



**TRANSIÇÃO ORDEM-DESORDEM NAS LIGAS  
CU-PD e FE-NI**

*P. BROSSON, L. FURNARI, G. KUHN, G. LUCKI,  
H. RECHENBERG e R. TIBERGHEN*

**PUBLICAÇÃO IEA N.º 148**  
Setembro — 1967

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)  
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"  
SÃO PAULO — BRASIL

TRANSIÇÃO ORDEM-DESORDEM NAS LIGAS CU-PD e FE-NI

P. Brosson, L. Furnari, G. Kuhn, G. Lucki,  
H. Rechenberg e R. Tiberghien

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores

GRUPO "GRESIL"

Instituto de Energia Atômica

São Paulo - Brasil

Publicação IEA nº 148

Setembro - 1967

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof. Uriel da Costa Ribeiro

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof. Dr. Luiz Antonio da Gama e Silva

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico do IEA

Prof. Dr. José Moura Gonçalves	}	pela USP
Prof. Dr. José Augusto Martins		
Prof. Dr. Rui Ribeiro Franco	}	pela CNEN
Prof. Dr. Theodoro H.I. de Arruda Sento		

Divisões Didático-Científicas

Divisão de Física Nuclear -

Chefe: Prof.Dr. Marcello D.S. Santos

Divisão de Radioquímica -

Chefe: Prof.Dr. Fausto Walter de Lima

Divisão de Radiobiologia -

Chefe: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Divisão de Metalurgia Nuclear -

Chefe: Prof.Dr. Tharcísio D.S. Santos

Divisão de Engenharia Química -

Chefe: Lic. Alcídio Abrão

Divisão de Engenharia Nuclear -

Chefe: Engº Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores -

Chefe: Engº Azor Camargo Penteado Filho

Divisão de Física de Reatores -

Chefe: Prof.Dr. Paulo Saraiva de Toledo

Divisão de Ensino e Formação -

## TRANSIÇÃO ORDEM-DESORDEM NAS LIGAS CU-PD e FE-NI (\*)

P. Brosson\*\* L. Furnari\*\*\* G. Kuhn† G. Lucki\*\*\*  
H. Rechenberg†† e R. Tiberghien\*\*

### RESUMO

Estudamos a transição ordem-desordem nas ligas Cu-Pd e Fe-Ni por meio de medidas de resistividade. As experiências foram efetuadas dentro do caroço do reator do IEA de São Paulo.

As experiências com a liga Cu-Pd mostraram quase nenhuma influência dos nêutrons sobre a velocidade de ordenação. Na liga Fe-Ni a ordenação que não é praticamente observável pelo efeito puramente térmico, torna-se mensurável graças à aceleração do processo de difusão pela irradiação com nêutrons rápidos. Foi estudada a influência das impurezas de Mo sobre a transição ordem-desordem nessa liga.

### RESUME

La transition ordre-desordre dans les alliages Cu-Pd et Fe-Ni est étudiée au moyen de mesures de resistivité électrique. Les expériences ont été réalisées dans le coeur du réacteur de l'IEA de São Paulo et hors pile.

Les expériences sur l'alliage Cu-Pd ont montré que les neutrons n'avaient pas d'influence notable sur l'établissement de l'ordre. Dans l'alliage Fe-Ni, l'établissement de l'ordre, qui pratiquement n'est pas observable par simple effet thermique, le devient grâce à l'accélération du processus de diffusion par irradiation aux neutrons rapides. L'influence des impuretés de Mo sur la transition ordre-desordre a été étudiée.

\* Trabalho apresentado nas 18a. e 19a. Reuniões da S.B.P.C. (1966 - 1967)

\*\* Centre d'Études Nucléaires - Grenoble - France

\*\*\* Instituto de Energia Atômica de São Paulo

† Faculté des Sciences - Université de Grenoble

†† Departamento de Física da Universidade de São Paulo

## ABSTRACT

The order-disorder transition in Cu-Pd and Fe-Ni alloys is studied by means of resistivity measurements. The experiments were made in and outside the reactor of the IEA of São Paulo.

