

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS)

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Efeitos da implantação de Ar e da irradiação de íons de Au e Xe sobre a microestrutura do aço AISI 316L para aplicações nucleares

Ítalo Martins Oyarzabal

Porto Alegre, fevereiro de 2021.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS)

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Efeitos da implantação de Ar e da irradiação de íons de Au e Xe sobre a microestrutura do aço AISI 316L para aplicações nucleares¹

Ítalo Martins Oyarzabal

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisição parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Fernando Papaléo Fichtner

Co-orientador: Prof. Dr. Lívio Amaral

Porto Alegre, fevereiro de 2021.

¹Este trabalho foi financiado pelo *Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)* e pela *Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)*.

AGRADECIMENTOS

Meus profundos agradecimentos ao meu orientador, Prof. Paulo Fichtner, pelos ensinamentos, pela gentileza e pela incrível motivação e dedicação ao longo destes últimos seis anos de convivência. Eu não poderia pedir um profissional e ser humano melhor para orientar meus estudos de doutorado. Ao meu co-orientador, Prof. Lívio Amaral, pela ajuda e disposição nos momentos decisivos.

Aos profissionais do Laboratório de Implantação Iônica e do Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS, pela ajuda e boa convivência.

Aos meus colegas de laboratório Mariana, Gabriel, Bárbara, Franciele, Juliana e Alessandra, pelas conversas, pelo trabalho de equipe e, principalmente, por tornar nosso ambiente de trabalho leve e agradável.

Ao Prof. Stephen Donnelly, por ter aceitado me receber em seu grupo de pesquisa na Universidade de Huddersfield e me propiciar a realização de um sonho. Muito obrigado, essa experiência me fez crescer como pesquisador e como ser humano.

Aos meus colegas da Universidade de Huddersfield, Ben, Jon, Jacob, Graeme, Hoang, Emily e Osmane, por tornarem minha estadia em Huddersfield mais agradável. Em especial, gostaria de agradecer à Matheus Tunes, um dos pesquisadores mais dedicados e motivados do planeta, e que me ajudou ao longo de todo o trabalho desenvolvido no Reino Unido. Seu futuro será brilhante.

Aos meus amigos Laís, Ricardo, Ester e Esteban, pelo prazer de ter a amizade de vocês em todos os momentos. Nossas noites de jogos me fazem perceber que as melhores coisas da vida são também as mais simples.

Aos meus familiares, em especial à minha avó Elmira, minha Tia Sinara e minha prima Giovana, por constantemente me mimarem e me lembrarem de como é bom ter uma família e ser amado.

À Taís, pelo amor, carinho, respeito e companheirismo. Durante esses últimos nove anos em que estamos juntos, dividimos todas as etapas das nossas vidas, formamos uma turma inaugural de (dois!) formandos da Engenharia Física, fizemos mestrado e doutorado ao mesmo tempo. Eu não consigo imaginar

alguém melhor para compartilhar a minha vida. Obrigado por me entender, me apoiar e me fazer feliz.

Por fim, gostaria de agradecer à minha mãe, Simone, pelo amor incondicional durante toda minha vida. Tudo que sou devo à sua dedicação sem limites para me transformar em um ser humano melhor. Tudo que eu faço é para te deixar orgulhosa e espero poder retribuir cada sacrifício que você já fez por mim.

RESUMO

Materiais expostos à irradiação de nêutrons geralmente apresentam degradação em suas propriedades físicas. Este é um problema importante para a tecnologia de reatores nucleares, pois influencia na segurança operacional e na vida útil de componentes estruturais. As mudanças na microestrutura resultam dos deslocamentos atômicos e da incorporação de produtos de fissão, principalmente gases inertes, produzidos pela reação de nêutrons com elementos dos materiais estruturais do reator. Este trabalho apresenta resultados de uma investigação dos efeitos da implantação de argônio (Ar) e da irradiação com íons de ouro (Au) no crescimento de bolhas de Ar e sua influência no desenvolvimento de transição de fases induzidas por irradiação, assim como resultados da irradiação *in-situ* com íons de Xe, que permite analisar a formação de precipitados ocorrendo em tempo real.

Na primeira parte do trabalho, realizada na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em Porto Alegre, lâminas finas de aço AISI 316L, polidas mecanicamente e solubilizadas a 1100 °C por 2 horas, foram implantadas com íons de Ar acelerados a diferentes energias, de modo a formar uma distribuição planar da concentração com a profundidade. As implantações de Ar foram realizadas a diferentes concentrações totais. As amostras foram, então, novamente tratadas termicamente para formar nano-aglomerados contendo vacâncias e átomos de Ar (i.e. nano-bolhas). Conjuntos distintos de amostras (incluindo as amostras de controle sem Ar) foram então irradiadas a diferentes temperaturas (de 450 °C a 550 °C) com íons de Au acelerados até 5 MeV e a uma fluência calculada para atingir um nível de danos de, aproximadamente, 18 deslocamentos por átomo (dpa) e de 36 dpa na região contendo a camada de Ar. As amostras foram investigadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) usando a técnica de desbaste iônico para produzir amostras *plan-view*. Na segunda parte do trabalho, realizada na Universidade de Huddersfield, UK, lâminas finas de aço AISI 316L foram quimicamente polidas para gerar amostras prontas para MET, e foram então irradiadas com íons de Xe a diferentes fluxos a 550 °C e a uma fluência total de 8×10^{15} átomos·cm⁻², enquanto eram simultaneamente analisadas via MET.

Os resultados demonstraram que, nas condições de irradiação utilizadas na primeira parte do trabalho, a precipitação de carbonetos de fases identificadas como MC e $M_{23}C_6$ ou M_6C (sendo M um átomo metálico da liga) ocorre apenas nas amostras contendo bolhas de Ar. O tamanho dos precipitados e das bolhas depende tanto da temperatura como da dose de irradiação, assim como da concentração de Ar implantado. Já a segunda parte do trabalho mostra que o fluxo de irradiação desempenha um papel fundamental na cinética de nucleação e crescimento dos precipitados, devido ao efeito de superposição de cascatas. O estudo destes fenômenos abre novas perspectivas para a elucidação da formação de fases induzidas por irradiação, como discutido neste trabalho.

ABSTRACT

Materials exposed to neutron irradiation usually present degradation in their physical properties. This is an important problem for the nuclear reactor's technology because it has an influence over operational safety and lifetime of structural components. Microstructural changes result from atomic displacements and the incorporation of inert gases produced by reactions of neutrons with elements of structural materials of the reactor. This work reports results from an investigation of irradiation effects on the growth of argon (Ar) bubbles and their influence on the development of irradiation induced phase transitions, as well as results from *in-situ* Xe ion irradiation, which makes possible to analyze the formation of precipitates in real-time.

In the first part of this work, realized at UFRGS, in Porto Alegre, Brazil, thin AISI 316L stainless steel foils, mechanically polished and thermally treated, were implanted with Ar ions accelerated at different energies to form a planar concentration distribution. The Ar implantation process was carried out at different total concentrations. Samples were then annealed again to form small nanoclusters containing vacancies and Ar atoms (i.e., nano-bubbles). Distinct sets of samples (including control ones without Ar) were then irradiated, at several temperatures (from 450 °C to 550 °C), with Au ions accelerated at 5 MeV and to a fluence calculated to reach a damage level of 18 displacement per atoms (dpa) and 36 dpa at the region containing the Ar plateau. These samples were investigated by transmission electron microscopy (TEM) using plan-view specimens prepared by ion milling. In the second part of this work, realized at the University of Huddersfield, UK, thin foils of AISI 316L stainless steel were chemically electropolished to provide TEM samples, and were then irradiated with Xe ions at distinct fluxes at 550 °C to a total fluence of 8×10^{15} átomos·cm⁻² while, simultaneously, were analyzed via TEM.

The results demonstrated, in an unprecedented way, that with the irradiation conditions utilized, precipitation of a second phase, identified as MC and M₂₃C₆ or M₆C carbides (M being a metallic atom from the alloy), takes place only in samples containing Ar. Along with the precipitation reactions, there were also Ar bubbles growing. The size of precipitates and bubbles depended on the irradiation dose and temperature, as well as on the implanted Ar concentration.

The second part of this work showed evidence that the irradiation flux plays a significant role on the kinetics of precipitate nucleation and growth due to the cascade mixing effect. The study of these phenomena opens new perspectives to elucidate the formation of induced radiation phases, as discussed in this work.

SUMÁRIO

1	Introdução	1
	Referências.....	5
2	Revisão bibliográfica.....	7
2.1	Histórico dos reatores	7
2.2	Revestimento do combustível nuclear.....	11
2.3	Interações de partículas com a matéria	16
2.3.1	Interação de íons com a matéria	17
2.3.2	Interação de nêutrons com a matéria	21
2.4	Danos por irradiação em materiais nucleares.....	23
2.4.1	Segregação induzida por irradiação (RIS).....	23
2.4.2	A presença de gases inertes e a formação de bolhas	24
2.4.3	O fenômeno de precipitação.....	27
2.5	Simulação de irradiação por nêutrons utilizando íons energéticos	29
2.5.1	As diferentes fontes de irradiação	30
2.5.2	Como comparar danos de fontes diferentes?	31
2.5.3	O fluxo de irradiação e a taxa de geração de danos ($\text{dpa}\cdot\text{s}^{-1}$)	33
2.5.4	Temperatura	35
2.6	Difusão de carbono em aços austeníticos.....	36
	Referências.....	37
3	Técnicas e procedimentos experimentais.....	43
3.1	Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).....	43
3.1.1	Preparação das amostras para implantação e irradiação.....	43
3.1.2	Implantação de gás inerte	46
3.1.3	Recozimento para crescimento de defeitos	49
3.1.4	Geração de danos por meio da irradiação de íons	49

3.1.5	Preparação das amostras para microscopia eletrônica de transmissão	53
3.1.6	Microscopia eletrônica de transmissão	55
3.1.7	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia.....	66
3.2	University of Huddersfield.....	66
3.2.1	Preparação das amostras.....	67
3.2.2	Irradiação e análise por microscopia eletrônica de transmissão ..	68
	Referências.....	71
4	Influência da temperatura e fluência de irradiação na microestrutura	73
4.1	Amostras de controle	73
4.2	Formação de cavidades e bolhas causada pela irradiação de ouro	74
4.2.1	Amostra sem Ar	75
4.2.2	Amostras com Ar	75
4.3	Formação de precipitados causados pela irradiação de ouro	79
4.3.1	Impacto da temperatura de irradiação	79
4.4	Discussão sobre a influência da temperatura de irradiação no sistema de precipitados	83
4.4.1	Identificação das fases dos precipitados	83
4.4.2	Difusão de carbono na matriz	96
	Referências.....	99
5	Influência da presença do argônio na microestrutura pós-irradiação	101
5.1	Discussão sobre a influência do argônio implantado nos sistemas de bolhas e precipitados	101
5.2	Influência da variação da concentração de argônio nos sistemas de bolhas e precipitados	106
5.2.1	Bolhas.....	106

5.2.2	Precipitados	108
	Referências	111
6	Efeitos do fluxo de irradiação <i>in-situ</i> sobre a precipitação	113
6.1	Microestrutura pós- irradiação	113
6.2	Discussão	117
	Referências	123
7	Considerações finais.....	124
	Artigos publicados:	127

1 INTRODUÇÃO

Energia move o mundo. Seja na criação de novos dispositivos tecnológicos ou no crescimento de uma planta, a energia está sempre presente. Energia é de vital importância para a vida de todos os seres vivos. Para nós, humanos, ela vai muito além de suas funções vitais e de sobrevivência. Ela rege nossa vida moderna, conectada, e trata-se de um componente vital no desenvolvimento econômico e social. Porém, nossa demanda de energia se concentra, dentre diversos tipos de energia, em, fundamentalmente, uma: elétrica. A conversão de outros tipos de energia em energia elétrica é a base para o abastecimento em grande escala. No entanto, para suprir a crescente necessidade global por energia elétrica sem comprometer o meio ambiente, é necessário não apenas o aprimoramento tecnológico das várias etapas do processo de conversão de energia como também a utilização em maior proporção de fontes de energia menos nocivas. É nesse nicho que se encaixa o potencial da energia nuclear. Trata-se de uma fonte de energia de alta eficiência (em termos de quantidade de matéria por energia gerada), que produz pouco resíduo, e principalmente, livre de carbono.

Atualmente, aproximadamente 10% da produção de energia elétrica global provém de aproximadamente 440 reatores nucleares espalhados por 30 países, sendo a 2ª fonte mais utilizada entre aquelas que não utilizam alta quantidade de carbono[1]. Já no Brasil, há apenas dois reatores de potência em operação (Angra I e Angra II, com Angra III em processo de construção), com capacidade conjunta de 1.9 GWe, sendo, em 2018, responsáveis por apenas 3% da produção de energia elétrica do país[2]. O gráfico a seguir explicita a distribuição de produção de energia elétrica global por fonte para o ano de 2017, de acordo com a *International Energy Agency*:

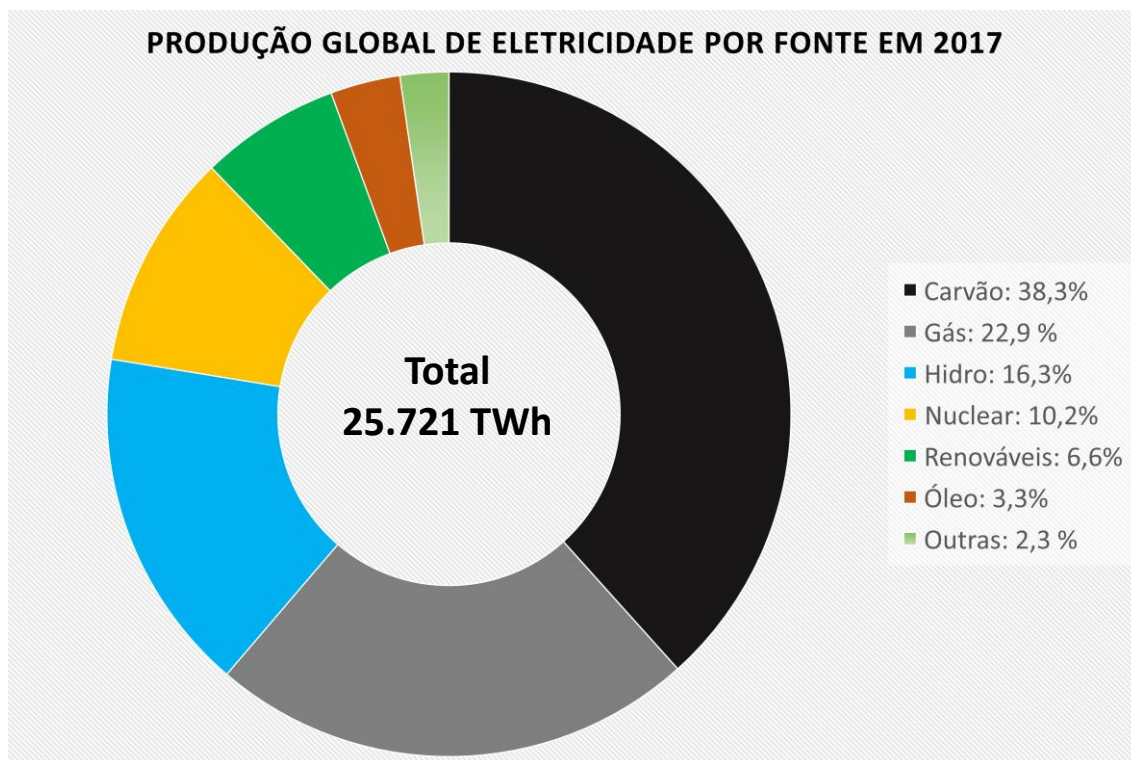


Figura 1: Produção global de energia por tipo de fonte no ano de 2017. Extraída e adaptada de [1].

Como dito anteriormente, há a clara necessidade de um aumento na geração de eletricidade ao redor do mundo, não apenas para substituir a utilização de combustíveis fósseis (principalmente na queima de carvão, onde há grande emissão de CO₂, um dos gases responsáveis pelo efeito estufa), mas também para suprir a crescente demanda de eletricidade em diversos países. Apesar dos esforços e incentivos para a utilização de fontes de geração de eletricidade alternativas, praticamente não houve redução no percentual da contribuição de combustíveis fósseis para a geração total de eletricidade (de 66,5% em 2005 para 65% em 2017)[1].

De acordo com um projeto de 2019 intitulado “Cenário de Desenvolvimento Sustentável” da Agência Internacional de Energia (pertencente à Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico, OECD, em inglês), um cenário de “descarbonização” inclui o aumento da geração de energia elétrica por fontes nucleares em até 62% até 2040, chegando a 4409 TWh, com capacidade crescendo para 601 GWe. Já a Associação Nuclear Mundial detém uma proposta ainda mais ambiciosa (através do programa “*Harmony*”, também

voltado para a redução da emissão de CO₂ na atmosfera e melhora da qualidade geral do ar), onde se prevê a adição de 1000 GWe de capacidade em reatores nucleares até 2050, de forma a prover 25% da energia elétrica global (em torno de 10.000 TWh) [1].

A situação sobre o desenvolvimento e manutenção dos reatores nucleares apresenta um espectro de cenários (até mesmo antagônicos) em diversos países do topo da economia mundial. A China, por exemplo, um país de economia em desenvolvimento acelerado, que notoriamente é conhecido por sofrer com a poluição do ar, vem na última década desenvolvendo políticas de geração de energia livre de carbono, uma vez que, atualmente, 71% da produção de energia chinesa é derivada da queima de carvão. Dessa forma, além de investimentos em energias renováveis, como solar e eólica, a construção de novos reatores é uma das prioridades do governo chinês. Atualmente, aproximadamente 80% dos 47 reatores em operação na China têm menos de 10 anos de vida [3]. E o plano é ainda mais ambicioso. No início de 2020, dos 53 reatores em construção no mundo, 11 se localizavam na China [4]. Já os Estados Unidos, que em 2018 contava com 96 reatores nucleares em operação para produzir 19% da energia elétrica do país, tem feito pouco investimento na construção de novos reatores. De 4 novos reatores AP1000 em construção, dois já foram cancelados. Uma das principais razões dessa falta de construção de novos reatores é a evolução na tecnologia de manutenção dos reatores em operação, que aumentou significativamente a capacidade de geração por parte das plantas já existentes, além do prolongamento da vida útil dos reatores. Outros fatores incluem preço baixo de gás natural, subsídio para energias renováveis, além de pressão política, entre outros fatores [5]. A Alemanha, no entanto, tem em vigor o *Energiewende* (transição de energia), um plano para diminuição de emissão de CO₂ sem depender de energia nuclear. A ideia primária do *Energiewende* é o aumento progressivo na utilização de fontes de energia renovável, em substituição a fontes que utilizam combustíveis fósseis e emitem CO₂ [6]. Já o fechamento da operação dos reatores nucleares até 2022 vai ao encontro de uma política há muito desejada na Alemanha (tanto por partidos políticos ecológicos quanto por boa parte da população alemã, que não apenas teme acidentes da proporção de Chernobyl, como também associa,

erroneamente, a construção de reatores de produção de energia com o desenvolvimento de mísseis nucleares), que se intensificou após o acidente nuclear em Fukushima, no Japão, em 2011. Até 2011, 25% da energia alemã era gerada através dos seus 17 reatores nucleares, enquanto em 2018, com apenas 6 reatores ainda em funcionamento, apenas 12% da eletricidade alemã proveio de fonte nuclear [7]. Porém, por se tratar de uma das melhores alternativas de geração de energia com baixa emissão de carbono, a Alemanha tem encontrado sérios problemas em atingir as metas de redução de emissão de CO₂, uma vez que fontes de geração de energia com alta emissão de carbono ainda têm sido utilizadas para suprir a lacuna deixada pela ausência da energia nuclear [8]. Enquanto em 2011 a Alemanha emitiu 731 Mt de CO₂, em 2015 emitiu 730 Mt, mantendo-se em 6º lugar no ranking de maiores emissores de CO₂ no mundo. Dessa forma, já se admite que a Alemanha não conseguirá, por uma boa margem, diminuir em 40% suas emissões de dióxido de carbono até 2025 (comparado a 1990), como prevê o plano do *Energiewende* [7].

Uma das principais preocupações dos alemães (e um dos principais receios da população em geral) em relação à energia nuclear trata-se da segurança. Apesar de se tratar de uma das fontes de produção de energia menos propensas a acidentes, a escala atingida por eventos com Chernobyl e Fukushima faz com que a comunidade acadêmica nuclear se concentre na pesquisa e desenvolvimento de opções ainda mais seguras e, principalmente, com danos menos catastróficos em casos de eventuais falhas e/ou acidentes. Nesse ínterim, surgem os reatores modulares de pequeno porte (“*Small Modular Reactors*”, *SMR's*), pensados de forma a diminuir o custo operacional e de manutenção de reatores de grande porte, e de atender demandas locais menores em comunidades mais afastadas, independente de um sistema de transmissão complexo como ocorre com transmissões de energia elétrica em larga escala. Os *SMR's* estão sendo objeto de pesquisa e investimentos de grandes potências na área nuclear, como Estados Unidos, Reino Unido e China, pois além dos benefícios já citados, também podem ser utilizados como unidade motora em veículos militares, como submarinos, devido a seu tamanho reduzido e facilidade de transporte [9]. No Brasil, a Marinha também conta com um projeto de construção de um submarino com propulsão nuclear, de forma a melhorar a

defesa da costa brasileira com um submarino de maior autonomia e velocidade [10].

Além da produção de energia elétrica para abastecimento da população e servir como sistema de propulsão para veículos, reatores nucleares ainda possuem outras funções de extrema valia para o desenvolvimento socioeconômico de uma nação. Um dos principais exemplos é a produção de radioisótopos para a indústria médica e farmacêutica, capazes de auxiliar no diagnóstico e no tratamento de diversas doenças, incluindo alguns tipos de câncer [11]. Na agricultura, a radiação é utilizada em fertilizantes e na mutação de certos genes de plantas, de forma a aumentar a resistência a insetos e melhorar seu valor nutricional [12]. Há também a possibilidade de utilização de reatores nucleares no processo de dessalinização da água do mar, transformando-a em água potável, facilitando, dessa forma, o acesso de populações mais afastadas à água potável, ajudando no desenvolvimento sustentável, uma vez que, atualmente, a maioria das estações de dessalinização dependem de combustíveis fósseis. Outras aplicações para reatores nucleares e radioisótopos incluem esterilização de materiais, inspeção e medição de ligas metálicas, monitoramento através de traços radioativos, etc. [13][14].

Devido à ampla gama de possibilidades para a utilização de reatores nucleares e à sua alta capacidade de geração de energia e poder de combate à emissão de gases poluentes na atmosfera, a pesquisa para o aprimoramento das condições de operação, da segurança e da inovação em reatores nucleares teve seu fôlego renovado na última década. A pesquisa tanto acadêmica quanto industrial se faz de suma importância para o contínuo desenvolvimento da área, e o estudo da viabilidade e custo-benefício dos materiais envolvidos na operação de um reator nuclear está entre as áreas mais sensíveis e cruciais.

REFERÊNCIAS

- [1] “Nuclear Power in the World Today.” [Online]. Available: <https://www.world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/nuclear-power-in-the-world-today.aspx>. [Accessed: 31-Jan-2020].
- [2] “Nuclear Power in Brazil.” [Online]. Available: <https://www.world-nuclear.org/information-library/country-profiles/countries-a-f/brazil.aspx>. [Accessed: 04-Feb-2020].

