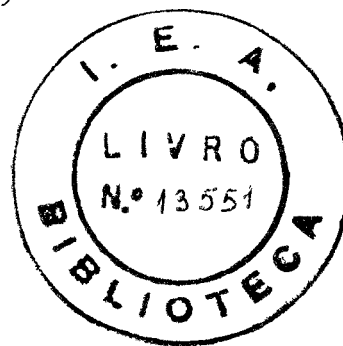


UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

EFEITO MAGNÉTICO POSTERIOR NA LIGA Fe-Ni PURA
E DOPADA, SOB IRRADIAÇÃO NEUTRÔNICA

Tese apresentada ao Instituto de Física da
Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Mestre em Ciências.

(Presented by Watanabe, S. (Shiguo)) IRIS FERREIRA



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA - INSTITUTO DE FÍSICA DA USP
SÃO PAULO
1974

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

Agradecer é uma arte difícil

Agradecemos ao Prof. Dr. Shigueo Watanabe pela eficiente orientação e pelo interesse demonstrado durante o desenvolvimento desse trabalho.

Agradecemos ao Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, Superintendente do Instituto de Energia Atômica, pela oportunidade de pesquisa e pelas facilidades oferecidas, sem as quais esse trabalho não poderia ter sido realizado.

Apresentamos nossos agradecimentos ao Prof. Gérard Kuhn do Centro de Estudos Nucleares de Grenoble, França, pelo fornecimento das amostras e pelas sugestões dadas durante a elaboração desse trabalho.

Os nossos agradecimentos se estendem:

Aos colegas Laura Sordi e George Lucki pelas proveitosas discussões no decorrer da redação;

Às equipes técnicas do IEA pela desinteressada ajuda que nos prestaram, em particular ao técnico René Marechal;

Ao Sr. Atsushi Endo pelo esmero na confecção das figuras da parte experimental;

Ao Sr. Perclides de Oliveira pelas cópias Xerox;

À Srta. Margareth Suely Peraçoli, pelo apoio prestado na datilografia;

Ao pessoal da Gráfica do Instituto de Física da USP pela impressão;

Aos amigos e colegas pelo incentivo e ajuda durante a realização desse trabalho.

RESUMO

Foram estudadas as ligas policristalinas de ferro e níquel puras (50-50) e as dopadas com Si, Al, Cr e Mo, no intervalo de temperatura compreendido entre a temperatura ambiente e 500°C. Foram utilizados tratamentos térmicos isócronos e lineares em amostras não irradiadas (amostras virgens) e em amostras irradiadas com nêutrons e foi medida a permeabilidade magnética inicial.

Os resultados evidenciaram:

- 1 - nas amostras virgens a existência de efeito magnético posterior (EMP) entre 370°C e a temperatura de Curie (T_c); para essa zona, na amostra dopada com 0,1% de Cr, foi determinada a energia de ativação de $3,2 \pm 0,2 \text{ eV}$;
- 2 - nas amostras irradiadas uma série de zonas de EMP, desde a temperatura ambiente até T_c . Tais zonas são acompanhadas de diminuição da permeabilidade, medida à temperatura ambiente, entre a temperatura ambiente e uma determinada temperatura (T_1) e de crescimento acima desta temperatura. Para a zona compreendida entre 50°C e 120°C (Zona A) foi determinada a energia de ativação tanto na amostra pura na dopada com 0,1% de Mo, tendo sido obtidos os valores de $1,25 \pm 0,08 \text{ eV}$ e $1,42 \pm 0,09 \text{ eV}$, respectivamente;
- 3 - nas amostras irradiadas sensíveis alterações nos estágios de difusão (zonas de EMP), quando impurezas foram adicionadas à amostra pura. Pequenas adições (0,1% e 0,5%) das impurezas Si, Al e Mo à amostra pura, provocaram o aumento da amplitude dos fenômenos observados e a superposição dos estágios de difusão. Para adições de 2% e 4% de Mo essas amplitudes foram diminuídas;
- 4 - pequena diferença entre a temperatura de Curie da amostra virgem e a da amostra irradiada;

- 5 - nas amostras dopadas, uma temperatura de Curie inferior à temperatura de Curie da amostra pura.

Os resultados foram interpretados em termos da teoria de ordem direcional desenvolvida por Néel⁽²⁵⁾ e Taniguchi e seus colaboradores⁽²⁶⁾. De acordo com essa teoria a migração de defeitos possibilita o desenvolvimento de ordem na liga dando origem às zonas de EMP. Em nossas experiências, tais defeitos são os defeitos presentes na liga em equilíbrio térmico e os introduzidos pela irradiação.

A inversão de comportamento da permeabilidade, observada nas amostras irradiadas, foi associada à destruição da ordem.

ABSTRACT

Policrystalline specimens of unirradiated and neutron irradiated Fe-Ni alloys have been studied in the temperature range RT - 500°C. The study was carried out in pure (50-50) as well as in Si, Al, Cr and Mo doped samples. Initial magnetic permeability was measured in unirradiated (virgin) and in neutron irradiated samples, during isochronal and linear thermal treatments.

The main results are:

- 1 - A magnetic After Effect (MAE) is detected in the temperature range 370°C - T_c, where T_c is the Curie Temperature. In this range an activation energy of 3.2 ± 0.2 eV was determined for the Cr doped Fe-Ni alloy (impurity content: 0.1%)
- 2 - Measurements made in the irradiated samples, during a linear temperature treatment, show the existence of several MAE zones in the temperature range RT - T_c. The isochronal annealing experiments show that these MAE zones are accompanied by a decrease in the room temperature value of the magnetic permeability, for zones between RT and a certain temperature T₁. Above this range there is a steep increase in the room temperature permeability. Activation energies were determined for pure and Mo-doped (0.1%) samples for the first MAE zone (50°C - 120°C). The values obtained 1.25 ± 0.08 eV and 1.42 ± 0.09 eV, respectively.
- 3 - The impurity - doped samples show a different behaviour relative to the pure ones: samples with low impurity content (0.1% and 0.5% of Si, Al or Mo) present an enhancement in the amplitude and also an overlapping of the diffusion stages. On the other hand, samples with higher impurity content (2 and 4% of Mo) show a decrease in these amplitudes.

ÍNDICE

	PÁG.
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	1
I-1. Considerações Gerais	
I-2. Propriedades das substâncias ferromagnéticas	1
I-2-1. Domínios de Weiss e Paredes de Bloch	1
I-2-2. Mecanismo de Imantação	2
I-2-3. Temperatura de Curie	5
I-3. Defeitos em cristais	6
I-3-1. Definições	6
I-3-2. Concentração de defeitos em equilíbrio termodinâmico	8
I-3-3. Criação de defeitos pontuais	9
I-3-4. Migração e aniquilação de defeitos pontuais	12
I-3-5. Estágios de difusão e modelos correspondentes	13
I-4. Relaxação Magnética ou Efeito Magnético Posterior	16
I-4-1. Experimentos básicos	16
I-4-2. Modelos da relaxação magnética	20
I-5. Ordem Direcional	26
I-6. Métodos de determinação da Energia de Ativação	29
I-7. Sistema Fe-Ni	33
I-7-1. Diagrama de Fases	33
I-7-2. Ordem nas ligas ferro-níquel	33
I-8. Pequeno histórico das pesquisas na liga FeNi (50/50)	35
OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO	36
CAPÍTULO II	
MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	38
II-1. Equipamento de Medida	38
II-2. Amostras	40
II-3. Irradiação	43
II-4. Tratamentos térmicos (recozimentos)	45
II-5. Erros experimentais	47

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTAIS	49
III-1. Amostra Fe-Ni (50/50)	50
III-1-1. Amostra de Controle	50
III-1-2. Amostra Irrradiada	53
III-1-3. Comparação	53
III-2. Amostras dopadas com Mo	56
III-2-1. Amostras de Controle	56
III-2-2. Amostras Irrradiadas	60
III-2-3. Comparação	60
III-3. Amostras dopadas com Si	65
III-3-1. Tratamentos térmicos isócronos	68
III-3-2. Tratamentos térmicos lineares	68
III-3-3. Comparação	68
III-4. Amostras dopadas com Al	73
III-4-1. Amostras de Controle	73
III-4-2. Amostras Irrradiadas	73
III-5. Amostra dopada com Cromo	76
III-6. Determinação da energia de ativação do estágio A em ligas irradiadas	83
III-6-1. Amostra Fe-Ni (50/50)	83
III-6-2. Amostra Fe-Ni-Mo (49,95%-49,95%-0,1%)	90

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	97
IV-1. Amostras Virgens	97
IV-2. Amostras Irrradiadas	100
IV-2-1. Estágios de difusão em temperaturas inferiores a 200°C	101
IV-2-2. Estágios de difusão em temperaturas superiores a 200°C	106
IV-2-3. Sobre a natureza das bandas de EMP em ligas irradiadas	107
IV-3. Sobre a inversão no comportamento da permeabilidade	108
IV-4. Temperatura de Curie	109
IV-5. Influência do Molibdênio	111

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES	115
SUGESTÕES	117
REFERÊNCIAS	119

I - INTRODUÇÃO

I-1. Considerações Gerais

As ligas de ferro e níquel, em torno da concentração 50% Fe-50% Ni, são provavelmente os materiais ferromagnéticos "moles" mais versáteis em uso na indústria atualmente, devido às suas propriedades magnéticas especiais: alta permeabilidade inicial e baixo campo coercitivo. A otimização dessas propriedades, do ponto de vista de aplicações tecnológicas, tem sido obtida através da adição de diversas impurezas (Si, Al, Mo, Cr, Mn, etc.) às ligas e de tratamentos térmicos especiais. Entretanto, o comportamento desses materiais em ambiente de reator é ainda pouco conhecido, embora seja de grande importância atualmente. Este aspecto constitui um campo de pesquisa bastante amplo, tanto do ponto de vista básico como tecnológico.

Observemos que a grande variedade de aplicações possíveis para as ligas Fe-Ni está baseada em estudos extensivos dos parâmetros magnéticos fundamentais e suas dependências com a composição e estrutura das ligas.

A medida de permeabilidade magnética inicial devido à sua grande sensibilidade, seja à presença de imperfeições cristalinas, seja às alterações estruturais do material, tem sido amplamente usada. O presente trabalho, utilizando essas medidas, visa investigar alguns aspectos do comportamento das ligas Fe-Ni 50/50, pura e dopada com impurezas (Si, Al e Mo), após irradiação com nêutrons rápidos e recozimentos térmicos.

Para maior clareza, apresentamos a seguir, em linhas gerais, os conceitos básicos envolvidos neste trabalho.

I-2. Propriedades das substâncias ferromagnéticas

I-2-1. Domínios de Weiss e paredes de Bloch

O comportamento magnético macroscópico de uma substância pode ser explicado associando-se a cada um de seus átomos um momento magnético de valor bem definido e de orientação variável.

O estudo das propriedades magnéticas de um cristal

perfeito corresponde então ao conhecimento detalhado da orientação de todos os dipolos que o compõe, orientação essa que depende de influências diversas. Nós nos preocuparemos apenas com as substâncias ferromagnéticas.

De acordo com as hipóteses introduzidas por Weiss⁽¹⁾, um cristal ferromagnético de dimensões macroscópicas, contém, em geral, um número grande de pequenas regiões chamadas domínios de Weiss ou domínios magnéticos. Dentro de cada domínio, interações isotrópicas fortes e de curto alcance, as interações de exchange de Heisenberg, tendem a emparelhar (mesmo na ausência de campos externos) os momentos magnéticos dos átomos constitutivos; assim, cada domínio possui uma imantação espontânea. Conforme a simetria cristalina, devido à presença de interações anisotrópicas entre os momentos magnéticos, há uma ou mais direções cristalográficas privilegiadas para a imantação espontânea: estas são as direções de fácil imantação. Na ausência de campo externo, a uma dada temperatura, cada domínio de Weiss está espontaneamente imantado à saturação segundo uma direção determinada; devido à agitação térmica, que se opõe a esta ordem interna, a orientação perfeita somente ocorre a 0°K, quando cada domínio tem uma imantação igual à saturação absoluta. Macroscopicamente, sem campo externo, a imantação total de um ferromagnético é nula, o que implica numa compensação das imantações dos diversos domínios de Weiss. Os domínios e essa compensação puderam ser melhor entendidos depois de fotografados pela técnica de Bitter⁽²⁾.

A transição de um domínio ao seu vizinho de orientação diferente, não ocorre abruptamente através de um único plano atômico. Os momentos magnéticos passam gradualmente de uma orientação a outra através de uma região, chamada parede de Bloch. A sua estrutura resulta do equilíbrio entre a energia de exchange ($\sim 10^{10}$ erg/cm³) e a energia de anisotropia ($\sim 5 \cdot 10^5$ erg/cm³). Em geral, a largura da parede varia de 500 Å a 2000 Å, enquanto que os domínios de Weiss podem ter dimensões de até dezenas de micrometros⁽³⁾.

I-2-2. Mecanismo de Imantação⁽³⁾

Sempre que uma substância ferromagnética é submetida

a um campo magnético crescente H_0 , sua imantação cresce e finalmente atinge um valor de saturação. Se H_0 é fraco, apenas os momentos magnéticos situados nas fronteiras dos domínios irão se alinhar com o campo, provocando o deslocamento das paredes de Bloch de forma a crescer em volume os domínios favoravelmente orientados, às expensas dos outros. Se H_0 é intenso o processo de imantação envolve a rotação da imantação dos domínios. A figura (1.1) exemplifica esses mecanismos para um caso simples.

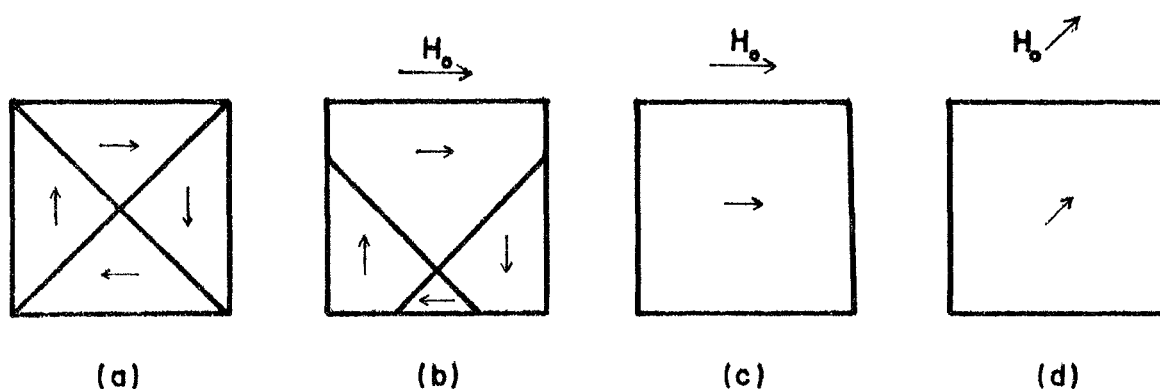


fig. 1.1 Estrutura dos domínios

- a) estado desimantado.
- b) imantação por deslocamento de paredes de Bloch.
- c) imantação à saturação segundo uma direção de fácil imantação.
- d) imantação à saturação segundo uma direção de difícil imantação.

Dependendo da intensidade do campo aplicado o comportamento da imantação varia, indicando que este está associado a diversos mecanismos. Na figura (1.2) apresentamos uma curva de imantação típica indicando regiões nas quais um desses mecanismos predomina.

A medida que o campo aplicado cresce a partir de zero a indução (e portanto a imantação) segue a curva O-C. Quando o campo é invertido em C obtém-se a curva tracejada.

H_c e B_r são, respectivamente, o campo coercitivo e a indução remanente.

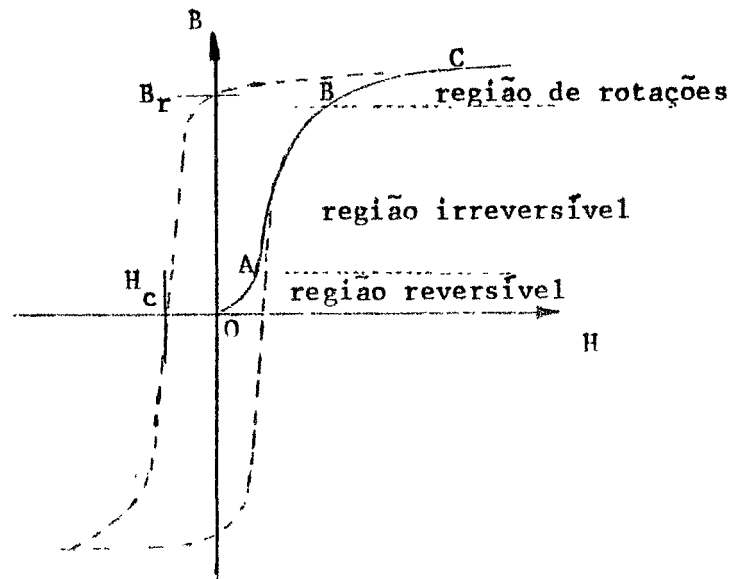


fig. 1.2 Curva de imantação típica de uma amostra ferromagnética inicialmente desimantada.

Para o nosso estudo, que envolve apenas campos fracos, é suficiente descrevermos o mecanismo de imantação na região OA da fig.(1.2), denominada "zona de Rayleigh".

Analisemos o movimento de uma parede de Bloch plana, de área S , separando dois domínios de Weiss de imantações \vec{I}_{s1} e \vec{I}_{s2} sob a ação de um campo externo \vec{H}_0 . A energia magnética envolvida no deslocamento da parede de uma distância u é:

$$E_M = - \vec{H}_0 \cdot (\vec{I}_{s2} - \vec{I}_{s1}) S u \quad (1-1)$$

A parede, então, se desloca sob a influência de uma pressão magnética P_M :

$$P_M = - \frac{1}{S} \frac{\partial E_M}{\partial u} = \vec{H}_0 \cdot (\vec{I}_{s2} - \vec{I}_{s1}) \quad (1-2)$$

Este movimento é freado pelos obstáculos que a parede encontra no seu caminho (inclusões, tensões internas, des

locações, etc.). Tais perturbações podem ser levadas em conta, se se imaginar que a parede está submetida a um potencial $\phi_0(u)$, que flutua em função de sua posição, especificada pela abscissa u de seu plano médio (fig. 1.3).

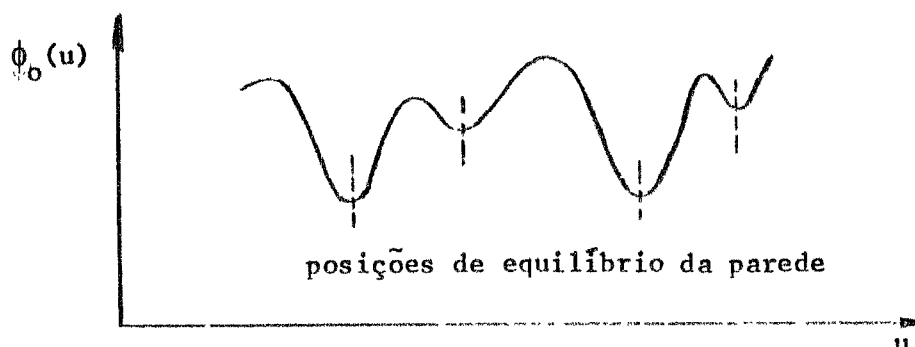


fig. 1.3 Forma do potencial ao qual está submetida a parede.

Então, a parede inicialmente estabilizada no fundo de um poço de potencial na ausência de campo externo, se deslocará sob a ação de \vec{H}_0 até o instante em que a pressão de origem externa equilibra exatamente a pressão de origem interna, $P_0(u) = - \frac{d\phi_0}{du}$

$$\vec{H}_0 \cdot (\vec{I}_{S2} - \vec{I}_{S1}) + P_0(u) = 0 \quad (1-3)$$

Para campos bem fracos, a parede se desloca pouco do fundo do poço de potencial; nessas condições $\phi_0(u) \approx \frac{1}{2} R_0 u^2$, $P_0(u)$ é linear, a indução é proporcional a \vec{H}_0 e a permeabilidade $\mu = \frac{dB}{dH_0}$ é constante.

1-2-3. Temperatura de Curie

A experiência evidencia que todas as propriedades magnéticas variam com a temperatura. A uma dada temperatura, dita de Curie, a imantação espontânea dos domínios desaparece; a agitação térmica suplanta as forças responsáveis pela ordem magnética.

Acima da temperatura de Curie temos um conjunto de portadores magnéticos praticamente independentes uns dos outros e com direções distribuídas aleatoriamente: a amostra está então numa fase paramagnética. A transformação de ferro magnético em paramagnético é uma transição de segunda ordem⁽⁴⁾.

A temperatura de Curie é caracterizada por uma série de anomalias que permitem a sua determinação:

- a imantação a saturação vai a zero nessa temperatura;
- o calor específico sofre uma brusca diminuição nessa temperatura;
- ocorrem anomalias dilatométricas nessa temperatura;
- a indução remanente e o campo coercitivo se anulam;
- a permeabilidade inicial vai a um valor próximo de zero nessa temperatura.

Em nosso trabalho, a temperatura de Curie é determinada a partir da observação da variação da permeabilidade inicial em função da temperatura durante um aquecimento com velocidade constante.

I-3. Defeitos em cristais

I-3-1. Definições

Um cristal perfeito é caracterizado geometricamente por um arranjo regular e periódico de pontos no espaço: a rede cristalina. Na temperatura do zero absoluto, a menos da oscilação fundamental, os átomos do cristal estão fixos em posições, ou sítios, bem definidos dessa rede.

Um cristal real, porém, apresenta uma variedade de desvios da perfeição: os defeitos ou imperfeições. A descrição de um cristal real é sempre feita utilizando-se como referência o cristal perfeito.

Segundo Zeitz⁽³⁹⁾, uma classificação de defeitos, a mais geral possível, inclui como tal as perturbações de natureza térmica (fonons), eletrônica (elétron e buraco, exciton) e atômica. Assim, são considerados também como defeitos os quanta de excitações possíveis do cristal (magnon, plasmon, etc.) incluídos numa categoria à parte - defeitos transitórios.

Para os nossos objetivos apenas os defeitos de natureza atômica são importantes. Diremos que uma imperfeição atômica é pontual se a perturbação da periodicidade da rede cristalina, é localizada numa região da ordem de grandeza da célula elementar. Considerando que o defeito pontual tem dimensão, esta nomenclatura somente será usada para diferen -

ciá-lo dos defeitos atômicos lineares e superficiais.

a) Defeitos pontuais elementares e dissociados.

O defeito pontual mais simples é a vacância (v), isto é, uma cavidade criada pela ausência de um átomo. Admite-se que, para os metais, a vacância atrai os átomos vizinhos, e que estes se deslocam ligeiramente, conservando a simetria do cristal.

Um átomo do cristal ou uma impureza ocupando os interstícios da rede é chamado um intersticial (i); a presença de um intersticial na rede produz uma distorção local, que pode ser anisotrópica.

Um átomo de impureza em substituição, ou seja, ocupando uma posição normal da rede, constitui também um defeito pontual possuindo um grau de simetria igual ao do cristal.

Admite-se a existência de variantes do intersticial que produzem distorções mínimas na rede. Pode-se imaginar que o intersticial desloca um átomo (primeiro vizinho) situado numa posição normal na direção de um sítio intersticial vizinho: este deslocamento cria um par de semi-intersticiais ou um intersticial dissociado, semelhante a um pequeno haltere centrado no sítio normal. Quando esse deslocamento se produz segundo uma direção de empacotamento, o defeito é chamado um "crowdion".

b) Associação de defeitos pontuais.

Os defeitos pontuais elementares podem se associar, quando existe entre eles uma força de atração, formando o que se chama de complexo: divacância (v_2), trivacância (v_3), complexo vacância-impureza (vi), complexo vacância-intersticial (vi) ou par de Frenkel próximo, etc.

A associação de um número crescente de defeitos pontuais constitui um aglomerado: aglomerado de vacâncias (v_n), (i_n), etc.

c) Defeitos extensos.

Além dos defeitos pontuais e suas associações todo cristal real contém imperfeições extensas, isto é, perturbações no arranjo regular atômico que se estendem por muitas

distâncias atômicas. Incluem-se, nesse tipo, os defeitos atômicos lineares (deslocações) e os defeitos atômicos superficiais (contornos de grão).

I-3-2. Concentração de defeitos em equilíbrio termodinâmico

Um cristal perfeito não é termodinamicamente estável senão no zero absoluto no que concerne à sua estrutura interna. A uma temperatura $T \neq 0^\circ\text{K}$ o cristal contém um certo número de defeitos pontuais.

Se E^F e S^F representam, respectivamente, a energia e a entropia de formação de um defeito, a mecânica estatística prevê que a energia livre do cristal à temperatura T será mínima para uma concentração N desse defeito, dada por:

$$N = \alpha \exp\left(\frac{S^F}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{E^F}{k_B T}\right) \quad (1-4)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e o fator α representa o número de defeitos de configurações distintas que podem ser associados a um sítio da rede cristalina (numa rede c.f.c, $\alpha=1$ para a vacância, $\alpha=6$ para a divacância, $\alpha=12$ para o um complexo VI).

A energia e a entropia de formação de um defeito complexo podem ser expressas como função dos mesmos parâmetros de seus defeitos constituintes mais simples. Desta forma, para uma divacância (v_2) teremos:

$$E_{v_2}^F = E_V^F + E_V^F - E_{VV}^L, \quad E_{VV}^L \ll E_V^F \quad (1-5)$$

$$S_{v_2}^F = 2 S_V^F + \Delta S_{VV}^F$$

onde E_{VV}^L é a energia de ligação de uma divacância, ΔS_{VV}^F é a entropia de formação de uma divacância

e

$$N_{v_2} = 6N_V^2 \exp\left(\frac{\Delta S_{VV}^F}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_{VV}^L}{kT}\right) \quad (1-6)$$

É interessante notarmos que, em equilíbrio termodinâmico, os defeitos complexos serão sempre menos numerosos que os defeitos pontuais.

I-3-3. Criação de Defeitos Pontuais

Como vimos, a uma determinada temperatura $T \neq 0^\circ\text{K}$, existe uma concentração de defeitos em equilíbrio termodinâmico expressa pela equação (I-4). Se desejarmos estudá-los é conveniente aumentar suas concentrações e conservá-los em equilíbrio metastável.

Todos os métodos disponíveis experimentalmente para a criação de defeitos em supersaturação têm o inconveniente de não permitir a formação de um defeito de tipo bem determinado. Sempre que operamos externamente, por um meio qualquer, sobre o cristal, obtemos um conjunto de defeitos de naturezas diferentes. Além disso, a distribuição pelo cristal depende do processo usado e das características do defeito e em geral não é homogênea.

Passaremos em seguida a discorrer sobre os métodos usuais.

A) Têmpera

Este modo de criação, em princípio, é simples. Em temperaturas elevadas, a concentração de cada tipo particular de defeito, expressa por (I-4) é grande. Uma têmpera ideal consiste em se resfriar instantaneamente o cristal a partir de uma temperatura alta T_r . Um resfriamento desse tipo congela no cristal o estado presente em T_r , desde que a temperatura final seja suficientemente baixa para que a migração dos defeitos seja desprezível (vide I-3-4). Porém, as velocidades de têmpera são finitas e na realidade alguns defeitos podem migrar e formar defeitos complexos ou desaparecer do cristal.

Para os metais pode-se mostrar que nas vizinhanças da temperatura de fusão, a população de vacâncias predomina as sustadoramente sobre os demais defeitos. Uma têmpera real congela vacâncias, em concentrações inferiores à existente em T_r , e suas associações possíveis ($v_2, v_3, \dots, v_n, v_I$, etc.), como mostra o trabalho de Simons e Baluffi ⁽⁷⁾.

B) Deformação Plástica

Por intermédio de uma deformação plástica criam-se prin-

principalmente deslocações. Durante a deformação é possível se obter defeitos pontuais ou seus aglomerados, sempre que houver cruzamento de deslocações⁽⁸⁾.

C) Irradiação (5)(9)(10)

É possível induzir defeitos em um determinado material sempre que o mesmo é exposto a um bombardeio de partículas de alta energia (prótons, nêutrons, elétrons, dêuterons, etc.) Nesse caso, os defeitos são criados pelo deslocamento de átomos do cristal de seus lugares na rede, através da interação com a partícula incidente. Para a maioria dos metais a energia necessária para arrancar um átomo de sua posição (energia de deslocamento E^d) se encontra entre 20eV e 30eV. Se, na interação da partícula incidente com o átomo do cristal (evento primário), uma energia muitas vezes superior a E^d for transferida, então, o átomo alvo assume o papel de projétil e cria outros deslocamentos por colisões secundárias; estas, por sua vez, causam terciárias e assim sucessivamente até que a energia de cada partícula tenha sido diminuída suficientemente para que novos deslocamentos sejam impossíveis. Daí se vê que a distribuição final de defeitos dependerá então da natureza e da energia da partícula incidente assim como das características do alvo.

Admite-se a existência de mecanismos que envolvem pouca energia na criação de defeitos:

- colisões com substituição: um átomo A é empurrado contra um átomo B tirando-o de sua posição e jogando-o contra um átomo C. O átomo A passa a ocupar a posição de B e este a de C, mas C não tendo energia suficiente fica retido numa posição intersticial e o sítio ocupado inicialmente fica vago. Cria-se então um par de Frenkel distante.
- colisão focalizada: nesse caso a energia é transportada através de uma direção de empacotamento ($\langle 110 \rangle$ para os metais c.f.c.) sem que ocorram substituições.
- "crowdion" dinâmico: este mecanismo é similar a uma colisão focalizada só que, ao invés de transporte de energia,

um intersticial na forma de um "crowdion" é transportado a grandes distâncias do ponto de impacto.

Observemos que os resultados obtidos após uma irradiação com elétrons diferem, em vários aspectos, dos obtidos com nêutrons. Embora os mecanismos propostos acima atuem em ambos os casos, as energias transferidas numa colisão, com um mesmo alvo, diferem. Além disso se a fonte de nêutrons é um reator, suas energias estarão distribuídas segundo um espectro bastante largo e a probabilidade de ocorrerem colisões secundárias, terciárias, etc. é mais elevada podendo acontecer uma avalanche de deslocamentos numa região pequena do cristal criando-se uma zona diluída (que não ocorre com elétrons).

Os principais defeitos introduzidos durante uma irradiação com nêutrons são mostrados na fig. 1-4.

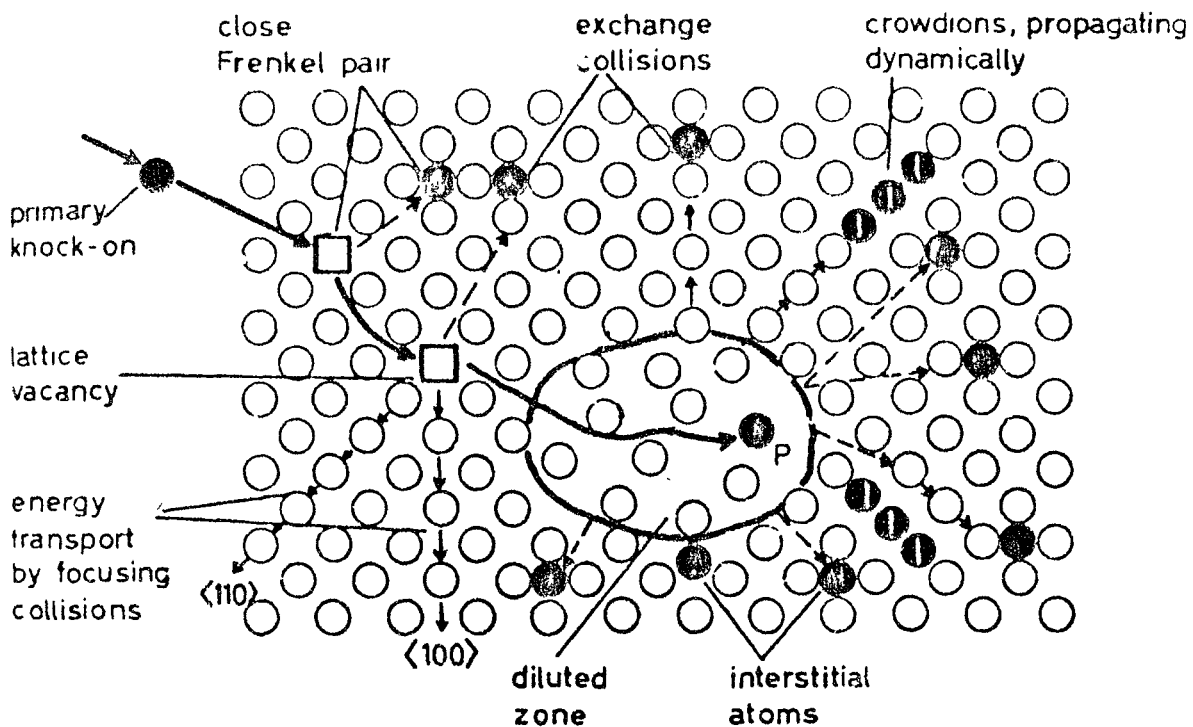


Fig. 1-4 Principais defeitos introduzidos durante uma irradiação com nêutrons (de acordo com A. Seeger-Symposium on Radiation Damage in Solids IAEA - Veneza (1962)).

I-3-4. Migração e Aniquilação de defeitos pontuais

O movimento de um defeito na rede é tratado comumente pela mecânica estatística com base na teoria de velocidade de reação. Essa teoria estabelece para a migração de um defeito genérico, numa dada direção, uma frequência de salto:

$$v_d = v \exp\left(-\frac{G^M}{k_B T}\right) = v \exp\left(\frac{S^M}{k}\right) \exp\left(-\frac{E^M}{k_B T}\right) \quad (I-7)$$

onde:

v é a frequência efetiva de vibração do defeito na direção do ponto de sela (v frequência de Einstein = 10^{13} s^{-1}), S^M é a entropia de migração e E^M é a energia de ativação para a migração.

Chamando-se de "fator de frequência" a quantidade $v_o = v \exp\left(\frac{S^M}{k}\right)$ e considerando todas as Z possíveis direções para a migração de um determinado defeito, exprime-se v_d por:

$$v_d = Z v_o \exp\left(-\frac{E^M}{k_B T}\right); \quad (I-8)$$

Durante sua migração pelo cristal, um defeito pode passar nas vizinhanças de um outro defeito que o captura, se existir entre eles uma força de atração. Essa associação entre os defeitos pode consistir apenas numa captura temporária reversível (formação de um defeito mais complexo) ou numa aniquilação quando essa captura implica no desaparecimento do defeito. Por intermédio desses mecanismos o cristal se desembaraça dos defeitos que continha em equilíbrio metastável.

O estudo da cinética de aniquilação de defeitos é um problema extremamente complexo. De uma maneira geral, a teoria de cinética química^{(5), (9)} prevê para o desaparecimento de uma concentração de defeitos, à temperatura T , uma lei do tipo:

$$\frac{dN}{dt} = -K(T) f(N) \quad (I-9)$$

onde: o fator K é proporcional ao coeficiente de difusão do defeito e portanto varia segundo uma lei de Arrhenius.

$$K = K_0 \exp(-E^M/k_B T) \quad (I-10)$$

O fator $f(N)$ depende do esquema de evolução da reação e em alguns casos privilegiados é igual a N elevado a uma potência γ chamada ordem da reação.

Assim, para o caso mais simples $\gamma = 1$, correspondente ao encontro de um defeito com um poço não saturável:

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \quad (I-11)$$

onde a constante de tempo $\theta = \frac{1}{K}$ independe de N e é inversamente proporcional à frequência de salto do defeito.

Se a reação necessitar do encontro de dois defeitos cujas concentrações são N_1 e N_2 , $f(N)$ será proporcional ao produto $N_1 \cdot N_2$. Em geral N_1 , é sensivelmente igual a N_2 e a velocidade da reação obedece a uma lei de segunda ordem ($\gamma = 2$).

Se várias reações se produzem simultaneamente as cinéticas observadas serão bem mais complexas. Entretanto sempre uma das reações seja pela sua rapidez, seja pela sua quantidade, domina e impõe sua cinética sobre uma parte mais ou menos grande da aniquilação.

I-3-5. Estágios de Difusão e modelos correspondentes

Após a descoberta do efeito Wigner (1942) sobre os efeitos da radiação nos metais seguiu-se um grande número de trabalhos teóricos, propondo modelos e mecanismos de aniquilação para os defeitos. Paralelamente os trabalhos experimentais visaram verificar a realidade dos modelos propostos e novas técnicas de detecção de defeitos foram surgindo.

Os métodos de recozimento utilizados nesses estudos, hoje clássicos, foram os isotérmicos, isócronos e lineares. (fig. 1-5).

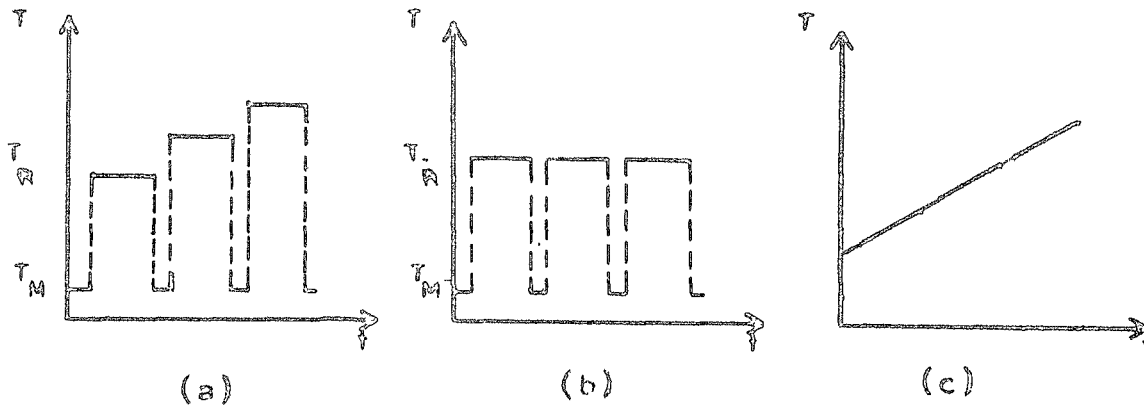


Fig.1-5 - Diferentes modos de recozimento

T_R temperatura do recozimento

T_M temperatura da medida

- a) recozimento isócrono
- b) recozimento isotérmico
- c) recozimento linear

Após uma irradiação em 4°K de um metal (por exemplo o Cu) acompanhando-se, durante recozimentos isócronos, a eliminação da concentração de defeitos em supersaturação, observou-se que esta ocorre por partes. Em alguns intervalos de temperatura ocorrem variações rápidas de concentração seguidos de patamares de forma que a curva obtida após a eliminação total dos defeitos, pode ser dividida em cinco regiões de temperatura: os estágios. Adotou-se então uma nomenclatura para caracterizar cada estágio que se tornou universal. A sofisticação das experiências revelou que os estágios que a princípio pareciam simples se mostraram mais complexos e correspondiam à superposição de vários processos: daí a divisão em sub-estágios.

Para os metais puros c.f.c. a definição universalmente aceita para os estágios ⁽¹²⁾ é:

- a) estágio I - estágio de grande amplitude ocorrendo em temperaturas inferiores a 60°K . Comporta cinco sub-estágios notados IA a IE segundo temperatura crescente de 4°K a 60°K .
- b) estágio II - estágio compreendido entre 60°K e 240°K . O recozimento nesse estágio depende sensivel-

mente um pouco da amostra, da "dose" e do tipo de irradiação. O número relativamente pequeno de observações nesse estágio até o presente reflete a sua complexidade.

- c) estágio III - é definido como sendo o estágio que ocorre acima do estágio II e que exibe o comportamento característico da recombinação do um defeito migrando livremente. Ocorre em temperaturas da ordem de $0,2 T_m$ (T_m temperatura absoluta de fusão) ou seja entre 240°K e 340°K.
- d) estágio IV - estágios que ocorrem em temperaturas compreendidas entre 340°K e 450°K.
- e) estágio V - estágios presentes a temperaturas superiores a 450°K.

A identificação dos diversos estágios na prática se mostrou bastante difícil devido a possibilidade de superposição dos mesmos. Reina ainda hoje notável desacordo entre diversos autores como pode ser visto da tabela abaixo compilada por Van Bueren⁽¹³⁾.

MODELO	ESTAGIO I 213°K	ESTAGIO II 213°K a 230°K	ESTAGIO III 230°K a 370°K	ESTAGIO IV 370°K a 475°K	ESTAGIO V 475°K
VAN BUEREN	ANIQUILAÇÃO DE PARES PROXIMOS	MIGRAÇÃO DE INTERSTICIAIS	MIGRAÇÃO DE DIVACANCIAS	MIGRAÇÃO DE VACANCIAS	AUTO DIFUSÃO
BLUMHARTZ & VOHSELS	DIFUSÃO DO CRODION	RECOMBINAÇÃO INTERSTI-VACANCIAS	MIGRAÇÃO DE VACANCIAS	SUPERPOSIÇÃO DE DIVERSOS PROCESSOS	
SOEGER	ANIQUILAÇÃO DE PARES PROXIMOS POR REARREANJO NAS ZONAS DE MUDANÇAS	1) RECOMBINAÇÃO DE PARES DISTANTES 2) MIGRAÇÃO DE DIVACANCIAS	MIGRAÇÃO DE INTERSTICIAIS	MIGRAÇÃO DE VACANCIAS	AUTO DIFUSÃO
CORREY & MARRAS	ANIQUILAÇÃO DE PARES PROXIMOS, MIGRAÇÃO DE INTERSTICIAIS	MIGRAÇÃO DO INTERSTICIAIS	MIGRAÇÃO DE VACANCIAS OU DESTRUIÇÃO DE AGLOMERADOS		AUTO DIFUSÃO

1-4. Relaxação Magnética no Efeito Magnético Posterior

É bem conhecido desde o fim do século passado que a curva de imantação de uma substância ferromagnética não é uma propriedade estática e sim dependente do tempo⁽¹⁴⁾. As primeiras medidas sistemáticas foram feitas por Richter, que acompanhou a dependência em temperatura e tempo, da relaxação em ferro contendo carbono⁽¹⁵⁾. Mais tarde foi mostrado por Snoek que os efeitos observados por Richter eram devidos a átomos de C em sítios intersticiais no Fe₂. Utiliza-se então a nomenclatura de Efeito Magnético Posterior de Richter para caracterizar as relaxações magnéticas do tipo obtido para o C no Fe.