The experiments on Cu-Pd showed surprisingly the inefficiency of the neutrons in the ordering process. In the Fe-Ni alloy, ordering, which is practically not observable by thermal annealing, becomes so thanks to radiation enhanced diffusion. The influence of Mo impurities on order-disorder transition was studied for this alloy.

## I - INTRODUÇÃO

A transição ordem-desordem<sup>(1)</sup>, que ocorre em numerosas ligas metálicas abaixo de uma temperatura crítica, está fortemente relacionada à difusão atômica, sendo esta o mecanismo pelo qual os átomos se deslocam para diferentes pontos da rede cristalina.

A cada temperatura corresponde um estado de ordem a longo alcance, que pode ser calculado por considerações termodinâmicas, e que é perfeito a 0°K e nulo à temperatura crítica.

Entretanto a liga só atinge este estado de ordem se os seus átomos tiverem a possibilidade de trocar posições entre si, até chegar à configuração de equilíbrio. Essa possibilidade depende da existência de lacunas que possam se deslocar no interior do cristal.

A irradiação da liga com nêutrons rápidos deveria, então, favorecer ou acelerar a sua ordenação, pois cada nêutron incidente cria algumas centenas de pares lacuna-intersticial, aumentando consideravelmente a concentração de defeitos. Por este processo foi possível, por exemplo, observar a transformação ordem-desordem na liga de Fe Ni<sup>(2)</sup>, que o efeito puramente térmico não havia permitido observar anteriormente.

Numa primeira fase estudamos, por um lado, a liga Cu-Pd

(50-50) cuja ordenação com irradiação por nêutrons não foi ainda realizada e, por outro lado, a influência de impurezas metálicas sobre a transição ordem-desordem na liga Fe-Ni (50-50).

## II - LIGA COBRE-PALÁDIO

Sabe-se já que numa liga Cu-Pd (50-50) a difusão térmica é suficiente para que a ordenação se efetue a temperaturas superiores a cerca de  $300^{\circ}\text{C}$  até  $T_c \sim 500^{\circ}\text{C}$ . Procuramos investigar se a irradiação modifica a cinética de transformação e se a transformação ocorre também a temperaturas mais baixas.

O diagrama de fase (fig. 1) indica uma transformação simultaneamente de ordem-desordem e de fase cristalina (cfc  $\rightarrow$  ccc) sendo que esta não é total, na região de 50 at % de Pd.

Utilizamos fios de Cu-Pd,  $\emptyset$  0,3 mm, fabricados em Grenoble (França) e temperados a partir de  $1.000^{\circ}$  para mantê-los na estrutura cfc desordenada. A análise química deu 53% at. Cu, 47% Pd. Os tratamentos térmicos foram feitos num forno capaz de manter temperaturas inferiores a  $630^{\circ}\text{C}$  com uma regulação de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ . Um dispositivo (fig. 2) permitia colocar o conjunto no caroço do reator quando necessário. O processo de ordenação foi verificado por medidas de resistividade, grandeza muito sensível à ordem.

Utilizamos, também, na medida do possível, diagramas de raio-X; estes permitem observar a existência de ordem devido ao aparecimento de raias de estrutura.

Numa primeira série de experiências estudamos, como sem o fluxo de  $5 \cdot 10^{12}$  neutrons.cm<sup>-2</sup>.seg<sup>-1</sup> do reator IEAR-1, a ordenação de amostras temperadas previamente, colocando-as rapidamente a uma temperatura definida, entre a ambiente e a temperatura crítica. Fizemos também experiências sucessivas com a mesma amostra, levando-a de cada vez a uma temperatura superior a  $T_c$  para restaurar o estado desordenado inicial. Estudos com raios-X mostraram que 30'

a  $620^{\circ}$  C são suficientes para destruir a superestrutura de ordem.

Na fig. 3 podemos ver como a velocidade de reação depende da temperatura.

A fig. 4 mostra que, a qualquer temperatura, os nêutrons têm influência desprezível.

Devemos ressaltar inicialmente que os efeitos observados são devidos realmente a uma ordenação: isto é confirmado pela existência de raios de superestrutura nos diagramas de raios-X. Além disso outros mecanismos que poderiam causar uma variação de resistividade (recozimento de defeitos, recristalização, etc) teriam necessariamente um efeito muito menor que os observados.

