

PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

F-690 – Iniciação Científica II

Universidade Estadual de Campinas

Determinação do coeficiente de expansão térmica de uma liga de Fe-Ni (Invar) por difração de raios-x



ALUNO: Thiago Francisco Clementino de Oliveira
RA: 148069
fcoliveirathiago@gmail.com

ORIENTADOR: CARLOS MANUEL GILES ANTÚNEZ DE MAYOLO
giles@ifi.unicamp.br

RELATÓRIO PARCIAL

INSTITUIÇÃO:

Introdução

Em 1897, o físico suíço Charles Edouard Guillaume descobriu que ligas de ferro e níquel numa proporção de 36% de níquel e 64% de ferro apresentavam coeficiente de expansão térmica próxima de zero em uma vasta região de temperatura, uma característica notável para uma liga metálica condutora, o que lhe rendeu o Premio Nobel em Física em 1920 [1]. Desde então, muito se tem estudado e proposto para os fenômenos físicos que originam este efeito, denominado Invar por seu descobridor, sendo que o mais aceito é o modelo 2γ (2γ -state model [2-3]), proposto por Weiss em 1963. Este modelo sugere a existência de dois estados estáveis da fase γ -Fe FCC, um ferromagnético, com o ferro em um estado eletrônico denominado de alto spin (high-spin, HS) em que as interações magnéticas favorecem um volume maior, e outro não magnético, com o ferro em um estado baixo spin (low-spin, LS) e menor volume. Ao aquecer a liga, as excitações térmicas favorecem a transição HS para LS, criando uma diminuição do volume que compensa o aumento de volume devido à expansão térmica e mantendo o volume constante dando origem ao efeito Invar.

As ligas de Invar são usadas em aplicações onde se deseja obter estabilidades mecânicas altas mesmo com variações de temperatura de dezenas de graus, como em relógios atômicos ou padrões de comprimento.

O coeficiente de expansão térmica α é definido pela relação:

$$\alpha \Delta T = \Delta d/d \quad (1)$$

onde Δd é a variação da distância interatômica d medida entre as temperaturas T_i e T_f , e $\Delta T = T_f - T_i$.

A estrutura cristalina da liga de $\text{Fe}_{0,64}\text{Ni}_{0,36}$ na fase γ , é cúbica de face centrada (FCC), portanto a medida do espectro de difração de raios-x permite a determinação precisa do coeficiente de expansão térmica através da determinação do parâmetro de rede para diferentes temperaturas. Como o valor de α é da ordem de 10^{-6} medidas de $\Delta d/d$ da ordem de 10^{-5} serão necessárias. Isto pode ser alcançado com refinamentos de parâmetros de rede por refinamento Rietveld.

O interesse na medida do coeficiente de expansão térmica do Invar em função da temperatura terá como motivação a sua aplicação na interpretação de resultados de medidas do coeficiente de expansão térmica resolvido no tempo.

Além de fazer estas medidas, foram realizadas várias medidas em diversos bulks e filmes, procurando caracterizá-los e comprovar se estes apresentam ou não o efeito Invar.

Este projeto é parte de um projeto maior do Laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios-X (LCARX), onde o projeto principal objetiva entender o efeito invar com resolução temporal.

Materiais e Métodos

É sabido que a interação de cristais com raios-X produz um padrão difração, e a partir desde, é possível conhecer a estrutura atômica da sua amostra de cristal. Ou seja, a difração de raios-X permite-nos medir grandezas da ordem de 10^{-10} metros, que é a distância interatômica.

Sendo assim, a partir de um difratograma, podemos encontrar o parâmetro de rede a de um cristal, e com ele calcular o coeficiente de expansão térmica α .

Temos que:

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \quad (\text{i})$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{ii})$$

Como no caso cúbico, que é o do invar, $a=b=c$, das duas equações acima concluímos que:

$$a = \frac{\sqrt{h^2+k^2+l^2}\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (\text{iii})$$

Conhecendo os índices de Miller da reflexão estudada, obtemos o parâmetro de rede, portanto.

A partir de todo embasamento teórico, sintetizado acima e descrito no relatório parcial, foi possível compreender os resultados de várias medidas, feitas tanto no LCARX, quanto no APS, em Chicago, onde parte do grupo foi fazer medidas.

Nas medidas usamos bulks de invar, porém tentamos também obter filmes finos para realizar essas medidas, sem obter muito sucesso. Os filmes não apresentaram a estequiometria correta. Porém continuamos estudando no laboratório formas de fabricar filmes com a estequiometria correta, para usá-los futuramente em outros experimentos.

