

APLICAÇÕES DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO
NO ESTUDO DE REAÇÕES ORDEM-DESORDEM

ANTONIO AUGUSTO COUTO (1)
MILTON SÉRGIO FERNANDES DE LIMA (2)
PAULO IRIS FERREIRA (3)

- (1) MSc., engo da coord. de eng. e ciência dos mater., IPEN-CNEN/SP
(2) MSc., doutorando da EPUSP
(3) PhD., chefe do depto do ciclo do combustível, IPEN-CNEN/SP

RESUMO

Uma série de aplicações da microscopia eletrônica de transmissão no estudo da ordenação de ligas baseadas no FeCo, Fe₃Al e Ni₃Al foi utilizada neste trabalho. A liga FeCo-2V altamente encruada apresentou um processo de recristalização induzido pela ordenação do tipo B2 em temperaturas onde a recristalização convencional ocorreria em tempos muito longos. Nas ligas Fe-24Al com adições de até 6Cr, a ordenação do tipo B2 ocorre em temperaturas acima de aproximadamente 750°C e em tempos relativamente curtos (ao redor de uma hora); enquanto que na ordenação D0₃ são necessários tempos longos (pelo menos 5 dias) em temperaturas abaixo de 550°C. O aumento do teor de cromo nestas ligas favorece a ordenação D0₃. Ligas Ni₃Al solidificadas rapidamente apresentam uma distribuição bimodal de domínios ordenados de estrutura L1₂.

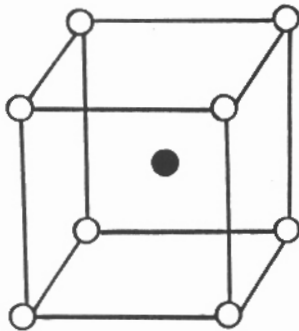
INTRODUÇÃO

O processo de ordenação de uma liga metálica é caracterizado por um rearranjo dos átomos da liga no estado sólido, de tal forma que estes ocupem posições específicas no reticulado cristalino, formando um superreticulado. Alguns exemplos de estrutura ordenada são mostrados na figura 1, onde estão indicados também algumas ligas que se ordenam conforme estas estruturas [1].

A medida que a ordenação ocorre, por meio da difusão em temperaturas adequadas, são formadas regiões ordenadas que crescem com o tempo nestas temperaturas. Estas regiões ordenadas, independentes entre si, são chamadas de domínios antifase ou domínios ordenados. Entre estes domínios ordenados existem contornos separando regiões ordenadas de orientações diferentes. Os contornos antifase ou contornos de domínios são defeitos

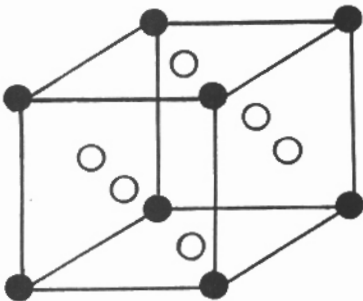
que ocorrem quando existe uma mudança na identidade do átomo num dado ponto da rede.

Os contornos antifase podem também ser criados pela movimentação de discordâncias nas ligas ordenadas. isto significa que se uma discordância passa através de um reticulado ordenado, esta cria um contorno antifase com seu movimento. Uma segunda discordância passando ao longo do mesmo plano de escorregamento destrói esta falha, tal que uma faixa estreita de contorno antifase ligando duas discordâncias é produzida. Esta combinação de duas ou mais discordâncias e um contorno antifase é conhecida como superdiscordância.



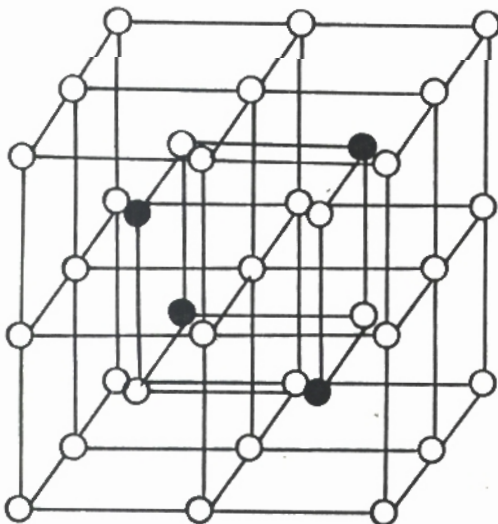
● -Al, Co, Zn
○ -Fe, Ni, Cu

(a) NiAl, FeAl, CuZn, FeCo



● -Al, Au
○ -Ni, Cu

(b) Ni₃Al, Cu₃Au



● -Al
○ -Fe

(c) Fe₃Al

Figura 1: Estruturas cristalinas ordenadas: (a) B2; (b) L12; (c) D03.