Tentamos analisar algumas dessas curvas no computador do I.E.A., verificando que podem ser decompostas em duas exponenciais mais uma constante que corresponde ao valor limite da ordem. Esse fato indica a presença de dois mecanismos que poderiam ser, provavelmente, a nucleação e crescimento de domínios ordenados, e o aumento do grau de ordem dentro desses domínios. A constante de tempo desses processos, a várias temperaturas, permite calcular as energias de ativação correspondentes: encontramos, para uma, um valor menor que 1 eV e dez vezes mais para a outra. Esses valores indicam uma ordem de grandeza maior do que o valor exato, porque encontramos uma variação térmica bastante complicada. As teorias prevêem que a energia de migração de lacunas depende do grau de ordem já existente, o que vem complicar mais a interpretação dos fenômenos (3)(4).

O resultado mais surpreendente encontrado em nossas experiências é o que se refere a nenhuma influência exercida pelos nêutrons sobre as cinéticas de transição. Para uma primeira interpretação, fizemos um cálculo aproximado do número de lacunas introduzidas pelos nêutrons com um fluxo de  $5 \cdot 10^{12}$  nêutrons/cm<sup>2</sup>.seg<sup>-1</sup>. Admitindo que um nêutron incidente crie 1000 pares lacuna-intersticial (5), teríamos  $\sim 10^{15}$  lacunas/cm<sup>3</sup> criadas por segundo.

Por outro lado a concentração de lacunas em equilíbrio térmico com a rede é dada por

$$C = \exp\left(\frac{S_f}{k}\right) \exp\left(-\frac{U_f}{kT}\right)$$

$$\text{Assumimos } \exp\left(\frac{S_f}{k}\right) = 1 \text{ e } U_f = 1 \text{ eV}$$

Resulta que, acima de 300°C, a concentração de equilíbrio é muito maior que a criada pela irradiação, de modo que esta não tem influência. Na região 200 - 300°C, as concentrações são comparáveis. Como, abaixo de 300°C, os nêutrons mantêm a mesma concentração de lacunas, precisamos supôr que estas não são mais móveis nessas temperaturas, pois vimos que a 200° não há ordenação.

Esse resultado pode ser surpreendente porque as lacunas geralmente deixam de ser móveis a temperaturas próximas de  $0,2 T_f$  (6), ou seja, à temperatura ambiente para o cobre; pode-se porém refutar esse argumento lembrando que a energia de migração de lacunas é maior numa liga que num metal puro (4), (7).

Permanece, então, o fato de que em certas ligas, como Fe-Ni, o efeito dos nêutrons existe ainda abaixo de 300°. Para explicar isso, sugeriríamos o fato de que o Cu-Pd sofre uma transformação de fase cristalina, como se vê no diagrama de fase, enquanto o Fe-Ni só apresenta transição ordem-desordem.

Procuraremos esclarecer essas idéias em experiências futuras estudando a liga Cu-Pd 60-40 que apresenta uma transformação de fase completa.

### III - LIGA FERRO-NÍQUEL

Ao contrário da liga Cu-Pd, na liga Fe-Ni (2) de composição vizinha de 50-50% atômicos, a transformação ordem-desordem do tipo  $L_{10}$  (c.f.c) praticamente só se pode observar com fluxo de nêutrons rápidos, pois o efeito puramente térmico não permite obser-



vã-la num intervalo de tempo razoável. Procuramos estudar a influência do Mo sobre os fenômenos de ordem na liga Fe-Ni-Mo (49%-49%-2%). O processo de ordenação foi observado por meio de resistividade e usamos o mesmo método experimental empregado para o Cu-Pd.

Fizemos cinéticas a várias temperaturas para achar a temperatura crítica (Fig. 5).

Pode-se constatar que para uma temperatura situada acima da temperatura crítica, a resistividade diminui em função da dose de irradiação devido ao estabelecimento da ordem a curta distância, mas atinge rapidamente o valor limite, ao passo que abaixo da temperatura crítica a resistividade decresce muito mais vagarosamente devido ao estabelecimento da ordem a longa distância. A variação na inclinação da isoterma nos permite determinar a temperatura crítica<sup>(8)</sup>.

