

CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS NO DIFRATÔMETRO DE NÊUTRONS DO IPEN-CNEN/SP

Carlos B.R. Parente, Vera L. Mazzocchi e Kátia C. Rodrigues
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear

RESUMO

Neste trabalho, são mostrados os recentes resultados obtidos junto ao difratômetro de nêutrons do IPEN-CNEN/SP, na caracterização de amostras mono- e policristalinas, dentro das seguintes linhas de pesquisas: determinação de fases cristalinas em sistemas mono- e multifásicos, desenvolvimento da difração múltipla como método de análise estrutural e estudo da qualidade cristalina de monocristais. Nestas linhas foram estudadas, respectivamente, a ordenação de uma austenita de ferro-cromo-carbono, em colaboração com o Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica -USP, as fases ferri- e paramagnética da magnetita e a qualidade cristalina de monocristais de $BaLiF_3$, crescidos pelo método Czochralski, em colaboração com o Laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN.

INTRODUÇÃO

É bem conhecido o fato de que a difração de nêutrons é usada, em geral, como uma técnica complementar à difração de raios-X, fornecendo informações adicionais sobre uma estrutura preliminarmente determinada por esta última técnica. Exceções ocorrem na determinação de estruturas magnéticas e na caracterização de materiais magnéticos, onde a difração de nêutrons é aplicada exclusivamente.

No IPEN, o grupo de difração de nêutrons está atualmente engajado em um programa de pesquisas que inclui a determinação de fases cristalinas em sistemas mono- e multifásicos, o desenvolvimento da difração múltipla como um método de análise estrutural e o estudo da qualidade cristalina de monocristais. Para a realização das pesquisas, o grupo utiliza o difratômetro de nêutrons do IPEN, instrumento de propósitos múltiplos instalado junto ao reator de pesquisas IEA-R1 de 2 MW de potência térmica. É um instrumento de um único detector, com ângulo de monocromatização fixo. O comprimento de onda atual é de 1,137 Å. O fluxo na amostra é cerca de 5.10^4 nêutrons. $cm^{-2}.s^{-1}$. Todo o controle e a aquisição de dados é feita por microcomputador. Para as medições de textura e de monocristais é utilizado um goniômetro de 5 círculos, que possui um eixo extra (Σ) que permite medições de difração múltipla. O grupo de difração de nêutrons está encarregado da operação e manutenção do difratômetro. A seguir, são apresentados alguns resultados recentes de pesquisas realizadas pelo grupo de difratometria de nêutrons.

RESULTADOS DE DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS SOBRE A ORDENAÇÃO DE UMA AUSTENITA DE Fe-Cr-C.

Outros participantes: Cláudio G. Schön e Hélio Goldenstein.

As austenitas encontradas em aços são comumente descritas como soluções sólidas homogêneas desordenadas. Entretanto, estudos recentes mostraram que esta idéia não era correta para o sistema Fe-Cr-C. A ordem dessas austenitas foi primeiramente demonstrada por Arbutov, Golub e Karpets [1], ao observarem reflexões extras utilizando difração de raios-X em monocristais. Essas reflexões, atribuídas a uma super-rede cúbica de faces centradas, foram obtidas em ligas dentro de um largo intervalo de composição (6-10wt%Cr e 0,8-1,2 wt%C) e confirmadas na martensita produzida após o resfriamento das amostras em nitrogênio líquido [2]. O ordenamento dos

carbonos não pôde ser garantido a partir dos dados de difração de raios-X, devido a limitações experimentais da técnica [1,2], mas os autores supõem que deve ser esperado algum tipo de ordem de curto-alcance dos átomos de carbono nas vizinhanças dos átomos de cromo, devido a considerações termodinâmicas [2]. Em um trabalho recente [3], resultados de espectroscopia Mössbauer na austenita Fe-7,55wt%Cr-1,14wt%C foram interpretados como evidência de ordenação intersticial, com mais átomos de carbono tendo, pelo menos, um átomo de cromo como vizinho próximo. Entretanto, as medições Mössbauer não foram suficientes para avaliar, detalhadamente, a distribuição tanto dos átomos de carbono como de cromo, tornando-se necessária a aplicação de uma técnica experimental complementar.