Contraste dos contornos antifase

Um contorno antifase é visível em microscopia eletrônica de transmissão devido às ondas eletrônicas espalhadas pelos átomos pertencentes a uma subrede particular em um lado do contorno não estarem em fase com as ondas espalhadas pela mesma subrede no outro lado do contorno [2]. Na figura 2 é mostrado esquematicamente um contorno antifase. A diferença de fase entre os dois lados do contorno antifase é devido ao vetor deslocamento \vec{r} e é expresso por:

$$2\pi(AB-CD)/\lambda = 2\pi(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \vec{k} \cdot \vec{r}) = 2\pi\vec{r} \cdot \Delta\vec{k}.$$

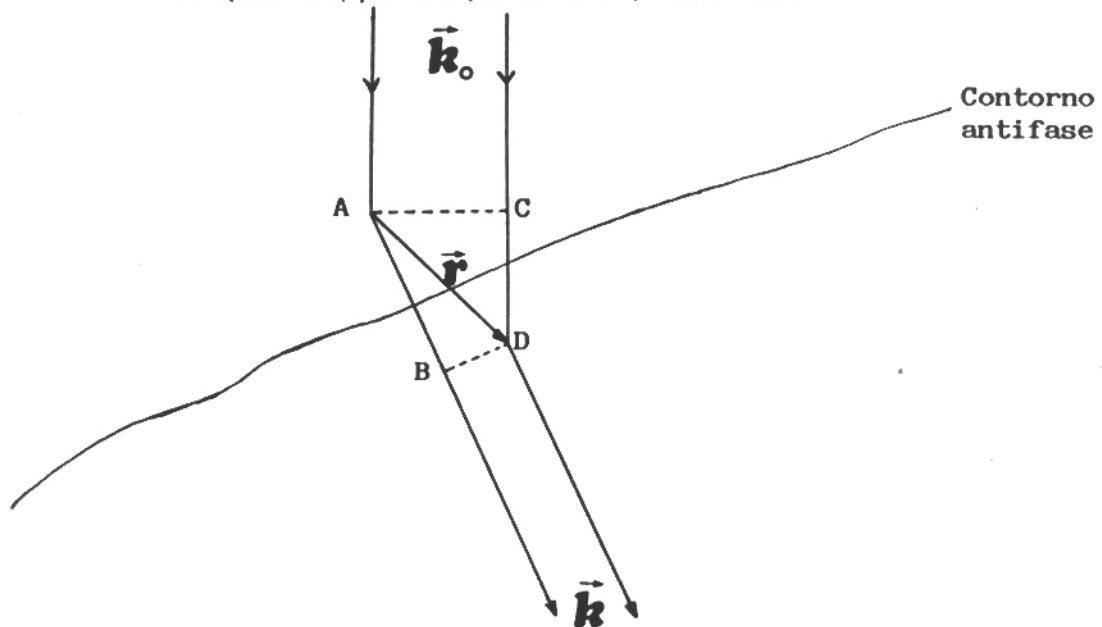


Figura 2: Diferença de fase devido ao vetor deslocamento r ($\phi = 2\pi\vec{r} \cdot \Delta\vec{k}$).

O vetor interferência $\Delta\vec{k}$ é igual a diferença entre o vetor da onda incidente (\vec{k}_0) e o vetor da onda espalhada (\vec{k}). Os módulos de \vec{k}_0 e \vec{k} são ambos iguais a λ^{-1} . A diferença de fase quando o cristal é orientado pelo ângulo de Bragg ($\Delta\vec{k} = \vec{g}$) será $\phi = 2\pi\vec{g} \cdot \vec{r}$. Se \vec{r} e \vec{g} são expandidos em termos de seus componentes nas redes direta e recíproca, a diferença de fase pode ser avaliada pelos índices u, v e w de r e h, k e l de g , isto é:

$$\phi = 2\pi(h\vec{a}_1 + k\vec{a}_2 + l\vec{a}_3) \cdot (u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3) = 2\pi(hu + kv + lw)$$

No caso da liga desordenada, \vec{r} é um vetor da rede e a diferença de fase será sempre um número múltiplo de 2π para reflexões fundamentais; não ocorrerá interferência destrutiva e os contornos antifase não serão visíveis. Contudo, o contraste de fase é somente esperado se as reflexões de superreticulado estiverem atuando, ou seja, a diferença de fase será um múltiplo inteiro ímpar de π .

Fator de estrutura

O fator de estrutura é dado por:

$$F_{hkl} = \sum_n^n f_n \cdot \exp[2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)], \text{ onde:}$$

f_n : fator de espalhamento atômico do átomo n ;

(u_n, v_n, w_n) : coordenadas do átomo n na célula unitária;

(h, k, l) : índices de Miller do plano atômico.

