

CARACTERIZAÇÃO DA LIGA NiCr(80-20 % em peso)  
COM E SEM IRRADIAÇÃO NEUTRÔNICA.

Mauro Pereira Otero  
Georgi Lucki.



COMISSÃO TÉCNICA: Metalurgia Física e Tratamentos Térmicos-COMFIT.

RESUMO:

Os parâmetros envolvidos na transição Ordem-desordem de NiCr(80-20 % em peso) foram estudados pelo método de resistividade elétrica, antes e durante irradiação neutrônica no caroço do reator IPENR-1. Além da caracterização das propriedades elétricas obtida com o propósito de atender às aplicações tecnológicas, os estudos de cunho fundamental foram realizados por meio de recozimentos isotérmicos e lineares durante irradiação, estudando-se a evolução de  $\rho$  (resistividade) com o  $t$  (tempo de irradiação) nos recozimentos isotérmicos e de  $\rho$  com  $T$  (temperatura em °C) nos recozimentos lineares. Obteve-se  $T_c = (536 \pm 4) \text{ }^\circ\text{C}$  onde  $T_c$  é a temperatura crítica de transição ordem-desordem e  $E_a = (1,36 \pm 0,14) \text{ eV}$  onde  $E_a$  é a energia de migração de lacunas.

Mauro Pereira Otero - Mestre em Ciências e Tecnologia Nuclear pelo IPEN-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Técnico de nível superior em energia nuclear na Área de Danos de Irradiação-IPEN.

Georgi Lucki - Doutor em Ciências pelo Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Gerente da Área de Danos de Radiação do IPEN-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

## 1. INTRODUÇÃO.

O presente trabalho visa dar uma contribuição à tecnologia e ciência dos materiais utilizando e desenvolvendo novos métodos de seleção e controle de qualidade, principalmente dos materiais de interesse em tecnologia nuclear. Para tanto, utilizou-se o método de resistividade para a obtenção de uma caracterização das propriedades elétricas bem como estudos de danos de irradiação em condições que simulem as de reatores de potência. Dessa forma, estudou-se a transição ordem-desordem como um dos processos de mudança estrutural.

Transição Ordem-desordem é um processo físico durante o qual uma liga metálica binária passa de um estado ordenado para um estado desordenado ou vice-versa, sendo a ordem caracterizada com todos os átomos distribuídos num arranjo regular e periódico<sup>(1)</sup>. Define-se  $0 \leq \eta \leq 1$  como parâmetro de ordem a longo alcance (OLA) e  $0 \leq \zeta \leq 1$  como parâmetro de ordem a curto alcance (OCA). Assim  $\eta = 0$  e  $\zeta = 0$  para o estado de completa desordem e  $\eta = 1$  e  $\zeta = 1$  para o estado de completa ordem.

Outros métodos são também usados na Área de Danos de Radiação do IPEN o que poderá ser visto nas referências<sup>(2), (3)</sup>.

## 2. AMOSTRAS.

As ligas estudadas foram FeNi(50-50 % at.) e NiCr(80-20 % em peso). O estudo feito com a liga FeNi, tinha como objetivo confirmar uma parte do trabalho realizado por Marchand<sup>(4)</sup>. As amostras dessa liga de procedência da Johnson-Matthey, foram recozidas durante 1 hora em atmosfera de He à 1100 °C, e, em seguida temperadas. Os resultados obtidos com essas amostras, concordam plenamente com os obtidos por Marchand<sup>(4)</sup>.

As amostras de NiCr(80-20 % em peso) de fabricação nacional, foram submetidas a uma trefilação para reduzir o diâmetro do fio cilíndrico de 3 mm para 1 mm com secção quadrada, dando uma redução de área de secção transversal de aproximadamente 85%<sup>(5), (6)</sup>. Isto foi feito para se obter as caracterizações das propriedades elétricas segundo as normas da ASTM B 70-56 e B 63-49. Após essa trefilação, foram feitos recozimentos a 900 °C em atmosfera de Argônio e em seguida temperadas, objetivando dessa forma, aliviar as tensões criadas pela deformação e ter o mesmo estado inicial em todas as amostras, caracterizado por uma alta concentração de lacunas. A figura 1 ilustra uma diagrama de fases dado por Hansen<sup>(7)</sup>. Observa-se que nas ligas de NiCr de composição compreendida entre 70 e 80 % de Ni à temperatura próxima de 540 °C, há uma transformação, suposta como ordem-desordem baseada na composição Ni<sub>3</sub>Cr (77,2 % em peso de Ni). O principal objetivo deste trabalho é definir essa transição e obter a temperatura em que ela ocorre.

A composição nominal das amostras de NiCr está apresentada na tabela I.

TABELA I

Elemento	% em peso
Ni	79,500
Cr	18,800
C	0,140
Si	1,020
Mn	0,030
P	0,012
S	0,005
Ti	0,260
N	156 ppm
Al	0,060

Para os recozimentos lineares fora do caroço do reator, as amostras foram montadas em suportes de Alumina e para todos os recozimentos realizados no caroço do reator, as mesmas foram montadas em suportes de alumínio anodizado.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL.