- [3] "Age profile of nuclear power capacity in selected regions, 2019." [Online]. Available: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/age-profile-of-nuclear-power-capacity-in-selected-regions-2019>. [Accessed: 04-Feb-2020].
- [4] "Nuclear Power in China." [Online]. Available: <https://www.world-nuclear.org/information-library/country-profiles/countries-a-f/china-nuclear-power.aspx>. [Accessed: 05-Feb-2020].
- [5] "Nuclear Power in the USA." [Online]. Available: <https://www.world-nuclear.org/information-library/country-profiles/countries-t-z/usa-nuclear-power.aspx>. [Accessed: 05-Feb-2020].
- [6] "Germany's Energiewende." [Online]. Available: <https://www.world-nuclear.org/information-library/energy-and-the-environment/energiewende.aspx>. [Accessed: 03-Feb-2020].
- [7] "Nuclear Power in Germany." [Online]. Available: <https://www.world-nuclear.org/information-library/country-profiles/countries-g-n/germany.aspx>. [Accessed: 05-Feb-2020].
- [8] "Germany Rejected Nuclear Power—and Deadly Emissions Spiked." [Online]. Available: <https://www.wired.com/story/germany-rejected-nuclear-powerand-deadly-emissions-spiked/>. [Accessed: 05-Feb-2020].
- [9] "Small Nuclear Power Reactors." [Online]. Available: <https://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/nuclear-power-reactors/small-nuclear-power-reactors.aspx>. [Accessed: 17-Feb-2020].
- [10] "Submarino Nuclear." [Online]. Available: <https://www.marinha.mil.br/ctmsp/submarino-nuclear>. [Accessed: 17-Feb-2020].
- [11] "Radioisotopes in Medicine." [Online]. Available: <https://www.world-nuclear.org/information-library/non-power-nuclear-applications/radioisotopes-research/radioisotopes-in-medicine.aspx>. [Accessed: 19-Feb-2020].
- [12] "Radioisotopes in Food & Agriculture." [Online]. Available: <https://www.world-nuclear.org/information-library/non-power-nuclear-applications/radioisotopes-research/radioisotopes-in-food-agriculture.aspx>. [Accessed: 19-Feb-2020].
- [13] "Beyond Electricity." [Online]. Available: <https://www.nei.org/fundamentals/beyond-electricity>. [Accessed: 19-Feb-2020].
- [14] "The Many Uses of Nuclear Technology." [Online]. Available: <https://www.world-nuclear.org/information-library/non-power-nuclear-applications/overview/the-many-uses-of-nuclear-technology.aspx>. [Accessed: 04-Feb-2020].

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRICO DOS REATORES

O primeiro reator nuclear conhecido, o *Chicago Pile 1* (CP-1) [1], entrou em operação em 1942, em plena Segunda Guerra Mundial, em um projeto desenvolvido na Universidade de Chicago (IL), EUA, liderado pelo renomado físico italiano naturalizado americano Enrico Fermi. O CP-1 era um reator térmico com moderadores de grafite, e utilizava dióxido de urânio natural como combustível. O propósito inicial desse reator era, somente, demonstrar a ocorrência do processo de reação em cadeia da fissão nuclear para utilização como fonte de energia. O CP-1 teve sua operação encerrada já em fevereiro de 1943, e o CP-2, aproveitando a experiência adquirida com o CP-1, foi instalado no *Argonne National Laboratory*, IL, EUA, logo em sequência.

Após esses reatores iniciais, a pesquisa nuclear começou a ganhar corpo, sendo realizadas novas construções ao redor do mundo, dando início aos chamados reatores de primeira geração, entre as décadas de 1950 e 1960. O design desses reatores ainda era primitivo, e a maioria deles já foi desativada ou será em breve. Um exemplo de reator da primeira geração é do tipo Magnox, como o reator Calder Hall, no Reino Unido, cuja operação foi iniciada em 1956, e tinha como intuito a produção de plutônio visando ao abastecimento de armas nucleares, assim como à produção de energia elétrica.

Entre as décadas de 1970 e 1990, surgiram os reatores de segunda geração, que possuíam melhorias de projeto, segurança e produtividade comparados aos reatores de primeira geração. A maioria dos reatores em operação hoje em dia ainda é de modelos da segunda geração, seja reatores comerciais focados em produção de energia elétrica ou reatores utilizados na indústria naval (por exemplo, em submarinos e porta-aviões). Um modelo de reator que foi extremamente reproduzido na segunda geração é o chamado LWR (*Light Water Reactor*, ou Reator de Água Leve), que utiliza água como fluido refrigerante do núcleo e moderador de nêutrons. Essa nomenclatura se estabeleceu para diferenciar esse modelo daquele que utiliza água “pesada”, i.e., D_2O , com deutério ao invés de hidrogênio, como fluido refrigerante e moderador. Apesar do LWR ter sido introduzido já na primeira geração, foi na segunda

geração que ele se “popularizou” como um modelo base para variados tipos de reatores fabricados na época, como os reatores de água pressurizada (PWR, da sigla em inglês) e de água fervente (BWR, da sigla em inglês). Essa classificação dos diferentes tipos de reatores nucleares se baseia no processo de troca de calor que ocorre no núcleo do reator. A figura 2.1 ilustra a produção de energia típica de um reator do tipo PWR [2].

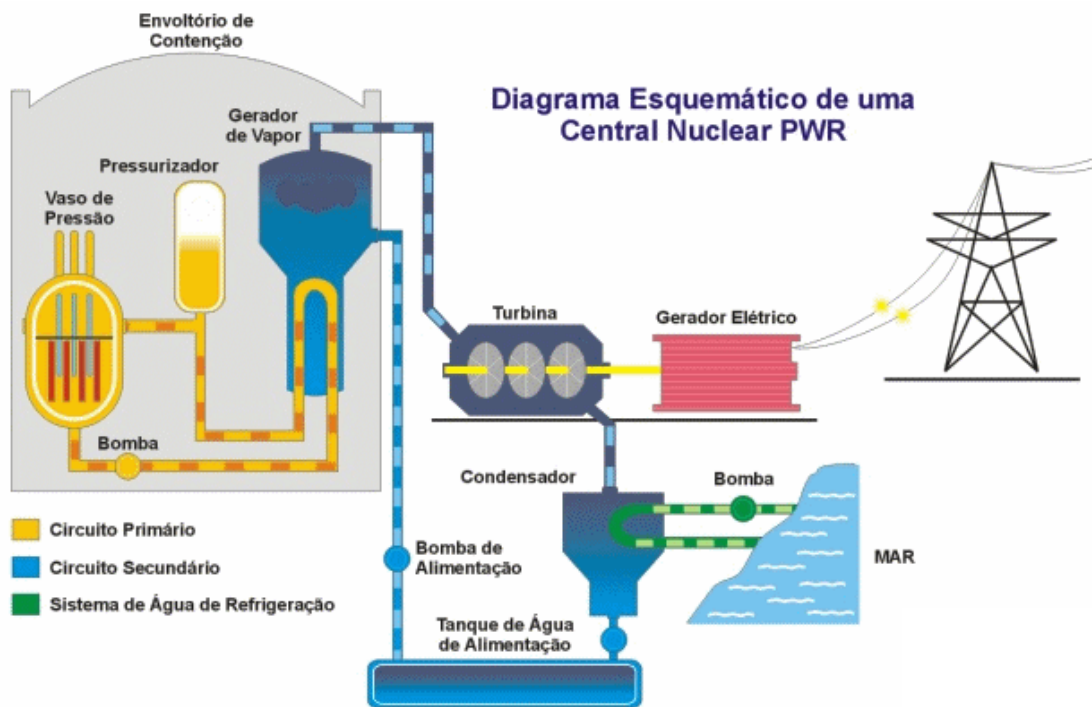


Figure 2-1: Diagrama esquemático de um reator do tipo PWR.

Como ilustrado na figura 2.1, existem dois circuitos de água. O circuito primário se refere à água (pressurizada) que está diretamente em contato com as varetas de combustível. A energia gerada pelo núcleo do reator serve para aquecer a água pressurizada (que tem seu ponto de ebulição em torno de 350°C devido à pressão aplicada de, aproximadamente, 15 MPa). Quando a água pressurizada, a uma temperatura muito elevada, percorre seu ciclo, calor é transferido para a água do circuito secundário, que entra em ebulição (uma vez que não está pressurizada e possui ponto de ebulição mais baixo). Esse vapor é utilizado para movimentar uma turbina ligada ao gerador de energia elétrica. O vapor que passa pelo sistema de turbinas vai para um condensador, sendo transformado novamente em água e resfriado, voltando por fim para um reservatório de água para poder ser novamente utilizado. Em resumo, o reator

funciona como um trocador de calor entre o circuito primário (do núcleo, em alta pressão) e o circuito secundário (do gerador de vapor, em menor pressão).

A figura 2.2 mostra os componentes principais presentes na operação de um núcleo de reator [3].

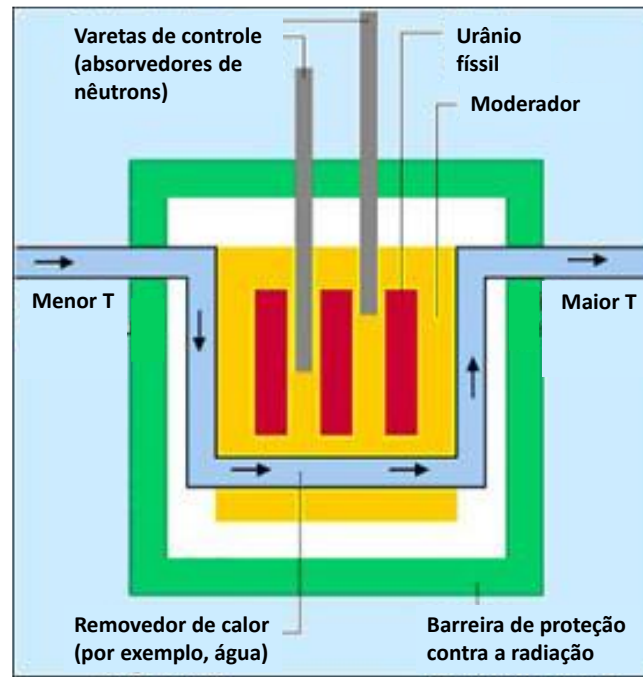


Figura 2-2: Design esquemático de um núcleo de reator.

O núcleo é composto do elemento combustível (normalmente pastilhas de dióxido de urânio (UO_2) protegidas por um material de revestimento (*fuel cladding*, material de estudo deste trabalho). As varetas de combustível estão num meio que serve de moderador da reação. O moderador possibilita desacelerar os nêutrons, de forma a sustentar a reação de fissão com nêutrons térmicos ($0,003 \text{ eV} < E < 0,4 \text{ eV}$). O material refletor (representado em branco) envolve o moderador, e tem a função de *refletir* os nêutrons para o centro do núcleo, evitando fugas e aumentando a economia de nêutrons. Já a função da barreira de proteção contra a irradiação, como diz o nome, é proteger o exterior do reator de possíveis vazamentos de nêutrons e radiação gama. Logo, esse material necessita ser altamente absorvedor de nêutrons. Por fim, as barras de controle servem para absorver uma parcela dos nêutrons, e assim controlar a reação de fissão nuclear, mantendo-a em estado estacionário, evitando, dessa forma, uma reação em cadeia supercrítica, ou seja, uma reação que produza mais nêutrons do que o necessário para continuar a reação, gerando uma taxa

incontrolável de energia, o que poderia ocasionar acidentes e danos mais graves. O líquido (ou gás) refrigerador é parte importante do núcleo, uma vez que ajuda na remoção do calor gerado pela reação de fissão do combustível.

Os reatores de terceira geração (e geração III+) estão atualmente em construção ou iniciarão a sua construção dentro dos próximos anos. A evolução da segunda para terceira geração começou em meados da década de 1990, após um grande hiato na pesquisa nuclear devido ao acidente ocorrido em Chernobyl, o que levou a uma reação negativa da opinião pública em relação ao desenvolvimento de pesquisa e geração de energia através da utilização de reatores nucleares. Novamente, as evoluções dos novos modelos de reatores se baseiam em uma conversão energética mais eficiente, como também em um melhor aproveitamento dos materiais utilizados na construção e operação dos reatores, prolongando a vida útil e ajudando na relação custo-benefício.

Atualmente, já se fala em reatores de quarta geração. Esses futuros reatores irão operar sob condições mais extremas de temperatura e dose de irradiação de nêutrons, mas seu projeto promete maior eficiência, segurança, durabilidade e viabilidade econômica. A figura 2.3 mostra a evolução dos reatores nucleares ao longo das últimas décadas e o contexto no qual estaremos imersos ao longo das próximas [3].

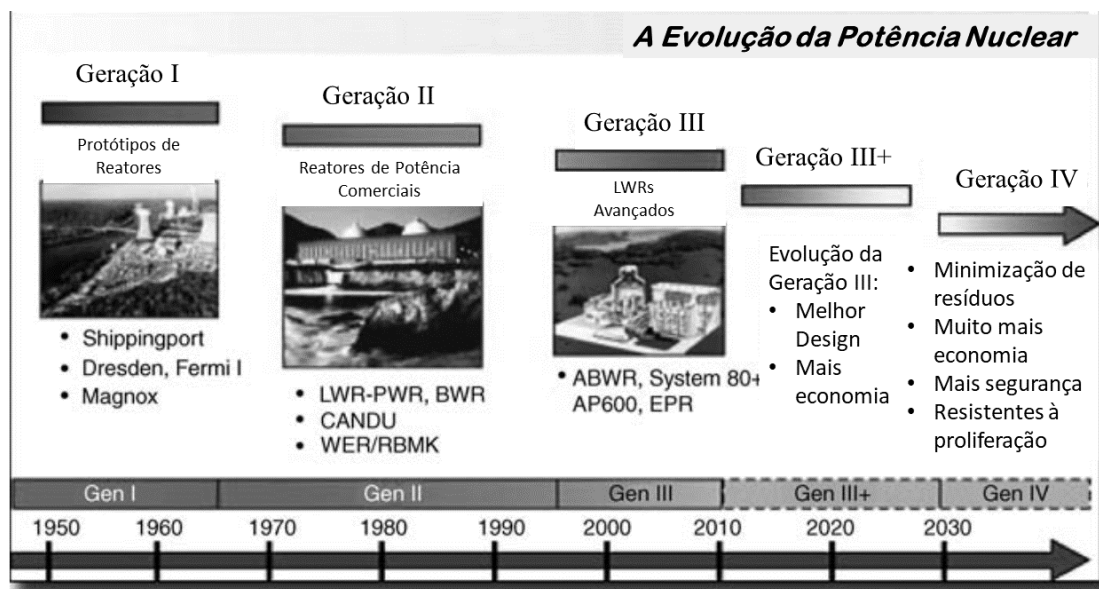


Figura 2-3: Histórico de desenvolvimento dos reatores nucleares.

Do ponto de vista de pesquisa voltada para a área de materiais, há uma área com imenso potencial de estudo para fabricar, testar e analisar os possíveis materiais candidatos a suportar ambientes tão agressivos, uma vez que os materiais atualmente utilizados na construção de reatores de segunda e terceira geração devem responder de formas diferentes quando submetidos a essas novas condições operacionais aplicadas aos reatores de quarta geração. É necessário entender como os danos gerados em escala micro e nanométrica causados pela irradiação se acumulam e levam a efeitos em escala macroscópica, ocasionando eventual perda de funcionalidade.

A pesquisa focada na análise de materiais voltados para a utilização em reatores nucleares não apenas fomenta a indústria nuclear com o desenvolvimento de novos materiais capazes de resistir às condições mais severas da nova geração de reatores, como também ajuda a preencher as lacunas e validar teorias propostas pela comunidade de pesquisa nuclear nas últimas décadas.

2.2 REVESTIMENTO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR

O material de estudo deste trabalho consiste no revestimento do combustível nuclear (*fuel cladding*, em inglês). O revestimento serve a muitos propósitos: providencia suporte mecânico ao elemento combustível, protege da corrosão causada pelo líquido refrigerador e ajuda a evitar superaquecimento. Dessa forma, para que o material utilizado como revestimento do combustível opere de forma segura e duradoura, há uma série de exigências relativas às suas propriedades estruturais, conforme listadas na tabela 2.1 [3].

Tabela 2-1: Propriedades necessárias para o material de revestimento e possíveis candidatos.

Principais Requisições	Materiais Possíveis
Baixa absorção de nêutrons	Be, Mg, Zr, Al, Nb, Mo, Fe
Estabilidade sob calor e irradiação	Aços austeníticos
Alta resistência mecânica	Superligas (baseadas em Ni)
Alta resistência à corrosão	Metais refratários (Mo, Nb, Ti, W, etc.)
Boa condutividade térmica	Metais em geral

O material do revestimento necessita ter baixa absorção de nêutrons, uma vez que precisa permitir a interação entre varetas de combustível adjacentes, fazendo com que os nêutrons gerados pela fissão de uma pastilha em uma vareta possam servir de 'gatilho' para incitar a reação em outra vareta, sustentando a reação em cadeia. O material também deve possuir alta estabilidade de suas propriedades mecânicas e químicas sob irradiação em altas temperaturas e fluências. Os danos por irradiação modificam as propriedades mecânicas e químicas, reduzindo a vida útil do revestimento. O sistema de varetas de combustível deve apresentar uma alta condutividade térmica para remover o calor gerado pela fissão nuclear do elemento combustível, de forma que ele possa ser utilizado para o seu propósito de geração de energia, além de evitar a fusão das pastilhas de combustível.

Obviamente, além dessas propriedades citadas, por tratar-se de um material aplicado a um projeto de engenharia, com foco em geração de energia, sustentabilidade e compensação financeira, o material deve ser viável economicamente, além de ser fabricável e reproduzível, de forma a ser moldado com o design necessário para o tipo de reator ao qual será implementado. O Be, elemento com menor absorção de nêutrons, por exemplo, é caro, raro, difícil de fabricar e tóxico. O Al tem baixo ponto de fusão e baixa resistência mecânica a altas temperaturas. Já o Mg apresenta baixa resistência à corrosão por água e possui baixa resistência a altas temperaturas. Assim, dentre os materiais que melhor reúnem as exigências necessárias, estão ligas de Zr e alguns aços inoxidáveis austeníticos da série 300, como o AISI 316L, o AISI 347 e o AISI 348.

Os aços inoxidáveis austeníticos constituem uma classe de materiais extremamente importantes para a tecnologia de reatores nucleares, bem como uma das ligas metálicas mais utilizadas em projetos de engenharia[4]. Seus principais constituintes químicos são os elementos ferro, cromo e níquel. Esta classe de aços apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada à temperatura ambiente, devido aos efeitos das adições de Ni que estabilizam a fase austenítica, fase responsável por determinar as propriedades físicas e mecânicas do material. A figura 2.4 mostra um diagrama ternário entre Fe, Ni e Cr, exemplificando em quais composições a fase austenita (área branca) é estável [5].

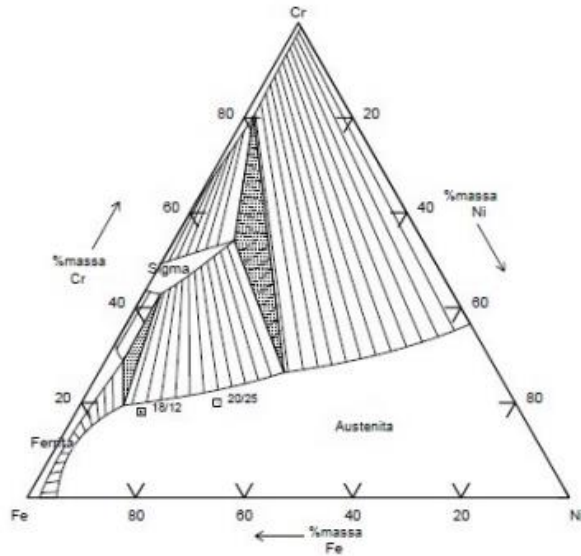


Figura 2-4: Seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni (T=750°C).

Esses materiais são considerados aços inoxidáveis porque possuem elevados teores de Cr (mínimo 12%) em solução sólida, o que possibilita a passivação da superfície para a resistência à corrosão em diferentes ambientes e temperaturas. A temperaturas elevadas, superiores a 500 °C, dependendo do tempo de processamento térmico que o componente é submetido, pode ocorrer, no interior e nos contornos de grão, a precipitação de fases dispersas como as de composição $M_{23}C_6$ (M= Cr, Fe, Mo, Ni), diminuindo a quantidade de Cr dissolvido na matriz austenítica (Fig. 2.5), afetando de forma negativa a resistência à corrosão [4],[6].

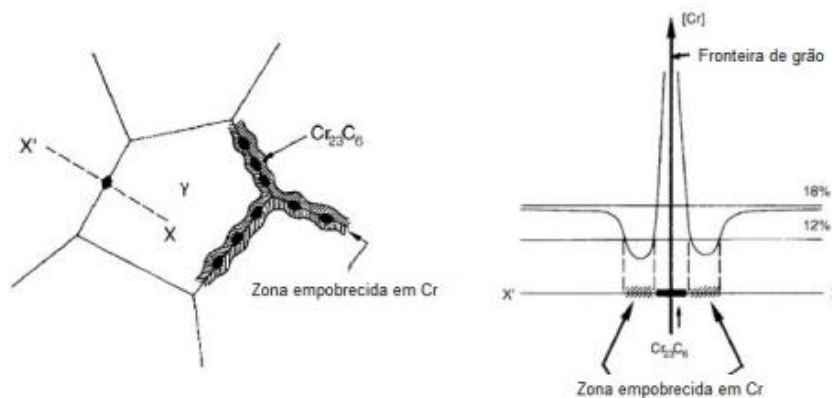


Figura 2-5: Empobrecimento de cromo na matriz devido à precipitação de carbonetos ricos em cromo ($M_{23}C_6$) na fronteira de grão.

Os aços inoxidáveis são ligas comerciais complexas, com adições e combinações de elementos de liga como Mo, Mn, Si, Ti e Nb, para modificar as

propriedades mecânicas de acordo com a finalidade para a qual a liga foi projetada. Os aços comerciais comumente utilizados em aplicações nucleares incluem os aços inoxidáveis austeníticos de composição 18Cr-12Ni (AISI 304, AISI 316, AISI 321 e AISI 348, CF8, CF8M, CF8C). Estes aços possuem boas combinações de resistência e ductilidade a temperaturas elevadas e criogênicas, com excelente resistência à fadiga, e são mais frequentemente usados na condição solubilizada, com os elementos de liga totalmente dissolvidos na fase austenítica com pouca ou nenhuma precipitação [5]. O fluxograma na figura 2.6 ilustra como as adições de determinados elementos químicos alteram a classificação dos aços dentro da série 300 [7]. A tabela 2.2 apresenta os requisitos de composição de cada aço da série 300.

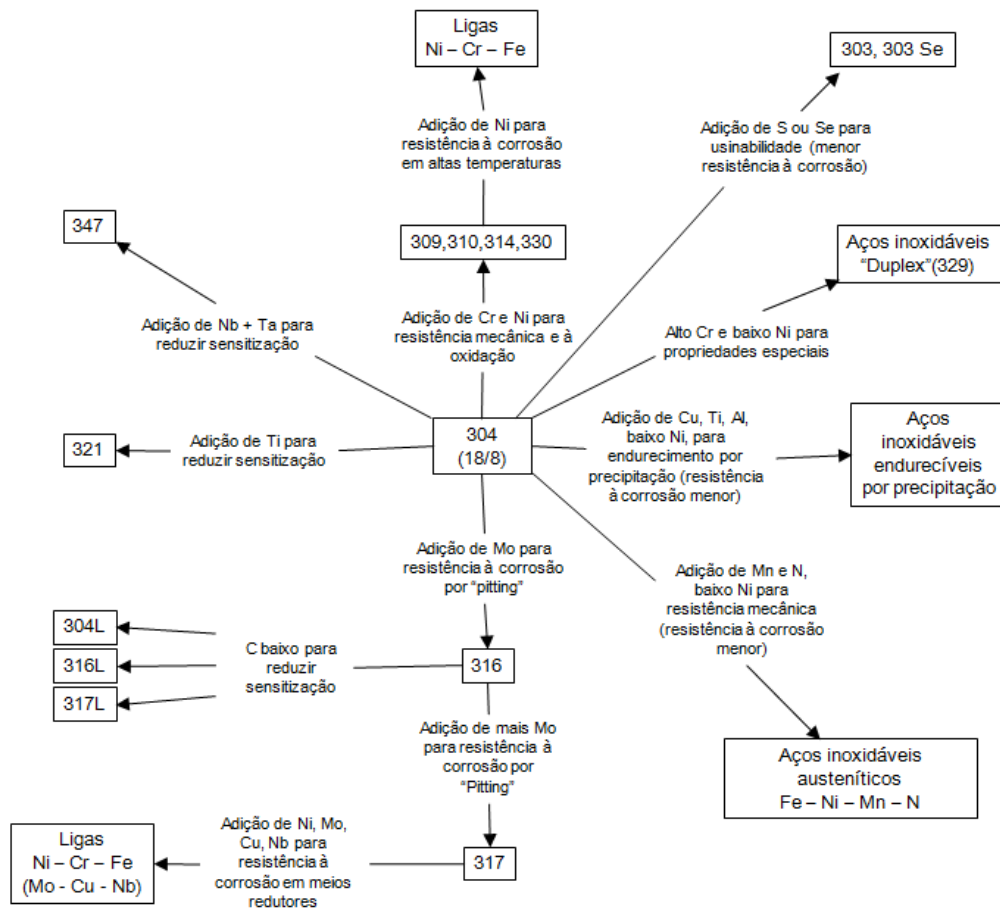


Figura 2-6: Adições de elementos químicos à matriz AISI 304, gerando os demais aços da série 300.