Os fatores de estrutura das estruturas cristalinas ordenadas mostradas na figura 1, contendo átomos A e B são apresentados na tabela I. Nesta tabela são também indicados os planos $\{h,k,l\}$ cujas reflexões comparecem normalmente na estrutura desordenada (reflexões fundamentais) e as que comparecem somente se a liga estiver ordenada (reflexões de superreticulado) [3].

Tabela I: Fator de estrutura de algumas estruturas cristalinas ordenadas contendo átomos A e B.

TIPO DE SUPERRETICULADO	REFLEXÕES DE SUPERRETICULADO	REFLEXÕES FUNDAMENTAIS
B2	$F=S(f_A+f_B)$, $h+k+l$ ímpar	$F=(f_A+f_B)$, $h+k+l$ par
L12	$F=(f_A-f_B)$, h,k,l misturados	$F=2(f_A+f_B)$, h,k,l ã mist.
D0 ₃	$F=4(f_B-f_A)$, h,k,l ímpares	$F=4(f_B-3f_A)$, h,k,l par
	ou $F=4(f_B-f_A)$, h,k,l pares e $(h+k+l)/2$ ímpar	e $(h+k+l)/2$ par

A magnitude do contraste das reflexões de superreticulado é dependente do quadrado da diferença entre os fatores de espalhamento atômico dos constituintes da liga. Em ligas compostas de elementos com fatores de espalhamento atômico similares, como CuZn, FeCo, NiFe, etc, o contraste das reflexões de superreticulado pode ser fraco. Entretanto, a visualização das reflexões de superreticulado por difração eletrônica será mais fácil do que em padrões de difração de raios-X devido à superior relação pico/background nos padrões de difração eletrônica e à maior contribuição do espalhamento pelo núcleo.

Em função do grande potencial que a microscopia eletrônica de transmissão oferece ao estudo de reações ordem-desordem e ao fato de que determinadas análises só são possíveis por esta técnica, o presente trabalho tem como objetivo indicar algumas aplicações específicas da microscopia eletrônica de transmissão na ordenação de ligas metálicas.

PARTE EXPERIMENTAL

As amostras para observação por microscopia eletrônica de transmissão foram preparadas por meio de lixamento de discos de 3mm de diâmetro obtidos em corte por eletroerosão e posterior eletroafinamento em eletrólito constituído de ácido perclórico e metanol, num equipamento Tenupol. As amostras foram observadas em um microscópio eletrônico de transmissão, marca JEOL-200C, operando em 200KV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observações de contornos antifase em ligas Fe₃Al

Duas estruturas ordenadas com composições estequiométricas FeAl(B2) e Fe₃Al(D0₃) podem ser formadas da fase cúbica de corpo centrado α em ligas Fe₃Al (figura 1). Como visto anteriormente, os contornos antifase são visíveis quando a diferença de fase ($\phi=2\pi\vec{g}\cdot\vec{r}$) é um múltiplo inteiro ímpar de π . Para a estrutura ordenada B2 (figura 1a), o vetor deslocamento é $1/2\langle 111 \rangle$ e as reflexões de superreticulado que permitem a visualização dos contornos antifase são aquelas cuja soma dos índices de Miller é um número ímpar [4].

A presença da fase ordenada B2 foi observada na liga Fe-24Al-4Cr(%at.) laminada a quente na faixa de temperaturas de 1000-800 °C e tratada termicamente a 750 °C por 1 hora. As figuras 3 e 4 são respectivamente os campos claro e escuro da amostra da liga Fe-24Al-4Cr tratada a 750 °C por 1 hora, onde é apresentada uma microestrutura de domínios ordenados do tipo B2 [5]. O campo escuro foi feito a partir da reflexão de superreticulado (100) da estrutura ordenada B2. A figura 5(a) mostra um detalhe em campo escuro (100) dos domínios ordenados. O padrão de difração eletrônica desta amostra é mostrado na figura 5(b). Nota-se que a microestrutura é composta de subgrãos, e somente um deles está orientado adequadamente para observação dos domínios ordenados.