O objetivo deste trabalho foi investigar, em forma mais detalhada, a ordenação estrutural da liga Fe-7,55wt%Cr-1,14wt%C, usando difração de nêutrons associada aos resultados de Mössbauer [3], com o fim de determinar se os átomos de carbono estão ou não ordenados na super-rede Fe₇Cr. Para isso, foi obtido no difratômetro de nêutrons do IPEN, um diagrama de pó com extensão de 10 a 68°, passo angular de 0,1° e com o monitor fixado em 65000 contagens resultando em, aproximadamente, 25 minutos por ponto. Na análise do diagrama foi utilizado o programa DBWS [4], sendo o refinamento feito a partir do modelo proposto por Arbutov et al. [1]. O diagrama de difração de nêutrons e o correspondente ajuste pelo método de Rietveld (linha sólida) são mostrados na Figura 1, juntamente com o espectro diferença.

Baseados na composição da amostra, determinada por análises químicas, as frações atômicas de cromo nas posições 4a e de carbono nas posições intersticiais foram calculadas como sendo 65,3% e 5,32%, respectivamente. Os parâmetros encontrados após o refinamento foram: $a_c = 7,192$ Å e $B_{iso} = 5,9.10^{-3}$ Å². Uma tentativa para introduzir átomos de carbono preferencialmente tanto nas posições especiais 8c como nas 24e, ocasionaram um aumento nos fatores de discordância R e R_{wp} . As coordenadas z das posições 24e não puderam ser refinadas devido à falta de convergência, sendo fixadas no valor dado por Arbutov et al. [1]. Os fatores de discordância encontrados foram, $R=6,12\%$ e $R_{wp}=8,39\%$. Os resultados obtidos neste trabalho confirmaram a ordenação da austenita Fe-7,55wt%Cr-1,14wt%C., com distribuição de cromo conforme o modelo proposto por esses autores. Com relação à distribuição de carbono, os dados de difração de nêutrons não forneceram evidências do enriquecimento da vizinhança dos átomos de cromo com átomos de carbono,

em discordância com os resultados de Mössbauer apresentados por Schön et al. [3], sugerindo que o modelo de distribuição de carbono na super-rede Fe₇Cr poderia ser melhorado.

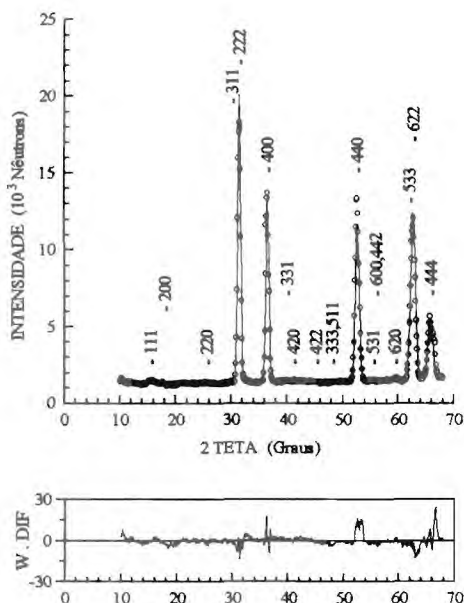


Figura 1 - Diagrama de difração de nêutrons e o correspondente espectro diferença da austenita Fe-7,55wt%Cr-1,14wt%C. A linha sólida, no diagrama de difração, corresponde ao diagrama refinado pelo método de Rietveld. Os índices de Miller correspondem às reflexões principais.

REFINAMENTO DAS FASES FERRI- E PARAMAGNÉTICA DA MAGNETITA MEDIDAS COM DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE NÊUTRONS.