Resultados

A primeira parte no estudo do baixo coeficiente de expansão térmica da liga FeNi foi realizar medidas em baixa temperatura, de 20K até 300K. Espera-se que uma liga metálica submetida a estas condições contraia com a diminuição na temperatura.

Sendo assim, fizemos estas medidas no LCARX, no difratômetro de pó Rigaku, variando a temperatura de 20 em 20K. Os difratogramas obtidos estão na figura 3.

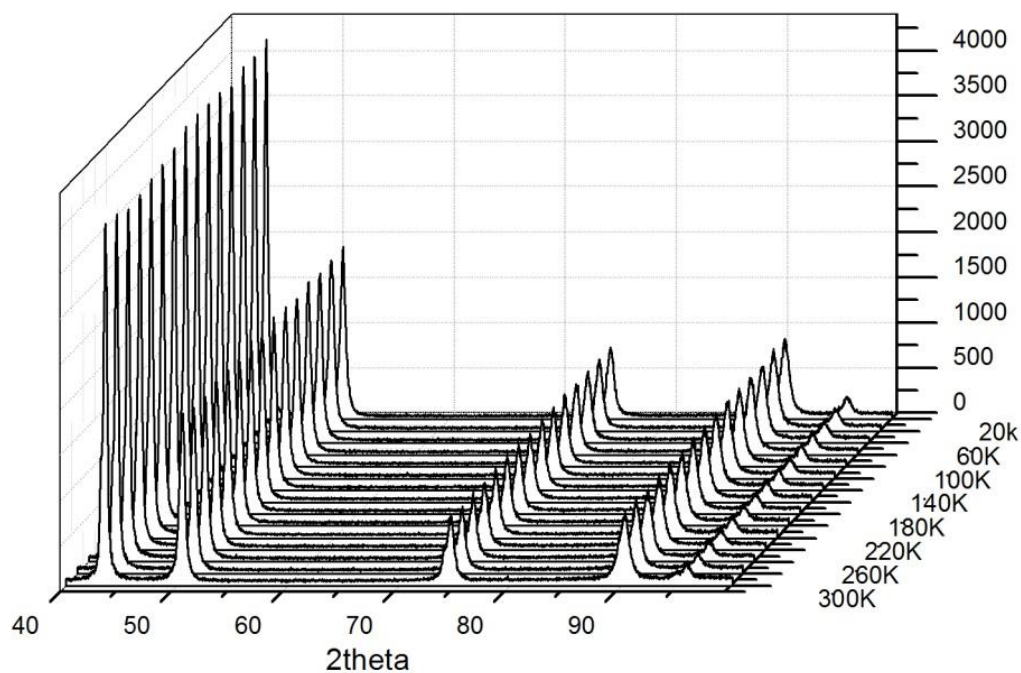


Figura 1: Difractogramas do bulk Invar para várias temperaturas.

Podemos observar na figura 1 a pequena variação na posição dos picos de Bragg, que é um aspecto totalmente peculiar já que devido à mudança de temperatura deveria existir um efeito de contração térmica, como já dito. Isto já é um resultado interessante que indica a presença do efeito invar no material. Esta pequena mudança na dilatação térmica deste material é o aspecto prático importante para o desenvolvimento científico e tecnológico (ver casos de criação de padrões de medidas ou peças que trabalham em ambientes de alta variação de temperatura, por exemplo).

A partir dos difratogramas podemos obter o valor do parâmetro de rede para cada temperatura medida, levando em conta as reflexões estudadas e também a Lei de Bragg, como já foi explicado.

O estudo se torna mais interessante se não somente estudarmos a pouca variação do parâmetro de rede. É possível ter uma noção mais quantitativa do efeito quando calculamos o coeficiente de expansão térmica, que é dado por:

$$\alpha \Delta T = \Delta a/a$$

Dos valores obtidos de parâmetro de rede, é possível, por tanto, calcular o coeficiente de expansão térmica. Nas figuras 2 e 3 estão os gráficos de $a \times T$ e $\alpha \times T$, respectivamente.

