

ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA A FORMAÇÃO DE VACÂNCIAS POR MEDIDAS DA RESISTIVIDADE ELÉTRICA NO EQUILÍBRIO TÉRMICO

Carlos Roberto Sobreira BEATRICE*

Waldir GARLIPP*

Mário CILENSE*

Antonio Tallarico Vicente ADORNO*

RESUMO: O objetivo deste trabalho foi o de se determinar as energias de formação de vacâncias no Al puro (99,9999%) e em duas soluções sólidas diluídas de Al-Mg, com concentrações de 0,57% at Mg e 0,66% at Mg por meio da resistividade elétrica. A técnica utilizada foi a do equilíbrio térmico, onde a diferença de potencial elétrico das amostras era medida em função da temperatura estabilizada. O valor encontrado de $(0,64 \pm 0,01)$ eV para o alumínio e de $(0,54 \pm 0,01)$ eV para as duas composições examinadas é concordante com resultados obtidos utilizando-se outras técnicas citadas na literatura.

UNTERMOS: Resistividade elétrica; solução sólida diluída de alumínio-magnésio; energia de formação de vacâncias; equilíbrio térmico; alumínio.

INTRODUÇÃO

Um cristal perfeito não pode existir a temperaturas finitas, já que as vibrações da rede constituem uma forma de imperfeição. Isto pode ser representado como uma distribuição estatística da energia térmica entre os átomos do cristal e, para qualquer distribuição, há sempre uma probabilidade finita de que seja concentrada energia suficiente sobre um grupo de átomos, por flutuações locais, para formar um defeito na rede cristalina.

Os defeitos pontuais, predominantemente as vacâncias¹, são os únicos tipos de defeito que podem estar presentes em equilíbrio térmico nos metais, em todas as temperaturas acima do zero absoluto.

* Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UNESP - 14800 - Araraquara-SP.

Muitas propriedades físicas são sensíveis, em graus variáveis, à presença de defeitos pontuais. Conhecendo-se a relação entre propriedades físicas e imperfeições no cristal, esta pode ser usada para investigar a natureza, concentração, mobilidade e interação dos defeitos. Por exemplo, defeitos pontuais e regiões distorcidas ao redor deles espalham elétrons e, então, eles se manifestam por variações na resistividade elétrica.

Neste trabalho, a resistividade elétrica foi usada como medida da concentração de vacâncias, com o objetivo de se determinar a sua energia de formação no alumínio puro e nas soluções sólidas diluídas de Al-0,57% at Mg e Al-0,66% at Mg.

Pesquisas desta natureza têm despertado interesse cada vez maior na metalurgia física, visando o conhecimento do comportamento do átomo soluto na liga, pela influência das vacâncias criadas. Com isto, por exemplo, podem-se prever tratamentos térmicos específicos que permitam o controle de maior ou menor quantidade de átomos soluto difundidos para o contorno de grão ou outros tipos de sumidouro^{2,3,4}.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As ligas utilizadas neste trabalho foram preparadas na Grã-Bretanha e a análise química das mesmas, efetuada no Brasil, forneceu resultados concordantes com aqueles obtidos quando da sua preparação.

As diferenças de potencial elétrico das amostras de Al, Al-0,57% at Mg e Al-0,66% at Mg, em forma de fios de 0,50 mm de diâmetro e 270 mm de comprimento (600 mm de comprimento total) foram medidas em função da temperatura utilizando-se um potenciômetro de marca LEEDS & NORTHRUP k3 (precisão de 10^{-7} V).

Fios de platina foram soldados, por meio de descarga elétrica produzida por um conjunto de capacitores, nas extremidades da amostra, enrolada em espiral, para a medida da diferença de potencial elétrico. A continuação do fio da própria amostra serviu como condutor para entrada e saída da corrente elétrica (69 mA, medida com uma precisão de 10^{-6} A) que circulava por ela. Em uma das extremidades da amostra foi preso um termopar, para o controle da sua temperatura dentro do forno.

Todo esse conjunto, devidamente isolado, foi colocado dentro de um tubo de quartzo, em atmosfera rarefeita de nitrogênio, com a finalidade de se evitar a oxidação da amostra. Nestas condições, após um recozimento, a diferença de potencial elétrico da amostra foi medida em função da temperatura estabilizada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra os valores do logaritmo da resistividade elétrica, computados a partir das diferenças de potencial elétrico obtidas para as três amostras, em função da temperatura.