A magnetita (Fe₃O₄) possui uma estrutura cristalina espinélio invertida do tipo Fe³⁺(Fe²⁺Fe³⁺)O₄²⁻. Possui uma cela unitária contendo 8 íons de Fe³⁺ em sítios tetraédricos A e 8 íons de Fe²⁺, juntamente com os 8 íons de Fe³⁺ remanescentes, em sítios octaédricos B. Os íons estão distribuídos nas seguintes posições especiais do grupo espacial Fd3m: O²⁻ em 32(e), Fe²⁺ e Fe³⁺ em 16(d) e Fe³⁺ em 8(a). Sua estrutura magnética, na temperatura ambiente, é do tipo Néel A-B tornando-se paramagnética em temperaturas acima de 580°C.

As medições dos diagramas de difração múltipla de ambas as fases foram obtidas com um cristal natural de magnetita, de pureza desconhecida, dentro de um forno cilíndrico apropriado [5]. As medições foram feitas com a reflexão primária 111, que é de origem quase que inteiramente magnética [6], na temperatura ambiente e acima da transição. Para as medições em alta temperatura, a temperatura foi estabilizada em 703 °C, bem acima da transição. A varredura ϕ , para ambos os diagramas, foi feita em passos de 0,1°, com 5 minutos de contagem em cada ponto, sobre um intervalo angular de 0 a 83,5°.

No refinamento dos parâmetros estruturais, foi empregado um processo baseado no método de deslocamento de parâmetros [7]. Os refinamentos foram feitos ponto a ponto, com os valores teóricos calculados com o programa MULTI [8]. Em um primeiro refinamento (I) um mesmo parâmetro térmico isotrópico B foi assumido para todas as posições especiais do grupo espacial. Em um segundo refinamento (II), diferentes parâmetros térmicos, B_a, B_d e B_e, foram assumidos para as posições especiais 8(a), 16(d) e 32(e), respectivamente. Finalmente, em um terceiro refinamento (III), foram assumidos parâmetros térmicos anisotrópicos.

Tabela 1 - Parâmetros de rede, de posição e térmicos encontrados nos refinamentos das fases ferri- e paramagnética da magnetita, utilizando difração múltipla de nêutrons.

FASES	FERRIMAGNÉTICA (30°C)			PARAMAGNÉTICA (703°C)				
	POSICÕES ESPECIAIS	PARÂMETROS	REFIN. I	REFIN. II	REFIN. III	REFIN. I	REFIN. II	REFIN. III
8a	a (A)		8.401(0)	8.402(0)	8.399(6)	8.486(0)	8.490(5)	8.491(3)
	B (A ²)		1.15(0)	-	-	1.42(5)	-	-
16d	B _a (A ²)		-	0.9(0)	-	-	1.8(5)	-
	B ₁₁ (A ²)		-	-	0.28(0)	-	-	0.26(0)
	B _d (A ²)		-	1.1(3)	-	-	1.1(5)	-
32e	B ₁₁ (A ²)		-	-	0.63(5)	-	-	0.41(0)
	B ₁₂ (A ²)		-	-	-0.27(5)	-	-	-0.00(9)
	x		0.370(5)	0.370(0)	0.370(7)	0.381(5)	0.381(5)	0.381(7)
	B _e (A ²)		-	1.3(0)	-	-	1.8(0)	-
	B ₁₁ (A ²)		-	-	0.07(7)	-	-	0.19(8)
	B (A ²)		-	-	0.00(8)	-	-	0.18(3)
η (rad)		-	-	0.0062(6)	-	-	0.0051(2)	
C (x10 ³)			1.620	1.630	2.285	2.040	1.995	2.380
R (%)			3.99	3.96	3.00	3.56	3.46	3.32

A Tabela 1 lista os resultados dos refinamentos I, II e III, para as duas fases estudadas. Os valores de R

encontrados, para os três refinamentos, mostram que houve uma melhoria no ajuste entre os diagramas experimental e

simulados do refinamento I para o refinamento III. Neste último refinamento, a largura de mosaico η foi refinada junto com os parâmetros estruturais. Nos refinamentos I e II ela foi considerada constante e igual a 0,0044 rad, valor este obtido de curvas de 'rocking' da reflexão ferrimagnética 111.