As experiências de Fahlenbrach e outros⁽¹⁶⁾ em ligas de Fe-Si sugeriram também a possibilidade de que defeitos intrínsecos possam dar origem a efeito magnético posterior. Estas experiências possibilitaram o desenvolvimento de uma nova técnica na detecção e estudo dos defeitos em materiais ferromagnéticos. Após as mesmas um grande número de trabalhos foi publicado visando o estudo de defeitos pontuais por meio da relaxação magnética em Fe e Ni, particularmente pelo grupo de Grenoble (França)⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ e o de Stuttgart (Alemanha),⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾.

1-4-1. Experimentos básicos

Quando o interesse está no estudo de defeitos através da relaxação magnética, necessário se faz aumentar, primeiramente, a concentração dos mesmos e mantê-los em equilíbrio metastável por um dos processos descritos em (1-3.7). Se estamos numa região de temperatura, na qual um determinado defeito tem condições térmicas para a sua movimentação, que, isto provoca C.M.P., a relaxação magnética pode ser acompanhada através de vários métodos experimentais, descritos a seguir:

a) Relaxação isotérmica de imantação

Se uma substância ferromagnética for submetida a uma desimantação em $t=0$ (o efeito de desimantação será explicado a diante) e a um campo magnético no instante t observo-se, que a imantação $I(t)$ é uma função decrescente do instante t e

tende assintoticamente a um valor I_{∞} . Esta dependência pode ser expressa por:

$$I(t') = I(0) - \sum_i \delta I_i \{1 - \exp(-t'/\theta_i)\} \quad (I-12)$$

onde os δI_i são as amplitudes de relaxação dos diversos processos, que contribuem para o fenômeno e, os θ_i são os tempos de relaxação correspondentes.

b) Desacomodação isotérmica

Nesse tipo de experiência a permeabilidade reversível μ é medida continuamente em função do tempo decorrido após uma desimantação. O comportamento de μ é semelhante ao de I na experiência anterior:

$$\mu(t) = \mu(0) - \sum_i \delta \mu_i \{1 - \exp(-t/\theta_i)\} \quad (I-13)$$

onde $\mu(0)$ é a permeabilidade medida imediatamente após a desimantação e o segundo termo envolve a soma de vários processos de amplitudes $\delta \mu_i$ e tempos de relaxação θ_i .

c) Relaxação isócrona durante aquecimento linear

As medidas isócronas de relaxação consistem em seguir a evolução da permeabilidade magnética em função do tempo, segundo um método utilizado por P. Moser para estudar os defeitos criados por irradiação no ferro puro⁽¹⁷⁾. Procedemos assim a uma série de ciclos de medida de permeabilidade durante uma elevação linear da temperatura da amostra. Cada ciclo se inicia por uma desimantação e, no instante t_i , efetuamos uma medida contínua de permeabilidade até o instante t_f . Em seguida, recomeçamos o ciclo seguinte com uma nova desimantação e assim por diante (fig. 1-6a).

A medida que a amostra é aquecida a constante de tempo θ diminui e em determinado intervalo de temperatura o valor de θ é suficiente para se observar variação da permeabilidade. Então, a permeabilidade, medida após uma desimantação, decresce progressivamente com o tempo segundo a expressão (I-13).

A repetição cíclica dessas medidas durante o aquecimento linear da amostra permite então a exploração sucessiva dos tempos de relaxação e experimentalmente se obtém um conjunto de curvas, convencionalmente conhecido como zona ou banda de RMP (fig. 1-6b).

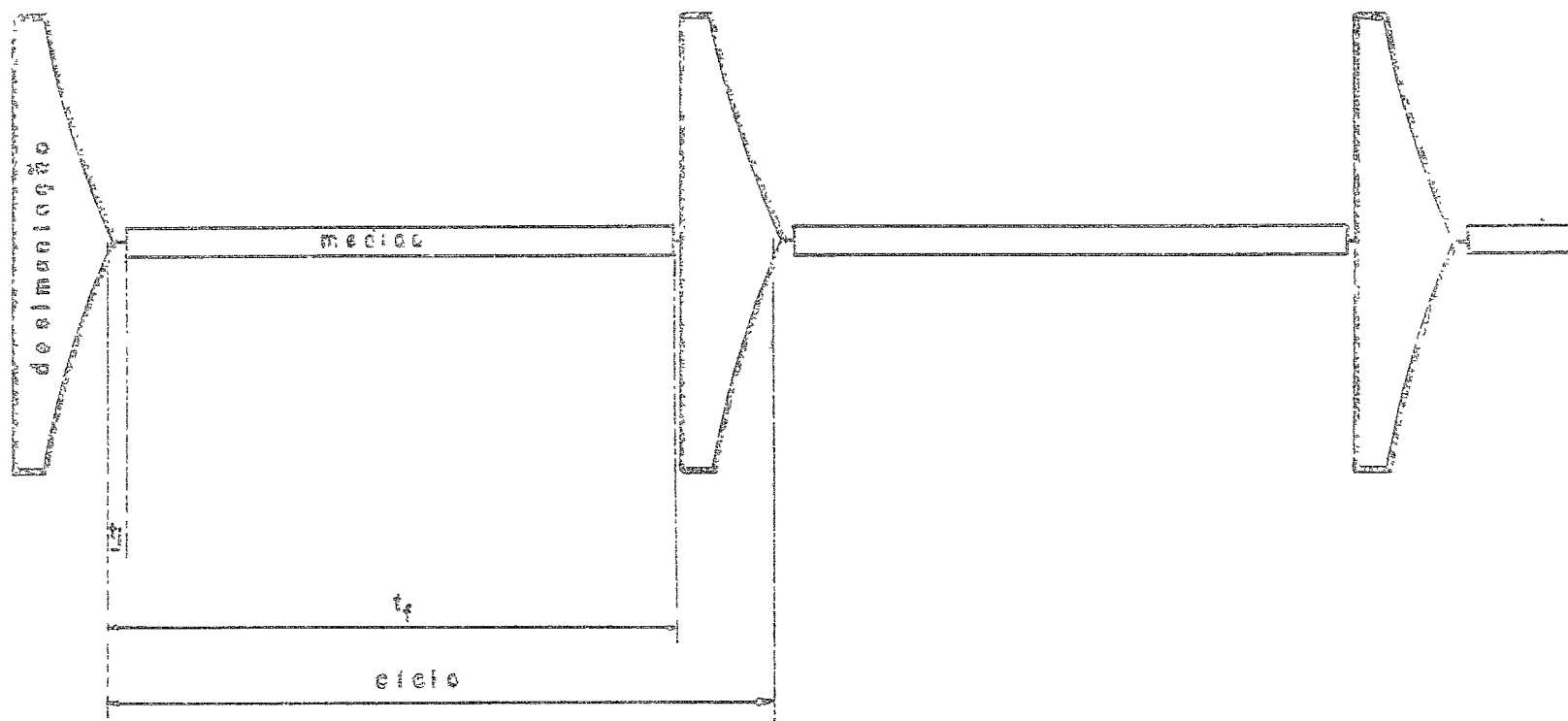


Fig.1.6 (a) - esquema dos ciclos de medida de efeito magnético posterior

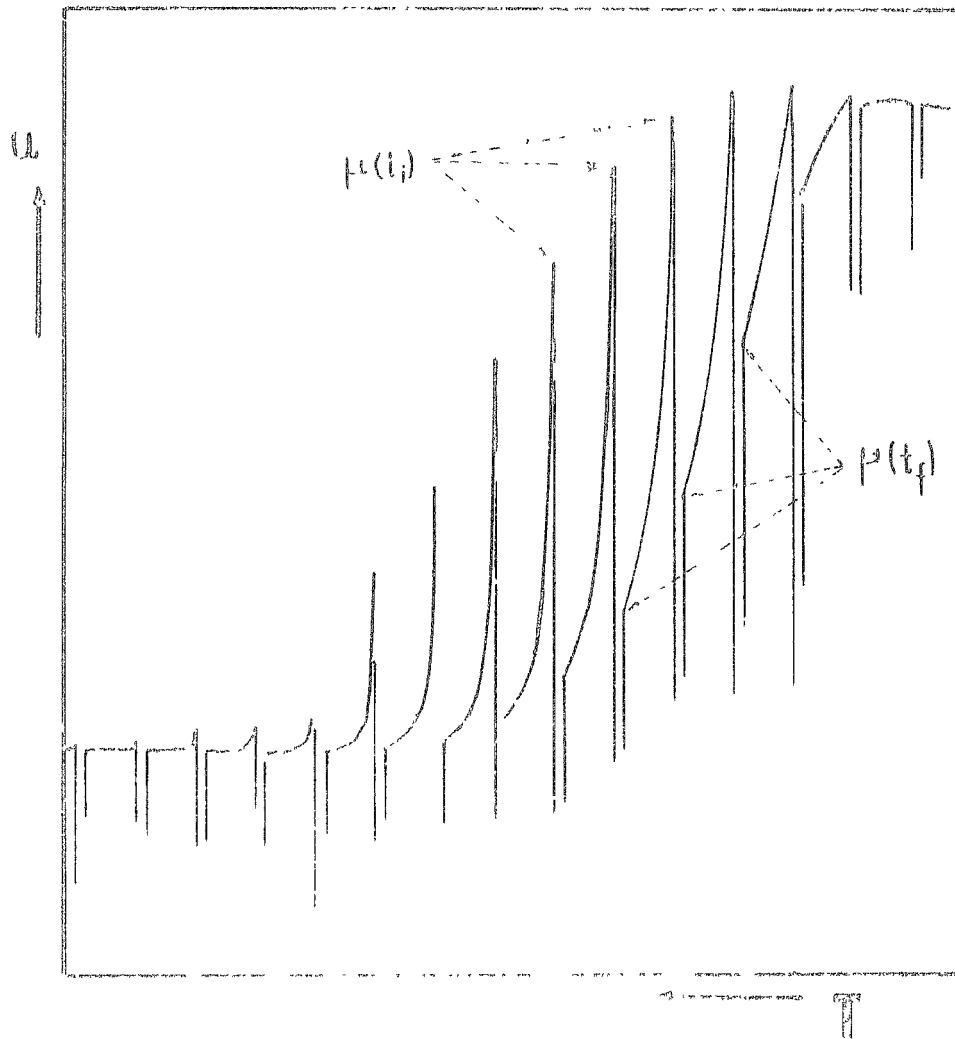


Fig. 1-6(b) - exemplo do registro de uma banda EMP .

1.4.2. Modelos da Relaxação Magnética

A - Modelo Micromagnético (21)

A dependência em tempo e temperatura da magnetização e da suscetibilidade pode ser explicada de um modo razoavelmente simples em termos do modelo de Weiss do ferrimagnetismo. Como já foi visto (1-2-2), no estado desmagnetizado, as paredes de Bloch permanecem no fundo de um poço de potencial ϕ_0 . A ideia básica do modelo consiste em se descrever a relaxação pela introdução de um potencial ϕ_r dependente do tempo, que se superpõe ao potencial estático ϕ_0 . Desse modo ϕ_0 corresponde à energia de interação das paredes dos domínios com os defeitos que podem ser considerados como imóveis, enquanto ϕ_r é devido a todos os defeitos que são móveis.

Nessas condições, a posição de equilíbrio da parede variará com o tempo e à expressão (1-3), deve-se adicionar o termo de pressão devido à parte temporal da sua energia potencial. A nova situação será descrita pela equação:

$$P_M + P_0 + P_r = 0 \quad (1-14)$$

$$\text{onde } P_0 = - \frac{d\phi_0}{du} \quad \text{e } P_r = - \frac{d\phi_r}{du} \quad (1-15)$$

Se a parede de Bloch separar dois domínios com imantações espontâneas \vec{I}_{s1} e \vec{I}_{s2} de módulo I_s , na presença de um campo \vec{H}_0 , o acréscimo de imantação paralela ao campo, associado a um deslocamento u da parede será:

$$\Delta I = 2I_s S \sin\phi \sin\theta_0 \quad (1-16)$$

onde θ_0 é o ângulo entre \vec{I}_{s1} e a normal à parede,
 ϕ é o ângulo entre \vec{H}_0 e a normal à parede e
 S é a superfície da parede por unidade de volume do domínio.

Introduzindo a abreviação $q = 2 \sin\phi \sin\theta_0$, segue que:

$$\Delta I = q I_s S u \quad (1-17)$$

Assim, a pressão magnética devida ao campo \vec{H}_0 será

$$P_M = q I_s^2 \frac{u}{r} \quad (1-18)$$

Se o deslocamento u da parede em relação à posição de equilíbrio for pequeno comparado com a extensão do domínio L ($u \ll L$) os potenciais ψ_0 e ψ_1 podem ser expandidos em série de Taylor e obtém-se para as pressões

$$P_0 = -R_0 u \quad \text{e} \quad P_1 = -R_1(t) u \quad (1-19)$$

Levando-se (1-18) e (1-19) em (1-14), pode-se obter uma expressão para o deslocamento da parede.

$$q I_S \Pi_0 - R_0 u - R_1(t) u = 0 \quad (1-20)$$

e

$$u = \frac{q I_S \Pi_0}{R_0 + R_1(t)} \quad (1-21)$$

Substituindo (1-21) em (1-17) temos:

$$\Delta I = \frac{q^2 I_S^2 S \Pi_0}{R_0 + R_1(t)} \quad (1-22)$$

Donde a suscetibilidade reversível X_{rev} é:

$$X_{rev}(t) = \frac{\Delta I}{\Pi_0} = \frac{q^2 I_S^2 S}{R_0 + R_1(t)} \quad (1-23)$$

Para $R_1(t) = 0$ a equação (1-23) dá a suscetibilidade reversível da curva de imantação não relaxada X_0 e a expressão para o inverso de X .

$$\frac{1}{X(t)} = \frac{1}{X_0} + \frac{R_1(t)}{q^2 I_S^2 S} \quad (1-24)$$

Para as substâncias ferromagnéticas a permeabilidade inicial é $\mu = 1 + 4\pi X$ ($4\pi X \gg 1$); então, a menos de uma constante multiplicativa, o que foi mostrado para X é válido para μ

$$B = \text{Modelo de Néel} \quad (23)$$

Na seção anterior, a relaxação magnética foi explicada em termos de um potencial dependente do tempo. Porém, o modelo não leva em conta as perturbações que dão origem a esse potencial. Néel, em 1952, desenvolveu uma teoria microscópica para explicar a relaxação associada aos intersticiais de C e N no Fe (c.c.f.c.). Essa teoria hoje é aceita pela maioria dos autores e é válida para qualquer defeito, cuja energia de ativação é da ordem de $k_B T$ (24).

Para o caso de íons idôneos, apresentaremos o modelo

no clássico do C em ferro, O carbono entra na rede (em α_0) do ferro em posições intersticiais octaédricas (meio do aristas ou centro de faces), tendo portanto seis átomos de ferro como primeiros vizinhos; dois átomos à distância r_1 e quatro à distância $a \cdot \frac{\sqrt{2}}{2}$ (a = parâmetro da rede) (Fig. 1-7).

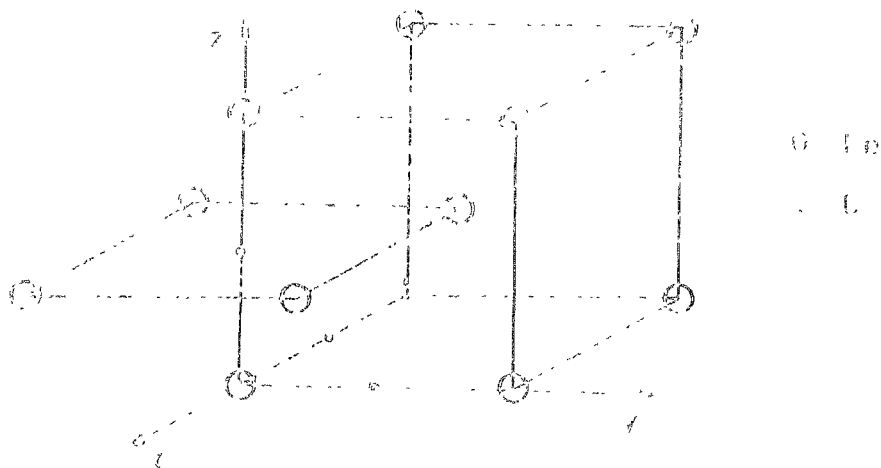


Fig. 1-7 - Intersticial de C no ferro α

Não se admitia que, a presença do átomo de C perturba o acoplamento spin-órbita dos dois átomos de ferro mais próximos, e que, essa perturbação pode ser levada em conta associando-se à posição ocupada pelo intersticial, uma energia da forma:

$$E_{\text{AI}}(\vec{v}) = \mathcal{K} (\vec{v} \cdot \hat{\xi}_1)^2 \quad (1-26)$$

onde: \mathcal{K} a energia \mathcal{K} é o ponto de partida puramente fenomenológico do modelo.

\vec{v} é o vetor que especifica a direção da mudança de spin pertencendo a

$\hat{\xi}_1$ é o vetor que especifica uma das direções permitidas para o eixo de spin (x, y, z) e corresponde à direção de ligação r_1 dos dois átomos de Fe mais próximos do C.

A existência desse termo de energia E_{AI} corresponde a uma distribuição não uniforme dos momentos de spin para os tipos de sítios presentes. A distribuição estatística para os spins é dada por $\exp(-3 \beta \mathcal{K} \langle \vec{v} \cdot \hat{\xi}_1 \rangle^2)$ e a energia

da imantação. No equilíbrio termodinâmico essa superestrutura de orientação corresponde a um estado estabilizado do sistema.

Se, por meio de um processo qualquer, se alterar a direção da imantação, de $I_S(\vec{r})$ para $I_S(\vec{r}')$, o sistema, inicialmente estabilizado em torno de \vec{r} , conterà uma energia de anisotropia E_d , chamada energia de estabilização, que conduzirá ao estabelecimento de uma nova superestrutura em torno de \vec{r}' .

Segundo a teoria, essa energia de anisotropia pode ser expressa por:

$$E_d = - \frac{N_c}{3 k_B T} \sum_{i=1}^3 E_{Ai}(\vec{r}) \cdot E_{Ai}(\vec{r}') = -W_0 \sum_{i=1}^3 \alpha_i^2 \alpha_i'^2 \quad (I-26)$$

onde: N_c é a concentração de átomos de C ,

$$\alpha_i = \vec{r} \cdot \vec{S}_i \quad , \quad \alpha_i' = \vec{r}' \cdot \vec{S}_i \quad \text{e} \quad W_0 = \frac{N_c \ell^2}{3 k_B T}$$

O estabelecimento progressivo da nova superestrutura é acompanhado da diminuição de E_d no tempo até o valor zero (nova superestrutura), refletindo a redistribuição dos átomos de C pelos sítios mais estáveis. Essa redistribuição se efetua por difusão e é caracterizada por um tempo de relaxação θ .

A ação dessa energia de anisotropia sobre uma parede de Bloch se manifestará através de uma pressão P_r , que Néel chamou de pressão de "trainage" (arrastamento) e , por definição expressa por:

$$P_r = - \frac{\partial E_s}{\partial u} \quad (I-27)$$

onde E_s é a energia de estabilização associada a um elemento de parede de Bloch de superfície unitária, e u o deslocamento da parede de sua posição de equilíbrio. Essa pressão de "arrastamento" é uma função do tempo t e do deslocamento

$u(t)$ da parede. Seu valor no instante t é dado pela relação geral:

$$P_r(u,t) = - W_0 \int_0^t f(U) g(t - t_0) dt_0 \quad (I-28)$$

com $U = u(t_0) - u(t)$,

$$g(t-t_0) = \int_{\theta} \exp(-\frac{t-t_0}{\theta}) p(\theta) d\theta \quad \text{para } t_0 \in (0,t) \quad (I-29)$$

$p(\theta) d\theta$ é a probabilidade do valor θ estar compreendido entre θ e $\theta + d\theta$ e a função $f(U)$ depende do tipo de parede considerada.

As experiências são realizadas sob condições que permitem certas simplificações da expressão (I-28):

- no instante $t_0 = 0$ efetua-se uma desmantação magnética da amostra para realizar a igualdade de distribuição dos átomos de C pelos diferentes sítios.
- mantém-se o campo magnético exterior nulo, até o instante t de forma que $u(t_0) = 0$ para $t_0 \in (0,t)$ e $u(t)$ representa simplesmente a posição da parede após a aplicação do campo.
- utiliza-se um campo magnético externo fraco, de forma que a amplitude do deslocamento das paredes de Bloch seja muito menor que sua espessura, o que permite reduzir $f(U)$ ao primeiro termo de sua expansão em série :

$$f(U) = - \frac{\gamma}{d} U$$

onde d é uma distância característica ligada à espessura da parede e γ um fator numérico ligado ao tipo de parede.

Sob essas condições U é independente de t_0 e:

$$P_r(u,t) = \frac{\gamma}{d} W_0 \int_0^t \{u(t_0) - u(t)\} g(t-t_0) dt_0 = \frac{\gamma}{d} W_0 u(t) \int_0^t g(t-t_0) dt_0$$

Definindo: $G(t) = \int_0^t g(t-t_0) dt_0$, segue

$$P_r(u,t) = - \frac{\gamma W_0 u}{d} G(t) \quad (I-30)$$

O termo de pressão P_r da expressão (I-14) para o caso do C no Fe é então entendido, através do modelo de Néel, como sendo devido à redistribuição dos átomos de carbono (expressão I-30).

Substituindo P_r em (I-14) e resolvendo, obtem-se como resultado final:

$$\frac{1}{\mu(t)} = \frac{1}{\mu(0)} + nG(t) \quad (I-31a)$$

onde $n = \frac{\gamma W_0}{4\pi dI_s^2}$, com R_0 descrevendo as oposições internas.

Com o valor de W_0 dado em (I-26) segue para n

$$n = \frac{\gamma N_c \ell^2}{12\pi dk_B T I_s^2} \propto \frac{\ell^2}{I^2 T} \quad (I-31b)$$

Assim, se por um processo qualquer, por exemplo uma desimantação, nós alterarmos a distribuição dos domínios, o que equivale a mudar as orientações da imantação espontânea, se romperá a superestrutura de equilíbrio que possivelmente a amostra apresentava. Se a temperatura for suficientemente alta para que o defeito vença a barreira de potencial, que o separa de um sítio mais estável, ele se reorientará durante a "construção" da nova superestrutura. Esta tende a estabilizar a orientação local dos spins, tanto no interior dos domínios de Weiss, como na parede de Bloch. Deste modo, à medida que o tempo decorrido após a desimantação aumenta, será cada vez mais difícil se modificar a direção da imantação local, ou seja, deslocar a parede de Bloch, devido ao crescimento de $P_r(u,t)$; isto se manifestará macroscopicamente por uma diminuição da permeabilidade magnética de acordo com a expressão (I-31).

Obs: Em um número muito grande de observações experimentais constata-se que as relaxações magnéticas podem ser descritas pela equação (I-31), admitindo-se uma distribuição logarítmica para as constantes de tempo. Esta hipótese supõe para θ um espectro limitado a dois valores θ_{\max} e θ_{\min} e o peso de um valor intermediário é expresso por:

$$p(\theta) = \frac{1}{\theta \ln(\theta_{\max}/\theta_{\min})} \quad (I-32)$$

Com essa particularização é possível se exprimir a função $G(t)$ por:

$$G(t) = \int_0^t \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} \frac{\exp(-\frac{t_0-t}{\theta})}{\ln(\frac{\theta_{\max}}{\theta_{\min}})} \cdot \frac{dt_0 d\theta}{\theta}$$

Usando as funções exponenciais integrais E_i , segue:

$$G(t) = 1 + \frac{1}{\ln(\theta_{\max}/\theta_{\min})} \left\{ E_i\left(-\frac{t}{\theta_{\max}}\right) - E_i\left(-\frac{t}{\theta_{\min}}\right) \right\} \quad (I-33)$$

onde

$$\theta_{\max} = \theta_{\infty} \exp\left\{\frac{E_{\max}}{k_B T}\right\} \quad \text{e} \quad \theta_{\min} = \theta_{\infty} \exp\left\{-\frac{E_{\min}}{k_B T}\right\} \quad (I-34)$$

e E_{\max} e E_{\min} correspondem às energias de ativação máxima e mínima permitidas para o processo.

I-5. Ordem Direcional

É conhecido há bastante tempo o fato de que muitos materiais magnéticos apresentam consideráveis mudanças nas suas propriedades, quando tratados termicamente ou resfriados a partir de temperaturas elevadas, na presença de campos magnéticos. Em geral, se um material ferromagnético é submetido a esses tratamentos, a permeabilidade, a remanência, o campo coercitivo (curva de imantação) e a própria forma da curva de histerese se modificam. A substância é mais facilmente magnetizável na direção do campo aplicado durante o tratamento térmico. Para ligas Fe-Ni os efeitos de tratamentos térmicos com campo foram primeiramente observados por Kelsall (1934) e investigados em detalhe por Dillinger e Bozorth⁽³⁾.

Para explicar esse comportamento geral das soluções sólidas ferromagnéticas, Néel⁽²⁵⁾ em 1954 e Taniguchi e outros⁽²⁶⁾ em 1955 propuseram independentemente um modelo que explica os resultados experimentais. Partindo do modelo de pares atômicos para a anisotropia magnetocristalina de Van Vleck, e considerando apenas as interações entre primeiros vizinhos, os autores escreveram para a energia de interação de um par de átomos na liga:

$$E_{Aij} = l_{ij} \left\{ (\vec{r} \cdot \vec{s})^2 - \frac{1}{3} \right\} \quad (I-35)$$

onde \vec{r} é o versor na direção da imantação espontânea

\vec{s} é o versor na direção de ligação de um par atômico e, os índices i e j referem-se aos átomos A e B da solução sólida AB. Admitindo que os coeficientes l_{AA} , l_{AB} e l_{BB} são desiguais há diferenciação entre as

energias dos diversos pares em relação à imantação.

A energia magnética da solução será expressa por $\sum E_{Aij}$ onde a soma se estende sobre todos os pares. Esse termo de energia depende da distribuição dos átomos na solução; no equilíbrio térmico, a energia livre é, então, mínima para uma determinada distribuição anisotrópica de cada tipo de ligação, em relação à direção da imantação. Esta distribuição dos pares é chamada de "superestrutura de orientação" ou ordem direcional.

Suponhamos por exemplo que, após ser mantida à temperatura T por um tempo suficientemente longo para que o equilíbrio tenha se estabelecido, a solução sólida AB , magneticamente saturada, foi resfriada à temperatura T_0 rapidamente, de forma que o estado presente em T foi mantido em T_0 . Suponhamos, também, que T_0 seja bastante baixa, de forma que as mudanças de configuração não sejam possíveis nessa temperatura. Nessas condições a teoria prevê para a energia de anisotropia E_A , devido à superestrutura de orientação, o comportamento:

$$E_A = - \frac{Zn N_B^2 L(T) \cdot L(T_0)}{k_B T} \{ k_1 \sum_i \alpha_i^2 \beta_i^2 + k_2 \sum_{i>j} \beta_i \beta_j \alpha_i \alpha_j \} \quad (I-36)$$

onde: $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ e $(\beta_1, \beta_2, \beta_3)$ são, respectivamente, os cosenos diretores da imantação durante o tratamento térmico (T) e durante a medida (T_0);

$L(T)$ e $L(T_0)$ são os valores da combinação $l_{AA} + l_{BB} - 2l_{AB}$, às temperaturas T e T_0 respectivamente. (se T é superior à temperatura de Curie, l é nulo) e,

k_1 e k_2 são coeficientes associados à estrutura cristalina.

$$\left. \begin{aligned} \left\{ \begin{aligned} k_1 &= \frac{1}{12} & k_2 &= \frac{4}{12} & \text{para um monocristal c.f.c.} \end{aligned} \right. \\ \left\{ \begin{aligned} k_1 &= \frac{2}{15} & k_2 &= \frac{4}{15} & \text{para um policristal isotrópico} \end{aligned} \right. \end{aligned} \right\}$$

O estabelecimento da superestrutura de orientação, envolvendo a migração de átomos no interior da liga, se dá por difusão. Os átomos, para migrar, devem vencer uma barreira de energia potencial o que implica numa energia de ativação E_a .

O equilíbrio na configuração será atingido com uma constante de tempo θ dada por $\theta_{\infty} \exp (E_a / k_B T)$.

Ao invés de considerar a configuração congelada por uma têmpera, podem-se realizar experiências em temperaturas suficientemente elevadas (θ pequenos). Então, nesse caso, se a direção da imantação é modificada, por exemplo, por uma desimantação, o equilíbrio é rompido e o sistema evoluirá de forma a estabelecer a nova superestrutura. Então, de modo semelhante ao comportamento do C e N em Fe, os pares atômicos irão se redistribuir e macroscopicamente deve-se ter o efeito magnético posterior (EMP) para o qual vale uma expressão da permeabilidade, similar à expressão (I-31). [notemos que à ordem direcional está associada uma energia de anisotropia E_A (eq.I-36) e que sua ação sobre uma parede de Bloch é inteiramente semelhante a da energia E_d (eq.I-26).]

Destas considerações é possível se obter para a permeabilidade de uma liga policristalina ferromagnética um comportamento do tipo:

$$\mu \propto \frac{I_s^2}{E_{ef.}} \quad (I-37)$$

onde E_{ef} é uma constante de anisotropia que descreve todas as fontes de energia de anisotropia presente na amostra⁽³⁸⁾ (defeitos anisotrópicos, ordem direcional, etc.).

Consideremos uma amostra desordenada, submetida a uma desimantação magnética na temperatura T . Se ocorre EMP, no início de uma desacomodação é possível escrever:

$$\mu (t = 0, T) \sim \frac{I_s^2 (T)}{E_o (T)} \quad (I-38)$$

onde $E_o (T)$ especifica a anisotropia restante na amostra e que não está associada à ordem direcional.

Durante uma relaxação à temperatura T , pode-se escrever:

$$\mu (t, T) \sim \frac{I_s^2 (T)}{E_o (T) + E_A (t, T)} \quad (I-39)$$

onde $E_A (t, T)$ é a anisotropia introduzida pelo tratamento térmico à temperatura T .

Portanto, deve-se ter:

$$\frac{1}{\mu(\infty, T)} - \frac{1}{\mu(0, T)} \propto \frac{E_A(\infty, T)}{I_S^2(T)} \quad (I-40)$$

Consideremos agora uma experiência na qual a energia de anisotropia magnética induzida (EAMI), é medida na temperatura do tratamento térmico. Se o tempo decorrido entre a observação de equilíbrio e a medida for nulo, a menos de constantes a expressão (I-36) pode ser simplesmente dada por:

$$E_A(\infty, T) \propto \frac{L^2(T)}{T} \quad (I-41)$$

Como $L(T)$ varia com $I_S^2(T)$ ⁽²⁶⁾ devemos ter, para a amplitude de desacomodação:

$$\frac{1}{\mu(\infty, T)} - \frac{1}{\mu(0, T)} \sim \frac{I_S^2}{T} \sim E_A(\infty, T) \quad (I-42)$$

I-6 Métodos de Determinação da energia de Ativação

O conhecimento da energia de ativação é de grande importância na discussão de qualquer estágio de difusão. Os métodos citados na literatura são os mais diversos, encontra-se uma revisão a esse respeito na ref. ⁽⁵⁾. Descreveremos aqui apenas aqueles utilizados no presente trabalho.

A) Combinação de recozimentos isócrono e isotérmico (Método Meechan e Brinkmann) (fig. 1-8)

Se a eliminação do defeito ocorre por um processo único, com uma energia de ativação constante, então, a taxa de variação da concentração do defeito é descrita pelas equações (I-9) e (I-10) ou:

$$\frac{dN}{dt} = -F(N) K_0 \exp\left(-\frac{E^M}{k_B T}\right) \quad (I-43)$$

ou

$$-\int_{N_0}^N \frac{dN}{F(N)} = K_0 t \exp\left(-\frac{E^M}{k_B T}\right) \quad (I-44)$$

Submetamos a amostra a um recozimento isócrono. Sejam:

T_i a temperatura durante o i -ésimo pulso de temperatura

N_i o valor de N no fim do i -ésimo pulso de temperatura

t_i o tempo total decorrido no fim do i -ésimo pulso de tem

peratura.

Chamando de A o termo $t \exp(-\frac{E^M}{k_B T})$ da expressão (I-44) temos no início e no fim do i -ésimo pulso:

$$A_{i-1} = t_{i-1} \exp\left(-\frac{E^M}{k_B T_i}\right) \quad \text{para } N = N_{i-1} \quad (I-45)$$

$$A_i = t_i \exp\left(-\frac{E^M}{k_B T_i}\right) \quad \text{para } N = N_i$$

Donde $\Delta A_i = A_i - A_{i-1} = \Delta t_i \exp\left(-\frac{E^M}{k_B T_i}\right) \quad \Delta t_i \equiv \text{constante}$

ou $\ln \Delta A_i = \ln \Delta t_i - \frac{E^M}{k_B T_i} \quad (I-46)$

Consideremos agora os resultados de um recozimento isotérmico a uma temperatura constante T_0 , chamemos τ_i o tempo de recozimento. Como da expressão (I-44) N é uma função de A somente, $\Delta \tau_i$ determinado entre N_{i-1} e N_i é dado por

$$\Delta \tau_i = \Delta A_i \exp\left(+\frac{E^M}{k_B T_0}\right) \quad (I-47)$$

Usando então dos resultados desses dois recozimentos, podemos eliminar ΔA_i das equações (I-46) e (I-47) e

$$\ln \Delta \tau_i = \ln \Delta t_i + \frac{E^M}{k_B T_0} - \frac{E^M}{k_B T_i} \quad (I-48)$$

ou $\ln \left(\frac{\Delta \tau_i}{\Delta t_i}\right) = \frac{E^M}{k_B} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_i}\right) \quad (I-49)$

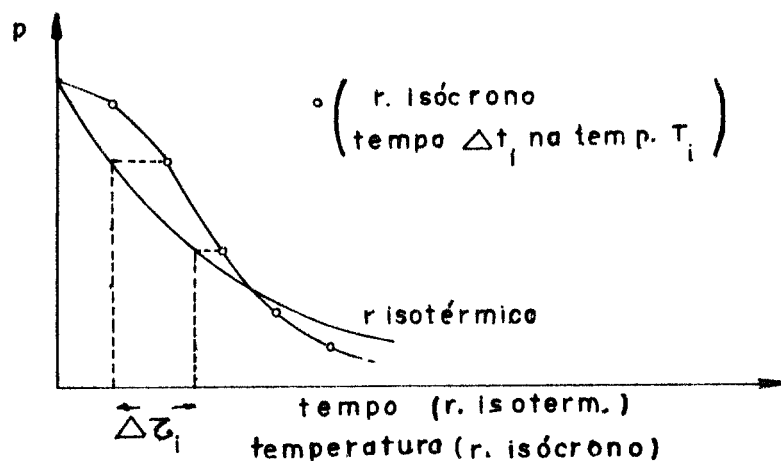


Fig. 1-8 -Determinação da energia de ativação usando um recozimento isotérmico à temperatura T_0 e recozimento isócrono com tempo Δt_i .

De acordo com a expressão (I-49) um gráfico de $\ln \Delta \zeta_i$; é linear em $\frac{1}{T_i}$ para um processo com apenas uma energia de ativação e a inclinação desta reta é igual a $-\frac{E_M}{k_B T}$.

B) Método de Brissoneau (27)

Na presença de relaxação magnética a energia de ativação pode ser determinada a partir da análise das curvas isotérmicas de desacomodação. Em geral, porém, estas curvas não são descritas por uma única constante de tempo; é necessária a introdução de uma distribuição espectral para os valores de θ . Diferentes tentativas foram feitas para determinar diretamente a forma desse espectro a partir de uma curva de relaxação experimental, mas, o problema se revelou extremamente árduo (17). Costuma-se então, em geral, escolher uma determinada forma de espectro, calcular a curva de relaxação teórica e compará-la com a curva experimental.

Um desses procedimentos foi desenvolvido por P. Brissoneau e é largamente utilizado (17), (18). Partindo da expressão (I-33) proposta por Néel, para uma distribuição logarítmica, o autor introduz dois parâmetros:

$$\bar{\theta} = (\theta_{\max} \cdot \theta_{\min})^{1/2} \quad - \text{constante de tempo média}$$

$$K = (\theta_{\max} / \theta_{\min})^{1/2} \quad - \text{largura do espectro}$$

Desse modo é possível se exprimir a função $G(t)$ por:

$$G(t) = 1 + \frac{1}{2 \ln K} \left\{ E_i \left(-\frac{t}{K \bar{\theta}} \right) - E_i \left(-\frac{Kt}{\bar{\theta}} \right) \right\} \quad (I-50)$$

As curvas teóricas de $G(t)$, segundo esse procedimento, estão representadas na fig. (1-9) para diferentes valores do parâmetro K , em função de $\log(t / \bar{\theta})$. Observemos que todas as curvas da família passam aproximadamente por um mesmo ponto:

$$\frac{t}{\bar{\theta}} = 0,85 \quad , \quad G(t) = 0,575 \quad (I-51)$$

que utilizaremos como ponto de referência para determinar θ . Para tanto, compara-se, a curva experimental, construída na mesma escala, com a família de curvas teóricas por meio de uma translação. Se a curva experimental se harmoniza com a

família de curvas teóricas, deduz-se que a hipótese logarítmica se aplica bem à relaxação.

A partir do ponto de intersecção comum a todas as curvas da família, determina-se o valor de $\bar{\theta}$ (constante de tempo média). Conhecendo-se os valores de $\bar{\theta}$ a várias temperaturas determina-se a energia de ativação associada ao processo. O valor de K dá uma informação sobre a largura do espectro de energias possíveis. O comportamento simplesmente exponencial é obtido quando $K = 1$

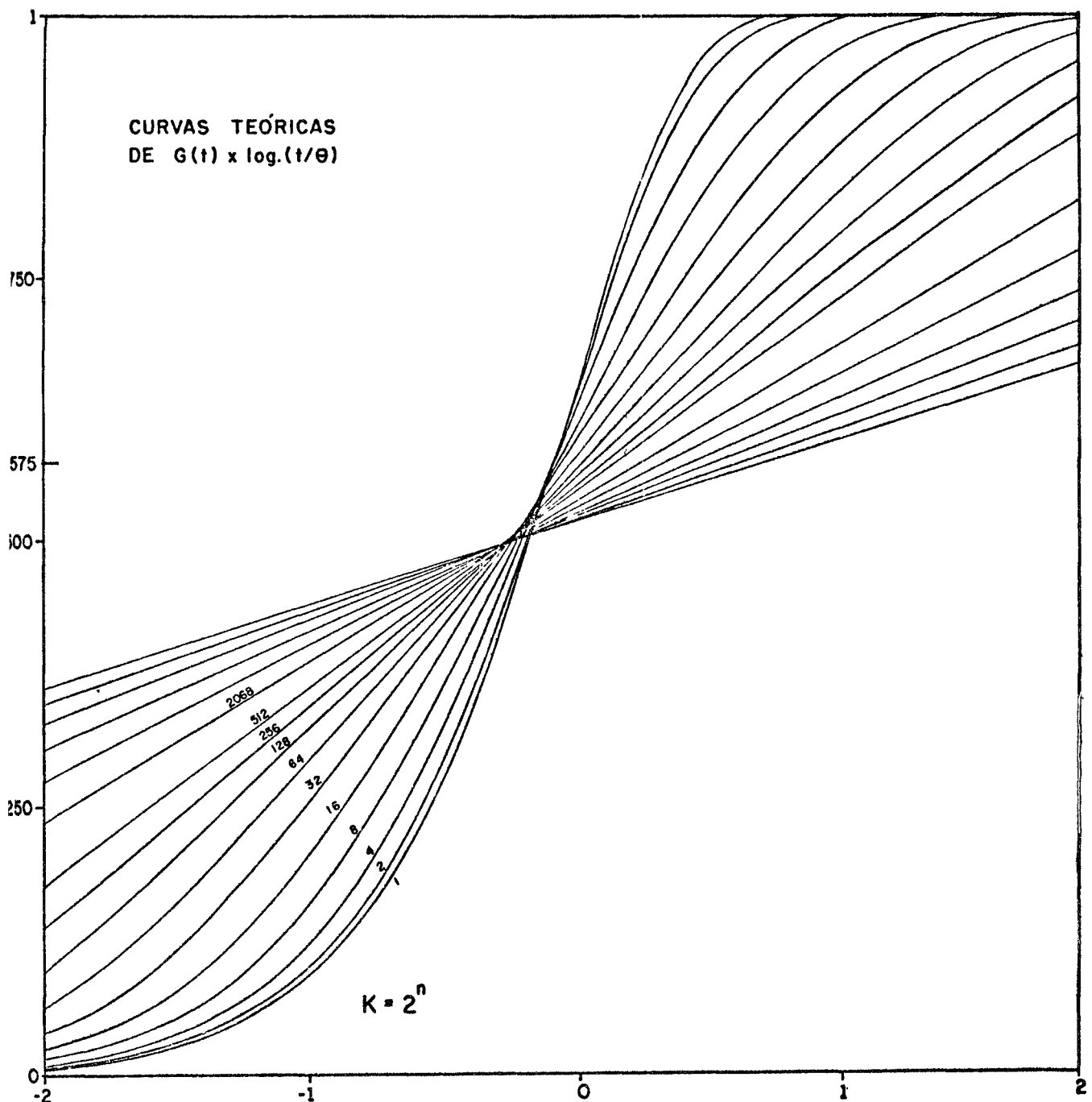


Fig. 1-9 - Curvas teóricas de $G(t/\bar{\theta})$ para diferentes valores do parâmetro K .