As medidas de  $\rho$  foram obtidas utilizando-se o método de 4 fios e de um multímetro digital de alta precisão (DANA mod.5800A) dotado de um módulo "OHMS CONVERTER". A temperatura foi controlada por um regulador Programador RT-300, SETARAM que permite recozimentos isotérmicos com precisão de  $\pm 1$  °C. Para irradiação, utilizou-se de um dispositivo com forno e atmosfera controlada.

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

O gráfico da figura 2 corresponde a caracterização das propriedades elétricas de NiCr(80-20 % em peso). Na figura 3 tem-se uma série de subidas e descidas de temperatura para uma mesma amostra no estado inicial encruado (sem tratamento térmico). Observa-se nessas figuras uma anomalia no comportamento de  $\rho$  em função de T, porque como é sabido, uma amostra no estado ordenado apresenta uma resistividade menor que no estado desordenado<sup>(8)</sup>. Neste caso, a amostra foi submetida a uma trefilação que reduziu a área de secção transversal do fio em cerca de 85%, portanto um encruamento considerável. Neste estado, denominado encruado, foi feito um primeiro recozimento linear a uma taxa de  $-3$  °C/min tanto no sentido ascendente como descendente da temperatura. O resultado foi o seguinte; a resistividade cresceu com T até aproximadamente 510°C para em seguida decrescer até T ~

750°C para depois crescer novamente com T; na descida, seu valor, à temperatura ambiente, resultou ser mais alto. Neste aspecto é que surge a anomalia. A amostra encruada encontra-se no estado desordenado. Após o primeiro recozimento, atinge um certo grau de ordem e, esperava-se que o valor de  $\rho$  fosse menor que aquele do estado desordenado, porém obteve-se um valor aproximadamente 14 % maior, à temperatura ambiente. Outras subidas e descidas, levaram  $\rho$  a uma saturação em que os valores coincidem tanto na subida como na descida.

Um dos primeiros autores que observou este fenômeno foi Yano<sup>(9)</sup> que através de medidas de resistividade supôs tratar-se de uma transformação ordem-desordem numa temperatura de aproximadamente 540°C baseada na composição Ni<sub>3</sub>Cr (77,2 % Ni em peso). Este mesmo comportamento de  $\rho$  com T, obtido aqui, foi observado por Taylor<sup>(10)</sup> que para confirmar tratar-se de um fenômeno de transição ordem-desordem, efetuou estudos de Raios X e medidas de calor específico. Determinou a temperatura crítica como sendo ( $T_c = (544 \pm 4)$  °C com as medidas de calor específico.

Considerando que a irradiação neutrônica acelera o processo de ordenação em uma liga<sup>(8)</sup>, efetuou-se um gráfico (figura 4) que compara os recozimentos lineares de 3 amostras recozidas a 900°C e em seguida temperadas (portanto desordenadas). O comportamento dessas curvas expressa claramente o acordo com o que foi dito acima. A curva a representa o crescimento de  $\rho$  com T, sem irradiação, a curva b, durante irradiação, revela um crescimento de  $\rho$  com T por valores um pouco maiores que os da curva a e a curva c, após 6 horas de irradiação, sendo 3 h a 590°C, 2 h a 550°C e 1 h a 520°C, mostra  $\rho$  crescendo com T por valores maiores ainda que os da curva b. Portanto, à medida que a ordenação na liga Ni<sub>3</sub>Cr se processa, a resistividade aumenta.

Em vista do que foi exposto acima, pode-se formular uma hipótese relativamente aos recozimentos isotérmicos durante irradiação neutrônica. Espera-se que nesses recozimentos a resistividade aumente. Serão considerados agora as análises dos recozimentos isotérmicos.

As figuras 5 e 6 ilustram as cinéticas realizadas durante irradiação. As curvas constantes da figura 5 referem-se a amostras virgens, isto é, cada cinética corresponde a uma amostra e todas as amostras com mesmo estado inicial (desordenado). As curvas da figura 6 foram obtidas com uma única amostra. Observa-se nessas figuras que recozimentos isotérmicos acima de  $T \sim 540^\circ\text{C}$  revelam uma queda na resistividade nos primeiros instantes do recozimento para em seguida voltar a crescer. Como neste caso o recozimento foi realizado com amostras virgens e, portanto, com grande concentração de lacunas, supõe-se que nos primeiros instantes do recozimento uma grande quantidade de lacunas é aniquilada pela migração para os sumidouros fixos e