De acordo com a regra de Matthiessen⁵, a resistividade devido às impurezas é aproximadamente independente da temperatura, e não contribui linearmente à curva

$\ln(\rho/T)$ das amostras impuras a baixas temperaturas. A linearidade geral de todas as curvas obtidas de $\ln(\rho/T)$ para baixas temperaturas é, então, uma prova de que as impurezas pouco contribuem para a resistividade elétrica, de modo que a resistividade devido às vacâncias ($\Delta\rho$) pode ser deduzida a partir da diferença entre os valores extraídos da curva experimental (resistividade medida) e da reta extrapolada (resistividade da rede para temperaturas elevadas), para cada temperatura.

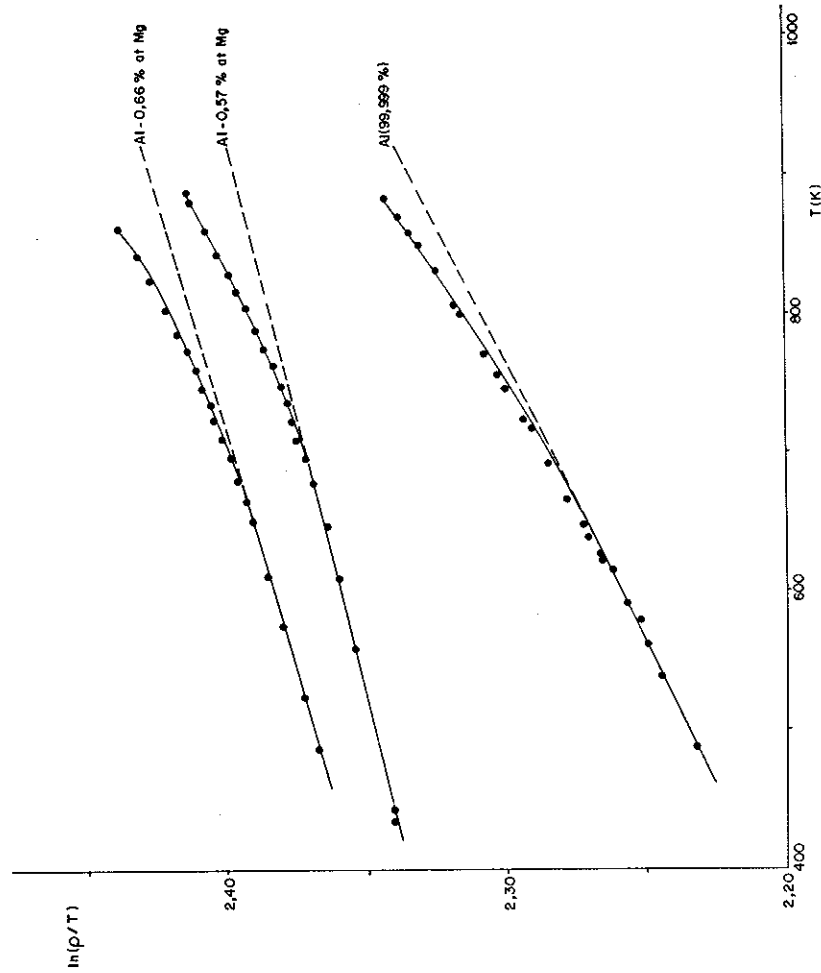


FIG. 1 - $\ln(\rho/T)$ em função de T

Na Figura 2 observamos os gráficos da resistividade elétrica devido às vacâncias ($\Delta\rho$) em função do inverso da temperatura.

Se a contribuição para a resistividade elétrica devido a 1% de vacância, ρ_v , é considerada ser independente da temperatura, $\Delta\rho$ é proporcional à concentração de vacâncias⁶ e os coeficientes angulares dos gráficos do tipo Arrhenius⁷ da Figura 2, a menos da constante de Boltzmann, mostrados na Tabela 1, são a medida da energia de formação para as vacâncias. No caso das soluções sólidas, não se tratando unica-

mente de vacâncias livres, a formação de vacâncias pode ser melhor descrita por diferentes centros de localização chamados "complexos", envolvendo um número i de átomos de impureza ligados a uma vacância ($i = 0 - 12$ para a rede fcc e $0 - 8$ para a rede bcc)⁸.