I-7. Sistema Fe-Ni

I-7-1. Diagrama de Fases

A fig.(1-10) apresenta o diagrama de fases da liga Fe-Ni. Por meio desta figura pode-se notar que os metais Fe e Ni formam uma solução sólida em qualquer proporção. À temperatura ambiente, até 10% de Ni o estado de equilíbrio corresponde a uma estrutura ccc (α). Entre 10% e 70% de níquel podem coexistir uma mistura de fases e acima de 75% a estrutura é cúbica de face centrada (c.f.c. - γ).

A curva de transformação magnética evidencia que, para a liga na concentração 50%Fe - 50%Ni, a temperatura de Curie (T_C) é de 530°C e o máximo dessa curva é em torno de 65%Ni quando $T_C = 612^\circ\text{C}$.

I-7-2. Ordem nas ligas ferro-níquel

Uma liga formada de dois tipos de átomos A e B está desordenada quando os átomos dos dois tipos estão distribuídos aleatoriamente pelos sítios da rede cristalina. A liga estará ordenada se os átomos de um certo tipo estiverem distribuídos de modo preferencial formando uma sub-rede periódica.

Em geral, uma liga está num estado intermediário e o seu grau de ordem pode ser descrito por dois parâmetros: um parâmetro de ordem a curto alcance $\sigma^{(28)}$ e um parâmetro de ordem a longo alcance $S^{(29)}$. Analizando-se o comportamento de S e σ em função da temperatura observa-se que acima de uma determinada temperatura crítica, apenas ordem a curto alcance é possível e a ordem a longo alcance desenvolvendo-se apenas para temperaturas inferiores.

Nas ligas Fe-Ni há possibilidade de se desenvolverem três tipos de ordem:

- no intervalo de concentração de 60% a 80% de Ni pode aparecer ordem FeNi₃ de simetria cúbica, a longo alcance, apenas por tratamentos térmicos (fig.1-11). Nesse tipo de ordem, no estado ordenado, um átomo de Fe tem 12 átomos de Ni como primeiros vizinhos (1ª esfera de coordenação) e 6 átomos de Fe como segundos vizinhos (2ª esfera de coordenação). Os átomos de Ni têm 8 átomos de Ni e 4 de Fe na 1ª esfera de coordenação e 6 de Ni na segunda(fig.1-11).

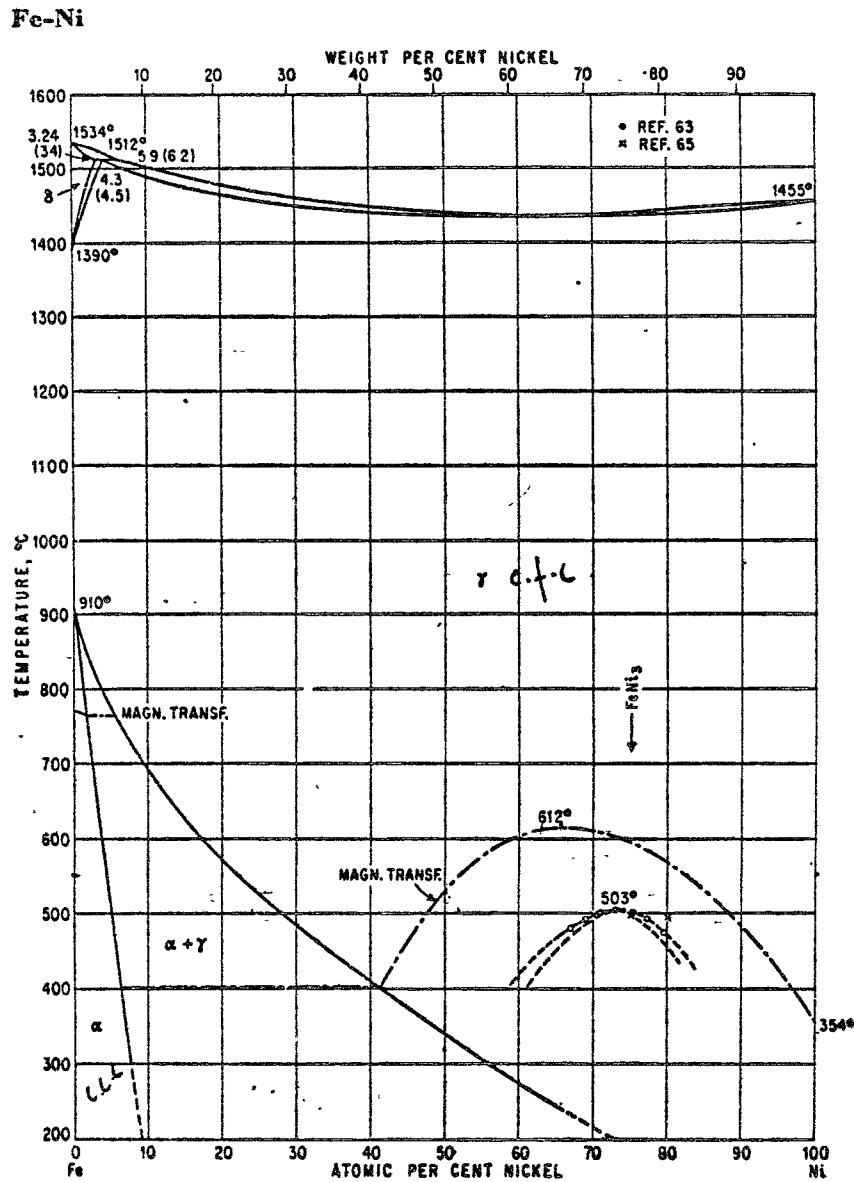
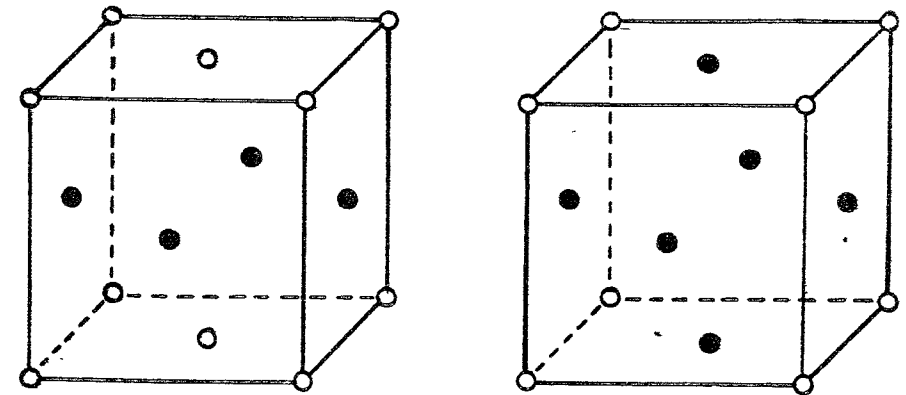


Fig. 1.10 - Diagrama de fases da liga Fe-Ni

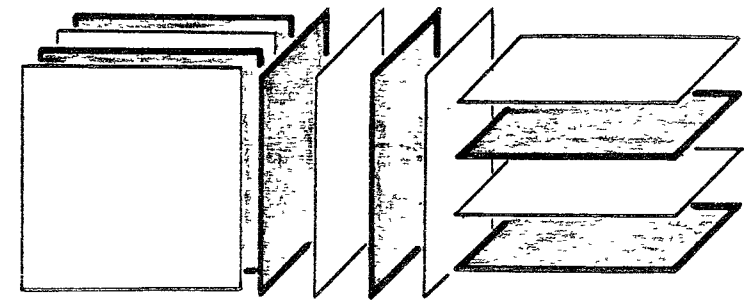


Ferro

Fe Ni

Níquel

FeNi₃



Planos alternados no FeNi ordenado

Fig. 1.11 - Ordem nas ligas de ferro e níquel

- em torno da composição 50%Fe uma outra estrutura pode se desenvolver. É a ordem Fe-Ni de simetria tetragonal (L10). Os átomos de mesma natureza tendem a se agrupar em um mesmo plano, de forma que, encontram-se planos alternados de átomos de Fe e de átomos de Ni (fig.1-11). Esses planos são sempre os de tipo (100), da matriz cúbica. Nesta estrutura ordenada, um átomo de Fe tem 8Ni e 4Fe na 1ª esfera de coordenação e 6Fe na segunda, enquanto que os átomos de Ni têm 8Fe e 4Ni na primeira esfera e 6Ni na segunda.
- Ordem direcional já foi tratada na seção (I-5).

I-8. Pequeno histórico das pesquisas na liga Fe-Ni (50/50)

Após a elaboração em 53/54 da teoria de ordem direcional, Fergusson⁽³⁰⁾, através de medidas diretas de energia de anisotropia magnética induzida em policristais de Fe Ni tratados termicamente, obteve boa concordância com o modelo proposto.

O autor limitou-se a temperaturas superiores a 450°C porque, para temperaturas inferiores, a concentração de vacâncias térmicas é baixa e o equilíbrio seria atingido somente após tempos muito longos. Paulevè e outros⁽³¹⁾, acelerando o processo da ordenação através de irradiação com nêutrons, obtiveram para a liga 50/50 resultados concordantes com os de Fergusson numa faixa bem grande de temperatura. A 300°C porém, o valor obtido discordava sensivelmente dos de Fergusson. Foi proposta uma nova estrutura ordenada para a liga Fe-Ni (50/50) e um grande número de trabalhos se seguiu.

Assim, Marchand⁽³²⁾ e Brosson⁽³³⁾ por meio de medidas de resistividade obtiveram um grande número de dados sobre a transformação ordem-desordem e sobre as cinéticas de ordenação em ambiente de reator e fora dele. Esses autores determinaram uma temperatura crítica de transição ordem-desordem igual a 320°C para essa liga.

Baseado nesses resultados sobre a ordem Fe-Ni, Néel⁽³⁴⁾ apresentou uma teoria de anisotropia de um monocristal de FeNi ordenado, em termos de três tipos de "cristalites" (pequenos domínios ordenados) acoplados (fig.1-11).

Chamberod⁽³⁵⁾ estudou a interação entre as ordens direcional e Fe-Ni em monocristais e mostrou que ambas podem se desenvolver simultaneamente, sendo mais rápida a evolução da primeira. Para baixas fluências de nêutrons os efeitos da ordem direcional predominam.

Simultaneamente a esses trabalhos, encaminharam-se pesquisas no sentido de se descobrirem os defeitos responsáveis pela ordenação⁽³⁵⁾.

A influência da adição de impurezas foi pouco pesquisada. Esta pode alterar, tanto os mecanismos de ordenação, quanto as interações responsáveis pelo ferromagnetismo e, consequentemente modificar as propriedades magnéticas. De fato, Sordi⁽³⁶⁾ observou uma diminuição na amplitude de variação da resistividade, com relação à amostra pura, após a adição de 2% e 4% (p.a.) de Si e Mo na liga Fe-Ni (50/50), quando da ordenação em ambiente de reator. Em amostras semelhantes, Lucki⁽³⁷⁾ observou também, sensível modificação na temperatura de Curie, medida através da variação de Hc e Br com a temperatura, com e sem irradiação.

Objetivos do presente trabalho

Em vista das observações acima este trabalho foi de desenvolvido visando:

- verificar a influência da ordem direcional, que se desenvolve por tratamentos térmicos, na permeabilidade magnética inicial da liga FeNi (50/50);
- verificar o comportamento da permeabilidade magnética inicial da liga irradiada com nêutrons rápidos à temperatura ambiente e submetida a tratamentos térmicos isócronos e lineares;
- confirmar a existência de EMP nas amostras puras irradiadas com nêutrons e verificar se a adição de impurezas propicia o aparecimento de estruturas de defeitos reorientáveis;
- verificar se a adição de Mo altera a migração das vacân - cias;
- comparar o valor da temperatura de Curie da liga FeNi

(50/50), medido através da descontinuidade da permeabilidade magnética, com aqueles citados na literatura e verificar a sua variação quando se adicionam impurezas e se irradia com nêutrons.

II - MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

II-1. Equipamento de Medida

A - Conjunto de medida de permeabilidade magnética inicial.

Este conjunto compreende:

- a) Gerador de Baixa Frequência (G.B.F.)
- b) Amplificador de Baixo Nível - ganho ajustável entre 10^3 e 10^6
- c) Detecção Síncrona (D.S.)
- d) Amplificador Contínuo (A.C.)

O conjunto, totalmente transistorizado, opera fundamentalmente do seguinte modo: o G.B.F. envia ao enrolamento primário de um toroide, cujo núcleo é a amostra, uma corrente alternada de frequência 33,4 Hz suficiente para a aplicação de um campo de 0,5 mOe. Um sinal de alguns microvolts, defasado com respeito à corrente primária, é induzido no enrolamento secundário. Esse sinal, juntamente com os ruídos parasitas, é enviado ao A.B.N. e, após ser amplificado é injetado na detecção síncrona (D.S.). Usando como referência o sinal fornecido pelo G.B.F., a D.S. separa do sinal recebido apenas as componentes em fase e em quadratura, com respeito à corrente no primário, eliminando todo sinal parasita. Esses dois sinais são desmodulados, integrados e amplificados pelo A.C. e enviados a um registrador "Sefram-Graphirac" e registrados. Tais sinais são proporcionais às permeabilidades real e imaginária da amostra. Uma calibração feita, substituindo-se a amostra por uma mútua indutância padrão, permite determinar a constante de proporcionalidade.

Em nossas medidas, a permeabilidade em quadratura (imaginária) apresenta variações muito pequenas (da ordem de 1/100 da permeabilidade real) não sendo portanto levada em consideração.

O sistema apresenta grande precisão na medida de permeabilidade inicial; sua estabilidade é melhor que 1% (valor nominal dos fabricantes).

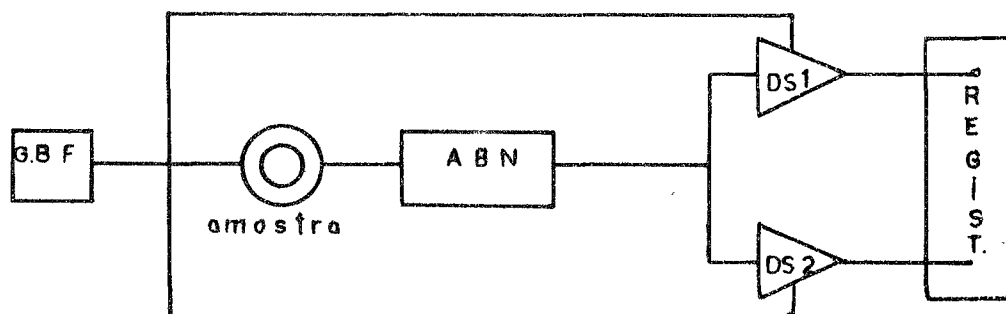


Fig. 2-1 - Esquema de operação

B - Desimantador

Permite aplicar à amostra um campo alternado de até 30 Oe. durante um tempo t e em seguida decrescê-lo regularmente até 0,5 mOe em 28 segundos. Deste modo a amostra, durante a desimantação, "percorre" ciclos de histerese decrescentes até atingir o ponto zero do diagrama $B \times H$.

C - Programador - Regulador de Temperatura

Modelo (RT 3000, PT 3000), fabricado por "Setaram" (França).

A regulação da temperatura do forno é feita comparando-se uma tensão, fornecida por um termo-par nele soldado proporcional à sua temperatura, com um valor previamente fixado no aparelho. O RT3000, como a maioria dos reguladores, age no sentido de fixar a temperatura, por intermédio de três ações corretivas. Através da resposta do forno a uma dada excitação, determinam-se os valores dessas ações de forma a otimizar a regulação da temperatura.

O programador PT3000 permite passar linearmente a temperatura de um valor de referência a um outro previamente escolhido, tanto para temperaturas crescentes como decrescentes. Comandos externos permitem a escolha da velocidade de aquecimento desejada.

D - Registrador

Modelo Graphirac (BGD - VAC - Nº 187 - 2 canais),

fabricado por "Sefram", usado na medida de permeabilidade inicial.

E - Multímetro Digital

Modelo 160, fabricado por "Keitley Instruments", usado na medida da temperatura da amostra.

F - Estabilizador Eletrônico de corrente alternada

Modelo EE10A1a, fabricado por "Braselle".

G - Câmara (Forno)

Os tratamentos térmicos realizados no presente trabalho, foram feitos numa câmara construída no IEA e já utilizada por Lucki⁽³⁷⁾, um esquema da qual é mostrado na Fig.2-2. Foi por nós feita uma modificação adicional no sentido de obtermos resfriamentos mais rápidos através da circulação forçada de gás.

Basicamente a câmara consiste de um cilindro de latão hermeticamente selado. O elemento de aquecimento é uma resistência especial tipo THERMO-COAX (fabricado por SODERN-França), que consiste de um fio de Ni-Cr (12,5 ohm/m) envolvido numa capa de Inconel e isolado com magnésio em pó, com diâmetro externo de 1 mm. A resistência é enrolada de forma compacta sobre um tubo de inox e o forno assim construído não apresenta campos magnéticos.

A amostra é introduzida ou retirada do forno através de uma haste móvel. Quando se deseja um resfriamento da amostra leva-se esta até a câmara fria e liga-se a circulação de argônio.

Em todas as experiências realizadas, a câmara foi inicialmente evacuada (30 mTorr.) e, em seguida, preenchida com argônio para evitar qualquer oxidação da amostra.

II-2. Amostras

Todas as amostras utilizadas no presente trabalho foram preparadas no Centro de Estudos Nucleares de Grenoble (França). Classificaremos, de acordo com o processo de fabricação, em dois lotes:

LOTE 1 Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-Si nas concentrações (49%-49%-2%) e (48%-48%-4%).

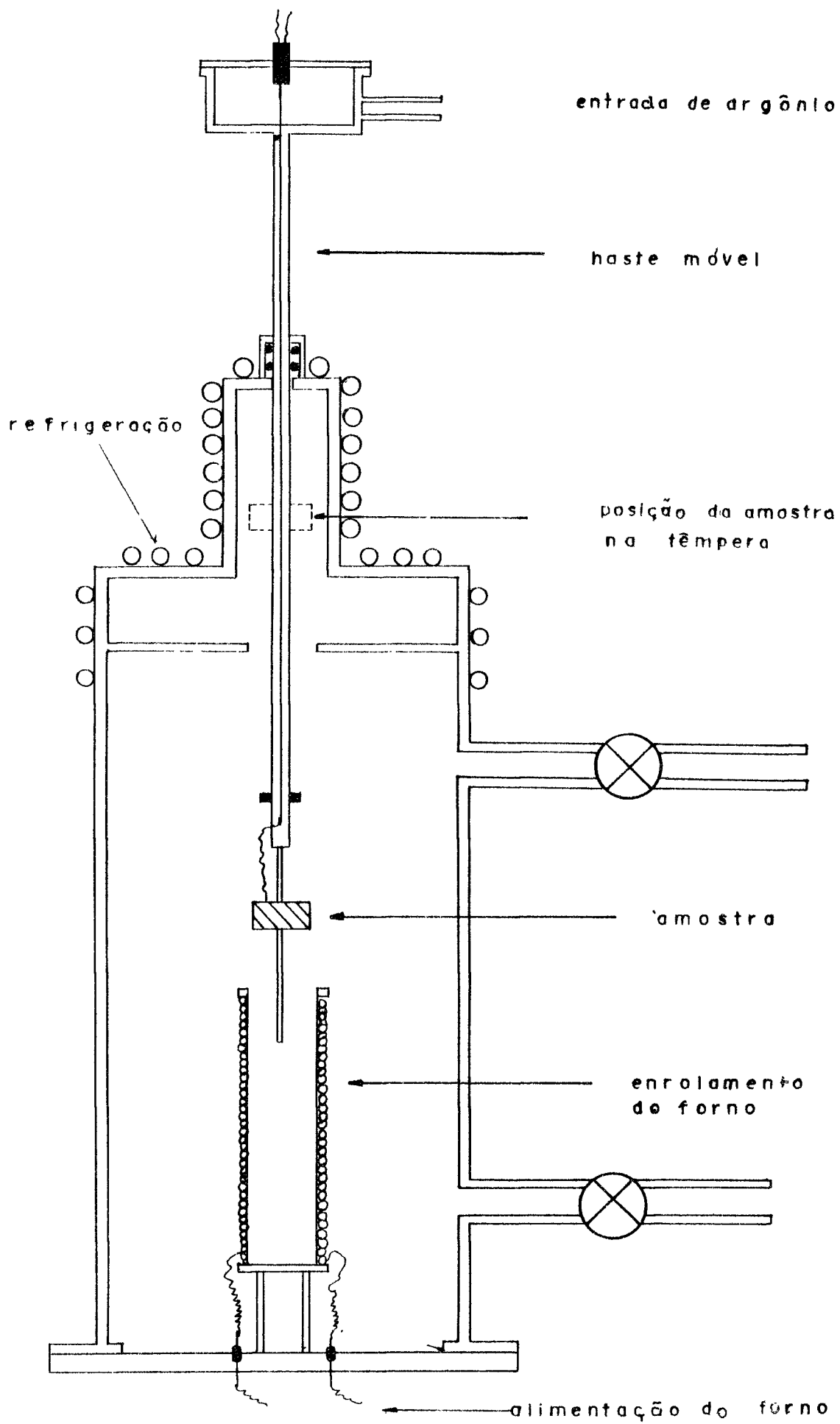


Fig. 2.2 - Esquema da câmara

LOTE 2 Fe-Ni-Mo, Fe-Ni-Si, Fe-Ni-Al nas concentrações
(49,95%-49,95%-0,1%) e (49,75%-49,75%-0,5%)
Fe-Ni-Cr nas concentrações (49,95%-49,95%-0,1%)
Fe-Ni (50%-50%)

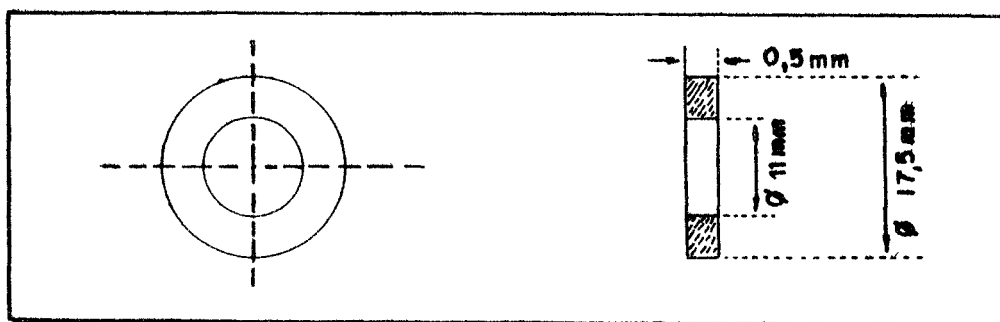
Tanto as amostras do lote 1 como do lote 2 são ligas policristalinas; as concentrações acima especificadas correspondem a porcentagens atômicas (fornecidas pelo fabricante).

As amostras do lote 1 foram obtidas a partir de metais Johnson Matthey com teor de impurezas não superior a 100 ppm. . As amostras do lote 2 foram obtidas a partir de metais Johnson Matthey, submetidos à purificação por fusão por zonas e a concentração de outras impurezas é da ordem de 10 ppm. .

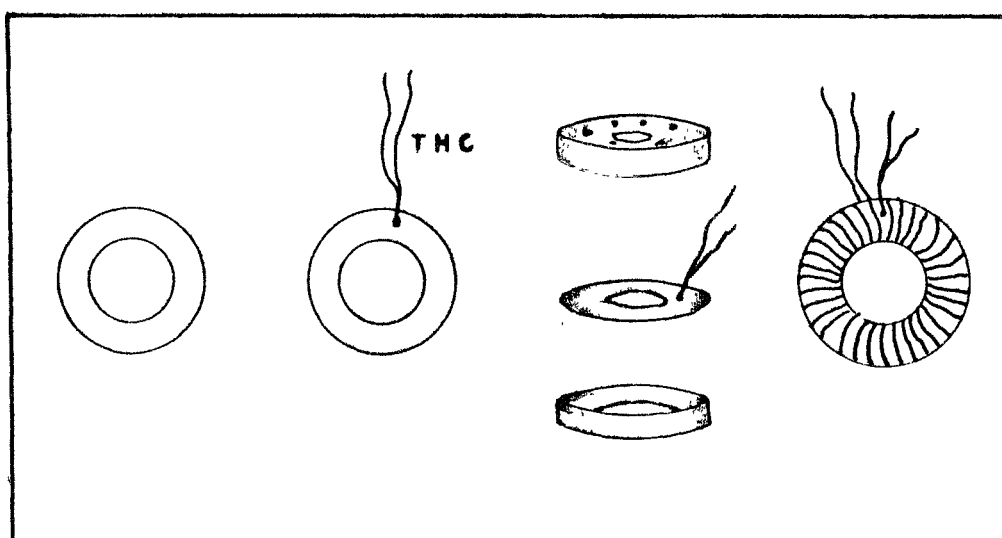
As amostras são obtidas a partir de fusão em vácuo, sendo em seguida laminadas e, da chapa assim obtida são cotados os toroides. As dimensões das amostras são mostradas na Fig. 2-3 . Durante o processamento, tensões internas são geradas nas amostras. Para eliminá-las, todas as amostras foram submetidas a um recozimento a 820°C por uma hora (lote 1) e 860°C por 15 horas (lote 2), em atmosfera de hidrogênio e em seguida temperadas. Este tratamento inicial, além de eliminar as tensões internas introduzidas durante a fabricação, recristaliza e desordena a amostra. A utilização de hidrogênio se justifica pela propriedade deste, de eliminar oxigênio, enxôfre e carbono da amostra.

Todos esses tratamentos foram feitos no Centro de Estudos Nucleares de Grenoble.

A montagem da amostra é feita em três etapas as quais são mostradas na Fig. 2-3 .



(a)



(b)

Fig. 2-3 - (a) dimensões das amostras

(b) etapas da montagem da amostra: anel nu - soldagem do termo-par - montagem no suporte de alumínio - enrolamento de medida em fio blindado com lã de vidro.

II-3. Irradiação

Para nossas irradiações foi utilizada a Guia de Irradiação (G.I.) do Reator IEA-R-1 do Instituto de Energia Atômica (Fig.2-4a).

Nas experiências preliminares, as amostras foram montadas num suporte de alumínio (Fig.2-4b) e descidas no cargo do Reator. Observamos, porém, que o contacto direto das

amostras com o alumínio do suporte provocava nelas, por mecanismo ainda desconhecido, uma oxidação superficial. Utilizamos então, em todas as irradiações deste trabalho, um isolamento de plástico entre as amostras e o suporte de alumínio, procedimento que eliminou o problema acima referido. Desse modo foi possível irradiarmos até 8 amostras cada vez.

A irradiação no caroço do reator apresenta alguns problemas, que nos pareceram importantes. Durante o funcionamento do reator há a formação de "venenos" (absorvedores de nêutrons térmicos) e a sua presença é contornada fazendo-se variar a posição das barras de controle, o que altera, numa determinada posição, o fluxo instantâneo. Para evitar que a configuração das barras de controle, ou seja, que a alteração do fluxo provocasse modificações na fluência desejada, irradiamos sempre num mesmo dia da semana e num mesmo período de tempo. A temperatura de irradiação foi de $28 \pm 2^\circ\text{C}$, temperatura da água da piscina.

Os valores do fluxo de nêutrons na posição utilizada (GI) foram calibrados pela Coordenadoria de Física Nuclear do I.E.A. e correspondem a:

$$\begin{array}{ll} \text{nêutrons epitérmicos} & \text{fluxo} = 1,8 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg} \\ (0,5\text{MeV} \leq E_n \leq 2\text{MeV}) & \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{nêutrons rápidos} & \text{fluxo} = 1,2 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg} \\ (E_n \geq 2\text{MeV}) & \end{array}$$

Para cinco horas de irradiação as fluências são:

$$\text{fluência (epitérmicos)} = 3,2 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$$

$$\text{fluência (rápidos)} = 2,2 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$$

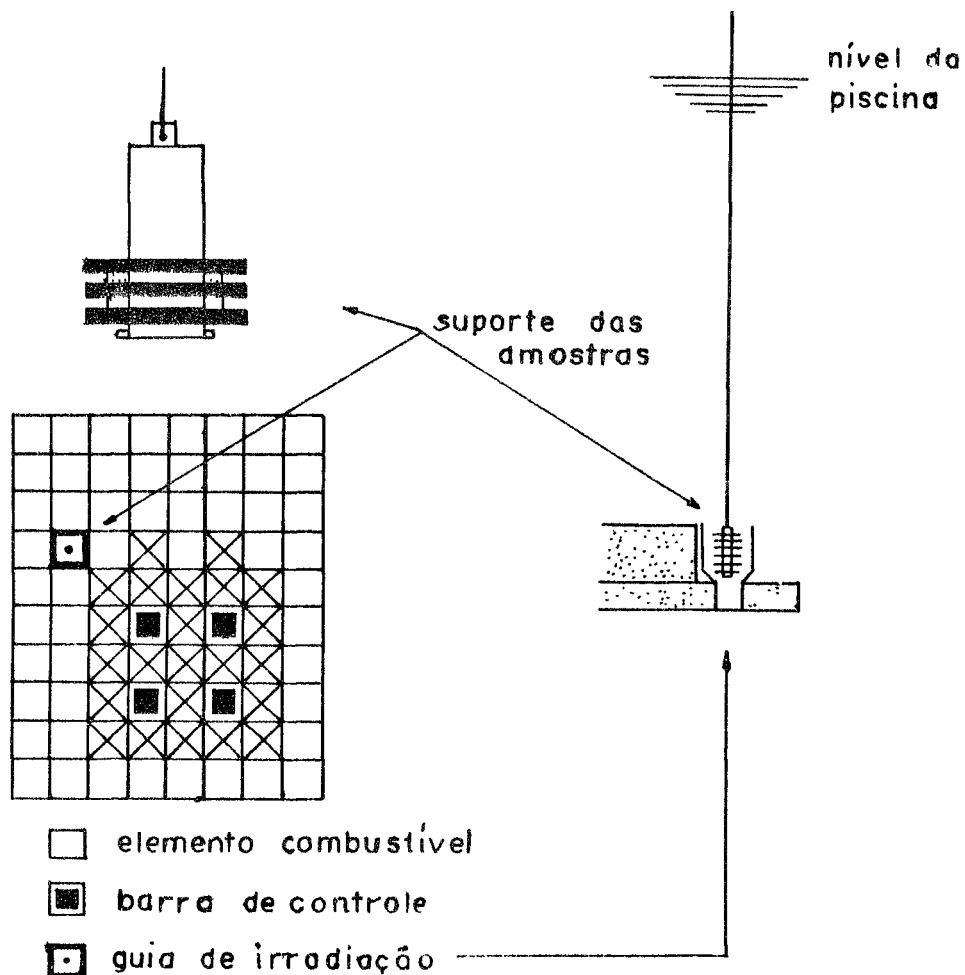


Fig. 2-4 - (a) esquema do Reator
(b) dispositivo de irradiação

II-4. Tratamentos térmicos (recozimentos)

Todos os tratamentos térmicos feitos no presente trabalho foram realizados no forno descrito em (II-1) e consistiram de:

a) tratamentos isotérmicos - consistem em aquecer a amostra a uma temperatura T bem determinada que é mantida constante. As medidas de permeabilidade inicial em função do tempo, durante tais tratamentos, permitem o estudo da cinética de evolução do fenômeno; estas cinéticas são função apenas da temperatura da isoterma. O estudo dessas cinéticas em diferentes temperaturas T permite a determinação da energia de

ativação do processo.

b) tratamentos isócronos - nesse caso a amostra é submetida a aquecimento isotérmico por intervalos fixos de tempo, em diferentes temperaturas, voltando a uma temperatura de referência para se efetuar a medida da permeabilidade (fig.1.5). Durante todo o tratamento isócrono as paredes de Bloch são mantidas no fundo dos poços de potencial onde foram abandonadas após uma desimantação inicial.

A aniquilação de um determinado defeito ocorre, na maioria dos metais, em intervalos de temperatura não superiores a 100°C . Então, a escolha do intervalo de tempo e das temperaturas de recozimento deve ser feita levando em conta que:

- se o intervalo de temperatura entre dois tratamentos sucessivos for muito grande, os efeitos de estrutura que ocorrem em temperaturas intermediárias podem se perder;
- se o intervalo de tempo, em que a amostra fica em cada patamar de temperatura, for muito grande, além de se prolongar o tempo experimental, podem ocorrer os efeitos citados no item anterior. Chamberod⁽³⁵⁾ adotou, após estudos empíricos, o programa $10^{\circ}\text{C}/20$ minutos para a liga Fe-Ni (50/50). Em experiências posteriores, Brusetti⁽⁴²⁾ adotou para a mesma liga, programa similar. Em vista dessas considerações, utilizamos o mesmo programa o que possibilitará a comparação de nossos resultados experimentais com os obtidos pelos autores acima citados. Fixamos então a variação de temperatura de 10°C em 10°C ficando a amostra à temperatura T por 20 minutos. A temperatura de referência utilizada foi a temperatura ambiente. Devido à inércia térmica do forno, o aquecimento, da temperatura ambiente até a do tratamento se faz em 5 minutos, enquanto que o resfriamento, com circulação forçada de argônio, leva em média 7 minutos. Este é rápido no início e com aceleração decrescente à medida que se aproxima da temperatura ambiente.

c) aquecimento com velocidade constante - a amostra é aquecida segundo a taxa de $30^{\circ}\text{C}/\text{hora}$, reproduzível dentro de $\pm 1^{\circ}\text{C}/\text{hora}$ e submetida a desimantações e medidas cíclicas de permeabilidade de acordo com o programa mostrado na fig(1-6a).

com $t_i = 2$ segundos e $t_f = 211$ segundos

A desimantação utilizada foi de 10 oersted (máximo) e de duração 28 segundos. O acréscimo de temperatura associado a uma desimantação foi de $0,2^{\circ}\text{C}$.

II-5. Erros experimentais

A - Medida da Temperatura

As maiores fontes de erro na medida da temperatura são:

- falta de contato térmico entre o termo-par e a amostra
- variações na temperatura de referência (junção-fria) do termo-par
- existência de gradientes de temperatura ao longo da amostra
- existência de tensões parasitas ao longo do circuito elétrico

Procuramos então minimizar essas diferentes perturbações na medida soldando o termo-par às amostras, colocando-as no plano médio do forno e, restringindo ao mínimo possível o número de junções elétricas. A temperatura de 0°C da junção fria do termo-par foi mantida constante durante todas as experiências. O erro de leitura associado ao multímetro digital, com fundo de escala de 10 mV, é de $\pm 0,005$ mV.

As oscilações intrínsecas à regulação de temperatura são de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ em torno de 100°C e de $\pm 0,4^{\circ}\text{C}$ no entorno de 450°C .

B - Medida da permeabilidade

As principais fontes de erro na medida da permeabilidade são:

- variação da tensão da rede
- regulação de fase da detecção síncrona
- atenuação do sinal ao longo do circuito

Essas contribuições foram minimizadas usando uma fonte estabilizada e pequeno número de junções elétricas. Utilizando-se a mútua indutância padrão, foi feita uma calibração de todo o sistema, antes de cada medida.

Uma série de medidas independentes realizadas sobre

uma mesma amostra mostrou que o erro na permeabilidade é $\sim 0,5\%$. As medidas realizadas porém sobre diferentes amostras de um mesmo conjunto (obtidas de uma mesma placa) mostraram variações da ordem de 5% .

III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

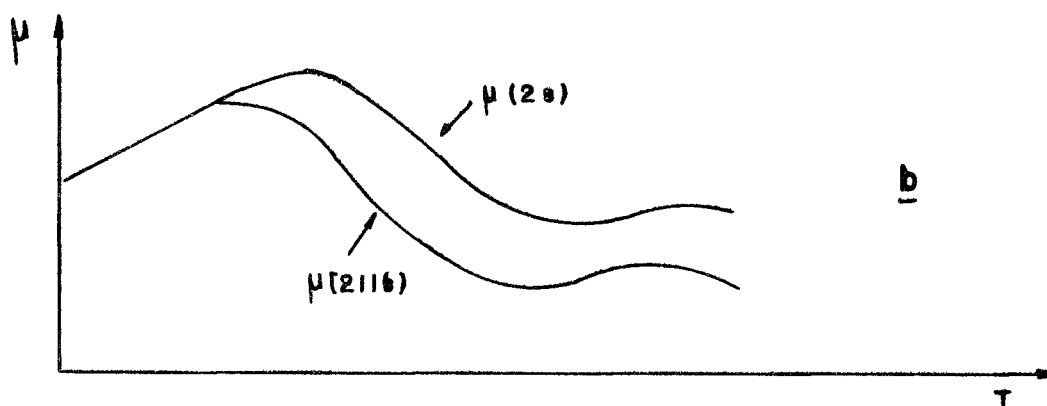
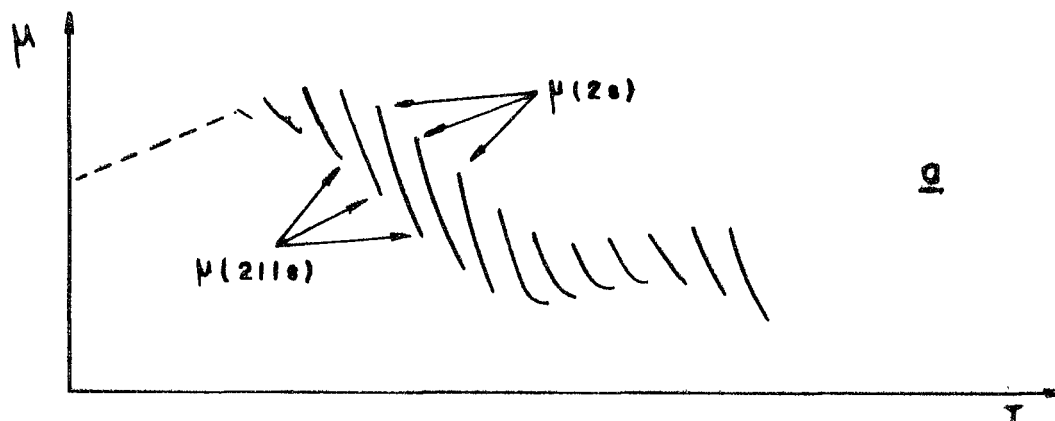
Neste capítulo apresentaremos os nossos resultados experimentais evidenciando o comportamento da permeabilidade inicial durante os tratamentos térmicos isócronos e os lineares. Chamaremos de:

- a) amostra de controle ou amostra virgem a amostra nas condições recebidas do fabricante;
- b) amostra irradiada a amostra virgem após uma irradiação na G.I. do reator IEAR-1 à temperatura de $(28 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ por cinco horas;
- c) μ_0 , o valor inicial da permeabilidade magnética da amostra (virgem ou irradiada) antes dos tratamentos térmicos e utilizaremos os índices v e i para indicar a amostra virgem e irradiada respectivamente.

Os valores da permeabilidade medidos à temperatura ambiente, no caso de tratamentos térmicos isócronos serão apresentados, em função da temperatura do tratamento, normalizados em relação ao valor inicial (μ_0). No caso de aquecimento com velocidade constante, as curvas de permeabilidade em função da temperatura serão apresentadas em valor absoluto, mostrando os valores de μ obtidos 2 segundos e 211 segundos após uma desimantação. Uma zona de efeito magnético posterior (EMP), ou seja, uma desigualdade nos valores de $\mu(2s)$ e $\mu(211s)$, após uma desimantação, será mostrada apenas pela sua envoltória. Os detalhes do registro das zonas de EMP serão mostrados na curva de variação isócrona de μ em função da temperatura.

$$\Delta\mu (209 s) = \mu(2s) - \mu(211s)$$

Para maior clareza apresentamos um esquema abaixo:



- a) registro de uma zona de EMP. b) representação de uma zona de EMP. pela sua envoltória

III-1. Amostra Fe-Ni (50-50)

III-i-1. Amostra de controle

A permeabilidade inicial da amostra virgem durante tratamentos térmicos isócronos, mantém-se praticamente inalterada, entre a temperatura ambiente e 380°C, quando se inicia um decrescimento com inversão de comportamento em torno de 490°C (curva (a) da fig.3.1).

Os resultados obtidos para essa liga durante tratamentos térmicos lineares são mostrados na curva a da fig.3.2. Em cerca de 370°C se inicia uma zona de E.M.P., que se estende até a temperatura de Curie ($506 \pm 2^\circ\text{C}$) em cuja vizinhança tem início um crescimento rápido de permeabilidade.