pela recombinação lacuna-intersticial que provoca uma queda na resistividade. Ocorre também nesses instantes iniciais do recozimento uma migração de lacunas caracterizada pela troca de posições dos átomos da estrutura cristalina, conseqüentemente haverá o estabelecimento de ordem a curto alcance (OCA), embora com  $0 < \zeta < 1$ , e que contribui com uma pequena parcela para o aumento de  $\rho$  e que se destaca à medida que o recozimento se processa, pois a concentração de lacunas em excesso diminui consideravelmente, ficando ainda presente, a migração de lacunas devida às trocas de posições entre os átomos (11), (12). Por outro lado, recozimentos isotérmicos com a temperatura abaixo de  $T \sim 540^\circ\text{C}$  mostram que a resistividade cresce à medida que o recozimento se processa. Aqui também tem-se presente a aniquilação de lacunas pela migração aos sumidouros fixos e recombinação lacuna-intersticial, porém a contribuição maior para a resistividade, provém da migração de lacunas devida às trocas de posições que em virtude de  $T < 540^\circ\text{C}$  ocupam os lugares na estrutura cristalina de tal forma a ter-se o estabelecimento de ordem a longo alcance (OLA) e a curto alcance (OCA) ambos em graus consideráveis, que podem ser expressos como  $0 < \eta < 1$  e  $0 < \zeta < 1$ , respectivamente. A figura 7 representa os dados das figuras 6 e 7 normalizados.

Em termos do que foi dito acima e baseando-se nos gráficos da figura 5, pode-se estabelecer que a temperatura crítica de transição ordem-desordem de NiCr(80-20 % em peso) está, entre  $540$  e  $532^\circ\text{C}$ , portanto:

$$T_c = (536 \pm 4)^\circ\text{C}.$$

Como já foi citado acima, Taylor<sup>(10)</sup> obteve  $T_c = 544 \pm 4)^\circ\text{C}$ . Analisando as curvas das figuras 2, 3 e 4, pode-se ter outra evidência da existência de  $T_c$ . As amostras de NiCr consistem principalmente de 79,5% de Ni e 18,8% de Cr, conforme a tabela I, o que leva a admitir a existência da fase  $\text{Ni}_3\text{Cr}$  de estrutura cfc na faixa de 70 a 80 % de Ni, de acordo com o diagrama de fases da figura 1 e de acordo também com Taylor e Floyd<sup>(13)</sup>. De acordo com o diagrama de fases, supõem-se que não existem fases diferentes acima e abaixo de  $T = 540^\circ\text{C}$ , Isto leva a interpretar os recozimentos lineares das figuras 2, 3 e 4 da seguinte maneira: i) temperatura entre ambiente e  $T \sim 535^\circ\text{C}$  - figura 4 - No início do recozimento a amostra encontra-se desordenada. Tem-se então para a resistividade a expressão:

$$\rho = \rho' + \rho_{OCA} + \rho_{OLA}$$

onde: a)  $\rho'$  contém as parcelas devidas às interações elétron-fonon, elétron-elétron, elétron-spin, mais a resistividade residual e a resistividade devida às impurezas,

b)  $\rho_{OLA}$  é a resistividade devida ao grau de OLA,

c)  $\rho_{OCA}$  é a resistividade devida ao grau de OCA. Admitindo-se que  $\rho'$  seja sempre crescente com a temperatura, verifica-se que as parcelas  $\rho_{OCA} + \rho_{OLA}$  contribuem para o aumento de  $\rho$ , porque em temperaturas  $T < 535$  °C. ocorrem os dois tipos de ordenação a longo e a curto alcance, ii) temperatura maior que 535°C - figura 4 - Neste caso, a OLA deixa de existir completamente e há uma desordenação a curto alcance ainda presente e, como consequência  $\rho$  decresce, porque  $\rho_{OLA} = 0$  e  $\rho_{OCA}$  decresce significativamente. Portanto, pode-se estabelecer por meio da figura 4 que  $T_c = (535 \pm 5)$  °C.

Utilizando-se agora das curvas  $T = 591, 566, 560$  e  $540$ °C, da figura 5, determina-se a energia de ativação para o processo de aniquilação de lacunas que contribui para o decréscimo de  $\rho$  como sendo:

$$E_a = (1,36 \pm 0,14) \text{ eV,}$$

o que está de acordo com o valor obtido para uma liga semelhante ( $\text{Fe}_3\text{Al}$ ) por Feder e Cahn<sup>(14)</sup>.

#### 5. REFERÊNCIAS.

- 1 BARRET, C.S., Structure des Métaux, p.251-277, Dunod, Paris, 1957.
- 2 LUCKI, G.; VEISSID, N.; SCIANI, V.; & OTERO, M.P., Supersaturação Lacunar em Ligas Metálicas, Durante Irradiação Neutrônica, como Método de Seleção de Materiais Nucleares, XXXI Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, Brasil, 1976.
- 3 LUCKI, G.; VEISSID, N.; OTERO, M.P.; SCIANI, V.; & CAMARGO, M. U.C., Comportamento Anômalo da Permeabilidade Magnética da Liga Fe-Ni-Cr em alta temperatura sob Irradiação Neutrônica, 29 Congresso Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Vol.29(7) p.361, Ciência e Cultura (São Paulo), 1977.
- 4 MARCHAND, A.; PAULEVÉ, J.; & DAUTREPPE, D., Comptes Rend.257. 2987, 1963.
- 5 LUCKI, G.; OTERO, M.P.; SCIANI, V.; VEISSID, N.; & CAMARGO, M. U.C., Comportamento Anômalo da Resistividade e Caracterização da Liga NiCr (80-20 % em peso), 29 Congresso Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Vol.29(7) p. 290, Ciência e Cultura (São Paulo), 1977.
- 6 OTERO, M.P.; & LUCKI, G., Estudo e Caracterização das Propriedades Elétricas da Liga NiCr (80-20 % em peso) com e sem irradiação, 3º

Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 1, pp.D10.1-11, Rio de Janeiro, Brasil, 1978.