Os resultados encontrados neste trabalho concordam com os valores citados na literatura, obtidos através de outras técnicas experimentais^{9,10,11,12}.

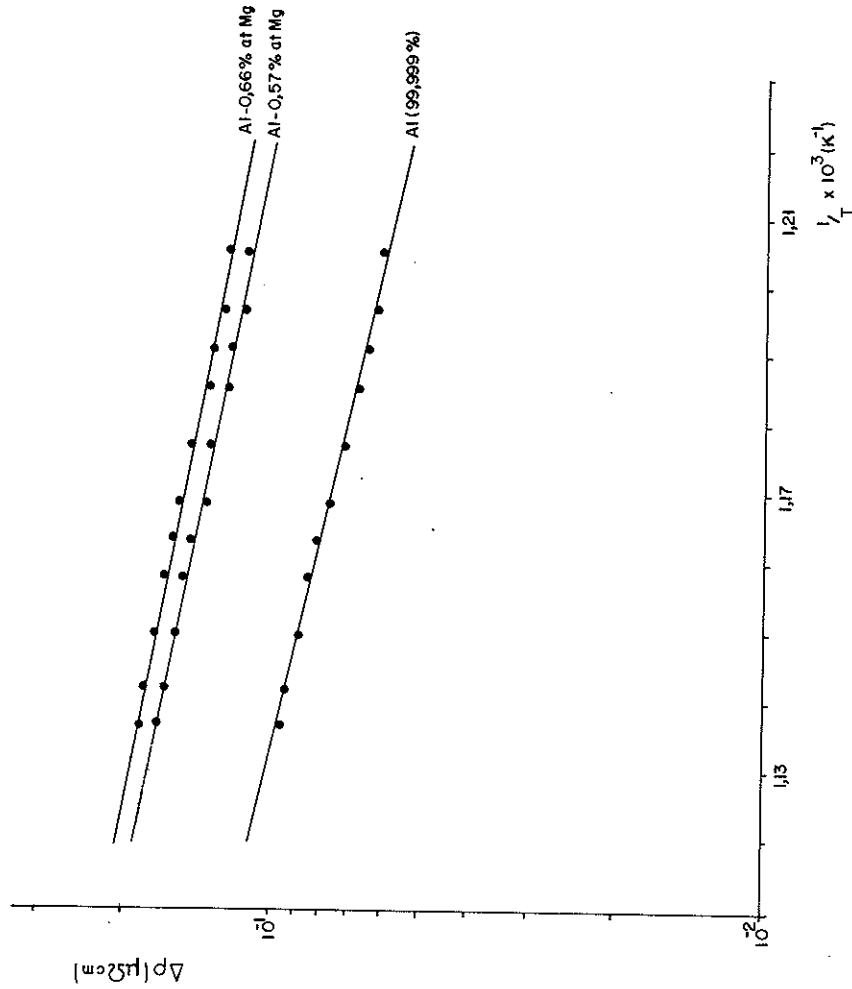


FIG. 2 - Δp em função de $1/T$

TABELA 1 - Energias de ativação para a formação de vacâncias

% at Mg	E_f (eV)
Al(99,999%)	$0,64 \pm 0,01$
0,57	$0,54 \pm 0,01$
0,66	$0,54 \pm 0,01$

Na maioria das ligas binárias com baixo teor de soluto, a velocidade de difusão sólida deste é maior que a velocidade de autodifusão do átomo solvente no metal puro¹³.

Considerações teóricas justificam o fenômeno para o caso em que existe uma energia de ligação entre vacâncias e átomos soluto, que é o que ocorre para a liga diluída de Al-Mg, onde a energia de ligação entre uma vacância e um átomo soluto de magnésio vale $(0,23 \pm 0,01)$ eV¹⁴.

Conforme o intervalo de temperatura, tem-se experimentalmente que ΔE depende diretamente de ΔU_F , sendo

$$\Delta E = E_B - E_A = \Delta U_F + \Delta U_M - k \frac{d \ln f_b}{d(1/T)}, \text{ onde}$$

ΔE é a diferença entre a energia de ativação para a difusão do átomo soluto na liga, E_B , e a energia de ativação para a autodifusão do átomo solvente no metal puro, E_A . ΔU_F é a variação da energia de ativação de formação das vacâncias na liga, $U_{F,B}$, em relação à energia de ativação de formação das vacâncias no metal puro, $U_{F,A}$. ΔU_M é a variação da energia de ativação de migração das vacâncias na liga em relação à energia de ativação de migração das vacâncias no metal puro e f_b é o fator de correlação para a liga.