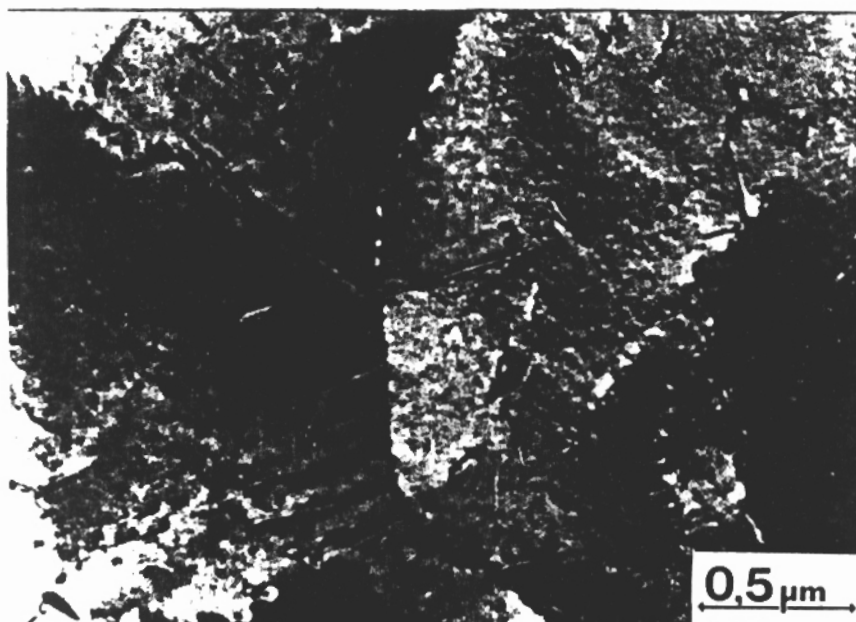


Figura 3: Imagem em campo claro de uma amostra da liga Fe-24Al-4Cr(%at.) tratada termicamente a 750 °C por 1 hora.

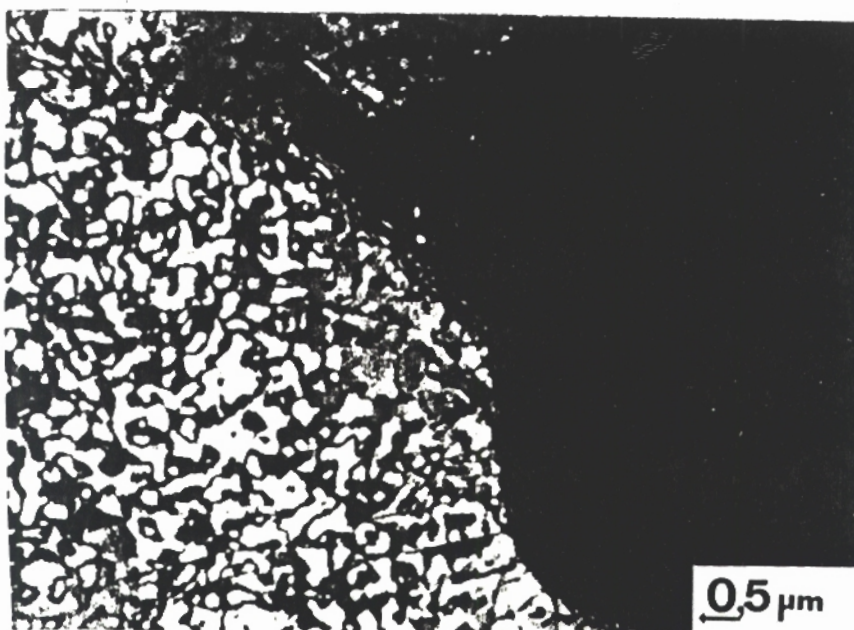


Figura 4: Imagem em campo escuro feito a partir da reflexão de superreticulado (100) da estrutura ordenada B2, da amostra da figura 3.