7 HANSEN, M.; & ANDERKO, K., in Constitution of Binary Alloys, 2nd ed., pp.541-6, Mc.Graw-Hill, New York, 1958.

8 DIENES, G.J., in Studies in Radiation Effects on Solids, Vol.2, pp.12-35, Gordon and Breach, New York, 1967.

9 YANO, Z., Japan Nickel Rev., 9, p.17, 1941.

10 TAYLOR, A., & HINTON, K.G., J.Inst.Metals, 81, 169-180, 1953.

11 SCIANI, V.; & LUCKI, G., Studies on Radiation Damage in Magnetic Properties of FeNi Alloys, V Interamerican Conference on Materials Technology, pp.1-6, São Paulo, Brasil, 1978.

12 CAMARGO, M.U.C.; & LUCKI, F., Study of Microstructure and Microhardness Properties Changes of An Austenitic Alloy Ni-Fe-Cr by Nb Additions, V Interamerican Conference on Materials Technology, pp.525-9, São Paulo, Brasil, 1978.

13 TAYLOR, A.; & FLOYD, R.W., J.Inst.Metals, 80, 699, 1951.

14 FEDER, R.; & Cahn, R.W., Phil. Mag., 5, 343, 1960.

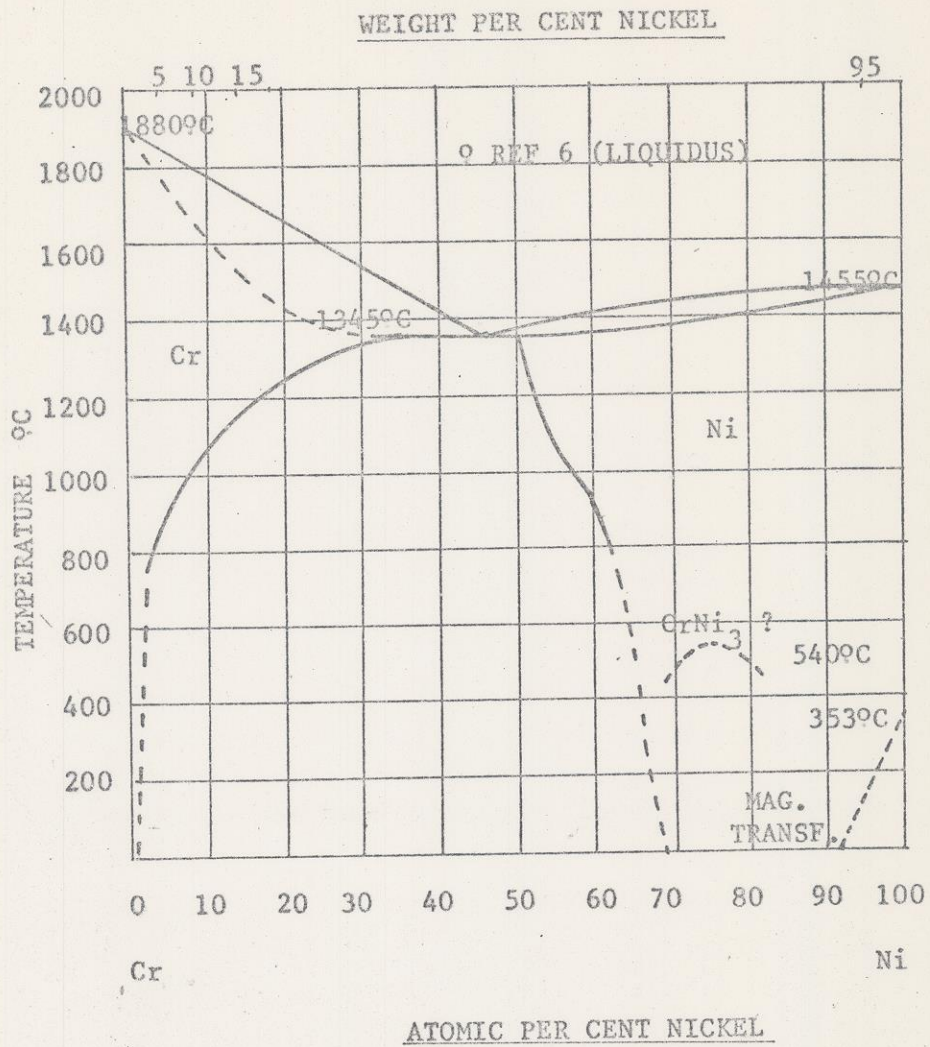


Fig.1 - Diagrama de Fases de NiCr.