Para verificar a consistência dos valores do parâmetro de rede, encontrados nos refinamentos I, II e III para a fase paramagnética, foi calculada a variação deste parâmetro com a temperatura. Para isso, foram utilizados os coeficientes de expansão linear da magnetita determinados por Sharma [9], para temperaturas abaixo e acima da transição de fase. A Figura 2 mostra a curva de variação de a com a temperatura. O valor de a que serviu como base no cálculo foi aquele encontrado no refinamento II da fase ferrimagnética. Ele está mostrado como um quadrado em 30 °C. Os valores obtidos nos refinamentos I e III estão também mostrados na figura, bem como aqueles obtidos nos refinamentos I, II e III para a fase paramagnética. Valores encontrados na literatura para a fase ferrimagnética em temperatura ambiente [10] e em baixas temperaturas [11], estão também mostrados na figura para comparação. Eles estão representados por círculos.

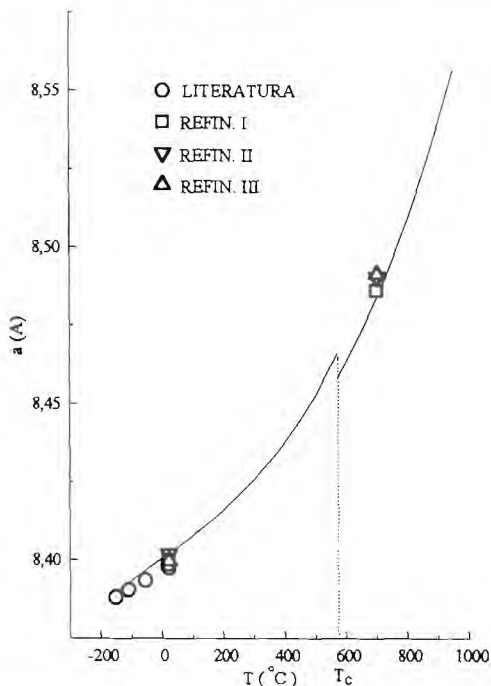


Figura 2 - Curva de $a \times T$ para a verificação da consistência dos valores encontrados em alta temperatura.

ESTUDO DA QUALIDADE CRISTALINA DE MONOCRISTAIS DE $BaLiF_3$ CRESCIDOS PELO MÉTODO CZOCHRALSKI.

Outros participantes: Sonia L. Baldochi e Spero P. Morato.

Durante o crescimento de um monocristal, é possível que mais do que um domínio cristalino mosaico seja formado. A qualidade cristalina de um cristal, aqui considerada somente em seu aspecto macroscópico, depende de quantos domínios são formados, da largura angular de cada um e da dispersão angular entre eles. Esta

informação é, em geral, obtida medindo-se curvas de 'rocking', isto é, varreduras ω no plano equatorial, normal ao feixe, usando raios-X ou nêutrons. Um feixe de nêutrons tem, em geral, uma grande área de secção transversal, de forma que uma amostra pode ficar inteiramente imersa no feixe. Associada a esta característica, a alta penetração dos nêutrons na maioria dos materiais torna possível observar todos os domínios simultaneamente. O mesmo resultado não é possível com raios-X, por razões óbvias.