Se ΔE diminui, ΔU_F também descreve e então $U_{F,B}$ é menor que $U_{F,A}$, justificando assim o fato de termos encontrado, neste trabalho, uma energia de ativação de formação de vacâncias no Al puro maior que as energias de ativação de formação de vacâncias nas ligas examinadas.

Este trabalho e estudos anteriores^{15,16} mostram que a energia de ativação de formação de vacâncias, em ligas binárias diluídas de Al-Mg, diminui com o aumento da concentração de magnésio até valores próximos dos examinados neste trabalho, sendo que acima destas concentrações mais átomos de Mg não provocam alteração observável nas porcentagens das diferentes ligações entre vacância e átomos solutos de magnésio, iniciando assim um processo de estabilização da energia de ativação para a formação de vacâncias.

BEATRICE, C.R.S. et alii - Activation energy of formation of vacancies by thermal equilibrium measurements of electrical resistivity. Ecl. Quím., São Paulo 14: 57-62, 1989.

ABSTRACT: The formation energy of vacancies in pure aluminium and in dilute solid solutions of aluminium-magnesium with compositions of 0.57% at Mg and 0.66% at Mg, was determined by thermal equilibrium measurements of electrical resistivity. The obtained values (0.64 ± 0.01) eV for the aluminium and (0.54 ± 0.01) eV for the dilute aluminium alloys agrees with those reported in the literature, obtained by different experimental techniques.

KEY-WORDS: Electrical resistivity; dilute solid solution of aluminium-magnesium; formation energy of a vacancy; thermal equilibrium; aluminium.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KOVÁCS, I. & EL SAYED, H. - *J. Mat. Sci.*, **11**, 529 (1976).
2. HEHENKAMP, Th. - *Point defects and defects interactions in metals*, Tokyo University Press, 1982, p. 465.
3. FAUPEL, F. & HEHENKAMP, Th. - *Scr. Metall.*, **18**, 597 (1984).
4. FAUPEL, F. & HEHENKAMP, Th. - *Acta Met.*, **35**, 771 (1987).
5. MOTT, N.F. & JONES, H. - *The theory of the properties of metals and alloys*, 2ª ed., Dover, New York, 1958, Cap. 7, p. 286.
6. ASCOLI, A.; GUARINI, G. & QUEIROLO, G.T. - *Crystal Lattice Defects*, **1**, 159 (1970).
7. DAMASK, A.C. & DIENES, G.J. - *Point defects in metals*, 1ª ed., Gordon and Breach, New York, 1963, Cap. 1, p. 4.
8. DORN, J.E. & MITCHELL, J.B. - *Acta Met.*, **14**, 70 (1966).
9. MCKEE, B.T.A.; TRIFTSHÄUSER, W. & STEWART, A.T. - *Phys. Rev. Letters*, **28**, 358 (1972).
10. SEEGER, A. - *J. Phys. F: Metal Phys.*, **3**, 248 (1973).
11. TRIFTSHÄUSER, W. - *Phys. Rev. B*, **12**, 4634 (1975).
12. TZANETAKIS, P.; HILLAIRET, J. & REVEL, G. - *Phys. Stat. Sol. (b)*, **75**, 433 (1976).
13. BURKE, J. - *The kinetics of phase transformations in metals*, 1ª ed., Pergamon Press, 1965, Cap. 3, p. 61.
14. BEATRICE, C.R.S.; GARLIPP, W. & CILENSE, M. - *Anais do 8º CBECIMAT*, UNICAMP, Campinas, SP, 1988, p.81.
15. BEATRICE, C.R.S.; CILENSE, M.; ADORNO, A.T.V. & GARLIPP, W. - *Ecl. Quím.*, **9**, 31 (1984).
16. BEATRICE, C.R.S.; CILENSE, M.; GARLIPP, W. & ADORNO, A.T.V. - *Ecl. Quím.*, **13**, 13 (1988).

Recebido em 28.04.89
 Aceito em 23.06.89