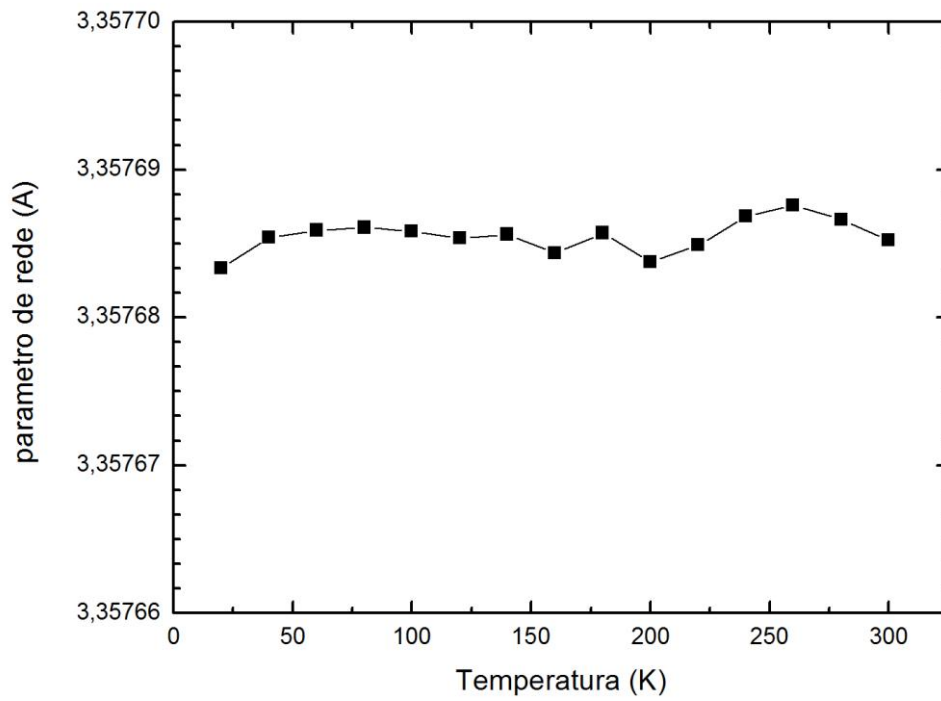


Figura 2: Gráfico do parâmetro de rede do invar em função da temperatura.

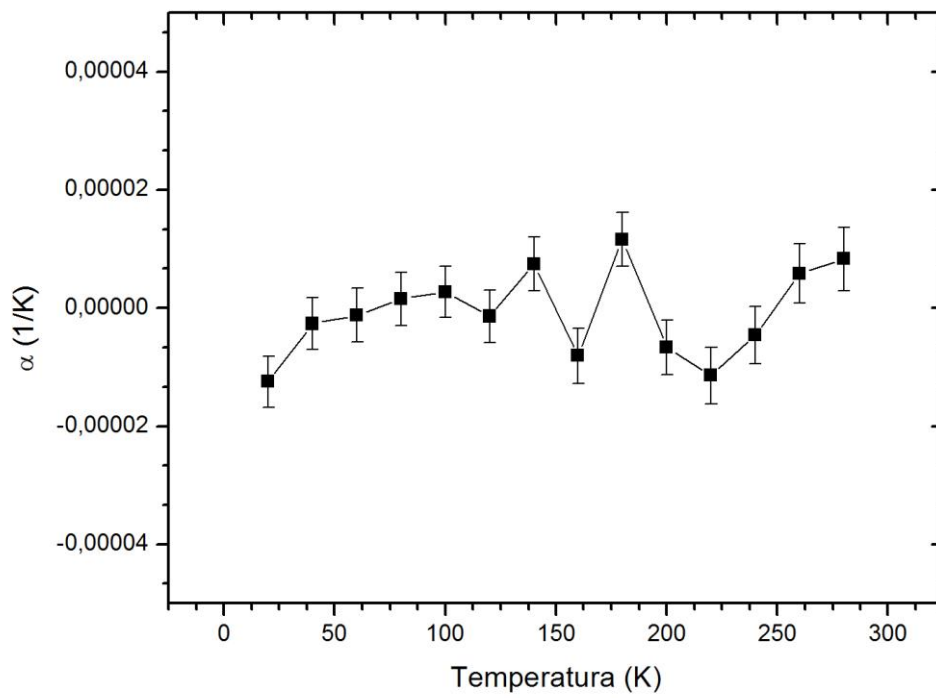


Figura 3: Gráfico do coeficiente de expansão térmica do invar, em função da temperatura.

Nesses gráficos vemos a pequena variação de a , o parâmetro de rede, e também o valor muito baixo de α , próximo de zero, assim como esperado, da ordem de 10^{-6} .

Uma grande oportunidade neste projeto de iniciação científica foi a possibilidade de se realizar um experimento científico no maior síncrotron do ocidente. Este se encontra no Laboratório Nacional de Argonne (Argonne National Laboratory, ANL) nas proximidades de Chicago. O meu orientador viajou para lá com as amostras que eu medi neste projeto para poder realizar o estudo da dinâmica temporal ultrarrápida do coeficiente de expansão térmica do invar.

As medidas em alta temperatura, necessárias para comprovar que o efeito invar ocorre para uma extensa faixa de temperatura em torno da temperatura ambiente, foram realizadas no APS.

Na figura 4 estão os difratogramas obtidos com as medidas realizadas nos Estados Unidos.

