

# INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA.

SECRETARIA DA CULTURA, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO.

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS FeNi E  
NiCr(80-20) % EM PESO, DURANTE E APÓS IR-  
RADIÇÃO NEUTRÔNICA PELO MÉTODO DE  
RESISTIVIDADE.**

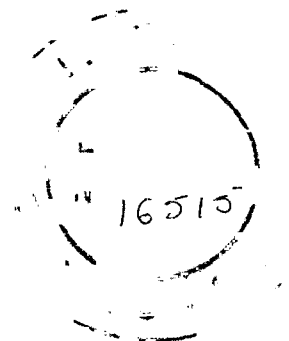
**Mauro Pereira Otero.**

Dissertação apresentada ao  
Instituto de Energia Atô-  
mica como parte dos requisi-  
tos para a obtenção do  
grau de:

"Mestre-Tecnologia Nuclear".

**Orientador: Dr. Georgi Lucki.**

**SÃO PAULO  
1978.**



Dedico este trabalho:

à minha esposa, pelos constantes incentivos,  
aos meus filhos que encheram minha vida de fe-  
licidades,  
aos meus pais que muito me estimularam e  
a todos os meus irmãos.

Agradecer é minha obrigação, portanto, externo  
minha gratidão:

- ao Senhor pela minha vida e ânimo para o trabalho,
- ao Dr. Georgi Lucki pela orientação dispensada, sem  
a qual este trabalho não seria possível,
- aos colegas Valdir Sciani, Nelson Veissid, Marcos L  
birajara e todos aqueles que colaboraram,
- ao Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, Superintendente  
do Instituto de Energia Atômica pela oportunid  
de concedida.

## RESUMO.

Por meio do método de resistividade, estudamos os parâmetros envolvidos na transformação ordem-desordem com e sem irradiação neutrônica nas ligas FeNi (50-50)% atômico e NiCr(80-20)% em peso.

Os resultados obtidos com FeNi são concordes com os obtidos por Marchand na Universidade de Grenoble. Foram realizados vários recozimentos isotérmicos entre 400°C e 302°C obtendo-se  $T_c$  (temperatura crítica de transição ordem-desordem) entre 327°C e 310°C. A energia de ativação resultou ser  $E_a = 0,49$  eV e foi explicada de acordo com Marchand, Dienes e Damask e comparada com trabalhos semelhantes.

Com relação a liga NiCr (80-20)% foram feitos:

- a) caracterização das propriedades elétricas, atendendo aos requisitos de aplicação tecnológica,
- b) recozimentos lineares e isotérmicos que permitem determinar a temperatura crítica de transição ordem-desordem, sustentados em hipóteses que elaboramos baseando-se nos trabalhos de Z.Yano e Taylor e que resultou ser  $T_c = (536 \pm 4)^\circ\text{C}$ ,
- c) determinação da energia de ativação -  $E_a = 1,36$ eV -

Para as medidas de resistividade, aplicamos o campo elétrico nos dois sentidos ao longo da amostra, obtendo assim,  $\rho_d$  (resistividade no sentido direto) e  $\rho_i$  (resistividade no sentido inverso). A fim de eliminarmos contribuições devidas às forças eletromotrizes parasitas, consideramos para nossas análises a resistividade média  $\bar{\rho}$ . Efetuamos gráficos de  $\rho_d \times T$  e  $\rho_i \times T$ , e verificamos a existência de uma anisotropia da resistividade na liga NiCr caracterizada pelo fato de que num sentido de aplicação do campo,  $\rho$  cresce e no outro, decresce. Esta anomalia não foi verificada na liga FeNi em trabalhos semelhantes.

## ABSTRACT.

We have used the resistivity method with and without neutron irradiation to study the parameters that appear in the Order-Disorder Transitions of FeNi(50-50)% at. and NiCr( 80 - 20) % w. alloys. The results obtained with FeNi are in agreement with those obtained by Marchand<sup>(13)</sup> at the University of Grenoble.

Several isothermal annealings were made in the range 400 - 302°C in which  $T_c$  (Order-Disorder Transition Critical Temperature) was determined between 527 and 310°C. The activation energy obtained was  $E_a = 0,49$  eV and is in agreement with works of Marchand<sup>(13)</sup>, Dienes and Damask<sup>(33)</sup>

As for NiCr(80-20)% the following has been done:

a) Electrical Properties characterizations, having in mind the technological applications,

b) Linear and isothermal annealings were performed to determine the Order-Disorder Transition Critical Temperature ( $T_c$ ) supported by hypothesis made, taking in account the Yano's and Taylor's works. The result is  $T_c = (536 \pm 4)^\circ\text{C}$ ,

c) determination of activation energy  $E_a = (1,36 \pm 0.14)$  eV.

The resistivity measurements were performed by means of the classical 4-wire method.

An anisotropy of electrical resistivity was found to exist depending on the sense of the applied electrical field.

## ÍNDICE.

Introdução.....	1.
Capítulo I.....	3.
Considerações Teóricas.....	3.
I - 1 - Transformação Ordem-Desordem.....	3.
I-1.1 - Conceituação.....	3.
I-1.2 - Parâmetros de Ordem a Longo Alcance (OLA).....	3.
I-1.3 - Parâmetro de Ordem a Curto Alcance (OCA).....	4.
I-1.4 - Propriedades Físicas de uma liga sensíveis ao grau de Ordem.....	7.
I-1.5 - Efeito da Irradiação na ordenação de ligas.....	7.
I-1.6 - Domínios de Antifase.....	8.
I - 2 - Resistividade.....	9.
I-2.1 - Considerações Gerais.....	9.
I-2.2 - Análise das parcelas que contribuem à resistividade.....	11.
I - 3 - Cinética do Processo de Ordenação.....	14.
I-3.1 - Considerações Gerais.....	14.
I-3.2 - Tempo de relaxação.....	14.
I-3.3 - Ordem a longo alcance (OLA).....	15.
I-3.4 - Ordem a curto alcance (OCA).....	17.
I - 4 - Liga NiCr (80-20)% em peso.....	18.
I-4.1 - Estrutura de Ni <sub>3</sub> Cr.....	18.
I - 5 - Liga FeNi (50-50)% at.....	18.
I-5.1 - Estrutura de FeNi.....	20.

Capítulo II.	23.
Parte Experimental.	23.
II - 1 - Introdução.	23.
II - 2 - Procedimento Experimental.	24.
II-2.1 - Sistema de Medidas.	24.
II-2.2 - Suportes de Amostra.	29.
II - 3 - Preparação de Amostras.	29.
II-3.1 - Amostras de NiCr (80-20)%.	29.
II-3.2 - Amostras de FeNi (50-50)%.	34.
Capítulo III.	35.
Resultados Obtidos.	35.
III-1 - Introdução.	35.
III-2 - FeNi (50-50)% at.	35.
III-2.1-Recozimentos lineares.	35.
III-2.2-Recozimentos isotérmicos duran-	
te irradiação.	38.
III-3 - NiCr (80-20)% em peso.	38.
III-3.1-Characterização das propriedades	
elétricas.	38.
III-3.2-Recozimentos lineares e isotérmicos	
cos durante irradiação.	43.
Capítulo IV.	48.
Análise e Discussão dos Resultados.	48.
IV - 1 - FeNi (50-50)% at.	48.
IV - 1.1 - Determinação da temperatura	
crítica de transição ordem-	
desordem ( $T_c$ ).	48.
IV - 1.2 - Determinação dos tempos de	
relaxação ( $\tau$ ) e das constan-	
tes de difusão (D).	49.

IV - 1.3 - Determinação da Energia de ativação .	49.
IV - 2 - Liga NiCr (80-20)% em peso .	56.
IV - 2.1 - Determinação da temperatura crítica de transição ordem- desordem ( $T_c$ ) .	60.
IV - 2.2 - Determinação dos tempos de relaxação de NiCr (80-20)% .	63.
IV - 2.3 - Determinação da energia de ativação .	63.
IV - 2.4 - Outra evidência da existência de $T_c$ .	65.
IV - 2.5 - Anisotropia na resistividade de NiCr (80-20)% .	66.
Capítulo V .	68.
V - 1 - conclusões .	68.
V - 2 - Sugestões paratrabalhos futuros .	69.
Apêndice A .	70.
Apêndice B .	76.
Bibliografia .	78.



## INTRODUÇÃO.

O presente trabalho visa dar uma contribuição à tecnologia por meio da utilização e desenvolvimento de novos métodos de seleção e controle de qualidade de materiais, principalmente aqueles de interesse nuclear, quer pela caracterização das propriedades elétricas de metais e ligas nacionais, com ou sem irradiação, quer pelo estudo de danos de irradiação em condições que simulem as de reatores de potência. Estudos de cunho fundamental poderão contribuir para a determinação de fenômenos críticos, a saber; transição ordem-desordem, mudanças de fase, identificação de defeitos criados durante irradiação com nêutrons rápidos, estudo da difusão acelerada durante irradiação, determinação do tempo de relaxação e determinação da energia de ativação.

Foram estudadas as ligas de NiCr(80-20)% em peso, de fabricação nacional e a liga FeNi (50-50)% atômico. Os resultados obtidos com FeNi foram comparados com aqueles obtidos pelos laboratórios de Física do Estado Sólido do Centro de Estudos Nucleares de Grenoble onde a liga FeNi pura foi extensamente estudada. Os estudos relativos à liga NiCr(80-20)% revelaram um comportamento anisotrópico da resistividade que não existe nas ligas FeNi, CuAu, CuPd, CuZn, etc., e abrirão um vasto campo de estudos, quer experimental, quer teórico.

Como será visto no capítulo dois, as técnicas utilizadas foram as medidas de resistividade com e sem irradiação, durante recozimentos lineares e isotérmicos. As medidas de resistividade foram feitas segundo as normas da ASTM B 70-56 e B 63-49.

O primeiro capítulo será dedicado às considerações teóricas. Neste capítulo serão tratados: a) Transformação Ordem-Desordem, b) Resistividade, c) Cinética do Processo de Ordenação e d) as ligas NiCr e FeNi. Os resultados serão apresentados no ca-

pítulo três e suas análises e discussões no capítulo quatro. O capítulo cinco dará as conclusões e sugestões para trabalhos futuros com, inclusive, a utilização de nova fonte de irradiação.

## CAPÍTULO I.

### Considerações Teóricas.

#### I-1 - Transformação Ordem-Desordem.

##### I-1.1 - Conceituação.

Uma liga metálica em sua fase pura é caracterizada por uma estrutura cristalina bem definida. Consideremos então uma liga composta de duas espécies de átomos que denominamos A e B, respectivamente. A liga encontrar-se-á no estado: a) ordenado se A e B estiverem distribuídos num arranjo regular e periódico, conforme ilustra a figura 1, b) desordenado se A e B estiverem distribuídos aleatoriamente de forma que o arranjo apresente irregularidades na periodicidade, conforme ilustra a figura 2. A estrutura cristalina de uma liga poderá apresentar regiões onde existe ordem, como também regiões em desordem, de modo que para especificar quantitativamente o estado de ordem, define-se dois parâmetros.

##### I-1.2 - Parâmetro de ordem a longo alcance (OLA).

O grau de ordem existente por várias distâncias interatômicas, será representado pelo parâmetro de ordem a longo alcance (OLA) simbolizado por  $\eta$ . Foi introduzido em 1934 por Bragg e Williams<sup>(1)</sup> e é definido como,

$$\eta = \frac{p - r}{1 - r}, \quad (1)$$

onde: a)  $0 \leq \eta \leq 1$ ,

b)  $r$  = fração das posições ocupadas por átomos B,

c)  $p$  = probabilidade de que uma posição própria para o átomo B seja ocupada pelo mesmo.

Como se pode observar, figuras 3 e 4, o grau de ordem numa liga é dependente da temperatura, sendo  $\eta = 0$  para  $T \geq T_c$ ,

onde  $T_c$  é definida como Temperatura Crítica de Transição Ordem-Desordem,  $\eta = 1$ , para o estado de completa ordem; isto só é possível para  $T = 0^\circ\text{K}$ .

### I-1.3 - Parâmetro de ordem a curto alcance (OCA).

$\eta$  não define completamente a extensão da ordem existente em todo o sistema. Por exemplo, se todos os átomos A estiverem juntos, definindo eles mesmos uma rede cristalina sem nenhum átomo B e o mesmo ocorrendo com os átomos B, teremos um estado de alta ordem, porém  $\eta = 0$ . É necessário, então, introduzir um parâmetro que nos dê informações da espécie de vizinhos que um átomo possui. Bethe<sup>(2)</sup>, em 1935, desenvolveu uma teoria baseada nas interações entre vizinhos mais próximos, utilizando o parâmetro de ordem a curto alcance (OCA) que será simbolizado por  $\zeta$ . É definido como,

$$\zeta = \frac{q - q_d}{q_m - q_d} \quad , \quad (2)$$

onde: a)  $q = \frac{Q_{AB}}{Q} =$  fração de pares AB;  $Q = Q_{AB} + Q_{BB} + Q_{AA} =$  número total de pares.

b)  $q_m =$  valor máximo de  $q$ ,

c)  $q_d =$  valor mínimo de  $q$ .

$\zeta$  também é dependente da temperatura e, como se vê pela figura 3, é diferente de zero mesmo para  $T \geq T_c$ <sup>(3)</sup>. Quando  $q_d = 0$   $\zeta = 1$ , e, isto ocorre quando  $T = 0^\circ\text{K}$ .

A hipótese de que sob certas condições os átomos de uma liga se agregam em posições regulares foi feita por Tammann<sup>(4)</sup> em 1919, sendo evidenciada através da análise de raios X numa solução sólida de CuAu por Johansson e Linde<sup>(5)</sup> em 1925. Por meio de raios X podemos identificar o estado de ordem de algumas ligas.

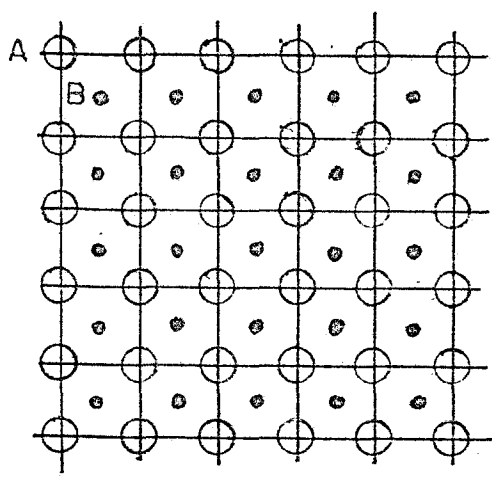


Fig. 1 - Liga AB, Estado Ordenado.

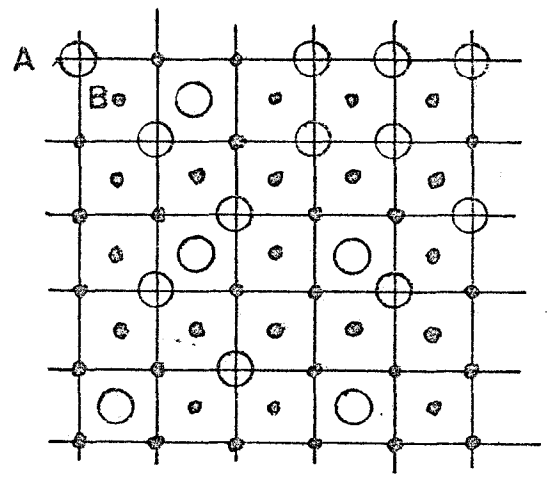


Fig. 2 - Liga AB, Estado Desordenado.

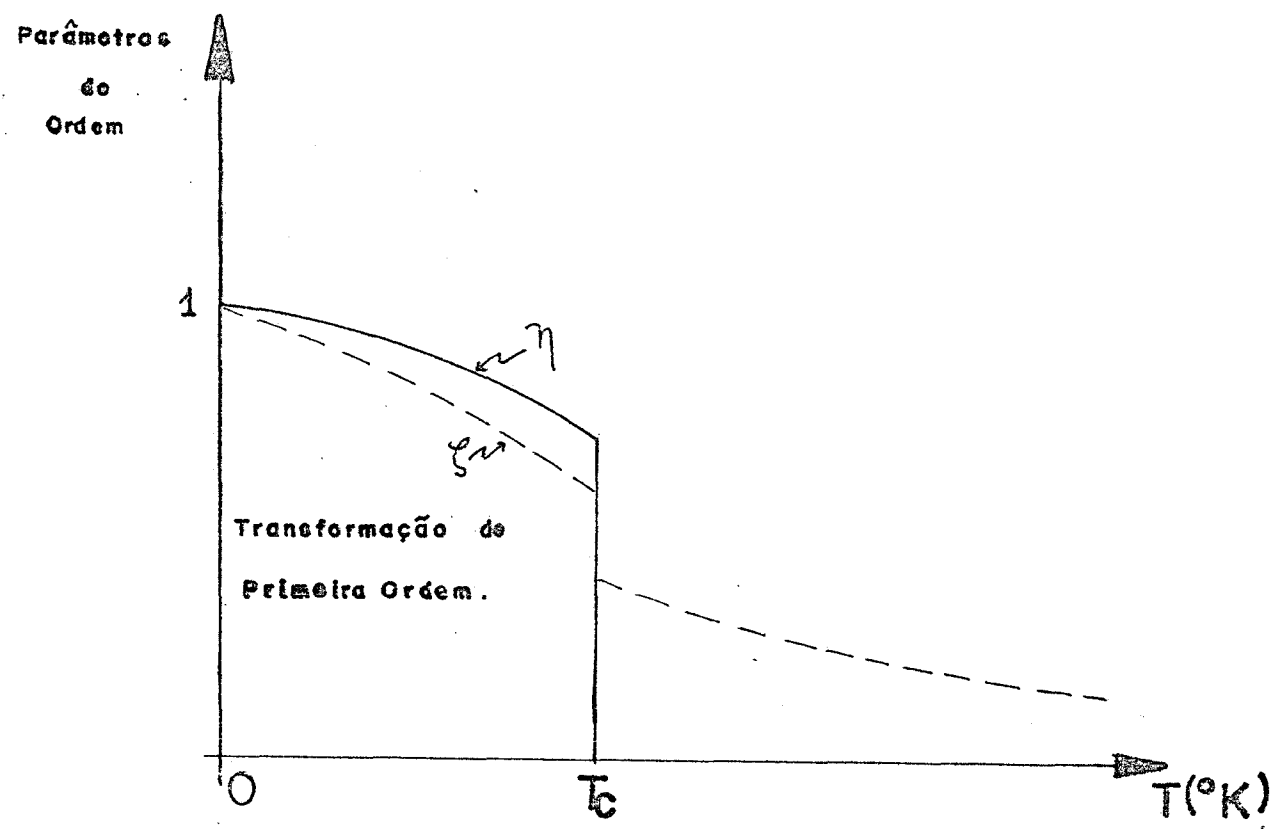


Fig. 3. - Variação dos Parâmetros de Ordem com a Temperatura, p/liga  $AB_3$  (Conf. Nix. e Schockley).

No caso específico de uma liga binária AB de estrutura cristalina ccc (cúbica de corpo centrado) cuja base, no estado ordenado, pode ser formada por átomos A na posição 000 e por átomos B na posição  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ , o fator de estrutura da difração pode ser escrito como,

$$S(hkl) = f_A + f_B \exp[-i\pi(h+k+l)] \quad (3)$$

onde: a)  $f_A$  = fator de forma do átomo A,

b)  $f_B$  = fator de forma do átomo B,

c)  $h, k, l$  são inteiros.

$f_A$  e  $f_B$  são considerados independentes, pois os átomos tem posições bem definidas. Se as dimensões dos átomos A e B forem diferentes, teremos  $f_A \neq f_B$  e, neste caso  $S(hkl)$  nunca se anula, mesmo que  $h+k+l$  seja ímpar e, dessa forma, todas as reflexões da rede cúbica espacial ocorrerão. Para o estado desordenado, os átomos A e B tem probabilidades iguais de ocuparem aquelas posições da base, e, devido a isso, deve-se considerar um fator de estrutura médio dado por:

$$\langle S(hkl) \rangle = \langle f \rangle + \langle f \rangle \exp[-i\pi(h+k+l)] \quad (4)$$

onde  $f = \frac{1}{2}(f_A + f_B)$ . Com isto,  $\langle S(hkl) \rangle$  pode anular-se quando  $h+k+l$  for ímpar, e, algumas linhas (linhas de superestrutura) não aparecerão. Quando os átomos A e B tiverem aproximadamente as mesmas dimensões, teremos que  $f_A \approx f_B \approx \langle f \rangle$ , e, neste caso, o método não é aplicável, como é o caso de FeNi.

Revisões mais detalhadas da teoria de Transformação Ordem-desordem foram dadas por Muto e Takagi<sup>(6)</sup> e também por Guttmann<sup>(7)</sup>.

I-1.4 - Propriedades Físicas de uma liga, sensíveis ao grau de ordem.

a) Calor Específico.

Durante a determinação experimental das propriedades térmicas das ligas ordenadas, descobriu-se que o calor específico muda muito rapidamente com a temperatura próximo da temperatura crítica conforme Sykes e Wilkinson<sup>(8)</sup>.

b) Resistividade.

Estudando-se a dependência da resistividade com a temperatura para uma liga metálica, observa-se uma variação adicional dessa grandeza física, associada com a redistribuição dos átomos nas posições da rede. Sendo a resistividade a grandeza física utilizada como parâmetro de medida neste trabalho, dedicaremos melhor atenção a ela posteriormente.

c) Módulo de Young.

Em geral, nos recozimentos isotérmicos, onde ocorre uma ordenação, o módulo de Young aumenta à medida que o recozimento se processa<sup>(10)</sup>.

I-1.5 - Efeito da Irradiação na ordenação de ligas.

Os estudos das cinéticas de transformação ordem-desordem foram largamente ampliados utilizando-se da ação de feixes de partículas rápidas sobre as ligas metálicas. A influência da irradiação é diferente para diferentes tipos de partículas. A irradiação pode ser produzida por partículas pesadas (prótons, dêutrons, partículas alfa, fragmentos de fissão, nêutrons, etc.) e partículas leves (elétrons, raios gama, etc.).

Dependendo da quantidade de energia transferida pelas partículas aos átomos de uma estrutura cristalina, estes podem participar de processos diferentes. Se não adquirirem energia su-

ficiente para serem deslocados de suas posições de equilíbrio, isto é, se a energia transferida pela partícula for insuficiente para formar um par lacuna-intersticial (ver apêndice A) haverá somente uma excitação nas vibrações da estrutura cristalina. Para altas energias, haverá formação de pares de defeitos no cristal — lacunas e intersticiais. Quando a energia transferida aos átomos num choque primário for muito grande, a probabilidade de ocorrerem choques secundários, terciários, etc. é mais elevada, podendo acontecer uma avalanche de deslocamentos numa região pequena do cristal criando-se uma zona diluída (ver apêndice A - fig. A-1). Este fenômeno é denominado de colisão em cascata. Se a irradiação for feita em temperatura baixas (temperatura ambiente, p.ex.), a liberação da energia da partícula incidente na zona diluída provoca um grande número de defeitos e um grande aumento na temperatura local que rapidamente decresce até a temperatura global da amostra. Estas partes do cristal podem apresentar efeitos semelhantes com aqueles de uma têmpera, congelando um estado desordenado (se o estado inicial da amostra for ordenado). Por outro lado, se durante a irradiação a temperatura da amostra for alta, teremos uma concentração de defeitos em equilíbrio estacionário superior àquela de origem termodinâmica na temperatura em questão<sup>(11)</sup>. Neste último caso, poderá ocorrer uma ordenação ou uma desordenação dependendo do estado inicial da amostra.

#### I-1.6 - Domínios de antifase.

O estudo de ordenação mais detalhado foi realizado com a liga  $AuCu_3$ , na qual a transição ordem-desordem é uma transição de primeira ordem (ver apêndice B). Se uma liga  $AuCu_3$  for temperada após um recozimento longo acima da temperatura crítica  $T_c$  (obtendo-se assim o estado desordenado), o estabelecimento da ordem a longo alcance ocorrerá em dois estágios. No primeiro está-



gio, em pontos individuais do cristal, formam-se centros de nova fase ordenada que crescem até que se tornam contíguas deixando o estado de ordem a longo alcance próximo da condição de equilíbrio. Desde que todas as posições da rede cristalina no estado desordenado são equivalentes, então nas regiões que se tornam ordenadas, a distribuição dos átomos de cobre e de ouro nas posições originais da rede cfc podem ser diferentes. Se, por exemplo, os átomos de ouro em cada uma das redes ocupam os vértices das células cúbicas, enquanto os átomos de cobre ocupam os centros de suas faces, então em outra rede, uma das três posições estando no centro das faces de uma célula unitária, poderá ser correta para os átomos de ouro em cada célula. Isto permite dividir a região em duas fases ordenadas que são chamadas de domínios de antifase. A figura 5 ilustra essas duas fases ordenadas em duas dimensões<sup>(11)</sup>.