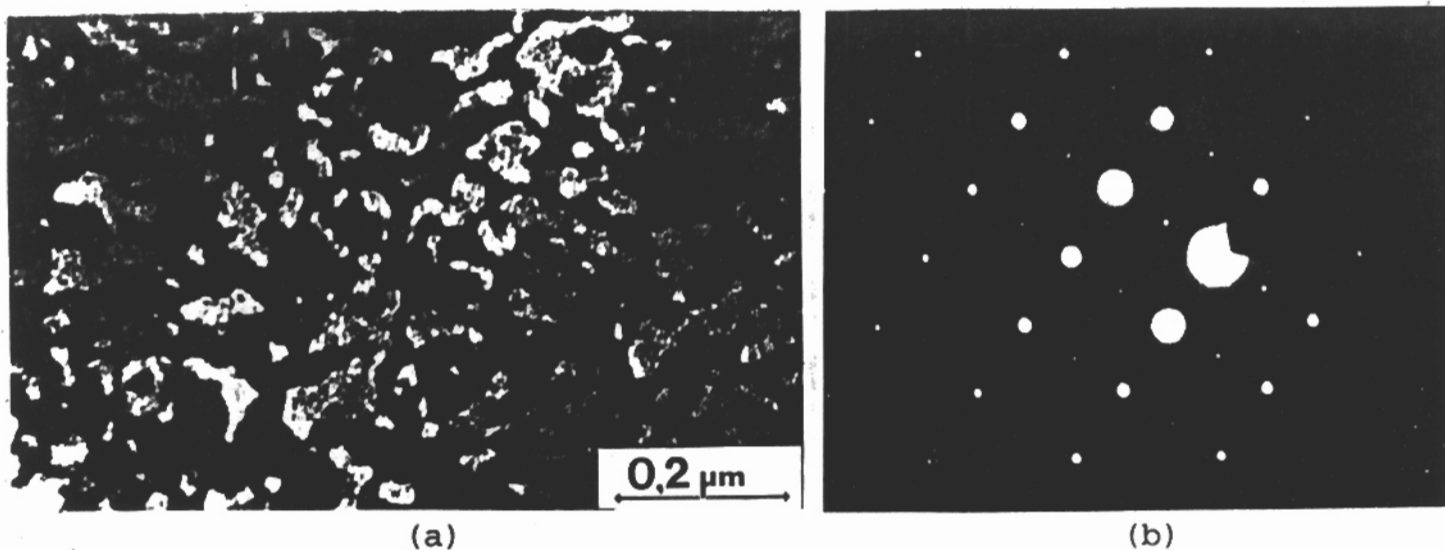


Figura 5: (a) Detalhe do campo escuro (100) dos domínios ordenados. (b) Padrão de difração eletrônica da amostra apresentada na figura 3.

Observações de contornos antifase em ligas Ni-Al

Tiras intermetálicas Ni-Al com composição variando de 68 a 90%at. de níquel e contendo adições de boro (zero, 200 e 2000 ppm em peso) foram preparadas por solidificação ultra-rápida por intermédio da técnica "Chill Block Melt Spinning" [6]. A solidificação rápida, dependendo da composição da liga, induz à formação de várias fases metaestáveis: uma fase martensítica β' , resultante de uma distorção da fase ordenada B2 (NiAl); a fase γ' , ordenada com estrutura L1₂ (figura 1b), com composição próxima ao Ni₃Al; e a fase desordenada γ (solução sólida Ni-Al).

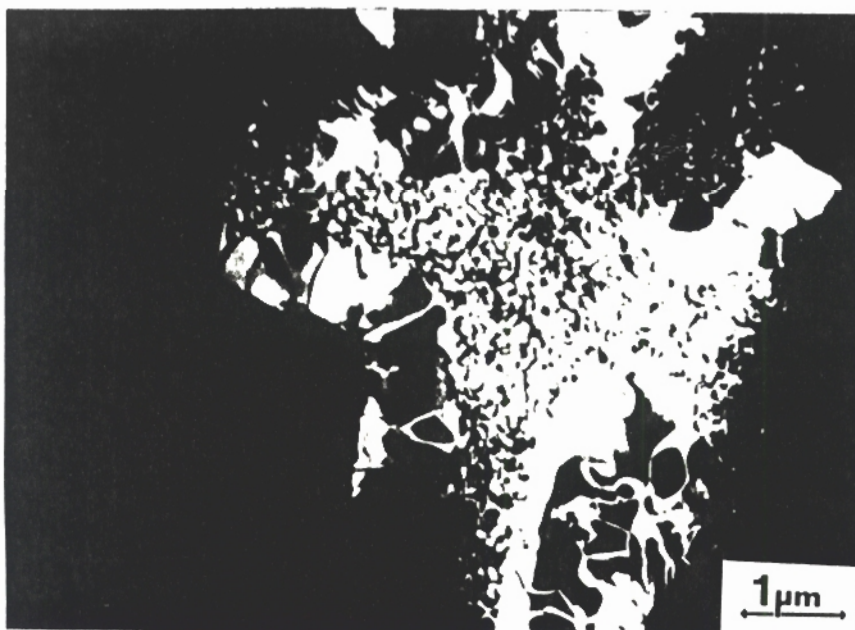


Figura 6: Micrografia eletrônica típica obtida em campo escuro a partir da reflexão de superreticulado (100) para a liga Ni-Al contendo 75,9%at. de níquel.

A título de ilustração, são apresentadas nas figuras 6 e 7, as micrografias eletrônicas obtidas para as ligas contendo 75,9 e 78,6%at. de níquel respectivamente. A imagem em campo escuro, mostrada na figura 6, foi feita com a reflexão (100) da fase γ' (Ni_3Al) de estrutura ordenada L1_2 . O grão em contraste na figura 6 (75,9%at.Ni) apresenta em seu interior domínios ordenados cujos tamanho seguem uma distribuição bimodal: domínios ordenados grosseiros na vizinhança dos contornos de grão e domínios mais finos no seu interior. Na figura 7 (78,6%at.Ni), a fase γ' ordenada apresenta-se imersa em uma matriz desordenada γ .