Anteriormente, curvas de 'rocking' com nêutrons já foram utilizadas para avaliar a qualidade de monocromadores usados em difratômetros de nêutrons [12]. Neste trabalho, elas foram usadas para estabelecer correlações entre a qualidade cristalina de monocristais de $BaLiF_3$, crescidos por Czochralski, com relação a três aspectos básicos do crescimento: uniformidade dos cristais, direção de crescimento e velocidade de rotação. Foram medidas, no total, 8 amostras. As direções de crescimento aqui consideradas foram $\langle 111 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$, e as velocidades de rotação foram 10, 20, 30, 40 e 60 rotações por minuto. Para estudar a uniformidade, foram consideradas três regiões do cristal: cone inicial, corpo e cone final. Para cada amostra foi medida pelo menos uma curva de 'rocking', correspondente à direção de crescimento. Para algumas amostras foram medidas também quatro outras curvas, girando a amostra ao redor da direção de crescimento, em intervalos de 90°. Este procedimento permite a observação de domínios que podem aparecer superpostos em uma ou outra das curvas.

A Figura 3 mostra curvas de 'rocking' obtidas para as amostras #24 (direção de crescimento $\langle 100 \rangle$) e #31 (direção de crescimento $\langle 111 \rangle$). Nesta figura também é mostrado o resultado de um ajuste de gaussianas feito sobre os pontos experimentais. Este ajuste permite determinar o número e as características dos domínios mosaicos do cristal. No caso da amostra #24, ela possui dois domínios mosaicos, separados por cerca de 0,2°. Um dos domínios contribui muito pouco quando comparado com o outro, cuja intensidade máxima é aproximadamente três vezes maior. As larguras na meia-altura (β) e a largura do mosaico (η) dos domínios são: $\beta_1 = 0,31^\circ$, $\beta_2 = 0,14^\circ$, $\eta_1 = 0,13^\circ$ e $\eta_2 = 0,06^\circ$. Os domínios foram numerados de acordo com o aumento dos valores de suas posições angulares. A amostra #31 possui três domínios mosaicos com desvio relativo entre os adjacentes de cerca de 0,5°. O maior domínio nesta amostra tem largura de mosaico de 0,23°. Os valores encontrados para essa amostra foram: $\beta_1 = 0,54^\circ$, $\beta_2 = 0,80^\circ$, $\beta_3 = 0,84^\circ$, $\eta_1 = 0,23^\circ$, $\eta_2 = 0,34^\circ$ e $\eta_3 = 0,36^\circ$, com a numeração feita na mesma forma que para o cristal #24.

Em todas as amostras, a região dos cones apresentaram mais imperfeições do que a região do corpo. Este resultado era empiricamente conhecido dos crescedores de cristais, e pode ser facilmente explicado por ser esta uma região caracterizada por mudanças, tanto na taxa de crescimento quanto no diâmetro do cristal, além da instabilidade térmica do fundido. Alta instabilidade térmica resulta, obviamente, em altas concentrações de distorções e defeitos na estrutura cristalina. Verificou-se também uma maior distorção dos domínios mosaicos para as reflexões perpendiculares à direção de crescimento, quando comparadas à dispersão na própria direção de crescimento. No que diz respeito à direção de crescimento, verificou-se que para amostras crescidas nas mesmas condições, os cristais orientados na direção $\langle 111 \rangle$ apresentaram larguras de mosaico cerca de duas vezes maiores do que os orientados na direção $\langle 100 \rangle$. É importante notar que, nos dois tipos de cristal, o desvio angular relativo entre os domínios é muito pequeno. Dos resultado se conclui que a

velocidade de 30 rotações por minuto é a que produz cristais com melhor qualidade cristalina.