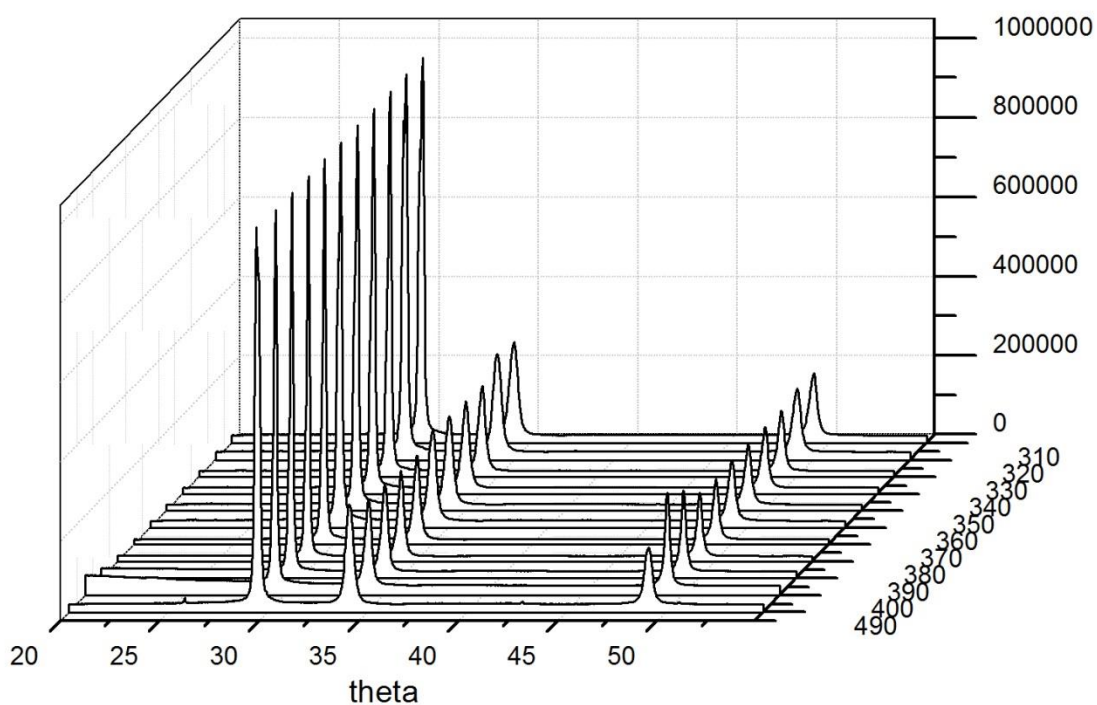


Figura 4: Picos de difração do invar para altas temperaturas.

Uma diferença entre as medidas em baixa e alta temperatura está na forma com que os dados são obtidos. No equipamento do LCARX, obtínhamos diretamente o difratograma ao fim da medida. Porém, o equipamento do APS possui um detector de área, ou seja, para obter os dados num difratograma é necessário, previamente, realizar uma integração radial das intensidades.

Esta integração sobre a imagem obtida foi feita através do software Fit2D. Para isso, antes é necessário calibrá-lo através de uma amostra padrão, que no caso foi o CeO_2 . A partir desta calibração é possível definir parâmetros importantes, que variam de acordo com a medida.

Abaixo estão as imagens obtidas, sendo a primeira da amostra padrão, e depois uma do invar.