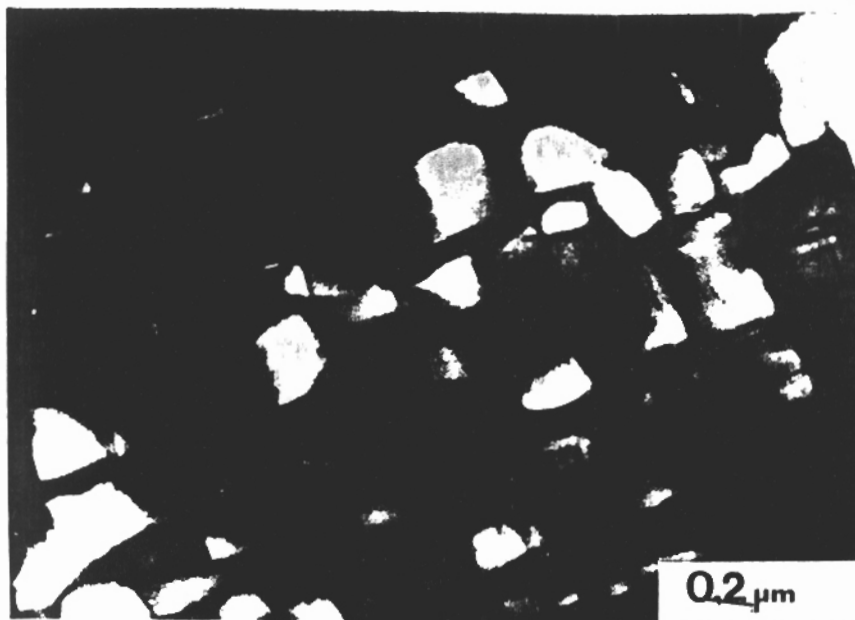
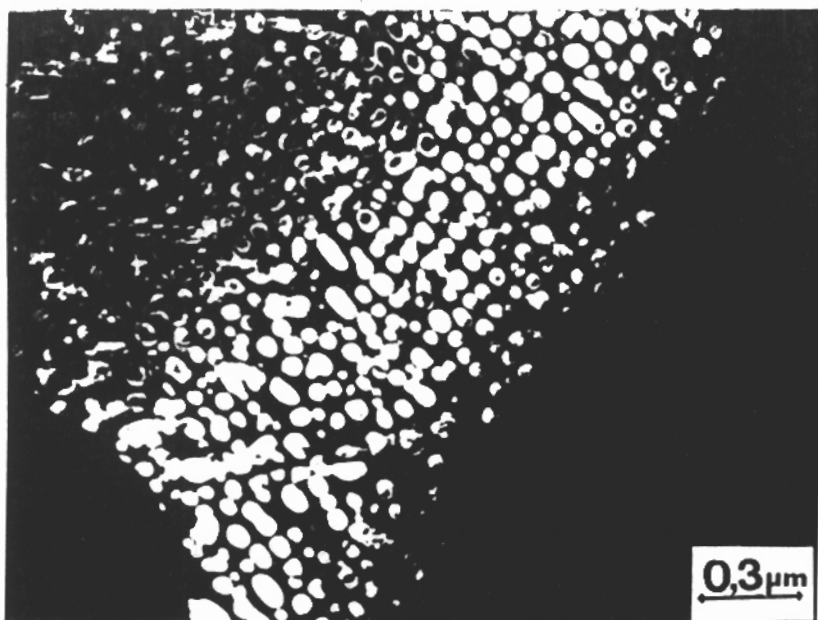


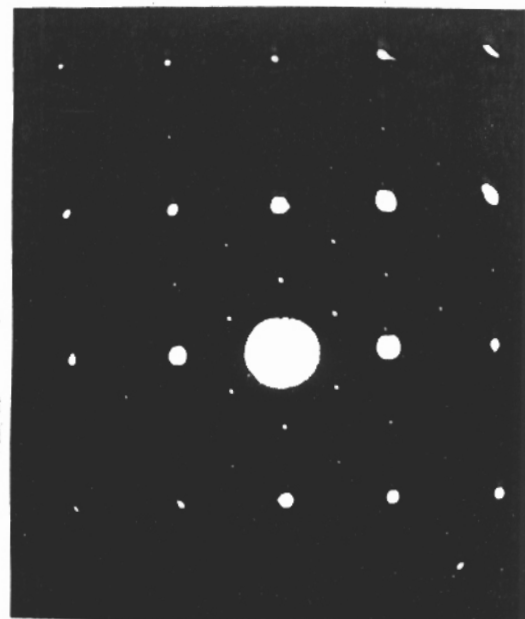
Figura 7: Micrografia eletrônica típica obtida em campo claro para a liga Ni-Al contendo 78,6%at. de níquel.