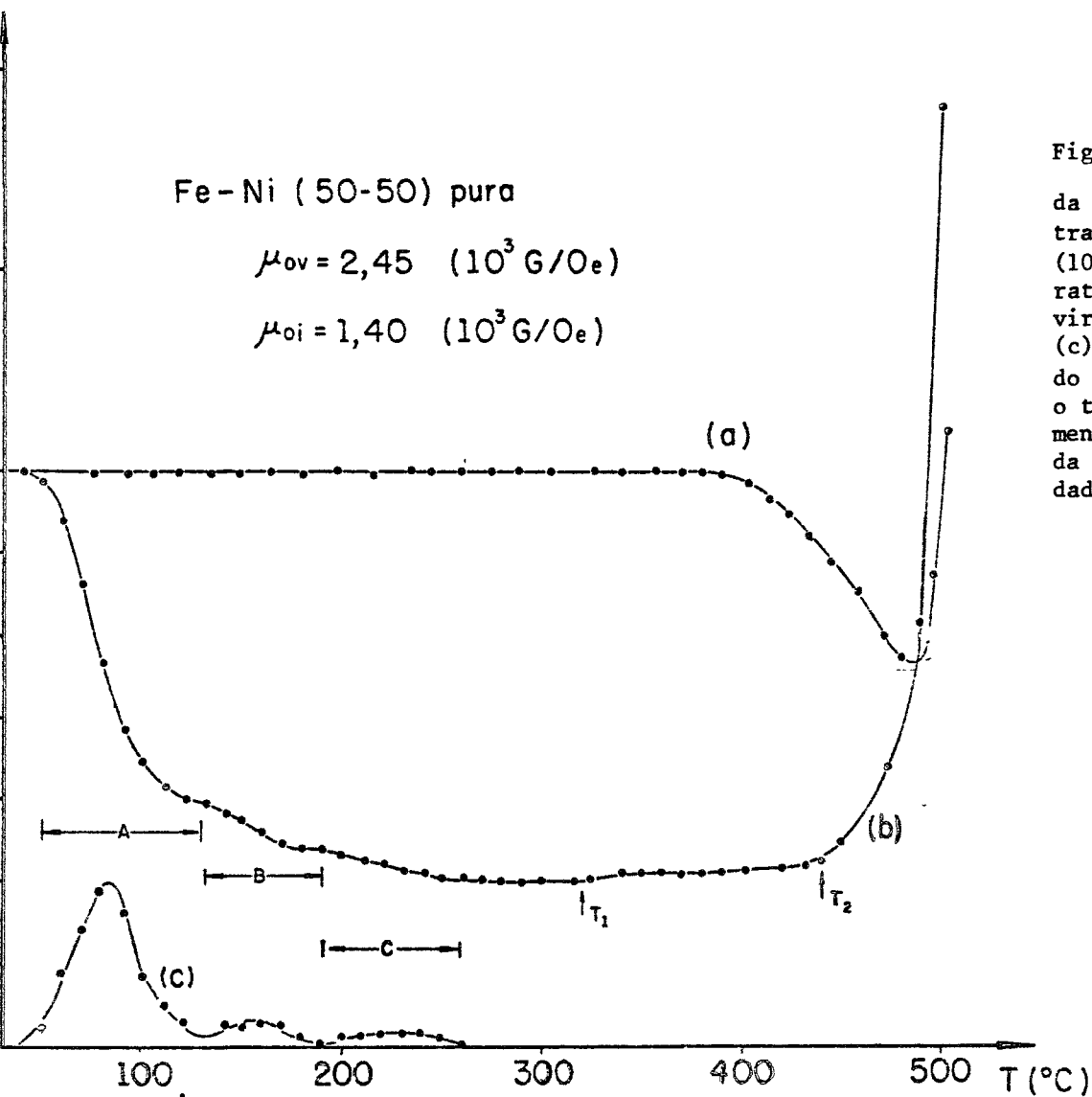


Fig. 3.1. Curvas da permeabilidade magnética inicial, medida à temperatura ambiente, após tratamentos térmicos isócronos ($10^\circ\text{C}/20 \text{ min}$), em função da temperatura dos tratamentos: amostra virgem (a) e amostra irradiada (b) (c) - $\frac{\Delta\mu}{\Delta T}$, em função da temperatura do tratamento isócrono [$\Delta\mu = \mu$ (após o tratamento) - μ (antes do tratamento)]; curva construída a partir da curva (b) e apresentada em unidades arbitrárias.

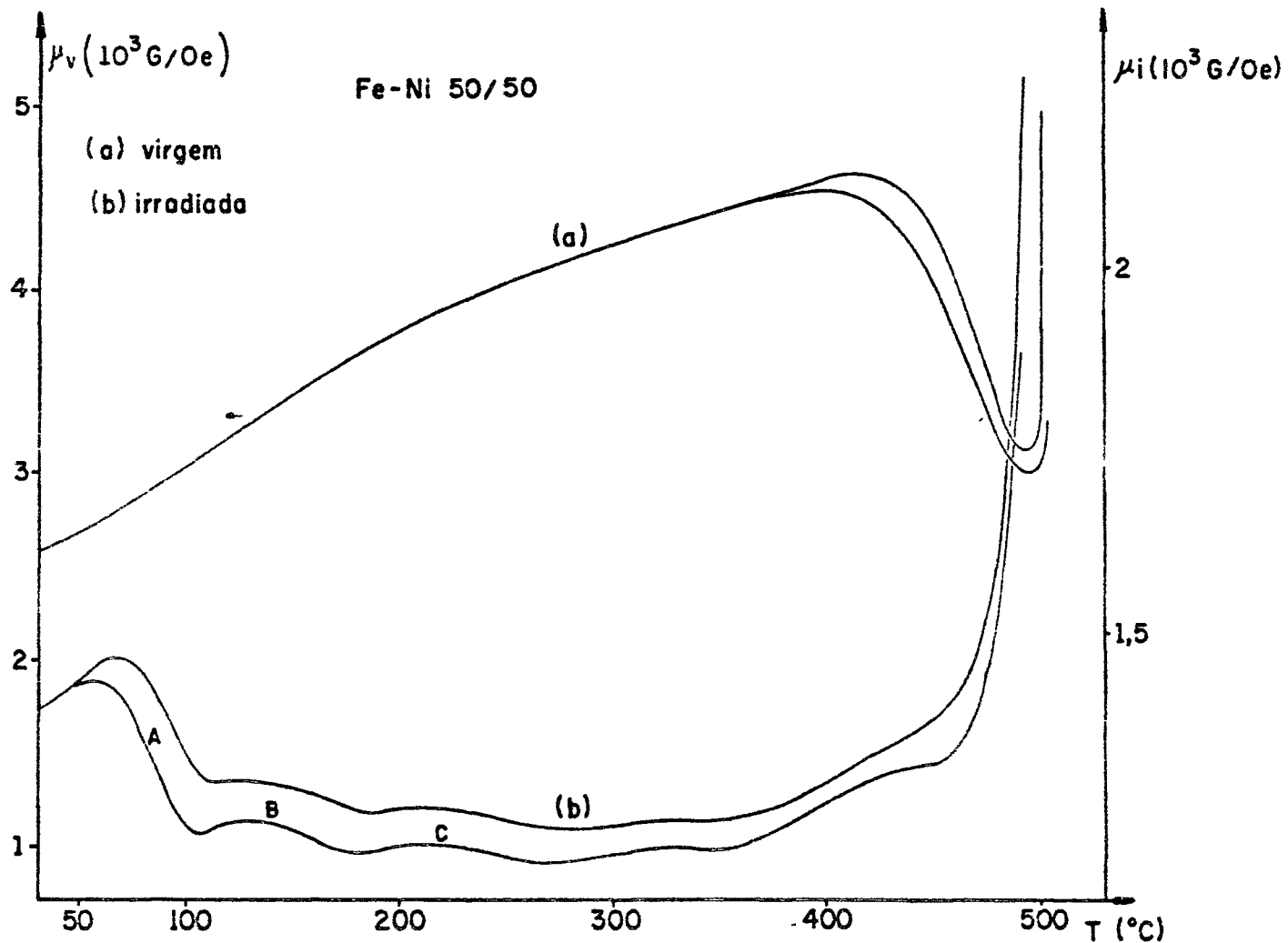


Fig. 3.2. Curvas de variação de permeabilidade magnética inicial para o tratamento térmico linear, com desmagnetizações cíclicas (veloc. de aquecimento = 30°C/hora), em função da temperatura: (a) amostra virgem e (b) amostra irradiada. Nos dois casos as zonas de EMP são apresentadas através das suas envoltórias.

III-1-2. Amostra irradiada

a) Tratamentos térmicos isócronos (T.T.I.)

Durante os tratamentos térmicos isócronos, a permeabilidade inicial decresce sempre no intervalo de temperatura entre 40°C e 320°C quando se inicia uma inversão no comportamento de μ , lenta no início e acelerada em torno de 440°C (curva (b) da fig.3.1).

Se atentarmos para a derivada com respeito à temperatura da curva de $\mu(T)$, curva (b) da fig.3.1, no intervalo 40°C - 300°C, obteremos três picos, cada um correspondendo, em princípio, ao desaparecimento de um particular defeito (curva (c) da fig.3.1). Notaremos:

A - pico em torno de 85°C

B - pico em torno de 160°C

C - pico em torno de 230°C

b) Tratamentos térmicos lineares

Os resultados obtidos utilizando os métodos de E.M.P., nos mostram que as zonas de E.M.P. se iniciam em torno de 50°C e se estendem até a temperatura de Curie (curva (b) da fig.3.2). As variações isócronas de permeabilidade durante cada ciclo de medida, $\Delta\mu$ (209 s.), são mostradas, em função da temperatura, na fig.3.3.

III-1-3. Comparação

A comparação entre os resultados obtidos por esses dois métodos, nos mostra que:

- a) as curvas da permeabilidade, medidas 2 s. e 211 s. após uma desmagnetização, são muito semelhantes à curva de variação de μ durante os tratamentos térmicos isócronos (curvas (a) da fig. 3.1 e da fig. 3.2, curvas (b) da fig.3.1 e da fig. 3.2). Em outras palavras, o comportamento de crescente seguido de inversão é detetado nos dois experimentos;
- b) na amostra de controle, acima de 370°C, (curvas (a)), e na amostra irradiada, entre a temperatura ambiente e 320°C, (curvas (b)), a relaxação magnética é acompanhada de decréscimo do valor de permeabilidade medido à tempe

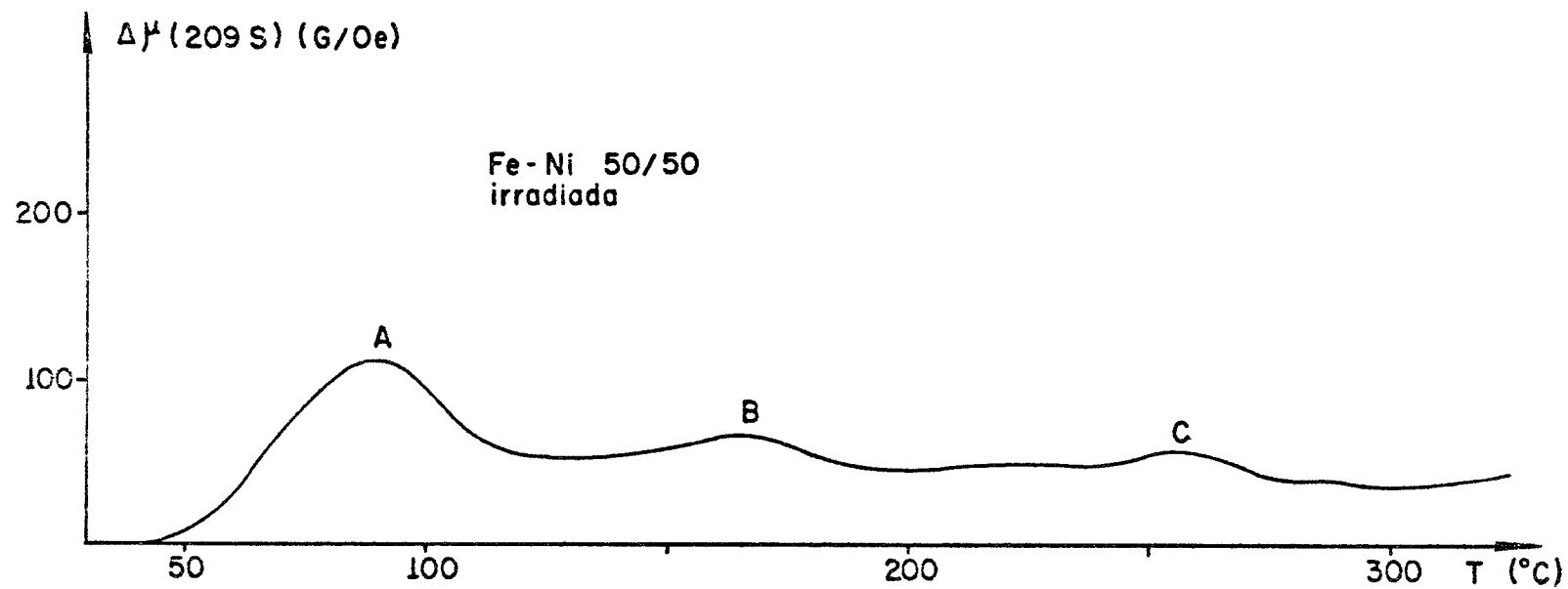


Fig. 3.3. Curva de variação de permeabilidade entre duas desimantações sucessivas, $\Delta\mu(209s,T) = \mu(2s,T) - \mu(211s,T)$, em função da temperatura, obtida a partir da curva (b) da Fig. 3.2.

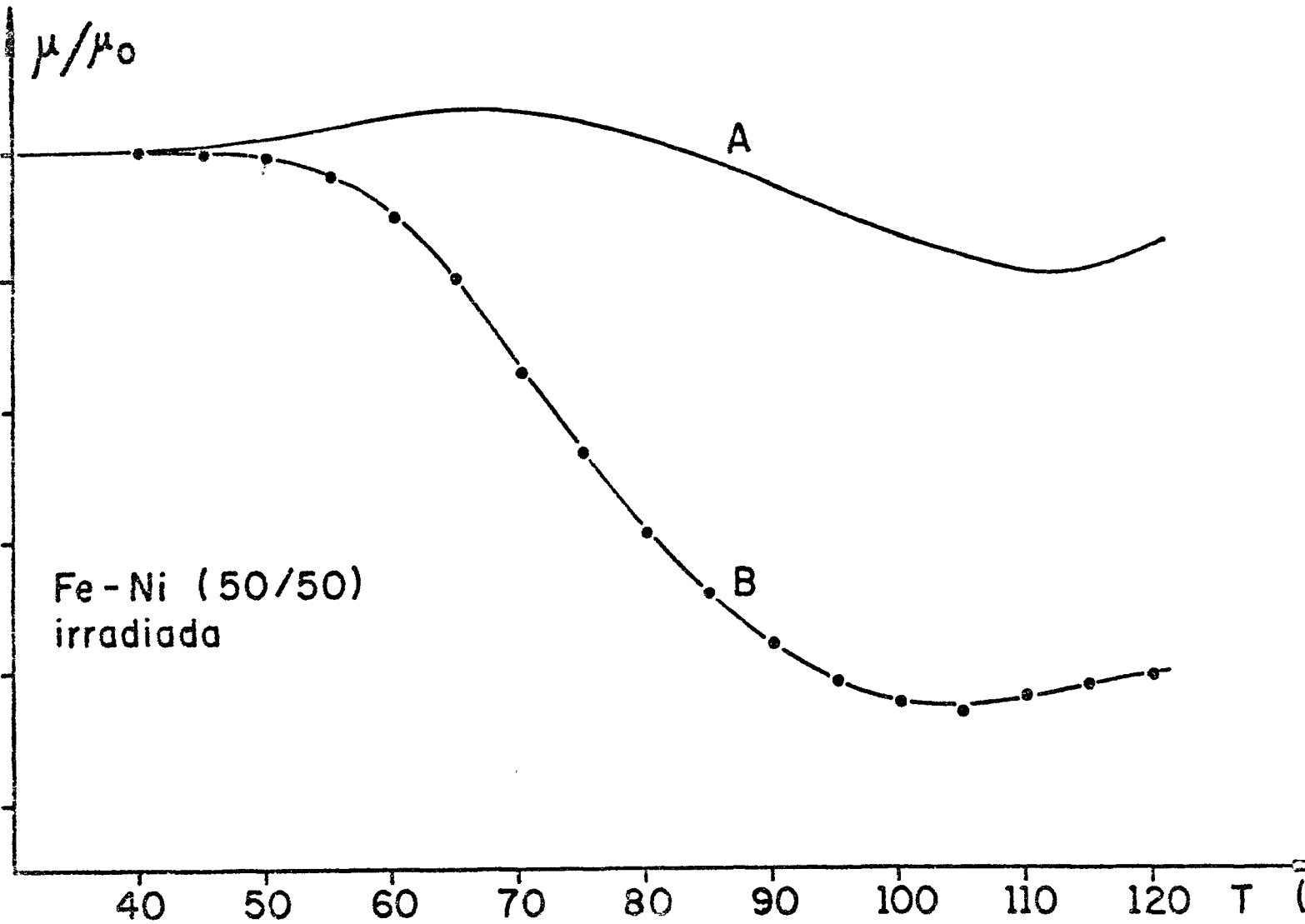


Fig.3.4. Comparação entre os comportamentos da permeabilidade inicial durante um tratamento térmico linear (30°C/h) quando se desmanta a amostra a cada quatro minutos (A) e quando se desmanta a amostra somente à temperatura ambiente (B).

ratura ambiente enquanto que é acompanhada de aumento deste para a amostra irradiada acima de 320°C (figuras 3.1 e 3.2);

- c) a inversão no comportamento da permeabilidade, da amostra irradiada, ocorre na mesma região de temperatura onde, na amostra de controle, se observa o decréscimo de μ durante os tratamentos térmicos isócronos e a zona de EMP. durante os tratamentos térmicos lineares;
- d) há uma correspondência entre os picos obtidos por tratamentos térmicos isócronos e lineares na amostra irradiada (curva(c) da fig. 3.1 e fig. 3.3) o que nos permite associar:

Banda de EMP entre 50°C e 110°C ao estágio A

Banda de EMP entre 110°C e 180°C ao estágio B

Banda de EMP entre 200°C e 270°C ao estágio C;

- e) a variação relativa $\frac{\Delta\mu}{\mu_0} = \frac{\mu_0 - \mu_f}{\mu_0}$ (μ_f = valor de μ no fim do estágio) no estágio A é de 40% nas medidas feitas durante os tratamentos térmicos isócronos e de 7% nas medidas de EMP, indicando que a amplitude dos efeitos observados depende das condições a que são submetidas as paredes de Bloch . Isto é confirmado pelo fato de que a variação relativa obtida durante um aquecimento com velocidade constante sem desimantação (paredes de Bloch fixas), ser também da ordem de 40% (fig.3.4).

III-2. Amostras dopadas com Mo

As figuras de número 3.5 a 3.12 apresentam os resultados obtidos para amostras dopadas com 0,1%, 0,5%, 2% e 4% de Mo.

III-2-1. Amostras de Controle

As amostras dopadas com 0,1% e 0,5% de Mo apresentam uma zona de EMP, que se inicia em torno de 360°C e se estende até a temperatura de Curie (curvas(a) das figuras 3.5 e 3.6). De modo semelhante à amostra pura, há um crescimento rápido de permeabilidade nas vizinhanças da temperatura de Curie. Para a liga dopada com 2% de Mo não se observa , durante essa medida, EMP (curva(a) da fig. 3.7) .

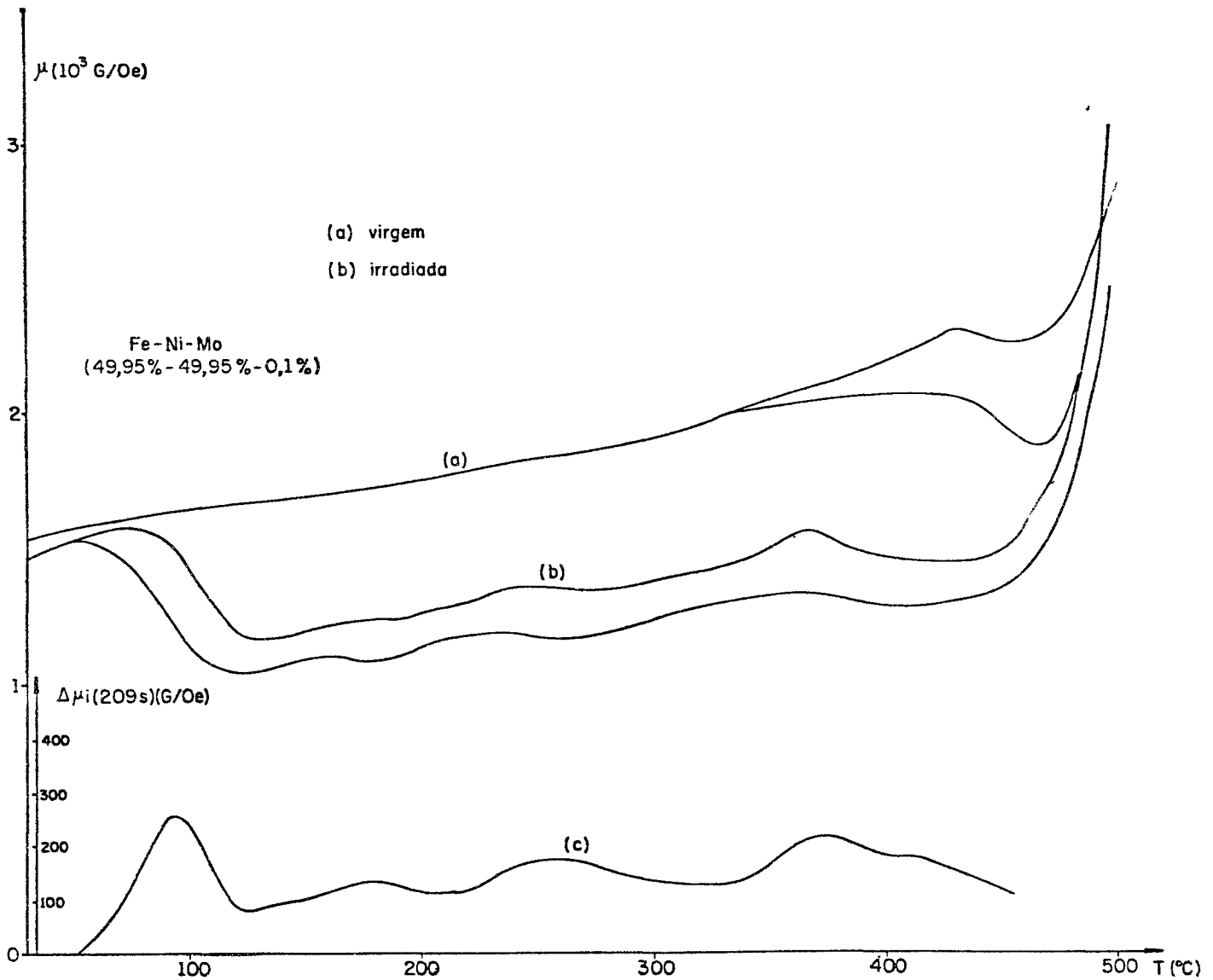


Fig. 3.5. Evolução da permeabilidade magnética inicial durante um aquecimento com taxa constante (30°C/hora) e com desmagnetizações cíclicas cada 4 minutos: (a) amostra virgem e (b) amostra irradiada (c) variações isócronas de permeabilidade, $\Delta\mu(209s, T)$, entre duas desmagnetizações sucessivas; curva obtida a partir da curva (b)

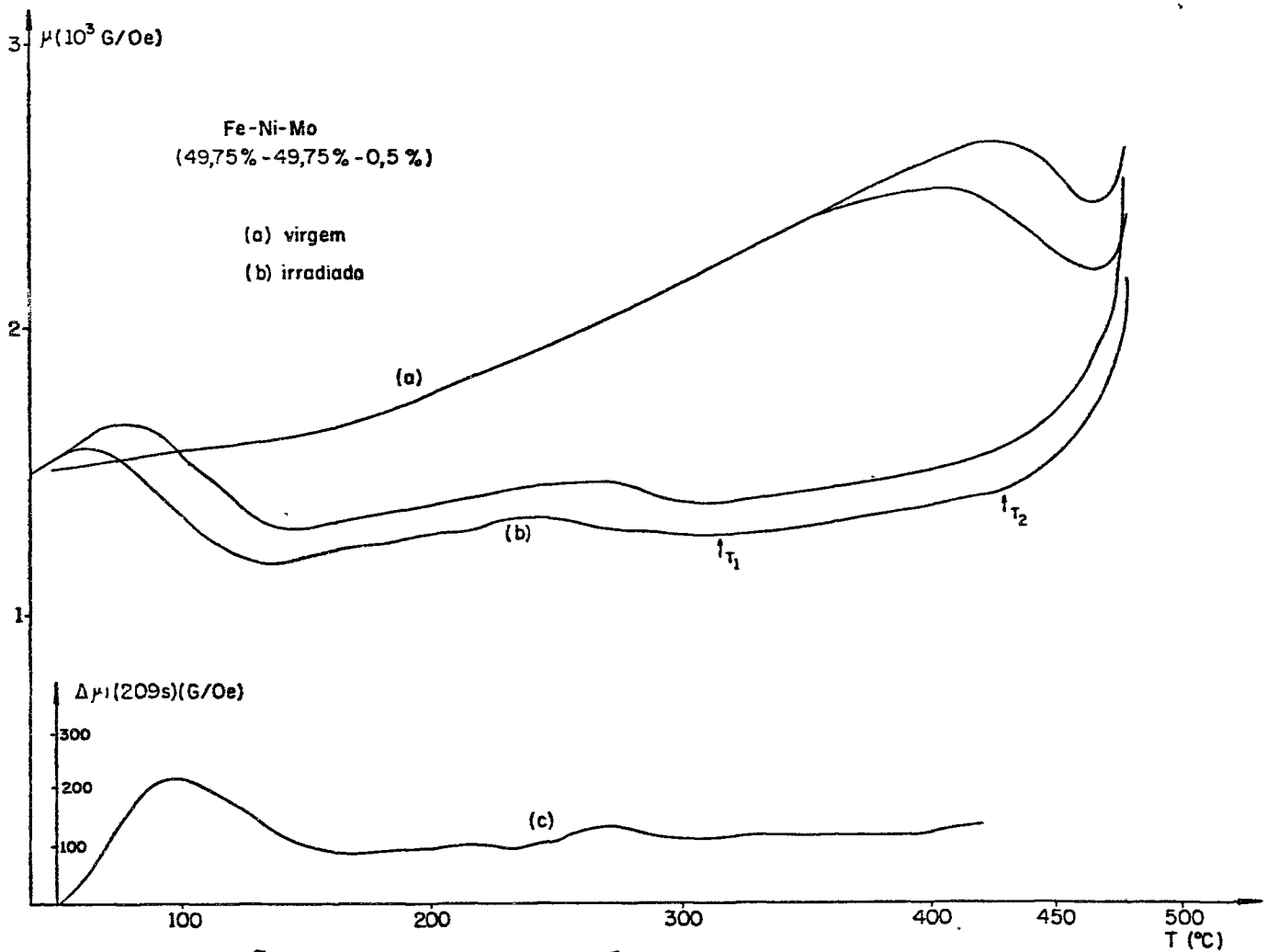


Fig.3.6. Evolução da permeabilidade magnética inicial durante um aquecimento com taxa constante (30°C/hora) e com desimantações cíclicas a cada 4 minutos: (a) amostra virgem e (b) amostra irradiada. (c) variações isócronas de permeabilidade, $\Delta\mu(209s, T)$, entre duas desimantações sucessivas; curva obtida a partir da curva (b).

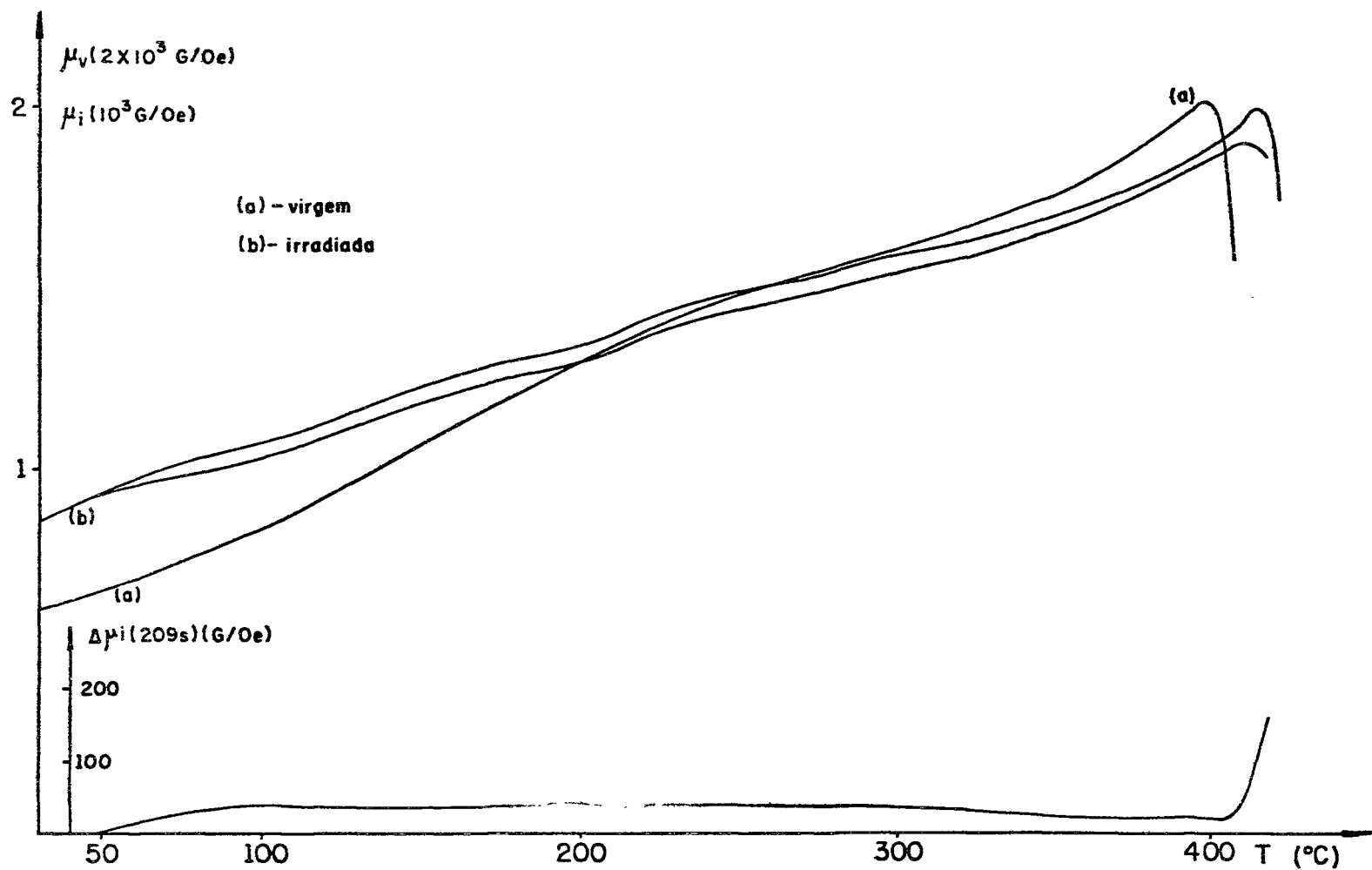


Fig. 3.7. Evolução da permeabilidade magnética inicial durante um aquecimento com taxa constante (30°C/hora) e com desmagnetizações cíclicas a cada 4 minutos:
 (a) amostra virgem e (b) amostra irradiada.
 (c) variações isócronas de permeabilidade, $\Delta\mu(209s;T)$, entre duas desmagnetizações sucessivas; curva obtida a partir da curva (b)

III-2-2. Amostras irradiadas

- a) tratamentos térmicos lineares - todas as amostras dopadas com 0,1%, 0,5% e 2% de Mo, apresentam EMP desde a temperatura de ~ 50°C até a temperatura de Curie (curvas**(b)** das figuras 3.5 a 3.7).
- b) tratamentos térmicos isócronos - a permeabilidade de todas as amostras irradiadas apresenta o mesmo comportamento geral, semelhante ao observado na amostra pura irradiada, ou seja, um decrescimento até uma determinada temperatura seguido de um crescimento. Exceto para a amostra dopada com 4% de Mo, a inversão de comportamento se inicia em torno de 320°C (curvas**(a)** das figuras 3.8 a 3.10 e fig.3.11).

III-2-3. Comparação

A comparação destes resultados com aqueles obtidos para a amostra pura revela que:

- a) a variação relativa total da permeabilidade, no intervalo de temperatura compreendido entre 30°C e a temperatura de inversão ($\frac{\Delta\mu}{\mu_0} = \frac{\mu_0 - \mu_{\text{mínimo}}}{\mu_0}$), em função da concentração de Mo, cresce ligeiramente quando passamos da concentração nula (amostra pura) para as concentrações de 0,1% e 0,5%, decrescendo em seguida para dopagens de 2% e 4% de Mo. Estes resultados estão sumariados na fig. 3.12;
- b) com a dopagem de 0,1% de Mo, o estágio (pico) A se desloca de 10°C para temperaturas mais elevadas enquanto que a posição dos estágios B e C fica praticamente inalterada. Simultaneamente ocorre crescimento e ligeiro alargamento do pico A (fig.3.3 e curva **(c)** da fig.3.5; curva **(c)** da fig.3.1 e curva **(b)** da fig.3.8);
- c) para a dopagem de 0,5% de Mo, o estágio A se desloca de 10°C para temperaturas mais altas mascarando completamente o estágio B, enquanto que o estágio C parece se deslocar de 20°C para temperaturas mais baixas (fig. 3.3 e curva **(c)** da fig. 3.6; curva **(c)** da fig.3.1 e **(b)** da fig. 3.9);
- d) dada a pequena variação de permeabilidade observada

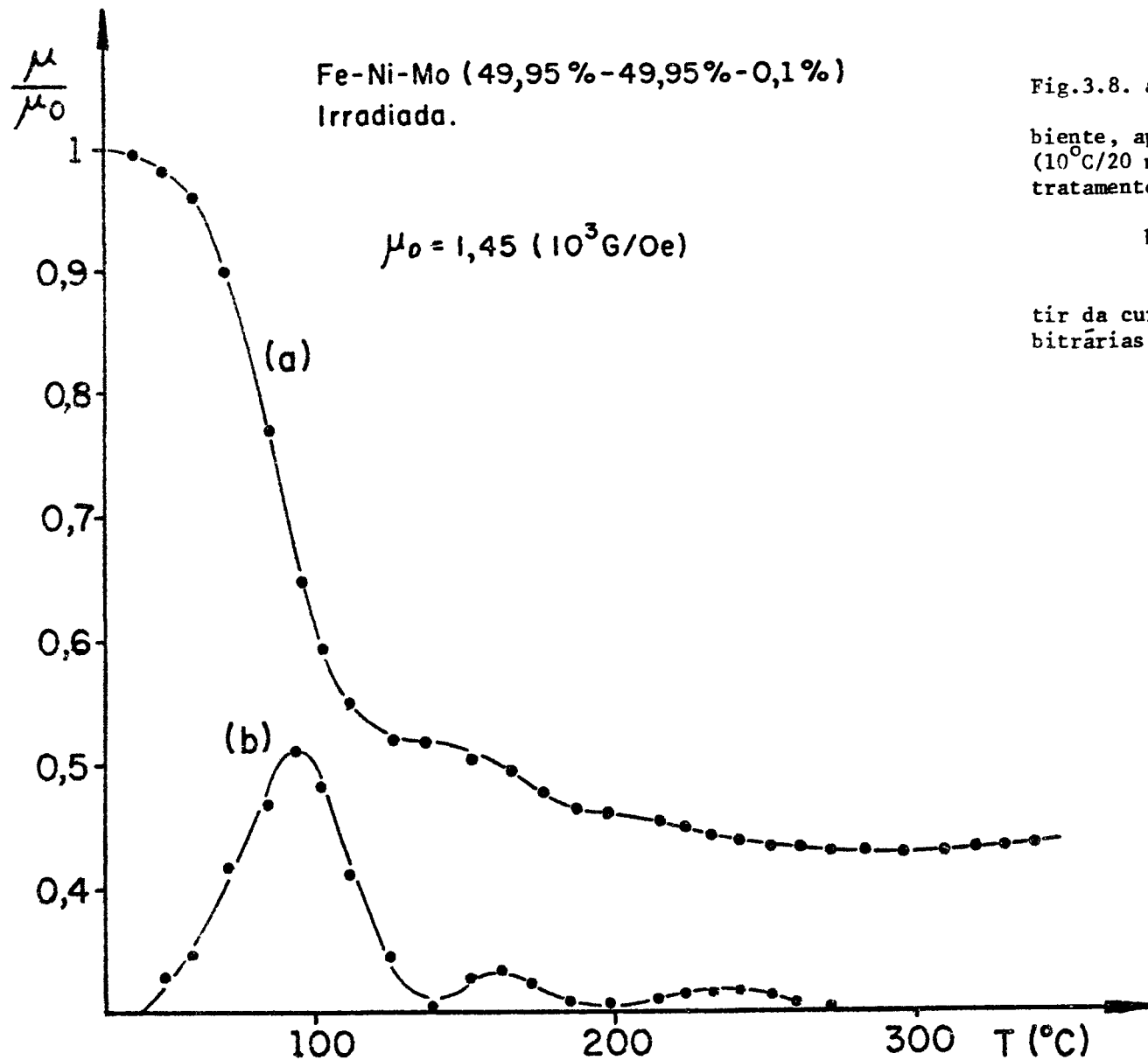


Fig.3.8. a) Curva da permeabilidade magnética inicial, medida à temperatura ambiente, após tratamentos térmicos isocronos ($10^{\circ}\text{C}/20 \text{ min}$), em função da temperatura dos tratamentos.

b) - $\frac{\Delta\mu}{\Delta T}$, em função da temperatura do tratamento; curva construída a partir da curva (b) e apresentada em unidades arbitrárias.

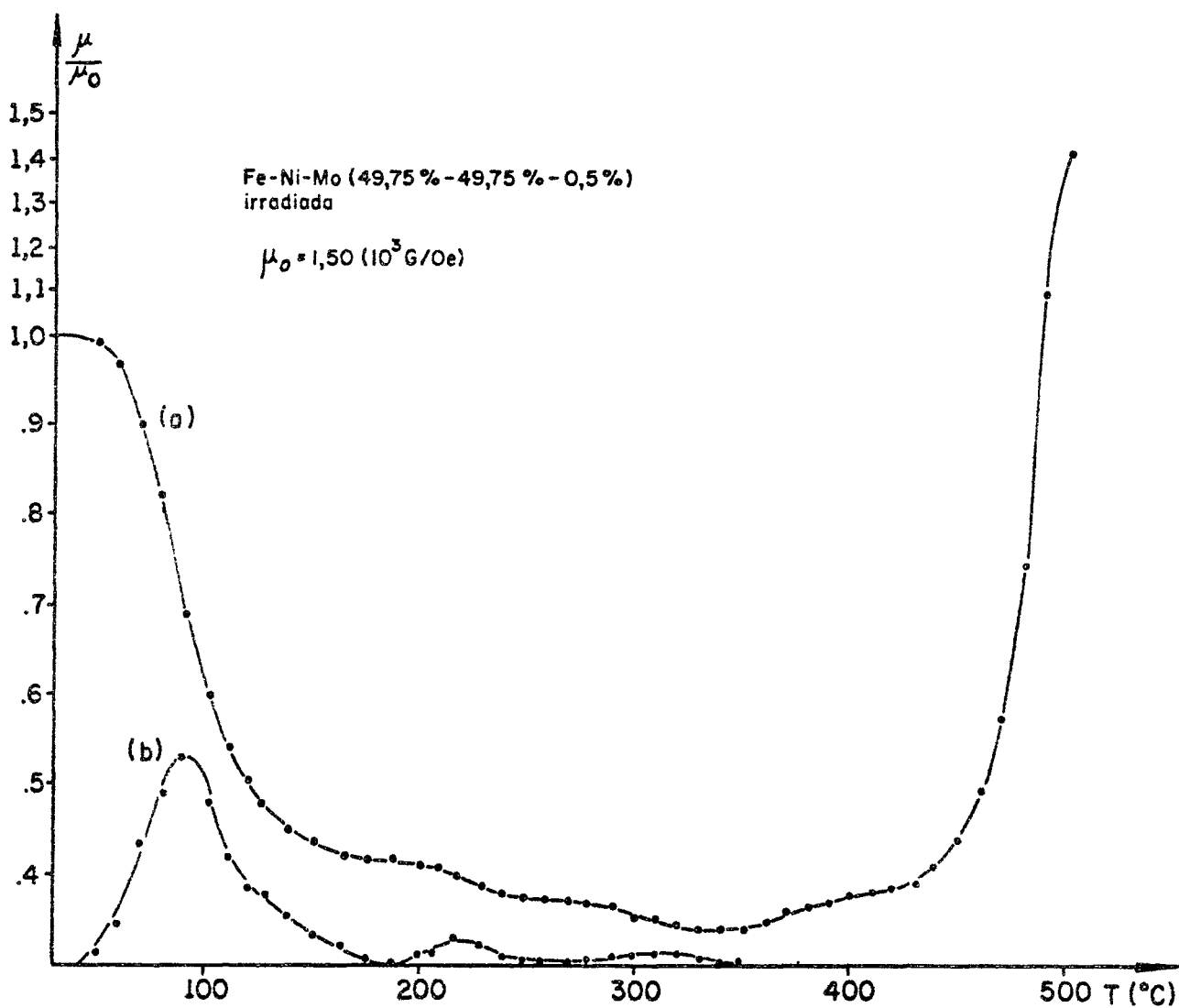


Fig. 3.9. a) Curva da permeabilidade magnética inicial, medida à temperatura ambiente, após tratamentos térmicos isocronos ($10^{\circ}\text{C}/20 \text{ min}$), em função da temperatura dos tratamentos.

b) - $\frac{\Delta\mu}{\Delta T}$, em função da temperatura do tratamento; curva construída a partir da curva (b) e apresentada em unidades arbitrárias.