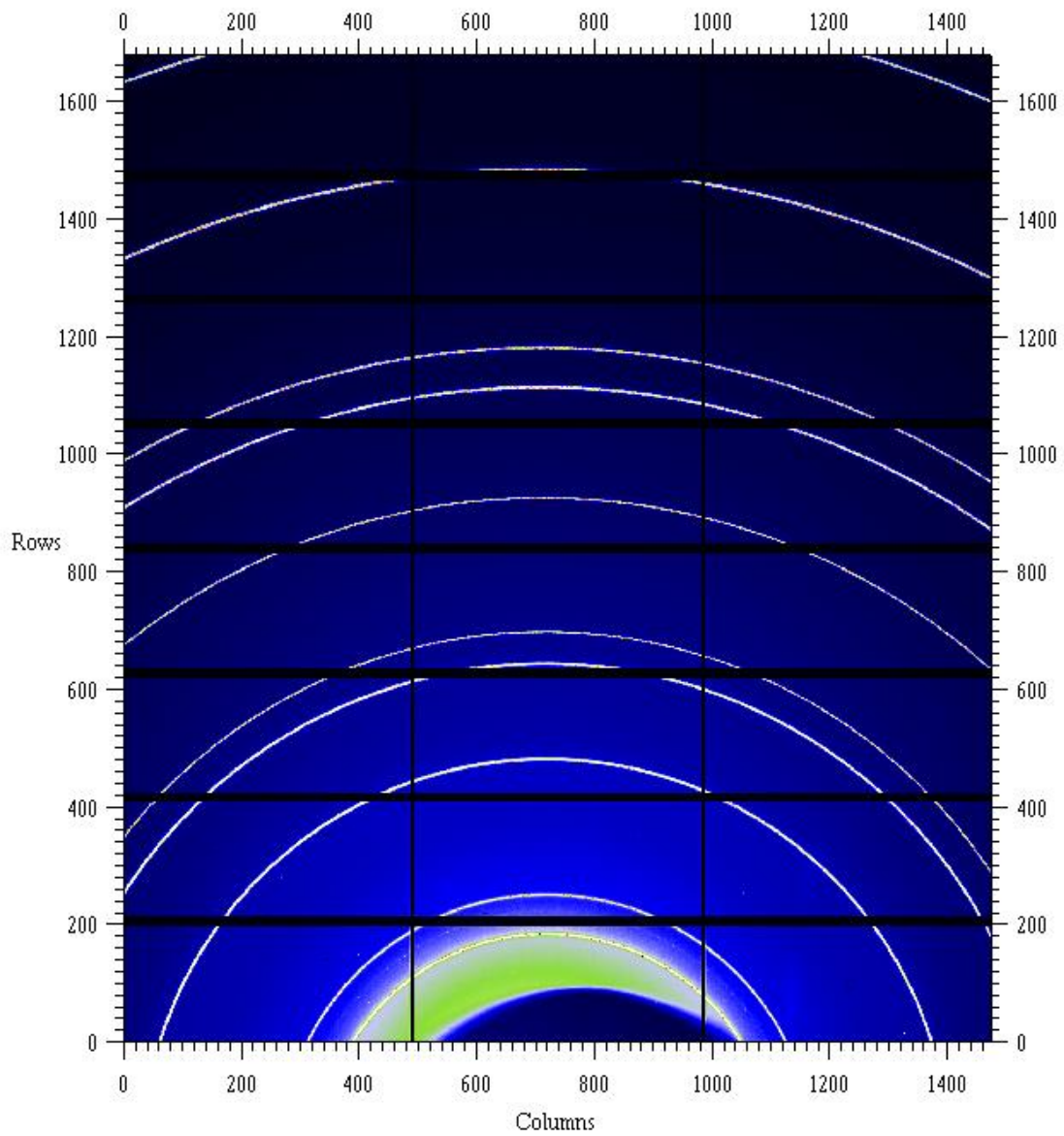


Figura 5: Padrão de difração do CeO₂, amostra padrão para calibração.