## I-2 - Resistividade.

### I-2.1 - Considerações Gerais.

As leis básicas da resistividade elétrica  $\rho$  de metais e ligas podem ser qualitativamente entendidas considerando-se as propriedades dos elétrons de condução. As ondas eletrônicas caminham através de uma estrutura cristalina perfeita que apresenta um potencial periódico. Essa estrutura cristalina ideal não exibe nenhuma resistividade elétrica. Se, não obstante, a rede cristalina de um metal ou liga contiver qualquer distorção que provoque uma quebra na periodicidade do potencial, as ondas de elétrons serão espalhadas surgindo daí, a resistividade elétrica. Há três formas principais de distorção da rede que provoca o aparecimento da resistividade num metal puro ou liga metálica.

a) Agitação térmica dos átomos (fonons da rede),

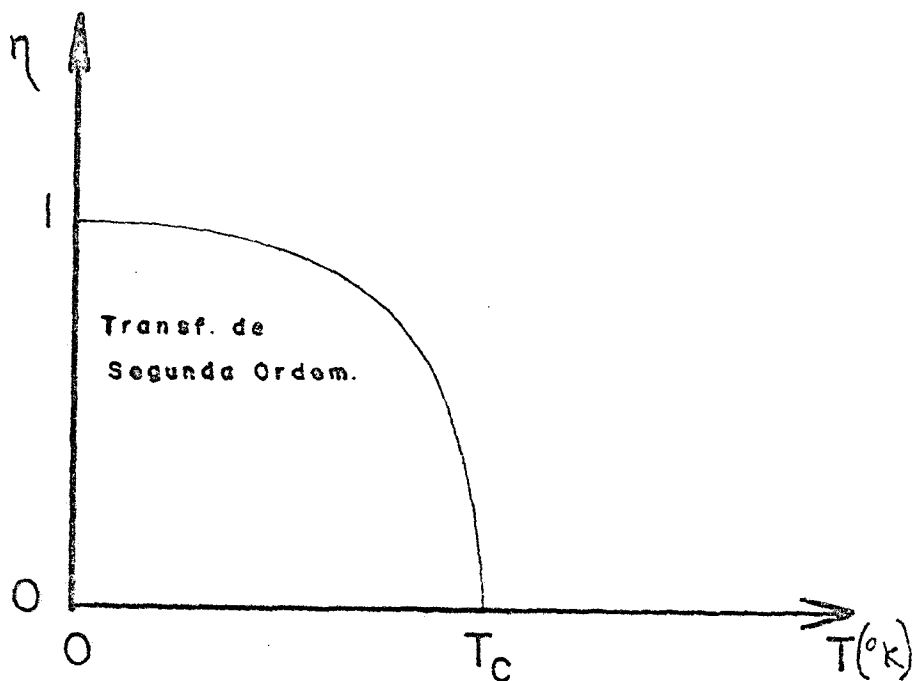


Fig. 4 - Variação do Parâmetro de Ordem a Longo Alcance com a Temperatura para uma liga AB.

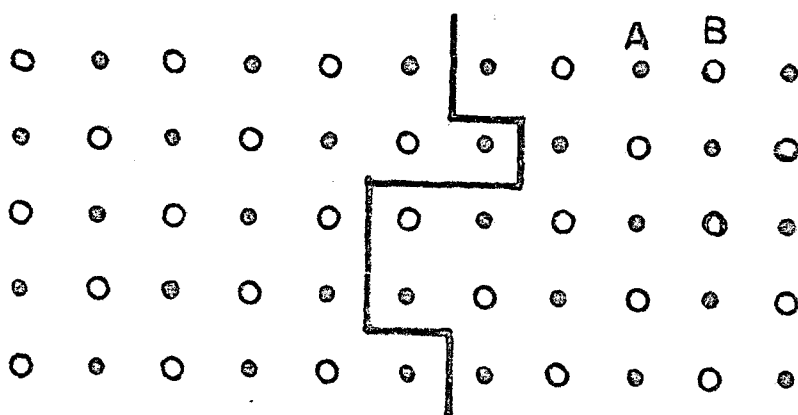


Fig. 5 - Domínios de Antifase. Observar que a Ordem a curto alcance é quase completa, enquanto que o grau de ordem a longo alcance é igual a 0.

b) quebra da periodicidade causada por alternância desc<sub>ri</sub>ta dos átomos de diferentes tipos ou pela existência de posições vazias na rede (lacunas) e presença de átomos intersticiais,

c) distorções estáticas da rede, causada pelos deslocamentos dos centros de vibrações dos átomos.

Em metais puros que não tenham distorções estáticas ou lacunas em sua estrutura cristalina, a resistividade elétrica dependerá da temperatura, sendo nula no zero absoluto. O espalhamento dos elétrons em metais e ligas que contenham lacunas ou átomos intersticiais causa o aparecimento de uma resistividade adicional que persiste mesmo no zero absoluto e é denominada de resistividade residual  $\rho_0$ . No caso de ligas metálicas, teremos também a dependência da resistividade com a concentração dos constituintes.

I-2.2 - Análise das parcelas que contribuem à resistividade.

A regra de Matthiessen citada na teoria de Mott e Jones<sup>(12)</sup>, diz que os diferentes processos de difusão dos elétrons são independentes uns dos outros, considerando-se, como condição necessária para sua validade, que a parte da resistividade independente da temperatura seja pequena comparada com aquela que é dependente da temperatura. Dessa forma podemos escrever:

$$\rho = \rho_{e-f} + \rho_{e-e} + \rho_{e-s} + \rho_0 + \rho_i + \rho_{OCA} + \rho_{OLA} \quad (5)$$

onde: a)  $\rho_{e-f}$  corresponde ao termo devido às interações dos elétrons com os fonons da rede, que segundo Gruneisen<sup>(13)</sup>, é expresso da seguinte forma:

$$\rho_{e-f} = \frac{BT}{\theta_D} I\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \quad (6)$$

com

$$I\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = 4\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^4 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})},$$

$\theta_D$  = temperatura de Debye, B = constante de proporcionalidade.

Essas expressões apresentam valores particulares para  $\rho_{e-f}$  para

$$T \ll \theta_D \quad \rho_{e-f} \propto T^5 \quad (7)$$

$$T \gg \theta_D \quad \rho_{e-f} \propto T. \quad (8)$$

b)  $\rho_{e-e}$ ; segundo Goodings<sup>(14)</sup> esse termo é proporcional a  $T^2$  a baixas temperaturas e de acordo com Brosson<sup>(15)</sup>, é desprezível. Não será portanto considerado.

c)  $\rho_{e-s}$  é o termo devido à interação elétron-spin, também denominado de resistividade devido à desordem dos spins. É um termo oriundo da interação de troca entre os elétrons de condução e os elétrons localizados. Utilizando a aproximação de Born, Gennes e Friedel<sup>(16)</sup> concluíram que é independente da temperatura quando a mesma for acima da temperatura de Curie onde a desordem de spin é máxima.

d)  $\rho_0$  é a contribuição devida à resistividade residual.

e)  $\rho_i$  é a parcela proveniente da modificação do potencial pela introdução de impurezas.

f)  $\rho_d = \rho_{DLA} + \rho_{OLA}$  são contribuições devidas aos estados de ordem. Como veremos posteriormente, em recozimentos isotérmicos próximos da temperatura crítica,  $\rho_d$  poderá aumentar mesmo se ocorrer ordenação, para algumas ligas metálicas, enquanto para outras, poderá decrescer.

Utilizando o potencial artificial de Nordheim<sup>(13)</sup>

$$V(\vec{r}) = f_A V_A(\vec{r}) + f_B V_B(\vec{r}) \quad (9)$$

onde: a)  $f_A$  = fração dos átomos A,

b)  $f_B$  = fração dos átomos B,

c)  $V_{A,B}(\vec{r})$  = potencial em cada ponto da rede devido aos átomos A e B, respectivamente; Muto<sup>(17)</sup>, considerando uma distribuição não aleatória dos átomos da rede de acordo com a teoria de Bragg e Williams<sup>(1)</sup>, executou os cálculos para uma estrutura do tipo  $AB_3$  com rede cfc composta de 4 subredes cúbicas simples que se interpenetram. Considerou nos cálculos, as influências da vibração dos íons e as distorções da rede, e mostrou que a resistividade pode ser composta de dois termos:

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 \quad (10)$$

onde: a)  $\rho_1$  = resistividade devida à formação de superestrutura e à distorção da rede. Este termo depende de  $p(n)$  (probabilidade para que uma posição  $\alpha$  própria para o átomo A, seja ocupada pelo mesmo) e da temperatura através de  $n$ .

b)  $\rho_2$  = resistividade devida aos fonons.

Tendo essas considerações, escreveu a resistividade como:

$$\rho = \rho + \rho'' n + \rho''' n^2 \quad (11)$$

onde a dependência de  $\rho$  com a composição e a temperatura foram inseridos nos três coeficientes  $\rho'$ ,  $\rho''$  e  $\rho'''$  cuja determinação teórica é muito difícil porque deve-se conhecer os potenciais dos íons, a função de onda relativa a um elétron do cristal e as amplitudes das vibrações térmicas.

Dienes<sup>(18)</sup> simplificou os cálculos obtendo:

$$\frac{\rho - \rho_{or}}{\rho_d - \rho_{or}} = 1 - n^2 \quad (12)$$

onde:  $\rho_d$  = resistividade no estado desordenado,  $\rho_{or}$  no ordenado. Observa-se, então, pelas relações (11) e (12), uma relação quadrática entre a resistividade  $\rho$  e o parâmetro de OLA.

### I-3 - Cinética do Processo de Ordenação.

#### I-3.1 - Considerações Gerais.

A cada temperatura corresponde um certo valor de equilíbrio dos parâmetros que descrevem a ordem a longo e curto alcance. Estes valores de equilíbrio não são atingidos instantaneamente, porque a redistribuição dos átomos nas posições da rede cristalina requer um certo intervalo de tempo. Admite-se que o principal mecanismo da ordenação numa liga seja devido à difusão dos átomos por intermédio de lacunas, desde que a troca direta entre os átomos ou por meio de intersticiais seja desprezível. Durante irradiação neutrônica tem-se três efeitos importantes sobre os processos de relaxação em ligas metálicas não fissionáveis: a) difusão acelerada, b) nucleação acelerada e c) quebra de aglomerados de átomos ordenados ou precipitados. Durante irradiação são criados lacunas e intersticiais a uma taxa constante e, em temperaturas onde as lacunas e os intersticiais são móveis, aniquilam-se por vários mecanismos, tais como migração para as superfícies internas e externas, aniquilação direta entre lacunas e intersticiais etc. Estes processos de oposição (criação-aniquilação) resultam numa concentração de defeitos em equilíbrio estacionário que é superior à concentração termodinâmica característica na temperatura em questão. Uma vez atingido esse estado de equilíbrio, as constantes de difusão correspondentes são facilmente calculáveis, desde que sejam proporcionais às concentrações globais dos defeitos<sup>(19)</sup>.

#### I-3.2 - Tempo de Relaxação.

Consideremos uma grandeza física  $P$  que dependa da ordenação da liga.  $P$  atinge um valor de equilíbrio  $P_e$  a uma determinada temperatura não imediatamente, mas após um certo tempo carac-

terístico, denominado de tempo de relaxação  $\tau$ . Se a taxa de mudança de  $P$ ,  $\frac{dP}{dt}$  for proporcional à diferença entre este valor e o valor de equilíbrio, teremos:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{\tau} (P_e - P), \quad (13)$$

onde:  $\tau$  é o tempo de relaxação. De (13) temos:

$$P = P_e - (P_e - P_0) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (14)$$

$\tau$  é o tempo necessário para que  $\frac{P - P_e}{P_0 - P_e}$  caia a  $\frac{1}{e}$  da unidade. Em primeira aproximação,  $\tau$  segue uma lei do tipo Arrhenius,

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{kT}} \quad (15)$$

onde: a)  $\tau_0$  = constante que depende do material,

b)  $E_a$  = energia de ativação do processo,

c)  $k$  = constante de Boltzmann e d)  $T$  = temperatura.

### 1-3.3 - Ordem a longo alcance.

Para uma liga binária AB, e estrutura cfc, Maynard<sup>(19)</sup>, seguindo a teoria de Vineyard<sup>(20)</sup>, calculou a taxa de ordenação e obteve uma expressão válida para um grau de ordem bastante elevado:

$$\frac{d\eta}{dt} = 2c_1 v_1 e^{-\frac{U}{kT}} \left[ \sinh \frac{3v\eta}{2kT} - \eta \cosh \frac{3v\eta}{2kT} \right], \quad (16)$$

onde: a)  $c_1$  = concentração de lacunas,

b)  $v_1$  = frequência do modo de vibração associada à permutação de uma lacuna com um átomo. Supõe-se que  $v_A = v_B = v_1$ ,

c)  $U$  = energia correspondente à permutação de um átomo com uma lacuna. Supõe-se  $U_A = U_B = U$ ,

d)  $v = v_{AB} - \frac{1}{2} (v_{AA} + v_{BB})$  = energia de interação, onde  $v_{AA}$ ,  $v_{AB}$  e  $v_{BB}$  são as energias de interação de pares de vizinhos próximos AA, AB e BB.

A figura 6 é uma representação gráfica de  $\frac{dn}{dt}$  em função de  $n$  para a liga FeNi, a diversas temperaturas, supondo como modelo de ordenação o simples deslocamento de lacunas com energia de ativação 1,1 eV. Acima de uma temperatura crítica  $T_c$ ,  $\frac{dn}{dt}$  é sempre negativa. Pode-se definir essa temperatura crítica por meio de:

$$\frac{d}{dn} \left( \frac{dn}{dt} \right)_{\substack{T=T_c \\ n=0}} = 0. \quad (17)$$

Para  $T < T_c$  a ordem pode se estabelecer e o seu valor de equilíbrio é definido por: ,

$$\left( \frac{dn}{dt} \right)_{n=n_\infty} = 0, \quad (18)$$

donde se chega a:

$$n_\infty = \operatorname{tgh} \left( \frac{T_c}{T} \right) \quad (19)$$

que é a mesma expressão obtida por Bragg e Williams. Nas proximidades do equilíbrio pode-se escrever:

$$n - n_\infty = -Ae^{-\frac{t}{\tau}} \quad (20)$$

Podemos observar que para temperaturas um pouco abaixo de  $T_c$  (curva c do gráfico da figura 6) a taxa de ordenação é máxima e, neste caso,  $\tau$  será mínimo.

Nagy <sup>(21)</sup> na análise de suas curvas experimentais da variação da resistividade da liga AuCu<sub>3</sub>, considerou duas fases na cinética de ordenação, à primeira associado um processo comple-



xo, provavelmente superposição de fenômenos distintos como a nucleação e crescimento de domínios, e à segunda associou um aumento de ordem dentro dos domínios.

As curvas de resistividade foram então descritas por u ma expressão da forma:

$$\rho = \rho_{\infty} + A_1(t) + A_2 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (21)$$

onde: a) o termo  $A_2 e^{-\frac{t}{\tau}}$  está relacionado ao aumento da ordem dentro dos domínios e

b)  $A_1(t)$  é o termo que se anula no final da primeira fase. Portanto após um tempo  $t = t_0$ , necessário para anular  $A_1(t)$ , teremos:

$$\rho = \rho_{\infty} + A_2(t) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (22)$$

Como a determinação experimental de  $\rho_{\infty}$  requer recozimentos muito longos e, às vezes, impossível de serem realizados, o método de Nagy<sup>(21)</sup> permite obter com razoável aproximação as constantes da equação (22). Essencialmente esse método consiste na construção de um gráfico  $\ln\left(-\frac{d\rho}{dt}\right)$  em função do tempo  $t$ .

#### I-3.4 - Ordem a Curto Alcance.

Uma lei exponencial do tipo:

$$\zeta - \zeta_{\infty} = B e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (23)$$

foi mostrada teoricamente por Iida<sup>(22)</sup> para o processo de relaxação relativo ao estabelecimento de ordem a curto alcance. A resistividade, durante esse processo, sofre variação que também pode ser descrita, aproximadamente, por uma lei exponencial do tipo:

$$\rho = \rho_{\infty} + C e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (24)$$

I-4 - Liga NiCr (80-20) % em peso.

#### I-4.1 - Estrutura de Ni<sub>3</sub>Cr.

Trabalhamos com a liga metálica NiCr com 79,5% de Ni e 18,8% de Cr mais algumas impurezas. Trata-se de uma liga nacional, fabricada pela Villares, de grande importância tecnológica, de principais aplicações em elementos de aquecimento e em resistores de fio. Nessa composição, ocorre a estrutura cfc (L1<sub>2</sub>) idêntica à da liga típica AuCu<sub>3</sub>, caracterizada pela fórmula Ni<sub>3</sub>Cr que corresponde à fórmula estequiométrica AB<sub>3</sub> com os átomos A (ou B) encontrados com igual probabilidade em todas as posições, no estado desordenado. No estado ordenado as posições corretas para os átomos A (que correspondem aos átomos de Cr) são os vértices das células cúbicas e para os átomos B (que correspondem aos átomos de Ni) os centros das faces destas células. Um diagrama de fases do sistema NiCr, é mostrado na figura 7. Por meio desse diagrama, observamos nas ligas de composição compreendida entre 70 - 80 % de níquel e à temperatura próxima de 540°C, uma transformação ordem-desordem que é baseada na composição Ni<sub>3</sub>Cr (77,2% em peso de Ni) que foi indicada pelas medidas de resistividade<sup>(23,24)</sup>, raios X<sup>(23,24,25)</sup>, calor específico<sup>(24)</sup> e dilatométrica<sup>(23)</sup>.

O principal objetivo de nosso trabalho, será obter uma confirmação da temperatura crítica de transição ordem-desordem sugerida por esses autores.

I-5 - Liga FeNi (50-50)% atômico.

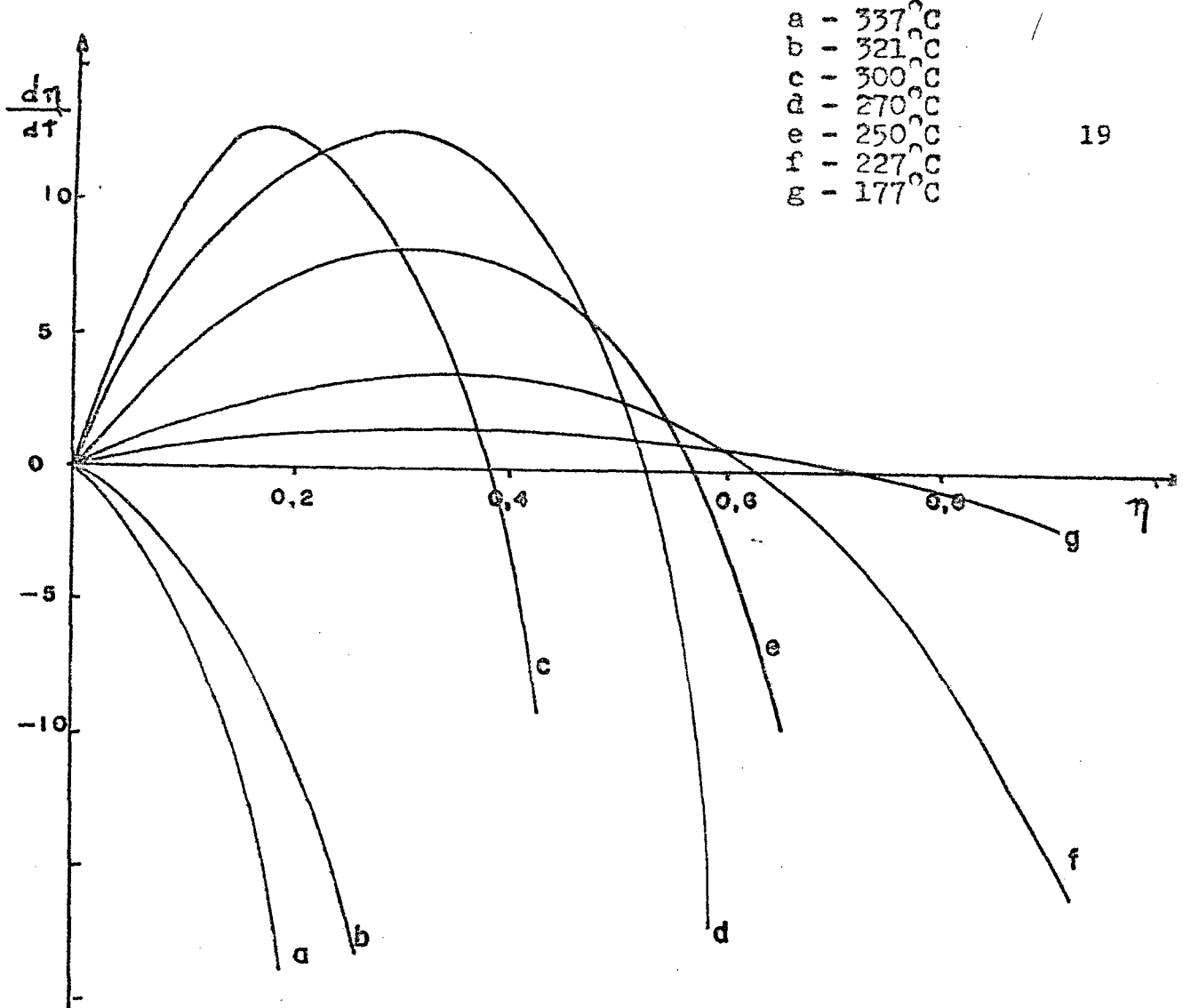


Fig. 6 - Taxa de ordenação em função do parâmetro de ordem para  $U = 1,1$  eV (conf. Brosson).