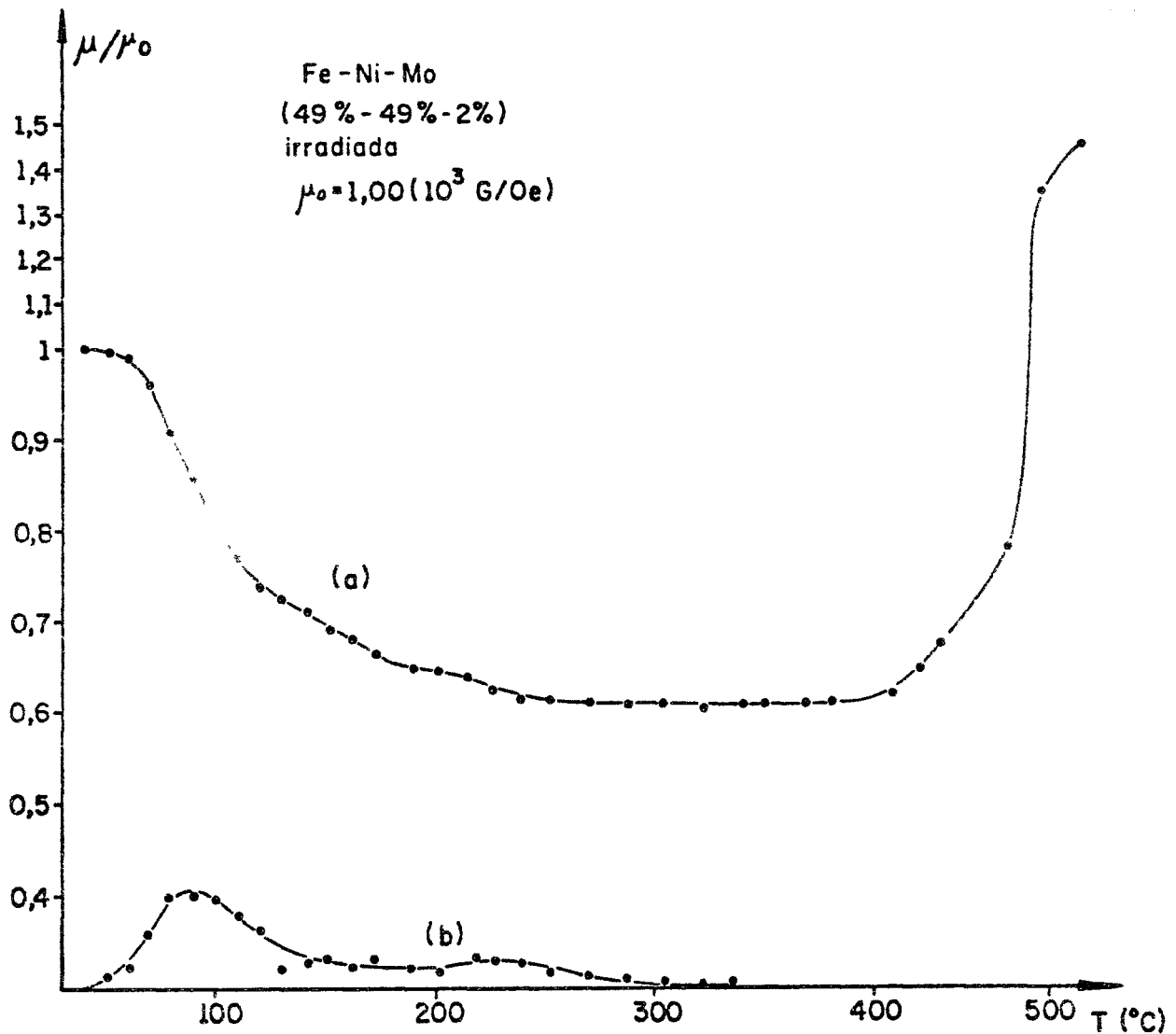


Fig. 3.10. a) Curva da permeabilidade magnética inicial, medida à temperatura ambiente, após tratamentos térmicos isocronos ($10^\circ\text{C}/20 \text{ min}$), em função da temperatura dos tratamentos.
 b) - $\frac{\Delta\mu}{\Delta T}$, em função da temperatura do tratamento; curva construída a partir da curva (a) e apresentada em unidades arbitrárias.

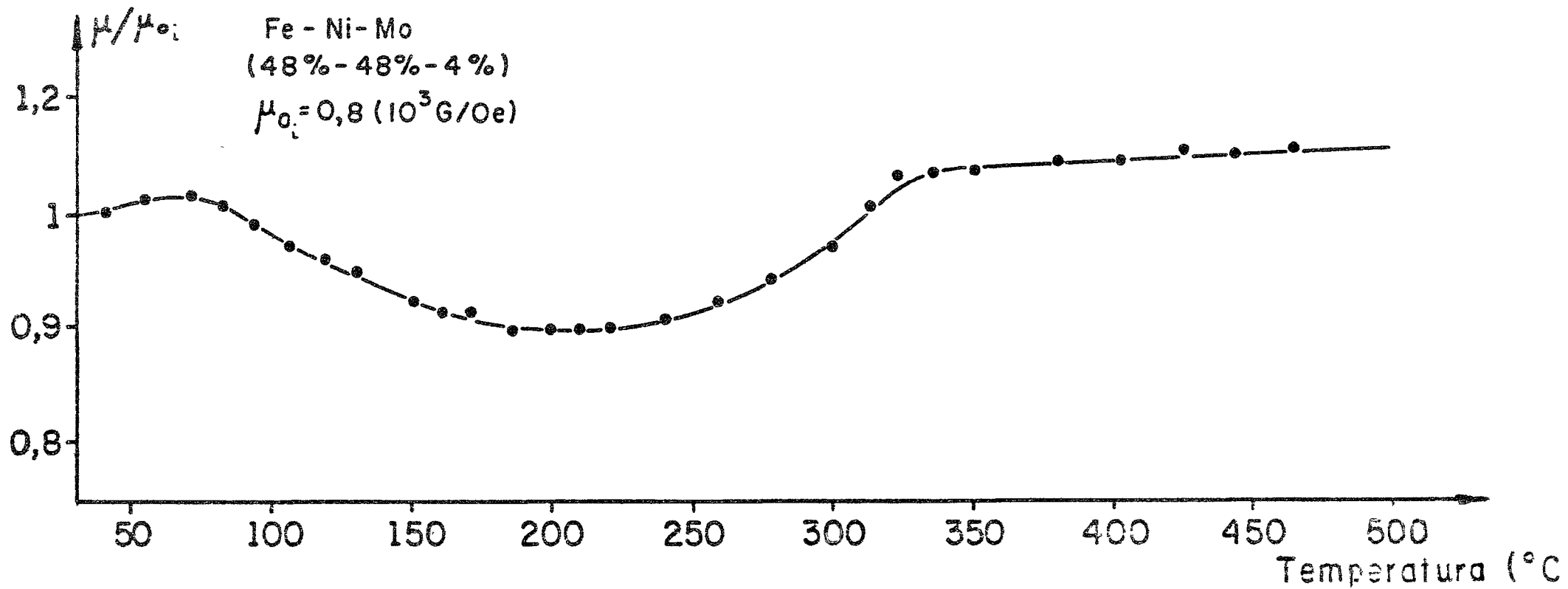


Fig. 3.11. Curva da permeabilidade magnética inicial da liga irradiada, medida à temperatura ambiente, após tratamentos térmicos isócronos, em função da temperatura dos tratamentos.

- com 2% de Mo, apenas o estágio A é perceptível e está deslocado para temperaturas mais elevadas em relação à amostra pura (curva (c) da fig.3.1 e (b) da fig.3.10);
- e) para 4% de Mo a variação de permeabilidade é muito pequena não permitindo a identificação dos estágios (fig. 3.11);
- f) o comportamento da permeabilidade, durante o aquecimento com velocidade constante, acima do estágio A, é modificado pela adição de Mo: os valores de permeabilidade medidos dois segundos e 211 segundos após a desmantação em geral crescem com a temperatura (curvas (b) das figuras 3.2, 3.5, 3.6 e 3.7).

Observemos agora que a adição de 2% de Mo provoca alterações profundas no comportamento da permeabilidade de amostras irradiadas e não irradiadas: diminuição na variação relativa total de permeabilidade nas primeiras e desaparecimento da zona de EMP nas segundas. Pode-se imaginar nessa altura, que a adição de Mo inibe os diversos processos responsáveis pela variação de permeabilidade nessas amostras.

Visando, então, verificar se a dopagem com 2% de Mo inibe completamente a zona de EMP acima de 370°C (amostras virgens), fizemos tratamentos isotérmicos nessa região em amostras virgens, dopada e pura, e acompanhamos a evolução da permeabilidade inicial no tempo. Cada desacomodação foi precedida de um tratamento isotérmico a 510°C por 30 minutos seguido de resfriamento rápido à temperatura ambiente. Os tratamentos isotérmicos foram feitos durante 12 horas nas seguintes temperaturas: 366°C, 390°C e 403°C.

Para facilitar a comparação os resultados são apresentados normalizados em relação ao valor de $\mu(t = 0)$ (fig. 3.13). Dessas curvas vê-se que a adição de 2% de Mo não elimina totalmente a banda de EMP pois ocorre desacomodação, que é perceptível para tempos longos. A impureza, nessa concentração, diminui a taxa de desacomodação.

III-3. Amostras dopadas com Si

Devido ao fato de não dispormos de um número suficientemente grande de amostras dopadas com Si, fizemos estu

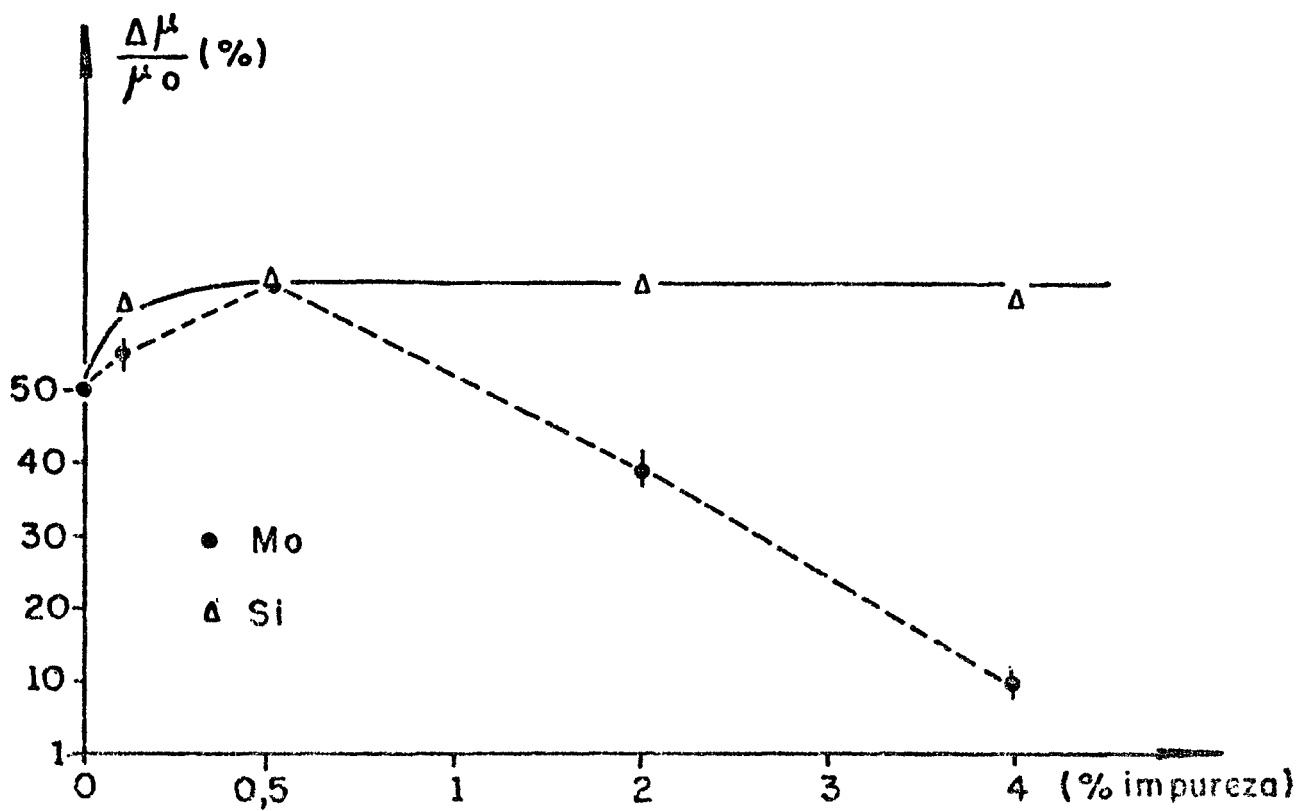


Fig. 3.12. Variação relativa total de permeabilidade entre 30°C e a temperatura de inversão, em função da concentração de impurezas ($\Delta\mu = \mu_0 - \mu_{\text{mínimo}}$)

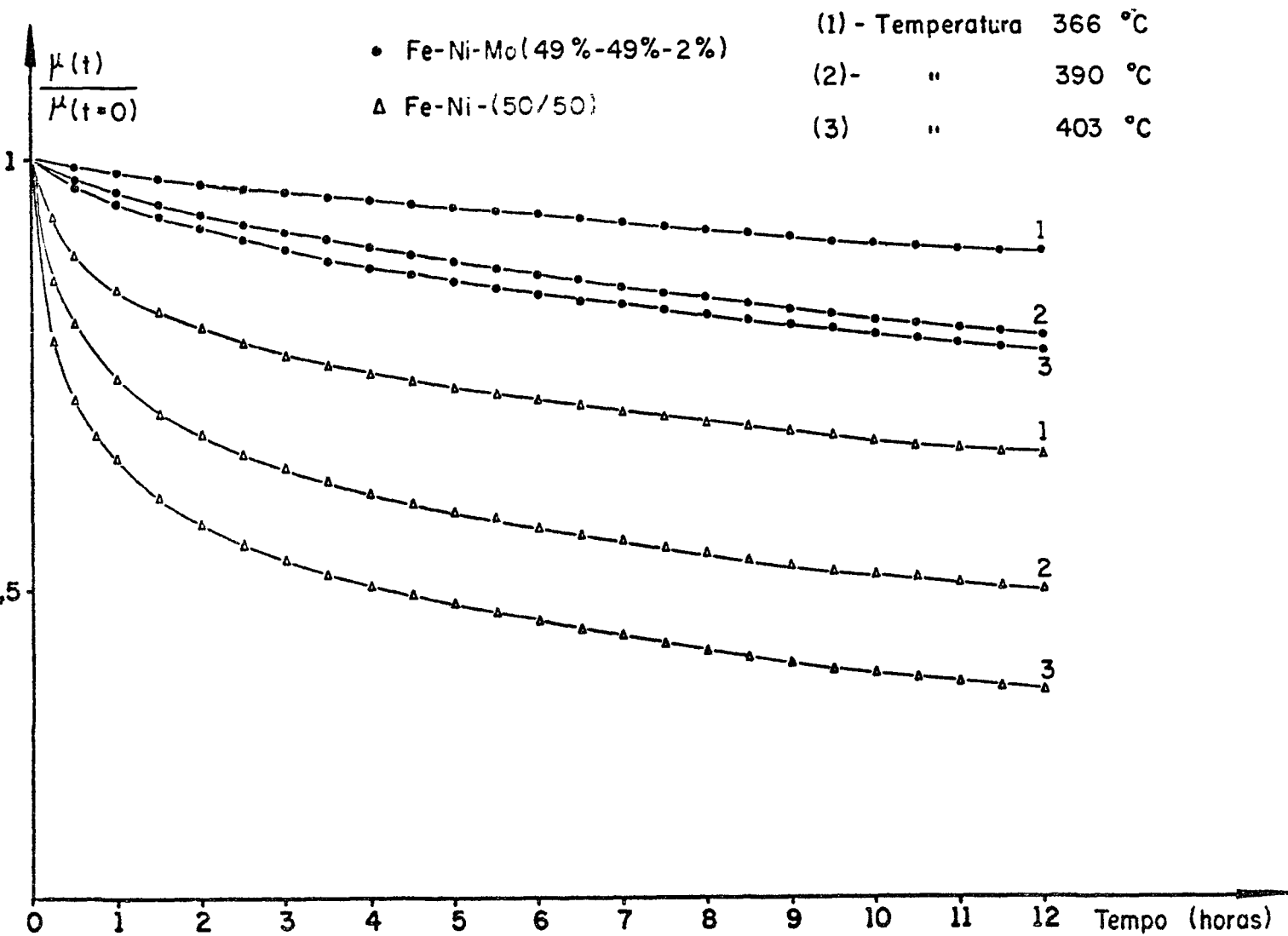


Fig. 3.13. Comparação entre a desacomodação isotérmica da permeabilidade inicial da amostra pura (virgem) e a da amostra dopada com 2% de Mo (virgem), em diversas temperaturas.

dos apenas em amostras irradiadas.

III-3-1. Tratamentos térmicos isócronos

A permeabilidade de todas as amostras irradiadas a apresenta o mesmo comportamento geral, semelhante ao observado para as amostras puras e dopadas com Mo, ou seja, decrece até uma determinada temperatura crescendo em seguida (fig.3.14) .

A inversão de comportamento se inicia em torno de 330°C para 0,1% de Si, em torno de 340°C para 0,5% de Si e de 350°C para 4% de Si .

A variação relativa total de permeabilidade, desde a temperatura ambiente até a temperatura de inversão ($\frac{\Delta\mu}{\mu_0} = \frac{\mu_0 - \mu_{min.}}{\mu_0}$), em função da concentração de Si cresce ligeiramente quando se passa da concentração nula (amostra pura) para 0,1% de Si saturando em seguida para dopagens mais altas (fig. 3.12) .

III-3-2. Tratamentos térmicos lineares

Os resultados obtidos durante aquecimento com velocidade constante estão nas figuras 3.16, 3.17 e 3.18. As a amostras estudadas apresentam relaxação magnética em todo o intervalo de temperatura analisado.

III-3-3. Comparação

A partir, tanto dos resultados dos tratamentos tér- micos isócronos, como dos lineares, podemos observar que a adição de Si altera sensivelmente a aniquilação dos defeitos.

Os resultados dos tratamentos térmicos isócronos mostram que à medida que a concentração de Si aumenta de 0% a 4% a superposição dos estágios A e B cresce; a altura do pico correspondente ao estágio A parece diminuir enquanto que a do pico correspondente ao estágio B parece aumentar (figuras 3.14 e 3.15) .

Os resultados obtidos para a permeabilidade durante os tratamentos térmicos lineares mostram, com maior nitidez, a superposição dos diversos estágios. Para uma dopagem de 0,1%, entre a temperatura ambiente e 200°C são notados dois estágios bem próximos (curva (b) da fig. 3.16). Quando a

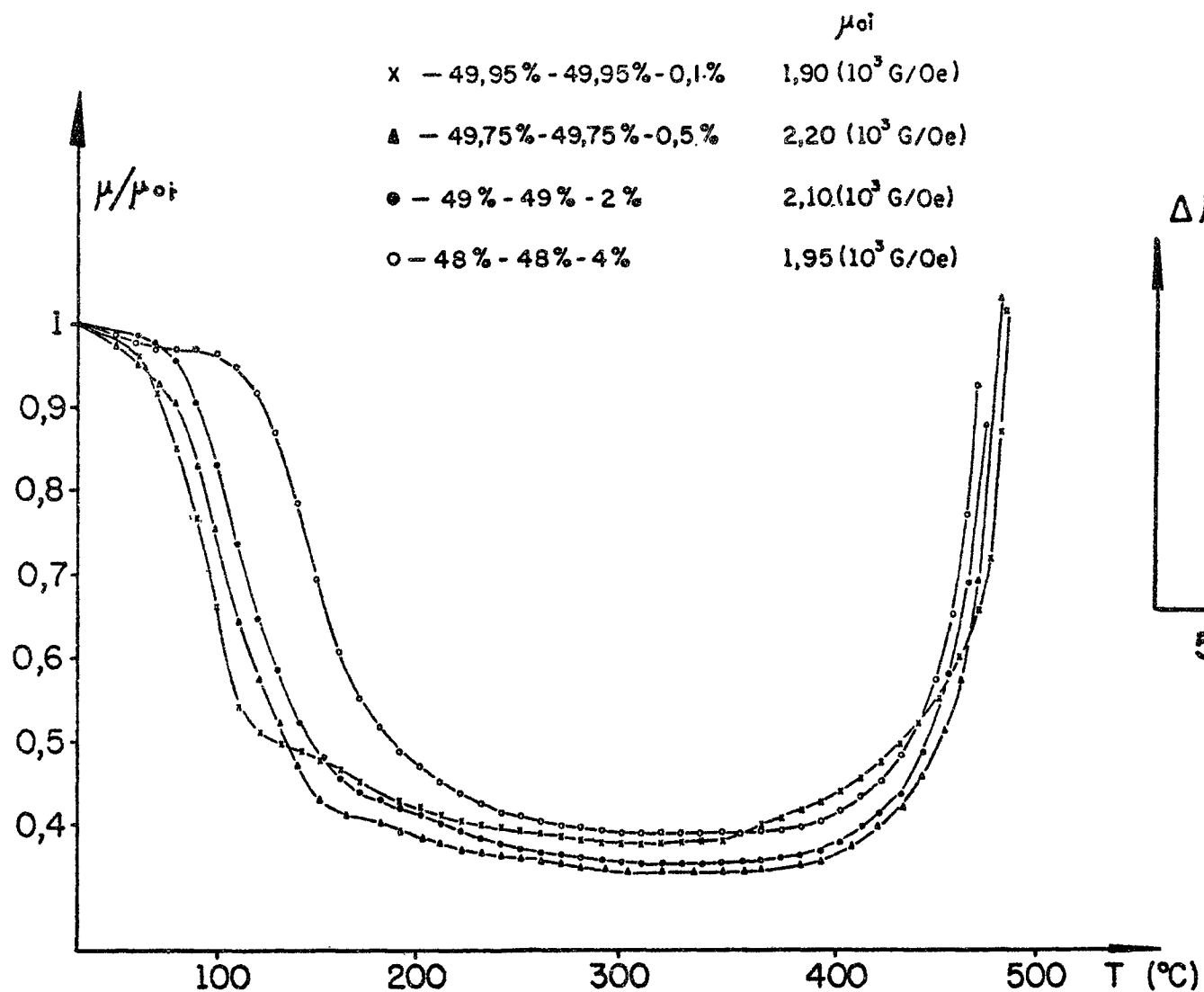


Fig. 3.14. Curvas de permeabilidade magnética inicial de amostras irradiadas, medida à temperatura ambiente, após tratamentos térmicos isócronos (10^0 C/20 min), em função da temperatura dos tratamentos.

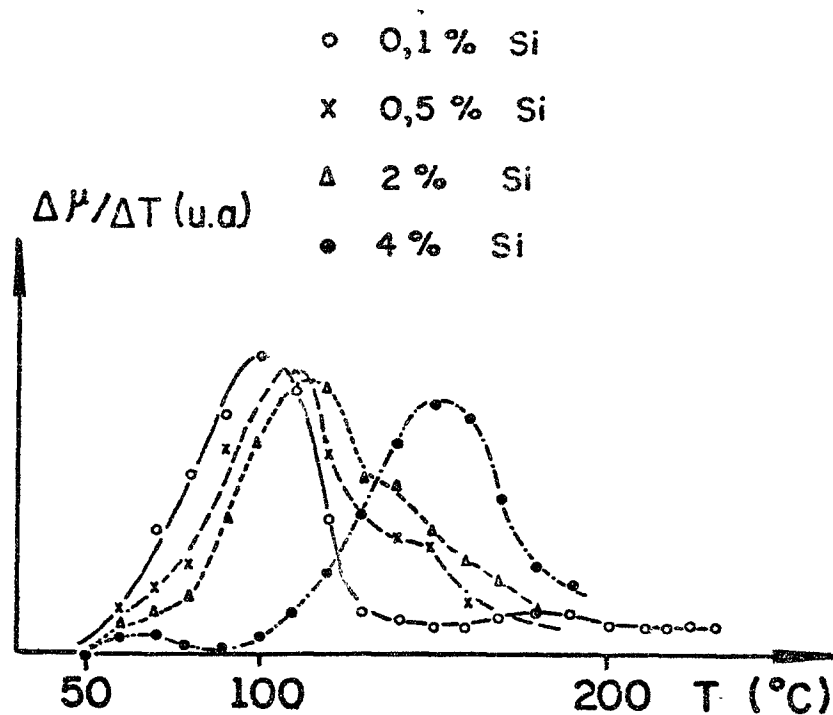


fig. 3.15 - $\frac{\Delta\mu}{\Delta T}$, obtida a partir da fig. 3.14 e apresentada em unidades arbitrárias.

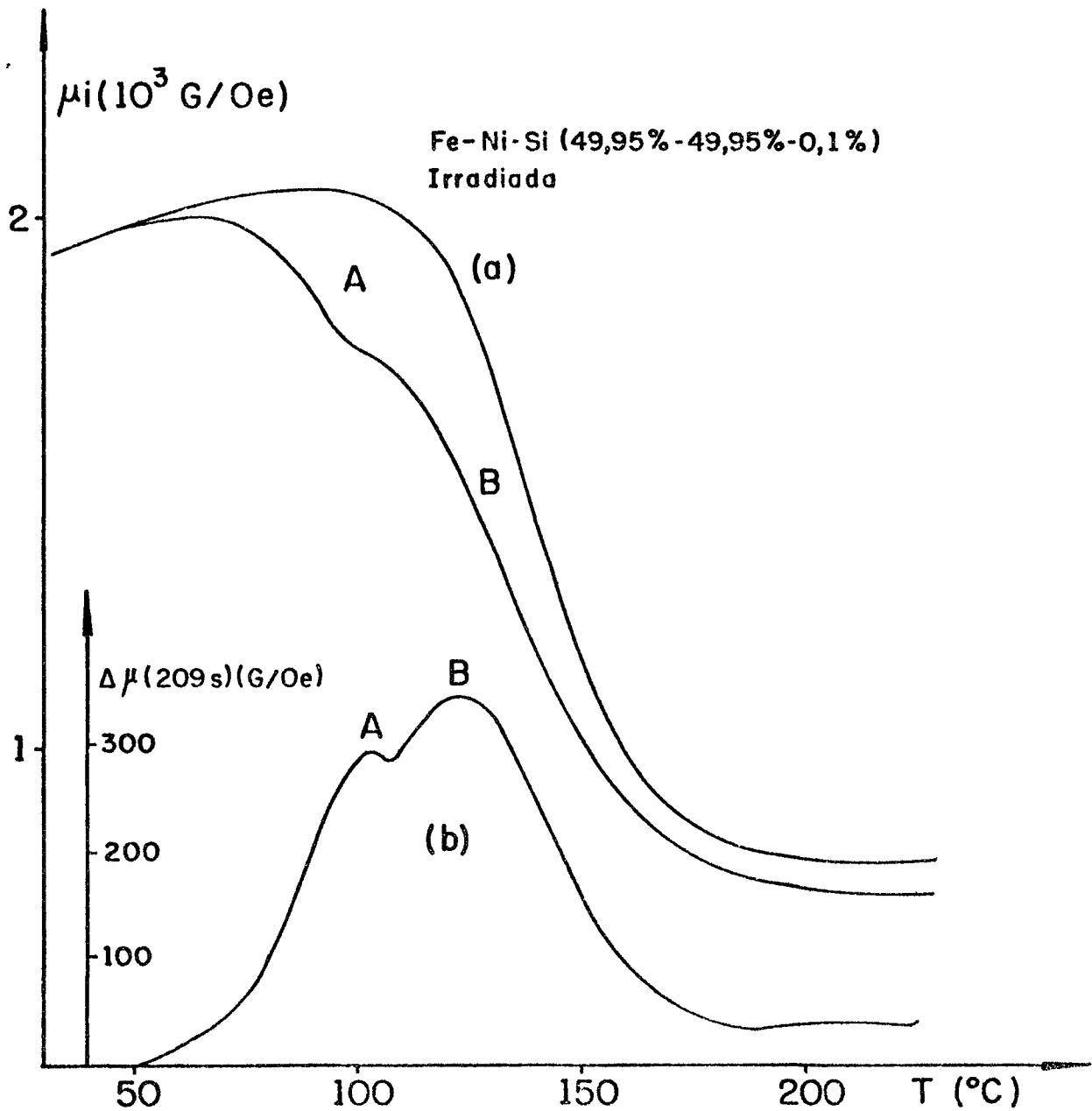


Fig. 3.16. a) evolução da permeabilidade magnética inicial durante o tratamento térmico linear (30°C/hora ; desmagnetizações cíclicas a cada quatro minutos).
 b) curva da variação isócrona de permeabilidade, $\Delta\mu(209s, T)$, em função da temperatura.

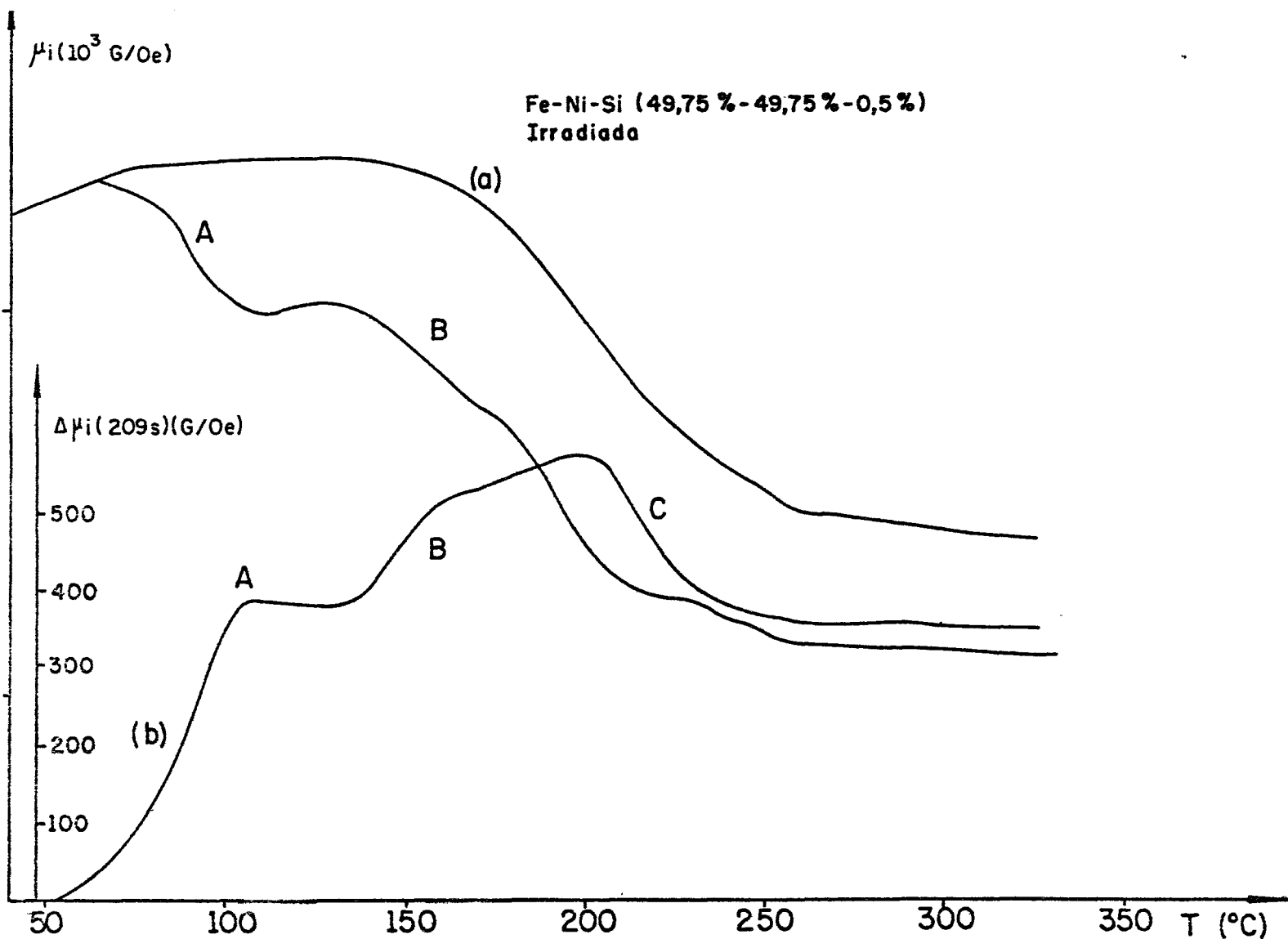


Fig. 3.17. a) evolução da permeabilidade magnética inicial durante o tratamento térmico linear ($30^\circ\text{C}/\text{hora}$; desmagnetizações cíclicas a cada quatro minutos).
 b) curva da variação isocrona de permeabilidade, $\Delta\mu(209s, T)$, em função da temperatura.

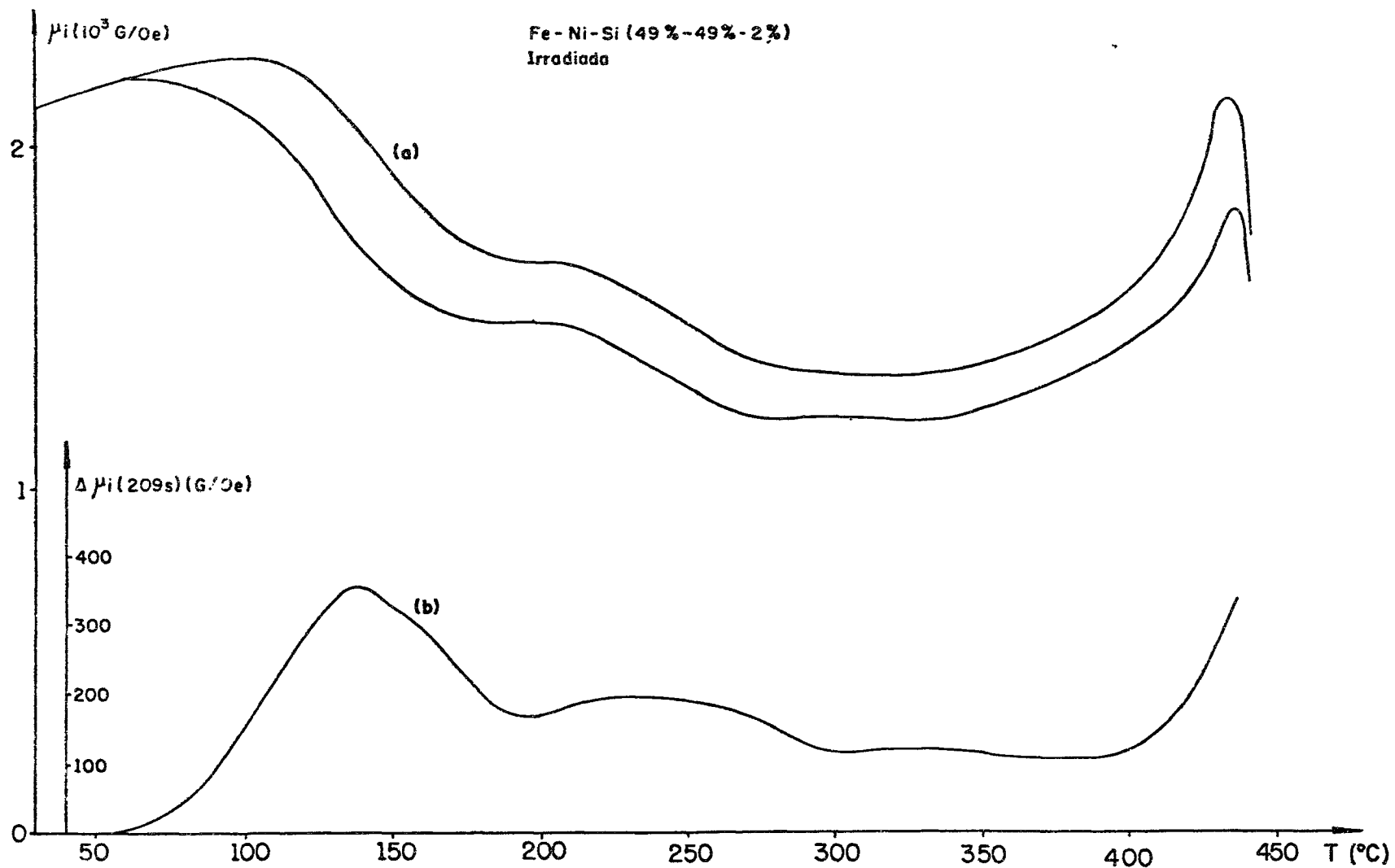


Fig. 3.18. a) evolução da permeabilidade magnética inicial durante o tratamento térmico linear (30°C/hora ; desimantações cíclicas a cada quatro minutos).
b) curva da variação isócrona de permeabilidade, $\Delta\mu(209s, T)$, em função da temperatura.

concentração de Si é aumentada para 0,5% entre a temperatura ambiente e 250°C são notados três estágios bem próximos (curva (b)). Dada a complexidade observada é bem possível que estes estágios correspondam de fato à superposição de muitos processos. Quando a adição de Si se eleva a 2% observa-se apenas um estágio bastante largo em torno de 150°C seguido de outros em temperaturas superiores a 200°C (curva (b) da fig.3.18). Considerando a grande largura em temperatura desse estágio em torno de 150°C é bem possível que ele corresponda à superposição dos estágios observados no mesmo intervalo de temperatura em dopagens inferiores. Embora o número de experimentos por nós realizados seja muito pequeno nessas amostras, constata-se a possibilidade de associação do Si com os defeitos introduzidos pela irradiação, o que traduz a grande complexidade do que acontece durante os tratamentos térmicos. Observemos que essa complexidade, associada à presença de Si na liga Fe-Ni, também foi notada em estágios no entorno de 0°C em amostras irradiadas com elétrons⁽²⁴⁾.

III-4. Amostras dopadas com Alumínio

Os resultados até aqui obtidos nos mostraram que as medidas de EMP permitem uma visão melhor dos estágios de difusão. Para as amostras dopadas com Al não foram feitos recozimentos isócronos e as subseqüentes medidas.

III-4-1. Amostras de Controle

As amostras não irradiadas apresentam a banda de EMP que se inicia em 350°C e se estende até a temperatura de Curie. Essas bandas já foram observadas em todas as amostras virgens estudadas, exceto naquela dopada com 2% de Mo (curvas (a) das figuras 3.19 e 3.20).

III-4-2. Amostras irradiadas

Em amostras irradiadas (5 horas na G.I.), as zonas de EMP se estendem desde a temperatura de 50°C até a temperatura de Curie (curvas (b) das figuras 3.19 e 3.20). De modo semelhante ao que ocorre na amostra pura, nessas ligas, entre a temperatura ambiente e 200°C, a aniquilação

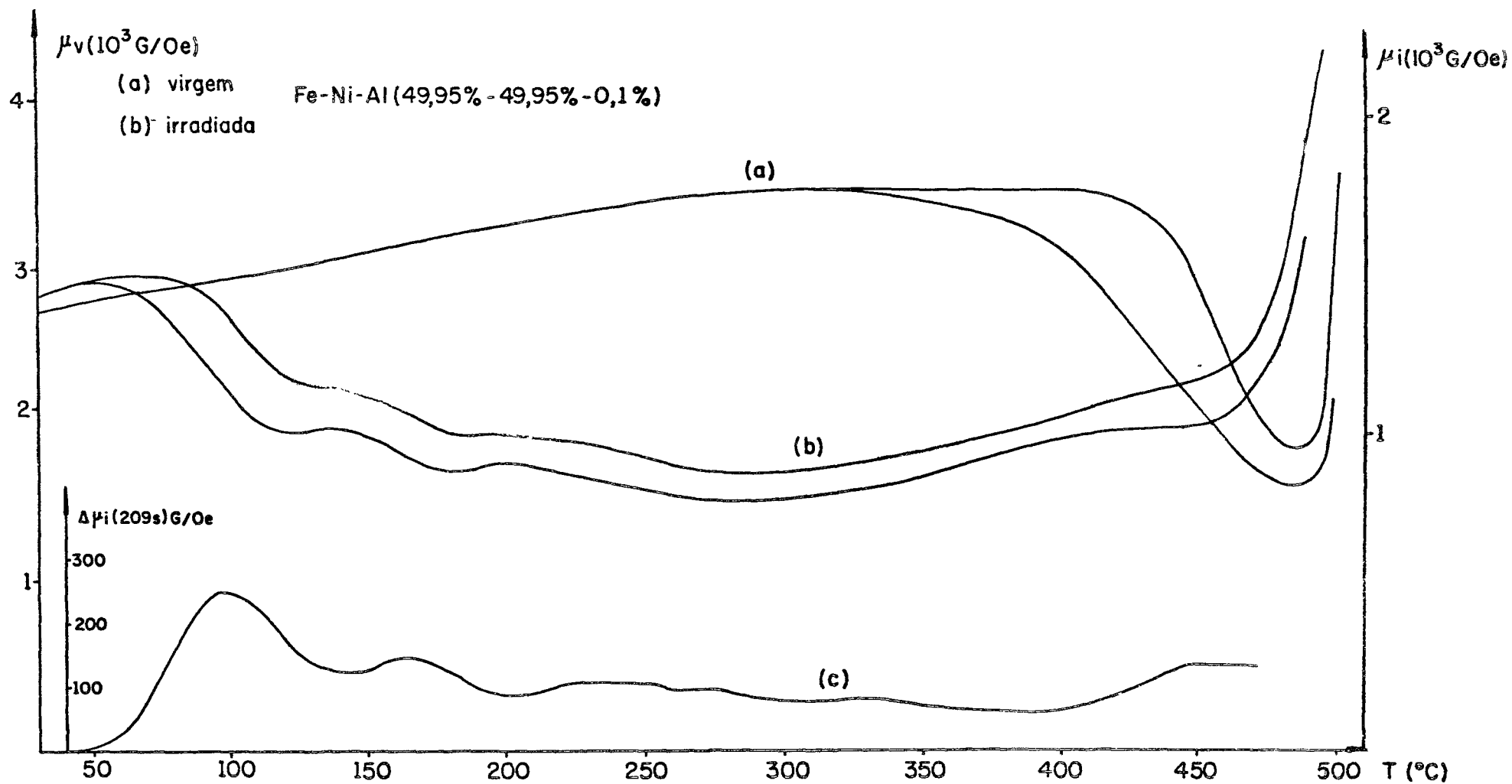


Fig. 3.19. evolução da permeabilidade magnética inicial durante o tratamento térmico linear (30°C/hora; desmagnetizações cíclicas a cada quatro minutos): (a) amostra virgem e (b) amostra irradiada (5 horas na G.I.)
 (c) variações isócronas de permeabilidade, $\Delta\mu_i(209s, T)$, obtidas a partir da curva (b).