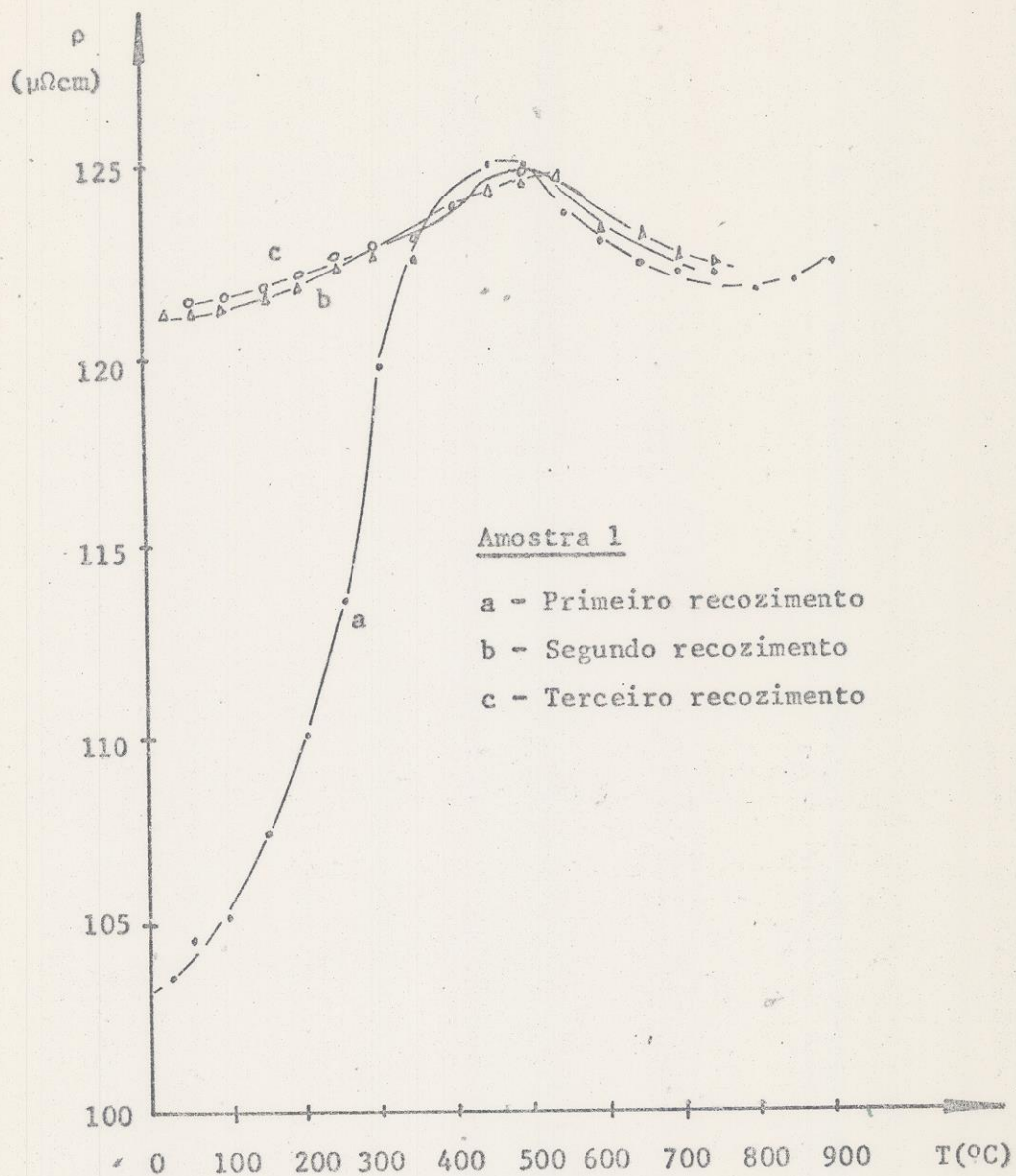


Fig. 2 - Liga NiCr(80-20 % em peso). Caracterização das Propriedades Elétricas, sem irradiação. .  
Recozimentos Lineares.