Com base neste gráfico (que importa numa irradiação de aproximadamente 300 h) achamos  $T_c = 315 \pm 5^\circ \text{C}$  que é da mesma ordem que a do Fe-Ni puro ( $T_c = 320^\circ \text{C}$ ) tendo em vista a precisão das medidas. Este resultado pode ser aprimorado por meio de cinéticas menos espaçadas.

A variação total da resistividade no processo de ordenação com impurezas é menor que para uma liga Fe-Ni pura, o que é razoável porque as impurezas perturbam a ordem.

Nos próximos trabalhos procuraremos desenvolver cinéticas de Fe-Ni dopado com Mo e Si em quantidades diferentes; estudando paralelamente as propriedades magnéticas dessas ligas, tais como: campo coercitivo, magnetização remanente e permeabilidade magnética, essa última grandeza podendo ser ligada quantitativamente com o grau de ordem.

Esse trabalho foi possível graças a colaboração íntima do I.E.A., do Departamento de Física da USP, do Centro de Estudos

Nucleares e Faculdade de Ciências de Grenoble, da Direção das relações Exteriores do C.E.A. e finalmente do Serviço de Cooperação Técnica do Ministério de Relações Exteriores da França.

BIBLIOGRAFIA

- (1) T. Muto et Y. Takagi: Sol. St. Phys. 1, p.193.
- (2) J. Paulevé, D. Dautreppe, J. Laugier et L. Néel: J. Phys. Rad. 23, 841 (1962).
- (3) L.A. Girifalco: J. Phys. Chem. Sol. 24, 323 (1964).
- (4) M.S. Wechsler et R. H. Kernohan: J. Phys. Chem. Sol., 7, 307 (1958).
- (5) J. Friedel - Défauts ponctuels et irradiation. Physique des Basses Températures, P. 554 - Presses Universitaires de France (1961).
- (6) M. W. Thompson: Phil. Mag. 5, 278 (1960).
- (7) M. W. Lomer: Vacancies and Other Point Defects in Metals and Alloys, p. 79 - Institute of Metals, London (1957).
- (8) A. Marchand, A. Chamberod - C.R. Acad. Sc. Paris -t-261, p. 3113 (1965).