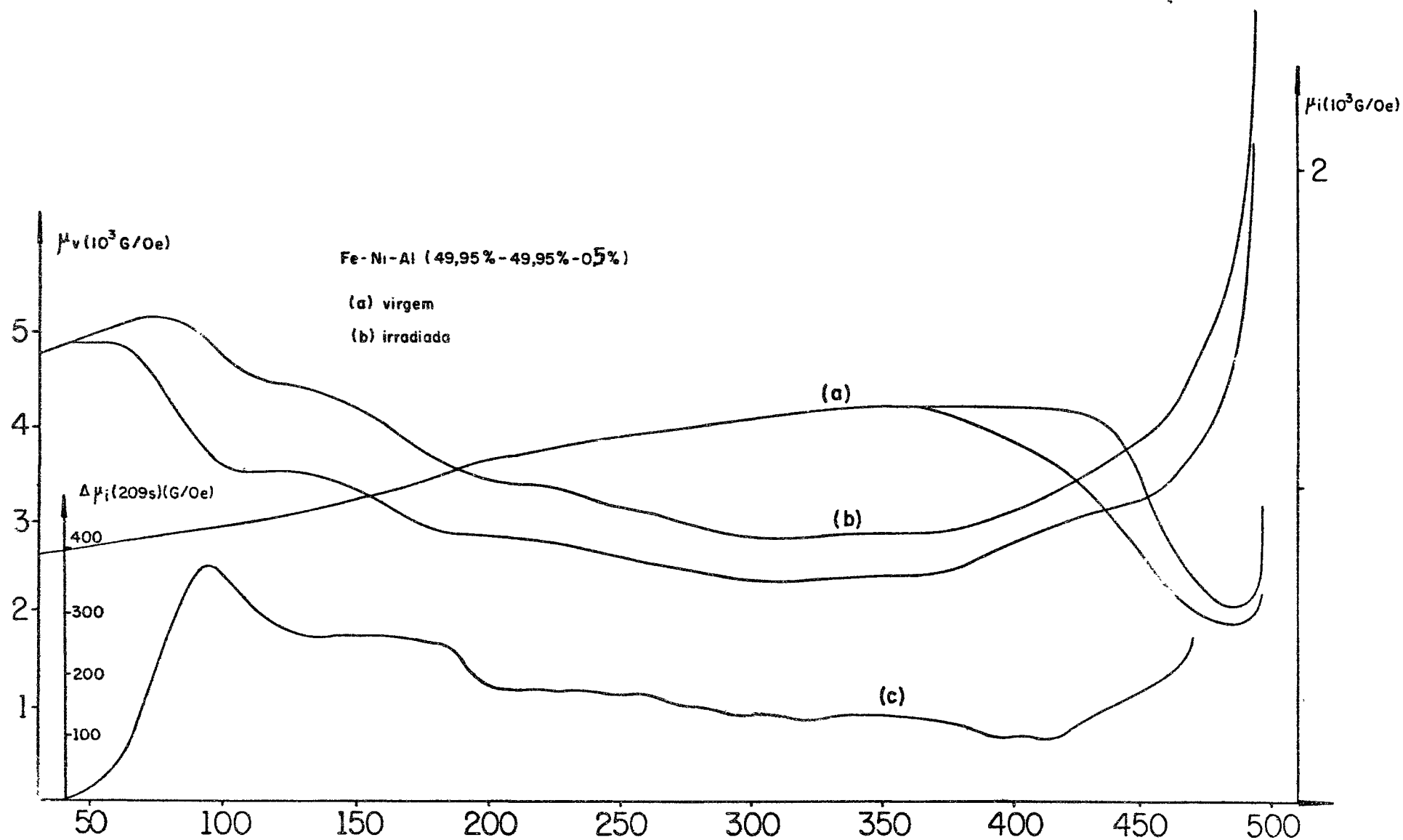


Fig. 3.20. evolução da permeabilidade magnética inicial durante o tratamento térmico linear (30°C/hora ; desmagnetizações cíclicas a cada quatro minutos): (a) amostra virgem e (b) amostra irradiada (5 horas na G.I.) (c) variações isocronas de permeabilidade, $\Delta\mu(209s, T)$, obtidas a partir da curva (b).

dos defeitos se dá em dois estágios A e B. A adição de alumínio não provoca deslocamento nos estágios A e B cujos picos correspondentes crescem, permanecendo porém em torno de 95°C e em torno de 160°C respectivamente (fig.3.3 e curvas (c) das figuras 3.19 e 3.20). Podemos dizer que aproximadamente as alturas dos picos A e B duplicam e triplicam quando passamos da amostra pura à dopada com 0,1% e 0,5% de Al respectivamente.

Acima de 200°C segue-se, em ambas as amostras, um efeito magnético posterior de amplitude ligeiramente oscilante, correspondendo à superposição de vários processos (curvas (b) das figuras 3.19 e 3.20).

A inversão no comportamento da permeabilidade se inicia aproximadamente em 310°C, tanto para dopagens com 0,1% de Al como para 0,5% de Al.

Nas figuras (3.21) e (3.22) estão os resultados obtidos para as amostras dopadas com 0,1% e 0,5% de Al, irradiadas durante 8 horas na posição G.I. do reator ICAR-1. Sendo o tempo de irradiação mais longo que nos outros casos há uma modificação na forma da banda de EMP e aumento de superposição dos estágios. Para esse aumento de superposição provavelmente contribuem, tanto o aumento na altura como o deslocamento em temperatura dos picos correspondentes aos estágios A e B. O pico B parece crescer mais depressa que o pico A quando se passa de 0,1% a 0,5% de Al.

III-5. Amostra dopada com Cromo

Os resultados até aqui apresentados evidenciaram nas amostras virgens uma zona de EMP entre 370°C e a temperatura de Curie. Nessa região de temperatura Fergusson⁽³⁰⁾, estudando ligas de Fe e Ni em diferentes concentrações e dopadas com 0,5% de Mn, observou o desenvolvimento de ordem direcional através de medidas de energia de anisotropia. Pode-se pensar então de início, que essa banda de EMP esteja associada à ordenação direcional. Se o EMP for devido à essa ordem de acordo com a previsão teórica (expressão I-42), o comportamento da amplitude de relaxação, em função da temperatura do tratamento, deve ser semelhante ao da energia

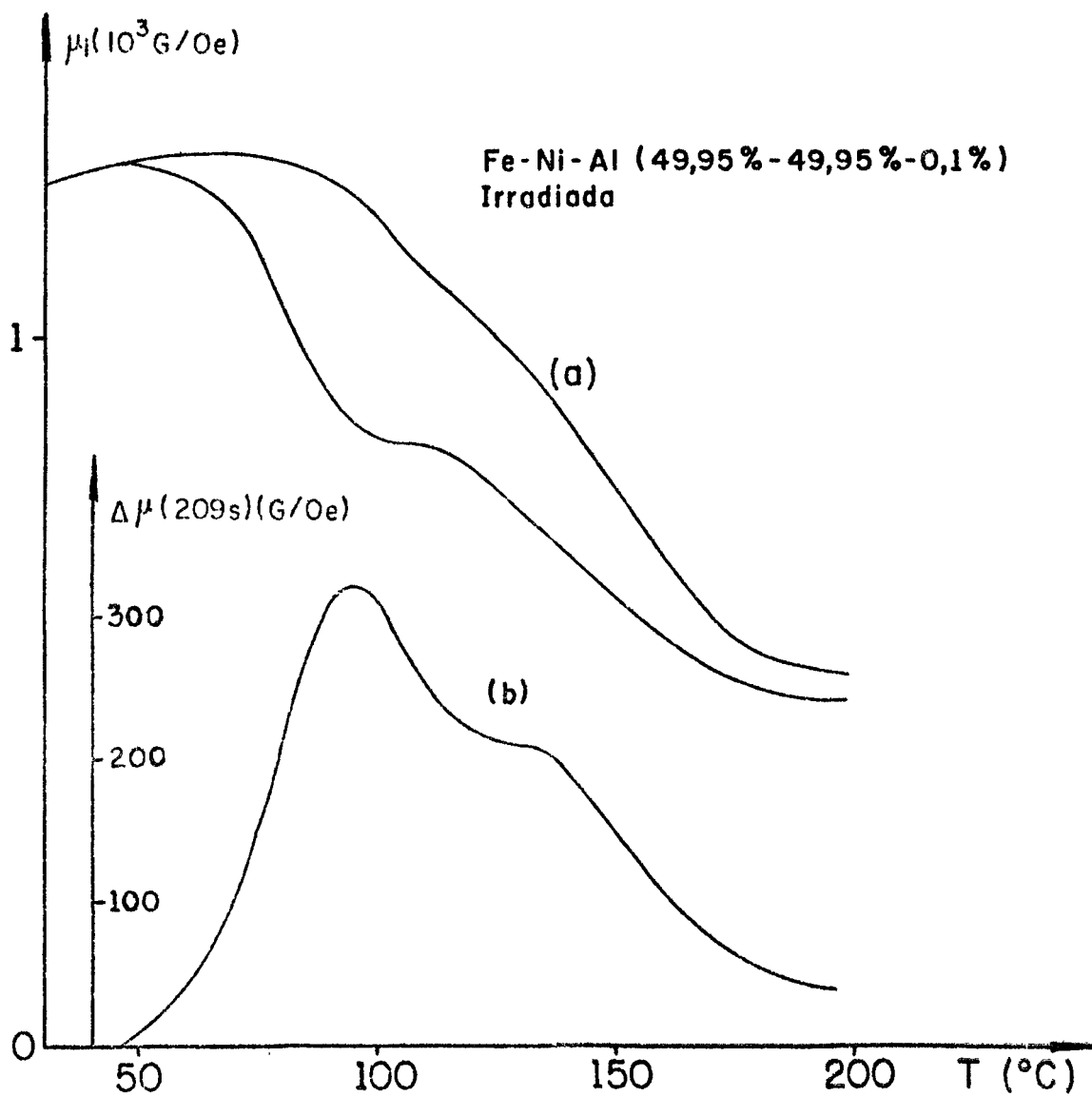


fig. 3. 21. evolução da permeabilidade magnética inicial para o tratamento térmico linear, amostra irradiada por 8 horas na G.I. (a).
 (b) $\Delta\mu(209s)$, obtida a partir da curva (a)

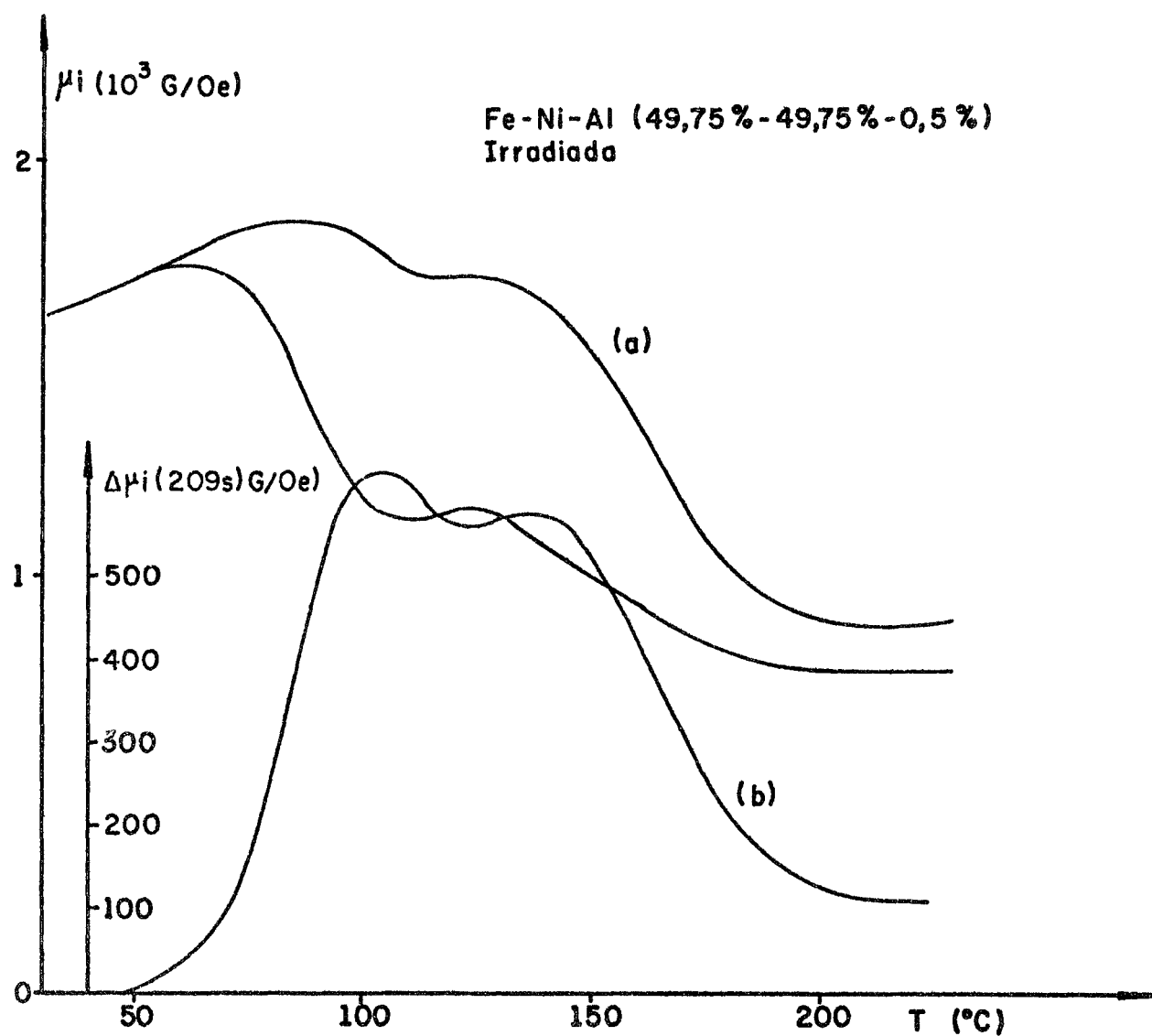


fig. 3.22. evolução da permeabilidade magnética inicial durante o tratamento térmico linear, amostra irradiada por 8 horas na G.I. (a).
 (b) $\Delta\mu(209s)$, obtida a partir da curva (a)

de anisotropia de equilíbrio.

Dentre as amostras de que dispúnhamos a que mais se aproximava das amostras de Fergusson era a amostra dopada com 0,1% de Cr . A razão dessa escolha está no fato de ambos, Cr e Mn, serem metais de transição, terem raios atômicos praticamente iguais e massas atômicas próximas.

As medidas de permeabilidade inicial feitas numa amostra mostraram grande dependência com a sua história: se a temperatura for mantida fixa, os resultados obtidos após sucessivas desimantações levam a diferentes valores iniciais de μ ainda que se utilizem campos de desimantação grandes, da ordem de 30 Oe . Observamos porém que a passagem pelo ponto de Curie (508°C), seguido de resfriamento rápido, eliminava a memória dos tratamentos térmicos a que a amostra tinha sido submetida anteriormente conseguindo-se reproduzir o valor inicial da permeabilidade à temperatura ambiente (μ_{ov}). Após essa observação, qualquer exploração dessa banda passou a ser precedida de um tratamento isotérmico (510°C) da amostra durante 30 minutos seguido de têmpera até a temperatura ambiente. No que segue chamaremos esse tratamento de pré-tratamento. Este se mostrou eficaz quanto a possibilitar a reprodutibilidade dos resultados e sua ação será discutida no capítulo seguinte.

As etapas dos estudos realizados foram :

- inicialmente a amostra pré-tratada foi aquecida com velocidade constante ($v_a = 30^\circ\text{C}/\text{hora}$) desde a temperatura ambiente até a temperatura de Curie sendo desimantada a cada quatro minutos. Registrou-se a permeabilidade 2 s. e 211 s. após a desimantação. O campo máximo de desimantação utilizado foi de 10 Oe . Esses resultados estão na curva (a) da fig. 3.23 .
- após um novo pré-tratamento a amostra foi aquecida a uma temperatura T . Atingido o equilíbrio térmico a amostra foi desimantada e a desacomodação de sua permeabilidade acompanhada. Esses processos foram repetidos para os seguintes valores de T: 402°C, 445°C, 467°C, 471°C, 483°C, 490°C e 495°C. As curvas de desacomodação da permeabilidade obtidas para quatro dessas temperaturas de tratamento estão na fig. 3.24 .

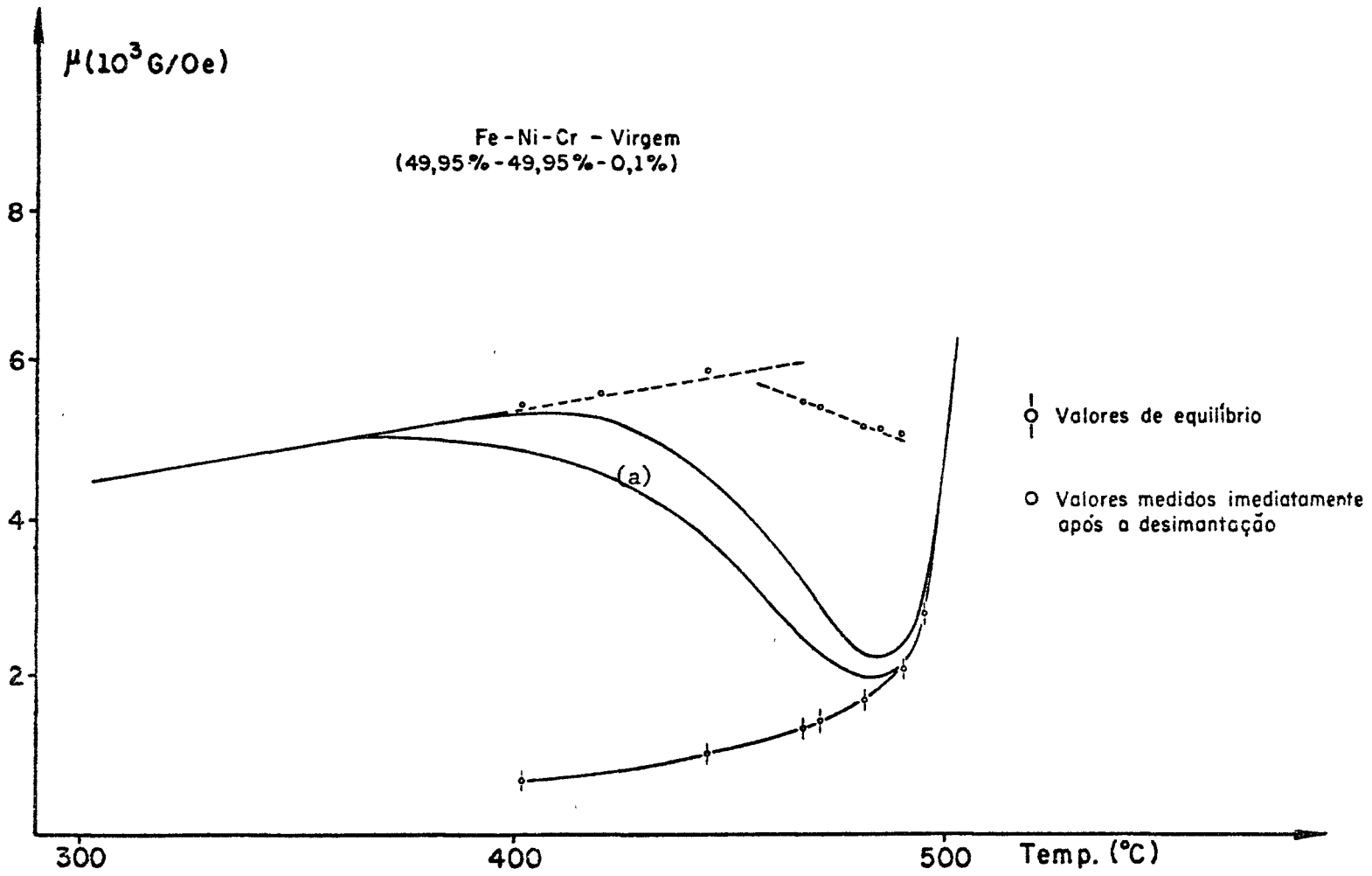


Fig. 3.23 Comparação entre os valores de permeabilidade obtidas através da banda de EMP com os valores $\mu(t = 0)$ e $\mu(t = \infty)$ obtidos a partir das curvas de desacomodação isotérmica.

a) amplitude de desacomodação

Para verificarmos o comportamento da amplitude de desacomodação é necessário conhecermos $\mu(0)$ e $\mu(\infty)$ em função da temperatura a partir de cada curva de relaxação. Porém, a evolução da permeabilidade durante o tratamento isotérmico é rápida no início e lenta a seguir, tornando difícil essas determinações. Entretanto podemos observar que:

- os valores de permeabilidade medidos no início da desacomodação ($\mu(0)$) à temperatura T , concordam até a temperatura de 445°C , com os obtidos através de uma extrapolação linear da parte inicial da curva de μ medida 2s. após a desmantação durante o aquecimento com velocidade constante. Esta comparação está na fig. 3.23. Para temperaturas superiores a 445°C essa concordância não ocorre; entretanto, isso pode ser associado ao fato de que, nessas temperaturas, a evolução do processo é tão rápida que uma parte dele é perdida. Baseados nessas observações utilizaremos, no que segue, para $\mu(0)$, os valores obtidos através da extrapolação.
- os valores de permeabilidade para tempos longos diminuem muito lentamente dificultando sua determinação precisa. Adotaremos, no que segue, para $\mu(\infty)$, o valor de μ quando da interrupção da cinética. Estas cinéticas foram interrompidas em tempos tais que a variação média da permeabilidade em um minuto fosse da ordem de 10^{-5} do valor $\mu(0)$. Os valores de $\mu(\infty)$ assim obtidos estão na curva de equilíbrio da fig. 3.23.

Com os valores de $\mu(0)$ e $\mu(\infty)$ determinados segundo o critério acima obtivemos para a amplitude de relaxação o comportamento apresentado na fig. 3.25. Observemos que esta, decresce com o aumento da temperatura e vai a zero na temperatura de Curie.

b) energia de ativação

Utilizando o método de Brissoneau comparamos a desacomodação normalizada com a família de curvas teóricas e observamos boa concordância num intervalo bem grande de tempo (fig. 3.26). Os valores de θ determinados por esse método estão na tabela abaixo:

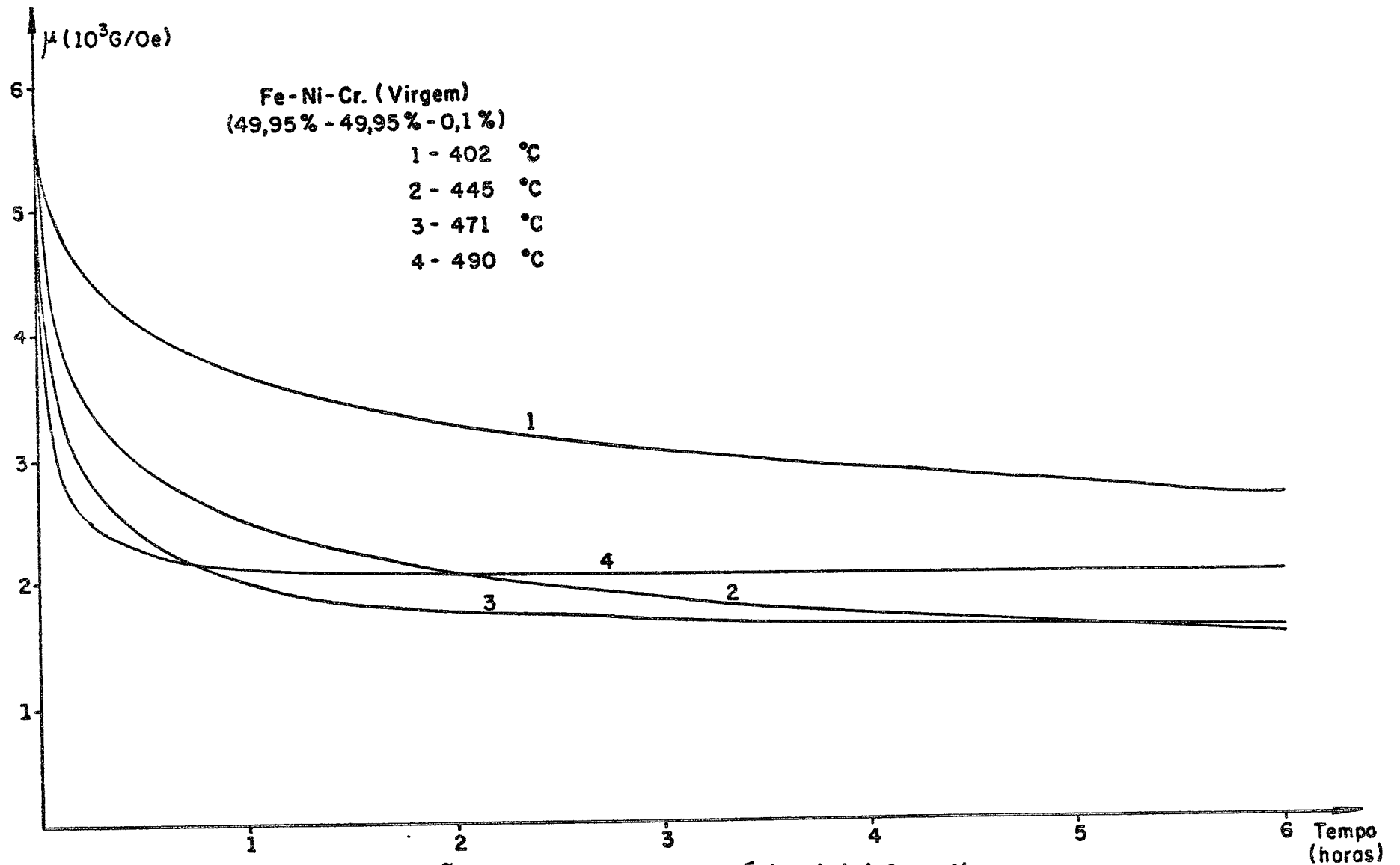


Fig. 3.24. Curvas de desacomodação da permeabilidade magnética inicial em diversas temperaturas.

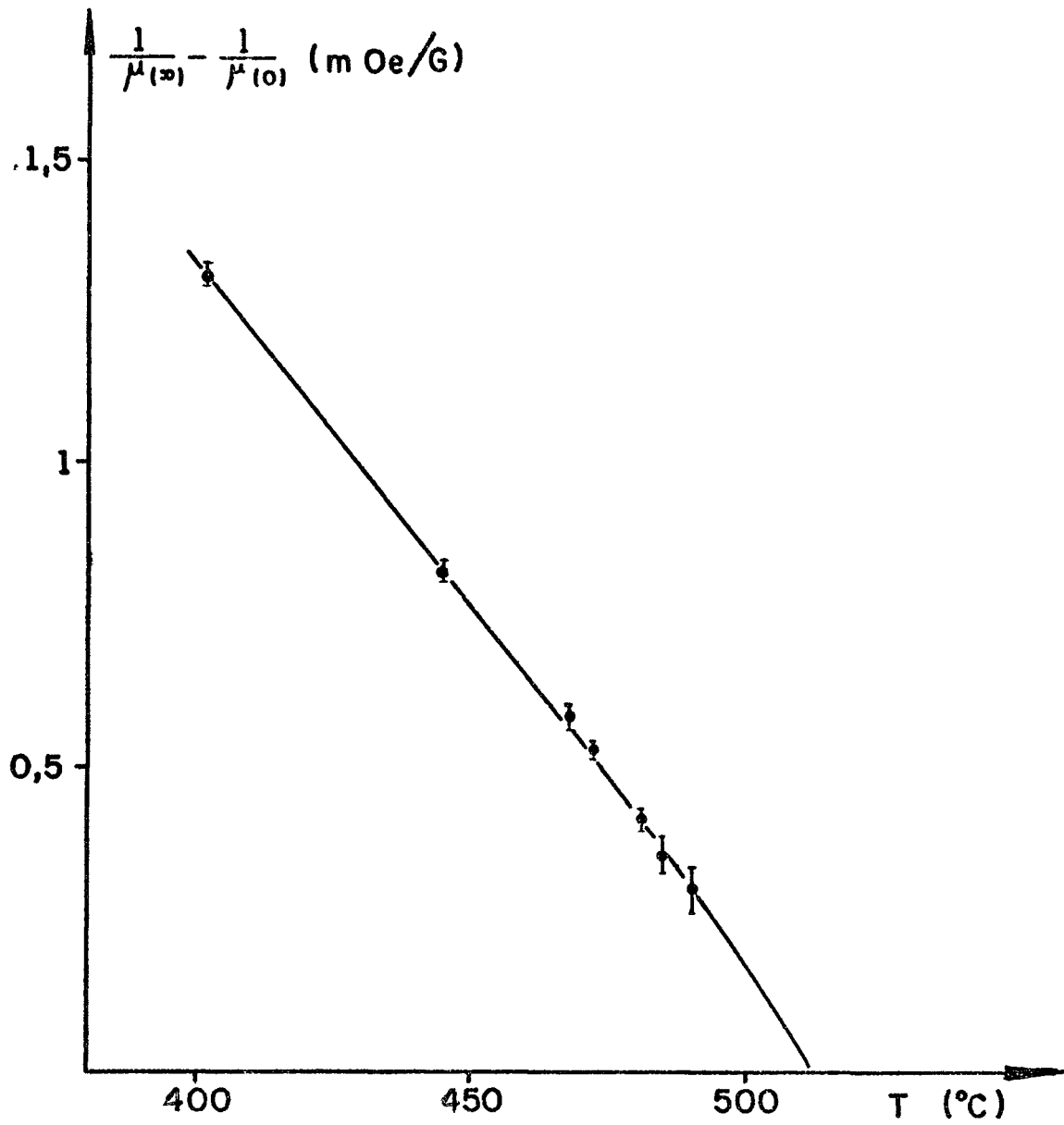


Fig. 3.25. Comportamento da amplitude de EMP em função da temperatura do tratamento térmico.

Temp(°C)	θ (sec)
402°C	$4,3 \times 10^5$
445°C	$1,9 \times 10^4$
467°C	$3,1 \times 10^3$
471°C	$2,4 \times 10^3$
483°C	$8,5 \times 10^2$
490°C	$6,1 \times 10^2$

O gráfico de $\log \theta$ em função de $\frac{1}{T}$ é linear, fig.3.27, o que nos permite determinar a energia de ativação média (\bar{E}_a) e a constante de tempo limite (θ_∞) do processo:

$$\bar{E}_a = (3,2 \pm 0,2)\text{eV} \quad \text{e} \quad 10^{\text{-20}}\text{s} < \theta_\infty < 10^{\text{-17}}\text{s}.$$

III-6. Determinação da energia de ativação do estágio A em amostras irradiadas

Como vimos na seção (I-6), os métodos para a determinação da energia de ativação são os mais variados. Se a distribuição e a concentração de defeitos for reprodutível em irradiações independentes, os valores de energia de ativação, determinados a partir de métodos distintos, dentro da incerteza experimental, devem ser os mesmos.

III-6-1. Amostra Fe-Ni (50/50)

Para a liga Fe-Ni utilizamos dois métodos:

A) Método de Meehan e Brinkmann (2 amostras)

Nesse caso a energia de ativação é determinada através da observação de um parâmetro qualquer do material, sensível à migração do defeito, durante um tratamento térmico isócrono e um isotérmico. A medida deste parâmetro (permeabilidade inicial no nosso caso) durante os dois tratamentos deve ser feita a uma mesma temperatura, temperatura essa em que a mobilidade do defeito seja desprezível (seção I-6-A).

Foram feitos, então, tratamentos isócronos de 20 minutos entre 40°C e 160°C e um tratamento isotérmico à temperatura de 92°C em amostras previamente desimantadas; a essa desiman

tação prévia corresponde uma determinada configuração das paredes de Bloch (cada parede no fundo de um determinado poço de potencial) a qual é mantida inalterada durante ambos os tratamentos. Todas as medidas de permeabilidade foram feitas à temperatura ambiente.

Então, se μ_0 é o valor de μ à temperatura ambiente antes do tratamento, $\mu(t)$ o valor de μ à temperatura ambiente após um tratamento durante um tempo t e μ_∞ o valor de μ correspondente à aniquilação do defeito segue:

$$\frac{\mu(t) - \mu_\infty}{\mu_0 - \mu_\infty} = \frac{N(t)}{N_0}$$

onde $N(t)$ é a concentração do defeito no instante t e $N_0 = N(t=0)$.

Os resultados dessas experiências, normalizados em relação à variação total estão na fig. 3.28.

Através do gráfico de $\ln \Delta \tau_i$ contra $\frac{1}{T_i}$ (fig. 3.29) obtemos, para tempos intermediários, uma energia de ativação de $(1,20 \pm 0,15) \text{ eV}$ para a migração do defeito responsável por esse estágio.

B) Procedimento de Brisoneau (4 amostras)

Através das curvas de desacomodação da permeabilidade inicial é possível determinar os tempos de relaxação (θ) em cada temperatura. Conhecidas as constantes de tempo, pode-se determinar a energia de ativação (seção 1-6-B).

Utilizando quatro amostras irradiadas nas mesmas condições, seguimos a evolução da permeabilidade inicial nas temperaturas de 71,75°C, 80°C, 90°C e 95°C por tempo suficiente para o completo desaparecimento do defeito. As temperaturas de tratamento foram escolhidas de forma a se ter precisão na medida do valor inicial e final da permeabilidade (em temperaturas muito baixas o valor de $\mu(t=0)$ é medido com grande precisão, mas, o valor final exige tempos experimentais muito grandes, enquanto que a altas temperaturas o valor final de μ é obtido rapidamente, havendo, porém, grande incerteza no valor de $\mu(t=0)$). Os resultados dessas experiências estão na fig. 3.30.

Na fig. 3.31 apresentamos as curvas teóricas sobre as

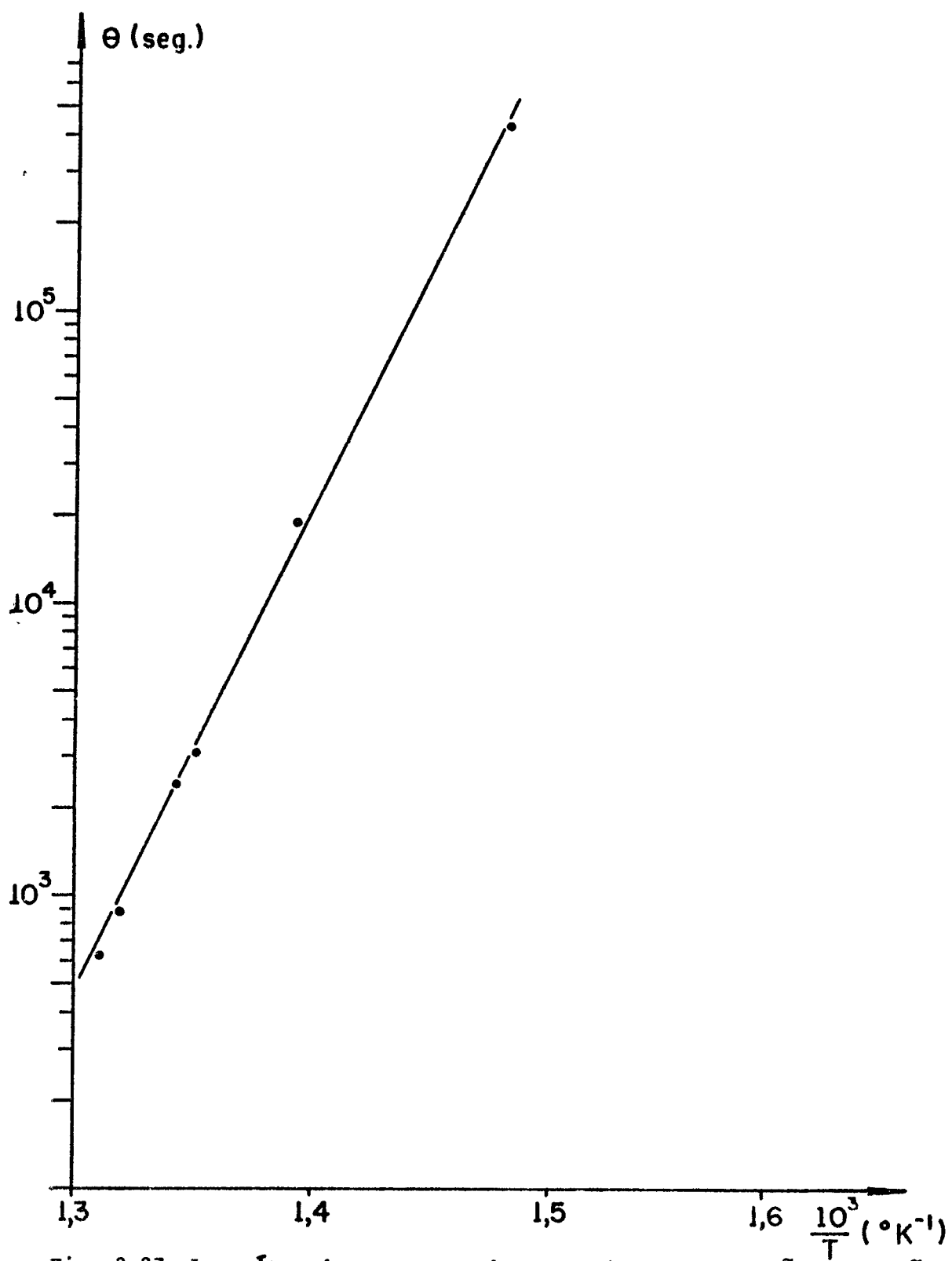


Fig. 3.27. Logarítmo da constante de tempo de desacomodação em função de $1/T$. A inclinação da reta dá a energia de ativação do processo.

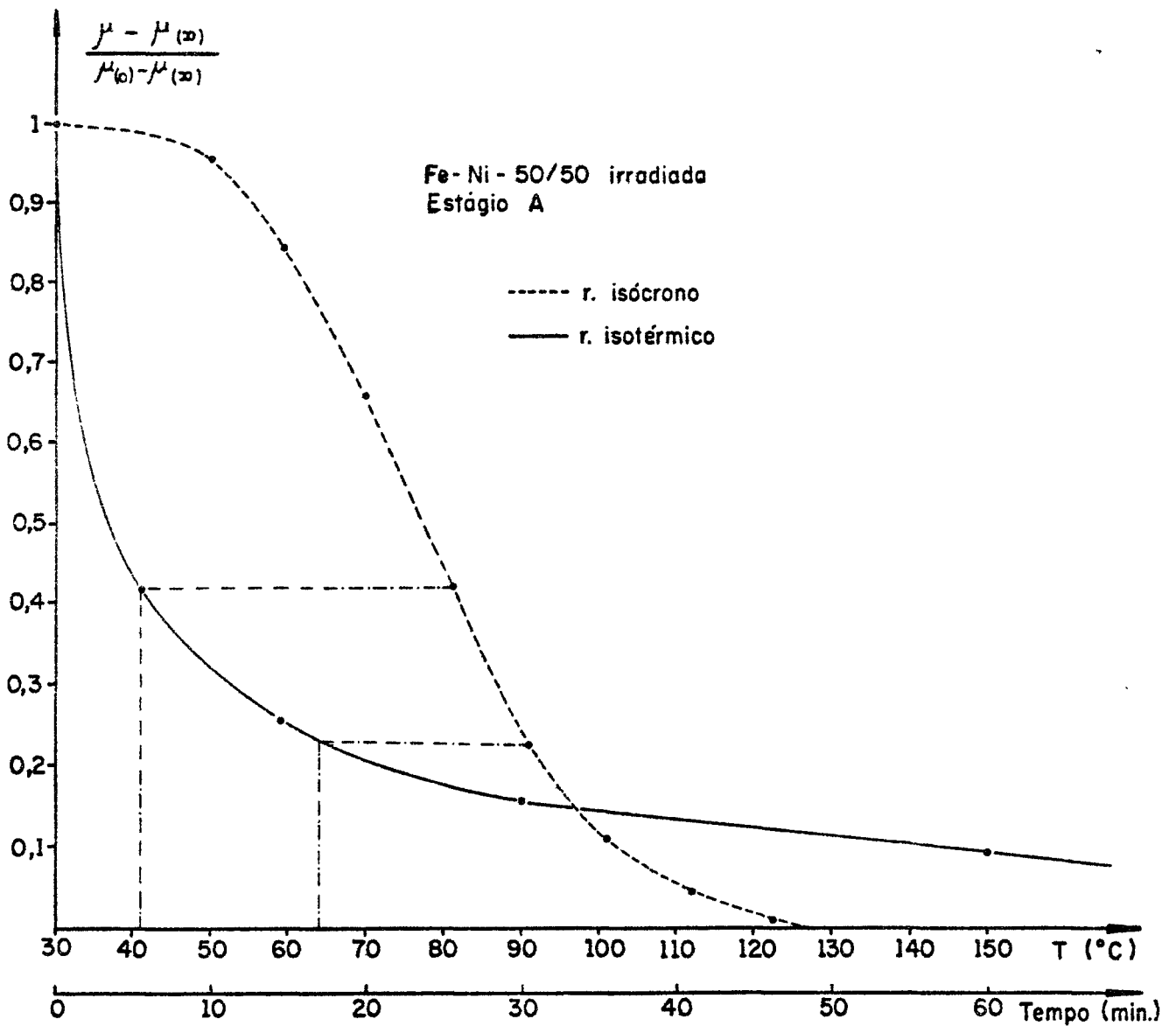


Fig. 3.28. Comparação entre os resultados obtidos para o tratamento isotérmico a 92°C e para os isócronos às temperaturas T. Ambas as curvas estão normalizadas em relação à variação total.