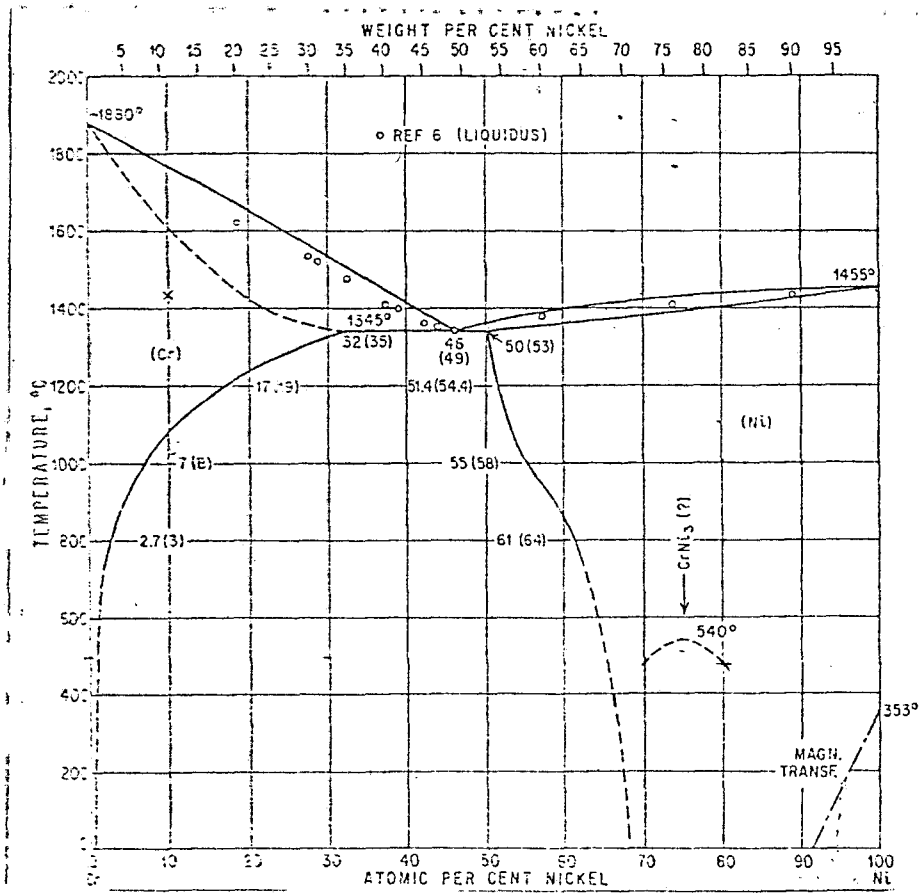


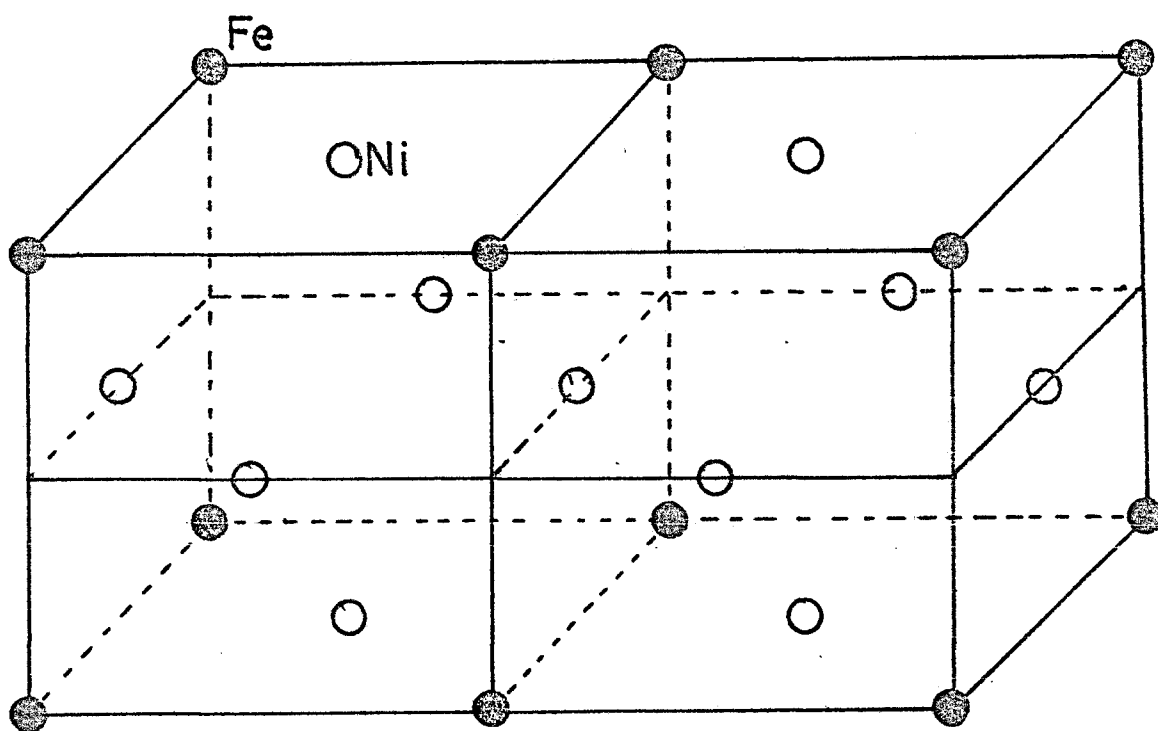
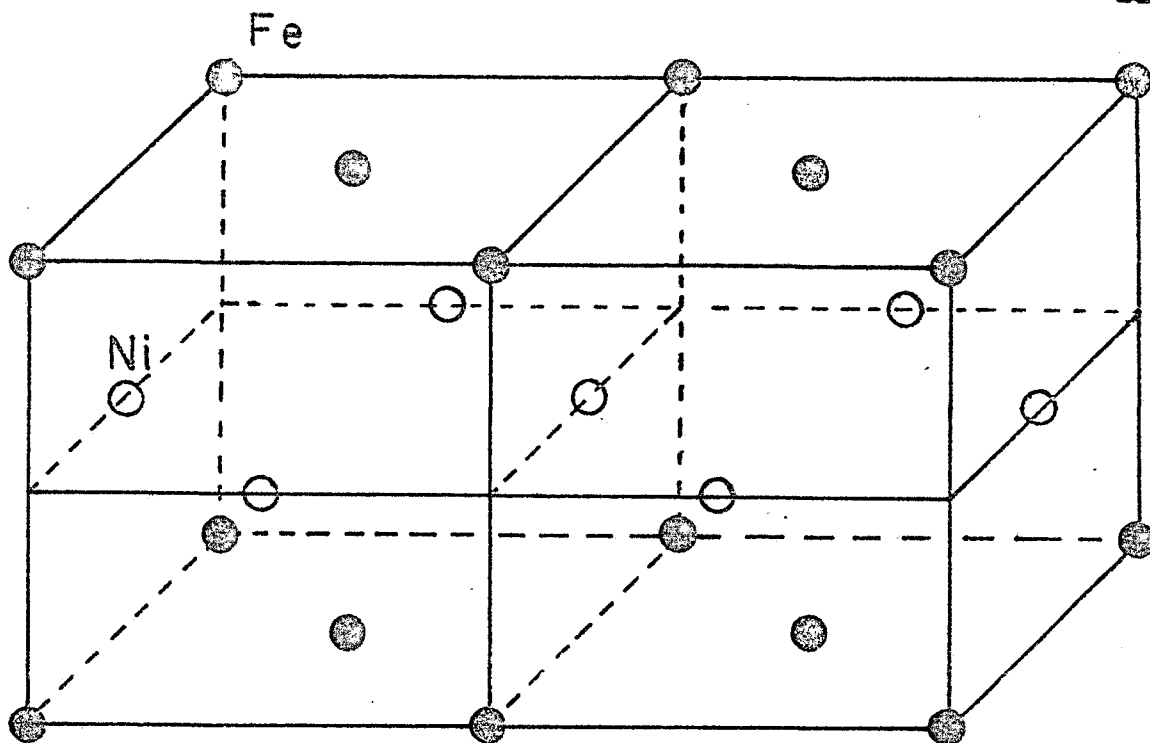
Fig. 7 - Diagrama de fases de NiCr - Hansen (26)

### I-5.1 - Estrutura do FeNi<sup>(27)</sup>.

No estado ordenado, a estrutura cristalina de FeNi (50-50)% atômico, é do tipo AuCu (L1<sub>0</sub>), isto é, os átomos de mesma espécie tendem a se agrupar sobre planos alternados, conforme ilustra a figura 8a. À temperatura ambiente, o parâmetro da rede é aproximadamente 3,57 Å no estado ordenado, e, a 600°C é 3,60 Å no estado desordenado.

O diagrama de fases de FeNi, dado na figura 9, mostra que para FeNi (50-50)% há uma mistura de duas estruturas (ccc + cfc) à temperatura inferior a 320°C. Acima dessa temperatura, ocorre apenas a estrutura fcc. Visto que as amostras tem sido temperadas a partir de uma temperatura superior a 320°C, podemos dizer que em todas as temperaturas de nossas experiências, a estrutura é bem definida, sendo, portanto, cfc. A figura 8b ilustra um outro tipo de ordem que pode ocorrer no caso da composição FeNi<sub>3</sub>, onde um átomo de Fe é rodeado de átomos de Ni. A temperatura crítica de transição ordem-desordem, determinada por Marchand<sup>(13)</sup>, é T<sub>c</sub> = 321°C, e, como a essa temperatura a difusão térmica é extremamente lenta, é praticamente impossível obter-se um estado ordenado dessa liga, utilizando-se de apenas tratamento térmico. A técnica largamente utilizada para se obter um estado ordenado é provocar uma aceleração da difusão por bombardeamento de nêutrons. Relativamente à liga FeNi, o grupo de trabalho do C.E.N.G.<sup>1</sup> fez também medidas de: calor específico, permeabilidade magnética, energia armazenada, variação de comprimento, atrito interno e desenvolveu a difração neutrônica e a microscopia eletrônica. Para o estudo de transição ordem-desordem, muitas são as técnicas empregadas, umas complementando outras no sentido de caracterizar cada parâmetro envolvido nesse estudo.

<sup>1</sup>C.E.N.G. — Centro de Estudos Nucleares de Grenoble.



b)

Fig. 9 - Diferentes estruturas de FeNi.

• - Estrutura FeNi ordenado.

○ - Estrutura FeNi<sub>2</sub>.

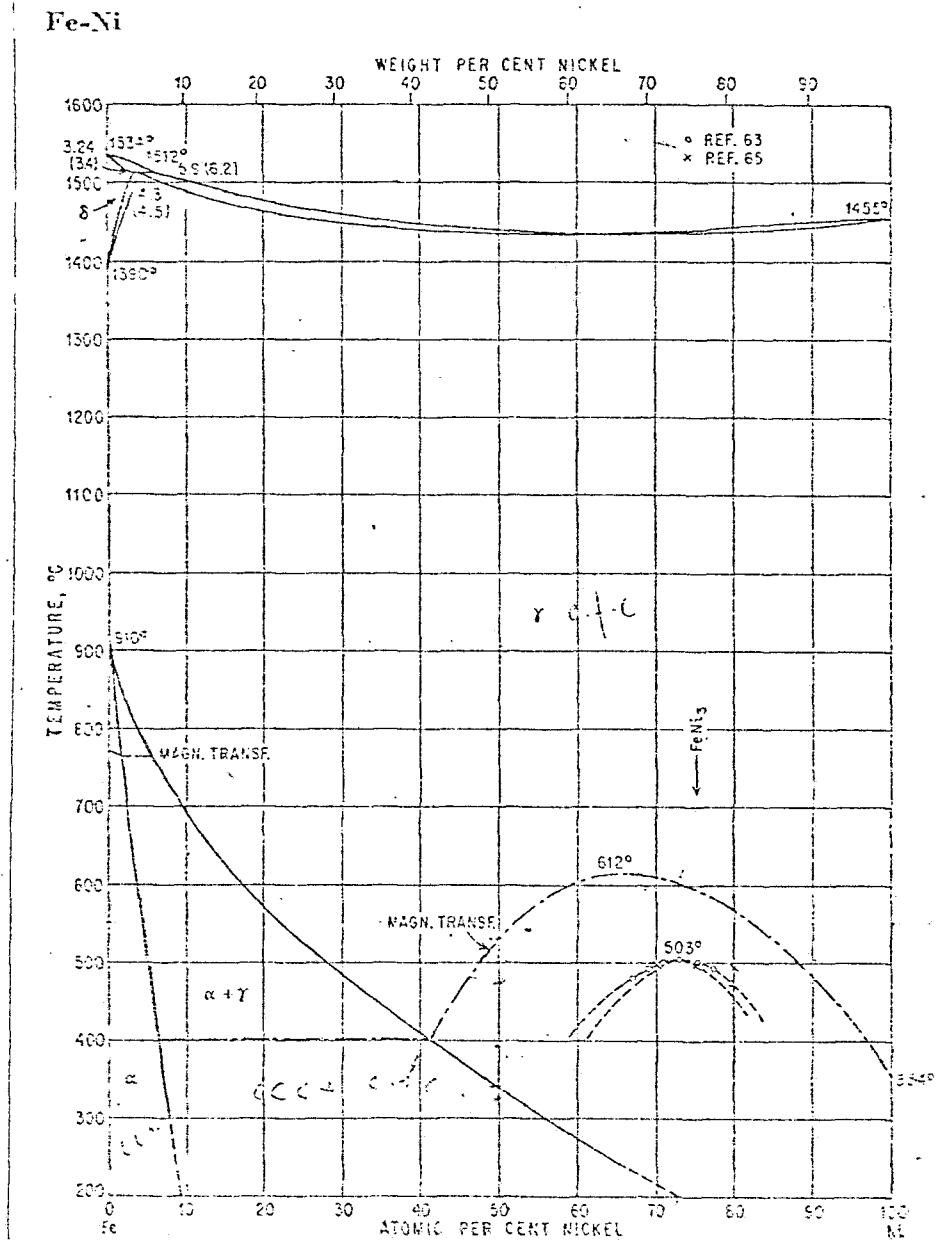


Fig. 9 - Diagrama de fases de FeNi.

## CAPÍTULO II.

### Parte Experimental.

#### II-1 - Introdução.

A passagem de uma liga do estado desordenado ao estado ordenado, está relacionada aos processos de difusão caracterizada pela redistribuição dos átomos nas posições da rede cristalina. Como essa redistribuição dos átomos se processa principalmente via lacunas, é natural que uma introdução de uma grande concentração das mesmas tornará o processo mais evidente pelo aumento na taxa de ordenação. Os métodos mais usuais de aumentarmos as concentrações de lacunas são os seguintes:

- a) deformações plásticas - "cold work",
- b) têmpera a partir de altas temperaturas - "quenching"
- c) irradiação - elétrons de alta energia, raios gama, nêutrons, prótons, partículas alfa, etc.

As características geométricas de nossas amostras de NiCr (80-20)% em peso eram: fios cilíndricos de diâmetro 5mm, portanto área de secção transversal de aproximadamente  $7 \text{ mm}^2$ . Atendendo-se às normas estabelecidas pela ASTM<sup>(28)</sup>, o fio foi reduzido à área de  $1 \text{ mm}^2$  de secção transversal quadrada, por meio de trefilação. Como se sabe, as deformações plásticas (cold work) produzem além de lacunas um grande número de deslocamentos, que são sumidouros para as lacunas. No sentido de se eliminar essas deslocamentos, são necessários recozimentos isotérmicos a altas temperaturas e, como nessas altas temperaturas temos grandes concentrações de lacunas, uma têmpera (caracterizada por um resfriamento rápido) congelará esse estado de tal forma que à temperatura ambiente o número de lacunas presente em nossas amostras é elevado.

A irradiação com nêutrons rápidos ( $E \geq 1$  MeV) produz colisões em cascata com a criação de lacunas e intersticiais em número bastante elevado, porém dependendo da temperatura na qual se efetua a irradiação esse número pode reduzir-se muito pela grande probabilidade de recombinação provocada pela agitação térmica que torna os defeitos capazes de migrar.

Para evitar esse fenômeno de competição em algumas experiências, deve-se efetuar irradiações à baixa temperatura  $T \ll 20^\circ\text{K}$  de tal forma que os defeitos criados permaneçam estáticos. Em nos<sup>as</sup> experiências isso não foi feito porque no estudo de ordenação é importante o fenômeno de recombinação, pois por meio desse fenômeno há deslocamentos de razoável número de átomos, condição "si-ne qua non" para a ordenação.

## II-2 - Procedimento experimental.

### II-2.1 - Sistema de Medidas.

A caracterização das propriedades elétricas da liga NiCr (80-20)% que, de acordo com o que foi explicado acima, denominaremos de  $\text{Ni}_3\text{Cr}$ , foi feita no laboratório situado no CARREI-<sup>2</sup>ADR com a utilização do método de quatro fios ilustrado na figura 10. Com a lei de Ohm<sup>(29)</sup> dada pela relação:

$$R_x = \frac{V_x}{i}, \quad (25)$$

onde: a)  $R_x$  = resistência da amostra,

b)  $V_x$  = diferença de potencial na amostra,

c)  $i$  = corrente eletrônica que atravessa a amostra, efetuamos medidas da resistência da amostra durante recozimentos li-



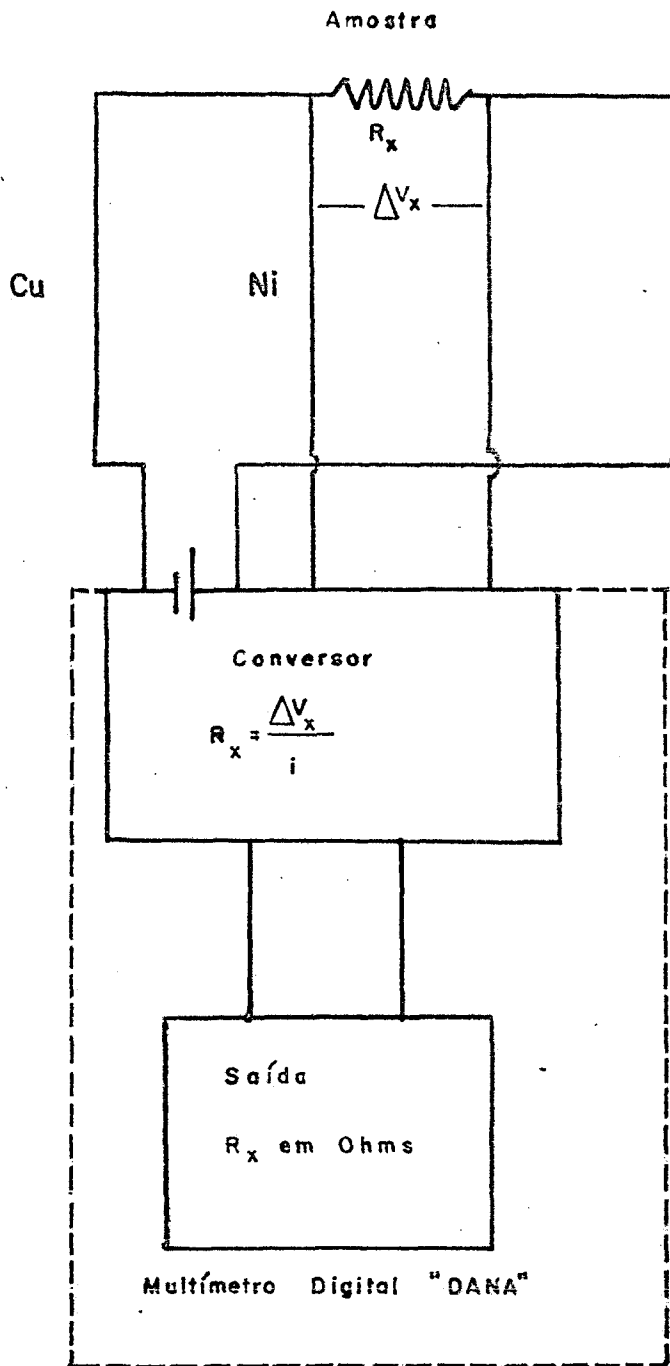


Fig. 10 - Circuito de Medida de Resistividade.

neares e isotérmicos e, utilizando a relação entre resistência e a resistividade dada por:

$$\rho = R_x \frac{A}{l} \quad (26)$$

onde: a)  $A$  = área da secção reta da amostra dada em  $\text{cm}^2$ ,

b)  $l$  = comprimento da amostra em cm.

O valor de  $\frac{A}{l}$  em  $\text{cm}$ , constitui a constante pela qual multiplicamos  $R_x$  para obter a resistividade  $\rho$ . Como os valores obtidos para a resistividade eram da ordem de  $10^{-3} \Omega \text{cm}$ , expressamos todos em  $\mu\Omega \text{cm}$ , tanto para as ligas de NiCr (80-20)% como para as ligas de FeNi.

O aparato experimental constitui essencialmente de:

- a) forno com atmosfera controlada, ilustrado na figura 11,
- b) regulador de temperatura,
- c) registrador, para registro de temperatura da amostra, GRAPHISPOT e ECS,
- d) chave inversora,
- e) multímetro digital "DANA", mod.5800.
- f) referência a  $0^\circ\text{C}$ ,
- g) dispositivo de irradiação, com atmosfera e temperatura controladas,
- h) cilindros de gás Argônio, Hidrogênio, Hélio,
- i) fonte de tensão estabilizada,
- j) forno de temperatura com atmosfera controlada,
- l) fonte de anodização,
- m) bombas de vácuo e
- n) medidores de vácuo.

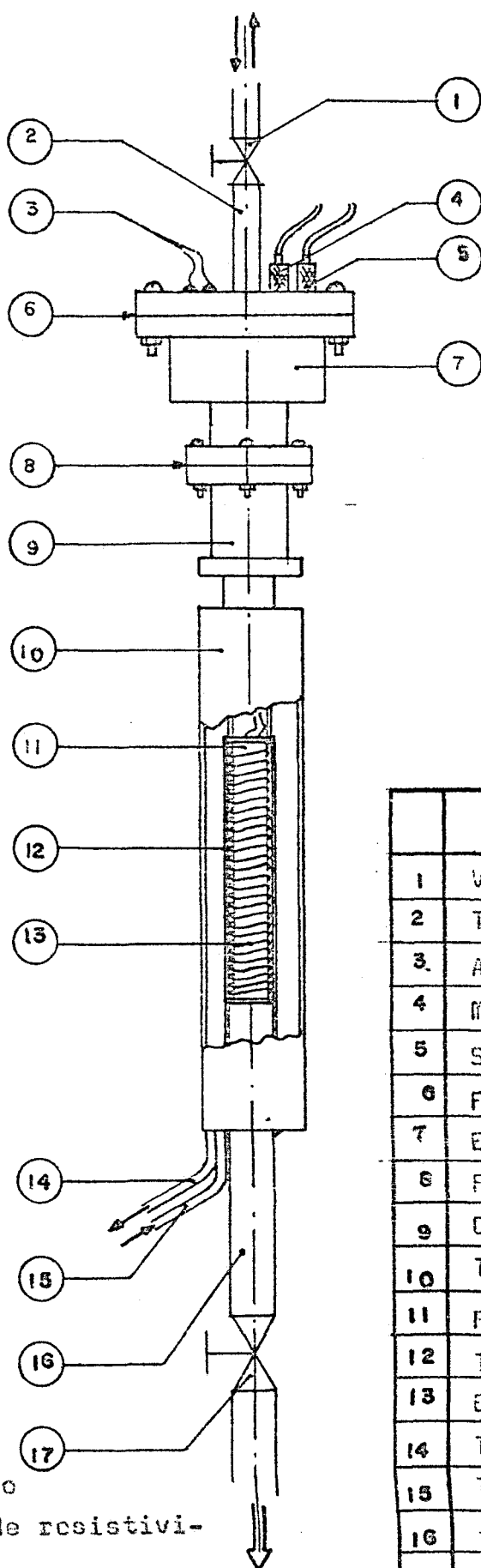


Fig. 11 - Forno  
para medidas de resistivi-  
dade.

	DESCRIÇÃO
1	Válvula p/ Vácuo.
2	Tubo Metálico.
3	Alimentação p/o Forno.
4	Medida de Temperatura.
5	Sinal da Amostra.
6	Flange com O'Ring.
7	Espaço p/acomodação de Fios
8	Flange com O'Ring.
9	Corpo da Flange.
10	Tubo de Aço-Inox.
11	Forno.
12	Tubo de Aço-Inox.
13	Enrolamento do Forno.
14	Tubos de Refrigeração.
15	Tubos de Refrigeração.
16	Tubo de Latão.
17	Válvula p/ Vácuo.

Relativamente ao forno utilizado para os recozimentos, isotérmicos e lineares, a figura 11 dá uma descrição completa. No dispositivo de irradiação, o forno utilizado é o mesmo, indicado pelo ítem 11 da descrição da figura 11.

O regulador de temperatura utilizado foi o Programador-RT-3000, SETARAM, de origem francesa, que permite obter recozimentos isotérmicos com precisão de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ . O controlê de temperatura, e sua medida, é feito com o auxílio de termo-pares NiCr - Ni sendo utilizado um termo-par para controle de temperatura, em contato com o forno<sup>(30)</sup> e outro para medida da temperatura da amostra. Com o termo-par em contato com o forno, as correções necessárias para o controle de temperatura, são mais rápidas; isto é muito importante, principalmente nos recozimentos isotérmicos. Com o termo-par em contato com a amostra, obtemos a resistividade em temperaturas bem determinadas. As medidas de temperatura são feitas utilizando-se de uma referência à temperatura constante, usualmente  $0^{\circ}\text{C}$ , obtida com gelo fundente acondicionado em garrafa térmica. O termo-par consiste de dois fios NiCr - Ni, cujas extremidades unimos e fundimos num ponto comum. Como se sabe, à medida que a temperatura varia, são geradas forças eletromotrizes nessa ponta, que é o efeito Peltier<sup>(31)</sup>. Os sinais do termo-par do forno são enviados ao regulador de temperatura e aqueles da amostra, são enviados ao registrador. Utilizou-se o registrador galvanométrico "GRAPHISPOT". e ECB

Por meio do Multímetro Digital "DANA" mod.5800A, instrumento de alta precisão (5 dígitos e meio), efetuou-se as medidas da resistência  $R_x$  da amostra. Conforme ilustra o esquema da figura 10, esse aparelho é dotado de uma fonte de corrente que é fornecida à amostra através dos fios de Cu de diâmetro  $\sim 1$  mm. Dois fios

de Ni de diâmetro - 0,02 mm conduzem o sinal referente à queda de potencial, à entrada do multímetro, que é convertido em ohms pelo módulo "OHMS CONVERTER". Durante irradiação, as medidas foram realizadas da mesma forma, inclusive com o mesmo tipo de forno, porém situado num dispositivo apropriado para irradiação ilustrado na figura 14. A figura 12 apresenta o diagrama de blocos dos aparelhos utilizados para medidas de resistividade.

## II-2.2 - Suportes de amostras.

Nas experiências realizadas no laboratório do CARREI-ADR, foram utilizados suportes para amostras em alumina, que se caracteriza como ótimo isolante elétrico e bom condutor térmico. A figura 13 ilustra a disposição da amostra num desses suportes. Como se pode observar, a amostra é disposta em forma de "U". Com esse tipo de montagem é possível efetuar recozimentos lineares até aproximadamente 1000°C, já que o ponto de fusão da alumina é em torno de 1400°C.

Nas experiências realizadas no reator, foram utilizados suportes em alumínio anodizado cuja forma é expressa na figura 13.

## II-3 - Preparação de Amostras.

### II-3.1 - Amostras de NiCr (80-20)% em peso.

As amostras de NiCr procederam da Indústria Villares em forma de fio de 3 mm de diâmetro apresentando a composição em peso dada pela tabela I.

Por meio de trefilação, a área de secção  $7,066 \text{ mm}^2$  foi reduzida para  $1 \text{ mm}^2$  com secção quadrada. Houve, portanto, uma redução por trefilação de aproximadamente 85%.

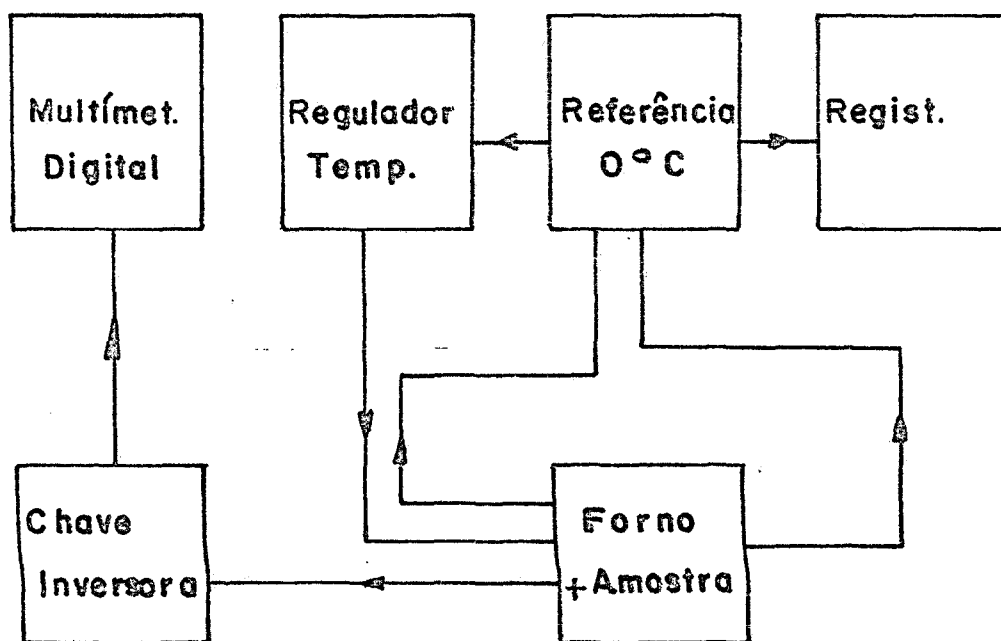


Fig. 12 - Sistema de medidas de Resistividade.

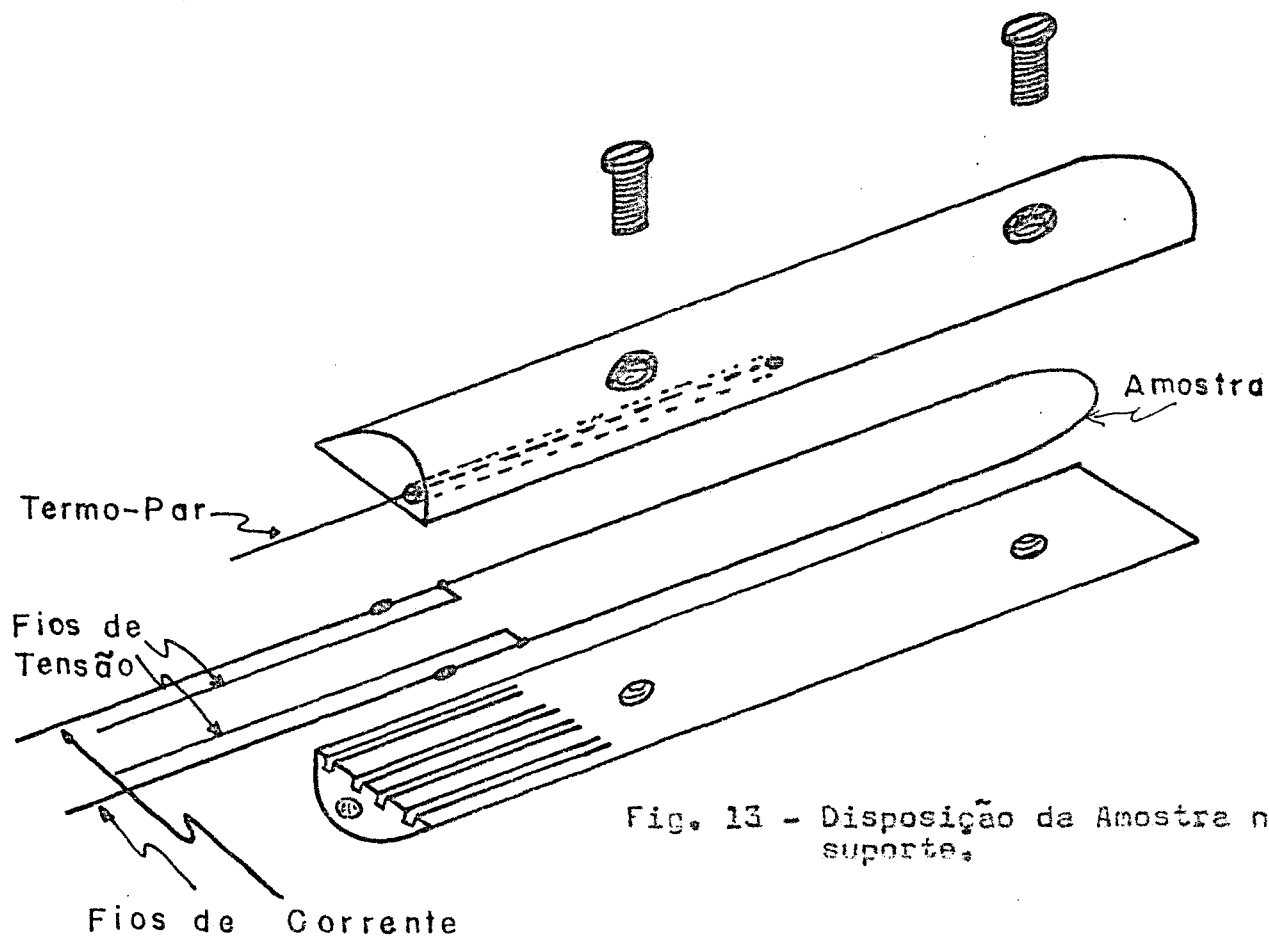
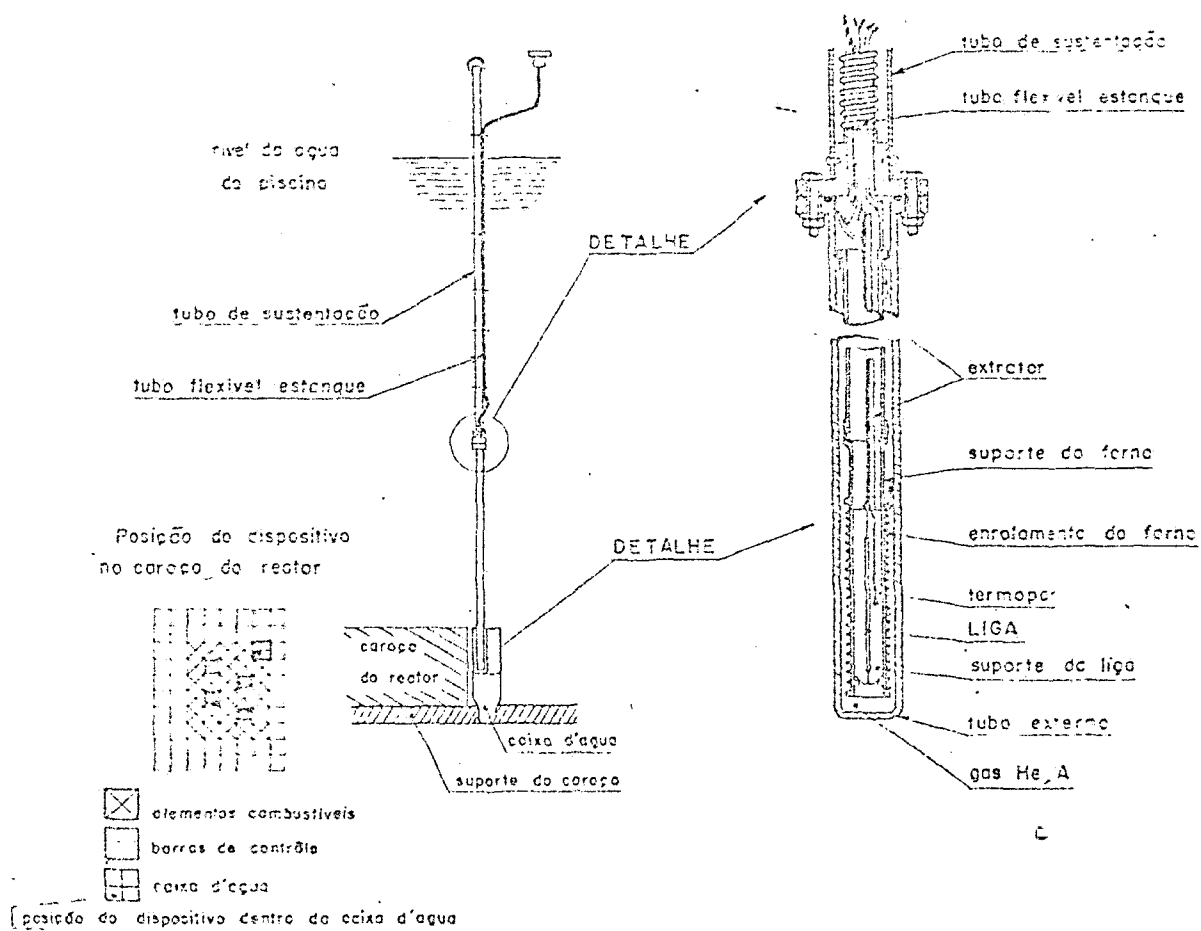


Fig. 13 - Disposição da Amostra no suporte.



### ESQUEMA DO DISPOSITIVO PARA IRRADIAÇÃO

Fig. 14 - Esquema do Dispositivo de Irradiação.

O tratamento térmico prévio imposto às amostras trefiladas foi feito pela passagem de corrente elétrica pelas mesmas até atingir uma temperatura de  $900^{\circ}\text{C}$  e, após duas horas de recozimento nessa temperatura e sob fluxo de gás argônio, foi realizada a têmpera até atingir a temperatura ambiente, pela interrupção súbita da corrente e aumento no fluxo de gás frio. A figura 15 expõe um esquema do dispositivo para tratamento térmico das amostras.

As finalidades desse tratamento podem ser resumidas em:

- a) levar as amostras a um estado de desordem máxima e homogênea por meio da difusão térmica,
- b) tornar equivalentes os estados iniciais de todas as amostras,
- c) congelar na temperatura ambiente uma grande concentração de lacunas e
- d) aliviar as tensões causadas pela trefilação.

Após esse tratamento, as amostras são chamadas de "amostras virgens". A preparação de uma amostra virgem obedeceu ao seguinte roteiro:

- a) determinação das características geométricas, tais como comprimento e área de secção transversal, porque  $\rho = R_{\chi} A / l$ , onde  $A$  = área de secção transversal e  $l$  seu comprimento,
- b) soldagens dos fios de corrente e de tensão. Os fios de corrente foram soldados com prata e os fios de tensão com solda a ponto,
- c) acomodação no suporte, segundo mostra a figura 13 e
- d) inserção do conjunto no forno.

Nessas condições foram preparadas cerca de 15 amostras, das quais, 8 foram utilizadas nas medidas realizadas no caroço do



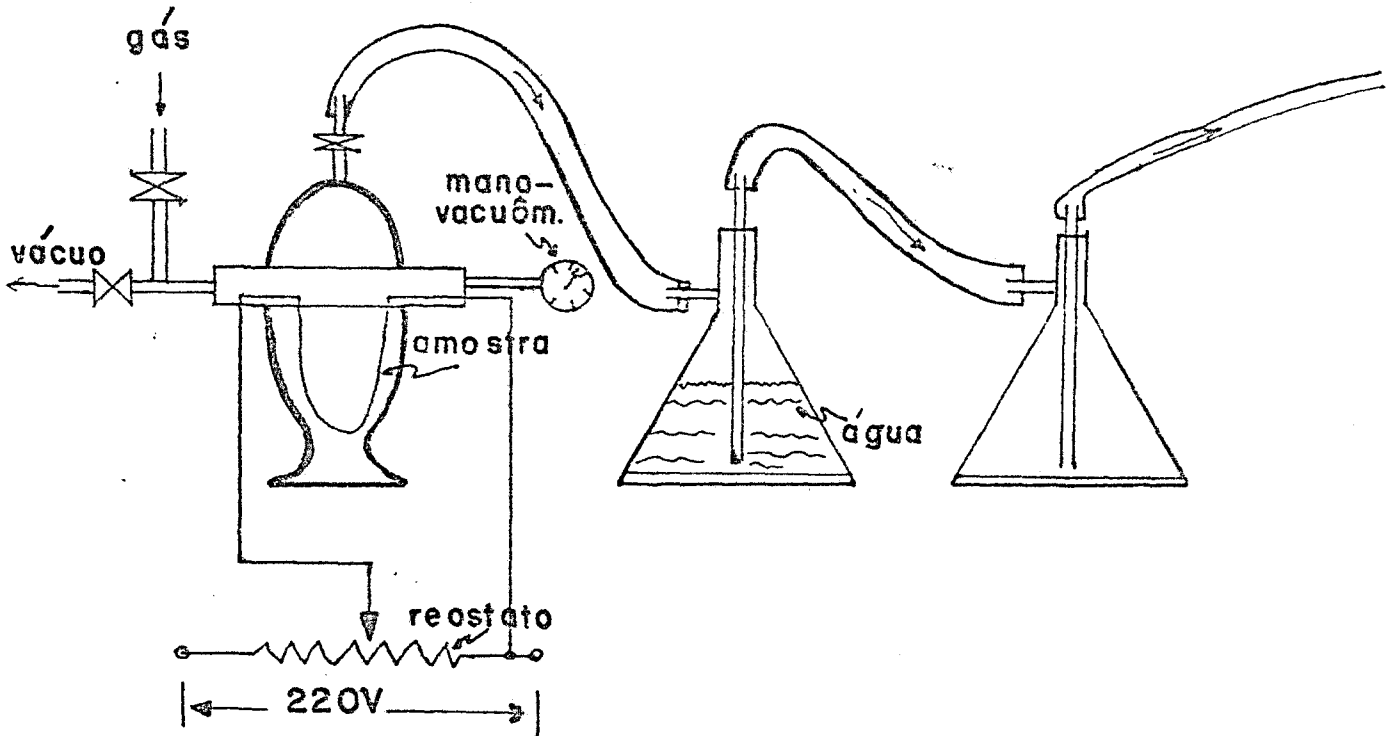


Fig. 15 - Esquema do Dispositivo p/tratamento térmico das amostras.

TABELA I

Composição Química das Amostras de NiCr.

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

do reator IEA R-1, cujos resultados, mais aqueles obtidos fora do reator, serão apresentados no próximo capítulo. No laboratório do CARREI-ADR, os recozimentos lineares procederam-se da seguinte forma: a temperatura era elevada linearmente a uma taxa de  $\sim 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , durante a qual se efetuavam as medidas de  $R_x$  da amostra e, em seguida, com as características geométricas da amostra, calculou-se para cada  $\bar{T}$  as  $\rho$  correspondentes. No caroço do reator, os recozimentos lineares tiveram o mesmo procedimento, porém os recozimentos isotérmicos eram feitos da forma seguinte: para uma dada amostra, a temperatura era elevada rapidamente até a temperatura de medida (nessas condições a concentração de lacunas, na temperatura de medida, é maior do que no caso em que a temperatura sobe lentamente) e, em seguida, à temperatura constante medíamos a evolução da resistividade da amostra com o tempo.

### II-3.2 - Amostras de FeNi (50-50)% atômico.

As amostras de FeNi (50-50) % de procedência Johnson-Matthey, foram recozidas durante 1h em atmosfera de He à temperatura de  $1100^{\circ}\text{C}$ . Após esse tempo, fez-se a têmpera, aumentando-se o fluxo de He e simultaneamente interrompendo-se a corrente que a aquecia. Para este tratamento térmico foi utilizado o mesmo aparato já descrito. As montagens da amostra e determinações de suas geometrias, seguiram o mesmo roteiro. Foram realizados recozimentos isotérmicos e lineares durante os quais medimos  $\rho$ . O próximo capítulo, apresentará os dados relativos a essas experiências.

CAPÍTULO III.

Resultados Obtidos.

III-1 - Introdução.

Os dados referentes aos recozimentos foram obtidos com a aplicação do campo elétrico em ambos os sentidos da amostra, isto é, com o auxílio da chave inversora obtivemos os valores da resistividade em ambos os sentidos que convencionamos chamar de  $\rho_d$  e  $\rho_i$ . Este procedimento tem como principal objetivo subtrair a resistividade devida às forças eletromotrizes parasitas que podem ocorrer nas soldas e conexões, considerando para isso a resistividade média entre  $\rho_d$  e  $\rho_i$ .

Para uma melhor visão de conjunto daquilo que foi realizado, apresentaremos alguns quadros sinóticos.

III-2 - FeNi (50-50)% at.

III-2.1 - Recozimentos lineares. Medidas de  $\rho \times \bar{l}$ .

TABELA II.

Figura	Amostra FeNi	Geometria $\varnothing$ (mm)	Situação em que foi feito rec.linear.
16	1	0,3	Durante e após irradiação
17	3	1,0	Sem irradiação

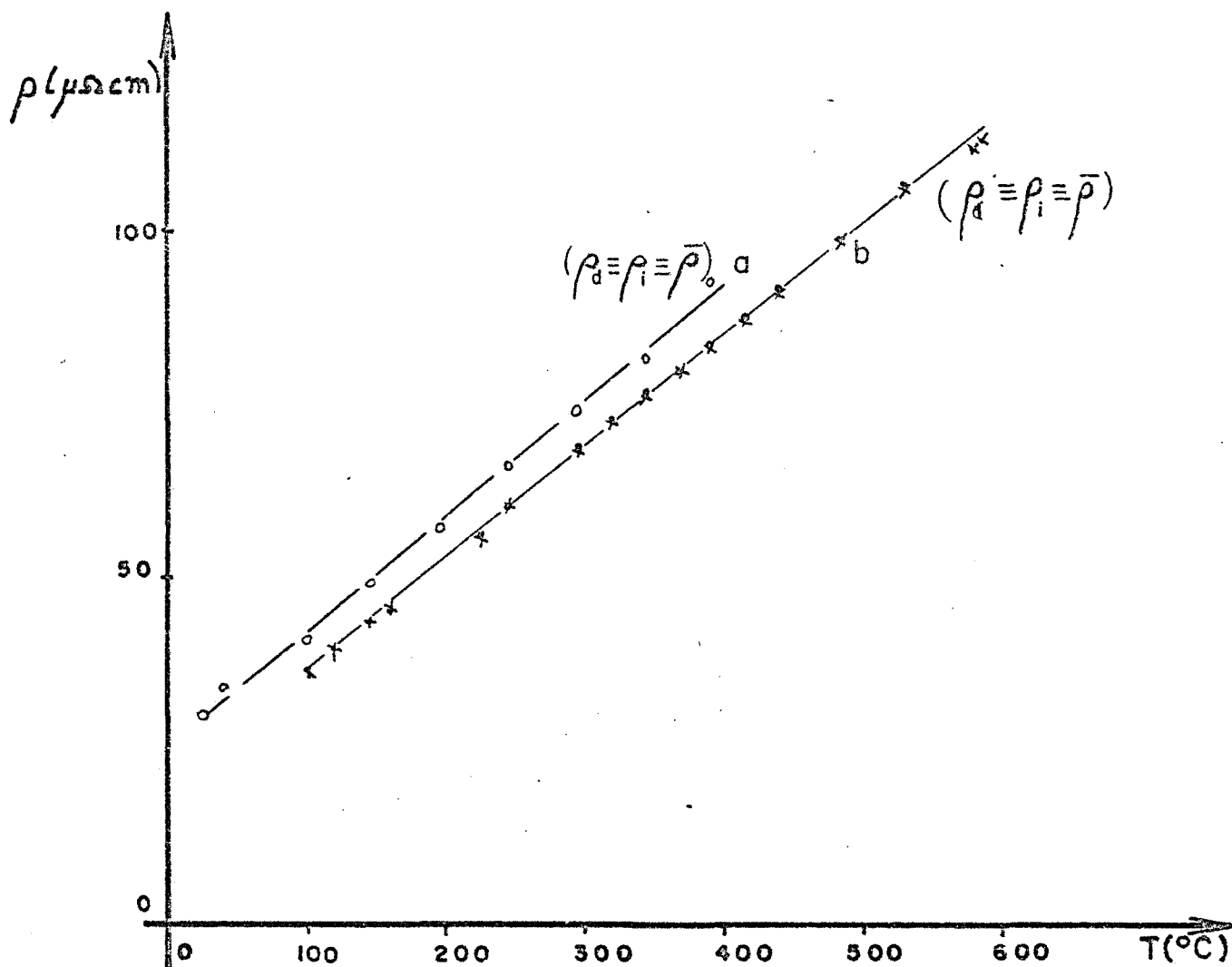


Fig. - 16 - FeNi (50-50) % at. - Amostra 1, Recozida a  $1100^{\circ}\text{C}$  em He durante 1h e em seguida temperada.

a - Recozimento linear após 16 h de Irradiação -  $\phi t \approx 3 \times 10^5 \text{ n/cm}^2$ .

b - Recozimento linear durante irradiação.

$\rho_d$  - Resistividade no sentido direto.

$\rho_i$  - Resistividade no sentido inverso.

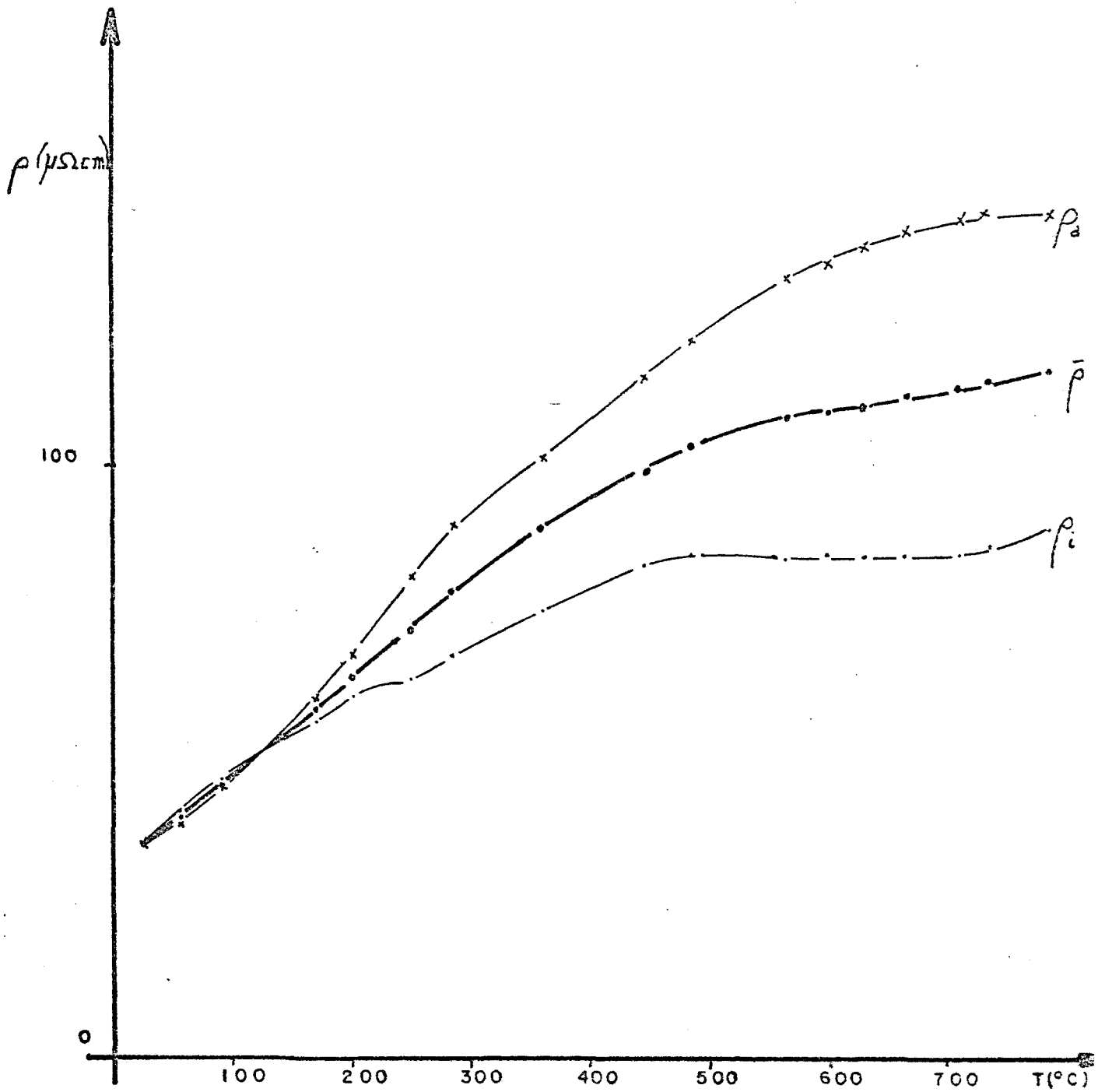


Fig. 17 - Recozimento linear sem irradiação .

Liga FeNi (50-50)% atômico.

$\rho_d$  - Res. sentido direto;  
 $\rho_i$  - Res. sentido inverso.

III-2.2 - Recozimentos isotérmicos durante irradiação.  
Medidas de  $\rho$  xt.

TABELA III.

Figura	Amostra	T (°C)	Tempo de recozimento
18	2	400	6h20min
	1	378	5h40min
	1	346	4h20min
	2	327	5h
	2	321	2h
	2	310	6h
	2	302	5h30min

III-3 - NiCr (80-20)% em peso.

III-3.1 - Caracterização das propriedades elétricas.

Os dados de  $\rho$  xT da tabela seguinte correspondentes à figura 19, foram fornecidos à Villares como uma caracterização das propriedades elétricas. Serão utilizados eventualmente em nossa discussão dos resultados.

TABELA IV.

Figura	Amostra	Tipo de Recozimento
19	1	linear até 900°C
20	1	linear até 900°C
21	1	Subida e descida linear.

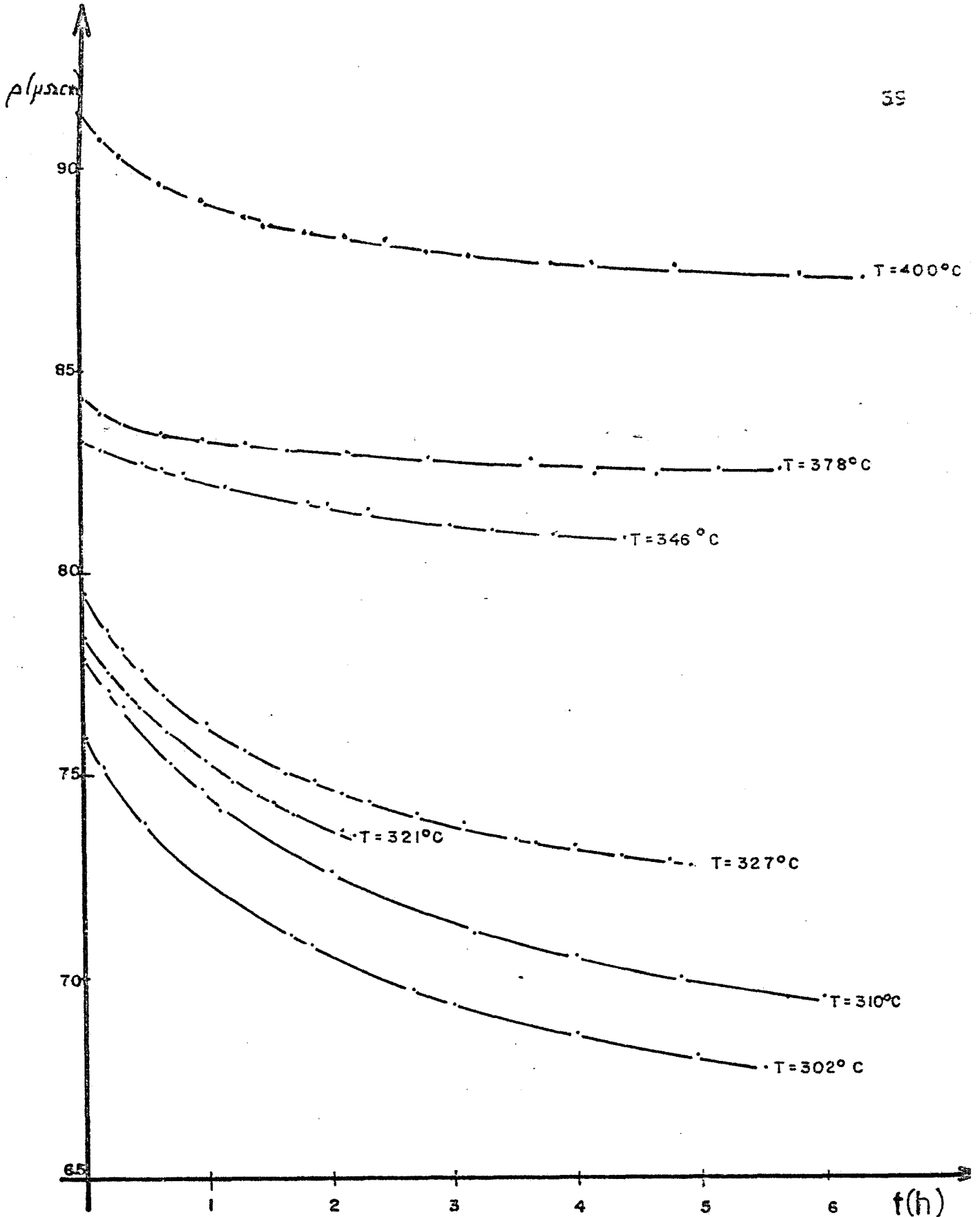


Fig. 18 - Recozimentos Isotérmicos durante Irradiação Neutrônica - FeNi (50-50)% atômico.

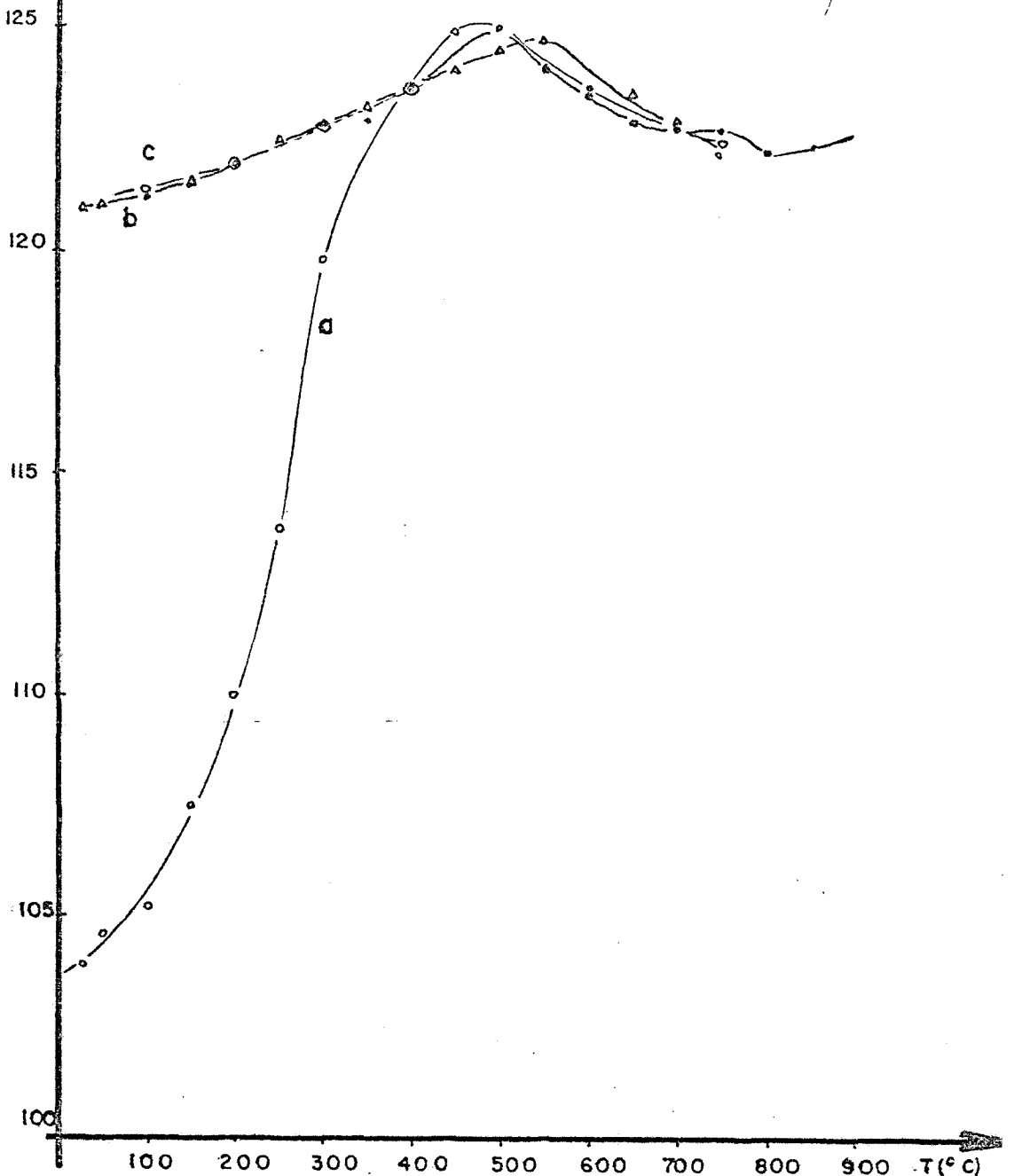


Fig. 19 - Caracterização das Propriedades Elétricas da Liga NiCr (80-20)% em peso.

A - TREFILAÇÃO.

Área da seção transversal: Original  $\approx 7,065 \text{ mm}^2$   
Final  $\approx 1,053 \text{ mm}^2$   
Redução da área  $\approx 85\%$ .

B - VALORES INICIAIS.

i) Amostra encruada,  $\rho$  medido a  $20^\circ\text{C}$  no IEA:  $\rho = 103,5 \mu\Omega\text{cm}$ .

ii)  $\rho$  dado pelo "Metals Handbook, V-1: Prop. and Selections"

a  $20^\circ\text{C}$ :  $\rho = 107,9 \mu\Omega\text{cm}$

C - RECOZIMENTOS LINEARES.

Curva a - da temperatura ambiente até  $900^\circ\text{C}$ .

Curva b - da temperatura ambiente até  $750^\circ\text{C}$  - 2ª Rec.

Curva c - da temperatura ambiente até  $750^\circ\text{C}$  - 5ª Rec.



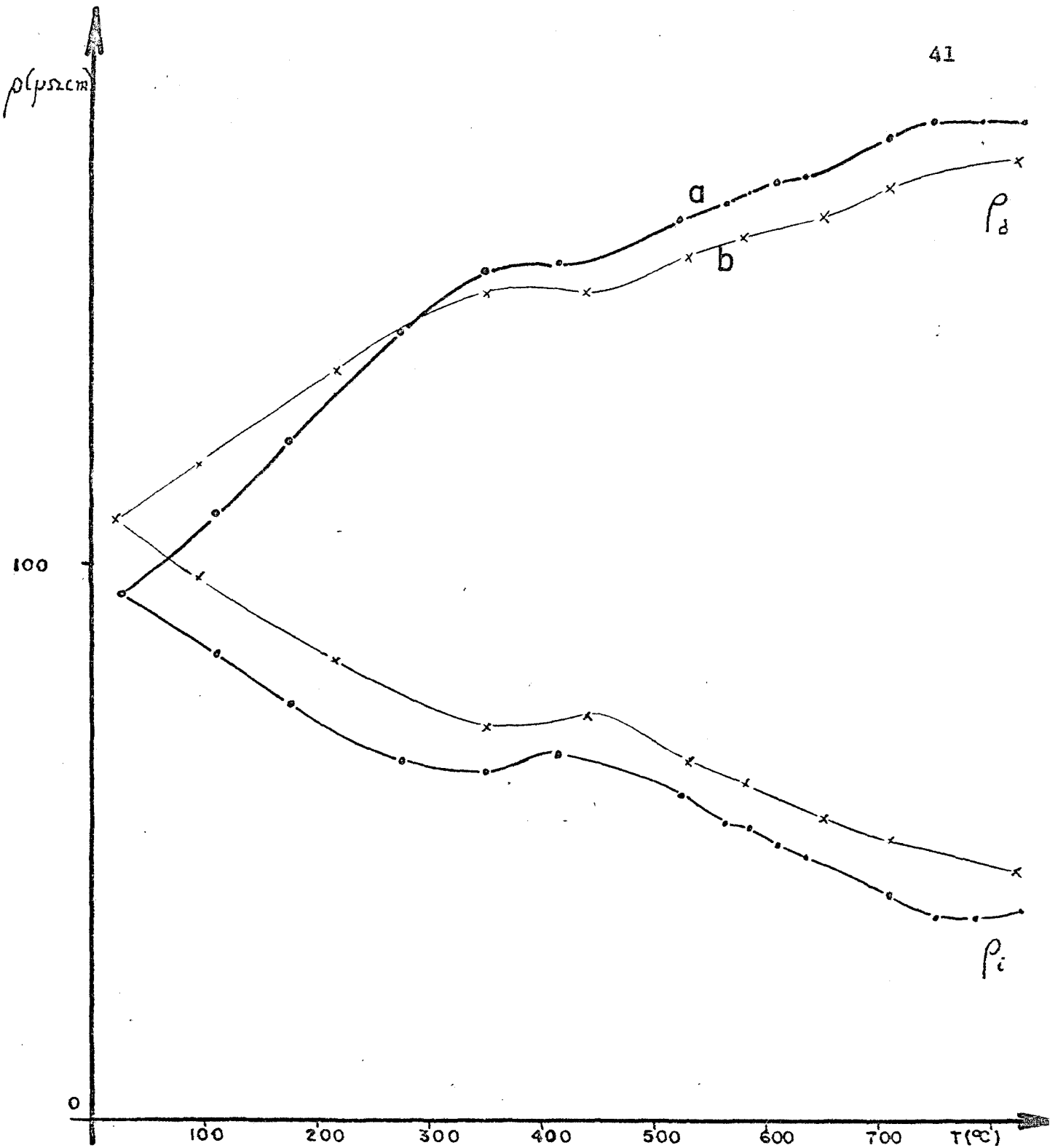


Fig. 20 - Recozimento Linear - NiCr (80-20) % em peso.

a - 1a. Subida linear de T.

b - 2a. Subida linear de T.

Sem irradiação.

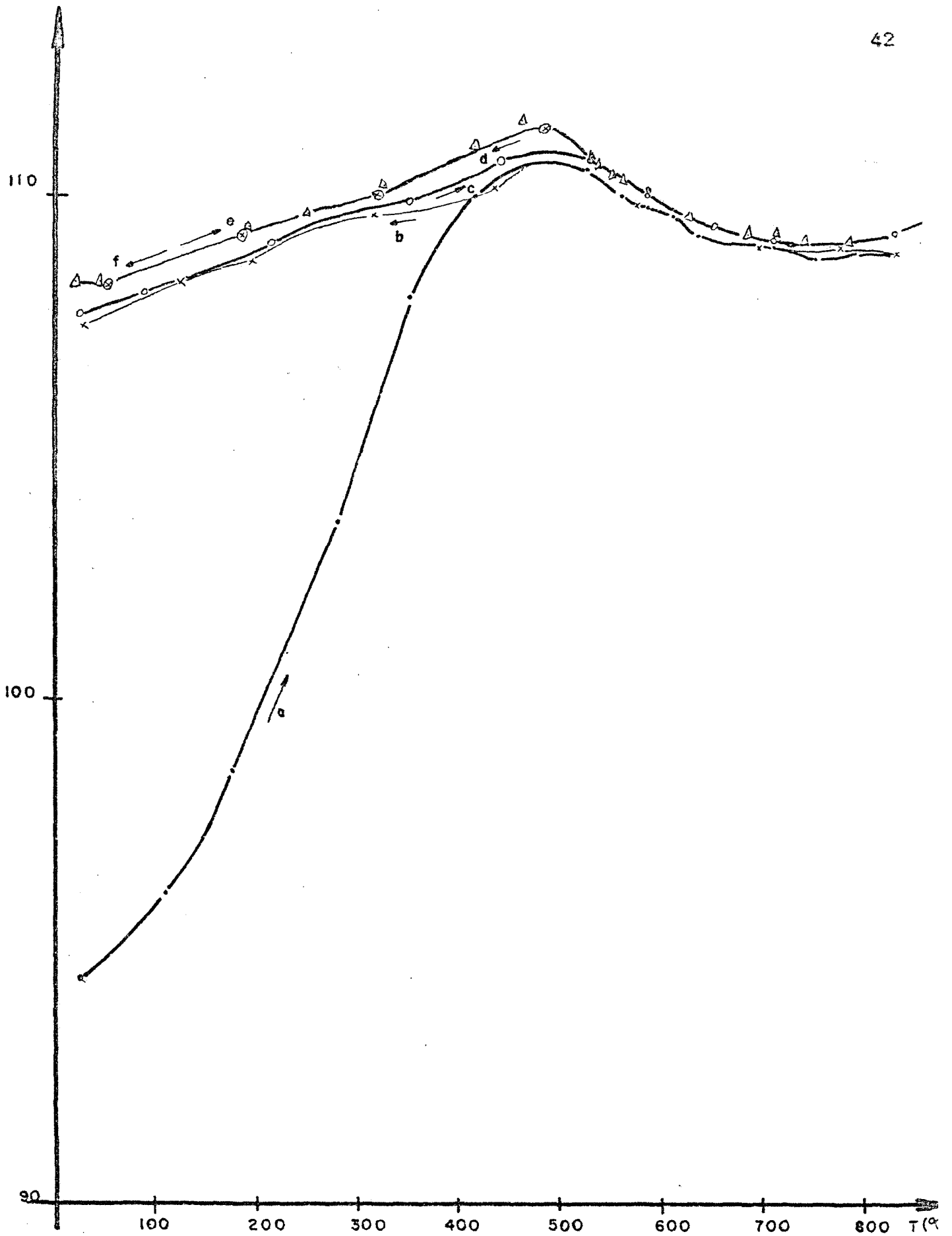


Fig.21 - Recozimento Linear de NiCr (80-20)% em peso.

a - 1a.subida, b - 1a.descida, c - 2a.subida, d - 2a.descida,

e - 3a.subida, f - 3a.descida.

Sem irradiação.

III-3.2 - Recozimentos lineares e isotérmicos durante irradiação. A tabela V relaciona os demais dados obtidos com a liga NiCr (80-20)% em peso.

TABELA V.

Amostra	Temperatura (°C)	Tipo de Recozimento	Figura
7b	176 a 590	Linear, durante irradiação.	22
3a	20 a 575	Linear, após irradiação	23
3a	591	Isotérmico durante irradiação.	24
4b	566		
7b	560		
7a	540		
6b	552		
7a	540, 519, 539 e 526.		

Em todas as experiências, o erro nas medidas foi da ordem de  $\pm 5\%$  do valor nominal.

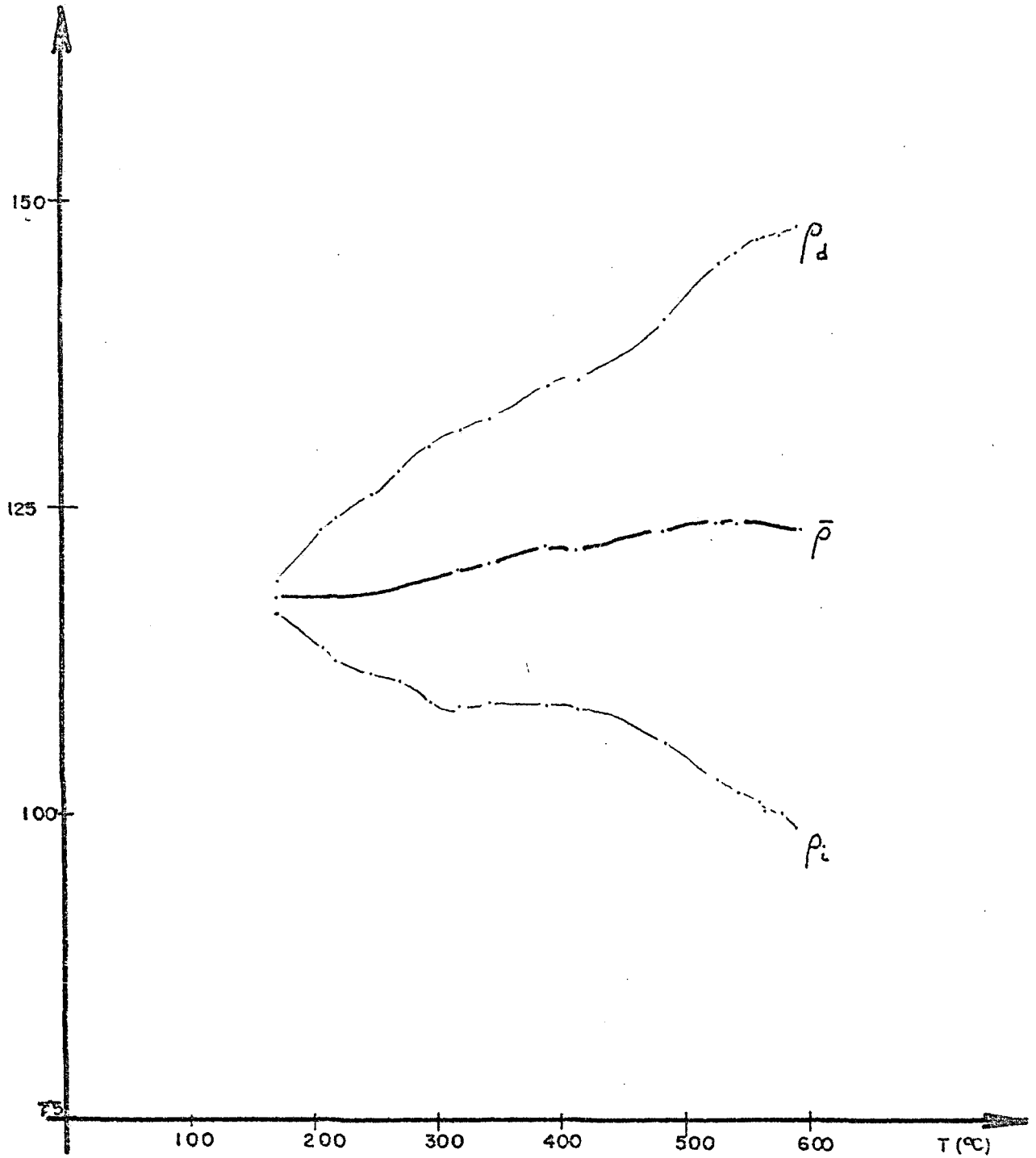


Fig. 22 - Reozimento linear durante irradiação.

Amostra 7b lote 0 - NiCr (80-20)%.

$\rho_d$  - Resistividade no Sentido Direto.

$\rho_i$  - Resistividade no sentido inverso.

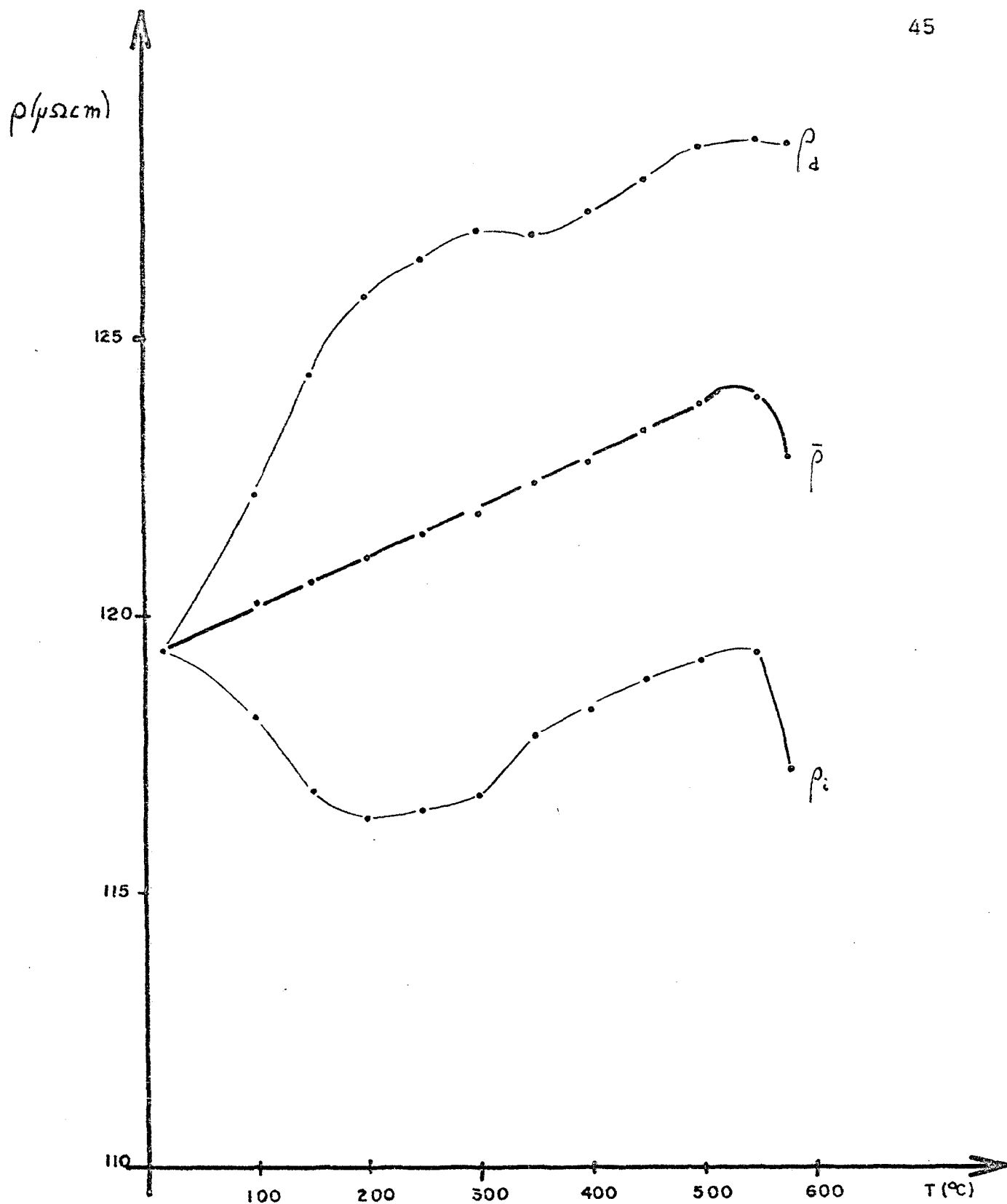


Fig. 23 - Recozimento linear após irradiação a  $590^{\circ}\text{C}$  durante 1h30min.