\*\*\*\*

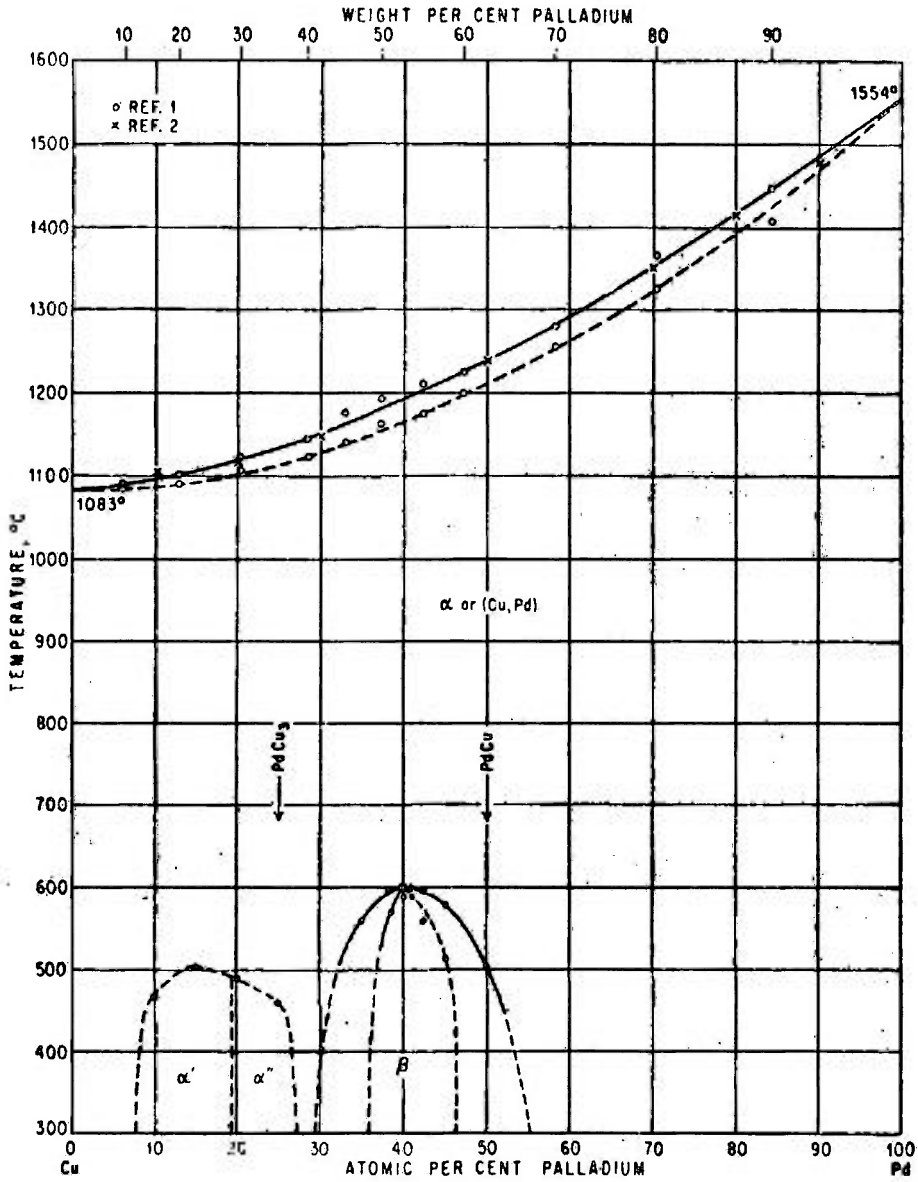
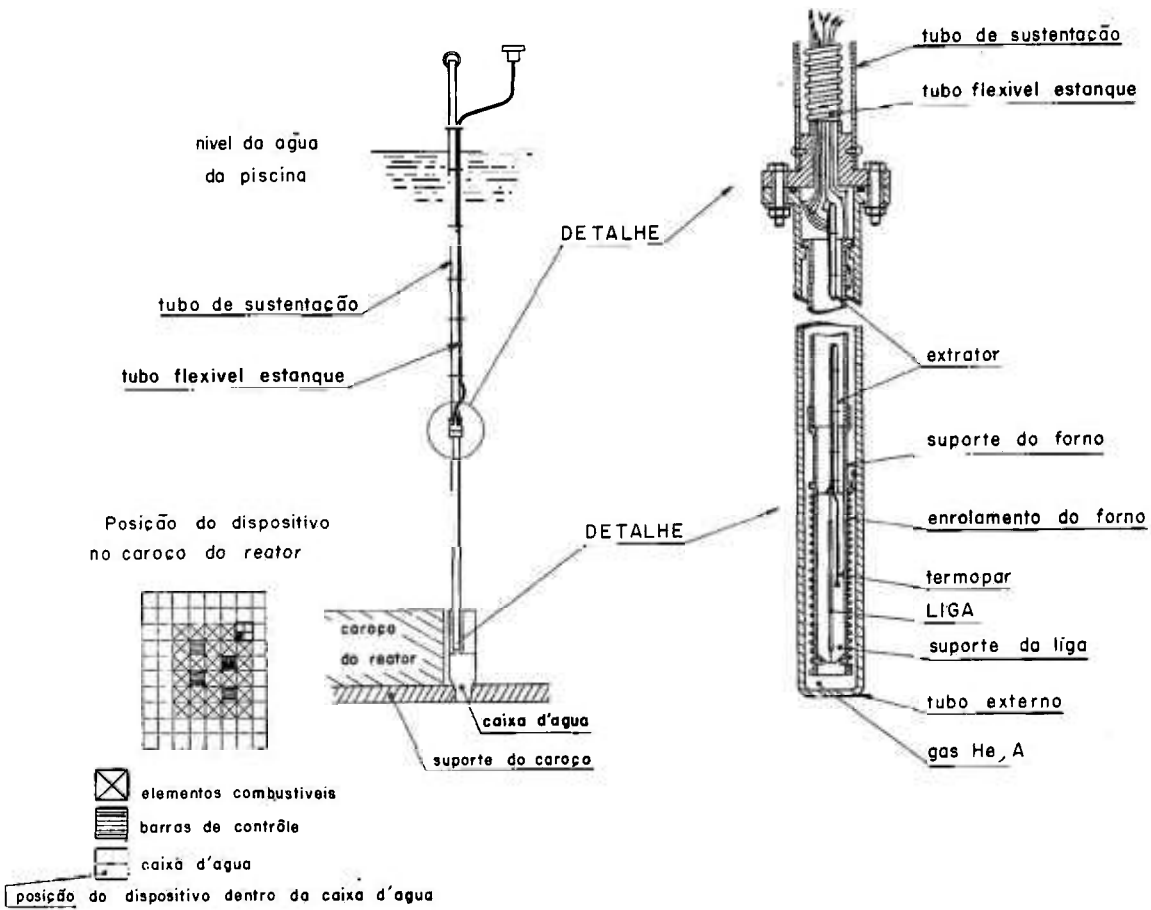


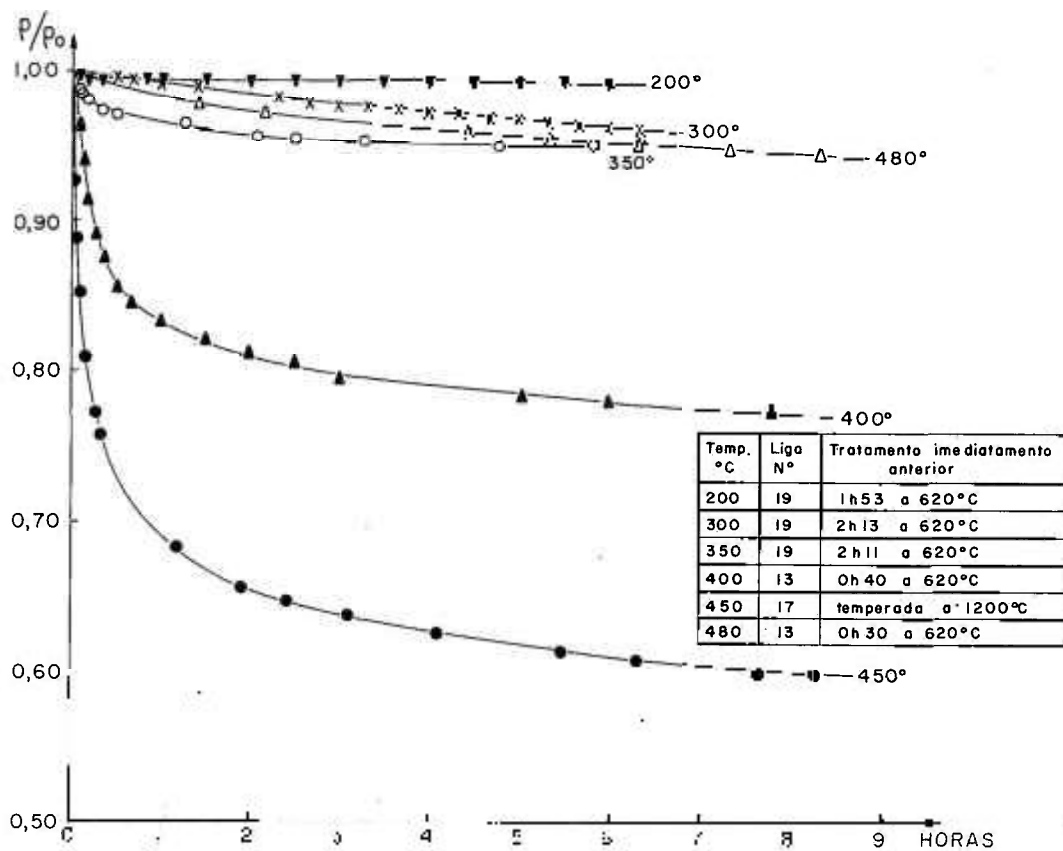
FIGURA 1

Diagrama de fase do Cu-Pd



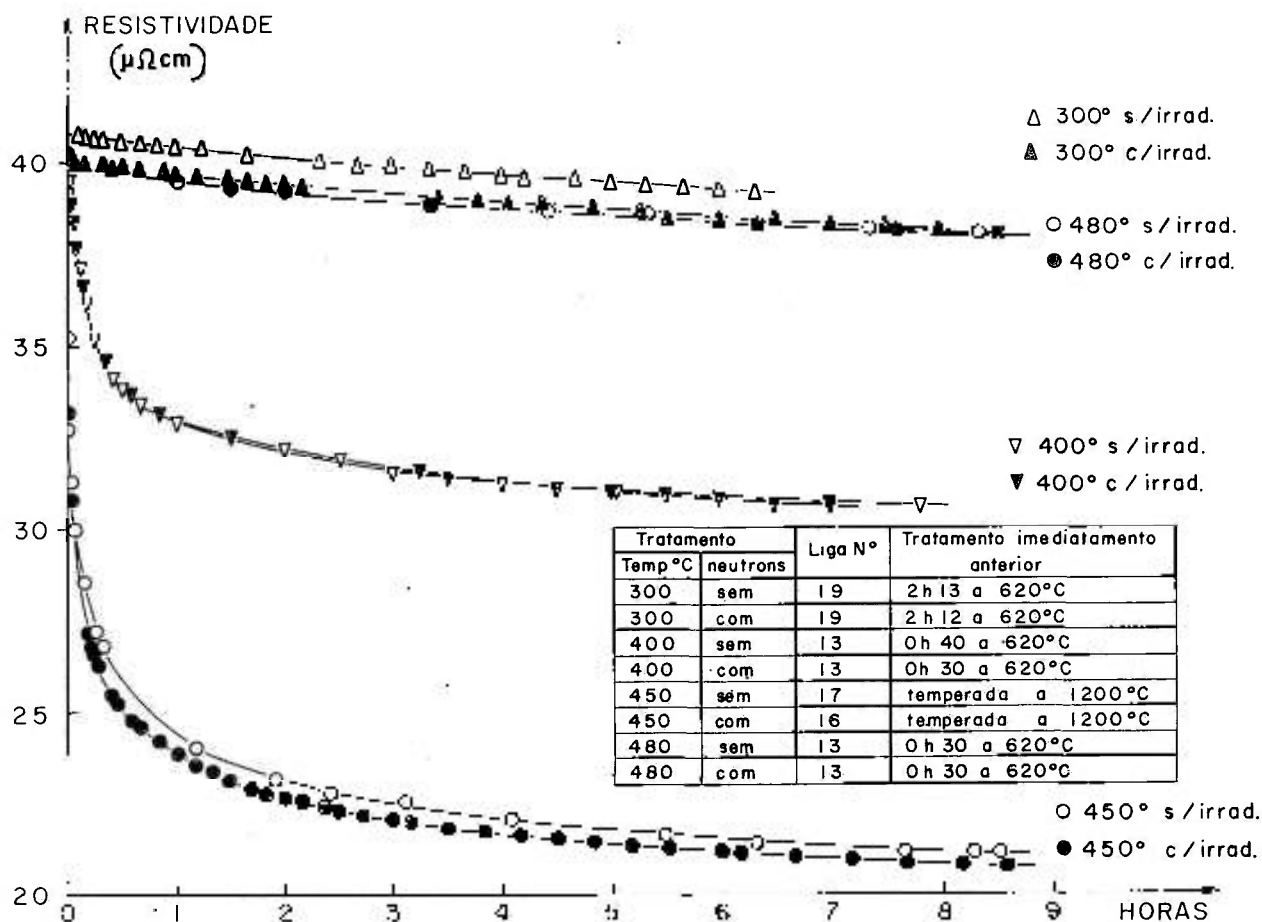
ESQUEMA DO DISPOSITIVO PARA IRRADIAÇÃO

FIGURA 2



VARIAÇÃO RELATIVA DA RESISTIVIDADE DE CuPd A VARIAS TEMPERATURAS  
(SEM IRRADIAÇÃO)

**FIGURA 3**



ORDENAÇÃO DE CuPd SEM E COM IRRADIAÇÃO POR NEUTRONS

FIGURA 4

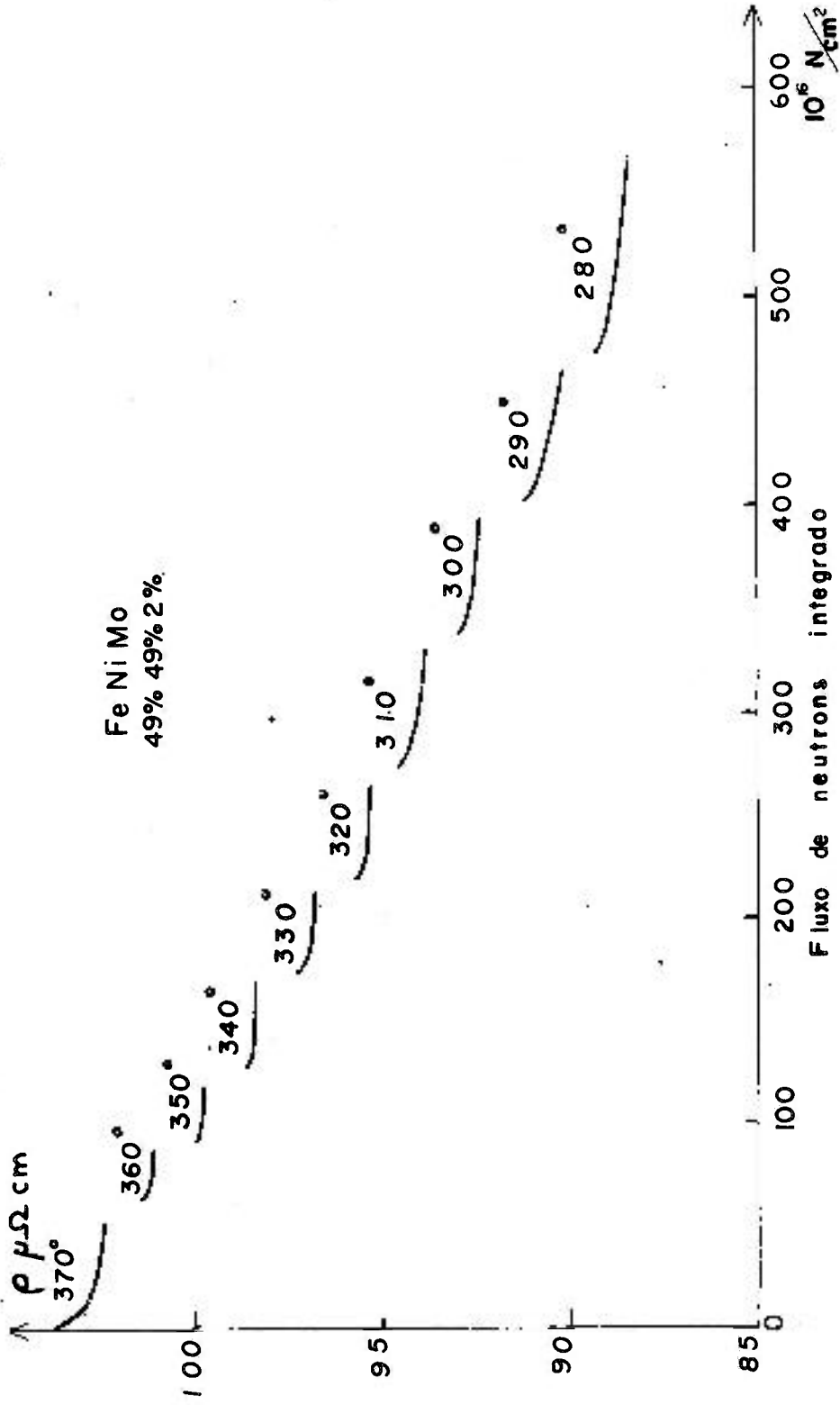


FIGURA 5

Determinação da temperatura de transição ordem-desordem no Fe-Ni-Mo 49%-49%-2%