As ligas ordenadas com estrutura D0_3 (figura 1c) podem ser descritas em termos de quatro subreticulados cúbicos de faces centradas interpenetrados. Nestas ligas temos dois vetores de deslocamento possíveis, que são do tipo $1/4\langle 111 \rangle$ ou $1/2\langle 100 \rangle$. Para o vetor de deslocamento $1/4\langle 111 \rangle$, os contornos antifase são visíveis quando os índices de Miller forem todos pares e a soma $(h+k+l)/2$ for ímpar, ou quando todos os índices forem ímpares. Os contornos antifase do tipo $1/2\langle 100 \rangle$ só serão visíveis quando os índices de Miller forem todos ímpares [7].

As microestruturas das ligas Fe-24Al(%at.) com 2 e 6%at. de cromo tratadas termicamente a 800°C por 1 hora mais 500°C por 9 dias são mostradas nas figuras 8(a) e 9 respectivamente [8]. Nas duas figuras são mostrados domínios ordenados do tipo D0_3 obtidos a partir da reflexão (111) de superreticulado. O padrão de difração eletrônica desta amostra é mostrado na figura 8(b). Na liga Fe-24Al-2Cr(%at.) (figura 8a), a fase ordenada D0_3 aparece como precipitados aproximadamente esféricos nucleados homoganeamente dentro de grãos da fase α . Quando o teor de cromo é aumentado para 6%at. (figura 9), a fração volumétrica da fase ordenada D0_3 é aumentada. De um modo geral, para qualquer tipo de ordenação presente, a imagem dos contornos antifase será visível quando feita a partir de reflexões de superreticulado adequadas.



(a)



(b)

Figura 8: (a) Imagem em campo escuro feito a partir da reflexão de super-reticulado (111) da estrutura ordenada $D0_3$ de uma amostra da liga Fe-24Al-2Cr(%at.) tratada termicamente a 800°C por 1 hora e 500°C por 9 dias. (b) Padrão de difração eletrônica típico das amostras apresentadas nas figuras 8(a) e 9.



Figura 9: Imagem em campo escuro feito a partir da reflexão de super-reticulado (111) da estrutura ordenada $D0_3$ de uma amostra da liga Fe-24Al-6Cr(%at.) tratada termicamente a 800°C por 1 hora e 500°C por 9 dias.

Identificação de regiões ordenadas

Um exemplo de identificação e observação de regiões ordenadas será descrito para a liga Fe-49Co-2V(%at.) altamente encruada (90% de redução em área). Esta liga ordena-se com estrutura cristalina B2 e sua velocidade de ordenação é extremamente rápida. Os compos claro e escuro feito a partir do primeiro anel (100) do padrão de difração de uma amostra desta liga tratada termicamente a 550°C por 10 minutos são

apresentados nas figuras 10 e 11(a). Nota-se na imagem em campo escuro, a presença de pequenos núcleos com uma baixa densidade de discordâncias, e tamanho inferior a $0,5 \mu\text{m}$. Em um destes núcleos foi feito um padrão de difração eletrônica, apresentado na figura 11(b), evidenciando ser da estrutura ordenada B2. Isto indica que o surgimento destes núcleos, livres de deformação e ordenados, é essencialmente o resultado de um processo de recristalização que desenvolve-se em temperaturas inferiores às observadas na recristalização convencional. Trata-se, isto sim, de uma recristalização induzida pela ordenação do material encruado [9].