Tabela 2-2: Composição dos aços austeníticos da série 300.

AISI	C máx.	Mn máx.	Si máx.	P máx.	S máx.	Cr	Ni	Outros elementos
201	0,15	5,5-7,5	1	0,06	0,03	16-18	3,5- 5,5	N 0,25 máx.
202	0,15	7,5-10	1	0,06	0,03	17-19	4-6	N 0,25 máx.
301	0,15	2	1	0,045	0,03	16-18	6-8	N 0,10 máx.
302	0,15	2	0,75	0,045	0,03	17-19	8-10	N 0,10 máx.
303	0,15	2	1	0,2	0,15	17-19	8-10	Mo 0,60 máx.
304	0,08	2	0,75	0,045	0,03	18-20	8-10,5	N 0,10 máx.
304L	0,03	2	0,75	0,045	0,03	18-20	8-12	N 0,10 máx.
305	0,12	2	0,75	0,045	0,03	17-19	10,5- 13	-
308	0,08	2	1	0,045	0,03	18-21	10-12	-
309	0,20	2	1	0,045	0,03	22-24	12-15	-
309S	0,08	2	0,75	0,045	0,03	22-24	12-15	-
310	0,25	2	1,5	0,045	0,03	24-26	19-22	-
310S	0,08	2	1,5	0,045	0,03	24-26	19-22	-
314	0,25	2	1,5- 3,0	0,045	0,03	23-26	19-22	-
316	0,08	2	0,75	0,045	0,03	16-18	10-14	Mo 2-3
316L	0,03	2	0,75	0,045	0,03	16-18	10-14	Mo 2-3
317	0,08	2	0,75	0,045	0,03	18-20	11-15	Mo 3-4
347	0,08	2	0,75	0,045	0,03	17-19	9-13	Nb 10xC-1
348	0,08	2	0,75	0,045	0,03	17-19	9-13	Nb 10xC-1 Ta 0,1 máx. Co 0,2

Percebe-se, dentre os aços presentes na tabela 2.2, em relação ao fluxograma da figura 2.6, a adição de alguns aços, como o AISI 348, um aço especial com adições de tântalo e nióbio, fabricado com o intuito de resistir de forma mais severa à corrosão intergranular em altas temperaturas, uma vez que, devido à presença do nióbio, ocorre a inibição da formação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, evitando, assim, o processo de corrosão. Esse aço estabilizado ao nióbio é especialmente importante para a indústria nuclear, devido à sua propriedade de alta resistência à corrosão, citada anteriormente. Porém, este é um tipo de aço indisponível comercialmente, fabricado exclusivamente por alguns órgãos do setor nuclear para utilização em seus projetos. Dessa forma, sua utilização para pesquisa acadêmica é controlada. Assim, ocorre que, em muitos casos, utiliza-se o aço AISI 316L para averiguar o comportamento dessa classe de materiais em condições de operação de reatores nucleares, já que se trata de um aço comercial mais barato, de ampla utilização pela própria indústria nuclear (inclusive como material de revestimento) e que possui composição e propriedades semelhantes às de aços mais avançados, como o AISI 347 e o AISI 348.

2.3 INTERAÇÕES DE PARTÍCULAS COM A MATÉRIA

A análise de danos por irradiação em materiais cristalinos deriva diretamente de uma extensão da compreensão da maneira como os diferentes tipos de partículas interagem, individualmente, com a matéria. Quando uma partícula energética incide sobre um material, parte de sua energia cinética é transferida para os átomos do material. Se a energia transferida excede o valor necessário para que um átomo se desloque de sua posição de equilíbrio (valor conhecido como energia de deslocamento, ou E_d , sendo $E_d \approx 40$ eV para os principais elementos do aço), o átomo sairá de sua posição na rede cristalina, tornando-se um defeito pontual conhecido como intersticial, enquanto o espaço vazio deixado na rede caracteriza uma vacância. Esse par intersticial-vacância, também chamado de par de Frenkel, constitui um defeito primário que é a base para toda a análise de danos por irradiação. Intersticiais e vacâncias são defeitos de equilíbrio, presentes em todo material cristalino, e é virtualmente impossível construir um sólido sem suas presenças. O átomo deslocado pela partícula incidente (conhecido na área de pesquisa nuclear como *primary knock-on atom*,

ou PKA) pode acabar deslocando, posteriormente, outros átomos da matriz, dependendo da quantidade de energia previamente transferida da partícula incidente, gerando, assim, uma cascata de colisões. O efeito em cascata e a movimentação atômica devido à difusão podem resultar na formação de defeitos estendidos, tais como discordâncias (aglomerados lineares de átomos intersticiais), anéis de discordância (quando uma discordância fecha em torno de si mesma), cavidades (aglomerados de vacâncias) e precipitados (aglomerados de uma fase diferente da matriz). No caso da presença de impurezas, como átomos de gases inertes (como é o caso em reatores nucleares), podem também ser formadas bolhas (cavidades preenchidas pelos átomos de gases inertes). Os principais tipos de defeitos causados em uma matriz cristalina são ilustrados na figura 2.7.

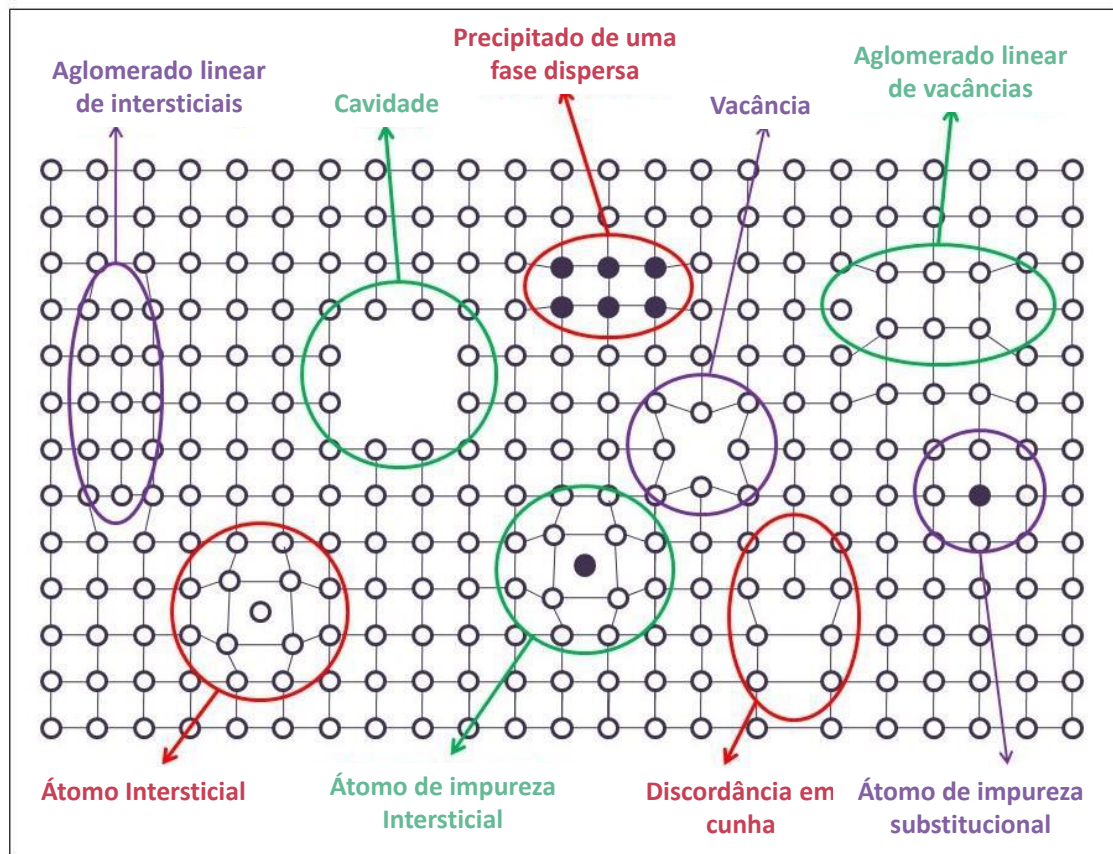


Figura 2-7: Principais tipos de defeitos causados em uma matriz cristalina.

2.3.1 Interação de íons com a matéria

Para se entender como ocorre a modificação de materiais devido à irradiação de íons é necessário conhecer os principais processos de interação

de íons com a matéria. Quando íons são acelerados a uma energia E_0 e incidem num material, eles interagem com os átomos desse material, perdendo gradativamente sua energia durante seu percurso ao longo da espessura do alvo. Esta perda de energia se deve tanto a colisões elásticas quanto inelásticas. A taxa com a qual um íon perde energia ao longo de uma unidade de comprimento é denominada poder de freamento (*stopping power*). O poder de freamento depende tanto das características (energia e massa) do íon incidente quanto das do alvo (densidade, composição química e arranjo cristalino). Há dois tipos principais de interação dos íons dentro do material, que levam à perda de energia: interação com os elétrons, sejam eles contidos na eletrosfera dos átomos da matriz ou livres na rede, e interação com os núcleos atômicos do material-alvo, sendo essas duas interações independentes entre si. Assim, o processo de perda de energia de um íon dentro um material, representado pelo poder de freamento (S), é dado pela soma das contribuições dos freamentos eletrônico (devido a colisões com elétrons) e nuclear (devido a colisões com núcleos), conforme mostra a expressão a seguir:

$$S = \frac{dE}{dx_{\text{eletrônico}}} + \frac{dE}{dx_{\text{nuclear}}} \quad (1)$$

A interação dos íons com o núcleo de átomos pode ser descrita via colisões elásticas. Esse tipo de colisão é comumente tratado na aproximação de colisão binária, que pode ser descrita por meio de uma força ou potencial central de natureza coulombiana, levando em conta o efeito de “blindagem” decorrente dos elétrons em orbitais atômicos do íon e do átomo alvo e as interações de troca devido à interpenetração das nuvens eletrônicas. O poder de freamento nuclear predomina para baixas energias do íon incidente ($E < 25 \text{ keV/u.m.a.}$).

Ao contrário do freamento nuclear, o freamento eletrônico ocorre por meio de interações com o sistema eletrônico do alvo. Estas interações são ditas inelásticas porque a energia é absorvida pelo sistema eletrônico sem causar deslocamento direto dos átomos. As excitações eletrônicas geralmente decaem gerando calor. Como o íon incidente possui alta velocidade e a massa dos elétrons é extremamente pequena comparada à massa do íon incidente, a trajetória percorrida pelo íon praticamente não se altera devido ao freamento

eletrônico. A dominância da interação com os elétrons ocorre em regiões de maior energia do íon incidente ($E > 200$ keV/u.m.a.).

É comum dividir as regiões do gráfico de perda de energia do íon incidente em função da energia incidente em três regiões: energias baixas, intermediárias e altas. O ponto de divisão dessas regiões depende, novamente, da combinação íon-átomo. No caso de íons leves incidindo em alvos pesados, o limite para o início da região intermediária ocorre em, aproximadamente, 100 keV, enquanto, para o caso de um íon pesado incidindo em um alvo mais leve, esse limite passa a ser, aproximadamente, 20 keV. A figura 2.8 ilustra as perdas de energia devido aos freamentos eletrônico e nuclear em função da energia para um íon incidente de Au em um alvo de aço austenítico, como será rotineiramente utilizado neste trabalho, além do alcance projetado dos átomos de ouro na matriz.

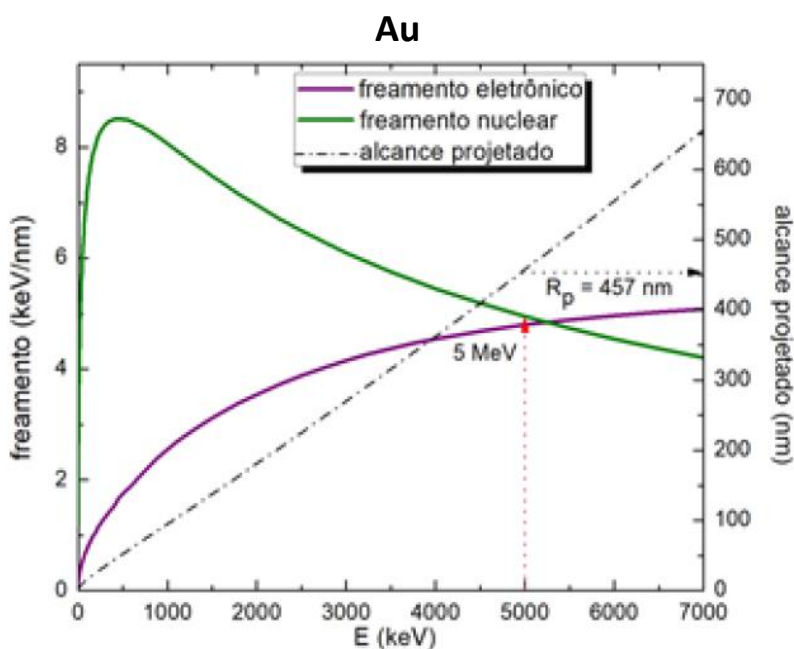


Figura 2-8: Gráfico da simulação dos valores de *stopping power* e alcance de um íon de ouro em função da energia em uma matriz de aço austenítico.

Como pode ser observado, para a energia do íon incidente de Au igual a 5 MeV (como foi utilizada neste trabalho), as taxas de perda de energia devido aos freamentos eletrônico e nuclear possuem valores muito semelhantes. Considerando que a energia transferida por processos de espalhamento eletrônico consiste em calor, ressalta-se a importância de um bom contato térmico das amostras com um reservatório de calor durante o processo de

irradiação com íons de Au em amostras de aço austenítico, de forma que o calor gerado dentro da amostra devido aos processos de espalhamento possa ser rapidamente dissipado, mantendo a temperatura da amostra constante.

Após transferir toda a sua energia cinética para os átomos da matriz, os íons incidentes ficaram retidos em uma determinada profundidade do material-alvo, sendo essa espessura uma função da energia incidente e de características específicas da amostra. Assim, forma-se um perfil de distribuição dos íons retidos na matriz através de um processo estatístico que pode ser descrito pela função gaussiana:

$$C(x) = \frac{\phi}{\Delta R_p \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right] \quad (2)$$

onde ϕ é a fluência de implantação (átomos·cm⁻²), x é a profundidade na amostra, R_p é o alcance projetado, e ΔR_p é o desvio padrão da distribuição. Para a simulação de perfis de implantação, em geral utiliza-se o software SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*), que utiliza o método de Monte Carlo para estimar valores de perda de energia por meio dos freamentos nuclear e eletrônico, número de deslocamentos por átomo, R_p e ΔR_p [8]. Um exemplo de perfil de implantação, utilizando o software SRIM, é mostrado na figura 2.9a, considerando implantação de Au com 5 MeV de energia em um alvo de Fe com 800 nm de espessura. O mesmo perfil, utilizando a equação (2) (com valores de R_p e ΔR_p extraídos de uma tabela do software SRIM), é mostrado na figura 2.9b.

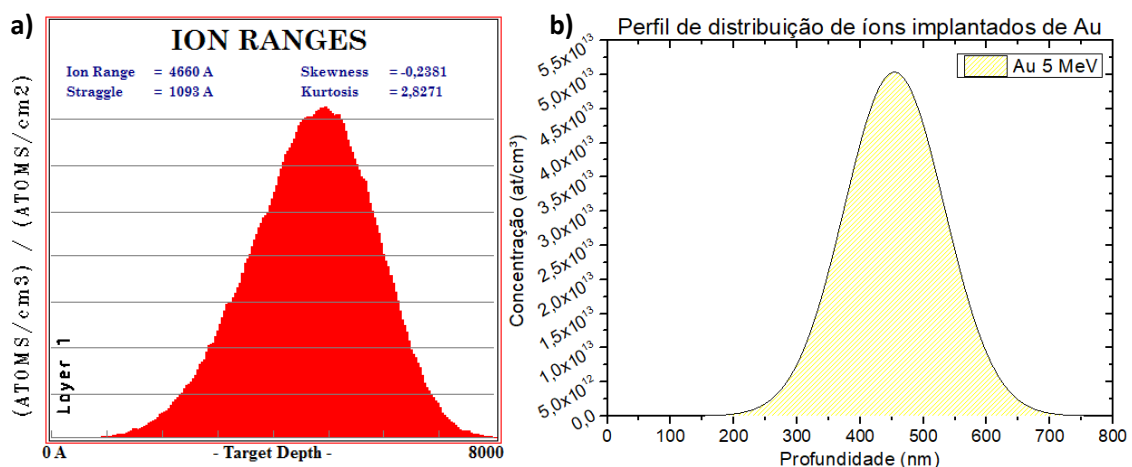
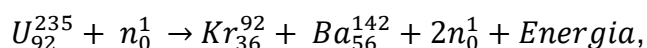


Figura 2-9: Perfil de implantação de íons de Au com 5 MeV de energia (a) simulado pelo software SRIM e (b) calculado através da fórmula de concentração em função da profundidade.

Assim, percebe-se que a concordância entre ambas as formas de simulação é mais do que satisfatória, além do software SRIM disponibilizar dados relativos à geração de danos no material, como taxa de geração de vacâncias e intersticiais. Portanto, para as simulações e cálculos relativos a perfis de implantação, será dada prioridade ao software SRIM. Vale ressaltar que, apesar da boa concordância mostrada no exemplo acima, o software SRIM pode apresentar erros na simulação de perfis de implantação e geração de danos de até 50% para alvos pesados em materiais leves, uma vez que o software utiliza cálculos de simulação simplificados, onde cada novo íon incidente na amostra encontra uma amostra em estado inicial, ou seja, sem o efeito agregado dos íons incidentes anteriores [9].

2.3.2 Interação de nêutrons com a matéria

Nêutrons são partículas contidas no núcleo dos átomos, com massa praticamente igual à massa de um próton, porém sem carga. Assim como íons, a colisão de nêutrons com átomos pode levar diferentes cenários: i) espalhamento dos nêutrons com recuo do núcleo e conservação de momento (espalhamento elástico); ii) perda de energia cinética do nêutron (espalhamento inelástico). A captura dos nêutrons pode resultar na formação de novos núcleos (transmutação) ou pode levar à fragmentação do núcleo (fissão, que é um caso especial de transmutação) ou ainda à emissão de outras partículas nucleares. Em um reator nuclear, a reação mais importante é a reação de fissão que ocorre após a interação entre um nêutron e o elemento utilizado como combustível, sendo o isótopo de urânio U^{235} o mais comum. A reação de fissão do U^{235} pode ocorrer de 30 formas diferentes, levando à produção de 60 tipos diferentes de fragmentos de fissão, porém uma equação geralmente aceita para essa reação de fissão é dada por [10]:



que representa a fissão de um átomo de U^{235} por um nêutron térmico resultando nos produtos de fissão (Kr e Ba) com uma emissão de 2 nêutrons (na verdade, em média, são liberados 2,5 nêutrons) e mais uma determinada quantidade de energia (em média, 193,5 MeV, mas essa energia é carregada, em torno de 83%, pelos produtos de fissão, enquanto o resto é carregada por nêutrons, raios gama

e eventuais decaimentos radioativos dos produtos de fissão). Os nêutrons gerados pelo processo de fissão nuclear do urânio têm a função de fissionar outros átomos de urânio, gerando uma reação em cadeia (figura 2.10).

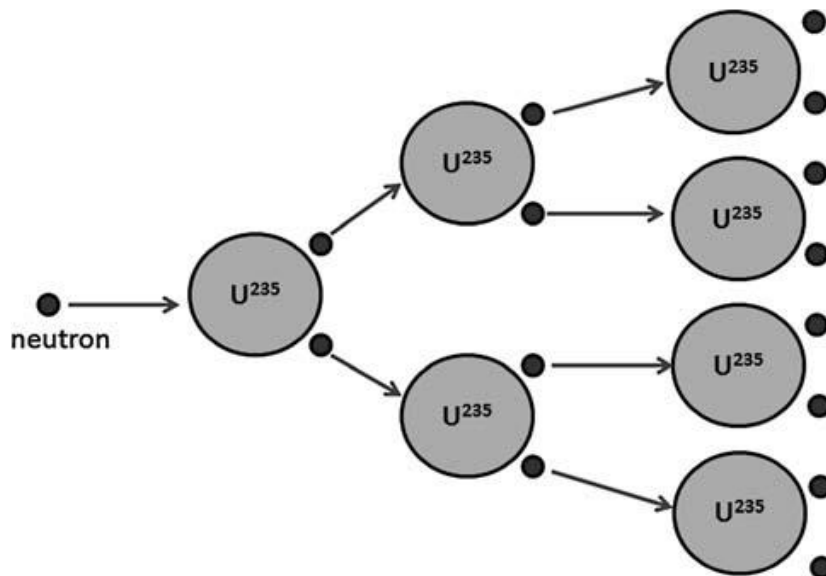


Figura 2-10: Processo de reação em cadeia de fissão nuclear.

Entretanto, para que essa reação em cadeia ocorra, os nêutrons devem possuir uma faixa de energia específica, que corresponda a uma maior seção de choque de interação com o urânio. A classificação dos nêutrons de acordo com a sua energia se divide da seguinte forma:

- nêutrons frios: $E < 0,003 \text{ eV}$
- nêutrons lentos (têrmicos): $0,003 \text{ eV} - 0,4 \text{ eV}$
- nêutrons lentos (epitérmicos): $0,4 \text{ eV} - 100 \text{ eV}$
- nêutrons intermediários: $100 \text{ eV} - 200 \text{ keV}$
- nêutrons rápidos: $200 \text{ keV} - 10 \text{ MeV}$
- nêutrons de alta energia (relativísticos): $E > 10 \text{ MeV}$

Na maioria dos reatores, como os mais comuns reatores de água “leve” (LWR’s), necessita-se de nêutrons têrmicos para desencadear o processo de fissão do combustível. Geralmente, nêutrons emitidos pela fissão do U^{235} possuem um espectro de energia amplo, que é afetado por diversos fatores, como tipo de reator, posição do elemento combustível no reator e a presença de varetas de controle. A figura 2.11 ilustra um modelo geral chamado espectro de emissão de Watt, juntamente com o espectro idealizado para reatores utilizando

moderadores de água leve (H_2O), água pesada (D_2O) e grafite [10]. A função do moderador é desacelerar os nêutrons para a faixa de energia desejada de forma a desencadear novos processos de fissão e sustentar a reação em cadeia.