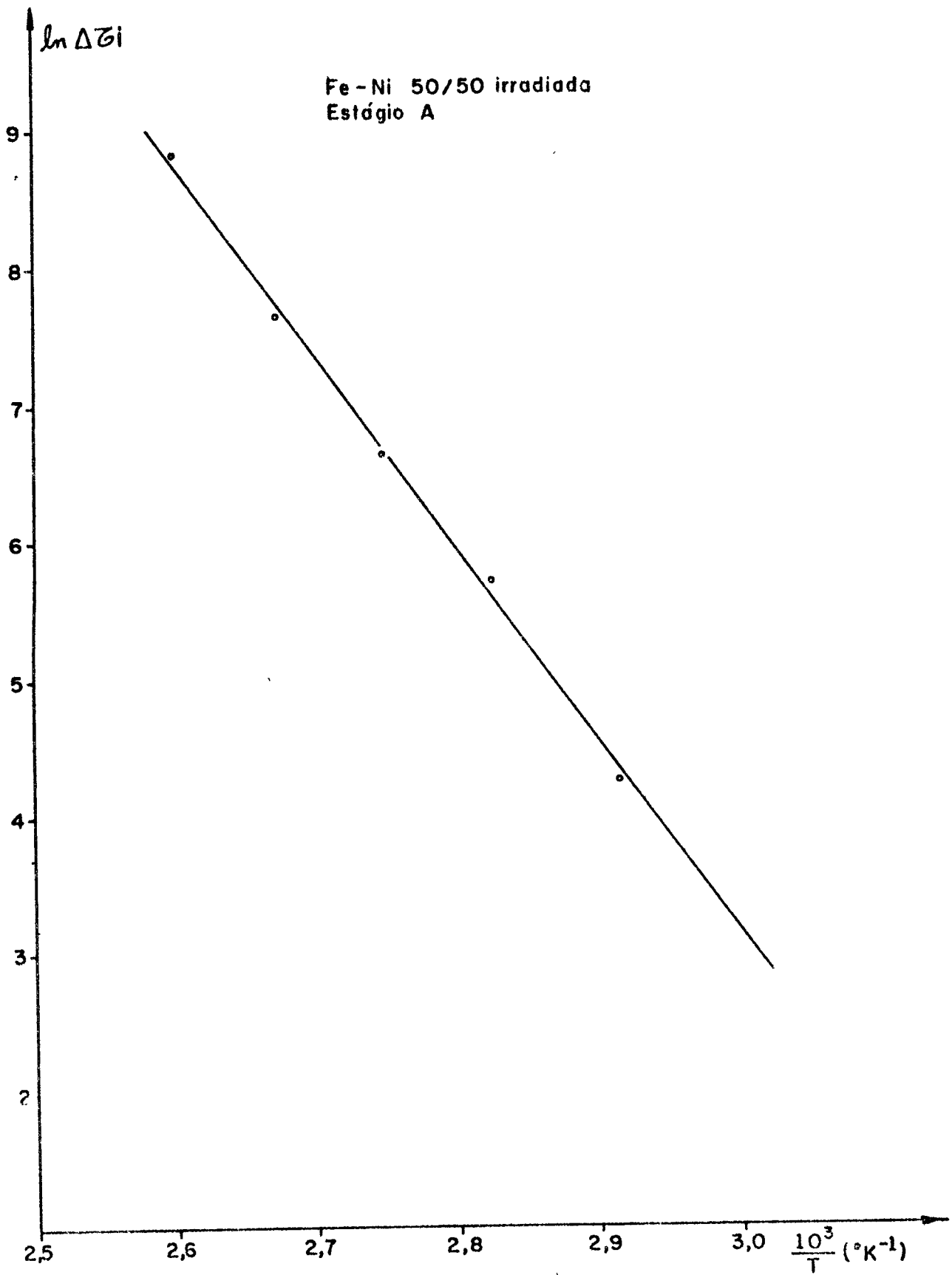


FIG. 3.29. Determinação da energia de ativação para o estágio A pelo método de Meechan e Brinkman

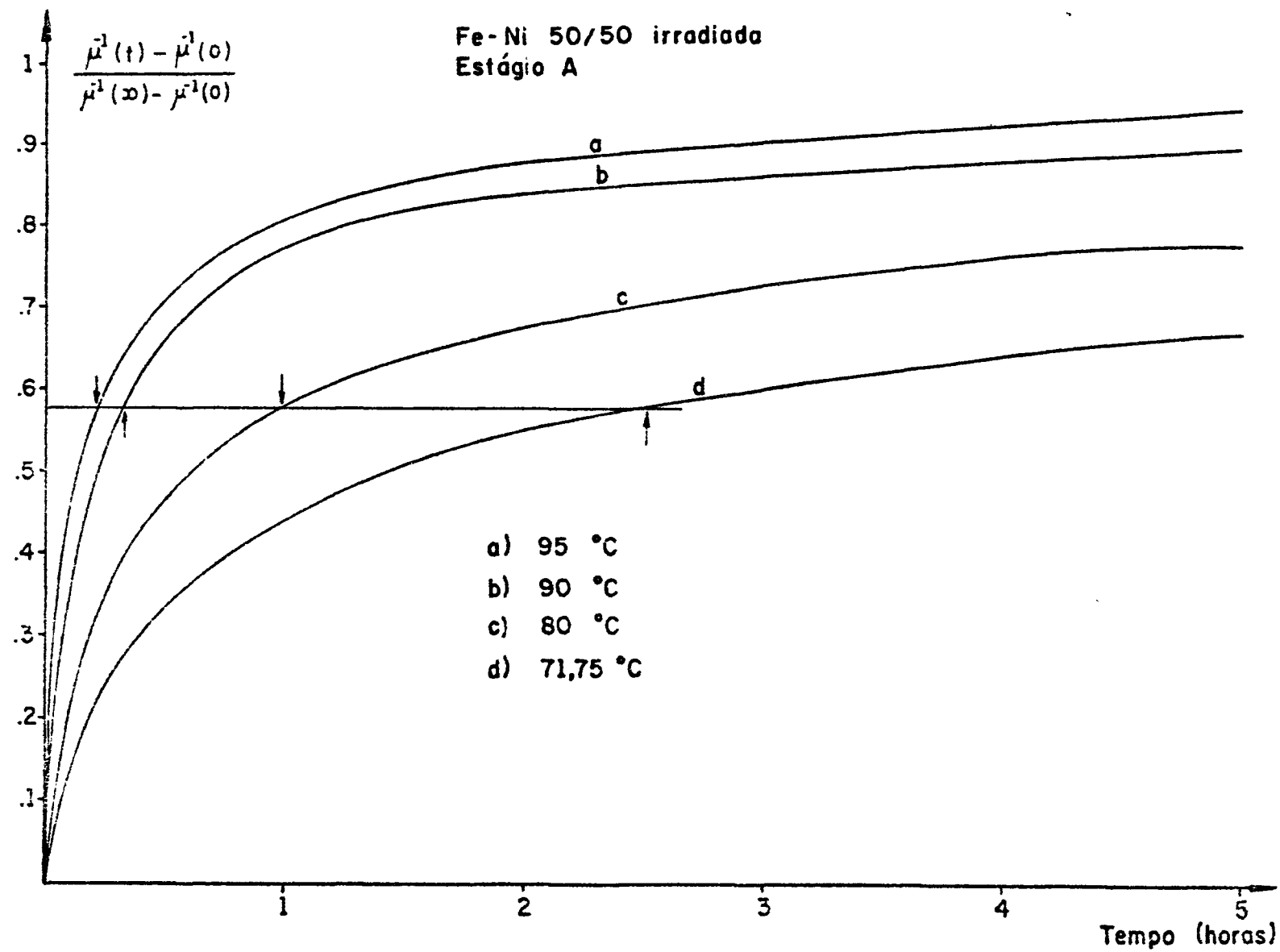


Fig. 3.30. Curvas, normalizadas, da desacomodação da permeabilidade magnética no estágio A da liga FeNi(50-50) irradiada, em diversas temperaturas.

quais colocamos a curva experimental obtida a 95°C: constatamos que a hipótese logarítmica para a distribuição das constantes de tempo se aplica bem com $16 < K < 32$.

De $g(\tau) = 0,575$ obtemos os tempos de relaxação:

Temp(°C)	θ (segundos)
71,75	10.060 \pm 60
80	4.300 \pm 60
90	1.380 \pm 30
95	850 \pm 30

Os valores de $\log \theta$, em função de $\frac{1}{T}$ estão na fig.3.32. A energia de ativação média (\bar{E}_a) e a constante de tempo limite (θ_∞) obtidos, foram:

$$\bar{E}_a = (1,25 \pm 0,08) \text{ eV} \quad \text{e} \quad \theta_\infty \approx 10^{-15 \pm 2} \text{ s.}$$

Para o defeito associado ao estágio A, a hipótese logarítmica conduz a uma energia de ativação distribuída segundo um espectro retangular cuja largura mínima em energia é de 0,17eV ($K = 16$) e a máxima é de 0,21 eV ($K = 32$).

Concluindo observemos que ambos os métodos nos levam a valores de energia de ativação praticamente iguais.

III-6-2. Amostra Fe-Ni-Mo (49,95%-49,95%-0,1%)

Utilizando três amostras dopadas com 0,1% de Mo e irradiadas por 5 horas na G.I., fizemos tratamentos isotérmicos às temperaturas de 84°C, 89,5°C e 91,5°C, acompanhando o decrescimento da permeabilidade no tempo. Os resultados, normalizados, dessas experiências estão na fig.3.33. Não é mostrada a curva obtida a 91,5°C para não sobrecarregar a figura.

Usando o procedimento de Brissoneau obtivemos para estes tratamentos os seguintes tempos de relaxação:

T(°C)	θ (s)
91,5	1.500 \pm 60
89,5	1.860 \pm 60
84	4.140 \pm 60

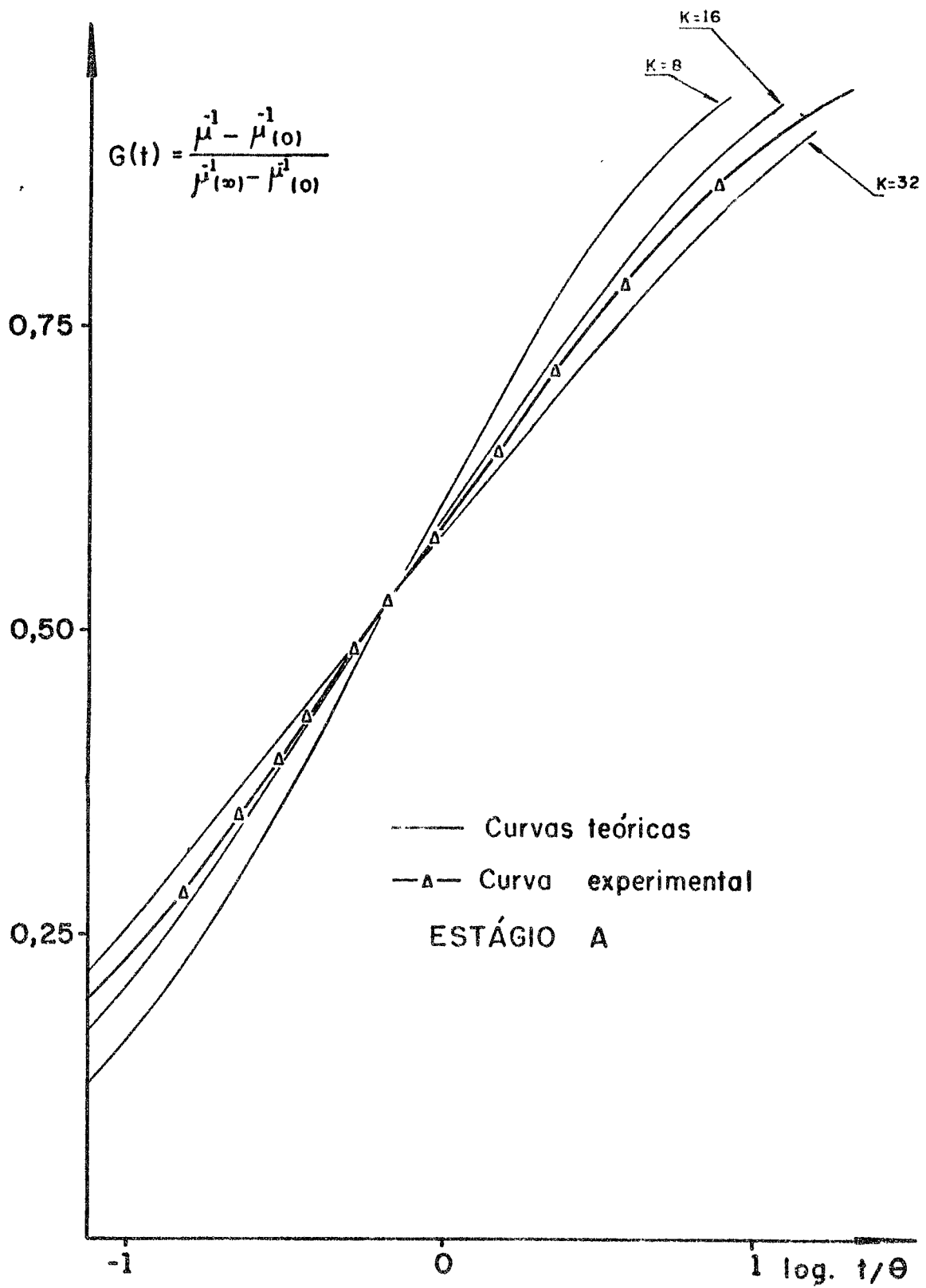


Fig. 3.31. Comparação entre as curvas teóricas de $G(t)$ e a curva experimental obtida a 95°C .

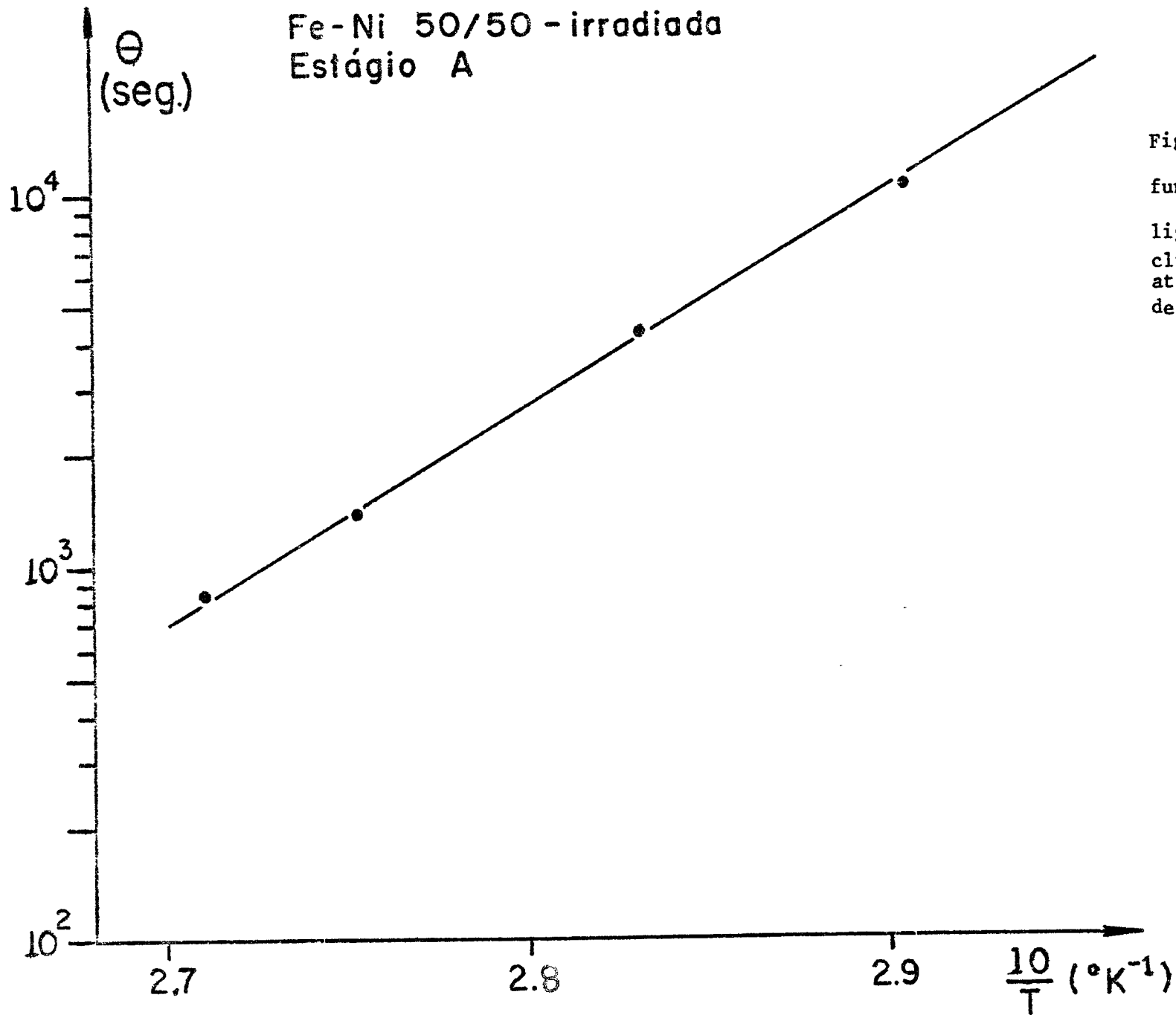


Fig. 3.32. Logarítmo das constantes de tempo médias em função de $\frac{1}{T}$, para o estágio A da liga Fe-Ni 50/50 irradiada. A inclinação da reta dá a energia de ativação média para a migração do defeito.

Da fig. 3.34, o comportamento de $\ln \theta \times \frac{1}{T}$ permite determinar uma energia de ativação (\bar{E}_a) e uma constante de tempo limite (θ_∞).

$$\bar{E}_a = (1,42 \pm 0,09) \text{ eV} \quad \text{e} \quad \theta_\infty \approx 10^{-17 \pm 2} \text{ s.}$$

A comparação com as curvas teóricas, de modo semelhante ao feito para a amostra pura, mostrou que os valores de K não se modificam, ou seja, $16 < K < 32$. A esses valores de K correspondem larguras em energia da mesma ordem das obtidas para a amostra pura ou seja, largura mínima de $0,17 \text{ eV}$ e máxima de $0,21 \text{ eV}$.

III-7. Temperatura de inversão no comportamento da permeabilidade - Temperatura de Curie

Os resultados obtidos durante os tratamentos térmicos lineares e isócronos evidenciam, nas amostras irradiadas, uma inversão de comportamento em temperaturas compreendidas entre uma determinada temperatura T_1 e a temperatura de Curie T_c .

Para a liga Fe-Ni pura é possível observarmos que essa inversão se inicia em torno de 320°C e é acelerada em torno de 450°C (T_2). Porém, essa separação nem sempre é nítida nas amostras dopadas. Na tabela (III-1) resumimos essas temperaturas, juntamente com as temperaturas de Curie observadas.

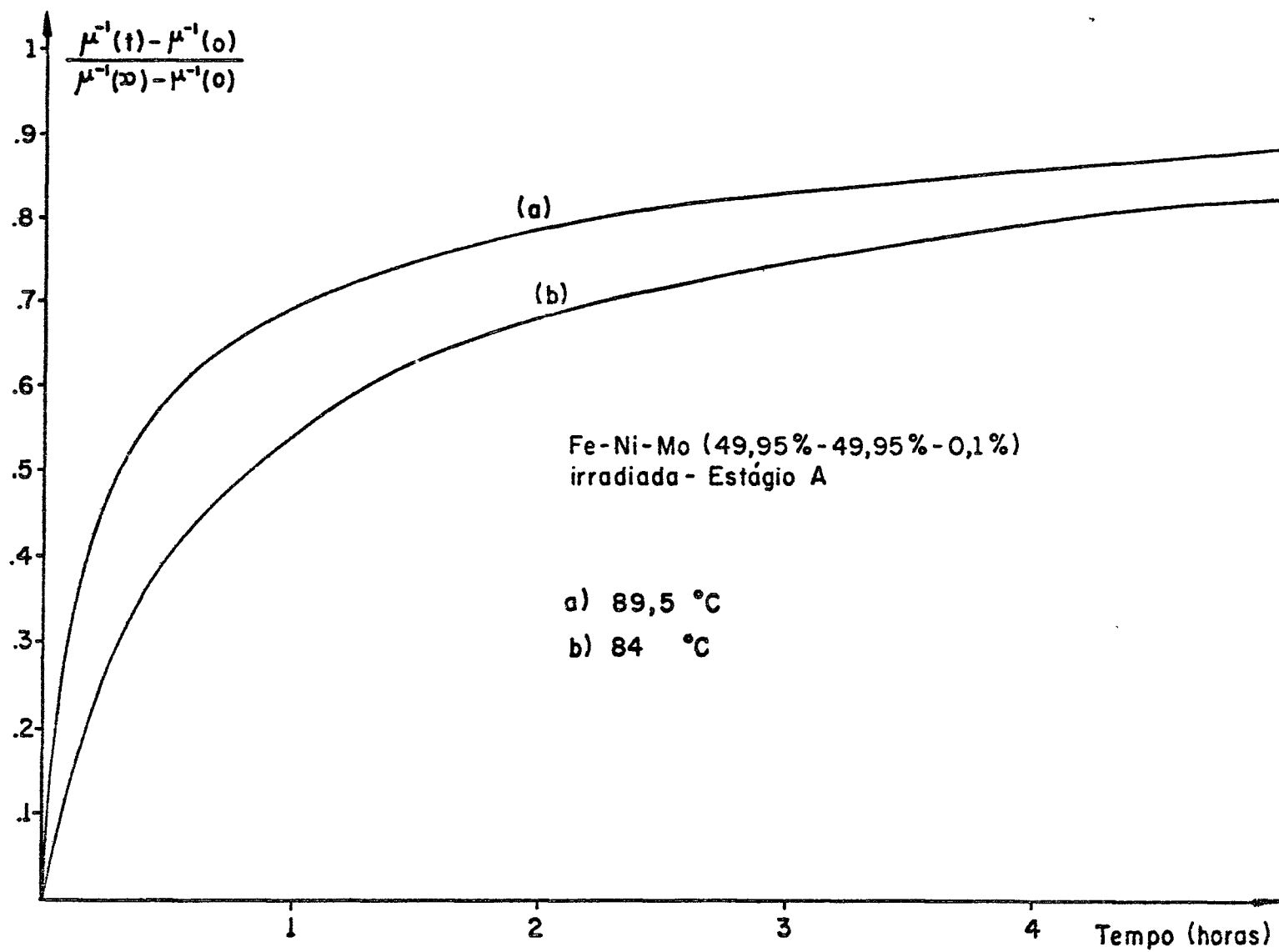


Fig. 3.33 Curvas, normalizadas, da desacomodação da permeabilidade no estágio A da liga FeNi dopada com 0,1% de Mo, em diversas temperaturas.

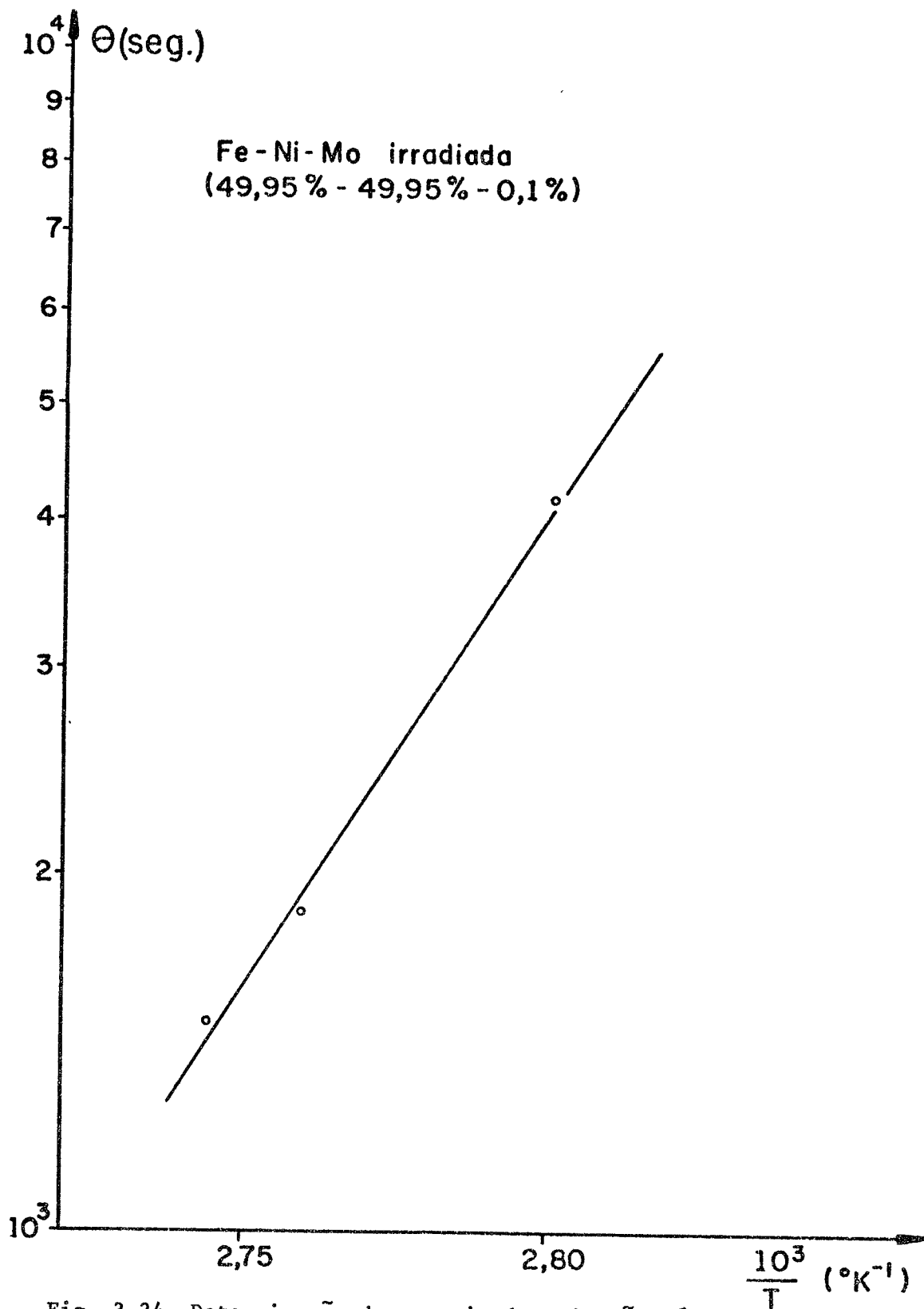


Fig. 3.34. Determinação da energia de ativação média no estágio A da liga dopada com 0,1% de Mo.

TABELA III-1

Amostra	T ₁ (°C)	T.T.L.	T.T.L.	T _c (°C)	
		T.T.I.	T.T.I.		
Pura		~ 350	~ 450	506 ^{±2}	504 ^{±2}
		~ 320	~ 450		
Mo	0,1%	~ 320	~ 450	499 ^{±2}	504 ^{±2}
	0,5%	~ 320	~ 440	487 ^{±2}	490 ^{±2}
		~ 340	~ 440		
	2%	~ 340	~ 450	414 ^{±2}	428 ^{±2}
4%	~ 230			343 ^{±5*}	
Si	0,1%	~ 330	~ 450		
	0,5%	~ 340	~ 430		
	2%	~ 330	~ 400		445 ^{±2}
		~ 330	~ 400		
4%	~ 350	~ 390		405 ^{±5*}	
Al	0,1%	~ 310	~ 450	498 ^{±2}	502 ^{±2}
	0,5%	~ 310	~ 450	495 ^{±2}	497 ^{±2}

T.T.L. Tratamento Térmico Linear

T.T.I. Tratamento Térmico Isócrono

* determinados durante os T.T.I.

IV - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As nossas discussões serão feitas, separando inicialmente os resultados obtidos para as amostras virgens daquelas das amostras irradiadas, analisando-os à luz dos conceitos expostos no capítulo I .

Para facilitar a discussão dos defeitos introduzidos pela irradiação com nêutrons, usando como referência a amostra pura, dividiremos as observações experimentais concernentes às amostras irradiadas em: estágios de difusão presentes em temperaturas inferiores a 200°C (região compreendida entre a temperatura ambiente e 200°C) e estágios presentes em temperaturas superiores a 200°C (intervalo 200°C-500°C).

Em seguida, analisaremos a inversão no comportamento da permeabilidade inicial das amostras irradiadas deixando para o fim desse capítulo a análise da temperatura de Curie e a discussão da influência do Molibdênio .

IV-1. Amostras Virgens

Todas as nossas experiências com as amostras não irradiadas evidenciam o efeito magnético posterior, na região compreendida entre 370°C e a temperatura de Curie T_c .

Ferguson⁽³⁰⁾, estudando ligas policristalinas de Fe-Ni em concentrações compreendidas entre 20% e 40% de Fe e dopadas com 0,5% de Mn observou, através de medidas de energia de anisotropia magnetocristalina induzida (EAMI), a formação de ordem direcional, entre 450°C e a temperatura T_c . Seus resultados estão na fig. 4.1 .

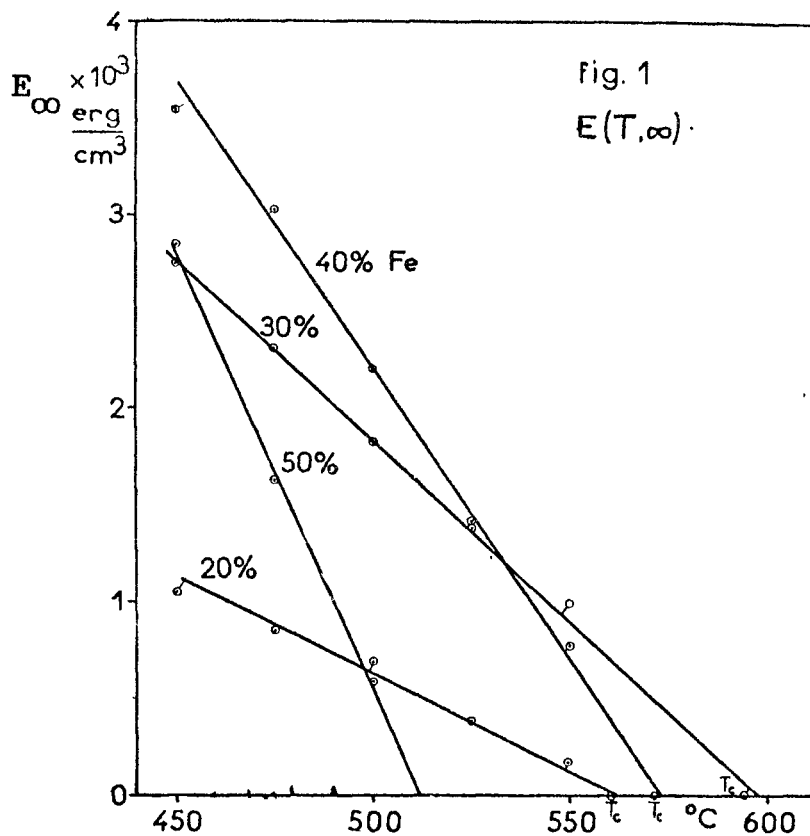


Fig.4.1-Energia de Anisotropia de equilíbrio durante tratamentos isotérmicos para diferentes ligas de Fe e Ni. (de acordo com E.T. Ferguson - ref.30).

Analisemos os resultados obtidos para a amostra do pado com 0,1% de Cr e mostremos que é possível interpretá-los em termos da teoria de ordem direcional desenvolvida por Néel⁽²⁵⁾ e Taniguchi e outros⁽²⁶⁾.

Lembremos que nessa região de temperatura, os pré-tratamentos feitos reproduzem o estado inicial; isto corresponde, de acordo com a expressão (I-37), a admitir que o estado de anisotropia presente na amostra é mantido sempre o mesmo. A têmpera realizada por nós, após os tratamentos acima de T_c , na região crítica em que o efeito ocorre, foi da ordem de 100°C/minuto e deve ser classificada como lenta. Consequentemente, durante essa têmpera, uma anisotropia pode ter se estabelecido na amostra. A desimantação, redistribuindo os domínios de Weiss, destrói uma parte dessa possível anisotropia sem contudo anulá-la totalmente. Então, na expressão (I-39), $E_0(T)$ representa a anisotropia presente na amostra após o pré-tratamento e $E(T,t)$ a anisotropia associada à desacomodação.

De acordo com a teoria, a dependência da EAMI e da amplitude de desacomodação com a temperatura deve ser aproximadamente do tipo $\frac{T - T_c}{T}$, onde T é a temperatura do tratamento. Aumentando a temperatura do tratamento a EAMI e a amplitude de desacomodação decrescem, devido ao crescimento das flutuações da imantação, e se anulam na temperatura de transição.

A observação das figuras (3-25) e (4-1), mostra que o comportamento obtido por nós para a amplitude de desacomodação é semelhante ao obtido por Ferguson. A dependência em $\frac{1}{T}$ prevista teoricamente é difícil de ser verificada já que o intervalo de temperatura utilizado, 400°C a 510°C, é muito pequeno para tanto; porém constata-se o decréscimo com T e a anulação na temperatura de Curie.

Baseados nessa análise é possível associarmos a zona de efeito magnético posterior, presente nas amostras virgens, à formação de ordem direcional, "pilotada" pela imantação local. O fato de os tratamentos térmicos feitos acima de T_c "apagarem" a memória de um tratamento térmico feito abaixo dela é uma clara indicação da veracidade dessa idéia (acima de T_c , $E(\infty, T) = 0$).

A energia de ativação de $3,2 \pm 0,2$ eV e 10^{-20} seg $< \theta_{\infty} < 10^{-17}$ seg, determinados para essa zona de efeito magnético posterior para a liga 50/50 dopada com 0,1% de Cr podem nos dar uma informação sobre o mecanismo envolvido. Apresentamos abaixo os resultados obtidos por outros autores em ligas Fe-Ni nessa região de temperatura:

Autor	(eV)	θ_{∞} (sec)	Amostra	Medida
Ferguson ⁽³⁰⁾	3,0	$\sim 10^{-17}$	Fe-Ni 50/50+0,5% Mn	EAMI
Marchand ⁽³²⁾	2,3	-	Fe-Ni 50/50 (J.M.)	resistividade
Gerstner e outros ⁽⁴⁰⁾	2,7	$\sim 10^{-16}$	Fe-Ni 40-60 (purga média)	permeabilidade
A.Ferro e outros ⁽⁴¹⁾	2,4	-	Fe-Ni 40-60 (purga média)	EAMI

Neiman e Shinjajev⁽⁴²⁾ estudando em altas temperaturas (acima de 1000°C) a autodifusão do Fe nas ligas Fe-Ni, obtiveram, para a liga 40-60 uma energia de ativação de 2,6 eV e $\theta_{\infty} \sim 10^{-15}$ seg. . Nesse caso θ_{∞} representa o tempo médio de salto de um átomo de Fe dentro da célula unitária da matriz, e a energia de ativação corresponde à altura da barreira de energia que um átomo de ferro deve vencer para saltar de um sítio a outro. Com as energias de ativação determinadas para a ordenação por tratamentos térmicos são da mesma ordem que as determinadas por autodifusão, admite-se que a ordenação se dê através da migração dos átomos da liga por autodifusão.

Considerando que a alteração nas porcentagens de ferro e níquel assim como a presença de dopantes podem alterar tanto θ_{∞} como E_a , a dispersão observada nos resultados obtidos pelos autores acima pode então ser entendida. Nosso resultado, dentro dessas considerações, concorda com o conjunto de valores acima. É possível portanto que a relaxação observada corresponda à ordenação através da difusão dos átomos da liga por intermédio das vacâncias térmicas (autodifusão).

IV-2. Amostras Irradiadas (defeitos introduzidos pela irradiação)

Na liga Fe-Ni(50/50) a irradiação com nêutrons à temperatura de $(28 \pm 2)^{\circ}\text{C}$, introduz uma variedade de defeitos que se aniquilam no intervalo de temperatura compreendido entre 50°C e a temperatura de Curie, ou seja, na região acima do estágio III (inclusive) dos metais puros. No capítulo anterior apresentamos nossos resultados experimentais utilizando uma nomenclatura própria, pois, a complexidade observada torna duvidosa a transposição pura e simples da terminologia usada para os metais puros.

Como já foi dito, para facilitar a discussão, separaremos nossas observações em duas partes: estágios presentes em temperaturas inferiores a 200°C e estágios presentes acima de 200°C .

IV-2-1. Estágios de difusão em temperaturas inferiores a 200°C

Nossos resultados evidenciam que na liga Fe-Ni(50/50) submetida à irradiação com nêutrons à temperatura ambiente, a aniquilação se faz, em dois estágios: um, cujo máximo se situa em torno de 85°C (A) e outro na vizinhança de 160°C (B) (curvas (b) e (c) da fig. 3.1, curva (b) da fig.3.2 e fig.3.3).

W. Chambron e outros⁽⁴³⁾, irradiando essa liga à temperatura do nitrogênio líquido com nêutrons e elétrons, mostraram que para pequenas exposições ($0,5 \times 10^{16}$ elétrons/cm²), a aniquilação dos defeitos criados se faz em dois estágios bem separados: um abaixo de 0°C e outro entre 70°C e 110°C (fig. 4.2).

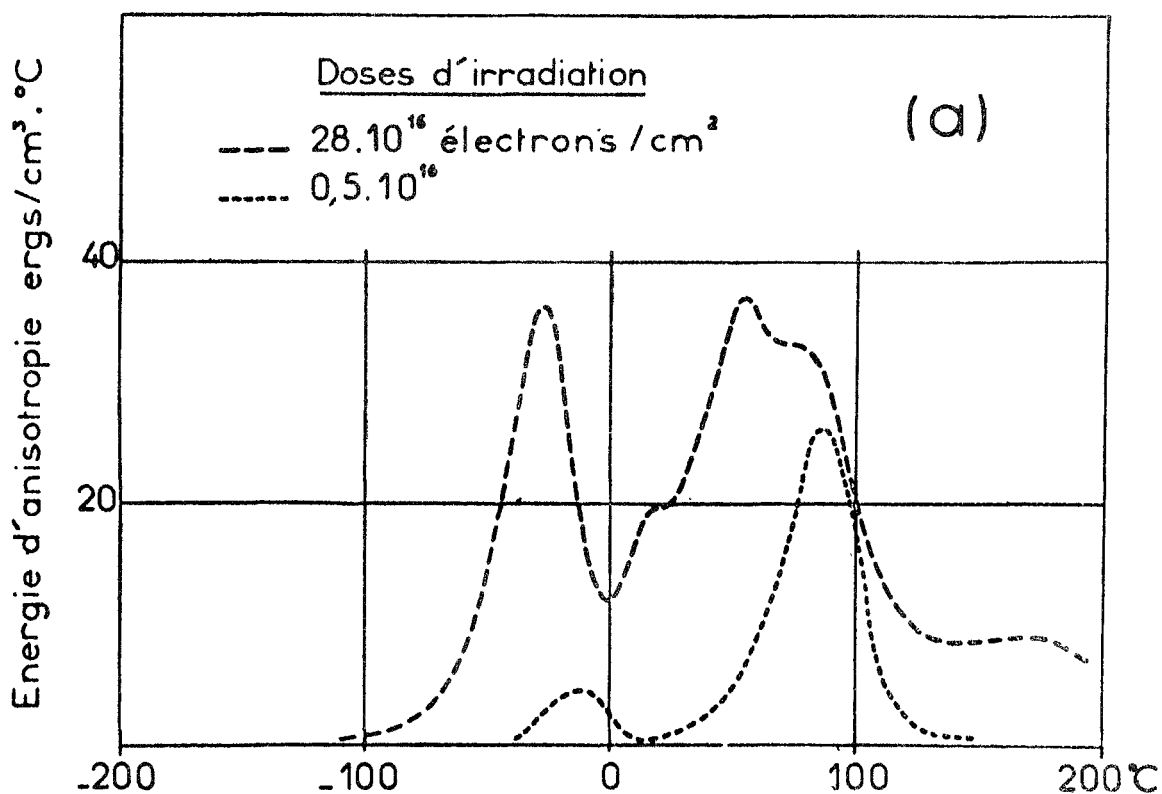


Fig.4.2 - Estágios de difusão observados por medidas de anisotropia magnética na liga Fe-Ni (50/50) irradiada a baixa temperatura com elétrons de 2 MeV. (de acordo com W.Chambron e outros, ref.43).