$\rho_d$  - Resistividade no sentido direto.

$\rho_i$  - Resistividade no sentido inverso.

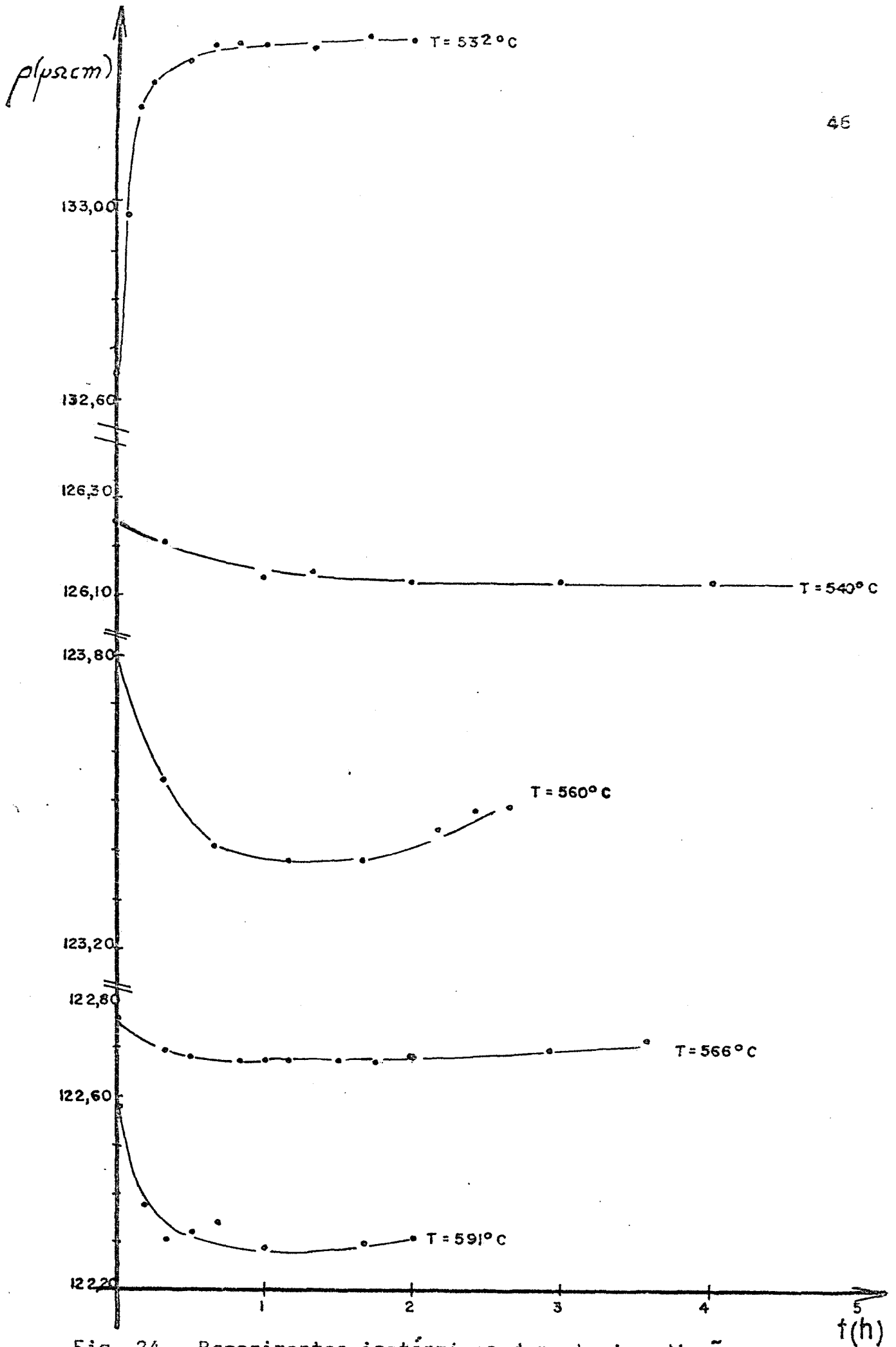


Fig. 24 - Recozimentos isotérmicos durante irradiação.  
Amostra Virgem-cada recozimento uma amostra.

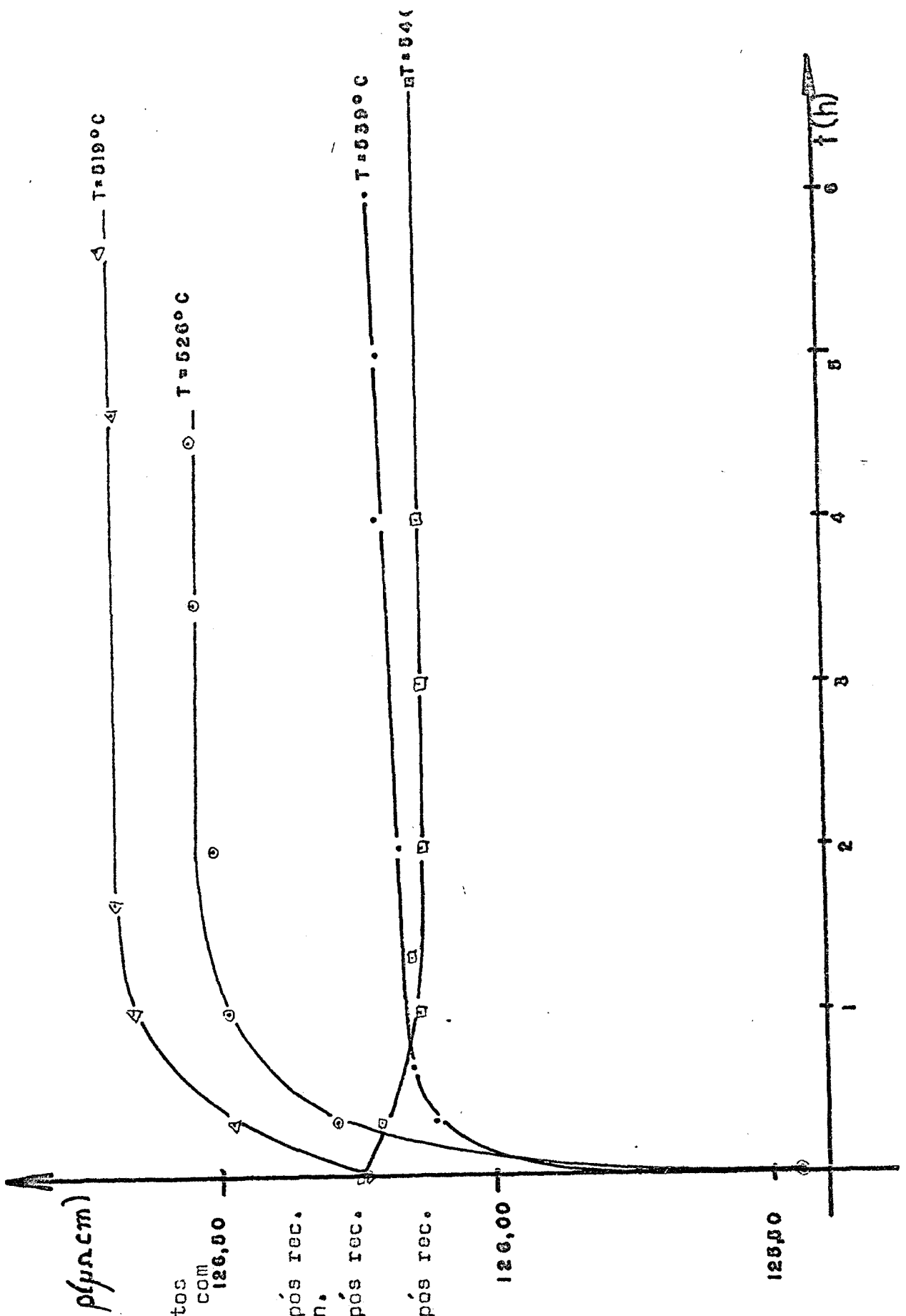


Fig. 25 - Recozimentos isotérmicos realizados com uma única amostra.

$T = 540^{\circ}C$  - 1ª. recoz.

$T = 519^{\circ}C$  - 2ª. rec., após rec. a  $600^{\circ}C$  durante 30 min.

$T = 539^{\circ}C$  - 3ª. rec., após rec. a  $600^{\circ}C$  durante 1 h.

$T = 526^{\circ}C$  - 4ª. rec., após rec. a  $600^{\circ}C$  durante 1h.

Recozimentos durante 120,00 irradiação.

## CAPÍTULO IV.

### Análise e Discussão dos Resultados.

#### IV-1 - FeNi (50-50) % atômico.

Analizaremos inicialmente os dados relativos à liga de FeNi(50-50)% atômico. Relativamente à esta liga, nossos trabalhos vieram confirmar os resultados obtidos por Marchand<sup>(13)</sup>.

#### IV-1.1 - Determinação da Temperatura Crítica de Transição Ordem-Desordem ( $T_c$ ).

A figura 26 ilustra uma série de cinéticas obtidas por Marchand. Observamos que cinéticas acima de  $322^{\circ}\text{C}$ , a resistividade decresce até um valor de equilíbrio. Tal comportamento é atribuído ao processo de difusão dos átomos por meio de lacunas, originando dessa forma, um estabelecimento de ordem à curta distância. Este é um processo mais rápido do que aquele que se verifica em recozimentos a temperaturas abaixo de  $320^{\circ}\text{C}$ . Neste último caso atribui-se o estabelecimento de ordem a longo alcance. Assim,  $321^{\circ}\text{C}$  é considerado como temperatura crítica de transição Ordem-Desordem.

A figura 27 representa as curvas que obtivemos (a partir daquelas da figura 18). Uma análise cuidadosa do comportamento dessas curvas, permite-nos situar a  $T_c$  entre  $327^{\circ}\text{C}$  e  $310^{\circ}\text{C}$ , portanto,

$$T_c = (318 \pm 9)^{\circ}\text{C}.$$

Convém salientar que para se atingir os valores de equilíbrio da resistividade em temperaturas dessa ordem, são necessários recozimentos isotérmicos durante irradiação de pelo menos 25 horas ( $\beta \sim 4,5 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$ ), o que não era possível de ser



feito no reator IEA-R1, pois dificilmente conseguia-se um tempo útil de funcionamento de 7 horas.

IV-1.2 - Determinação de tempos de relaxação ( $\tau$ ) e constantes de difusão (D).

Esses recozimentos isotérmicos durante irradiação não permitem a aplicação direta da equação (22) para a determinação de suas constantes, porque uma das condições de contorno

$$\rho_{\infty} = \rho_{eq.}$$

requer, como foi explicado acima, recozimentos muito longos. Contudo, a aplicação do método de Nagy<sup>(21)</sup> fornece com razoável precisão o valor de ( $\tau$ ). Dessa forma efetuou-se gráficos de

$$\ln[\rho(t) - \rho(t + \Delta t)]$$

para intervalos  $\Delta t$  de 5, 10 e 20 minutos, e utilizando o programa de ajuste de reta pelo método dos mínimos quadrados da calculadora TI-58, obteve-se os tempos de relaxação e, daí, por meio da relação:

$$D = \frac{a^2}{12} \times \frac{1}{\tau} \quad (27)$$

os respectivos coeficientes de difusão<sup>(32)</sup>; onde  $a$  = parâmetro da rede. A tabela VI relaciona as temperaturas com os tempos de relaxação e as constantes de difusão correspondentes. A figura 28 mostra um gráfico típico de determinação dos tempos de relaxação, utilizando-se do método de Nagy.

IV-1.3 - Determinação da Energia de Ativação.

A aplicação da equação (15) e os dados da tabela VI, foi feito o gráfico de

$$\ln \tau \times \frac{1}{T} (10^{-3} K^{-1})$$

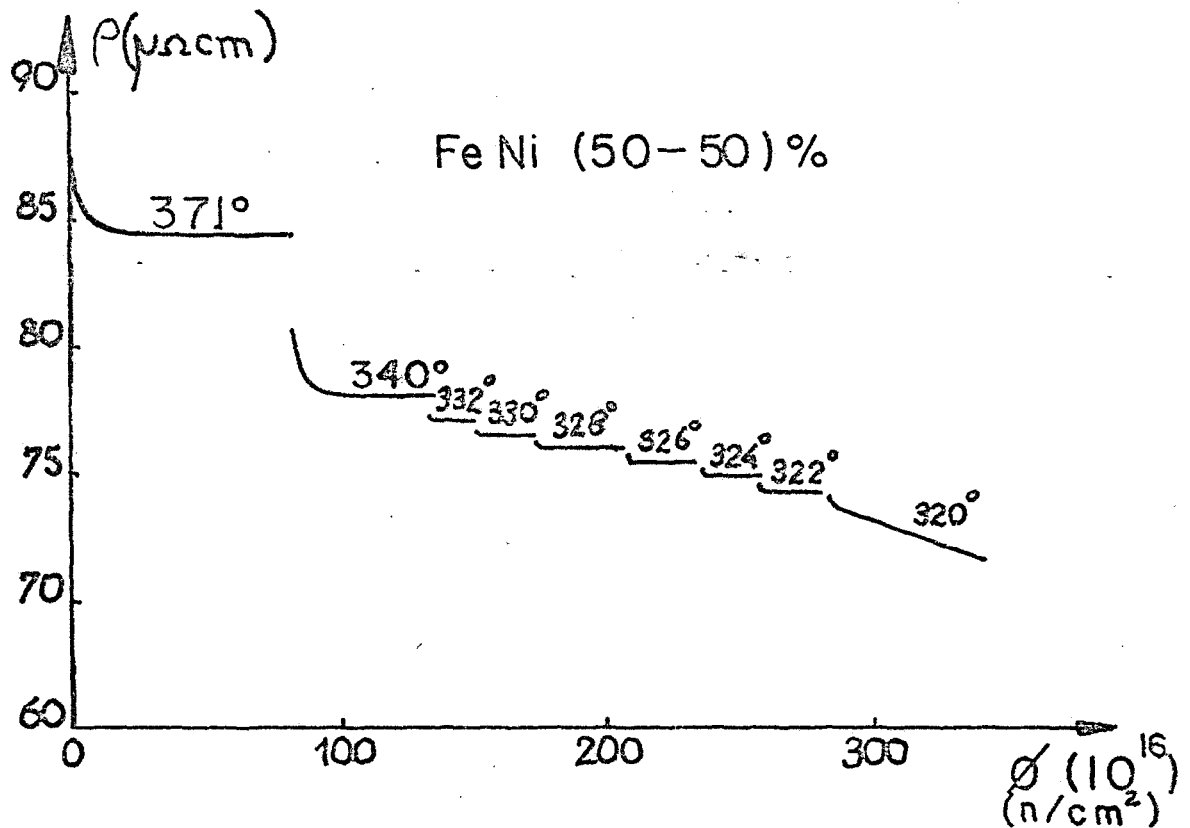


Fig.26 - Determinação da Temperatura Crítica de Transição Ordem-Desordem de FeNi (50-50)% at. (conforme Marchand).

T A B E L A VI

Determinação das constantes relativas aos processos de ordenação.

Temperatura do Recozimento T(°C).	$1/T$ ( $10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ )	Tempo de Relaxação (s)	Constante de Difusão D ( $10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$ )
400	1,49	5.541	1,9
378	1,54	6.768	1,5
346	1,62	11.384	0,9

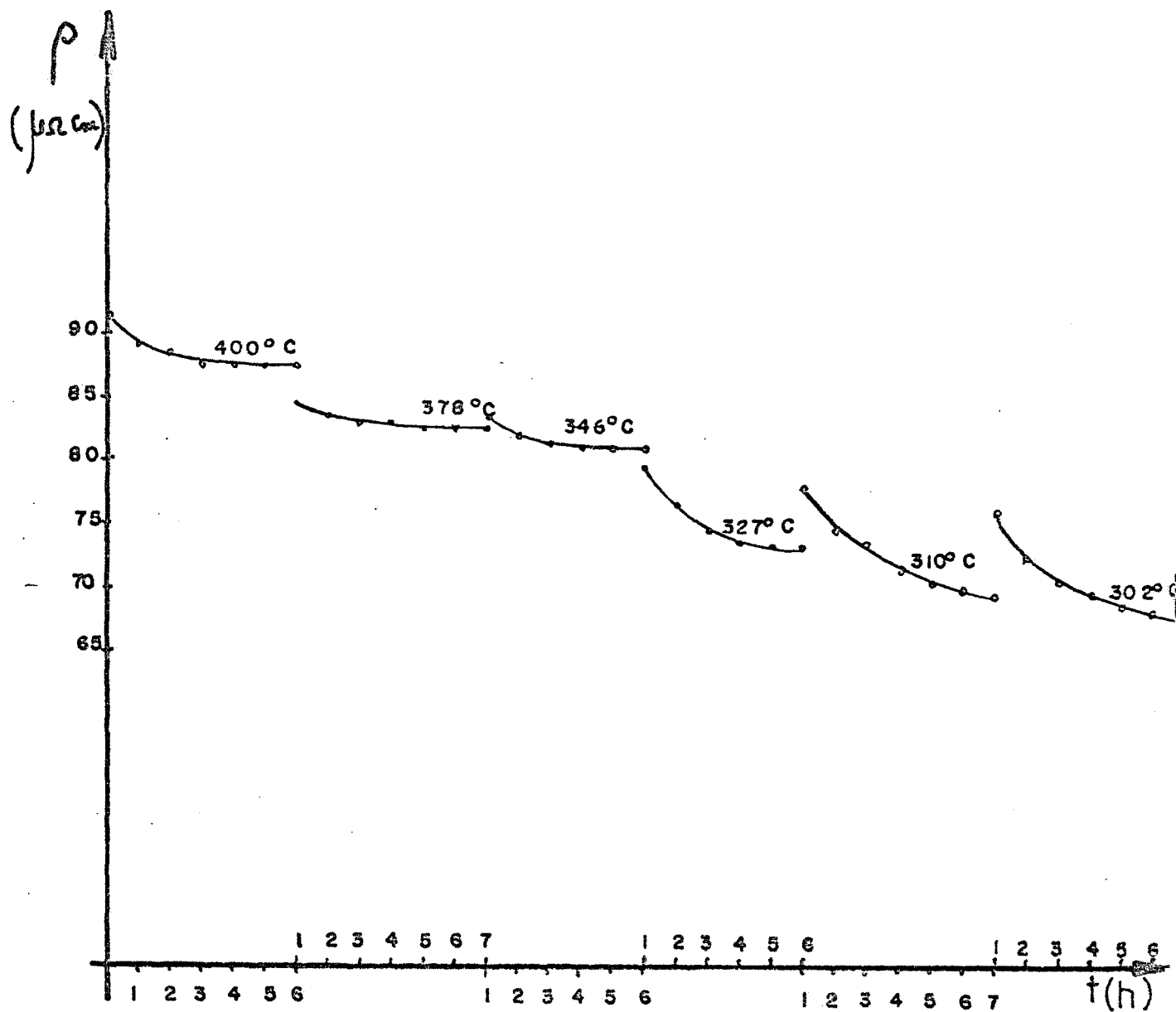


Fig. 27 - Determinação da Temperatura Crítica ( $T_c$ ) de FeNi (50-50)% atômico.

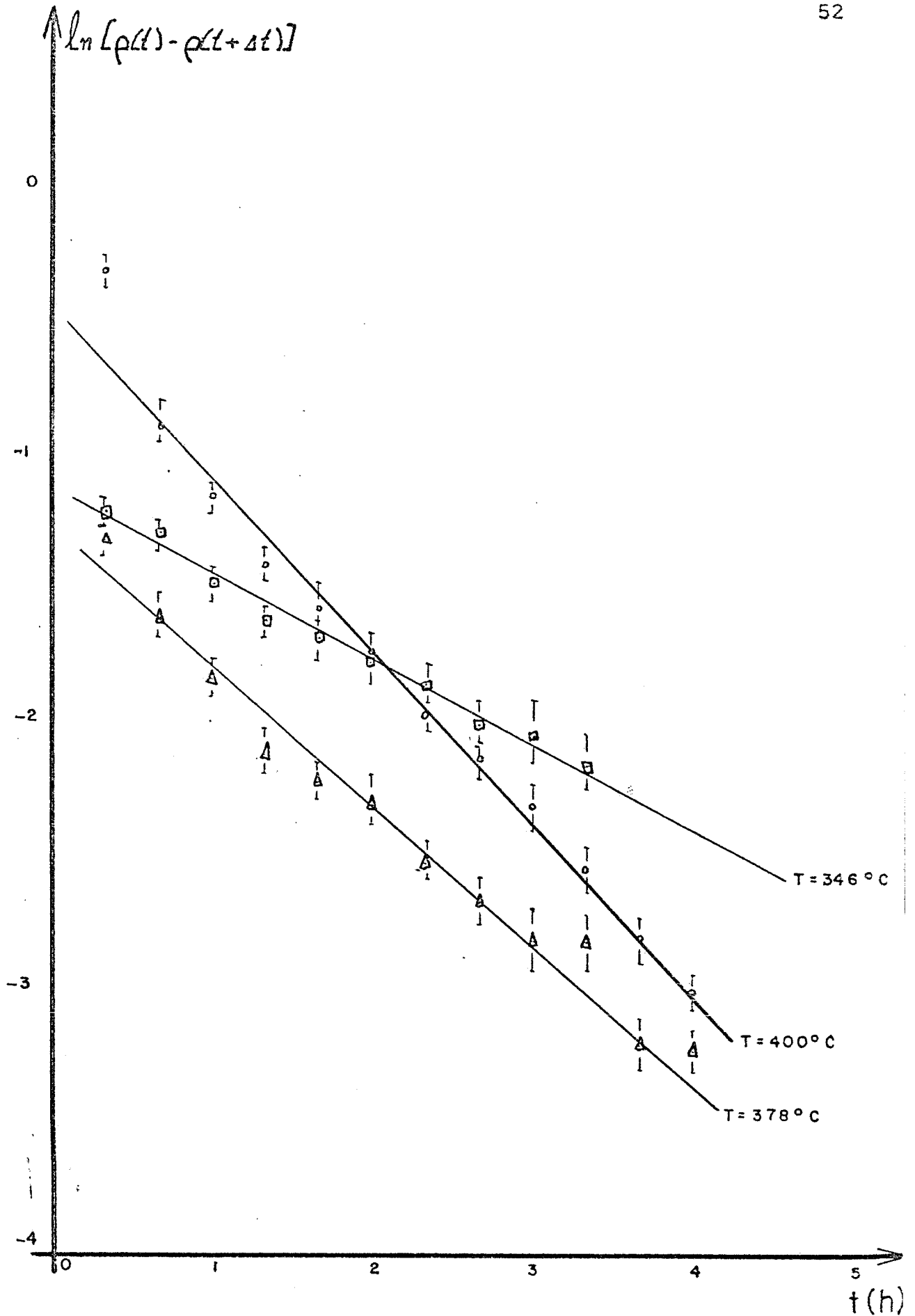


Fig. 28 - Determinação do tempo de relaxação  $\tau$  de FeNi (50-50)% atômico.

ilustrado na figura 29, cuja curva ajustada pelo método dos mínimos quadrados apresenta um coeficiente angular que é, numericamente, igual à energia de ativação do processo. Essa energia de ativação resultou ser:

$$E_a = (0,49 \pm 0,05) \text{ eV.}$$

Marchand obteve  $E_a = (0,47 \pm 0,05) \text{ eV}$ . Nossos resultados são, portanto concordantes. Ainda segundo Marchand,<sup>(13)</sup> esse resultado pode ser explicado segundo a teoria apresentada por Dienes e Damask<sup>(33)</sup> que no estudo de difusão acelerada, tratou separadamente os vários tipos de recozimentos devido ao fato de que as dependências com o fluxo de nêutrons e com a temperatura serem diferentes em cada caso. De acordo com essa teoria, temos três tipos de aniquilação de defeitos (annealing of defects):

- a) recozimento linear de defeitos,
- b) recozimento de defeitos por recombinação direta e
- c) recozimento linear mais a recombinação.