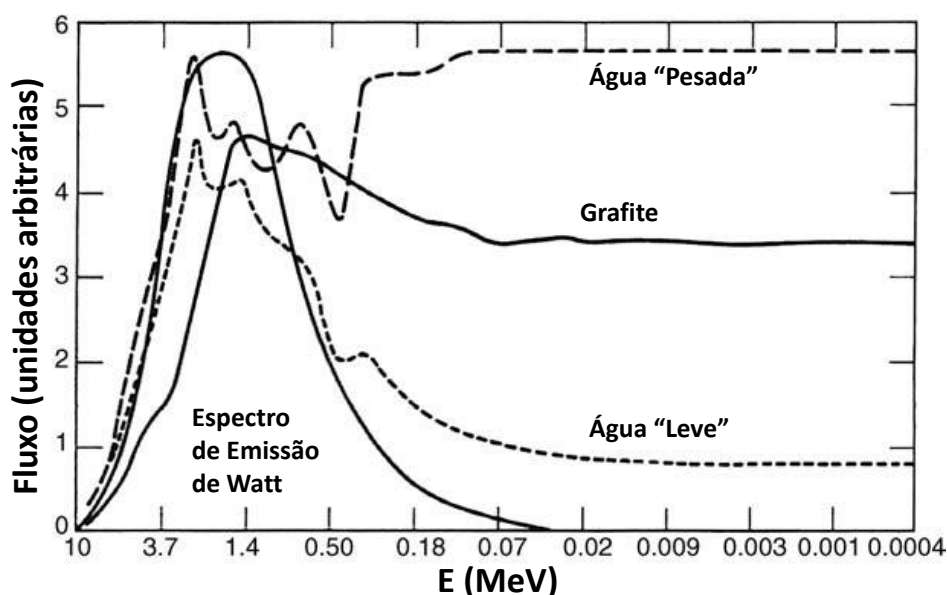


Figura 2-11: Espectro de emissão de nêutrons geral em reatores nucleares (Watt), assim como espectro idealizado com a utilização de três tipos de moderador: água leve, grafite e água pesada. Obs.: A energia diminui ao longo do eixo horizontal, ressaltando que os moderadores agem de forma a desacelerar os nêutrons.

2.4 DANOS POR IRRADIAÇÃO EM MATERIAIS NUCLEARES

A estabilidade microestrutural sob o efeito da irradiação é de fundamental relevância para a utilização de qualquer material estrutural em ambiente nuclear. O desempenho, a economia e a segurança dos reatores dependem de um profundo entendimento do comportamento desses materiais em escala micro e nanométrica sob as mais variadas condições experimentais. Portanto, é necessário compreender como os defeitos primários (interstícios e vacâncias) evoluem na microestrutura de materiais cristalinos e, principalmente, na matriz austenítica, que é o material de estudo deste trabalho.

2.4.1 Segregação induzida por irradiação (RIS)

É conhecido que a irradiação de nêutrons causa uma série de mudanças na microestrutura da matriz do aço austenítico, como formação de cavidades (e bolhas), precipitados, discordâncias (e anéis de discordâncias) [11][12][13]. A nucleação e crescimento desses defeitos dependem de fatores como a composição do aço [14], seu estado metalúrgico [15], a dose e a temperatura de

irradiação [16]. Porém, toda a formação de defeitos deriva da difusão e aglomeração dos defeitos pontuais (intersticiais e vacâncias), tanto aqueles existentes na condição de equilíbrio termodinâmico da matriz quando aqueles formados pela irradiação. A formação de pares de Frenkel por meio das cascatas de colisões como efeito do processo de irradiação pode alterar significativamente o equilíbrio termodinâmico local do material, afetando também a composição local através da difusão assistida por irradiação desses defeitos pontuais. Essa difusão de defeitos assistida por irradiação ocasiona a segregação de átomos em *sinks*, preferencialmente em contornos de grão, sendo esse efeito conhecido como segregação induzida por irradiação (ou RIS, na sigla em inglês) [17]. Uma boa tentativa de explicar a RIS baseia-se no efeito Kirkendall reverso. O efeito Kirkendall propõe que, para um par de materiais A e B que foram ligados (por exemplo, dois metais aquecidos a altas temperaturas e conectados, formando uma interface), há a difusão de átomos de A para B e de B para A com diferentes fluxos. Para compensar essa diferença na taxa de difusão dos átomos, um fluxo de vacâncias ocorre. Já no efeito Kirkendall reverso, na presença de um fluxo de vacâncias pré-existente (como efeito da irradiação), a difusão de diferentes tipos atômicos é afetada para balancear as concentrações atômicas em diferentes regiões [18]. Compreender o fenômeno de RIS é de fundamental importância para aços austeníticos com alto teor de Cr (como é o caso do AISI 316L) e para superligas de Ni, uma vez que esses elementos são severamente afetados pelos efeitos de RIS perto de contornos de grão (sendo o Ni segregado e o Cr depletado [19]), podendo ocasionar um efeito conhecido como *irradiation assisted stress corrosion cracking* (IASCC), ou seja, a propagação de trincas e possível fratura do material assistidas por irradiação.

2.4.2 A presença de gases inertes e a formação de bolhas

Um dos maiores problemas quando se trata da extensão de danos causados por irradiação em materiais estruturais nucleares é a formação de bolhas. Gases inertes estão invariavelmente presentes na microestrutura do revestimento de combustível nuclear durante o processo de irradiação por nêutrons. Gases como criptônio e hélio são subprodutos da fissão nuclear do urânio (elemento geralmente utilizado na composição do combustível), assim como o hélio também pode ser originado das reações de transmutação dos

principais elementos da composição de aços austeníticos, comumente utilizados como materiais do revestimento do combustível nuclear. A presença de gases inertes afeta substancialmente o desenvolvimento da microestrutura ao longo do processo de irradiação, ocasionando mudanças na microestrutura e influenciando as propriedades estruturais do material, diminuindo sua vida útil e, caso não sejam controladas, causando riscos à segurança de operação do reator.

O principal efeito causado pela presença de gases inertes é a formação de bolhas, que consistem em aglomeração de vacâncias (cavidades) preenchidas com átomos de gases inertes. Há dois mecanismos principais de crescimento de bolhas: i) migração e coalescência; ii) *Ostwald Ripening*. Ambos os mecanismos visam diminuir a energia total livre do sistema e atingir uma pressão de equilíbrio termodinâmico no interior da bolha, dada por [20]:

$$p_{eq} = \frac{2\gamma}{r} \quad (3)$$

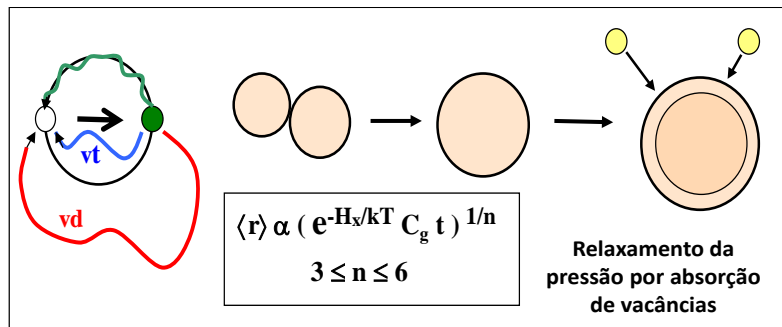
onde γ é a energia específica de superfície e r o raio da bolha. O que diferencia ambos os mecanismos é o modo como o sistema se comporta para atingir a pressão de equilíbrio, conforme descrito a seguir.

Migração e coalescência: Ao ocorrer a difusão de um átomo da matriz, seja através da interface, do volume ou por transporte de vapor, há, conseqüentemente, a difusão de uma vacância no sentido contrário. Quando dois aglomerados de vacâncias ou duas bolhas, ao longo de sua migração, se encontram, elas se fundem, formando uma bolha maior. Porém, de acordo com a equação (3), nota-se que um aumento no raio da bolha resulta em uma bolha sub-pressurizada. Isso implica na necessidade de absorção de átomos de gás inerte presentes nas vizinhanças da bolha, de forma a atingir a pressão de equilíbrio. Por outro lado, caso haja incorporação de gás inerte de forma a tornar a bolha super-pressurizada, há a conseqüente absorção de vacâncias da vizinhança, ocasionando o crescimento da bolha.

Ostwald Ripening: Considerando que as bolhas têm tamanhos diferentes, e, conseqüentemente, pressões diferentes, o sistema como um todo jamais estará em equilíbrio. Assim, considerando, por exemplo, 2 bolhas de tamanhos distintos a uma determinada distância, a bolha menor, que possui

maior pressão de equilíbrio, possui mais átomos de gás na sua vizinhança, se comparada à bolha maior, que possui menor pressão de equilíbrio. Devido à difusão dos átomos na matriz, como há um gradiente de concentração dos átomos de gás, eles irão difundir a partir da região de maior concentração (próxima à bolha menor) para a região de menor concentração (próxima à bolha maior). Assim, ambas as bolhas não estarão mais satisfazendo a condição de equilíbrio, sendo necessário um ajuste em sua pressão interna. A bolha menor ficará superpressurizada em relação a sua vizinhança, sendo necessário liberar um átomo de gás ou absorver uma vacância para equilibrar a pressão, enquanto a bolha maior absorverá um átomo de gás ou emitirá uma vacância para vizinhança, uma vez que estará abaixo da pressão de equilíbrio. Através desse processo contínuo de estabilização da pressão de equilíbrio das bolhas, ocorre seu crescimento. A figura 2.12 ilustra ambos os processos de crescimento das bolhas, e a equação padrão para o raio médio das bolhas, onde n é um parâmetro dependente das condições experimentais e do gás presente [21].

Migração e Coalescência (MC)



Ostwald Ripening (OR)

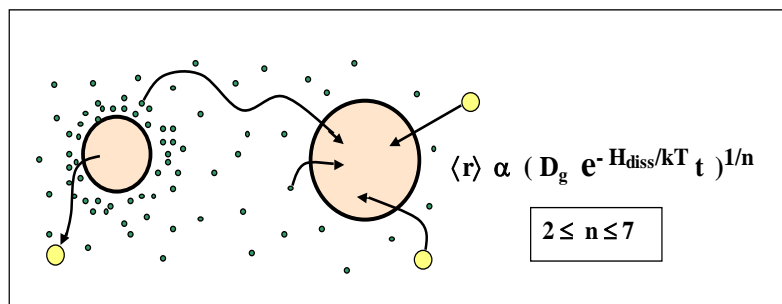


Figura 2-12: Mecanismos de crescimento de bolhas, com respectiva equação de raio médio associada.

Fichtner, Schroeder e Trinkaus realizaram uma série de estudos computacionais e experimentais com o intuito de avaliar qual mecanismo dominante de crescimento das bolhas e quais fatores experimentais influenciam

a dinâmica do sistema [20][22][23]. Em um desses estudos, foram analisadas as influências de tempo e temperatura de recozimento, além da concentração inicial de hélio, no crescimento de bolhas de He em aço austeníticos 316 e uma liga ternária Fe-15Cr-15Ni [20], enquanto em outro trabalho também foi analisada a relação do produto concentração de He x tempo de recozimento sobre o crescimento de bolhas de He em aço austeníticos 316 [22]. Percebeu-se que, para regimes de baixa concentração de gás inerte implantado e/ou longos tempos de recozimento, o mecanismo de Ostwald Ripening predomina, enquanto para regimes de altas concentrações de gás implantado e baixos tempos de recozimento, o processo de migração e coalescência é predominante [23].

2.4.3 O Fenômeno de precipitação

Outro tipo de defeito comum em aços austeníticos irradiados são os precipitados, ou seja, aglomerados de uma fase diferente da matriz. A formação de precipitados em uma matriz de aço ocorre, majoritariamente, por nucleação heterogênea, onde a matriz utiliza-se da presença de defeitos de não equilíbrio termodinâmico pré-existentes (discordâncias, intersticiais, fronteiras de grão, superfícies livres etc.) que geram um aumento na energia livre do material, como centros de nucleação de outras fases. Isso faz com que a formação de um núcleo de uma nova fase aniquile o defeito, liberando energia, causando a diminuição da barreira de energia de ativação, facilitando a formação da nova fase [24]. A precipitação pode ser induzida, modificada ou facilitada pela irradiação. No caso de precipitados induzidos por irradiação, o precipitado se forma apenas por meio da irradiação, enquanto no caso modificado, o precipitado surge por meio de uma fase diferente pré-existente. Já no caso de precipitados facilitados por irradiação, sua formação e crescimento são acelerados (porém sua existência não está condicionada) pela irradiação [25], podendo, na maioria dos casos, ser atingida por tratamentos térmicos em condições específicas de temperatura e tempo. O diagrama Tempo - Temperatura - Precipitação (TTP) da figura 2.13 ilustra as condições de precipitação apenas por tratamento térmico para o aço AISI 316L [26].

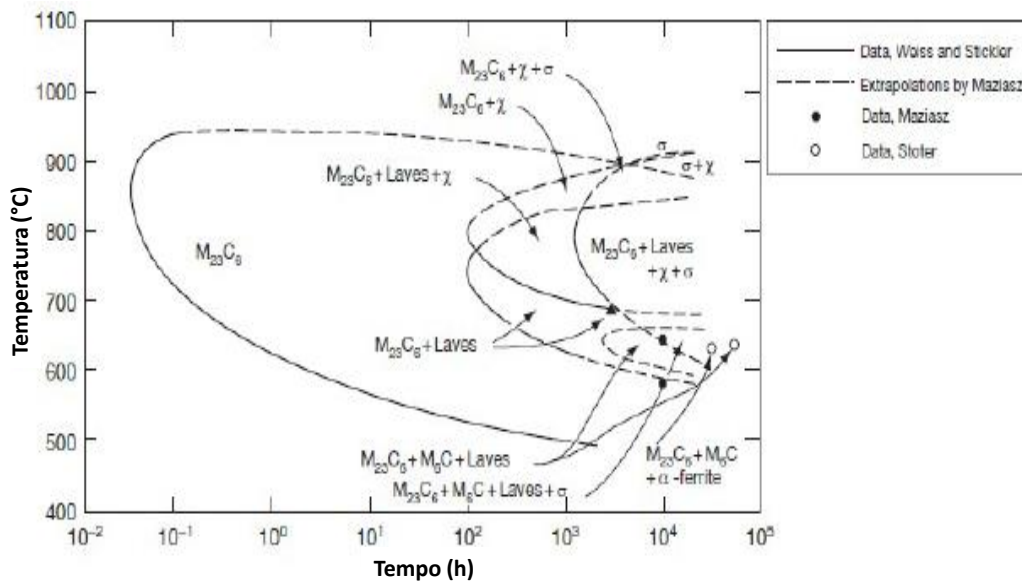


Figura 2-13: Digrma TTP para o aço AISI 316L. Extraída e adaptada de [26].

Já com a irradiação, os diferentes tipos de precipitados que podem aparecer em aços inoxidáveis austeníticos estão listados na tabela 2.3, juntamente com suas informações cristalográficas [25].

Tabela 2-3: Possíveis precipitados formados com a presença de irradiação.

Radiação	Fase	Estrutura Cristalina	Parâmetro de Rede(nm)	Morfologia	Orientação na matriz γ	Misfit de Volume
-induzida	γ'(Ni ₃ Si)	Cúbica, A1, Fm3m	0,35	Esférica	Cubo em cubo	-0,1
	G(M ₆ Ni ₁₆ Si ₇)	Cúbica, A1, Fm3m	1,12	Varetas	Aleatória	0,05
	M ₂ P (FeTiP)	Hexagonal, C22, P321	0,6 (c/a = 0,6)	Ripa	(1210) _{ppt} (001) _γ	-0,4
	Cr ₃ P	Tetragonal, S ₄ ² , 14	0,92 (c/a = 0,5)	-	-	≈0
-modificada	η(M ₆ C)	Cúbica, E9, Fd3M	1,08	Romboédrica	Cubo em cubo	0,1
	Laves(A ₂ B)	Hexagonal, C14, P6 ₃ /mmc	0,47 (c/a = 0,77)	Ripa	Vários	-0,05
	M ₂ P (FeTiP)	Hexagonal, C22, P321	0,6 (c/a = 0,6)	Ripa	(1210) _{ppt} (001) _γ	-0,4
-aumentada	MC	Cúbica, B1, Fm3m	0,43	Esférica	Esférica	0,7
	η(M ₆ C)	Cúbica, E9, Fd3M	1,08	Romboédrica	Cubo em cubo	0,1
	T (M ₂₃ C ₆)	Cúbica, D8 ₄ Fm3m	1,06	Plaqueta	Cubo em cubo	0,1
	Laves(A ₂ B)	Hexagonal, C14, P6 ₃ /mmc	0,47 (c/a = 0,77)	Ripa	Vários	-0,05
	σ	Tetragonal, D8 _b p4/mnm	0,88 (c/a = 0,52)	Vários	Vários	≈0
X	Cúbica, A12 143m	0,89	Vários	Vários	0,05	

Na literatura, encontram-se vários estudos sobre formação de precipitados em aços austeníticos tanto em ambiente de reator nuclear quanto após irradiação iônica [15][27][28]. No caso específico do AISI 316L, de acordo com Renault-Laborne et al. [15], o aço apresenta formação de diversos tipos precipitados, das fases M₆C, M₂₃C₆, Ni₃Si (γ') e M₆Ni₁₇Si₇ (G), após irradiação de nêutrons no reator Phénix (localizado na França) a uma temperatura média de

390 °C e dose de 39 dpa. Já Jiao e Was observaram clusters ricos em Ni/Si, precursores da fase G, no AISI 316L irradiado com íons Fe⁺⁺ a 5 MeV, em uma temperatura média de 380 °C a 46 dpa [27].

Dependendo do tipo de precipitado, sua formação pode ocorrer prioritariamente em fronteiras de grão ou no núcleo do grão, levando em consideração a difusão para essas regiões de determinados elementos presentes na liga. Em aços inoxidáveis austeníticos, Cr é normalmente depletado dos contornos de grão sob irradiação, enquanto elementos como Ni, P e Si são segregados nessas regiões de contornos de grão [19]. Esse enriquecimento de Ni e Si favorece a formação das fases G e γ' nos contornos dos grãos, enquanto dificulta sua formação nas partes mais internas dos grãos [29].

Para as fases ricas em carbono, como MC, M₂₃C₆ e M₆C, suas formações dependem do conteúdo de carbono previamente disponível na matriz, do grau de solubilização da liga e da temperatura de irradiação, pois a difusão do carbono em aços é extremamente sensível à temperatura, alterando drasticamente a cinética de formação dessas fases [30].

2.5 SIMULAÇÃO DE IRRADIAÇÃO POR NÊUTRONS UTILIZANDO ÍONS ENERGÉTICOS

O estudo de danos em materiais submetidos ao ambiente típico de um reator nuclear sempre foi um dos maiores entraves do desenvolvimento de pesquisa no ramo, uma vez que, além da baixa disponibilidade de reatores de pesquisa (se comparados à quantidade de reatores de geração de energia), o tempo necessário para gerar uma quantidade de danos acumulados em um reator pode chegar a décadas [3]. Além disso, a irradiação de nêutrons tem a capacidade de reagir com os átomos constituintes do revestimento e gerar isótopos instáveis, seja por absorção do nêutron e futuro decaimento, ou mesmo uma reação direta de fissão do átomo, de forma que os materiais retirados diretamente de dentro de reatores nucleares apresentam radioatividade. Assim, a utilização de outra fonte de irradiação pode ser útil para simular os danos gerados em materiais em condições de operação semelhantes às de reatores

nucleares que possam se acumulados num intervalo de tempo ordens de grandeza menor e que não ative o material.

2.5.1 As diferentes fontes de irradiação

Dentre as diferentes formas de irradiação, as principais candidatas à simulação dos efeitos causados por nêutrons seriam elétrons, prótons e íons. Uma vez que os elétrons são partículas de massa pequena e os efeitos de sua interação com a matéria também são pequenos, ou seja, o ganho em termos de tempo de experimentos utilizando elétrons em relação a nêutrons seria muito pequeno, logo elétrons não são a melhor alternativa. Prótons, por sua vez, possuem massa aproximadamente 2000 vezes a massa de um elétron e mesma carga absoluta, logo a utilização de prótons é uma técnica mais vantajosa em relação à utilização de elétrons. Porém, a irradiação protônica deixa uma atividade residual nas amostras, além da diminuição da quantidade total de tempo para acumular danos que, apesar de ser satisfatório para determinadas aplicações (como, por exemplo, estudos de baixo dano total), ainda fica aquém do necessário para a simulação de grandes taxas de danos por irradiação (grandes valores de dpa) [31]. Além disso, prótons interagem quimicamente com a amostra, quebrando ligações químicas e levando à formação de hidretos, o que provoca a propagação de trincas e o aumento da fragilização nas interfaces do material [32]. Neste ponto, a irradiação iônica, além de não tornar o material radioativo, pode atingir altas quantidades de danos num curto intervalo de tempo, dependendo da combinação íon/energia. A irradiação iônica desponta como uma técnica de muita utilidade para simular a irradiação com nêutrons, uma vez que um íon possui “A” (sendo “A” a soma de prótons e nêutrons do átomo) vezes a massa de um próton ou nêutron (por exemplo, $m_{Au} \approx 197 m_p \approx 197 m_n$), de forma a aumentar significativamente a interação com a amostra, resultando em cascatas de colisões que produzem uma maior quantidade de dpa/s. Soma-se a isso o fato de a irradiação com íons não deixar atividade residual na amostra, tornando a técnica de irradiação iônica a opção mais viável para a análise de danos em altas fluências (i.e., altos valores de dpa), uma vez que as taxas de dano associadas aos íons são significativamente maiores comparadas àquelas provenientes de outras fontes de irradiação.

2.5.2 Como comparar danos de fontes diferentes?

A grande questão consiste em estabelecer equivalência entre danos provindos de tipos diferentes de interação entre material-alvo e partícula. A natureza fundamental de cada tipo de partícula (nêutron/íon) resulta em tipos de interação distintos com a matéria, como foi ressaltado nas seções anteriores. Além disso, as cascatas de colisões geradas por íons e nêutrons diferem entre si. Enquanto cada íon gera uma grande quantidade de PKAs, que, por sua vez, geram cascatas de tamanhos variados (dependendo do tipo de íon e da energia incidente), nêutrons possuem baixa probabilidade de interação, gerando uma quantidade de, no máximo, algumas unidades de PKAs, porém, devido à alta transferência de energia cinética, cada PKA gerado tem a capacidade de deslocar uma grande quantidade de átomos subsequentemente, criando uma grande cascata de defeitos. A figura 2.14 ilustra essa variabilidade na capacidade de geração de cascatas de defeitos de tamanhos distintos por diferentes fontes.

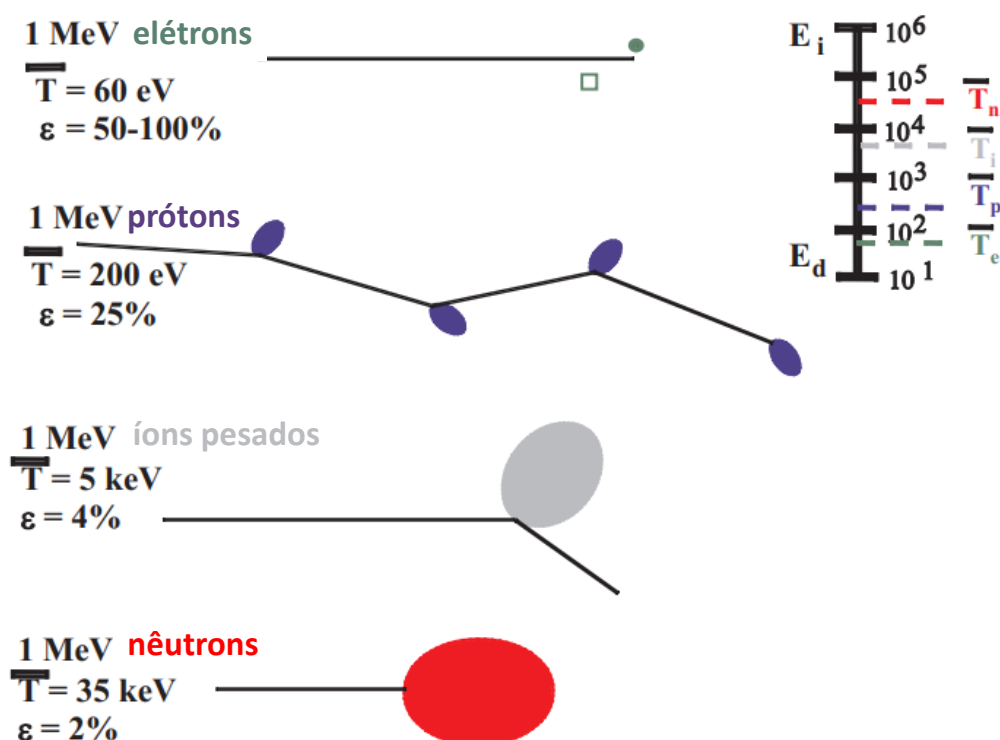


Figura 2-14: Cascatas de defeitos geradas por diferentes tipos de partículas incidentes, onde T é a energia transferida ao PKA e ϵ é a eficiência de deslocamento. Extraída e adaptada de [33].

No entanto, a maneira usual como os efeitos da interação entre partícula e material são medidos é relativa à evolução e às mudanças causadas na

microestrutura do alvo de forma geral, independentemente de como foi gerada a cascata de colisões por cada partícula incidente. Para isso, a quantidade de dano causado no material-alvo é medida através da utilização da unidade dpa (deslocamento por átomo). Essa unidade, como diz o nome, mede quantas vezes cada átomo da matriz se deslocou de sua posição de equilíbrio na rede ao longo da irradiação. Portanto, essa unidade, utilizada como padrão na pesquisa da área nuclear [34][35][36], depende apenas dos átomos do material-alvo, sendo independente da fonte de irradiação, o que permite uma maneira de comparar os níveis de danos causados por qualquer tipo de irradiação. O valor absoluto de deslocamentos por átomo (dpa) é dado pela seguinte equação:

$$dpa = \frac{\text{taxa de geração de dano} \times \Phi}{\rho_A} \quad (4)$$

onde Φ corresponde à fluência de irradiação e ρ_A à densidade atômica do material. A taxa de geração de danos, medida em vacâncias/(ion.Å) é dada diretamente pelo software SRIM, enquanto a fluência é dada pelo produto do fluxo com o tempo de exposição do material durante o processo de irradiação. A taxa de geração de danos mede quantos deslocamentos de átomos da matriz um íon é capaz de provocar ao longo da profundidade com que penetra o material. Para isso, o software SRIM utiliza um modelo de deslocamentos atômicos em função da cascata de energia baseados em colisões binárias que já possui mais de 40 anos [37][38].

A validade de um modelo computacional desenvolvido décadas atrás é um tema atual de interesse da comunidade de pesquisa na área nuclear, uma vez que, com o avanço da tecnologia e o desenvolvimento de novos softwares e ferramentas de simulação, é de se esperar que seja possível não apenas aprimorar, mas corrigir um modelo tão antigo em determinadas condições experimentais nas quais sua validade é insuficiente. Nordlund et al. propuseram dois métodos alternativos para calcular tanto o número de defeitos estáveis gerados como a quantidade de recombinação que ocorre durante o desenvolvimento da cascata de colisão, chamados de arc-dpa (*athermal recombination corrected dpa*) e rpa (*replacement per atom*), respectivamente [39]. Esse método corrigido desenvolvido se baseia em estudos prévios que comprovam que o método utilizado pelo SRIM para cálculos de danos gerados,

baseado no modelo NRT (Norgett-Robinson-Torrens), superestima o número de defeitos estáveis por um fator em torno de 3-4 [40] e subestima o número de recombinações atômicas por um fator que pode chegar até 30 [41]. Dessa forma, apesar da alta aplicabilidade e confiabilidade do modelo NRT e do método Kinchin-Pease na simulação de danos por irradiação, o aprimoramento dos métodos computacionais para casos específicos e a revisão da formulação geral através de modelos mais sofisticados prometem aumentar a precisão das simulações, tornando as medidas ainda mais confiáveis e menos propensas a erros.

2.5.3 O fluxo de irradiação e a taxa de geração de danos ($\text{dpa}\cdot\text{s}^{-1}$)

Além do valor absoluto de dpa, a taxa de geração de danos ($\text{dpa}\cdot\text{s}^{-1}$), que está diretamente relacionada à cascata de colisões gerada por cada tipo de fonte de irradiação, constitui um fator importante. A grande diferença na taxa de geração de danos causados por íons quando comparados a nêutrons, apesar de ser um fator determinante na sua utilização, também representa uma limitação no quão precisa pode ser a comparação entre as diferentes fontes de irradiação. A diferença na dinâmica de interação das partículas incidentes com o material-alvo não se dá apenas entre diferentes tipos de fonte de irradiação, mas pode ocorrer também para a mesma partícula, alterando-se o fluxo de irradiação. Diferentes fluxos representam diferentes taxas de interação da radiação com a matéria e, conseqüentemente, diferentes taxas de formação de defeitos na matriz. Dependendo do “tempo de vida” e do coeficiente de difusão desses defeitos, a alteração no fluxo da partícula incidente pode alterar a maneira como o sistema evolui [42]. Como demonstrado na seção 2.3.2 e na figura 2.11, o fluxo de nêutrons no núcleo de um reator apresenta variação espacial, o que significa que diferentes partes dos materiais estruturais ao longo do elemento combustível estão submetidas a diferentes regimes de dano.

Em seu trabalho, Wiedersich, Okamoto e Lam desenvolveram um modelo com o intuito de analisar o impacto que a temperatura e a taxa de dano de irradiação de nêutrons tinham sobre o regime no qual ocorre segregação induzida por irradiação (RIS) em aços da série AISI 300 [43][44][45]. Chegou-se à conclusão de que há um intervalo específico dos parâmetros combinados para o qual RIS ocorre: se a temperatura é muito alta e/ou a taxa de dano é muito

baixa, o aumento na concentração de vacâncias de equilíbrio termodinâmico mitiga a formação de RIS; já se a temperatura é muito baixa e/ou a taxa de dano é muito alta, a recombinação de pares de Frenkel acaba por limitar a formação de RIS [46]. Bruemmer *et al.* foram além e, utilizando irradiação de íons pesados, propuseram um modelo gráfico especificando os valores limites aproximados nos quais o fenômeno de RIS pode ocorrer, como mostrado na figura 2.15.

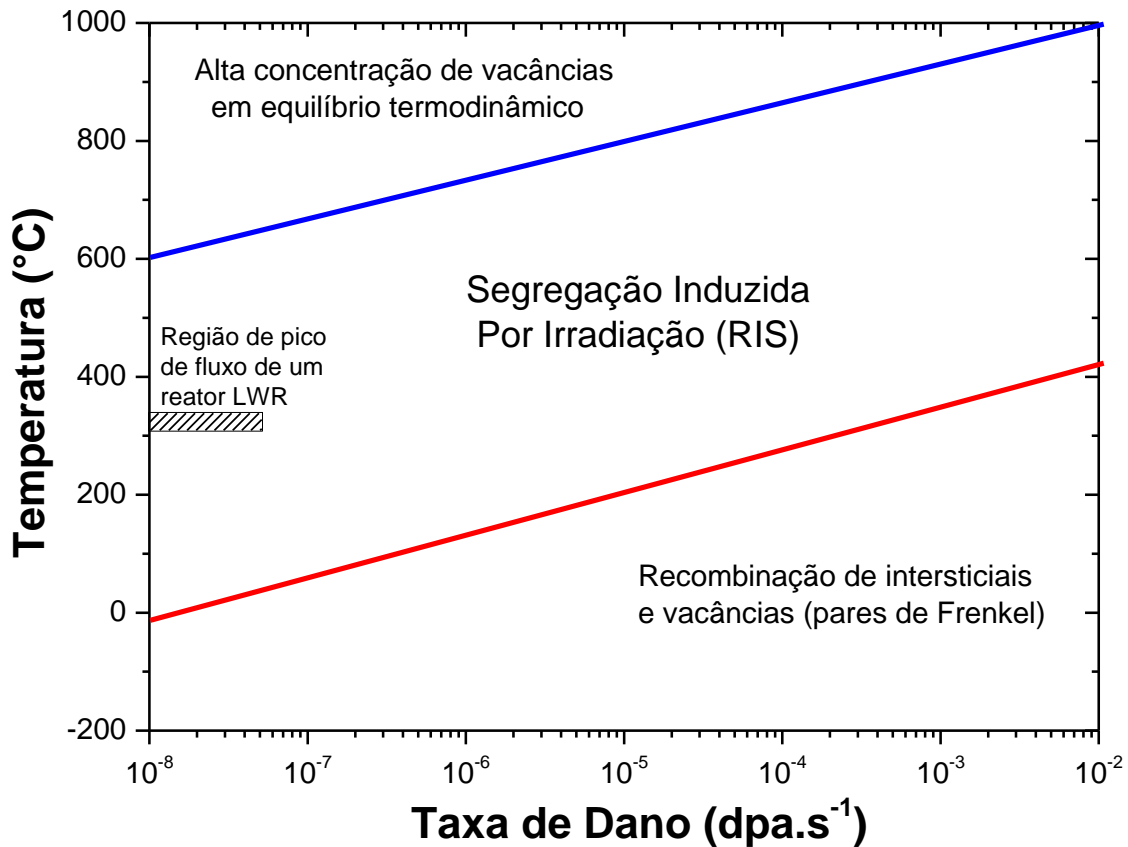


Figura 2-15: Região limite onde ocorre o fenômeno de RIS. Extraído e adaptado de [46].

Esse limite para que o fenômeno de RIS ocorra pode afetar de forma significativa a evolução microestrutural de aços da série 300 (utilizados como revestimento de combustível nuclear) e apresentar uma limitação no uso de diferentes fontes de irradiação para a simulação de danos causados por nêutrons. O capítulo 6 deste trabalho apresenta resultados bastante conclusivos a respeito da complexidade do comportamento dos diferentes regimes de nucleação e crescimento de defeitos estendidos para diferentes fluxos de irradiação de um mesmo íon incidente, utilizando uma combinação de valores de temperatura e fluxo que coincide com o limite inferior (perto do limite por recombinação de intersticiais e vacâncias) proposto por Bruemmer.

2.5.4 Temperatura

A termodinâmica presente em cada um dos sistemas também pode atuar de forma diferente, uma vez que o tempo necessário para atingir determinada dose varia com a fonte, modificando o tempo de atuação de fatores termodinâmicos, alterando sua influência na microestrutura do material. De acordo com Mansur et al., a grande diferença na taxa de geração de danos entre íons e nêutrons pode ser compensada utilizando a Teoria da Invariância, que prevê um desvio na temperatura de irradiação iônica visando manter o comportamento esperado da microestrutura [47]. Utilizando esse ajuste de temperatura, em 2014, Was et al. [29] compararam os efeitos da irradiação de nêutrons do reator *Fast Flux Test Facility* (FFTF, localizado em Hanford, WA, Estados Unidos) sobre uma liga ferrítica-martensítica chamada HT9 (Fe-12Cr-1Mo), irradiada entre 1985 a 1992, acumulando dano total de 155 dpa a uma temperatura média de 443 °C, com os efeitos de irradiação de íons de Fe a 5 MeV, acumulando a quantidade total de danos de 188 dpa a uma temperatura de 460 °C (calculada por meio da fórmula da invariância predita por Mansur) sobre a mesma liga, com pré-injeção de He a 1 at. ppm para simular a transmutação do Fe causada pelos nêutrons. A comparação das irradiações mostrou que o inchamento de cavidades (*void swelling*) é praticamente idêntico em ambos os casos, enquanto o tamanho e a densidade de precipitados e anéis de discordâncias concordam dentro de um fator de dois.

No ano de 1996 (com reaprovação em 2009), foi criada, pela Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM), uma prática padrão para a simulação de danos de irradiação por nêutrons por meio da irradiação por partículas carregadas. Neste manual estão os procedimentos recomendados para se obter uma simulação que concorde, na melhor forma possível, com a irradiação por nêutrons. O manual apresenta as seguintes seções [48]:

- Aparatos;
- Preparação de amostras;
- Técnicas de irradiação (incluindo pré-injeção de gás nobre);
- Cálculo de danos;
- Análises pós-irradiação;

- Relatório de resultados;
- Correlação e interpretação.

Portanto, mostra-se que a utilização do processo de irradiação com íons voltado para a área nuclear, apesar de suas limitações, é um processo já bastante solidificado e difundido entre a comunidade de pesquisa nuclear. Ressalta-se que, apesar de ser impossível existir uma correlação perfeita entre irradiação com íons e nêutrons, a irradiação com íons consiste em uma ferramenta de extrema importância quando se visa entender como danos microestruturais evoluem sob irradiação, e como a extensão desses defeitos para a escala macrométrica pode afetar a vida útil e a usabilidade dos materiais expostos a um ambiente de reator nuclear.

2.6 DIFUSÃO DE CARBONO EM AÇOS AUSTENÍTICOS

A difusão do carbono em aços austeníticos desempenha um papel fundamental para a formação de fases ricas neste elemento. Precipitados ricos em carbono são tipicamente comuns como resultado de um processo de irradiação, conforme mostra a tabela 2.3. A difusão do carbono em aços austeníticos consiste em um processo extremamente sensível com relação à temperatura, de forma que o coeficiente de difusão do carbono varia consideravelmente após um pequeno aumento da temperatura. Partindo da fórmula geral para a variação do coeficiente de difusão com a temperatura para qualquer material, tem-se:

$$D = D_0 \exp \frac{E_A}{RT} \quad (5)$$

onde D_0 é o coeficiente de difusão máximo (para temperatura infinita), E_A é a energia de ativação para a difusão, R é a constante dos gases e T é a temperatura. Por essa relação, nota-se que um aumento na temperatura do material faz o coeficiente de difusão variar com o inverso da exponencial.

Um estudo mais específico da influência da temperatura de tratamento térmico sobre o coeficiente de difusão no carbono em uma matriz austenítica foi realizado por Thibaux et al. [49], avaliando a diferença de concentração de carbono da superfície da matriz ao longo de experimentos de carburização em temperaturas de $T = 500$ a 900 °C. O resultado obtido empiricamente que melhor

modelou a variação do coeficiente de difusão em função da temperatura é dado pela expressão:

$$D = 1,23 \cdot 10^{-6} \exp \frac{-15050}{T} \left[\frac{m^2}{s} \right] \quad (6)$$

onde a temperatura é dada em Kelvin. Dessa forma, é possível verificar a quantidade de carbono que pode se acumular em uma região próxima à superfície, levando em consideração apenas a temperatura durante o processo de irradiação.

A concentração de carbono no material também é um fator importante para a formação de precipitados. Conforme mostra a tabela 2.2, existem aços austeníticos com uma vasta faixa de concentrações iniciais de carbono. A contaminação de amostras por carbono também é um problema relativamente comum em experimentos de irradiação de íons pesados. Was et al. [50] realizaram uma série de experimentos para corrigir problemas experimentais comuns de contaminação de carbono. Foram examinadas a possibilidade da presença de carbono incorporado ao feixe, hidrocarbonetos presentes no sistema de alto vácuo da câmara de irradiação e formação de camada de carbono na superfície da amostra. Como solução para a contaminação de carbono, foram adotadas as seguintes medidas: i) limpeza à plasma pré-irradiação da amostra e do porta-amostra; ii) implementação de um *cold-trap* de nitrogênio líquido ao sistema de vácuo. O recobrimento da amostra com uma camada de alumina também é sugerido, porém, por dificultar a penetração do feixe na amostra, trata-se de uma medida menos conveniente a ser adotada.

REFERÊNCIAS

- [1] “Chicago Pile - 1.” [Online]. Available: <https://www.atomicheritage.org/history/chicago-pile-1>. [Accessed: 19-Jan-2021].
- [2] “Tecnologia Nuclear.” [Online]. Available: <http://conhecimentonuclear.blogspot.com/>. [Accessed: 20-Nov-2020].
- [3] K. L. Murty and I. Charit, “Overview of Nuclear Reactor Systems and Fundamentals,” in *An Introduction to Nuclear Materials*, 2013, pp. 1–42.

- [4] G. Krauss, *Steels: Processing, Structure and Performance*. ASM Internacional, 2005.
- [5] R. J. M. Konings, Ed., “Comprehensive Nuclear Materials Volume 2: Material Properties, Oxide Fuels for Light Water Reactors and Fast Neutron Reactors,” in *Comprehensive Nuclear materials - Volume 2*, Elsevier B.V., 2012, p. 658.
- [6] M. McGuire, *Stainless Steels For Design Engineers*. 2008.
- [7] “Aços Resistentes à Corrosão.” [Online]. Available: <http://pt.slideshare.net/GlaucoVelosodosSantos/aos-resistentes-corroso>. [Accessed: 20-Jan-2021].
- [8] “SRIM/TRIM.” [Online]. Available: www.srim.org. [Accessed: 19-Jan-2021].
- [9] Y. Zhang *et al.*, “Damage profile and ion distribution of slow heavy ions in compounds,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 10, 2009.
- [10] K. L. Murty and I. Charit, *An Introduction to Nuclear Materials: Fundamentals and Applications*, 1st ed. Wiley-VCH, 2013.
- [11] C. Pokor, Y. Brechet, P. Dubuisson, J. P. Massoud, and A. Barbu, “Irradiation damage in 304 and 316 stainless steels: Experimental investigation and modeling. Part I: Evolution of the microstructure,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 326, no. 1, pp. 19–29, 2004.
- [12] E. A. Kenik and J. T. Busby, “Radiation-induced degradation of stainless steel light water reactor internals,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 73, no. 7–8, pp. 67–83, 2012.
- [13] P. J. Maziasz, “Overview of microstructural evolution in neutron-irradiated austenitic stainless steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 205, pp. 118–145, 1993.
- [14] W. J. S. Yang, “Precipitate Evolution in Type 316 Stainless Steels Irradiated in EBR-II: Radiation-Induced Changes in Microstructure,” in *13th International Symposium*, 1987, pp. 628–646.
- [15] A. Renault-Laborne, J. Malaplate, C. Pokor, and B. Tanguy, “Characterization of Precipitates in 316 Stainless Steel Neutron-Irradiated

- at 390°C by the Combination of CDF-TEM, EF-TEM and HR-TEM,” *Eff. Radiat. Nucl. Mater. 26th Vol.*, vol. 74, pp. 1–24, 2014.
- [16] D. J. Edwards, E. P. Simonen, F. A. Garner, L. R. Greenwood, B. M. Oliver, and S. M. Bruemmer, “Influence of irradiation temperature and dose gradients on the microstructural evolution in neutron-irradiated 316SS,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 317, no. 1, pp. 32–45, 2003.
- [17] M. A. Tunes, “A Transmission Electron Microscopy Study of Radiation Damage in Potential Nuclear Materials,” University of Huddersfield, 2019.
- [18] K. L. Murty and I. Charit, “Fundamental Nature of Materials,” in *An Introduction to Nuclear Materials*, Wiley-VCH, 2013, pp. 43–110.
- [19] S. M. Bruemmer, E. P. Simonen, P. M. Scott, P. L. Andresen, G. S. Was, and J. L. Nelson, “Radiation-induced material changes and susceptibility to intergranular failure of light-water-reactor core internals,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 274, pp. 299–314, 1999.
- [20] H. Schroeder and P. F. P. Fichtner, “On the coarsening mechanisms of helium bubbles - Ostwald ripening versus migration and coalescence,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 179–181, no. PART 2, pp. 1007–1010, 1991.
- [21] P. F. P. Fichtner, H. Schroeder, and H. Trinkaus, “A Simulation Study of Ostwald Ripening of Gas Bubbles in Metals Accounting for Real Gas Behaviour,” *Acta Met. Mater.*, vol. 39, no. 8, pp. 1845–1852, 1991.
- [22] P. F. P. Fichtner, H. Schroeder, and H. Trinkaus, “Influence of Real Gas Behavior on The Ostwald Ripening of Inert Gas Bubbles in Bulk Materials,” *Fundam. Asp. Inert Gases Solids*, vol. 279, pp. 299–306, 1991.
- [23] H. Schroeder, P. F. P. Fichtner, and H. Trinkaus, “Inert Gas Bubble Coarsening Mechanisms,” *Fundam. Asp. Inert Gases Solids*, vol. 279, pp. 289–297, 1991.
- [24] D. A. Porter and K. E. Easterling, “Diffusion,” in *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 1992, pp. 60–110.
- [25] G. Was, “Phase Stability under Irradiation,” in *Fundamentals of Radiation Materials Science*, 2007, pp. 433–491.

- [26] P. J. Maziasz and C. J. McHargue, "Microstructural evolution in annealed austenitic steels during neutron irradiation," *Int. Mater. Rev.*, vol. 32, no. 1, pp. 190–219, 1987.
- [27] Z. Jiao and G. S. Was, "Precipitate behavior in self-ion irradiated stainless steels at high doses," vol. 449, pp. 200–206, 2014.
- [28] O. V Ogorodnikova and V. Gann, "Simulation of neutron-induced damage in tungsten by irradiation with energetic self-ions," *J. Nucl. Mater.*, vol. 460, pp. 60–71, 2015.
- [29] G. S. Was *et al.*, "Emulation of reactor irradiation damage using ion beams," *Scr. Mater.*, vol. 88, pp. 33–36, 2014.
- [30] A. Inoue and T. Masumoto, "Carbide reactions ($M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$) during tempering of rapidly solidified high carbon Cr-W and Cr-Mo steels," *Metall. Trans. A*, vol. 11, no. 5, pp. 739–747, 1980.
- [31] A. G. Certain, K. G. Field, T. R. Allen, M. K. Miller, J. Bentley, and J. T. Busby, "Response of nanoclusters in a 9Cr ODS steel to 1 dpa, 525 °C proton irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 407, no. 1, pp. 2–9, 2010.
- [32] Y. Yang, C. A. Dickerson, and T. R. Allen, "Radiation stability of ZrN under 2.6 MeV proton irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 392, no. 2, pp. 200–205, 2009.
- [33] K. E. Sickafus and E. A. Kotomin, *Radiation Effects in Solids*. Springer, 2007.
- [34] R. E. Stoller, M. B. Toloczko, G. S. Was, A. G. Certain, S. Dwaraknath, and F. A. Garner, "On the use of SRIM for computing radiation damage exposure," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B*, vol. 310, pp. 75–80, 2013.
- [35] M. L. Jenkins, "Characterization of Voids and Bubbles," in *Characterization of Radiation Damage by Transmission Electron Microscopy*, 2001, p. 16.
- [36] J. Gan and G. S. Was, "Microstructure evolution in austenitic Fe-Cr-Ni alloys irradiated with protons: Comparison with neutron-irradiated

- microstructures,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 297, no. 2, pp. 161–175, 2001.
- [37] M. T. Robinson and L. M. Torrens, “Computer simulation of atomic-displacement cascades in solids in the binary-collision approximation,” *Phys. Rev. B*, vol. 9, no. 12, p. 15, 1974.
- [38] M. J. Norgett, M. T. Robinson, and I. M. Torrens, “A proposed method of calculating displacement dose rates,” *Nucl. Eng. Des.*, vol. 33, no. 1, pp. 50–54, 1975.
- [39] K. Nordlund *et al.*, “Improving atomic displacement and replacement calculations with physically realistic damage models,” *Nat. Commun.*, pp. 1–8, 2018.
- [40] S. J. Zinkle and B. N. Singh, “Analysis of displacement damage and defect production under cascade damage conditions,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 199, no. 3, pp. 173–191, 1993.
- [41] S. J. Kim, M. A. Nicolet, R. S. Averback, and D. Peak, “Low-temperature ion-beam mixing in metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 1, pp. 38–49, 1988.
- [42] J. H. Ke, E. R. Reese, E. A. Marquis, G. R. Odette, and D. Morgan, “Flux effects in precipitation under irradiation – Simulation of Fe-Cr alloys,” *Acta Mater.*, vol. 164, pp. 586–601, 2019.
- [43] P. R. Okamoto and L. E. Rehn, “Radiation-induced segregation in binary and ternary alloys,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 83, pp. 2–23, 1979.
- [44] H. Wiedersich, P. R. Okamoto, and N. Q. Lam, “A Theory of Radiation-Induced Segregation in Concentrated Alloys,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 83, pp. 98–108, 1979.
- [45] M. S. Bruemmer, L. A. Charlot, J. S. Vetrano, and E. P. Simonen, “Radiation-Induced Grain Boundary Segregation in Austenitic Stainless Steels,” in *MRS Proceedings*, 1994, vol. 373, pp. 119–129.
- [46] S. M. Bruemmer, L. A. Charlot, J. S. Vetrano, and E. P. Simonen, “Radiation-induced grain boundary segregation in austenitic stainless steels,” in *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 1995, vol. 373.