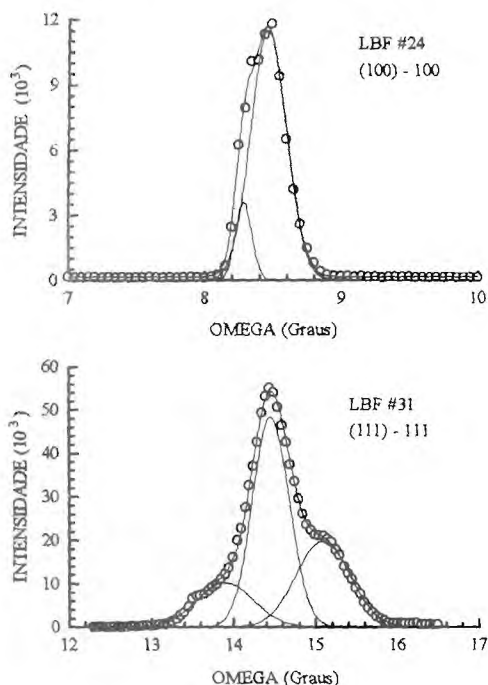


Figura 3 - Curvas de 'rocking' para as direções de crescimento das amostras #24 e #31. As curvas contínuas correspondem ao ajuste de gaussianas feito para os pontos experimentais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem os suportes financeiros providos pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP (Contrato de Pesquisa no. 90/3712-8) e pela Agência Internacional de Energia Atômica - AIEA (Contrato de Pesquisa no. 6974/RB).

REFERÊNCIAS

- [1] ARBUZOV, M.P.; GOLUB, S.Ya.; KARPETS, M.V. Ordering structure of austenite of chromium steel. *Phys. Met. Metall.* 62, 1, 95-9, 1986.
- [2] GOLUB, S.Ya.; KARPETS, M.V. Structural state of martensite of chromium steels. *Fiz. Metal. Metall.* 64, 775-83, 1987.
- [3] SCHÖN, C.G.; RECHENBERG, H.; GOLDENSTEIN, H. Mössbauer study of an iron-chromium-carbon austenite. *Scripta Met. Mater.* 29, 1483, 1993.
- [4] SAKTHIVEL, A.; YOUNG, R.A. User's guide to programs DBWS-9006 and DBWS-9006PC for Rietveld refining of x-ray and neutron powder diffraction patterns. Georgia Institute of Technology, Atlanta, 1992.
- [5] MAZZOCCHI, V.L. Estudo das fases ferri- e paramagnética da magnetita medidas com difração múltipla de nêutrons. São Paulo, 1992. (Tese de Doutorado, IPEN-CNEN/SP, Universidade de São Paulo).

- [6] SHULL, C.G.; WOLLAN, E.O.; KOEHLER, W.C. Neutron scattering and polarization by ferromagnetic materials. *Phys. Rev.* 84, 5, 912-21, 1951.
- [7] BUHIYA, A.K.; STANLEY, E. The refinement of atomic parameters by direct calculation of the minimum residual. *Acta Cryst.* 16, 981-4, 1963.
- [8] PARENTE, C.B.R.; MAZZOCCHI, V.L.; PIMENTEL, F.J.F. Approximate intensity solutions for the multiple diffraction of neutrons in a many-beam case. *J. Appl. Cryst.* 27, 463-74, 1994.
- [9] SHARMA, S.S. Thermal expansion of crystals. II. Magnetite and fluorite. *Proc. Ind. Acad. Sci. A.* 31, 261-75, 1950.
- [10] TOMBS, N.C.; ROOKSBY, H.P. Structure transition and antiferromagnetism in magnetite. *Acta Cryst.* 4, 474-5, 1951.
- [11] ABRAHAMS, S.C.; CALHOUN, B.A. The low-temperature transition in magnetite. *Acta Cryst.* 6, 105-6, 1953.
- [12] BACON, G.E. Neutron diffraction. 3a. ed. Clarendon Press, Oxford, 1975.

SUMMARY

In this work, recent results obtained at the IPEN neutron diffractometer are shown. These results are related to the characterization of single- and polycrystalline samples in the following research lines: crystalline phase determination in single- and multiphase systems, development of multiple diffraction as a method for structural analysis and study of the crystalline quality of single crystals. In these lines, it was studied, respectively, ordering of an iron-chromium-carbon austenite, in cooperation with "Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica - USP", ferri- and paramagnetic phases of magnetite and crystalline quality of Czochralski grown BaLiF₃ single crystals, in cooperation with "Laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN".