M., *J. Magn. Magn. Mat.*, **10**, 231, 1979.
- SCHLOSSER, W.F., *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 939, 1971.
- SCHMIDTMANN, V.E., DORNER K.H., *Archiv für das Eisenhüttenwesen* **39**, 469, 1968.
- SCORZELLI, R.B., DANON, J., *Phys. Scr.*, **32**, 143, 1985.
- SCORZELLI, R.B., *Phd Thesis*, Université Pierre et Marie Curie, 1982.

- SHERMAN, W.F., STADTMULLER, A.A., **Experimental Thecnics in High Pressure Research**, New York: John Wiley, 1987.
- SHIGA, M., NAKAMURA, Y., **J. Phys. Soc. Jap.**, **26**, 24, 1969.
- SHIRAKAWA, K., KANEKO, T., NOSE, M., OHNUMA, S., FUJIMORE, H., MASUMOTO, T., **J. Appl. Phys.**, **52**, 1929, 1981.
- SIDOROV, S.K., DOROSHENKO, A.V., **Phys. Status Solidi**, **16**, 737, 1966.
- SIGMUND, R., **Radiation Effect**, **1**, 15, 1969.
- SILVA, M.T.X., **Aplicação do Efeito Mössbauer à Análise da Amostras de Basalto**, Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação do IF-UFRGS, 1977, Dissertação de Mestrado.
- STEWART, J.W., **The World of High Pressure research**, ed. Van Nostrand Company Inc., 1967.
- SWARTZENDRUBER, L.J., ITKIN, V.P., ALCOCK, C.B., **J. Phase Equil.**, **12**, 288, 1991.
- TANJI, Y., **J. Phys. Soc. Jap.**, **31**, 1366, 1971.
- TANJI, Y., HIROSHI, M., NAKAGAWA, Y., **J. Phys. Soc. Jap.**, **45**, 1244, 1978.
- TINO, Y., **J. Magn. Magn. Mat.**, **54-57**, 1067, 1986.
- UHLIGH, H., **Geoch. Cosmoch. Acta**, **6**, 282, 1954.
- USTADT, T., SØRUM, H., **Phys. Stat. Sol. (a)**, **20**, 285, 1973.
- WAKATSUKI, M., ICHINOSE, K., AOKI, T., **Jap. J. Appl. Phys.**, **11**, 578, 1972.
- WAKELIN, R.J., YATES, E.L., **Proc. Phys. Soc. B**, **66**, 221, 1953.
- WASSERMANN, E.F., **Festkörperproblem (Advances in Solid State Physics)**, **27**, 85, Vieweg: Braunschweig, 1987.
- WASSERMANN, E.F., **Physica Scripta**, **T25**, 209, 1989.

WASSERMANN, E.F., *J. Magn. Magn. Mat.*, **100**, 346, 1991.

WEISS, R.J., *Proc. Phys. Soc.*, **82**, 281, 1963.

WIEDENMANN, A., WAGNER, W., WOLLENBERGER, H., *Physica B*, **156**, 157, 62, 1989.

WOHLFARTH, E.P., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **2**, 67, 1969.

ZIEGLER, J.F., BIRSACK, J.P., LITTMARK, U., *The Stopping and Range Ions into Solids*, New York: Pergamon Press, 1985.