- [47] L. K. Mansur, "Correlation of neutron and heavy-ion damage. II. The predicted temperature shift if swelling with changes in radiation dose rate," *J. Nucl. Mater.*, vol. 78, no. 1, pp. 156–160, 1978.
- [48] "Standard Practice for Neutron Radiation Damage Simulation by Charged-Particle," vol. 96, no. Reapproved 2009, pp. 1–20, 2015.
- [49] P. Thibaux, A. Métenier, and C. Xhoffer, "Carbon diffusion measurement in austenite in the temperature range 500 °C to 900 °C," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 6, pp. 1169–1176, 2007.
- [50] G. S. Was *et al.*, "Resolution of the carbon contamination problem in ion irradiation experiments," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 412, pp. 58–65, 2017.

3 TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, são detalhados os procedimentos experimentais utilizados ao longo deste trabalho, abrangendo desde a etapa de preparação de amostras até as técnicas utilizadas na análise dos efeitos gerados pela irradiação. O capítulo é dividido em duas seções, sendo a primeira referente à parte experimental realizada durante a maior parte do doutorado, em Porto Alegre, enquanto a segunda referir-se-á ao período de seis meses de doutorado sanduíche realizado na Universidade de Huddersfield, no Reino Unido.

3.1 UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS)

A divisão desta seção será feita nas seguintes etapas:

1. Preparação das amostras para implantação e irradiação;
2. Implantação de gás inerte;
3. Recozimento para crescimento de defeitos;
4. Geração de danos por meio da irradiação de íons;
5. Preparação das amostras para microscopia eletrônica de transmissão;
6. Análise por microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons.

3.1.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA IMPLANTAÇÃO E IRRADIAÇÃO

O aço inoxidável consiste num dos materiais mais utilizados na construção de diversos componentes de reatores nucleares, como, por exemplo, em tubos de pressão (onde são armazenados o combustível e os líquidos ou gases refrigerantes) e em válvulas de contenção (estruturas responsáveis pela proteção do reator de fatores externos e, principalmente, pela proteção dos funcionários da radiação gerada no interior do reator). Dentre os diversos tipos de aço, o tipo de liga mais utilizado em reatores consiste no aço austenítico, que possui uma composição mínima de 12% de Cr e 8% de Ni, o que confere a esse tipo de liga uma maior resistência à corrosão. Aços austeníticos também possuem outras propriedades adequadas à aplicação em reatores nucleares, como alta dureza, baixa tensão de escoamento e alta resistência à tração, além de não serem magnéticos e possuírem baixa quantidade de C em sua

composição, o que, a princípio, diminui a tendência dos aços a formar precipitados do tipo carboneto. O aço utilizado para esse trabalho é do tipo AISI 316L, com baixo teor de C, que possui ainda adição de Mo, que contribui para aumentar ainda mais a resistência à corrosão. A composição padrão do aço austenítico AISI 316L, assim como a obtida para o material utilizado neste trabalho, é mostrada na tabela 3.1[1].

Tabela 3-1: Composição padrão do AISI 316L e do material utilizados neste trabalho (chapa de aço 316L), com valores mostrados em peso percentual. Obs: O restante da composição é de Fe.

Material		Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	C
316L	Min	16	10	2	-	-	-	-	-
	Max	18	14	3	2	0,75	0,045	0,03	0,03
Chapa		17,13	12,06	2,50	0,18	0,52	0,02	0,02	0,03

As amostras para implantação e irradiação foram obtidas a partir de chapas quadradas de 10 cm x 10 cm, com 250 µm de espessura. Com o intuito de já preparar as amostras para a última etapa do processo, a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), as amostras são previamente cortadas por um estampador próprio em discos de 3 mm de diâmetro, de acordo com o padrão para a análise por esse tipo de técnica.

Após as amostras estarem no diâmetro correto, realiza-se um polimento mecânico, visando tornar a superfície o mais livre de rugosidades possível, uma vez que as técnicas de implantação ocorrem em uma região muito próxima da superfície (dezenas de nanômetros). Para tal polimento, as amostras são coladas com cera quente em suportes de aço (*stubs*) e alocadas dentro de um *grinder* com precisão de medição de espessura da ordem de micrômetros. Posteriormente, são utilizadas, primeiramente, as lixas metalográficas das classes 1200, 2400 e 4000, nessa ordem, para a realização do polimento manual no equipamento *grinder*. Após o polimento com a lixa 4000, realiza-se polimento manual com pastas de diamante de 1 µm, e, após, ¼ µm, sobre um feltro umedecido próprio para esse tipo de polimento. É extremamente importante que o suporte com as amostras seja lavado com água filtrada corrente por alguns minutos entre os polimentos com pasta de diamante para que se evite

contaminação do feltro com a pasta de menor granulometria com grãos da pasta de maior granulometria, o que prejudica o resultado do polimento. Após a etapa de polimento, a amostra fica praticamente sem nenhuma ranhura visível no microscópio óptico, como mostra a figura 3.1.

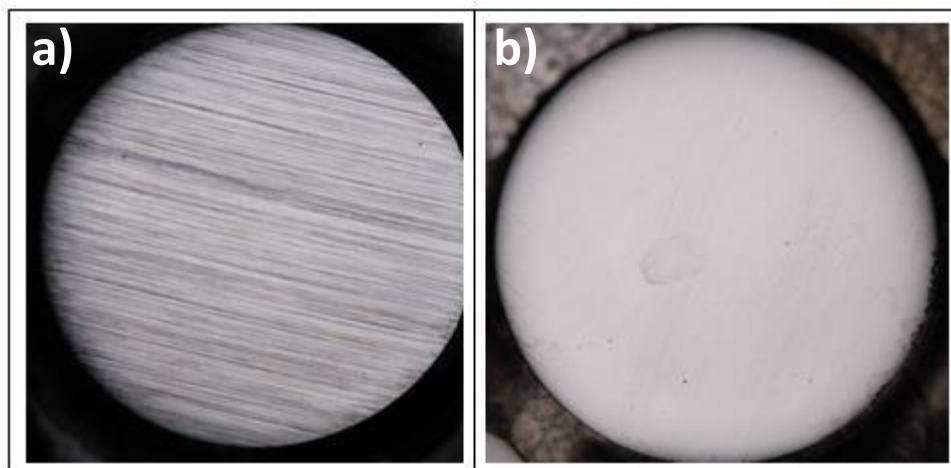


Figura 3-1: Amostra após polimento (a) com primeira lixa (1200) e (b) após último polimento com pasta de diamante de $\frac{1}{4}$ μm .

Após a etapa de polimento inicial, é realizado um processo de solubilização a $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h, sob alto vácuo ($p \approx 2 \times 10^{-6}$ mbar), em um forno convencional, onde as amostras são inseridas em um tubo de quartzo. Esse processo tem como intuito, além de aliviar a tensão mecânica causada pelo processo de polimento, homogeneizar a solução sólida do aço austenítico, de forma a solubilizar qualquer carboneto presente na composição inicial do material. É fundamental que se elimine previamente esses precipitados para que se possam distinguir precipitados formados exclusivamente como efeito da etapa de irradiação. Vale ressaltar também que, durante o processo de tratamento térmico, também ocorre o crescimento do tamanho médio dos grãos da matriz austenítica, atingindo um valor aproximado de dezenas de micrometros. Esse crescimento do tamanho médio dos grãos propicia uma maior observação do que acontece com a microestrutura no interior dos grãos (i.e., longe da região do contorno do grão) no microscópio eletrônico de transmissão.

A temperatura de $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ escolhida, assim como a duração do tratamento térmico, se baseiam no gráfico de formação de precipitação com tempo-temperatura (figura 2.13). Uma vez que a intenção dessa etapa do processo é

solubilizar qualquer aglomeração prévia que possa haver na matriz austenítica, escolhe-se uma combinação tempo-temperatura superior à presença de qualquer tipo de precipitação, e que está de acordo com a temperatura recomendada pela Sociedade Americana de Metais (ASM) para este aço [2], de forma a manter a estabilidade da fase austenita, solubilizando carbonetos previamente presentes e evitando a formação de outras fases do aço. O resfriamento da amostra (*quenching*) acontece à temperatura ambiente, não sendo necessário um resfriamento em um meio viscoso (por exemplo, óleo) para evitar uma curva de precipitação durante o processo de resfriamento.

3.1.2 IMPLANTAÇÃO DE GÁS INERTE

Após o tratamento térmico de solubilização, a próxima etapa do processo experimental consiste na implantação iônica de uma camada de átomos de um gás inerte na matriz austenítica. Como citado anteriormente, em um ambiente de reator nuclear, átomos de gases inertes estão presentes na estrutura dos materiais de revestimento do combustível nuclear, devido ao processo de fissão do urânio e da transmutação do ferro. Para simular essa quantidade de gás inerte difundido dentro da liga de aço, é feito um processo de implantação iônica, onde átomos de um gás inerte são implantados de forma a constituírem um platô de composição razoavelmente homogênea a uma determinada profundidade da superfície da amostra. O gás inerte mais utilizado, de acordo com a literatura, é o hélio (He), pois trata-se de um dos principais subprodutos de fissão do U, assim como o Xe, afetando a região de interface do material de revestimento do combustível.

Para entender como funciona o procedimento experimental da técnica de implantação iônica como um todo, é necessário também entender como funciona o equipamento utilizado no processo. Dessa forma, primeiro é dado enfoque ao implantador presente no Laboratório de Implantação Iônica (LII) da UFRGS, para, posteriormente, detalhar os parâmetros experimentais e as motivações para escolhê-los.

3.1.2.1 O implantador de íons

O equipamento do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS consiste em um acelerador HVEE500 (500 kV). Os íons são primeiramente gerados

através da injeção de gás em fontes com campos magnéticos que oscilam em altas frequências (fontes RF) ou da evaporação térmica a partir de uma amostra sólida (que contém o elemento de interesse) submetida a altas temperaturas. Após, os átomos gerados são bombardeados com elétrons, transformando-os em íons positivamente carregados. Um potencial negativo de 10 a 30 kV é aplicado para extrair os íons positivos da fonte, de forma a direcioná-los para um separador magnético (espectrômetro de massa). Nesse espectrômetro, os íons são selecionados de acordo com sua relação carga/massa, onde se utiliza a equação da força magnética de Lorentz para ajustar a trajetória dos íons que contém apenas a relação carga/massa desejada. Posteriormente, os íons selecionados são submetidos a um novo potencial, de forma a atingirem a energia de implantação desejada, sendo então acelerados ao material-alvo com a ajuda de um conjunto de lentes magnéticas. Todo o processo dentro do implantador é realizado sob condição de alto vácuo ($p \approx 10^{-6}$ Torr).

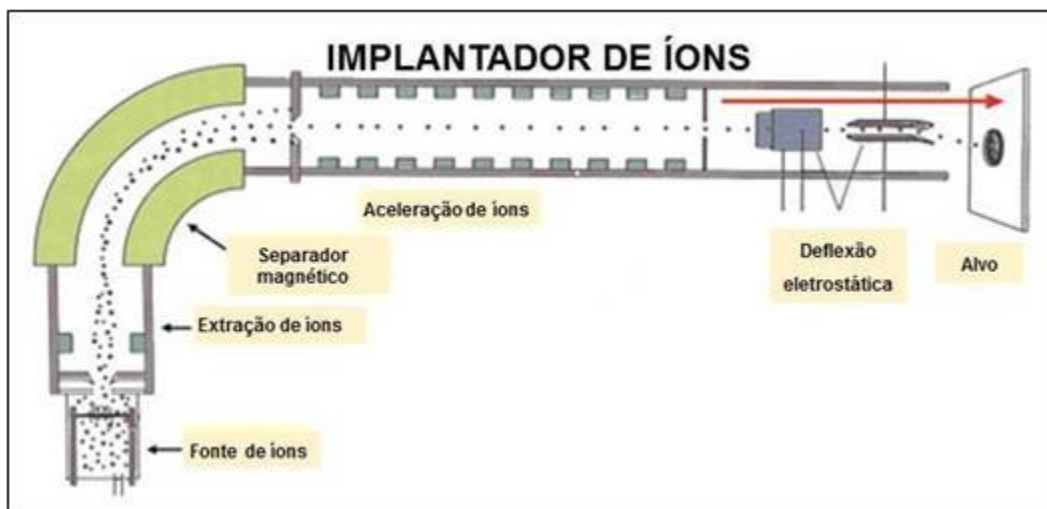


Figura 3-2: Esquema de funcionamento de um implantador de íons.

3.1.2.2 Parâmetros experimentais da implantação de íons

Dentre os gases inertes mais presentes em ambientes de reator nuclear (He e Xe), os efeitos da presença do He são amplamente mais estudados em comparação com qualquer outro gás inerte. Levando em consideração essa maior necessidade do estudo dos efeitos da presença de gases inertes mais pesados na evolução microestrutural de materiais estruturais sob irradiação, o gás inerte escolhido para a parte inicial deste trabalho é o Ar, uma vez que,

devido à limitação de potencial de aceleração em 500 kV do equipamento utilizado, o Ar é o íon mais pesado possível de ser implantado na região de interesse para o desenvolvimento do trabalho. Estudos mostram que os gases inertes seguem uma lei universal [3],[4], de forma que os estudos gerados com outro gás nobre podem, em princípio, ser escalonados para o caso do Xe e do He.

Para saber os parâmetros corretos de energia e fluência de implantação do processo, foram feitos os cálculos de concentração de átomos implantados em função da profundidade, conforme a equação previamente descrita na seção 2.3.1. Além do controle da energia e fluência de implantação, a concentração de átomos de Ar que será implantada na matriz pode afetar a microestrutura resultante. Levando em consideração que a densidade atômica de matriz austenítica é de, aproximadamente, 8×10^{22} átomos·cm⁻³, é possível estimar também a concentração percentual de átomos de Ar implantados utilizando a espessura da camada de implantação (≈ 200 nanômetros). A tabela 3.2 mostra os dados de energia e fluência de implantação para a formação do *plateau* em cinco diferentes concentrações percentuais de Ar utilizadas neste trabalho, enquanto a figura 3.3 ilustra a formação do perfil de implantação do *plateau* de Ar na região de interesse.

Tabela 3-2: Parâmetros de energia e fluência de implantação para formação de plateau de Ar a diferentes concentrações atômicas.

Energia (keV)	Fluência (átomos·cm⁻²)				
430	$5,0 \times 10^{14}$	$1,0 \times 10^{15}$	$2,5 \times 10^{15}$	$5,0 \times 10^{15}$	$1,0 \times 10^{16}$
200	$1,9 \times 10^{14}$	$3,8 \times 10^{14}$	$9,5 \times 10^{14}$	$1,9 \times 10^{15}$	$3,8 \times 10^{15}$
100	$8,5 \times 10^{13}$	$1,7 \times 10^{14}$	$4,25 \times 10^{14}$	$8,5 \times 10^{14}$	$1,7 \times 10^{15}$
Soma	$7,75 \times 10^{14}$	$1,55 \times 10^{15}$	$3,88 \times 10^{15}$	$7,75 \times 10^{15}$	$1,55 \times 10^{16}$
Concentração (at%)	0,05	0,10	0,25	0,50	1,00

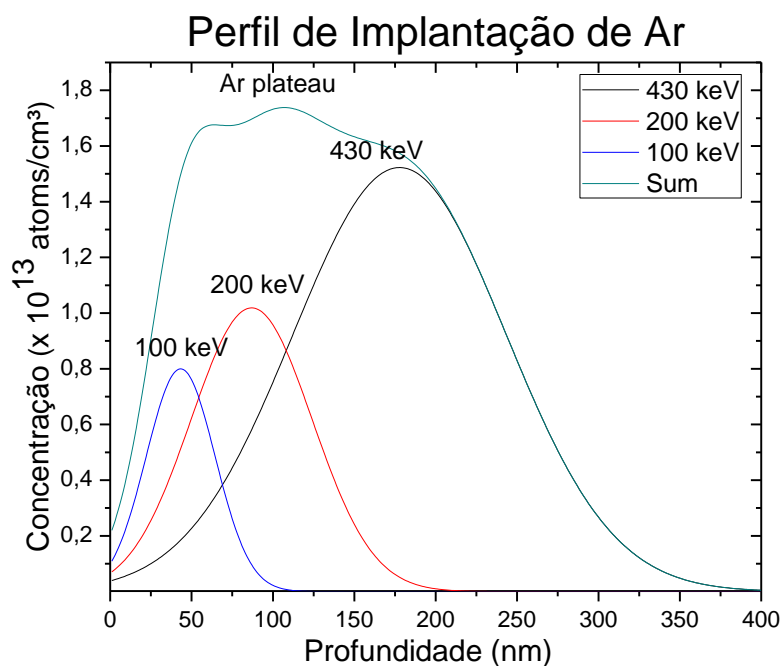


Figura 3-3: Energias de implantação de Ar, mantendo a proporção entre as fluências, para formação de *plateau* de concentração.

3.1.3 RECOZIMENTO PARA CRESCIMENTO DE DEFEITOS

Após as amostras serem implantadas com a camada de Ar, elas foram submetidas a um recozimento para haver nucleação e crescimento de defeitos nas amostras, como, por exemplo, bolhas e cavidades. Esse processo ocorre experimentalmente de forma idêntica ao processo inicial de solubilização, baseando no gráfico de precipitação por tempo-temperatura. Porém, nessa etapa, o objetivo consiste em formar os defeitos evitando a formação de qualquer tipo de precipitação, especialmente carbonetos, durante o recozimento. Assim, baseando-se no gráfico da figura 2.13, as amostras foram recozidas a 550 °C por 2h. O recozimento das amostras é realizado sob vácuo aproximado de 1×10^{-6} mbar.

3.1.4 GERAÇÃO DE DANOS POR MEIO DA IRRADIAÇÃO DE ÍONS

Nos reatores nucleares, os danos são acumulados ao longo do tempo devido à irradiação por nêutrons, provindos das reações de fissão nuclear das pastilhas de combustível, geralmente compostas de dióxido de urânio (UO₂) [5]. Para a simulação dessa irradiação por nêutrons são utilizados íons energéticos, que geram a mesma quantidade de dano, quantificado em termos de dpa, em um intervalo de tempo bem menor, e não tornam a amostra radioativa.

Novamente, é discutido primeiramente o equipamento disponível no Laboratório de Implantação Iônica, para depois serem detalhados o procedimento experimental e os parâmetros utilizados para a irradiação iônica.

3.1.4.1 O acelerador de íons

O equipamento disponível no LII para experimentos típicos de irradiação é o acelerador Tandem (3 MeV). O funcionamento do acelerador é similar ao do implantador descrito anteriormente. Inicialmente, os átomos dos elementos desejados são gerados através do *sputtering* de uma amostra que contenha o elemento de interesse utilizando um feixe de Cs. Esses átomos ficam carregados negativamente e são então direcionados a um *magnetron* de injeção, onde é feita a primeira seleção de carga/massa. Os íons são então acelerados até o *stripper*, onde esses íons ficam positivamente carregados, devido à retirada de elétrons dos íons por um fluxo de gás N₂ presente no *stripper*. Após, os íons passam por uma nova seleção de carga/massa e são finalmente acelerados até o alvo de interesse através de lentes magnéticas. A câmara onde as amostras-alvo ficam possui um sistema de aquecimento que pode atingir temperaturas até aproximadamente 700 °C. Todos os experimentos são realizados em alto-vácuo.

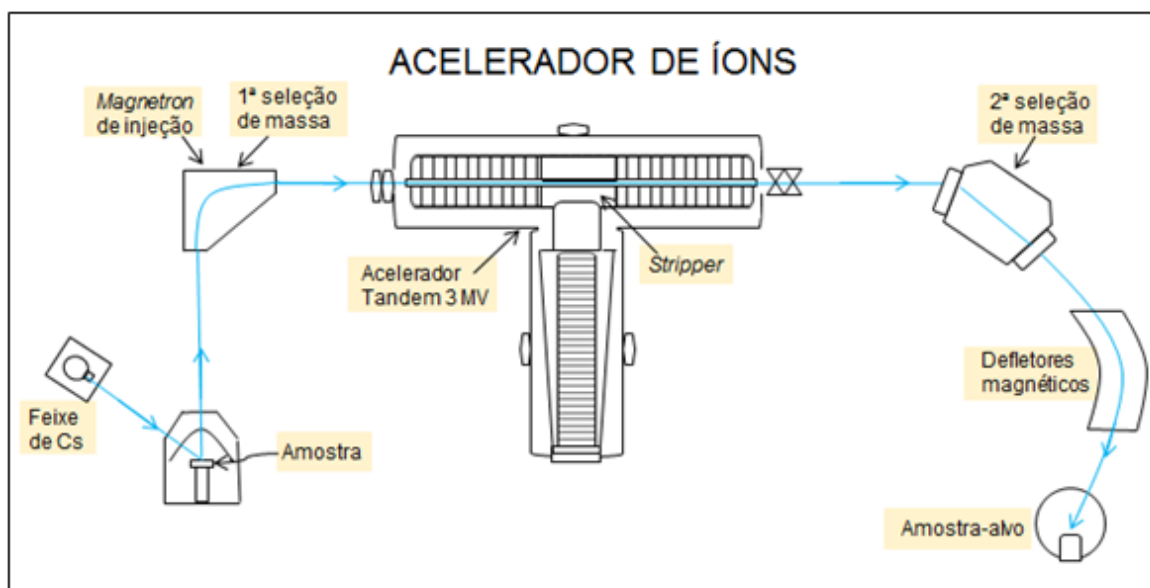


Figura 3-4: Esquema do acelerador de íons Tandem (3 MV) do LII.

3.1.4.2 O experimento de irradiação de íons

Para a realização do experimento com irradiação de íons, as amostras são posicionadas em um porta-amostras de cobre e presas por uma máscara de

aço, conforme mostrado na figura 3.5a. O porta-amstras é feito de cobre por se tratar de um elemento com boa condutividade térmica a maiores temperaturas, evitando o superaquecimento das amostras, além de possuir alto ponto de fusão em comparação a outros materiais metálicos, evitando que haja alteração no estado físico do porta-amstras durante o processo de irradiação em altas temperaturas. O porta-amstras é então fixado no suporte que será inserido na câmara de implantação do acelerador. A figura 3.5b ilustra a montagem final do porta-amstras inserido na câmara do acelerado, onde o *shutter* de aço é utilizado para tapar metade do porta-amstras após ser atingida determinada fluência, possibilitando, dessa forma, que sejam realizados experimentos simultâneos com duas fluências diferentes de irradiação.

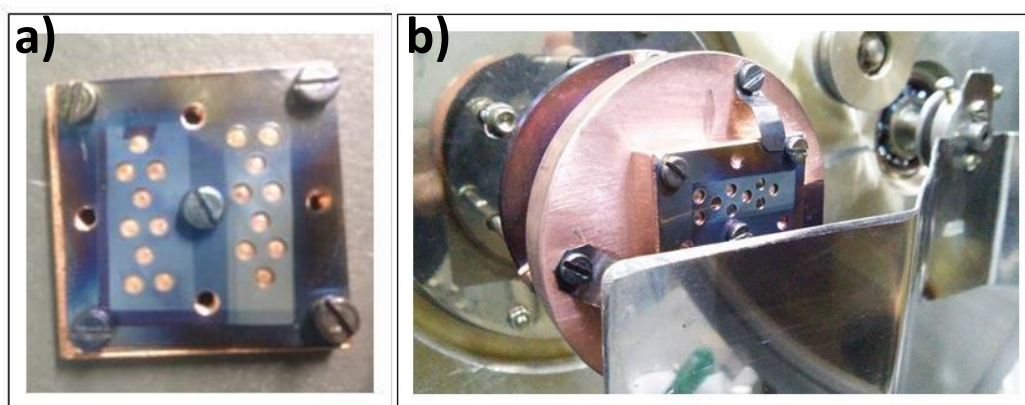


Figura 3-5: (a) Porta-amstras de cobre com máscara de aço onde são posicionadas as amostras e (b) porta-amstras inserido na câmara de implantação do acelerador Tandem, com um *shutter* de aço tapando metade do porta-amstras.