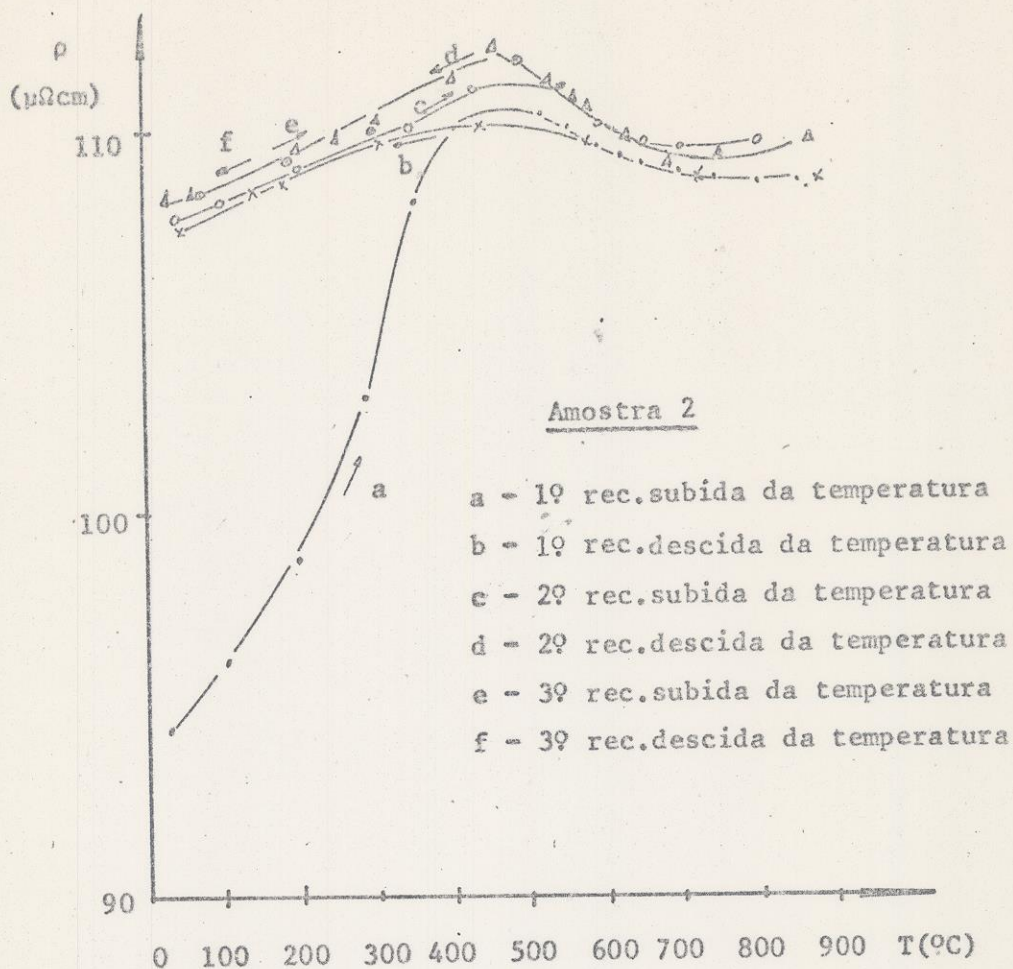


Fig.3 - Liga NiCr(80-20 % em peso). Recozimentos Lineares sem irradiação.

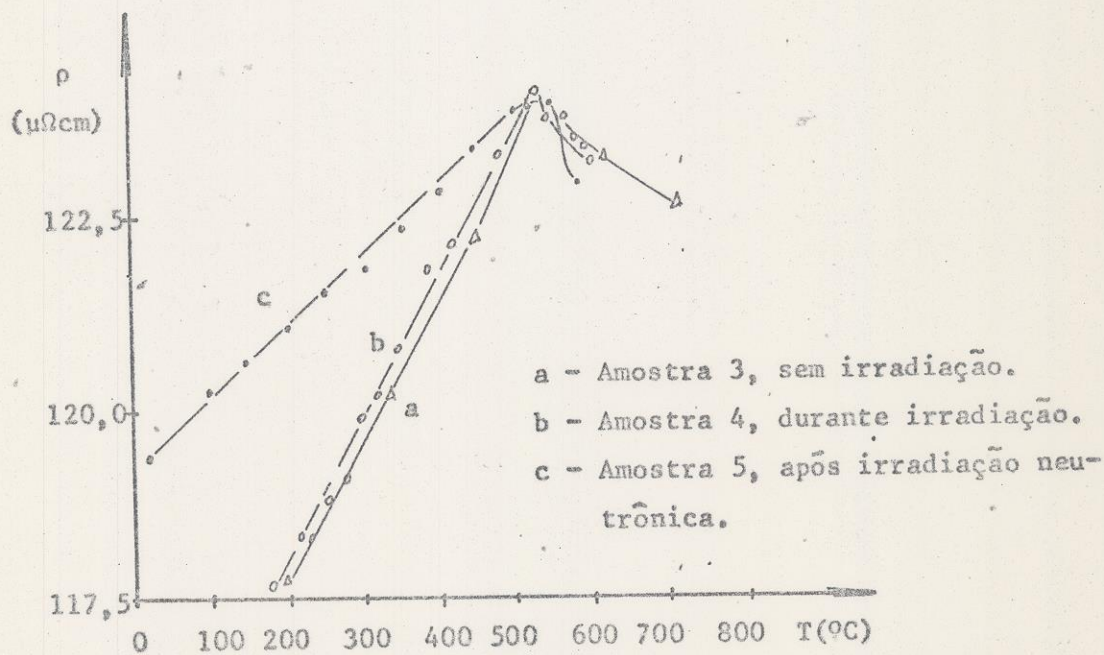


Fig. 4 - Liga NiCr(80-20 % em peso). Recozimentos Lineares sem irradiação, durante irradiação e após irradiação.