A. Chamberod⁽³⁵⁾, através de medidas de efeito magnético posterior, observou igualmente um estágio de difusão entre 70°C e 110°C em amostras filiformes, submetidas à têmpera em água ou mercúrio, a partir de temperaturas próximas de 1400°C (fig.4.3). A amplitude desse estágio é máxima quando o tratamento térmico prévio é feito na presença de hidrogênio e a têmpera é feita em mercúrio, procedimento este que permite um resfriamento muito mais rápido.

Brusetti⁽⁴⁴⁾, estudando, através de medidas de energia anisotropia magnetocristalina induzida, amostras submetidas à têmpera a partir de 1040°C, também observou dois estágios de difusão entre a temperatura ambiente e 200°C. A temperatura de têmpera utilizada pelo autor favorece, em princípio, a criação de vacâncias simples.

Analisando a desacomodação da permeabilidade inicial e admitindo um espectro logarítmico para a repartição de constantes de tempo, Chamberod⁽³⁵⁾ determinou uma energia de ativação média e limite para o processo correspondente ao estágio A, de $(1,10 \pm 0,15)eV$ enquanto Brusetti utilizando o método das tangentes⁽⁵⁾, obteve energias de ativação superiores a $1,1eV$ podendo atingir $1,30eV$. O resultado de $(1,25 \pm 0,10)eV$ por nós obtido, utilizando dois procedimentos diferentes, concorda, dentro da incerteza experimental com aqueles obtidos pelos autores acima citados. Em vista dessa concordância, podemos admitir que o defeito responsável pelo estágio A da liga Fe-Ni (50/50) é o mesmo, quer seja ele criado por irradiação com elétrons ou nêutrons, quer o seja por têmpera.

Se a têmpera é realizada em mercúrio, o que permite um resfriamento muito rápido, verifica-se que acima de 110°C há uma variação muito pequena na permeabilidade ao contrário do que acontece no caso de têmpera em água que é muito mais lenta (fig.4.3). Ora, a têmpera em mercúrio deve permitir a conservação de um número maior de vacâncias isoladas que de aglomerados (fig.4.3). Baseado nas medidas de energia de ativação e nos resultados de têmperas rápidas e lentas, Chamberod associou o estágio A à migração da vacância simples e os estágios em temperaturas superiores (B,C,etc.)

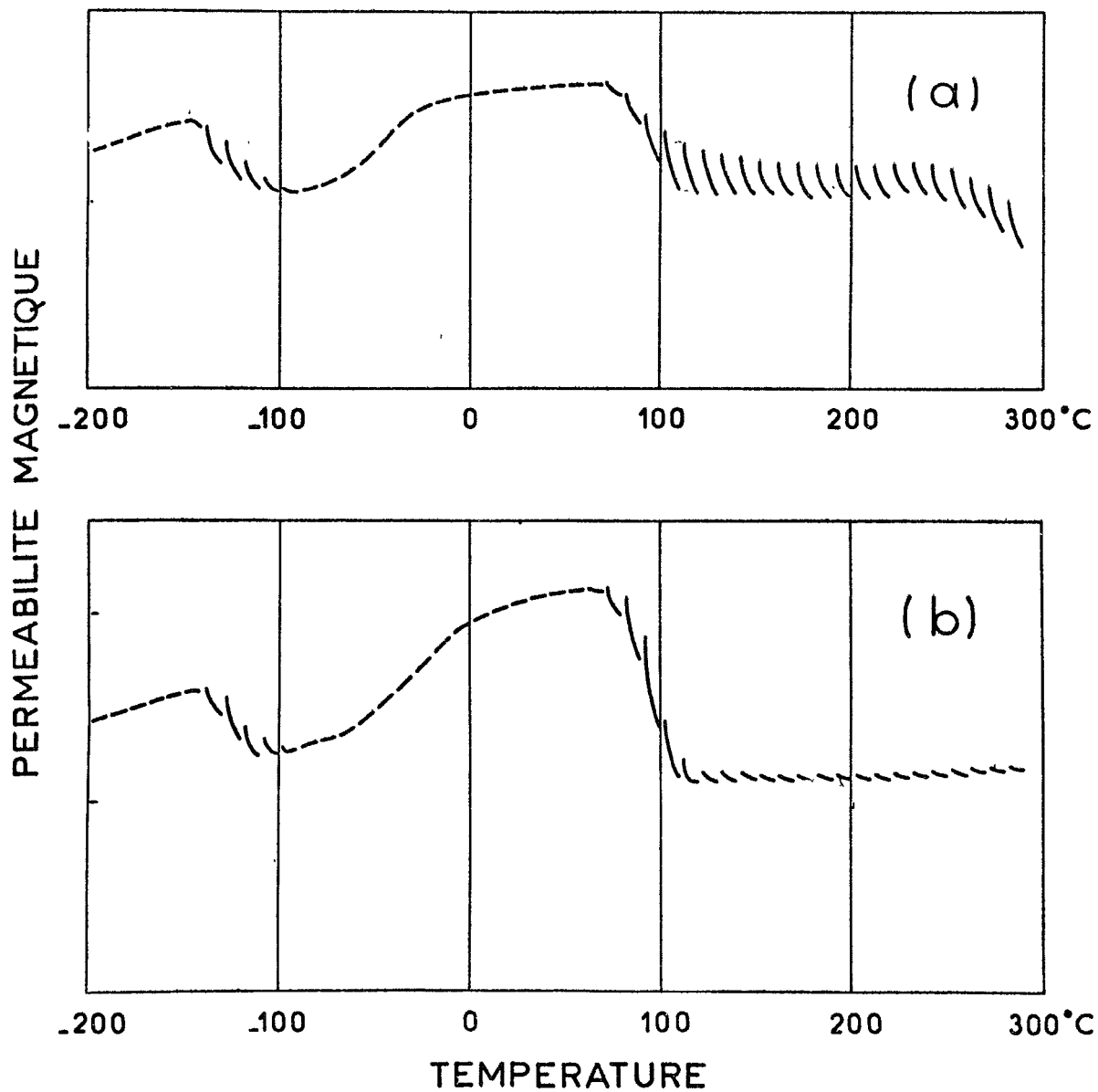


Fig. 4.3 - E.M.P. observado em fios de ferro níquel temperados:
 a) em água
 b) em mercúrio
 (de acordo com A. Chamberod, ref. 35)

à migração de vacâncias resultantes da destruição de complexos e aglomerados. Observemos que o estágio A ocorre na mesma região de temperatura onde, nos metais puros c.f.c., se situam os estágios III e IV aos quais, a maioria dos autores, associa a migração da vacância simples. Além disso, admite-se que a energia de ativação para a migração de vacâncias simples, nos metais puros, esteja compreendida entre $1,3\text{ eV}$ e $1,6\text{ eV}$ (45)(46)(47), ou seja, da mesma ordem de grandeza da obtida para o estágio A.

Estendendo o modelo acima, Brusetti sugeriu que o estágio B corresponderia à destruição de um complexo, possivelmente uma associação vacância-impureza. De acordo com essa suposição, a presença do estágio B em amostras purificadas por fusão por zona (muito puras), poderia ser explicada pela existência de impurezas em concentrações pequenas, impossíveis de serem eliminadas pelo tratamento purificador, e pode ser detetado por causa da grande sensibilidade das medidas magnéticas.

Nossos resultados evidenciam modificações sensíveis nos estágios de difusão quando um outro elemento é adicionado à liga; porém, na maioria dos casos ocorre superposição entre os vários estágios o que dificulta uma análise mais aprofundada. Lembremos que, em consequência da adição à amostra pura de pequenas concentrações (0,1% e 0,5%) das impurezas Al, Si e Mo, a amplitude dos efeitos observados é aumentada enquanto que para grandes concentrações (2% e 4%) de Mo ocorre o inverso.

Para o Al e Mo na concentração de 0,1% a separação entre os picos A e B é suficiente para desprezarmos os efeitos de superposição (). Nesse caso, observamos que quando passamos da amostra pura para a dopada, o pico A cresce, de um valor da ordem de 120 G/Oe para um valor de aproximadamente 250 G/Oe enquanto B varia de um valor $\sim 70\text{ G/Oe}$ para $\sim 150\text{ G/Oe}$.

Resultados semelhantes aos acima descritos foram obtidos para o Ni (cfc)⁽⁴⁸⁾. Quando este metal é dopado com 0,5% de Si, Co, Cu ou Sb, e irradiado com elétrons, ocorre um aumento na amplitude de todos os estágios de difusão, ou seja, há um crescimento da taxa de produção de defeitos pro-

vocada pela impureza; esse aumento não é o mesmo para todos os estágios, sendo os estágios II e III os mais drasticamente alterados (~2 a 3 vezes). Esse comportamento não foi observado no ferro puro (b.c.c.). Admite-se⁽²⁴⁾ que a presença da impureza altera os mecanismos de criação de defeitos durante a irradiação: pode estabilizar pares (vacância-intersticial) instáveis dificultando a recombinação, pode desfocalizar colisões focalizadas que terminem numa vacância, etc.

Admitiremos também que em nossas ligas dopadas com baixas concentrações de impurezas (0,1% e 0,5%) a amplificação dos estágios se dê de maneira semelhante ao que ocorre no Ni, embora uma comprovação desse modelo ainda não tenha sido obtida.

Em vista dessas considerações não poderem invalidar o modelo de vacâncias para o estágio A e em vista da concordância entre o nosso valor de energia de ativação e os de Chamberod e Brusetti, admitiremos esse modelo como válido. Então, o valor de energia de ativação obtido para o estágio A da amostra dopada com Mo significa que essa impureza dificulta a migração da vacância.

No estágio B ocorrem alterações bastante notáveis quando a amostra é dopada com Al e Si:

- o aumento da concentração de Al de 0,1% a 0,5% provoca aumento na superposição dos dois estágios tanto para a irradiação de 5 horas como para a de 8 horas.
- os efeitos da dopagem com Si se mostram muito mais complexos. Para uma dopagem de 0,1% de Si os estágios A e B estão presentes; para 0,5% de Si é possível se observar além dos estágios A e B um outro em torno de 210°C, para 2% de Si somente um estágio de grande largura é observado.

Toda essa complexidade somente pode ser entendida como sendo devida à formação de associações entre os defeitos introduzidos pela irradiação e os átomos de Si e Al como por exemplo, os complexos vacância-impureza, intersticial-impureza e outros. Lembremos que essa complexidade associada à adição de Si também foi observada nos estágios presentes a baixa temperatura na liga FeNi 50/50⁽²⁴⁾.

Finalmente observemos que nossos resultados vêm de

encontro às idéias de Chamberod e Brusetti sem contudo comprová-las.

IV-2-2. Estágios de difusão em temperaturas superiores a 200°C

Acima de 200°C, tanto na amostra pura como nas amostras dopadas, segue-se um efeito magnético posterior de amplitude praticamente constante com ligeiras variações do valor de permeabilidade inicial. A permeabilidade medida durante tratamentos térmicos isócronos, a temperaturas inferiores a ~450°C varia muito pouco e a existência de defeitos é mais visível através das medidas de EMP.

Admite-se que a presença de impurezas favorece a precipitação dos defeitos pontuais em aglomerados de vacâncias e intersticiais que se dissociam em temperaturas superiores a 200°C⁽⁴⁹⁾⁽²⁴⁾. De fato, experiências de aquecimento pulso realizadas por Brusetti⁽⁴⁵⁾ em amostras temperadas, evidenciaram que o produto da dissociação desses defeitos pode induzir o estágio A previamente eliminado por um tratamento térmico conveniente.

Nós admitiremos que os resultados obtidos correspondem à desagregação desses aglomerados e nos contentaremos em fazer algumas observações somente sobre suas naturezas. Um estudo mais completo exigiria o conhecimento da estrutura desses defeitos e dos produtos de sua dissociação, assim como da energia de ativação de cada processo elementar.

- os aglomerados que se dissociam em torno de 250°C (estágio C) nas amostras irradiadas e que também são observados após têmpera, não contêm, sem dúvida, senão algumas vacâncias, pois, a energia de dissociação dos mesmos é muito menor que a energia de auto difusão, que caracteriza a evaporação de vazios⁽⁵⁰⁾.
- acima de 250°C, os aglomerados menores, podendo ou não conter átomos de impureza, se dissociam e as vacâncias e/ou os intersticiais liberados se reagrupam em parte sobre os aglomerados mais volumosos que, por sua vez, se dissociam a temperaturas mais elevadas, o que explica a continuidade dos fenômenos registrados acima de 200°C.

IV-2-3. Sobre a natureza das bandas de E.M.P. em ligas irradiadas

As bandas de efeito magnético posterior, por nós detetadas, desaparecem à medida que elas acontecem e são acompanhadas de forte decréscimo de permeabilidade, que é parcialmente restaurado após cada desimantação. As medidas efetuadas durante os tratamentos térmicos isócronos, feitas com as paredes de Bloch fixas, evidenciam uma diminuição do valor da permeabilidade à temperatura ambiente no intervalo de 50°C a ~ 320°C .

O comportamento acima pode ser explicado pelo estabelecimento de ordem na liga pois:

- a) há uma correspondência entre as medidas de EAMI (ordem direcional) no equilíbrio e as bandas de EMP em amostras não irradiadas (IV-1) .
- b) na região de temperatura onde aparecem as bandas de EMP nas amostras irradiadas, são detetados "picos" de EAMI⁽³⁵⁾⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾ e sensíveis modificações na curva de histerese⁽⁴⁹⁾⁽⁵¹⁾ que os autores associaram à ordenação.
- c) segundo Néel (seção I-5), numa liga ferromagnética, quando a difusão de um defeito possibilita a permutação entre os átomos, estabelece-se sob a ação da imantação local uma estrutura que corresponde a um estado de energia magnética mínima e que tende a fixar em cada ponto a direção da imantação. Para, durante as medidas de EMP, se deslocar a parede de Bloch, ou seja, para se mudar localmente a direção da imantação, será necessário fornecer uma energia maior do que no estado desordenado ; isto se traduz macroscopicamente por uma diminuição da permeabilidade magnética.

Além disso, se as zonas de EMP correspondessem a um defeito anisotrópico a permeabilidade seria restaurada a temperaturas mais elevadas, seja após a aniquilação do defeito, seja quando o mesmo se torna suficientemente móvel para acompanhar as variações de imantação durante a medida.

Esse tipo de efeito magnético posterior associado à reorientação de um defeito anisotrópico é observado para os

intersticiais de H, C e N nas ligas Fe-Ni. Para a liga FeNi 50/50 a reorientação do H ocorre abaixo da temperatura ambiente (região não estudada), enquanto que a do C e N ocorre em torno de 100°C ⁽⁵²⁾.

Obs: o fato da reorientação do C não ter sido observada nas amostras virgens pode ser interpretado como uma confirmação da excelente pureza de nossas amostras e da eficiência do tratamento inicial.

IV-3. Sobre a inversão no comportamento da permeabilidade

Já vimos na seção (I-8) que na liga FeNi (50/50) ocorre uma transição ordem-desordem cuja temperatura crítica é de 320°C ⁽³²⁾; durante irradiação em temperaturas inferiores à temperatura crítica, a ordem a longo alcance pode se desenvolver. Além dessa ocorre certamente a ordem direcional. Chamberod⁽³⁵⁾ estudando a interação entre esses dois tipos de ordem em monocristais de Fe-Ni mostrou que as ordens direcional e FeNi a longo alcance desenvolvem-se simultaneamente nessa liga sendo mais rápida a evolução da primeira. Para pequenas exposições de nêutrons o efeito da ordem direcional é predominante.

Observemos que a temperatura onde se inicia a inversão da permeabilidade, na maioria das amostras, é da mesma ordem da temperatura crítica de transição ordem-desordem (Tabela III-1). Isto vem reforçar a idéia de que os decréscimos de permeabilidade correspondem à ordenação da liga enquanto os aumentos correspondem à destruição dessa ordem. De acordo com os resultados de Chamberod, podemos admitir então que um pequeno grau de ordem FeNi a longo alcance e a ordem direcional, desenvolvem-se na liga através da migração dos defeitos introduzidos por nossas irradiações.

Nossas observações de EMP evidenciam, nas ligas irradiadas, a presença de difusão de defeitos em todo o intervalo de temperatura situado entre T_1 (temperatura em que há modificação de comportamento) e T_2 (temperatura de Curie). Associamos essa difusão à destruição de aglomerados de defeitos (seção IV-2-2). Nessa região de temperatura tanto os intersticiais como as vacâncias têm grande mobilidade e uma

vez escapando de um aglomerado tendem a destruir o excesso de ordem presente.

Acima de 370°C, nossos resultados nas amostras não irradiadas (desordenadas) mostram a presença de EMP. Na seção IV-1 associamos esse EMP à ordenação direcional por intermédio das vacâncias térmicas.

Então o ligeiro crescimento acima da temperatura de inversão deve corresponder à destruição de um pequeno grau de ordem a longo alcance através dos defeitos liberados pelos aglomerados enquanto que o rápido crescimento em torno de 450°C deve corresponder à destruição da ordem direcional, por intermédio dos defeitos oriundos dos aglomerados e das vacâncias térmicas.

IV-4. Temperatura de Curie

As primeiras medidas de Wakelin e Yates⁽⁵³⁾, da temperatura de Curie em ligas de FeNi em função da composição, evidenciaram um "pico" nas vizinhanças de 75% de Ni, que os autores associaram à formação de ordem FeNi₃. Para essa composição observaram decréscimo da temperatura de Curie da liga desordenada quando da adição de Mo.

Experiências mais recentes⁽³²⁾⁽⁵⁴⁾ mostraram a existência de um outro pico nas vizinhanças da concentração 50% Fe, associado à ordem Fe-Ni. Paralelamente observou-se um forte aumento da temperatura de Curie com a ordenação: por exemplo a temperatura de Curie no estado ordenado, para a combinação 37% de Ni, é superior em 320°C à do estado desordenado, enquanto que para a composição 50/50 essa separação é da ordem de 200°C.

Néel⁽⁵⁵⁾⁽⁵⁶⁾ propôs para a integral de troca média, de uma liga AB a relação:

$$\bar{J} = \frac{N_{AA} J_{AA} + N_{AB} J_{AB} + N_{BB} J_{BB}}{N_{AA} + N_{AB} + N_{BB}}$$

onde N_{AA} , N_{AB} e N_{BB} representa o número de pares AA, AB e BB e J_{AA} , J_{AB} e J_{BB} as integrais de troca relativas a esses diferentes pares. A esta integral de troca média \bar{J} está associada uma temperatura de Curie. A temperatura de Curie será maior quanto maior for \bar{J} . Marchand⁽³²⁾ partindo dessa expressão e utilizando o parâmetro de ordem a curto alcance, σ , exprimiu a integral de troca média no estado ordenado e desordenado por:

$$\bar{J}_{ord.} - \bar{J}_{des.} = \frac{\sigma}{6} (J_{FeNi} - \frac{1}{2} (J_{FeFe} + J_{NiNi}))$$

com $J_{FeNi} > \frac{1}{2} (J_{FeFe} + J_{NiNi})$

Dessa expressão vemos que se a liga se ordena, ou seja, se σ cresce, a temperatura de Curie aumenta.

Os valores por nós determinados para a temperatura de Curie estão resumidos na tabela III-1. Podemos observar que:

- o valor, por nós determinado, de $(506 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ para a amostra 50/50 (F.Z.) virgem, discorda ligeiramente, de início, dos valores: 520°C obtido por Wakelin e Yates⁽⁵³⁾, 512°C obtido por A.Ferro⁽⁴¹⁾ e 500°C obtido por Marchand⁽³²⁾ e Barruel⁽⁵⁴⁾ para a liga desordenada.
- tanto nas amostras virgens como nas irradiadas, a temperatura de Curie decresce com o aumento da concentração de impurezas. Para a liga FeNi (50/50) a adição de Mo decresce a temperatura de Curie de modo semelhante ao obtido por Wakelin e Yates⁽⁵³⁾ para a liga FeNi; dopada com essa impureza.
- ocorrem ligeiras diferenças entre as temperaturas de Curie de amostras virgens e irradiadas; essa diferença é bem nítida para a liga dopada com 2% de Mo.
- o decréscimo da T_c provocado pela adição de Mo é superior ao provocado pela adição de Si e Al, para iguais concentrações.

De acordo com as considerações expressas no início dessa seção, é de se esperar que a temperatura de Curie da

liga irradiada seja superior à da liga virgem, o que provavelmente explica a ligeira diferença observada. Por outro lado, um grau de ordem superior ao permitido pelo equilíbrio termodinâmico, presente na liga, somente é destruído rapidamente acima de 450°C (seção IV-3). Se a adição de uma impureza decresce a temperatura de Curie, pode acontecer que uma parte da ordem presente na amostra irradiada não tenha condições de ser destruída (por exemplo se $T_c < T_c$); este argumento explicaria o nítido aumento de T_c na amostra dopada com 2% de Mo e irradiada.

Em vista da dependência da temperatura de Curie com o grau de ordem e com a presença de impurezas, a ligeira discordância entre o valor obtido por nós e pelos autores acima citados, para a liga FeNi 50/50 virgem, não deve ser tão séria; os tratamentos iniciais e o grau de pureza seguramente são diferentes.

IV-5. Influência do Molibdênio

Nossos resultados evidenciam os seguintes fatos para a liga dopada com Mo :

- 1) a adição de 2% de Mo diminui a taxa de desacomodação, ou seja, a ordenação direcional se processa mais lentamente do que na amostra pura, na zona de EMP que ocorre nas amostras virgens (fig.3.13);
- 2) a amplitude de variação da permeabilidade de amostras irradiadas diminui quando se adiciona à amostra pura 2% e 4% de Mo (fig.3.12).

Poderemos levantar inicialmente as seguintes hipóteses compatíveis com esses resultados:

- a) a adição de Mo umenta somente a energia de formação da vacância. Se isto ocorre, a uma temperatura T a concentração de vacâncias em equilíbrio térmico, dada pela expressão (I-4), será menor na amostra dopada do que na amostra pura. Como o EMP entre 370°C e a temperatura de Curie se dá através da migração das vacâncias em equilíbrio térmico (seção IV-1), uma diminuição na concentração dessas vacâncias, implica numa diminuição da taxa de

desacomodação (fato 1).

- b) a adição de Mo umenta somente a energia de migração da vacância. Se a energia de migração da vacância na amostra dopada é maior do que na amostra pura, o número total de saltos efetuados na unidade de tempo pelas vacâncias na temperatura T (expressão I-7), será menor na primeira do que na segunda. Consequentemente, de acordo com (IV-1), a desacomodação na amostra dopada será mais lenta (fato 1).
- c) a adição de Mo altera os mecanismos de criação de defeitos durante uma irradiação. Se isto ocorre, após uma irradiação de amostras dopadas obteremos uma concentração de defeitos diferente da obtida para a amostra pura. Se essa concentração de defeitos diminuir com a dopagem, então, a amplitude dos efeitos que dela dependem também diminuirá.
- d) a adição de Mo em concentrações elevadas inibe o desenvolvimento de ordem através de outros mecanismos.

Analisemos as proposições acima:

Sabemos que numa liga as vacâncias podem interagir com os átomos do soluto. Devido a essas interações admite-se que para a vacância a energia de formação é menor e a energia de migração é maior na liga do que no metal puro de origem⁽⁵⁷⁾. Este comportamento, de fato, foi verificado experimentalmente para as ligas Ag-Zn⁽⁵⁸⁾, Cu-Al⁽⁵⁹⁾. De acordo com estas observações, é de se esperar que a adição de uma impureza a uma liga diminua a energia de formação da vacância. Então a hipótese (a) pode ser considerada irrealista e ser excluída. Porém, a hipótese (b) continua válida. De fato, a energia de migração determinada para o estágio A na amostra dopada com 0,1% de Mo, o qual foi associado à migração da vacância, vem confirmar esta suposição (seção IV-1).

Porém, se apenas (b) for válida, a amplitude do estágio A nas amostras dopadas com Mo, não deveria ser alterada pela irradiação; este estágio deveria apenas se deslocar para temperaturas mais elevadas. Isto contudo não ocorre (fato 2). Consequentemente, apenas a hipótese (b), não explica os resultados experimentais.

Se o Mo altera um dos mecanismos possíveis de criação de defeitos (hipótese c), a concentração destes, após uma irradiação, na amostra pura é diferente da existente na amostra dopada. Na seção (IV-2-1) admitimos que pequenas adições de impureza (0,1% e 0,5%) aumentam a taxa de criação de defeitos, de modo semelhante ao que ocorre no Ni puro. Então deveríamos ter para as dopagens elevadas (2% e 4%) um aumento na concentração de defeitos; isto implicaria num comportamento contrário ao observado experimentalmente (fato 2). Porém, é possível pensarmos que exista uma concentração crítica de Mo abaixo da qual a taxa de criação de defeitos é aumentada e acima dela essa taxa é diminuída; assim o comportamento observado poderia ser entendido. Essas idéias podem ser testadas medindo-se a concentração de defeitos introduzidos por uma irradiação, por exemplo, através da variação de resistividade residual. Essas irradiações e medidas devem ser feitas em temperaturas suficientemente baixas (Ni líquido) de forma a evitar que alguns defeitos se aniquilem. Nas condições atuais de nosso grupo, estas experiências são impraticáveis por não dispormos de um dispositivo de irradiação a baixa temperatura. Em outras palavras a hipótese (c) não pode ser testada.

Sabe-se que a adição de impurezas inibe a formação de ordem a longo alcance⁽⁶⁰⁾. Para a liga FeNi₃, a adição de impurezas como V, Cr, Mo e W inibe a ordem a longo alcance enquanto que Si, Ge, Mn não afetam a ordenação.

Goman'kov e outros⁽⁶¹⁾, estudando, através da difração de nêutrons, a liga FeNi dopada com essas impurezas, em concentrações variando de 0% a 8% e medindo o parâmetro de ordem a longo alcance após tratamentos térmicos idênticos, verificaram de fato esse comportamento. Para o caso específico do Mo observaram que a adição de 4% deste, elimina praticamente a possibilidade de ordem a longo alcance.

As investigações desses autores mostraram ainda, que nessas ligas dopadas, além da mudança de estrutura ocorrem também alterações na configuração eletrônica do estado 3d. Propuseram então que a distribuição espacial da perturbação introduzida pela impureza reflete a interação desta com os átomos da matriz. Esta perturbação pode ser considerada co-

mo sendo basicamente de dois tipos:

- em alguns casos a perturbação é localizada no átomo de impureza e os momentos magnéticos da matriz não se modificam;
- em outros casos, a impureza dopante muda os momentos magnéticos dos átomos vizinhos em várias esferas de coordenação.

Para o Mo, o qual substitui um átomo de Fe, a perturbação é do segundo tipo. Este interage fortemente com átomos de Ni. Na estrutura ordenada FeNi₃, um átomo de ferro tem na sua segunda esfera de coordenação oito átomos de ferro. Então a substituição de um átomo de ferro por Mo provoca a ocupação preferencial dos sítios da segunda esfera, por átomos de Ni e a superestrutura é inibida.

Um mecanismo desse tipo não pode ser em princípio excluído como sendo o responsável pelos fatos (1) e (2). A perturbação eletrônica introduzida pelo Mo tanto na liga FeNi como na liga FeNi₃ pode ser a mesma. Na estrutura ordenada Fe-Ni, um átomo de Fe tem oito átomos de Ni e seis átomos de Fe na primeira esfera de coordenação e seis átomos de Fe na segunda. Se o Mo interage atrativamente com os átomos de Ni é possível que estes ocupem com maior probabilidade as vizinhanças da impureza, inibindo assim a ordenação. Então, a hipótese (d) pode ser verdadeira.

Como mostramos, a diminuição, da taxa de ordenação (fato 1) e da amplitude de variação de permeabilidade (fato 2) pode ser associada ao mecanismo (b) e uma decisão sobre a ação dos mecanismos (c) e (d) somente pode ser obtida após experiências complementares.

V - CONCLUSÕES

O estudo, por nós realizado, permitiu-nos verificar que a ordem direcional se desenvolve na liga ferro-níquel (50/50) e que o estabelecimento dessa ordem pode ser acompanhado através do EMP .

Podemos então observar que:

- a liga se ordena, por tratamentos térmicos, na região compreendida entre 370°C e a temperatura de Curie. A energia de ativação desse processo de ordenação é da mesma ordem da energia de ativação para a difusão do Fe e do Ni na liga o que nos permite concluir que a ordenação por tratamentos térmicos se desenvolve por auto-difusão;
- a irradiação com nêutrons rápidos acelera o processo de ordenação: nas ligas irradiadas a ordem direcional foi observada, após tratamentos térmicos, desde a temperatura de 50°C. Nesse caso a ordenação se dá pela migração dos átomos da liga, facilitada pela presença dos vários defeitos introduzidos pela irradiação;
- a temperatura de Curie das ligas parcialmente ordenadas (ligas irradiadas) é ligeiramente inferior à das ligas desordenadas (ligas não irradiadas);
- a temperatura de Curie das ligas dopadas com Al, Si e Mo é inferior a temperatura de Curie da liga pura. Para iguais concentrações de impureza o decréscimo provocado na temperatura de Curie pelo Mo é maior do que o provocado pelo Si e Al .

No estudo dos defeitos introduzidos pela irradiação com nêutrons rápidos à temperatura ambiente, pudemos verificar que:

- a adição de Si, Al e Mo à amostra pura, em concentrações pequenas (0,1% e 0,5%) provoca aumento da amplitude dos estágios de difusão, de modo semelhante ao que ocorre quando impurezas são adicionadas ao Ni puro. Adições de Mo em concentrações elevadas (2% e 4%) provoca a diminuição da amplitude dos estágios;

- admitindo o modelo de Chamberod⁽³⁵⁾ as vacâncias migram em torno de 80°C na amostra pura com uma energia de ativação de 1,25eV ;
- a adição de 0,1% de Mo provoca o aumento da energia de ativação da vacância para 1,4eV , dificultando a sua migração;
- acima de 110°C se aniquilam defeitos mais complexos e estes correspondem a associação dos defeitos introduzidos pela irradiação, entre eles ou com as impurezas. Tais resultados vêm de encontro às idéias de Chamberod⁽³⁵⁾ e Brusetti⁽⁴⁴⁾ .

Verificamos que nas ligas irradiadas e submetidas a tratamentos térmicos isócronos e lineares ocorre uma inversão de comportamento da permeabilidade magnética. Essa inversão se inicia em torno da temperatura crítica de transição ordem-desordem (320°C) e é acelerada em torno de 450°C. Interpretamos esse resultado associando o comportamento abaixo de 320°C ao estabelecimento simultâneo de um pequeno grau de ordem a longo alcance FeNi e da ordem direcional e, o comportamento acima de 320°C à destruição da ordem. Assim, entendemos o início da inversão como correspondendo à destruição da ordem a longo alcance, por intermédio dos defeitos oriundos da aniquilação de aglomerados, e o aceleramento da inversão como causado pela destruição da ordem direcional por esses defeitos e pelas vacâncias térmicas.

Esses resultados se confirmada nossa interpretação, são interessantes pois sugerem a utilização de medidas de permeabilidade magnética inicial para a determinação da temperatura crítica de transição ordem-desordem em ligas ferro magnéticas.

Observamos uma diminuição da taxa de ordenação por tratamentos térmicos (entre 370°C e Temperatura Curie) na liga dopada com 2% de Mo . Esse efeito é acompanhado da diminuição da amplitude dos estágios de difusão quando essa liga é irradiada. Tentamos interpretar esses resultados levantando um certo número de hipóteses consistentes com nossas observações experimentais. Através da análise de cada

uma dessas hipóteses e utilizando resultados de outros autores em outros metais e ligas, conseguimos eliminar algumas delas sem contudo resolvermos o problema. Uma solução mais realista dos efeitos da adição de Mo em concentrações elevadas somente poderá ser obtida com experimentos complementares.

Sugestões

Dada a vastidão desse assunto o trabalho por nós desenvolvido pode ser qualificado como uma pequena contribuição e é evidentemente incompleto. Podemos sugerir, de acordo com os objetivos pretendidos, por futuros interessados, uma série de possíveis trabalhos.

Se o interesse for um estudo mais aprofundado de defeitos na liga sugerimos:

- além da técnica aqui utilizada, o uso de outras: medidas de resistividade, de anisotropia magnetocristalina, de atrito interno e de microscopia eletrônica;
- irradiações em temperaturas baixas (He líquido) com elétrons e nêutrons rápidos. A partir de resultados com irradiações com elétrons de energias-crescentes pode-se tentar entender os resultados de irradiações com nêutrons. Lembremos aqui que a compreensão das estruturas de defeitos existentes em temperaturas superiores à temperatura ambiente, pressupõe o conhecimento das estruturas possíveis de existir em temperaturas inferiores;
- estudos paralelos dos defeitos introduzidos por têmpera, em ligas dopadas. Tais estudos são seletivos no sentido de que excluem, dos resultados, os defeitos de natureza intersticial. Pode-se assim testar a idéia de Brusetti de que o estágio B corresponde a uma associação vacância impureza; isto não nos foi possível devido à grande complexidade inerente às irradiações no reator.

Podemos sugerir a utilização da desacomodação da permeabilidade magnética inicial entre 370°C e a temperatura de Curie (ordem direcional) para o estudo da nucleação de cavidades (voids), durante irradiação no caroço do reator.

Através da comparação das cinéticas no reator e fora dele, em iguais temperaturas, pode-se ter uma informação sobre a supersaturação de vacâncias a qual propicia o surgimento das cavidades. Para este estudo, medidas paralelas de microscopia eletrônica são necessárias. Este aspecto é de grande interesse tecnológico nos dias de hoje.

Se o interesse for um estudo mais aprofundado da temperatura crítica de transição ordem-desordem na liga FeNi e da sua dependência com impurezas, sugerimos as medidas de permeabilidade pela sua grande sensibilidade. Para tanto devem ser feitas cinéticas no reator de modo semelhante ao que se faz com resistividade (vide ref. 32).

Quando à influência do Mo pode-se, determinar o grau de ordem a longo alcance e verificar sua dependência com a concentração dessa impureza. Assim poder-se-á concluir se a adição de Mo em concentrações elevadas inibe a ordenação. Alguns probleminhas serão enfrentados e para contorná-los sugerimos:

- acelerar a ordenação através de irradiações com elétrons de forma a evitar a ativação das amostras o que prolongaria e dificultaria excessivamente as medidas.
- usar difração de nêutrons. Não aconselhamos a utilização de difração de raios X devido às grandes dificuldades que teriam de ser enfrentadas para a obtenção dos resultados. Um resumo dos problemas que surgiriam pode ser encontrado na ref.62.

REFERÊNCIAS

1. WEISS, P., J. Phys. 6, 667, (1907)
2. BITTER, F., Phys. Review 38, 1903, (1931); 41, 507, (1932)
3. CHIKAZUMI, S. - "Physics of Magnetism" John Wiley and Sons. Inc, N.Y., (1964)
4. LANDAU, L. and LIFCHITZ, E. - "Eletrodinâmica dos meios contínuos" Ed.Mir., Moscou, (1969)
5. DAMASK, A.C. and DIENES, D.J. - "Point Defects in Metals" Gordon and Breach Science Publ., New York - London , (1963)
6. SHEUMON, P.G. - "Diffusion in Solids" Mc.Graw Hill Book Comp., (1963)
7. SIMMONS, R.O. and BALLUFI, R.W., Phys.Rev. 109, 1142,(1958)
8. FRIEDEL, J. - "Dislocations" Pergamon Press, N.Y. (1964)
9. DIENES, G.J. - "Studies in Radiation Effects on Solids" , vol.2 Gordon and Breach Science Publ., New York-London - Paris, (1967)
10. BILLINGTON, D.S., and CRAWFORD, J.H. - "Radiation Damage in Solids" Princeton University Press, (1961)
11. THOMPSON, D.O., BLEWITT, T.H. and HOLMES, D.K., J. App. Phys. 28, 742, (1956)
12. SCHILLING, W. e co-aut. - "Vacancies and Intestitials in Metals", North Holland, Amsterdam, (1969)
13. VAN BUEREN, H.G. - "Imperfections in crystals" North Holland Publ. Comp. - Amsterdam
14. RAYLEIGH, L., Phil. Magas. 23, 225, (1887)
15. RICHTER, G., Ann. Physik 29, 605, (1937); 32, 683, (1938)
16. FAHLENBRACH, H. and SOMMERKORN, G., Tech. Mitt. Krupp. 15, 161, (1957)
17. MOSER, P. - "Tese de doutoramento" - Grenoble, França, (1965)

18. PERETTO, P. - "Tese de doutoramento" - Grenoble, França, (1967)
19. SEEGER, A., SCHILLER, P. and KRONMÜLLER, H. Phil. Mag. 5, 853, (1960)
20. KRONMÜLLER, H., SEEGER, A. and SCHILLER, P., Z. Naturforsch, 15a, 740, (1961)
21. KRONMÜLLER, H., SCHAEFER, H.E. and RIEGER, H. - Phys. Stat. Sol. 9, 863, (1965)
22. KRONMÜLLER, H. - "Vacancies and Interstitials in metals" North Holland, Amsterdam, (1969)
23. NÉEL, L., J. Physique, 13, 249, (1952)
24. DAUTREPPE, D. - "Studies in Radiation Effects in Solids" Gordon and Breach S.P. - New York (1969)
25. NÉEL, L., J. Physique 15, 225, (1954)
26. TANIGUCHI, S. and YAMAMOTO, M., Sci Rept. Res. Inst., Tohoku Univ. A7, 269, (1955)
27. BRISSONEAU, P., C.R. Acad. Sci, Paris, 244, 1174, (1957)
- ✓28. BETHE, H., Proc. Roy. Soc. A150, 552, (1935)
- ×29. BRAGG, W.L., and WILLIAMS, E.J., Proc. Roy. Soc., A145, 699, (1934)
- ✓30. FERGUSSON, E.T., C.R. Acad. Sci, Paris, 244, 2363, (1957)
- △31. PAULEVÉ, J., DAUTREPPE, D., LAUGIER, J. and NÉEL, L., C.R. Acad. Science, Paris, 254, 965, (1962)
- ◁32. MARCHAND, A. - "Tese de Doutoramento" - Grenoble, França, (1965)
- ◁33. BROSSON, P. - "Tese de Mestrado" - Grenoble, França, (1966)
- ◁34. NÉEL, L., C.R. Acad. Science, Paris, 257, 2917, (1963)
- ◁35. CHAMBEROD, A. - "Tese de Doutoramento", Grenoble, França, (1968)
- ◁36. SORDI, L. - "Tese de Mestrado" - I.F.USP, (1969)
- ◁37. LUCKI, G. - "Tese de Doutoramento", I.F.USP - (1970)

38. ENGLISH, A.T. and SHIN, G.Y., J. App. Phys. 38, 1183, (1967)
39. ZEITZ, F. e co-aut. - "Imperfections in Nearly Perfect Crystals John Wiley, New York, (1952)
40. GERSTNER, D. and KNELLER, E., J. App. Phys. 32, 3645, (1961)
41. FERRO, A. e co-aut., I.E.E.E. Trans. Mag., vol 2, nº 4, (1966)
42. NEIMAN, M.B. and SHINIAEV, A.I., Doklady Akad. Nauk., URSS, 102, 969, (1955)
43. CHAMBRON, W., CHAMBEROD, A. and PAULEVÉ, J., C.R. Acad. Sci., Paris, 262, 1417, (1966)
44. BRUSETTI, R. - "Tese de Mestrado" - Grenoble, França, (1970)
45. SCHERRER, S. e co-aut., C.R. Acad. Sci., Paris, 261, 3571, (1965)
46. MUGHRABI, H. and SEEGER, A., Phys.Stat. Sol., 19, 251, (1967)
47. FLYNN, C.P., Phys. Rev. 171A, 682, (1968)
48. ODDOU, J.L. CASSAYRE, C.M. and MOSER, P., Phys. Stat. Sol. 17, 793, (1966)
49. SCHINDLER, A.I., KERNOHAN, R.H. and WEERTMAN, J., J. App. Phys. 35, 2640, (1964)
50. BRUSETTI, R. and CHAMBRON, W., J. Phys. Chem. Sol. 33, 993, (1972)
51. FERRO, A. and SOARDO, G.P., J. App. Phys. 40, 3051, (1969)
52. BECKER, J.J., J. App. Phys. 40, 1526, (1969)
53. WAKELIN, R.J. and YATES, E.L., Proc. Phys. Soc., B66, 221, (1953)
54. BARRUEL, F. - "Tese de Mestrado" - Grenoble, França, (1968)
55. NÉEL, L., Ann. Phys. 18, 5, (1932)
56. NÉEL, L., Ann. Phys. 5, 232, (1936)

57. WECHSLER, W.S. and KERNOHAN, R.H., J. Phys. Chem. Sol. 7, 307, (1958)
58. NOWICK, A.S. and SLADEK, R.J., Acta Met. 1, 131, (1953)
59. WECHSLER, W.S. and KERNOHAN, R.H., Bull. Amer. Phys. Soc. 3, 118, (1958)
60. NESBITT, E.A. e co-aut., J. App. Phys., 36, 1235, (1965)
61. GOMAN'KOV, V.I., PUZEI, I.M. and MAL'TSEV, E.I., Sov.Phys. Doklady vol 15, nº 9, 874, (1971)
62. PAULEVÉ, J. e outros, J.Phys. T23, 841, (1962)