Para o processo de irradiação da amostra, foram escolhidos íons de ouro (Au), levando em consideração especialmente dois motivos: i) o íon de Au é muito pesado, de forma a produzir cascatas de colisões com muitos átomos deslocados de suas posições na rede cristalina da matriz, o que significa que a taxa de dano gerado (i.e., $\text{dpa}\cdot\text{s}^{-1}$) é extremamente alta, sendo necessárias menores fluências para atingir uma alta quantidade de dano acumulado; ii) analisando a região de interesse contendo o *plateau* de Ar (até ≈ 250 nm de profundidade), os íons de Au representam uma boa condição de energia para implantação nessa profundidade, uma vez que a produção de feixes de Au a altas energias (maior grau de ionização) é amplamente dominada pela equipe técnica do LII, de forma que o feixe de íons resultante pode ser mais intenso e

estável, facilitando a aquisição de irradiações de altas quantidades de dano acumulado.

Partindo da profundidade onde foram implantados os átomos de gás inerte (Ar) na amostra ($0 < R_p < 250$ nm), para que seja possível irradiar os íons de ouro, eles necessariamente devem atravessar essa região, como ocorre com os nêutrons em um reator. Assim, com certa margem de segurança, calcula-se a penetração dos íons na amostra para, aproximadamente, 500 nm, de forma que os íons não se alojem na amostra na mesma região dos átomos de gás inerte. Ressalta-se que a função dos íons é atravessar a região contendo a camada de gás inerte, onde, ao longo de seu percurso, gerem cascatas de colisões que alterem as posições dos átomos na rede, de forma a criar os precipitados e defeitos desejados para análise.

A simulação para a irradiação com íons de ouro foi feita utilizando uma energia de 5 MeV, em uma matriz de aço austeníticos, supondo a composição como 74% Fe, 18% Cr e 8% Ni. A simulação foi feita no software SRIM 2008, corrigindo os valores de energia de deslocamento de 25 eV para 40 eV e de energia de rede de 3 eV para 0 eV, segundo Stoller et al. [6]. A figura 3.6a ilustra os perfis de implantação de Ar e Au, mostrando que a superposição na região de interesse é mínima. Para definir as fluências a serem utilizadas, deve-se levar em consideração a equivalência em danos com a unidade dpa. A equação (2) apresentada previamente define como calcular a quantidade de dano em termos de dpa através da irradiação iônica. Assim, sabendo o valor da densidade atômica da matriz do AISI 316L ($\approx 8 \times 10^{22}$ átomos·cm⁻³), é necessário saber a taxa de geração de vacâncias dos íons de Au incidentes na amostra para definir a fluência necessária de forma a atingir a quantidade de dpa desejada. Através da mesma simulação realizada com o software SRIM, da qual foi obtida o perfil de implantação da figura 3.6a, é possível obter um valor aproximado da taxa de geração de vacâncias de íons incidentes na matriz austenítica. A figura 3.6b ilustra tanto o perfil de implantação quanto o perfil de dano causado pelos íons de Au. Observa-se que há uma variação de dpa ao longo da amostra, ocasionada pela variação na taxa de geração de vacâncias com a profundidade.

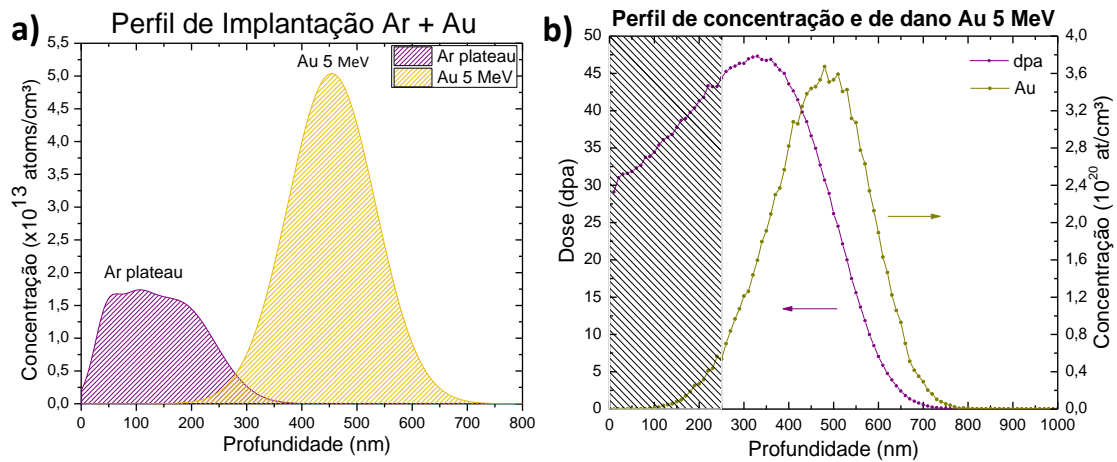


Figura 3-6: (a) Perfis de implantação de Ar e Au e (b) perfis de implantação e de dano de Au, evidenciando a área de interesse (hachurada).

Para que os danos gerados pela irradiação se desenvolvam o suficiente para serem analisados por microscopia eletrônica de transmissão, escolheu-se uma fluência de irradiação do feixe de Au de 1×10^{16} átomos \cdot cm⁻². Utilizando a equação para dpa e o perfil de dano mostrado na figura 3.7, a quantidade de dano total, medida em unidades de dpa, na região contendo o *plateau* de Ar, varia de ≈ 31 a 45 dpa. Para esse trabalho, foi adotado o valor médio (≈ 38 dpa), desprezando assim a variação presente, uma vez que as análises de microscopia eletrônica de transmissão nesta etapa do trabalho foram feitas realizando apenas utilizando amostras em *plan-view*, de forma que não é possível realizar um perfil de dano com a espessura da amostra experimentalmente. Em alguns casos, também será utilizada uma fluência de irradiação de 5×10^{15} átomos \cdot cm⁻², gerando uma quantidade de dano total média de ≈ 19 dpa.

A temperatura do processo de irradiação será, na maioria dos casos, de 550 °C, mas também serão utilizadas as temperaturas de 450 °C e 500 °C para análises específicas.

3.1.5 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Para a preparação das amostras para a etapa de análise por MET em geometria planar (*plan-view*), as amostras passam por um novo processo de desbaste e polimento. Primeiramente, as amostras são coladas em um *stub* de acrílico, que é fixado em um suporte e levado para uma politriz de alta

velocidade, onde as amostras são desbastadas até uma espessura de $\approx 60 \mu\text{m}$. Após a etapa de desbaste, o *stub* com as amostras é levado ao *dimple grinder*, onde é feito outro desbaste mecânico utilizando-se um disco de polimento de aço junto com uma pasta de diamante contendo partículas de, no máximo, $3 \mu\text{m}$. Neste aparelho, uma região central da amostra é desbastada (o disco cava uma “cova” na amostra) até chegar a uma espessura de $\approx 40 \mu\text{m}$. Posteriormente, são feitos polimentos finos com pastas de diamante de $1 \text{ e } \frac{1}{4} \mu\text{m}$, de forma a diminuir a rugosidade e a deformação plástica superficiais da amostra.

A última etapa do processo de preparação para análise por MET consiste no desbaste iônico, realizado no equipamento *ion milling* (modelo Gatan 691 PIPS). Nesse processo, dois feixes de Ar com energia de 4 keV incidem focalizando no centro da amostra com inclinação de 6° , em *single-tilt*, enquanto a amostra rotaciona continuamente, até gerar um orifício [7]. Por fim, um novo desbaste iônico com íons de Ar de 1 keV e 3° de angulação melhora a uniformidade da superfície na região ao redor do orifício, que será a região analisada no MET, pois, devido ao formato de cunha da amostra, é a região com menor espessura. Devido à baixa energia utilizada no processo, o desbaste iônico não introduz defeitos na região de interesse. A imagem 3.7 ilustra uma microscopia óptica de uma amostra pronta para a análise por MET. Ressalta-se que, apesar da região externa da amostra estar danificada, a região de interesse consiste apenas nos primeiros micrometros ao redor do orifício.

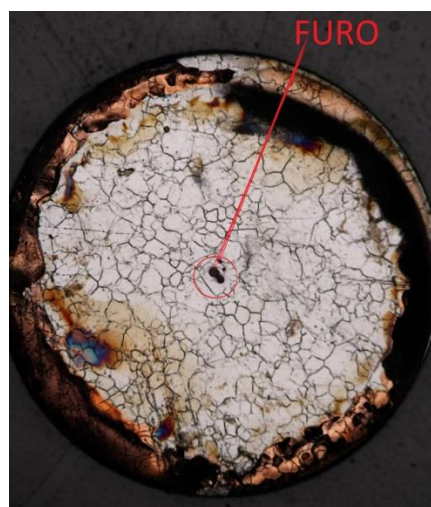


Figura 3-7: Microscopia óptica da amostra após etapa de desbaste iônico, mostrando o orifício no centro.

3.1.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica comumente utilizada na análise e caracterização da microestrutura e da morfologia de materiais sólidos, e é provavelmente o método mais importante e amplamente utilizado na área de ciência dos materiais, especificamente na área de efeitos por irradiação, onde foi capaz de contribuir para uma melhor compreensão de como a microestrutura evolui sob irradiação. A grande utilidade do MET nessa área deriva do fato de que os efeitos macroscópicos causados por irradiação comumente observados em materiais e que comprometem sua performance (como endurecimento e inchamento) são, na verdade, consequências de eventos que ocorrem na escala micro e nanométrica [8]. A capacidade de um MET em realizar imagens de rotina em magnificações de 10^5 vezes ou até maiores, com resolução, em alguns casos, sub-nanométrica, torna o MET uma peça-chave no estudo de defeitos causados por irradiação. Em conjunto com a técnica de microscopia, técnicas analíticas (como espectroscopia de dispersão em energia de raios X, EDX, e espectroscopia de perda de energia de elétrons, EELS) podem ser combinadas com o MET, ajudando na caracterização química dos materiais através da análise de excitações eletrônicas causadas pela interação entre os elétrons incidentes e a amostra. Além disso, a capacidade dos METs em realizar experimentos em altas e baixas temperaturas (com a utilização do porta-amostras adequado), assim como experimentos de deformação elástica-plástica e até mesmo a combinação com um feixe de íons através da inserção de uma seção extra ao longo da coluna do microscópio, possibilitando a realização de experimentos de irradiação *in-situ* de duplo feixe (como será mostrado na seção 3.2), torna a MET uma técnica altamente abrangente e útil para diversas áreas de conhecimento.

Assim como foi feito nas etapas de implantação de Ar e irradiação com íons, será dada, primeiramente, ênfase ao equipamento e à técnica de microscopia eletrônica de transmissão de forma geral, para, posteriormente, serem discutidas, em detalhes, as técnicas utilizadas nas análises presentes neste trabalho.

3.1.6.1 O microscópio

O microscópio utilizado nesta etapa do trabalho é um microscópio eletrônico de transmissão modelo JEM-2010 da JEOL, com feixe de elétrons de 200 keV como energia, disponível no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS [9].

O funcionamento do microscópio ocorre primeiramente pela extração do feixe de elétrons de uma fonte (canhão) por emissão termiônica (filamento de tungstênio (W) ou cristal de hexaboreto de lantânio (LaB_6), sendo este último o caso do MET JEM 2010 utilizado neste trabalho) ou emissão de efeito de campo (FEG, com ponteiros de tungstênio, em METs mais avançados). Na emissão termiônica, o material é aquecido até superar a função trabalho, de forma a emitir elétrons a partir de sua superfície. Já na emissão por efeito de campo, potenciais elétricos altamente negativos são aplicados em um eletrodo, induzindo um alto gradiente de potencial na ponteira do material, causando a emissão de elétrons através dessa ponteira. Após a emissão dos elétrons (seja por emissão termiônica ou efeito de campo), eles são acelerados por potenciais que variam de 60 a 300 kV, dependendo do tipo de microscópio e de sua aplicação. Vale ressaltar que, apesar do amplo espectro de energia ao qual os elétrons podem ser acelerados, a coerência em energia dos METs é bastante alta, sendo a dispersão em energia para um MET de emissão termiônica em torno de 3 eV (a 100 keV), chegando até 0,3 eV para um MET com emissão de campo “a frio” (a 100 keV), ou seja, realizada à temperatura ambiente. Para isso, ainda na câmara da fonte, o feixe passa por uma abertura que corrige a diferença existente entre as trajetórias de cada elétron, assim como a energia individual dos elétrons, tornando o feixe coerente tanto espacial quanto temporalmente.

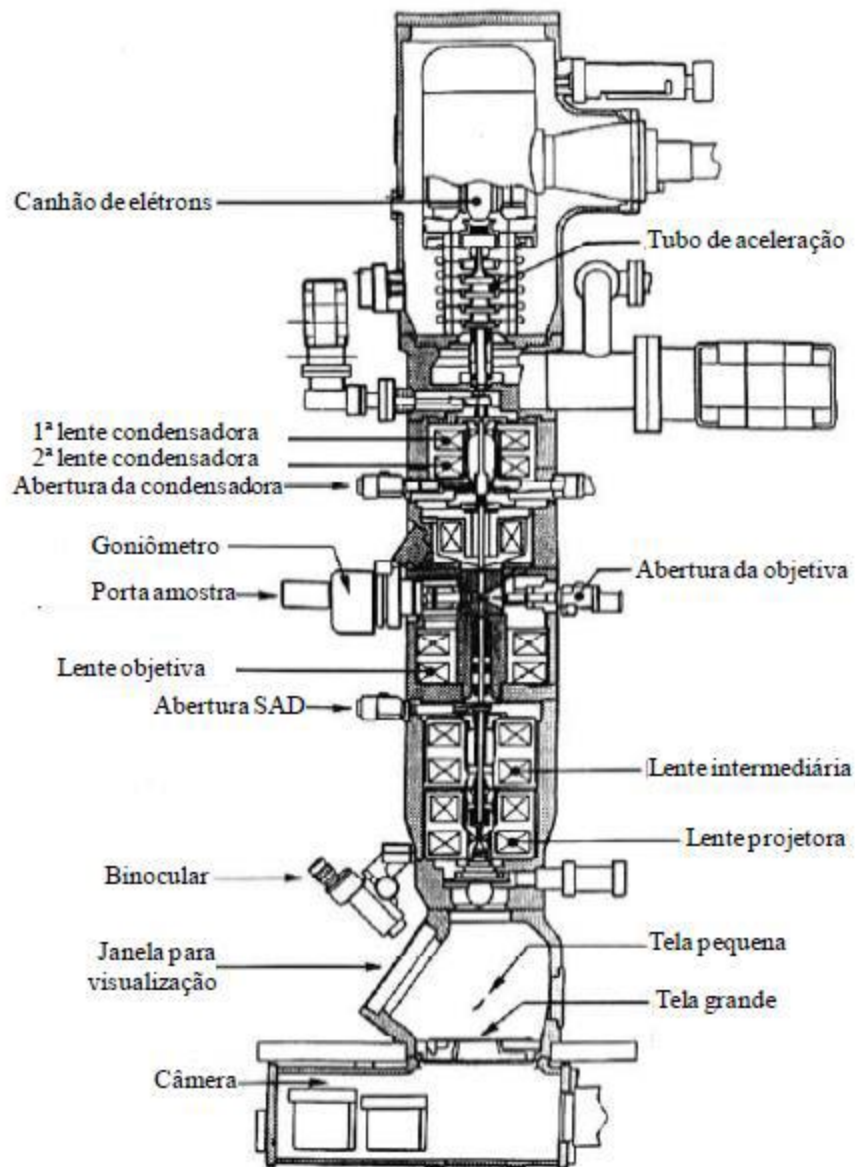


Figura 3-8: Imagem esquemática dos componentes de um microscópio eletrônico de transmissão.

Após a emissão e aceleração dos elétrons, os elétrons passam pelas lentes magnéticas condensadoras, cuja função é controlar o brilho e o ângulo de convergência do feixe ao incidir sobre a amostra. Posteriormente, o feixe de elétrons incide sobre a amostra, dando início a fenômenos de espalhamento. A amostra é posicionada entre as lentes objetivas, que tem como função focalizar os elétrons espalhados em pontos específicos (de acordo com o ângulo de espalhamento) no plano focal inferior (*backfocal plane, BFP*), permitindo, dessa forma, a formação de um padrão de difração. Há também a possibilidade de inserção de uma abertura, conhecida como abertura da objetiva, que permite selecionar a região do BFP a ser utilizada para a formação da imagem,

possibilitando a formação de imagens de campo escuro. Seguindo para baixo no diagrama da coluna do microscópio, localiza-se o primeiro plano de imagem, onde as imagens são formadas. As lentes intermediárias servem para selecionar a informação gerada no BFP ou no primeiro plano de imagem, de forma que, posteriormente, essa informação seja amplificada pelas lentes projetoras em uma tela fosforescente ou em uma câmera CCD [10]. Um diagrama esquemático padrão de um microscópio eletrônico de transmissão (MET) é mostrado na figura 3.8.

3.1.6.2 Tipos de contraste

A informação obtida para análise provém basicamente de dois processos de espalhamento: elástico, onde os elétrons do feixe interagem com o potencial de Coulomb efetivo dos núcleos dos átomos da amostra, e inelástico, onde os elétrons do feixe interagem com os elétrons presentes na amostra. No espalhamento elástico, não há perda de energia, e os elétrons do feixe podem interagir com um único átomo da matriz, sem carregar informação estrutural (espalhamento incoerente), ou com vários átomos da matriz, possibilitando a obtenção de informações sobre a estrutura da amostra (espalhamento coerente). Esse último caso resulta no fenômeno de difração, que pode ser descrito pela Lei de Bragg. A difração é um processo extremamente importante na análise de materiais, pois providencia informações sobre a cristalografia da amostra. Já no espalhamento inelástico, há transferência de energia cinética do elétron do feixe para um dos elétrons da amostra, ocasionando uma deflexão a baixo ângulo [11]. Os processos de interação e espalhamento sofridos por um elétron incidente sobre uma amostra são exemplificados na figura 3.9.



Figura 3-9: Processos de espalhamento sofridos por elétrons ao interagir com a amostra.

O tipo de informação obtido de uma análise no microscópio eletrônico de transmissão pode ser obtido por diferentes tipos de contraste que podem ocorrer no padrão de espalhamento do feixe gerado pela amostra, uma vez que o espalhamento dos elétrons pela amostra pode alterar tanto a *amplitude* quando a *fase* da função de onda dos elétrons. Esses tipos de contraste serão brevemente discutidos a seguir.

3.1.6.2.1 Contrastes de Amplitude:

I. Contraste de massa-espessura

Esse tipo de contraste ocorre por meio do espalhamento elástico (espalhamento de Rutherford) *incoerente* dos elétrons. Esse espalhamento depende fortemente da variação do número atômico (diferentes massas) e da espessura do material. Elementos com maior Z, assim como regiões mais espessas da amostra, interagem mais fortemente com feixe, causando maior espalhamento e gerando regiões mais escuras na imagem. Por outro lado, regiões mais claras na imagem são atribuídas a regiões mais finas e/ou com elementos de menor Z presentes. Para acentuar esse tipo de contraste, deve-se inserir a abertura da lente objetiva: i) ao redor do feixe transmitido no padrão de difração (criando uma imagem de campo claro), que “bloqueia” os elétrons espalhados a ângulos maiores, dessa forma tornando a imagem mais escura nas regiões com maior espalhamento ou ii) ao redor de um dos feixes espalhados no padrão de difração (criando uma imagem de campo escuro) para selecionar

apenas o espalhamento proveniente dessa determinada orientação. Ambas são formas de aumentar o contraste de amplitude presente na amostra, além de diminuir o efeito de aberração das lentes. Vale ressaltar que, quanto menor a abertura inserida, maior será o contraste, porém com o custo de menor resolução, uma vez que menos elétrons serão coletados. O contraste de massa-espessura se torna ainda mais importante ao analisar amostras não-cristalinas (como polímeros e amostras biológicas em geral), uma vez que não há contribuição de contraste por difração.

II. Contraste de difração

O contraste de difração ocorre devido ao espalhamento elástico *coerente* dos elétrons. O contraste de difração pode ser considerado um tipo especial de contraste de amplitude que ocorre em ângulos específicos determinados pela Lei de Bragg para materiais cristalinos. Em geral, o padrão de difração é utilizado para saber quais orientações selecionar (posicionando a abertura da objetiva) para formar uma imagem de campo claro ou campo escuro que aumente o contraste de massa-espessura. Porém, caso o interesse seja em visualizar o contraste de difração em si, pode-se utilizar a técnica de dois feixes. Nessa técnica, a amostra é inclinada para um dos feixes refletidos apresente alta intensidade (o outro feixe é o transmitido. Dessa forma, é possível fazer imagens de campo claro e campo escuro correspondentes que apresentem alto contraste devido à orientação dos elétrons espalhados segundo a condição de Bragg para o feixe refletido. Este tipo de condição permite diferenciar defeitos estendidos como discordâncias devido à deformação causada nos planos da rede cristalina.

III. Contraste Z

O contraste Z é um tipo específico de contraste de massa-espessura para alta resolução (nível atômico). Imagens com contraste Z também são chamadas de imagens de campo escuro anulares de alto ângulo (HAADF), uma vez que são detectadas através de altos ângulos de espalhamento (feixes que sofreram maiores espalhamentos) por um detector em formato de anel com alto diâmetro interno (em torno de 4 mm), de forma a minimizar efeitos de espalhamentos que satisfaçam a condição de Bragg (o detector, em geral, coleta elétrons espalhados a $\theta > 3^\circ$). Assim como no contraste de massa-espessura, o ângulo em que os

elétrons são espalhados depende do quadrado do número atômico (Z^2) do alvo (seção de choque de Rutherford). Dessa forma, a quantidade de elétrons detectados é proporcional à concentração de elementos em cada ponto varrido pelo feixe. Esse tipo de contraste, mais comumente utilizado em microscópios eletrônicos de transmissão por varredura (METVs) são muito úteis para observação de átomos ou colunas atômicas individuais em regiões muito finas da amostra, o que também diminui a influência da espessura sobre a medida, acentuando a importância do número atômico na formação do contraste.

3.1.6.2.2 *Contraste de Fase:*

O contraste de fase resulta da interferência de ondas espalhadas com diferenças de fase entre si, sendo que essa diferença pode ser causada quando a onda atravessa regiões que possuem diferentes densidades ou espessuras, como, por exemplo, regiões que apresentem fronteiras de grãos, interfaces ou cavidades. O contraste chamado de franjas de Fresnel, muito utilizado para caracterização de cavidades e bolhas, ocorre apenas quando a lente objetiva está fora de foco. Quando a imagem está subfocada (*underfocus*), cavidades aparecem como regiões mais claras cercadas por um anel (franjas de Fresnel) mais escuro, enquanto quando a imagem está superfocada (*overfocus*), as cavidades aparecem como regiões mais escuras circundadas por um anel mais claro. Já o contraste de fase de alta resolução consiste em orientar o feixe de elétrons alinhando-o com um eixo cristalino da amostra, gerando diversos pontos de difração. Assim, a diferença de caminho óptico entre os feixes difratado e direto, somados às imperfeições da lente objetiva, promove uma diferença de fase, resultando em uma imagem relacionada à periodicidade dos planos cristalinos difratantes, permitindo sua visualização.