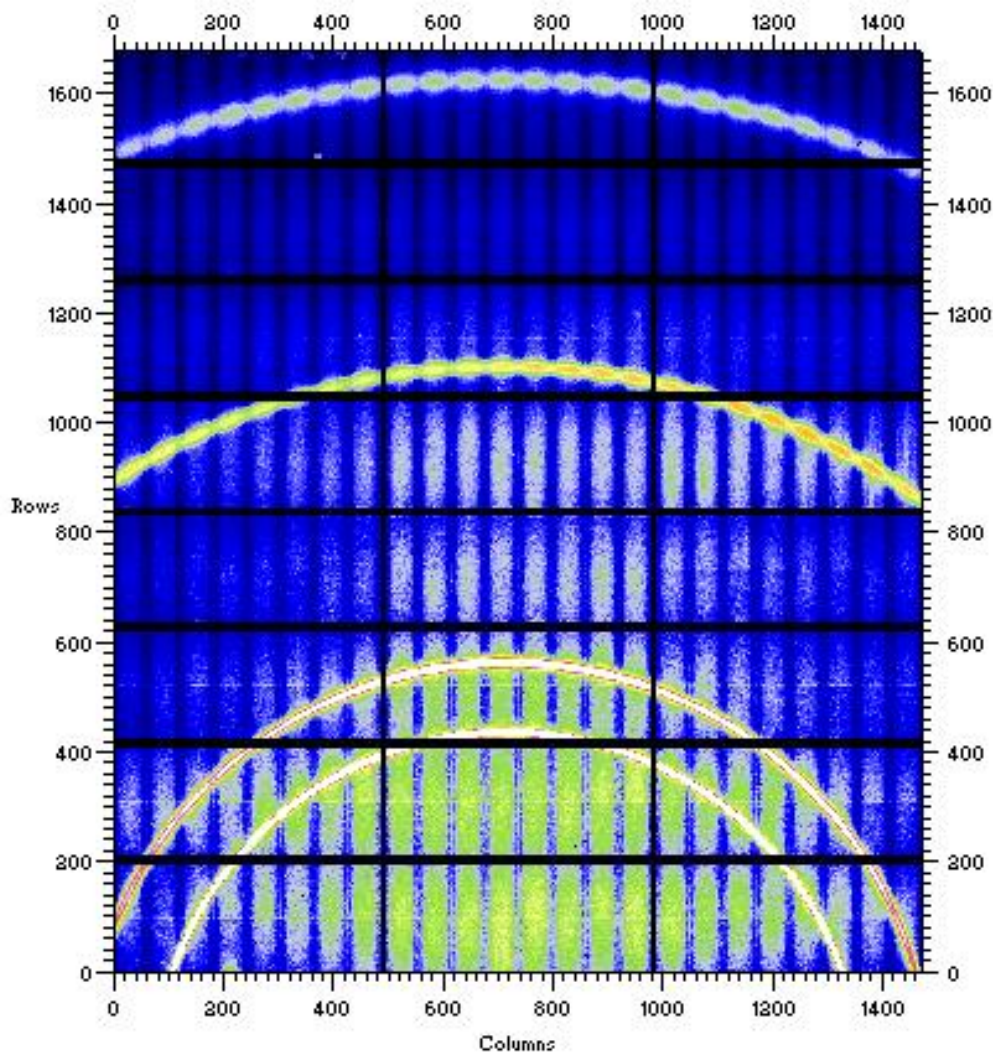


Figura 6: Padrão de difração da amostra de invar estudada no APS.

Assim como em baixa temperatura, podemos realizar o mesmo procedimento para obter os valores do parâmetro de rede e de α , e assim concluir que o efeito invar ocorre para uma extensa faixa de temperatura em torno da temperatura ambiente. Porém, paralelamente com o que foi feito para baixa temperatura, ao olhar pra pequena variação na posição dos picos na figura 4, já é possível notar que o efeito também ocorre para altas temperaturas.

Abaixo estão os gráficos do parâmetro de rede e de α , pela temperatura. Foram realizadas medidas de 300 até 400K, o que nos dá uma faixa grande em torno da temperatura ambiente, algo importante para concluir o estudo.

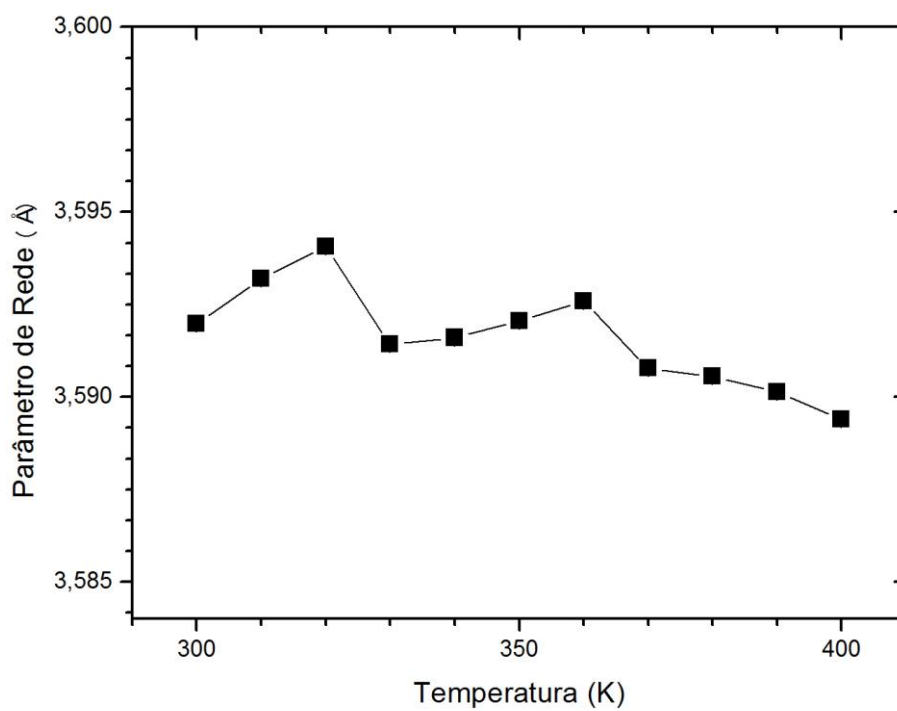


Figura 7: Gráfico do parâmetro de rede do invar em função da temperatura.