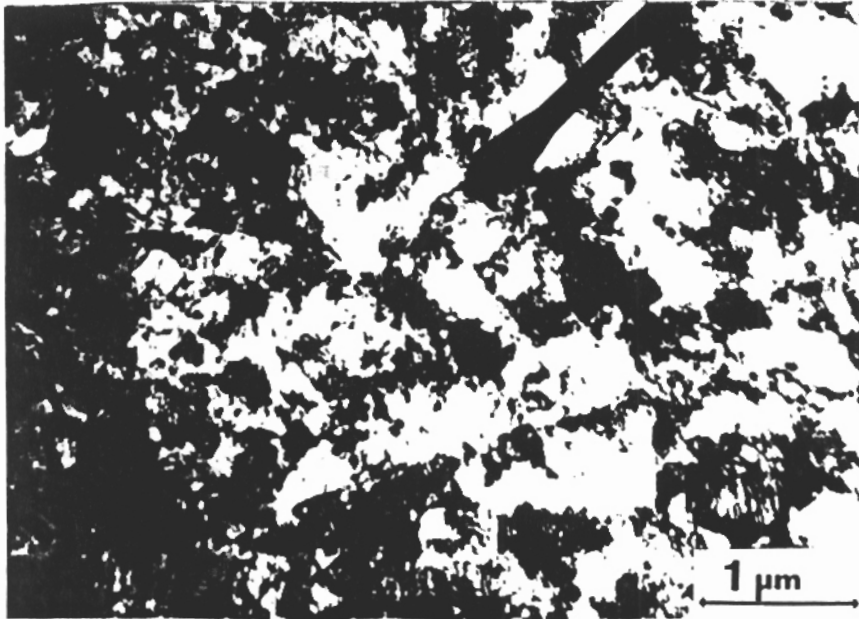
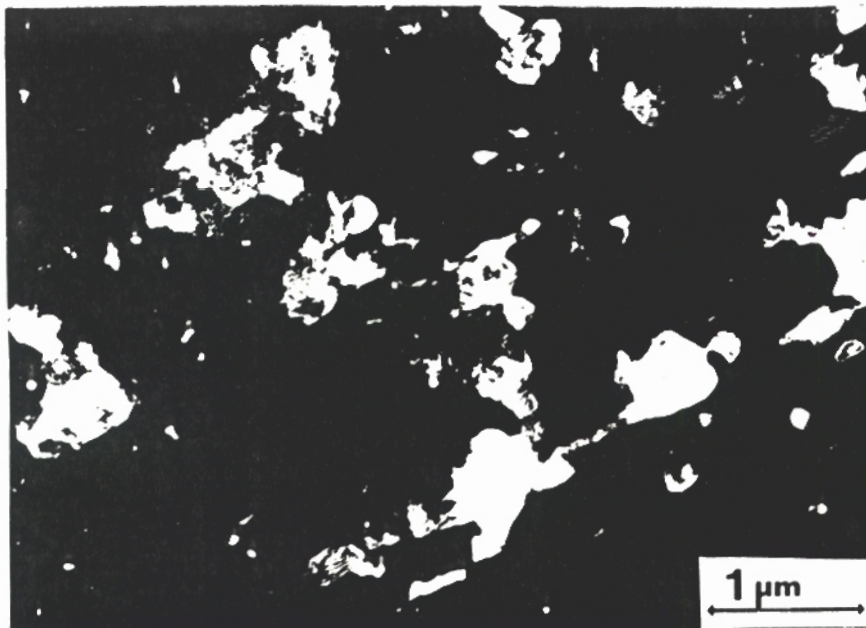


Figura 10: Micrografia típica de uma lâmina fina da amostra tratada termicamente a 550°C por 10 minutos.



(a)



(b)

Figura 11: (a) Imagem em campo escuro feito com parte do primeiro anel (100) do padrão de difração eletrônica da amostra apresentada na figura 10. (b) Padrão de difração eletrônica de um núcleo ordenado da amostra da figura 11(a).

CONCLUSÕES

- A observação dos domínios ordenados em ligas metálicas, tais como os do tipo B2 e D0₃ nas ligas Fe₃Al e L1₂ nas ligas Ni-Al, é indicado não só para caracterizar a sua existência como também para verificar sua morfologia, fração volumétrica e sua evolução com a mudança de composição ou com as variações de tratamentos mecano-térmicos.
- Estudos onde a ordenação induz a outros fenômenos microestruturais, como a recristalização induzida pela ordem na liga Fe-49Co-2V (%at) altamente encruada, são melhor e mais facilmente caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão.

REFERÊNCIAS

- [1] Muto, T. e Takagi, Y.; The theory of order-disorder transitions in alloys. New York, NY, Academic Press, 1955.
- [2] Belk, J.A.; Electron microscopy of crystalline materials. Applied Science Publishers Ltd., London.
- [3] Valdrè, U. e Ruedl, E.; Electron microscopy in materials science. "Ettore Majorana" International Centre for Scientific Culture.
- [4] Marcinkovski, M. J. e Brown, N.; J. Appl. Phys., 33(1962)p.537.
- [5] Couto, A. A.; Ferreira, N. A. M.; de Paola, J. C. C. e Ferreira, P. I. Anais do XIV Colóquio da SBME, Caxambú, MG, set. 1993, vol. III, p.63.
- [6] Lima, M. S. F.; Produção e caracterização microestrutural e mecânica de aluminetos de níquel solidificados rapidamente. Dissertação de Mestrado do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 1992.
- [7] Swann, P. R.; Duff, W. R. e Fisher, R. M.; The electron metallography of ordering reactions in Fe-Al alloys. Metall. Trans., 3(1972)p.409.
- [8] Couto, A. A. e Ferreira, P. I.; 13th International Congress on Electron Microscopy (ICEM13), 17-22 de julho de 1994, Paris, França.
- [9] Couto, A. A.; Transformações de fase e propriedades da liga FeCo-2%V. Dissertação de Mestrado do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 1989.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio ao projeto "Intermetálicos Ordenados" (processo 500129/91-6NN), ao CNPq-RHAE pela bolsa de estudos concedida ao Milton S. F. de Lima e ao Sr. Nildemar A. M. Ferreira pela colaboração na preparação das amostras.