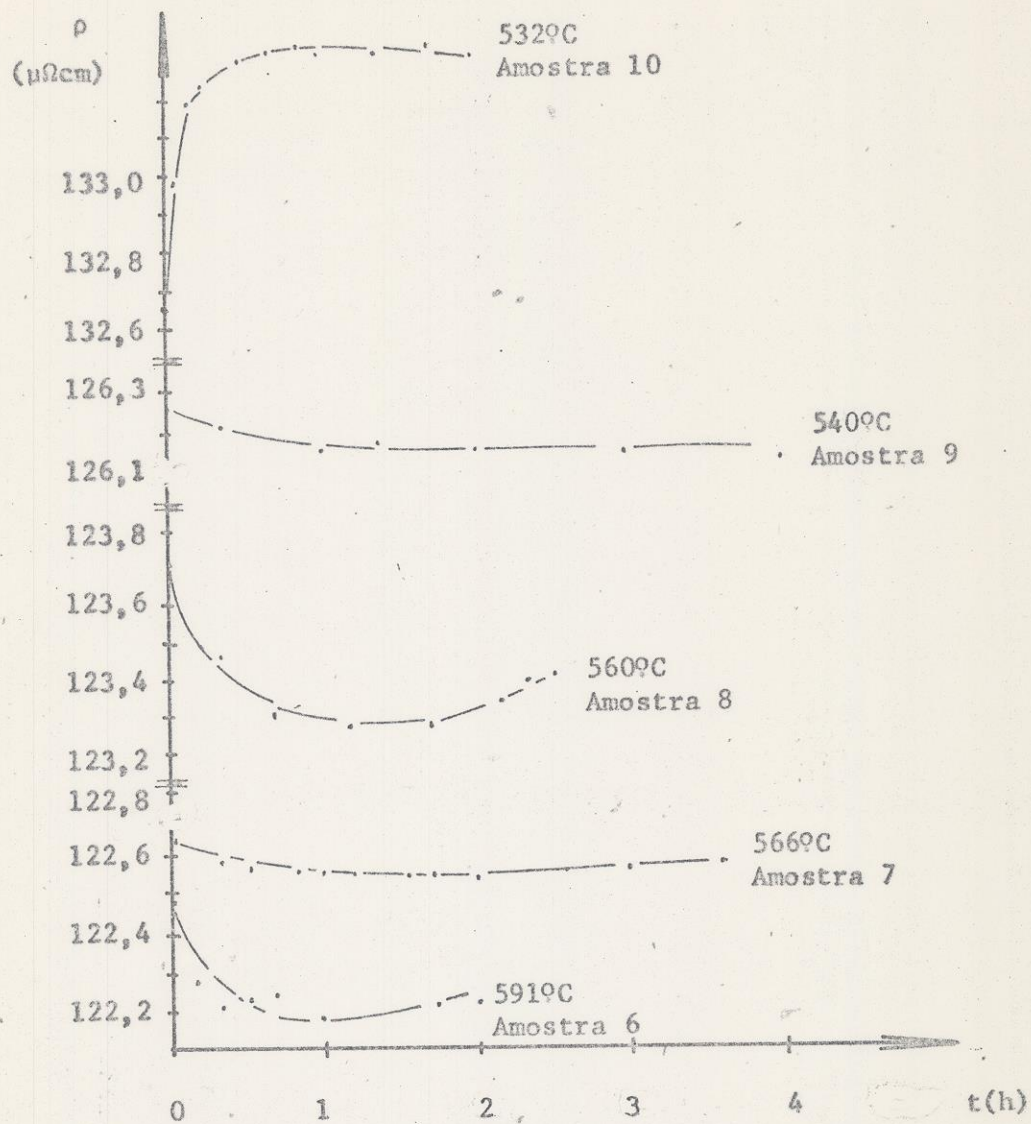


Fig.5 - Liga NiCr(80-20 % em peso) . Recozimentos isotérmicos durante irradiação neutrônica. Todas as amostras tem o mesmo tratamento térmico inicial.