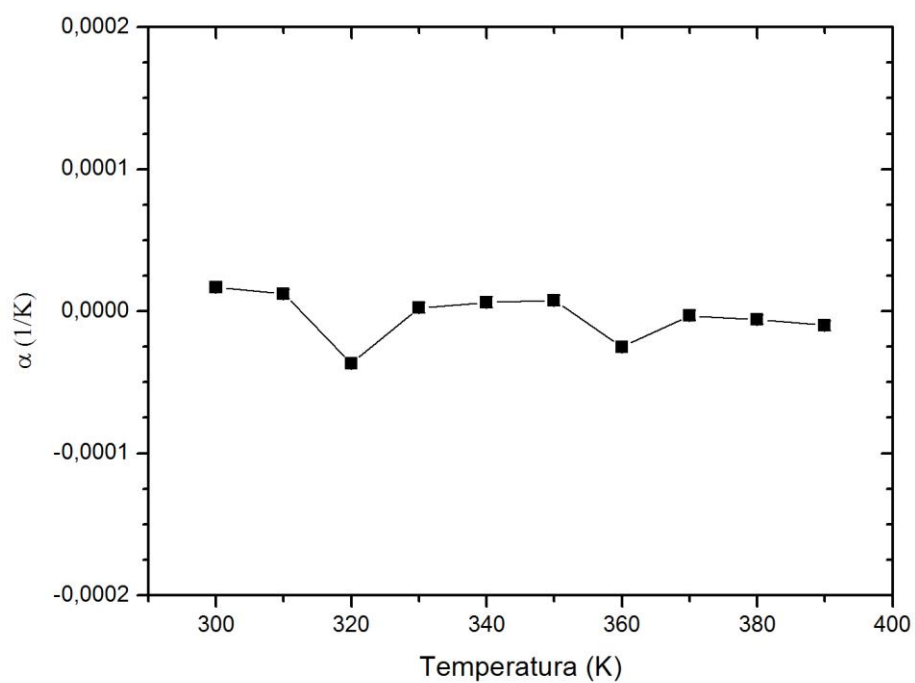


Figura 8: Gráfico do coeficiente de expansão térmica do invar em função da temperatura.

Outras medidas muito interessantes foram realizadas em Chicago, objetivando compreender melhor o efeito invar. A ideia era utilizar um laser ultra-rápido para excitar a amostra e recuperar a informação temporal utilizando um laser atrasado ou adiantado em relação à amostra. Um cuidado necessário foi o de o raio-X penetrar somente na área excitada pelo laser.

O ANL possui um síncrotron de terceira geração com elétrons de 7 GeV e com equipamentos nas linha de luz para realizar projetos muito desenvolvidos. Neste caso foi usada a linha 11-ID-D do Advanced Photon Source (APS) para um estudo utilizando a técnica bombeio-prova (pump-probe) onde um pulso de laser de femtossegundos no infravermelho excita a amostra provocando uma variação de temperatura em uma escala temporal muito curta. O sinal dos pulsos de raios-x de picossegundos podem então medir se os parâmetros de rede desta amostra sofrem uma mudança relativa de seu valor com resolução temporal de centenas de picossegundos.

Abaixo temos outros dois gráficos obtidos no APS. O primeiro uma medida estática, sem resolução temporal, dos picos de difração para diferentes temperaturas, de 300K até 490K, e a segunda com todos os dados, medindo as diferenças das intensidades normalizadas com *laser on* e *laser off*.

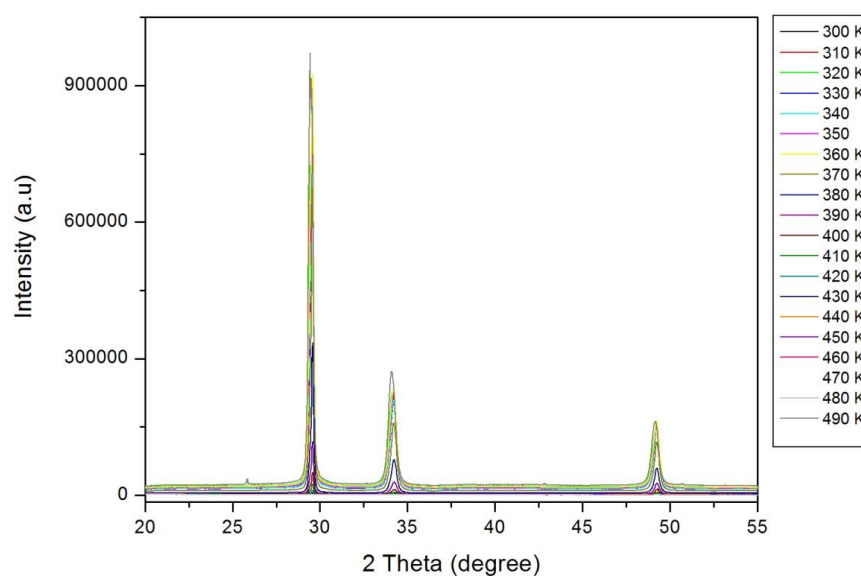


Figura 9: Picos de difração para diferentes temperaturas.