Dienes e Damask<sup>(33)</sup> estudando os recozimentos isotérmicos feitos com o latão- $\alpha$ , verificaram que o decréscimo na resistividade associado ao primeiro tipo de recozimento (recozimento linear de defeitos), era independente da temperatura (energia de ativação zero) na faixa de  $0^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$  (trabalharam na faixa de  $0$  a  $190^{\circ}\text{C}$ ) e isto concordava com suas teorias. Estas análises teóricas predizem que a energia de ativação efetiva para a difusão acelerada por irradiação é:

- a) zero, para recozimentos de lacunas aos sumidouros fixos, mas
- b) metade da energia de migração de lacunas, quando o recozimento envolver também a recombinação bi-mole-

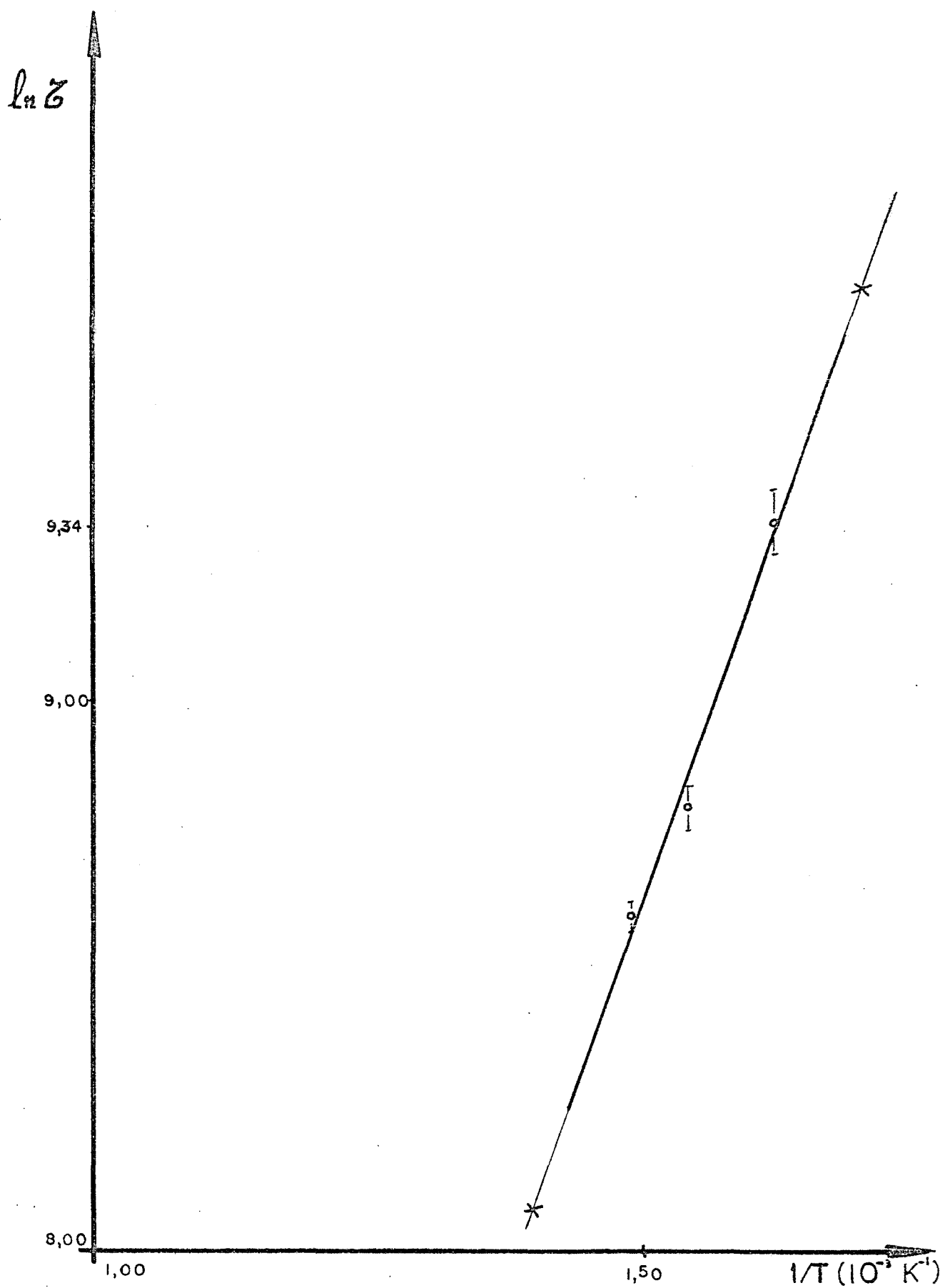


Fig.29 - Determinação da Energia de Ativação de FeNi (50-50)% atômico.

cular lacuna-intersticial. Portanto,

$$E_a = \frac{1}{2} E_m^1, \quad (28)$$

onde:  $E_m^1$  = energia de migração para uma lacuna.

Assim, obtemos para a energia de migração de uma lacuna,

$$E_m^1 = 0,98 \text{ eV.}$$

Kernohan<sup>(34)</sup>, estudando ligas de CuAl em altas temperaturas durante irradiação neutrônica, obtiveram  $E_a = 0,5 \text{ eV}$  e  $E_m^1 = 1,0 \text{ eV}$  e, explicaram seus resultados com base na teoria de Dienes e Damask.

A tabela VII dá uma comparação entre os valores obtidos por diversos autores.

TABELA VII

Liga estudada	Valor de $E_a$	Valor de $E_m^1$	Referências
CuZn	0,4	0,8	Arndt <sup>(18)</sup>
CuAl	0,5	1,0	Kernohan <sup>(34)</sup>
FeNi	0,47	0,94	Marchand <sup>(13)</sup>
FeNi	0,49	0,98	Este Trabalho

## IV-2 - Liga NiCr (80-20)%

Com a liga NiCr (80-20)% foram realizados recozimentos lineares e isotérmicos, com e sem irradiação. Estudaremos inicialmente os recozimentos lineares. Observando atentamente a figura 21, notamos que a resistividade de NiCr (80-20)% em peso apresenta um comportamento anômalo, porque como é sabido, uma amostra no estado ordenado apresenta uma resistividade menor que no estado desordenado. Neste caso, a amostra foi submetida a uma trefilação que reduziu a área de secção reta do fio em cerca de 85%, portanto um trabalho a frio considerável. Neste estado, que denominamos encruado, foi feito um primeiro recozimento linear a uma taxa de  $\sim 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  tanto para a subida como para a descida da temperatura. O resultado foi o seguinte: a resistividade cresceu com  $T$  até aproximadamente  $510^{\circ}\text{C}$  para em seguida decrescer até  $T \sim 750^{\circ}\text{C}$  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, esperaríamos que o valor de  $\rho$  fosse menor do que aquele do estado desordenado, porém obtivemos um valor aproximadamente 14% maior, à temperatura ambiente. Outras subidas e descidas, levaram  $\rho$  a uma saturação em que os valores de  $\rho$  coincidem tanto na subida como na descida.

Um dos primeiros autores que observou este fenômeno foi Yano<sup>(23)</sup> que através de medidas de resistividade supoz-se tratar-se de uma transformação ordem-desordem numa temperatura da ordem de  $540^{\circ}\text{C}$  baseada na composição  $\text{Ni}_3\text{Cr}$  (77,2% Ni em peso). Este mesmo comportamento de  $\rho$  com  $T$ , obtido por nós, foi obtido por Taylor<sup>(24)</sup> que para confirmar tratar-se de um fenômeno



no de transição ordem-desordem, efetuou estudos de raios X e medidas de calor específico. Como não foi possível observar linhas de superestrutura em  $Ni_3Cr$ , este autor, mudou a composição dessa liga, para  $Ni_{15}Cr_4Al$ , pela substituição de 1/5 dos átomos de Cr por átomos de Al de tal forma que a diferença entre os fatores de espalhamento dos átomos de Ni e dos átomos restantes tornou-se suficientemente grande para se observar as linhas de superestrutura

Com as medidas de calor específico, determinou a  $T_c$  como sendo:  $T_c = (544 \pm 4) ^\circ C$ .

$Cu_3Au$  é uma liga, cujo comportamento de  $\rho \times T$  é considerado normal, apresenta um decréscimo de  $\rho$  de mais de 50% quando se faz um resfriamento lento, tal como aquele que foi feito para  $Ni_3Cr$ . Para explicar a anomalia de  $Ni_3Cr$  em relação a  $Cu_3Au$ , Taylor <sup>(24)</sup> (ob.cit. pags. 175-179) considera que:

- a) o aumento de  $\rho$  não se deve às impurezas, porque estas tendem a se agregar durante recozimentos muito longos ou com taxa de resfriamento muito pequena e, como consequência, a resistividade decresce,
- b) no caso geral típica de  $Cu_3Au$ , a ordenação ocorre em pequenos núcleos de antifase cujos contornos espalham os elétrons de condução e contribuem, dessa forma, para a resistividade da liga. À medida que o recozimento se processa, aumentam: 1) o grau de ordem, 2) o tamanho dos domínios de antifase, reduzindo assim a superfície efetiva espalhadora dos elétrons e, conseqüentemente, 3) o grau de espalhamento dos elétrons. Com isto,  $\rho$  decresce.
- c) Por outro lado, recozimentos prolongados com  $Ni_3Cr$  abaixo da  $T_c$  provocam um aumento no grau de ordem a longo alcance que causa uma elevação na resistivida

de até atingir um valor de equilíbrio. Pode ser visto então que; a contribuição devida aos espalhamentos nas paredes entre os domínios de antifase seja muito pequena no caso de  $Ni_3Cr$ . Isto é presumivelmente devido ao caminho livre médio muito pequeno dos elétrons, evidenciado pela alta resistividade, isto é,  $\sim 105,0 \mu\Omega\text{cm}$ , enquanto que para  $Cu_3Au$ , ela cai para menos que  $6,0 \mu\Omega\text{cm}$  à temperatura ambiente, indicando no estado completamente ordenado, um caminho livre médio muito longo e, conseqüentemente, o espalhamento pelos contornos dos domínios de antifase, tornam-se importantes.

Considerando que a irradiação neutrônica acelera o processo de ordenação em uma liga, efetuamos um gráfico (ilustrado na figura 30) que compara os recozimentos lineares de 3 amostras recozidas a  $900^\circ\text{C}$  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 3h a  $590^\circ\text{C}$ , 2h a  $550^\circ\text{C}$  e 1h a  $520^\circ\text{C}$ , mostra  $\rho$  crescendo com  $T$  por valores maiores ainda que os da curva b. Portanto, à medida que a ordenação na liga  $Ni_3Cr$  se processa, a resistividade aumenta.

Uma liga metálica que apresenta um comportamento semelhante é a  $Fe_3Al$ . À medida que a ordem se estabelece nessa liga, nas vizinhanças de  $T = T_c$ , a resistividade aumenta. Este comportamento foi atribuído por Bennett<sup>(13)</sup> à formação de domínios de antifase, e, por Cann e Feder<sup>(13)</sup> à influência da ordem sobre um

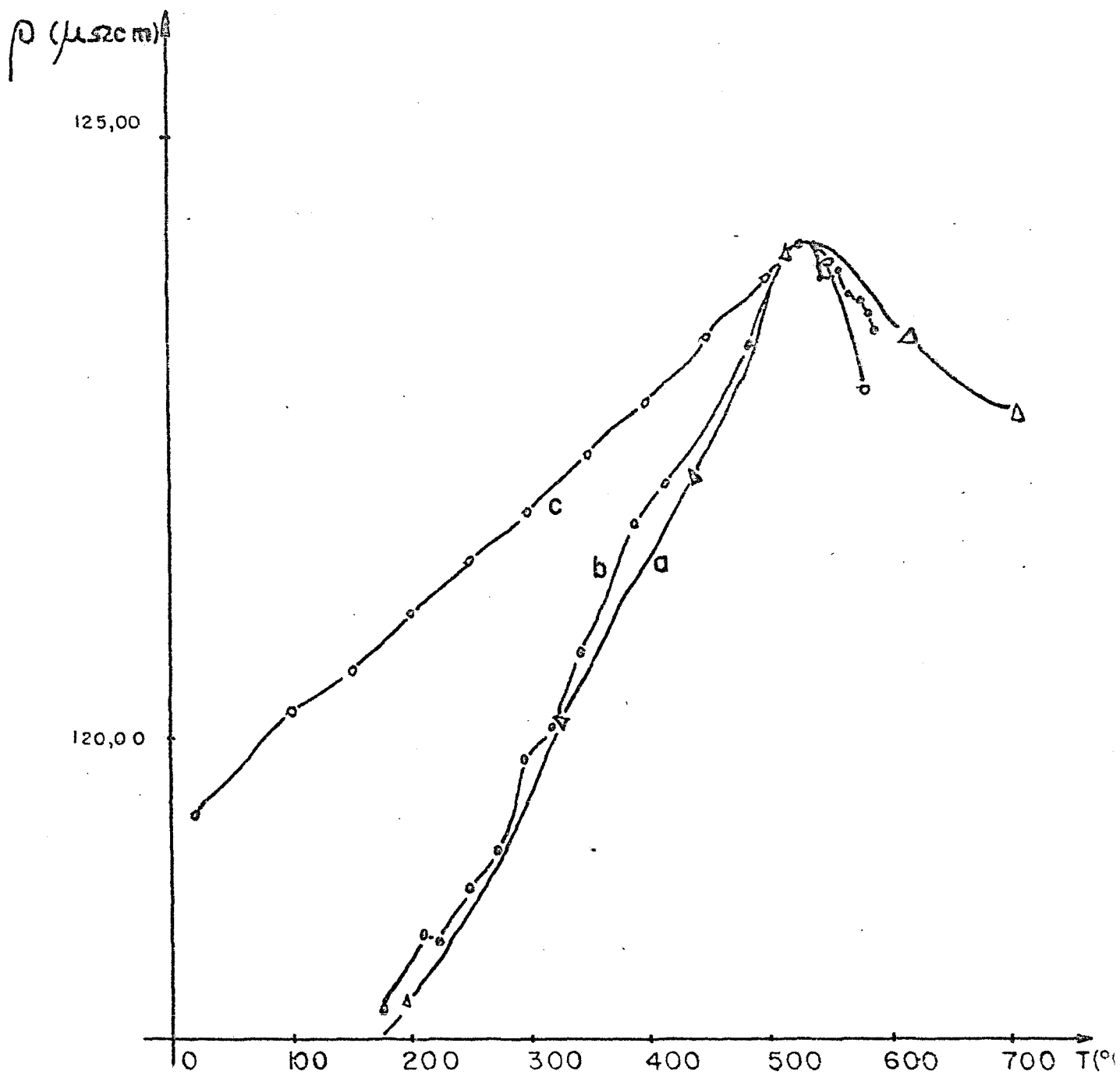


Fig.30 - Recozimentos lineares, Amostras de NiCr (80-20)  
 a - Amostra 2 lote 0, antes da irradiação.  
 b - Amostra 7b lote 0, durante irradiação.  
 c - Amostra 3a lote 0, após irradiação.

fator característico da liberdade dos elétrons de condução. No caso da liga  $\text{Cu}_2\text{NiZn}$  em qualquer temperatura, a resistividade no estado ordenado é superior àquela no estado desordenado.

Ainda de acordo com Taylor<sup>(24)</sup> (ob.cit.pag.176), quando a rede cfc de  $\text{Ni}_3\text{Cr}$  está completamente desordenada, os raios X podem ser fortemente refletidos somente pelos planos tais como (111), (200), (220) sendo então estes planos responsáveis pela reflexão das ondas de elétrons. Quando a rede cfc for ordenada, os planos (100), (110), (210) também tornam-se refletores dos raios X, embora fracamente, tornando-se conseqüentemente, refletores das ondas eletrônicas, contribuindo dessa maneira para o aumento da resistividade.

Em vista do que foi exposto acima, podemos formular uma hipótese relativamente aos recozimentos isotérmicos durante irradiação neutrônica. Devemos esperar que nesses recozimentos a resistividade aumente. Passamos então às análises dos recozimentos isotérmicos.

IV-2.1 - Determinação da temperatura Crítica de Transição Ordem-Desordem ( $T_c$ ) de  $\text{NiCr}$  (80-20)% em peso.

As figuras 24 e 25 ilustram as cinéticas realizadas durante irradiação. As curvas constantes da figura 24 referem-se a amostras virgens, isto é, cinéticas realizadas com amostras recozidas a  $900^\circ\text{C}$  e em seguida temperadas. As curvas da figura 25 foram realizadas com apenas uma amostra. Como podemos observar, nessas figuras, recozimentos isotérmicos acima de  $T_c$  de  $54^\circ\text{C}$  revelam uma queda na resistividade nos primeiros instantes do recozimentos, para em seguida voltar a crescer. Como neste caso o recozimento foi realizado com amostras virgens e, portanto, com grande concentração de lacunas, podemos supor que nos primeiros instantes do recozimento uma grande quantidade de lacunas é a-

niquilada pela migração para os sumidouros fixos e pela recombinação lacuna intersticial que provoca uma queda na resistividade. Ocorre também nessas instantes iniciais do recozimento uma migração de lacunas caracterizada pela troca de posições pelos átomos da estrutura cristalina, conseqüentemente haverá o estabelecimento de DCA, embora com  $0 < \zeta \ll 1$ , 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. Por outro lado do 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 dos átomos, 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 e a curto alcance, ambos em graus consideráveis que podem ser expressos como  $0 \ll \eta < 1$  e  $0 \ll \zeta < 1$ , respectivamente.

A figura 31 representa os dados das figuras 24 e 25 normalizados. Em termos do que foi dito acima e baseando-se nos gráficos expressos na figura 24, pode-se estabelecer que a temperatura crítica de transição ordem-desordem está entre  $540$  e  $532^\circ\text{C}$ , portanto:

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

Taylor<sup>(24)</sup>, obteve por meio de medidas de calor específico, o valor  $T_c = (544 \pm 4)^\circ\text{C}$ .

Para essa determinação, utilizamos os dados da figura 24, porque referem-se à amostras virgens e que apresentam estados iniciais semelhantes.

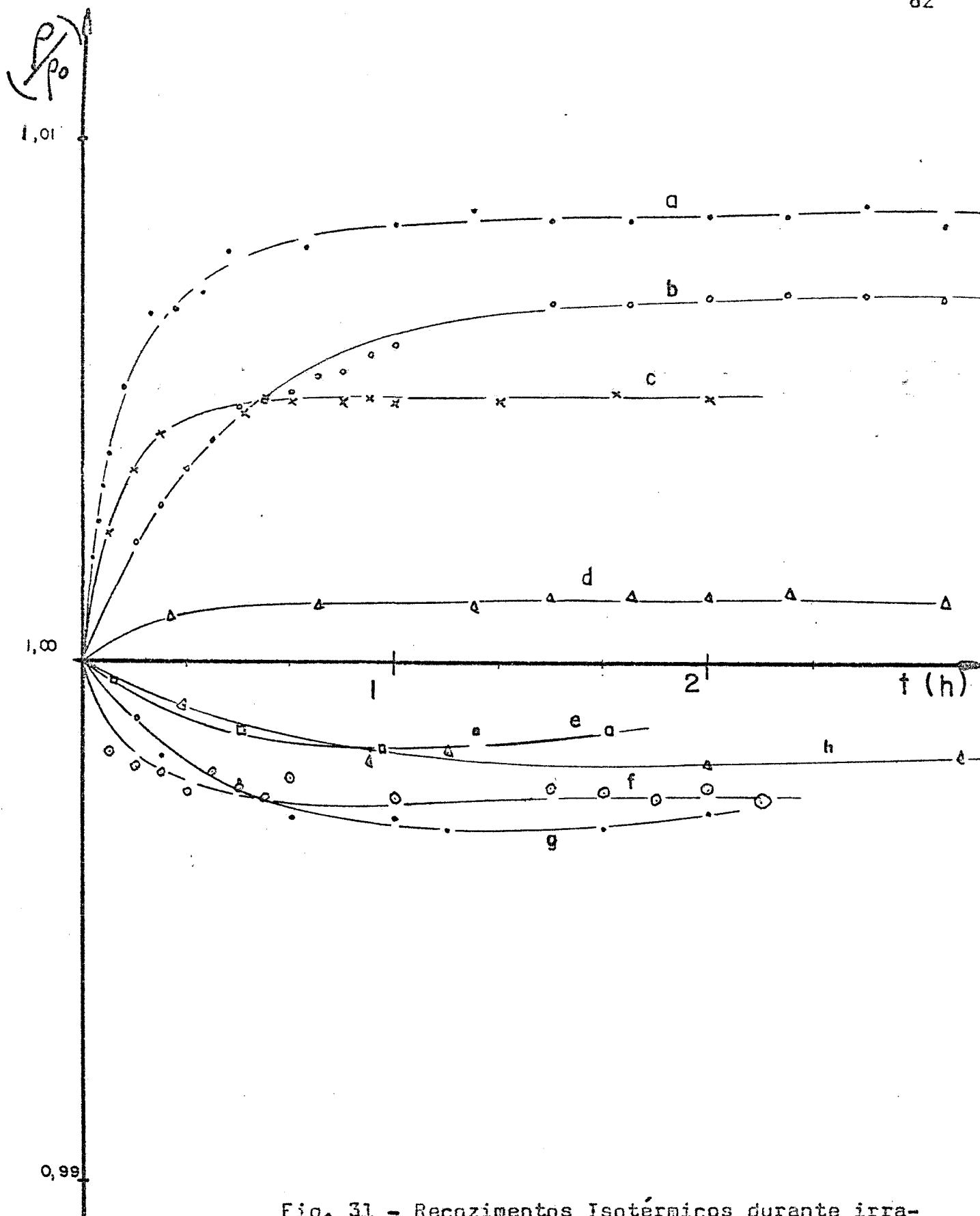


Fig. 31 - Recozimentos Isotérmicos durante irradiação com amostras do lote 0, NiCr.

a-  $T = 526^{\circ}\text{C}$   
 b-  $T = 503^{\circ}\text{C}$   
 c-  $T = 532^{\circ}\text{C}$

d-  $T = 539^{\circ}\text{C}$   
 e-  $T = 566^{\circ}\text{C}$   
 f-  $T = 591^{\circ}\text{C}$

g-  $T = 560^{\circ}\text{C}$   
 h-  $T = 540^{\circ}\text{C}$

IV-2.2 - Determinação dos tempos de Relaxação, Constantes de Difusão.

Empregou-se o mesmo método utilizado para a liga FeNi. A tabela VIII dá os valores de  $\tau$  e de  $D$ .

TABELA VIII

Temperatura Recozimento isotérmico $T(^{\circ}\text{C})$	$1/T$ ( $10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{K}^{-1}$ )	(s)	$D(10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s})^*$
540	1,230	1.845	5,69
560	1,200	1.212	8,67
566	1,191	992	10,59
591	1,157	602	17,45

\* O parâmetro de rede para  $\text{Ni}_3\text{Cr}$  é  $a = 3,55 \text{ \AA}$  (24).

IV-2.3 - Determinação da energia de ativação.