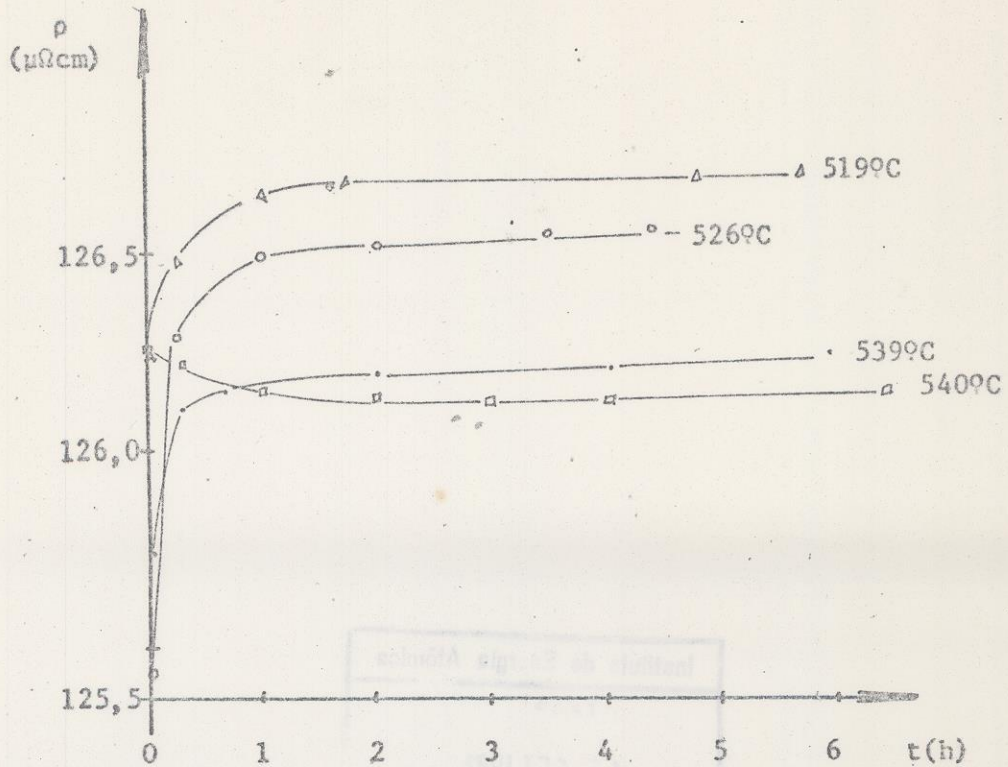


Fig. 6 - Liga NiCr(80-20 % em peso). Recozimentos isotérmicos durante irradiação neutrônica. Amostra 9.

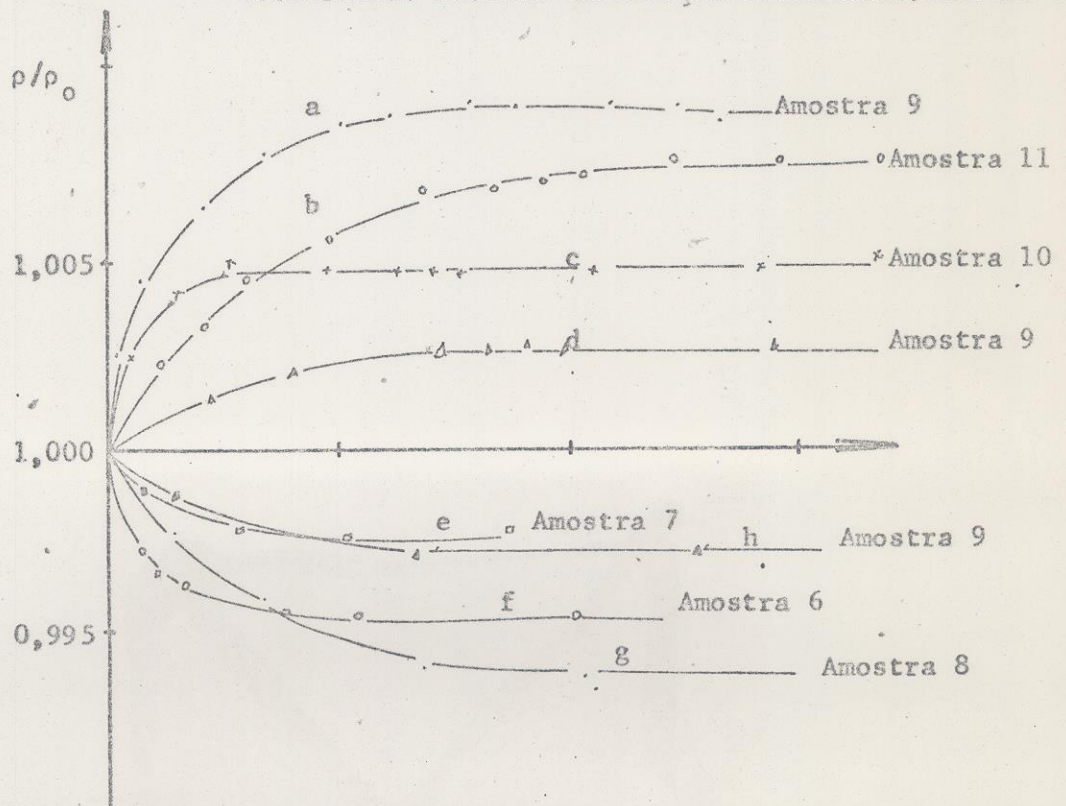


Fig. 7 - Liga NiCr(80-20 % em peso). Curvas de normalização das figs.5 e 6. a,b,c,d -  $T \leq 5400\text{C}$  e e,f,g,h -  $T > 5400\text{C}$ .