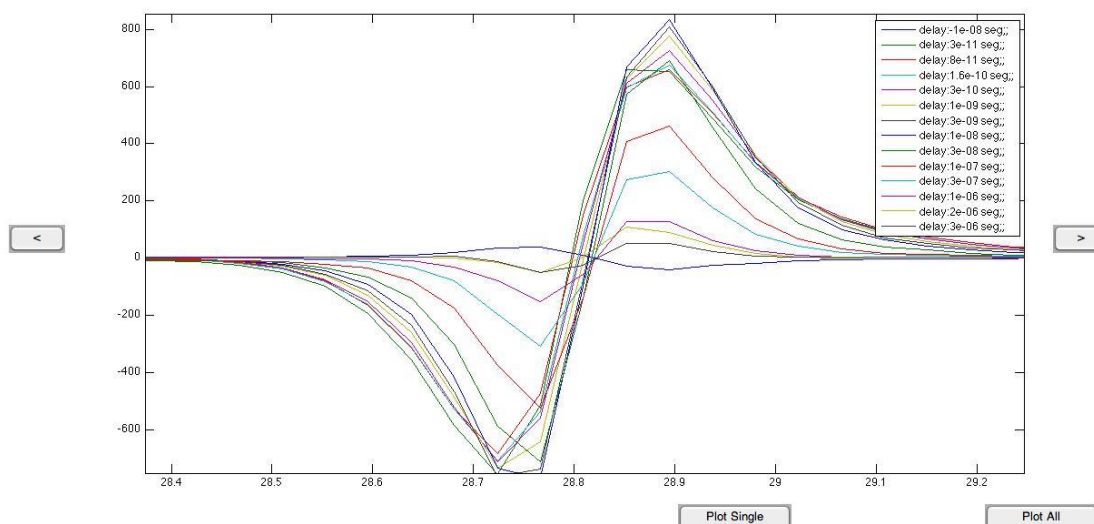


Figura 10: Diferenças das intensidades normalizada com laser on e laser off.

Na figura 10 é possível ver que o gráfico de diferença entre os difratogramas com laser e sem laser forma uma curva derivada indicando uma pequena mudança do parâmetro de rede. Este efeito desaparece em 1 μ s indicando que tudo volta ao normal nesta escala temporal mas que existe sim uma mudança do parâmetro de rede na escala de alguns nanossegundos. Estes resultados serão apresentados para publicação pelo meu orientador.

Discussões e Conclusões

Neste projeto, portanto, foi possível aprender conceitos teóricos e experimentais importantíssimos para o estudo de difração de raios-X em cristais, além de vários conhecimentos em análise de dados que são de utilidade para qualquer área da Física na carreira de cientista.

Foi cumprido também o propósito do projeto, que era observar a pouca variação do coeficiente de expansão térmica para uma extensa faixa de temperatura. No total, a faixa de temperatura estudada foi de 20K até 400K, e a variação do parâmetro de rede foi muito pequena, assim como os valores de α .

Em um metal qualquer, espera-se que o coeficiente de expansão térmica seja da ordem de 10^{-5} , enquanto o que foi obtido para o invar foi da ordem de 10^{-6} , ou seja, um α quase dez vezes menor do que de outros metais.

O efeito invar surge na Física como algo nada intuitivo: uma liga metálica que mantém seu tamanho quase constante mesmo com uma variação grande de temperatura. Comprovar essa característica, que deu no começo do século passado um prêmio Nobel para Charles Edouard Guillaume é um passo marcante para a carreira de cientista.

Outro aspecto importante na iniciação científica foi participar de um projeto maior do laboratório, que pode vir a ter conclusões científicas de extrema importância para melhor compreendermos o efeito invar, além dos futuros artigos que sairão sobre o experimento realizado em Chicago.

Perspectivas de continuidade ou desdobramento do trabalho

Uma possibilidade de continuidade do trabalho consiste na produção de filmes de Invar de boa qualidade, com a estequiometria e fases cristalográficas corretas. Para isso seria necessário o estudo de técnicas para a produção do filme, e na otimização das mesmas.

Referências:

[1] Cullity, B. D., Elements of X-Ray Diffraction; Addison Wesley Publishing Company Inc., New York, (1956);

[2] Azaroff, L. V., Elements of X-Ray Crystallography; McGraw Hill Education (1968)

Softwares Científicos:

Fit2D.