Com os dados da tabela VIII e a utilização da equação (15), obtivemos o gráfico representado pela figura 32 que nos permitiu determinar a energia de ativação como sendo:

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

Não consta na literatura nenhum trabalho relativo ao estudo de transição ordem-desordem de  $\text{Ni}_3\text{Cr}$  durante irradiação, e, devido a este fato, não é possível efetuar uma comparação com o valor obtido por nós, contudo, podemos compará-lo com a-

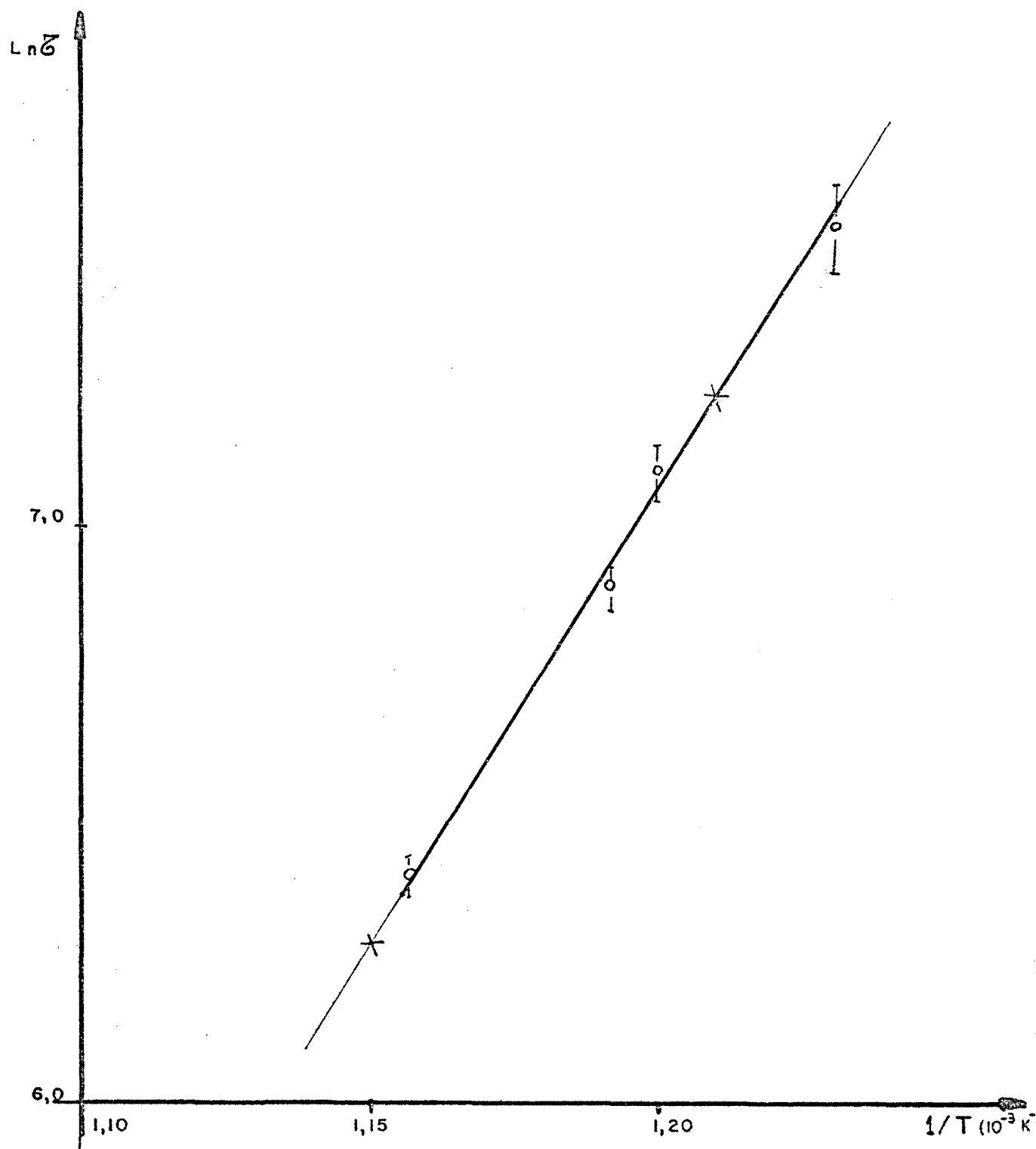


Fig. 32 - Determinação da Energia de Ativação de NiCr (80-20)%.

o - Ponto experimental.

x - Ponto de ajuste (Mét. Mínimos Quadrados).



quele obtido para FeNiMo (50-50)% + 50 ppm de Mo que é:

$$E_a = (1,25 \pm 0,09) \text{ eV}$$

sendo esse valor obtido durante irradiação com temperaturas da ordem de  $480^\circ\text{C}$ . Atribuímos esse valor à migração de lacunas<sup>(35)</sup>, porém deve ficar claro que o processo de relaxação envolvido é mui complicado considerando as hipóteses feitas anteriormente. Não pe demos comparar com FeNi pura, porque esta é uma liga do tipo AB enquanto que  $\text{Ni}_3\text{Cr}$  é uma liga do tipo  $\text{A}_3\text{B}$  que envolve mecanismos de aniquilação de defeitos muito mais complexos do que aqueles e xistentes na liga do tipo AB.

#### IV-2.4 - Outra evidência da existência de $T_c$ .

Nossas amostras de NiCr (80-20) % consiste principalmente de 79,5% de Ni e 18,6% de Cr conforme tabela I Capítulo 3, o que nos levou a admitir a existência da fase  $\text{Ni}_3\text{Cr}$  de estrutura  $\text{cf}^c$  na faixa de 70 a 80% de Ni, de acordo com o diagrama de fases da figura 7 e de acordo também com Taylor e Floyd<sup>(25)</sup>. Baseando-se nesse diagrama de fases, verifica-se que não existem fa ses diferentes acima e abaixo de  $T = 540^\circ\text{C}$ . Isto nos leva a interpretar os recozimentos lineares das figuras 19, 21, 22, 23 e 30 da seguinte maneira:

a) temperatura entre ambiente e  $T \approx 535^\circ\text{C}$ . No início do recozimento a amostra encontra-se desordenada. Temos então pa ra a resistividade a seguinte expressão:

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

onde  $\rho' = \rho_{e-f} + \rho_{e-e} + \rho_{e-s} + \rho_0 + \rho_i$  de acordo com a equação (5). Admitindo que  $\rho'$  seja sempre crescente com a temperatura, verificamos que as parcelas  $\rho_{OLA} + \rho_{OCA}$  contribuem para o

aumento de  $\rho$  porque em temperaturas  $T < 535^{\circ}\text{C}$ , ocorrem os dois tipos de ordenação, a longo e a curto alcance.

b) temperatura maior que  $535^{\circ}\text{C}$  (fig.30) - aqui a liga começa a desordenar-se a curto alcance e, quanto a ordem a longo alcance, deixou de existir completamente. Como consequência, a resistividade total decresce consideravelmente porque  $\rho_{OLA}$  desaparece e  $\rho_{OCA}$  diminui significativamente. Esta anomalia na resistividade, foi verificada também por Yano<sup>(25)</sup> que a atribuiu, entre outras coisas, a uma transformação ordem-desordem na região de  $T = 530^{\circ}\text{C}$ . Analizando a figura 30, podemos situar a  $T_c$  na faixa:

$$T_c = (535 \pm 5)^{\circ}\text{C}.$$

#### IV-2.5 - Anisotropia na resistividade de NiCr(80-20)%.

Todas as considerações feitas até agora levaram em conta a resistividade média. Nossas medidas foram realizadas com a aplicação do campo elétrico nos dois sentidos ao longo da amostra e, assim, medimos  $\rho_d$  e  $\rho_i$ . Um fato que nos deixou intrigados e que exploramos experimentalmente de todas as formas possíveis: a resistividade no sentido inverso decrescia com a temperatura, enquanto que no sentido direto, crescia. As figuras 20, 22 e 23 ilustram essa anisotropia. Julgando que fosse um problema experimental, efetuamos o mesmo tipo de trabalho com amostras de FeNi (50-50)% at. cujos resultados podem ser vistos nas figuras 16 e 17. A figura 16 mostra a variação de  $\rho$  com  $T$  durante e após irradiação, e os resultados mostram que praticamente  $\rho_d = \rho_i = \bar{\rho}$ . Já na figura 17,  $\rho_d, \rho_i$  não coincidem, porém ambas crescem com  $T$ . Isto permite concluir que não se trata de um problema experimental, e, esta conclusão é reforçada pelo fato de que as experiências realizadas com NiCr(80-20)% foram reprodu-

tíveis, mesmo mudando a configuração da amostra, suprimindo a chave inversora (efetuou-se inversões manualmente) e fixando-se um dos sentidos mediu-se  $\rho \times T$  (uma vez no sentido direto e após esfriamento até a temperatura ambiente, no sentido inverso). Neste último caso, verificou-se que  $\rho$  cresce com  $T$  quando efetuou-se medidas só no sentido direto e  $\rho$  decresce com  $T$  quando as medidas são feitas só no sentido inverso.

Nos próximos trabalhos, pretende-se obter uma explicação para esta anomalia quer fenomenológica, experimental e teoricamente.

## CAPÍTULO V.

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

V-1 - Conclusões.

Foram estudadas as ligas de FeNi (50-50)% atômico e NiCr (80-20)% em peso. As experiências realizadas com FeNi puro, concordaram com aquelas realizadas por Marchand, e, apesar das limitações quanto ao tempo de irradiação, foram determinados os seguintes parâmetros: Temperatura Crítica de Transição Ordem-Desordem ( $T_c$ ), tempos de relaxação ( $\tau$ ), constantes de difusão e energia de ativação. Para a determinação da  $T_c$ , com maior precisão, seriam necessárias cinéticas mais longas e com intervalos de temperaturas menores, apesar disso, com reconhecida margem de erro, podemos situar a  $T_c$  entre  $310^\circ\text{C}$  e  $327^\circ\text{C}$ . Quanto à energia de ativação, houve bom acordo com os resultados obtidos por outros autores.

Relativamente à liga NiCr (80-20)%, podemos situá-la na região  $\beta$  do diagrama de fases onde, nessa composição temos a estrutura cfc característica de  $\text{Ni}_7\text{Cr}$ . Foram feitas caracterizações das propriedades elétricas com o fim de atender a aplicação tecnológica. Por meio de hipóteses sustentadas nos trabalhos referidos em (23), (24) e (25) tentou-se explicar os resultados obtidos e como consequência, obteve-se os parâmetros:  $T_c$ ,  $\tau$ ,  $D$  e  $E_a$ , com o auxílio de um método ainda não empregado para esta liga - estudo da resistividade durante irradiação com nêutrons. Situamos a  $T_c$  entre  $530^\circ\text{C}$  e  $540^\circ\text{C}$  o que está em bom acordo com trabalhos realizados sem irradiação. Uma outra anomalia observada foi a anisotropia na resistividade. Num sentido do campo elétrico  $\rho$  cresce com  $T$ , noutro, decresce.

## V-2 - Sugestões para trabalhos futuros.

A fim de verificarmos a validade das hipóteses apresentadas no estudo da liga NiCr(80-20)% em peso, pretendemos:

- a) utilizar amostras mais puras que fabricaremos com o auxílio do forno de indução, utilizando para isso elementos de alta pureza e efetuando fusões por zona,
- b) executar cinéticas mais longas com intervalos de temperatura mais próximos. Disporemos para isso, além do reator IEA-R1, de outra fonte de irradiação (cíclotron),
- c) obter explicação e, se possível, apresentar um modelo para a anisotropia da resistividade de NiCr(80 - 20)%.
- d) efetuar estudos metalográficos com o auxílio do microscópio Zeiss,
- e) desenvolver outros métodos que permitam estudar os parâmetros envolvidos na ordenação de ligas - método do calor específico, por exemplo e
- f) estudar outras ligas do tipo  $A_3B$  e comparar os resultados obtidos.

Esperamos que este trabalho tenha dado uma contribuição para a explicação da anomalia da resistividade de NiCr(80-20)% e que tenha definido de modo satisfatório a temperatura crítica de transição Ordem-Desordem, preenchendo dessa forma aquela lacuna existente no diagrama de fases da figura 7.

## APÊNDICE A.

### I- Defeitos em Cristais.

#### 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. Sua descrição é sempre feita em relação a um cristal ideal.

#### Classificação de defeitos.

a) fonons - São as perturbações na estrutura cristalina provenientes da energia térmica.

b) Exciton - Perturbações de natureza eletrônica, - provenientes dos elétrons e buracos (ausência de elétron).

c) defeitos transitórios - magnon, plasmon, etc., originários dos quanta de excitações possíveis do cristal.

d) lacuna - defeito puntiforme originário por uma cavidade criada pela ausência de um átomo. No estudo dos metais, admite-se que uma lacuna atraia os átomos vizinhos e que estes se deslocam ligeiramente, conservando a simetria do cristal.

e) intersticial - átomo do cristal ou impureza que ocupa os interstícios da rede. Sua presença distorce a rede localmente. Essa distorção pode ser anisotrópica.

f) Impureza em substituição - É devida à presença de um átomo de impureza que ocupa uma posição normal da rede.

g) intersticial dissociado - um intersticial desloca um átomo ligeiramente de sua posição, e, com ele forma um

pequeno haltere centrado na posição normal da rede.

h) "Crowdion" - proveniente do deslocamento dos átomos pelos intersticiais, segundo uma direção de empacotamento.

i) Complexo: dilacuna, trilacuna, di-intersticial, lacuna-impureza, lacuna-intersticial ou par de Frenkel próximo, etc como os próprios nomes deixam a entender, são associações entre os defeitos puntiformes elementares.

j) Aglomerado: - aglomerado de lacunas, de intersticiais, etc. São associações de um número crescente de defeitos puntiformes elementares.

l) Defeitos extensos: - São perturbações no arranjo atômico que se estendem por várias distâncias atômicas. Tais são os defeitos atômicos lineares (deslocações) e os defeitos atômicos superficiais (contornos de grão).

## II- Criação de defeitos nos cristais.

### II-1 - Têmpera.

A uma temperatura alta, a concentração de defeitos, principalmente os defeitos puntiformes, é muito grande. Dessa forma quando desejamos uma alta concentração de defeitos numa amostra, um procedimento usual, é elevarmos a temperatura da amostra até cerca de  $3/4$  da temperatura de fusão e, em seguida, após determinado tempo de recozimento a essa temperatura, efetuarmos um resfriamento rápido. Com este procedimento, estaremos congelando aquele estado presente a alta temperatura. Porém, as velocidades de têmpera (nome dado a essa técnica) 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 lacunas predomina assustadoramente sobre os demais defeitos. Uma têmpera real

congela lacunas, em concentrações inferiores à existente na temperatura do recozimento.

## II-2 - Deformação Plástica.

Por meio da deformação plástica, criam-se principalmente deslocações. Os defeitos puntiformes ou seus aglomerados podem ser obtidos, sempre que houver cruzamento de deslocações.

## II-3 - Irradiação.

A irradiação com partículas de alta energia (prótons, nêutrons, elétrons, dêuterons, gama, alfa, etc.), provoca em um determinado material, deslocações de átomos do cristal de seus lugares da rede. Para a maioria dos metais a energia necessária para arrancar um átomo de sua posição (energia de deslocamento -  $E_d$ ) se encontra entre 20 e 30 eV. 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. Vê-se então, que a distribuição final de defeitos dependerá da natureza e da energia da partícula incidente assim como das características do alvo. Na criação de defeitos, assumimos os seguintes mecanismos:

a) 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 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.



b) colisão focalizada - nesse caso a energia é transportada através de uma direção de empacotamento sem que ocorram substituições.

c) "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. A figura A-1, ilustra, segundo A. Seeger-Symposium on Radiation Damage in Solids (IAEA - Viena, 1962)<sup>(36)</sup>, os principais defeitos introduzidos durante uma irradiação com nêutrons.

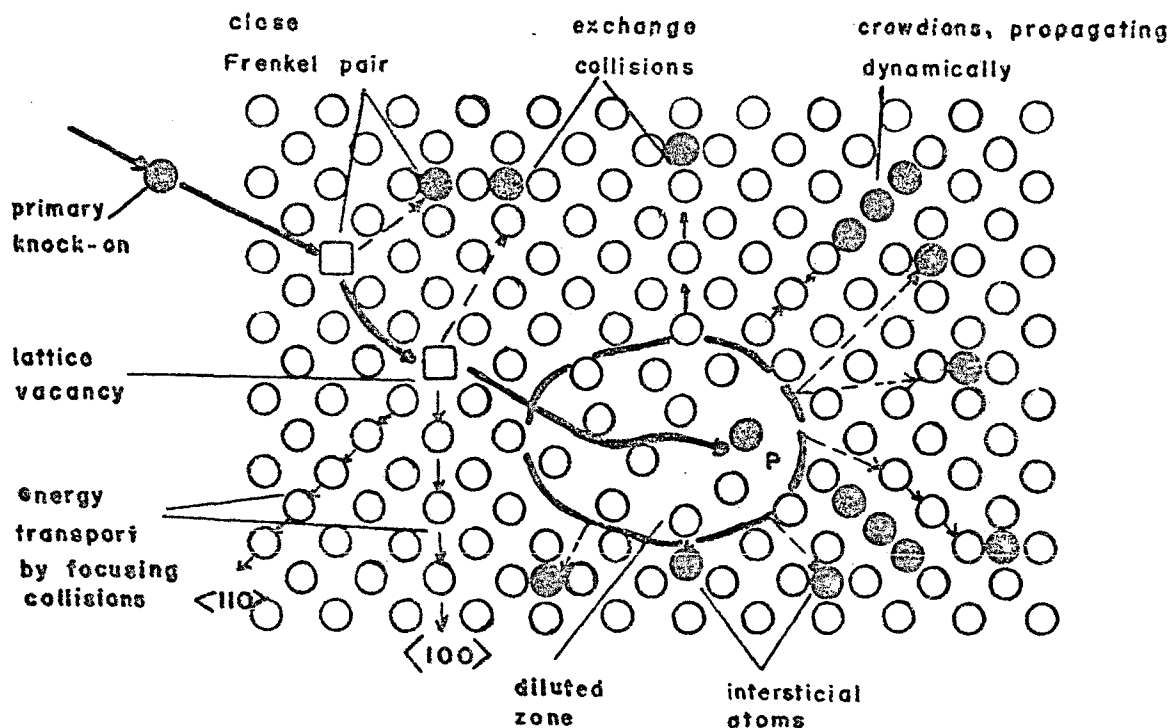


Figura A-1 - Principais defeitos criados por um nêutron num metal, conf. Seeger.

### III - Equilíbrio Termodinâmico da concentração de defeitos.

Segundo a mecânica estatística, a concentração, em equilíbrio termodinâmico, de defeitos é dada pela seguinte expressão:

$$C = A e^{\frac{S_f}{k_B}} e^{-\frac{E_f}{k_B T}} \quad (A-1)$$

onde: C = concentração de defeitos.

A = número de defeitos de configurações distintas que podem ser associados a uma posição da rede cristalina. Pa rede  $\sqrt{c}$ , A=1 p/lacuna, A=6 p/dilacuna e A=12 para o complexo lacuna intersticial.

$k_B$  = constante de Boltzmann

$S_f$  = entropia de formação

$E_f$  = energia de formação.

### IV - Migração e Aniquilação de defeitos puntiformes.

Ainda de acordo com a mecânica estatística, o movimento de um defeito na rede, é caracterizado por uma frequência de salto expressa por:

$$\nu_c = \nu e^{-\frac{E_m}{k_B T}} e^{\frac{S_m}{k_B}} \quad (A-2)$$

onde:  $\nu$  é a frequência efetiva de vibração do defeito na direção do ponto de cela,

$E_m$  = energia de ativação para migração,

$S_m$  = entropia de migração.

É usual usar a denominação de "fator de frequência" para a quantidade:

$$v_0 = e^{\frac{S_m}{k_B}} \quad (A-3)$$

Considerando todas as  $Z$  possíveis direções para a migração de um determinado defeito, podemos exprimir  $v_d$  por:

$$v_d = Z v_0 e^{\frac{-E_m}{k_B T}} \quad (A-4)$$

Quanto a aniquilação de defeitos, a teoria de cinética química prevê para o desaparecimento à temperatura  $T$ , uma lei do tipo:

$$\frac{dC}{dt} = -f(T)F(N) \quad (A-5)$$

onde:  $f(T)$  é um fator proporcional ao coeficiente de difusão do defeito e portanto varia segundo uma lei de Arrhenius,

$$f = f_0 \exp(-E_m/k_B T)$$

$F(N)$  é um fator que depende do esquema de evolução da reação e em alguns casos privilegiados, é igual a  $C$  a uma potência  $x$  denominada ordem da reação.

Para o caso mais simples,  $x=1$ , temos:

$$C = C_0 \exp(-t/\tau) \quad (A-5)$$

onde:  $\tau$  é a constante de tempo que independe de  $C$  e é inversamente proporcional à frequência de salto do defeito.

APÊNDICE B

I - Transições de Fase.

No estudo de transição Ordem-Desordem, costuma-se classificar os processos de transição de fase em:

- a) transição de fase de primeira ordem e
- b) transição de fase de segunda ordem.

I-1 - Transição de fase de primeira ordem.

Em um grande número de ligas, o grau de ordem a longo alcance exibe uma mudança brusca na temperatura crítica  $T_c$ . Neste tipo de transição, observa-se uma absorção (ou liberação) de calor, isto é, a entropia da liga muda descontinuamente. A energia e o volume do corpo também mudam dessa forma. Essa transição de fase é semelhante à fusão de um sólido e é comumente denominada de transição de fase de primeira ordem.

Uma definição a partir de um tratamento quantitativo, pode ser feito da seguinte maneira<sup>(37)</sup>.

Consideremos um sistema constituído de moléculas do mesmo tipo, caracterizado por:

$\mu$  = potencial termodinâmico/molécula,

$p$  = pressão,

$T$  = temperatura.

O potencial termodinâmico de Gibbs é dado por:

$$G = \mu N$$

(B-1)

O volume molecular é dado por:

$$\frac{V}{N} = \frac{\partial \mu}{\partial p} \quad (8-2)$$

A energia interna/molécula será:

$$\frac{U}{N} = \mu - T \frac{\partial \mu}{\partial T} - p \frac{\partial \mu}{\partial p} \quad (8-3)$$

Definimos:

"Transição de Fase de Primeira Ordem é aquela em que  $\frac{\partial \mu}{\partial p}$  e  $\frac{\partial \mu}{\partial T}$  tem diferentes valores para as duas fases presentes no sistema!"

De acordo com a classificação dada por Ehrenfest<sup>(11)</sup>, "Transição de Fase de Primeira Ordem é aquela que exibe uma descontinuidade na derivada primeira do potencial termodinâmico

$$\phi(p, T)$$

com relação à temperatura T e à pressão p".

#### I - 2 - Transição de fase de segunda ordem.

Definimos como transição de fase de segunda ordem aquela em que a entropia S e o volume V permanecem inalterados e na qual a segunda derivada de  $\phi$  em relação a T e p muda descontinuamente.

Fisicamente, nesta transição não ocorrem absorção ou liberação de calor, porque S permanece contínuo durante a mesma.

BIBLIOGRAFIA.

- ( 1 ) - Bragg, W.L. and Williams, E.J.  
Proc.Roy.Soc. A 145, 699 (1934).
- ( 2 ) - Bethe, H.  
Proc.Roy.Soc. A 150, 552 (1935).
- ( 3 ) - Kittel, C.  
Introduction to Solid State Physics.
- ( 4 ) - Mahanty, J.  
IAEA - Trieste Lectures (1970).
- ( 5 ) - Barrett, C.S.  
Structure des métaux - Dunod.
- ( 6 ) - Muto, T. and Takagi, Y.  
Solid State Physics 1, 194 (1955).
- ( 7 ) - Guttman, L.  
Solid State Physic 3, 145 (1956)
- ( 8 ) - Sykes, C. and Wilkinson, H.  
J.Inst.Metals, 61, 223, (1937).
- ( 9 ) - Siegel, S.  
Physics Rev. 57, 537 (1940)
- (10) - Lord, N.W.J.  
Chem. Phys. 21, 692 (1953).
- (11) - Krivoglaz, M.A. and Smirnov, A.  
The Theory of Order-Disorder in Alloys.
- (12) - Mott, N.F. Jones, H.  
Metals and Alloys (1958).
- (13) - Marchand, A.  
"Thèse" - CEN - Grenoble (1966).
- (14) - Goodings, D.A.  
Phys.Rev.132, 542 (1963).

- (15) - Brosson, P.  
"Thèse de 3e. Cycle" - Grenoble (1966).
- (16) - Gennes, P.G. e Friedel, J.  
J.Phys.Chem. Solids, 4, 71 (1958).
- (17) - Kuro, T.  
Sci.Papers Inst.Phys.Chem.Res.(Tokyo), 30, 99 (1936).
- (18) - Dienes, G.J.  
Studies in Radiation Effects on Solids V.2.
- (19) - Maynard, R.  
"Thèse de 3e. Cycle" - CEM - Grenoble (1963).
- (20) - Vineyard, G.H.  
Phys.Rev. 102, 981 (1956).
- (21) - Nagy, E.  
J.Phys.Chem.Solids 23, 1605 (1962).
- (22) - Iida, S.  
J.Phys.Soc.Japan 10, 769 (1955).
- (23) - Yano, Z.  
Japan Nickel Rev. 9, 17 (1941).
- (24) - Taylor, A. and Hinton, K.G.  
J.Inst.Metals 81, 169-180 (1953-1953).
- (25) - Taylor, A. and Floyd, R.W.  
J.Inst.Metals, 80, 699 (1951-1952).
- (26) - Hansen, M.  
Constitution of Binary Alloys (1958).
- (27) - Lucki, G.  
Tese de Doutorado - Inst.Física - USP.
- (28) - ASTM  
B 70-56, B 65-49.
- (29) - Halliday, D. Resnick, R.  
Física Parte II

- (30) - Sordi, L.  
Tese de Mestrado - Inst.Física - USP.
- (31) - Ziman, J.M.  
Principles of Theory of Solids.
- (32) - Childs, B.G. and Le Claire, A.D.  
Acta Met.2, 718 (1954).
- (33) - Dienes, G.J. and Damask, A.C.  
J.Appl.Phys.29 (1955).
- (34) - Kernohan, R.H. and Wechsler, M.S.  
J.Phys.Chem.Solids 18, 175 (1961).
- (35) - ABM - Associação Brasileira de Metais  
Trabalho apresentado em 1976.
- (36) - Seeger, A.  
Symposium on Radiation Damage in Solids (IAEA-Venesa - 1962).
- (37) - Green, H.S. and Hurst, C.A.  
Order-Disorder Phenomena - Interscience  
Londres - 1964.



LEI N. 24.

Artigo 24 - Locação de TI - Licença - Contrato de Aplicação de Tecnologia e Serviços de Engenharia e de Manutenção.

Artigo 25 - Anexo ao Regulamento 10-2.4, sobre os contratos de locação de TI.

Parágrafo único - O prazo de validade do contrato de locação de TI será de 12 (doze) meses, renovável automaticamente por todos os anos subsequentes, salvo se for estipulado o prazo de 18 (dezoito) meses ou 24 (vinte e quatro) meses.

Artigo 26 - Disposições Gerais

§ 1º - O presente Regulamento

entra em vigor em 1º de janeiro de 2010, na cidade de São Paulo.