3.1.6.3 Difração de elétrons

Uma das técnicas mais importantes e versáteis em microscopia eletrônica de transmissão trata-se da difração de elétrons, de forma que é útil especificá-la um pouco mais, explicar como funciona a aquisição de um padrão de difração e como correlacioná-lo com o material em análise. Uma definição geral de difração diz que ela consiste em uma interação entre uma onda e um objeto de qualquer tipo [12], onde ocorre o espalhamento da onda incidente de forma isotrópica. Entretanto, o que caracteriza os padrões de difração medidos

experimentalmente é que há algumas direções que satisfazem a relação conhecida como Lei de Bragg, dada por:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (7)$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda do elétron (associado à sua energia), d é a distância interplanar entre dois planos cristalinos consecutivos e θ é o ângulo de reflexão entre o feixe e o plano (utiliza-se o termo reflexão considerando-se a semelhança da função dos planos atômicos com um espelho na ótica linear). Essa lei determina que a diferença de caminho óptico percorrido entre ondas espalhadas por planos cristalinos adjacentes deve ter um valor múltiplo do comprimento de onda incidente, de forma que se tenha uma interferência construtiva (i.e., as cristas das frentes de ondas dos elétrons se somam). A figura 3.10a ilustra a diferença de caminho óptico gerada pelos eventos de espalhamento que geram a Lei de Bragg, onde os feixes R_1 e R_2 , pertencentes à frente de onda W_i , são espalhados pelos átomos C e B, respectivamente, presentes nos planos atômicos P_1 e P_2 , com um ângulo θ , dando origem à frente de onda espalhada W_D . Outra maneira de chegar à mesma relação é dada pela relação geométrica de Laue, representada na figura 3.10b. Percebe-se que o ângulo entre o vetor de onda incidente e o vetor de onda espalhado (cujos módulos são $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_D| = \lambda^{-1}$, uma vez que se trata de um espalhamento elástico) é duas vezes o ângulo de espalhamento θ . Dessa forma, é possível formar um triângulo retângulo com o vetor de onda $\mathbf{K} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_D$, e, considerando que para haver espalhamento de Bragg, deve-se ter $|\mathbf{K}| = d^{-1}$, chega-se à mesma relação proposta pela Lei de Bragg, $\lambda = 2d\sin\theta$.

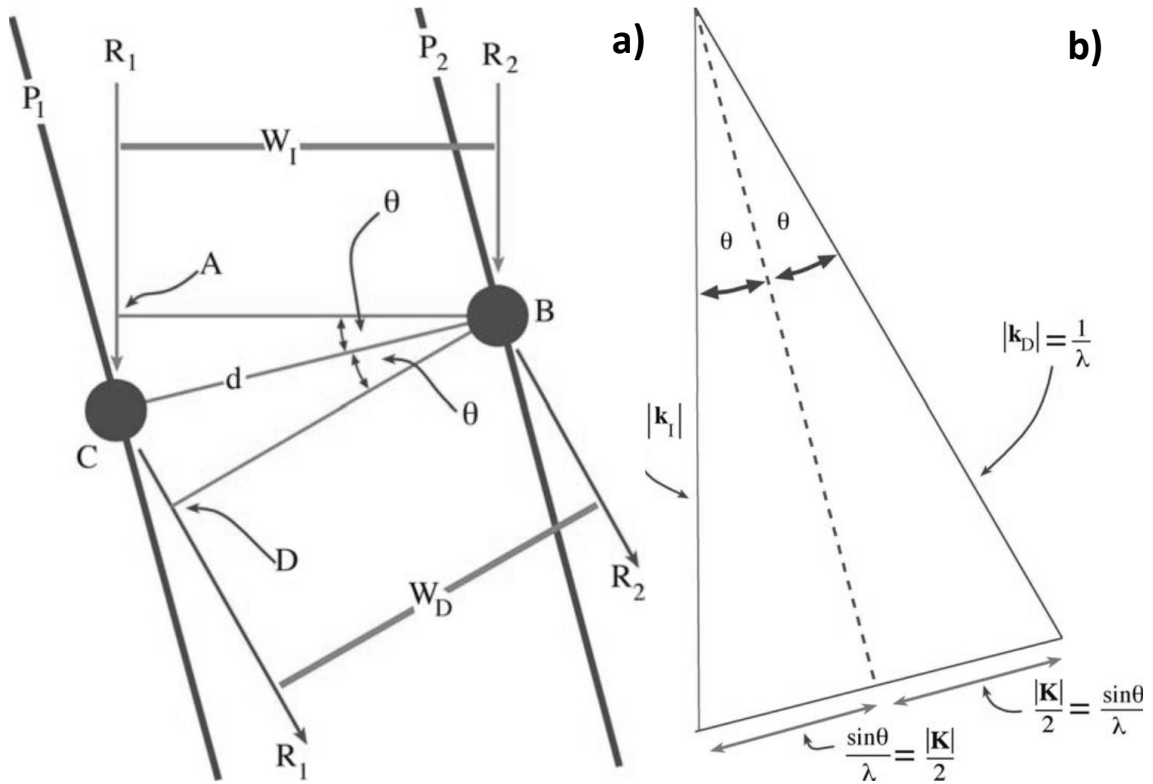


Figura 3-10: (a)Evento básico de espalhamento que gera a Lei de Bragg e (b) representação geométrica de Laue. Extraídas e adaptadas de [12].

Uma vez que a rede cristalina consiste em um arranjo finito tridimensional, os pontos no espaço recíproco são, na verdade, discos, pois levam em consideração o que é chamado de erro de excitação (ou parâmetro de desvio), s , que mede o quanto o vetor espalhado se desvia da condição exata de Bragg. Esse parâmetro é dado por:

$$\mathbf{K} = \mathbf{g} + \mathbf{s}$$

Onde \mathbf{K} é o vetor de onda espalhado e \mathbf{g} é o vetor de onda que satisfaz a condição de Bragg. Para melhor entender a importância do erro de excitação, é necessária uma representação mais ampla das interações entre feixe e amostra. Essa representação é dada tridimensionalmente pela esfera de Ewald [13], cuja adaptação bidimensional é ilustrada na figura 3.11.

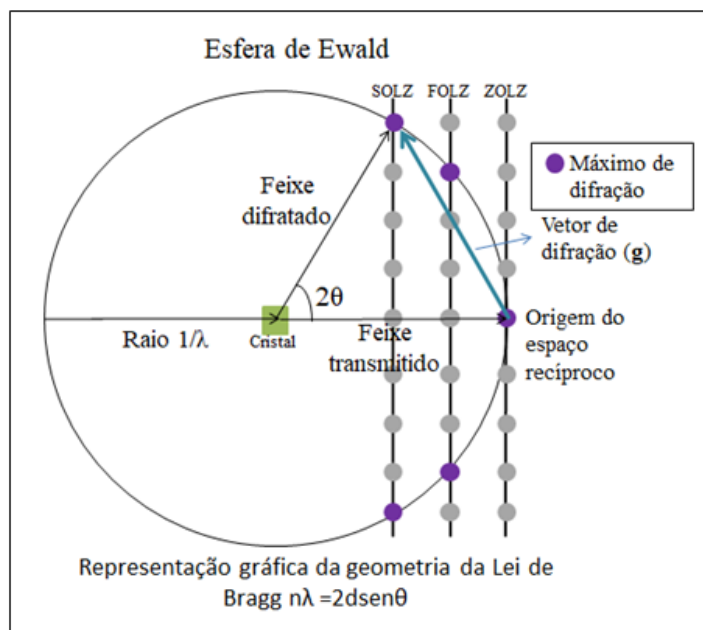


Figure 3-11: Representação bidimensional da esfera de Ewald. Extraído e adaptada de [14].

A Lei de Bragg, de acordo com a esfera de Ewald, assim como a condição de Laue, pode ser representada pela equação:

$$\text{sen } \theta = \frac{g/2}{1/\lambda} = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (8)$$

Onde g é o vetor de difração e d_{hkl} é a distância interplanar entre planos de índices de Miller h , k e l . As abreviações ZOLZ, FOLZ e SOLZ são para as diferentes ordens das zonas de Laue (em inglês, *zero*, *first* e *second*). Pela esfera de Ewald, é possível relacionar o comprimento de onda da radiação incidente com o padrão de difração que será gerado, pois o raio da esfera é dado pelo vetor de onda, que é dado pelo inverso do comprimento de onda. Dessa forma, diferentes tipos de radiação irão fornecer diferentes esferas de Ewald, de forma que as condições para satisfazer um máximo de difração serão diferentes. Isso implica que as informações obtidas por difração de diferentes fontes são diferentes, e, às vezes, até mesmo complementares.

Para o caso dos elétrons, o comprimento de onda depende da energia. A energia típica de elétrons em MET é na faixa de 100 a 300 keV, o que leva a um comprimento de onda entre 0,037 a 0,020 Å. Com o comprimento de onda tão pequeno, o raio da esfera de Ewald é muito grande, o que aumenta a probabilidade de que pontos da rede recíproca intersectem a casca de esfera,

de forma a satisfazerem a condição de difração. Soma-se a isso o erro de excitação, que faz com que os pontos no espaço recíproco se tornem discos, aumentando ainda mais a probabilidade de intersecção. No caso de elétrons, são detectados, principalmente, pontos na zona de Laue de ordem zero, devido ao enorme raio da esfera de Ewald.

Uma vez que é grande a probabilidade de interação dos elétrons com a matéria, é comum que aconteça eventos de espalhamentos múltiplos. Para evitar esses eventos que dificultam a interpretação correta dos dados, deve-se tomar o cuidado de deixar a amostra com a espessura fina o suficiente, porém não fina demais que diminua consideravelmente a probabilidade de interação e dificulte a formação de um padrão de difração. Em geral, uma espessura aproximada de 100 nm é considerada adequada para a maioria dos materiais em um TEM, porém, as particularidades de cada material e as necessidades de análise devem ser levadas em consideração.

Através do padrão de difração obtido, é possível extrair informações relacionadas à cristalinidade da amostra. Uma vez que cada cristal tem sua orientação, e cada orientação gera seu próprio conjunto de *spots*, amostras policristalinas tendem a formar anéis concêntricos. Analogamente, amostras amorfas apresentam apenas um padrão borrado, sem indicação de periodicidade na rede cristalina do material. As informações obtidas através da difração estão situadas no espaço recíproco, que se relacionam com o espaço real pela seguinte equação:

$$g = \frac{R\lambda}{d} \quad (9)$$

Onde R é o comprimento da câmara (distância entre a amostra e o anteparo onde é projetado o padrão de difração) e d é o espaço interplanar no espaço real. Uma vez que os valores de R e λ são valores conhecidos, a relação se torna direta:

$$g = \frac{1}{d} \text{ ou } d = \frac{1}{g}$$

Nota-se que a equação acima foi utilizada para satisfazer a Lei de Laue e a representação geométrica dada pela esfera de Ewald.

3.1.7 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

A técnica de Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX, EDS ou até mesmo XEDS) consiste em incidir um feixe de elétrons sobre uma amostra, causando a emissão de raios X característicos que emergem da amostra após a interação com feixe, e analisar o espectro de energia dos raios X emitidos. O feixe de elétrons causa a excitação de elétrons em camadas mais internas dos átomos da amostra para camadas mais externas. Quando um elétron excitado decai para camadas mais internas, um fóton de raio X é emitido com a diferença entre os níveis de energia inicial e final do elétron. Esse valor específico de diferença de energia entre níveis eletrônicos é específico para cada elemento (por isso a nomenclatura de raios X característicos) e, portanto, através da análise da energia desse fóton de raio X é possível fazer uma análise química sobre a presença de determinados elementos na amostra. Por meio da contagem do número de fótons que incidem no detector, também é possível realizar uma análise quantitativa sobre a composição elementar presentes na amostra. Além dos raios X característicos, o espectro de análise da técnica EDX também apresenta radiação de fundo contínua (conhecida como raios X de *Bremsstrahlung*), oriunda da desaceleração (e conseqüente perda de energia) dos elétrons incidentes pelos campos elétricos blindando os núcleos atômicos da amostra. Dessa forma, deve-se controlar o tempo de exposição para que se obtenha a melhor relação sinal/ruído, facilitando o processo de análise, tanto qualitativa quanto quantitativa. A detecção dos fótons de raios X é realizada por meio da formação de pares elétron-lacuna em um cristal semiconductor, sendo posteriormente aplicada uma diferença de potencial ao cristal de forma a causar o deslocamento de elétrons e lacunas em sentidos opostos. Por fim, o sinal é amplificado e convertido digitalmente para o software de análise [15].

3.2 UNIVERSITY OF HUDDERSFIELD

O processo experimental realizado na Universidade de Huddersfield, apesar de similar ao realizado em Porto Alegre, consiste em apenas duas etapas: preparação de amostra e irradiação/análise por MET. Essa grande diferença na velocidade do processo reside no fato de a Universidade de Huddersfield ter a possibilidade de realizar experimentos de irradiação *in-situ*, ou seja, a análise por Microscopia Eletrônica é realizada simultaneamente ao processo de

irradiação, sendo possível a observação, em tempo real, do processo de evolução microestrutural da amostra.

3.2.1 Preparação das amostras

O material utilizado para o trabalho realizado em Huddersfield, assim como em Porto Alegre, foi a liga de aço inoxidável austenítico AISI 316L (para composição nominal, ver tabela 3.1), disponibilizado em chapas de 10 cm x 10 cm x 250 μ m. Discos de 3 mm de diâmetro (próprios para análise por MET) foram extraídos da chapa utilizando um estampador (*disc puncher*) da Gatan modelo 3195. Posteriormente, as amostras foram submetidas ao processo de polimento eletroquímico para a obtenção de amostras prontas para MET.

No processo de polimento eletroquímico, a peça contendo a amostra é imersa em um banho de temperatura controlada contendo uma solução eletrolítica ácida própria para a corrosão controlada do material. Essa peça é conectada ao terminal positivo de uma fonte, servindo como anodo da solução. O terminal negativo da fonte é conectado ao catodo da solução, e uma corrente elétrica é aplicada de forma a promover uma reação de redução, o que causa o desgaste do material (figura 3.12a). Nesse caso, o sistema de polimento eletroquímico utilizado foi o modelo TenuPol-5, da marca Struers (figura 3.12b). A solução utilizada para a corrosão foi uma mistura de 10% de ácido perclórico com 90% de metanol, e boas condições de polimento foram encontradas numa faixa de temperatura entre -30 e -10 $^{\circ}$ C, com corrente entre 450 e 800 mA. A duração do processo de polimento de uma amostra variou entre 35 segundos e 1 minuto e 30 segundos.

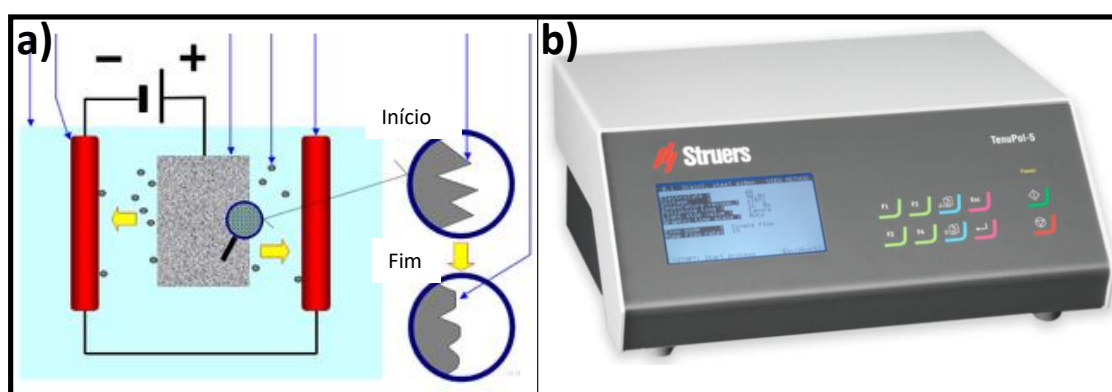


Figura 3-12: (a) Funcionamento de um sistema de polimento eletroquímico e (b) sistema TenuPol 5, utilizado neste trabalho.

3.2.2 Irradiação e análise por microscopia eletrônica de transmissão

3.2.2.1 O Sistema MIAMI-2

Após o preparo da amostra, ela já está pronta para ser submetida ao processo simultâneo de irradiação/análise por MET. A Universidade de Huddersfield conta com o sistema MIAMI-2 (*Microscope and Ion Accelerator for Materials Investigation*), que consiste no acoplamento de três equipamentos: dois aceleradores de íons e um microscópio eletrônico de transmissão. O acelerador Colutron é utilizado para fornecer um feixe de gases inertes e hidrogênio (H), e opera em baixas energias, na faixa de $1 \text{ keV} < E < 20 \text{ keV}$. Já o acelerador do tipo NEC é capaz de produzir feixes de vários elementos até o ouro (Au) e opera na faixa de $20 \text{ keV} < E < 350 \text{ keV}$. O MET do sistema MIAMI-2 é do modelo HITACHI H-9500, com tensão de aceleração na faixa de $60 \text{ kV} < V < 300 \text{ kV}$, e conta com sistemas de detecção para as técnicas analíticas *Electron Energy Loss Spectroscopy* (EELS) e *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (EDX) acoplados. O microscópio também possui porta-amostras capazes de realizar experimentos sob alta temperatura (até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) e baixas temperaturas (até $-173 \text{ }^\circ\text{C}$). Os feixes iônicos podem ser combinados e incididos sobre a amostra, entrando no microscópio através de uma seção extra instalada na coluna do equipamento, resultando em um ângulo entre os feixes iônicos e de elétrons de $18,7^\circ$. A figura 3.13 mostra um esquemático dos equipamentos presentes no sistema MIAMI-2.

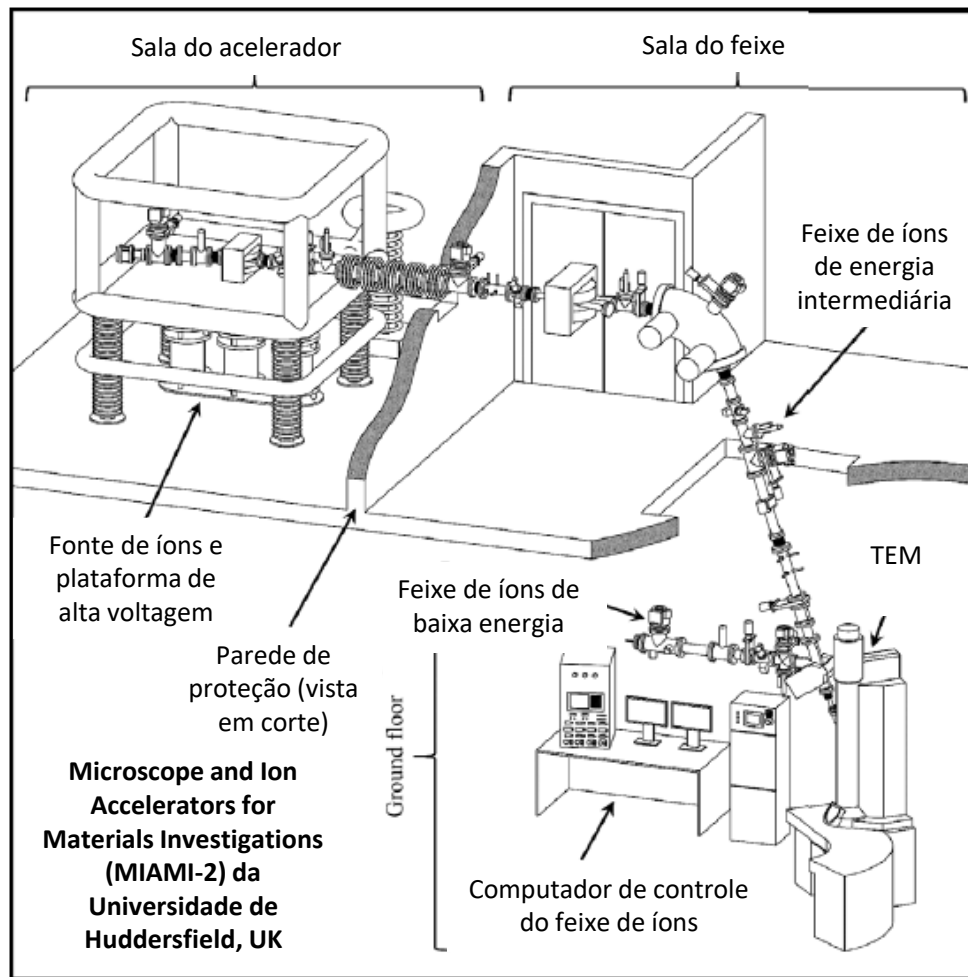


Figure 3-13: Diagrama esquemático do sistema MIAMI-2, que incorpora dois feixes de íons que podem ser combinados antes de entrar na coluna do microscópio. Extraído e adaptado de [16].

3.2.2.2 Condições experimentais

O objetivo do trabalho realizado em Huddersfield foi o de analisar a influência do fluxo de um feixe de íons sobre a segregação e precipitação induzidas por irradiação. Dessa forma, foram realizados vários experimentos onde parâmetros como temperatura, energia do feixe e fluência total foram mantidos constantes. Para a realização do experimento de irradiação, utilizou-se um feixe de xenônio (Xe) com energia de 325 keV. O perfil de implantação e o perfil de dano gerado pelo feixe de Xe, simulados com o SRIM, são ilustrados na figura 3.14.

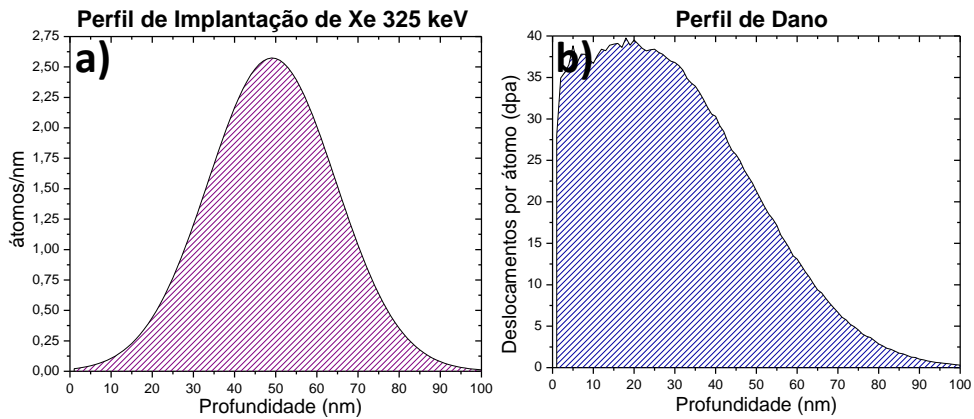


Figure 3-14: (a) Perfil de implantação do feixe de Xe a 325 keV utilizando a fórmula de concentração e valores de R_p e ΔR_p do software SRIM e (b) perfil de dano gerado por meio do SRIM, convertido para a unidade dpa.

Em concordância com os experimentos realizados em Porto Alegre, a temperatura das irradiações foi de $T_i = 550 \text{ }^\circ\text{C}$, de forma a acelerar os efeitos induzidos por irradiação, porém ainda abaixo da temperatura a partir da qual precipitações naturais de outras fases do aço poderiam ocorrer. Baseando-se no perfil de dano ilustrado na figura 3.13b, utilizou-se, novamente, a fórmula para o cálculo de dpa abaixo para a obtenção da medida da quantidade total de dano para uma determinada fluência, descrita na equação (4). Assim, escolheu-se a fluência total de $\Phi = 8 \times 10^{15} \text{ átomos}\cdot\text{cm}^{-2}$, totalizando uma quantidade de dano equivalente a 20 dpa, em média. Foram utilizados três fluxos diferentes para atingir a fluência total desejada: $1 \times 10^{12} \text{ átomos}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, $2 \times 10^{12} \text{ átomos}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ e $4 \times 10^{12} \text{ átomos}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Como foram utilizados três fluxos distintos para obtenção da fluência total, a duração dos experimentos variou proporcionalmente, para, respectivamente, $\approx 2 \text{ h}$, $\approx 1 \text{ h}$ e $\approx 30 \text{ min}$. Os parâmetros experimentais para esse trabalho encontram-se resumidos na tabela 3.4.

Tabela 3-3: Resumo dos parâmetros experimentais para o trabalho realizado em Huddersfield.

Amostra	AISI316L	Íon	Xe
Energia	325 keV	Temperatura	550 °C
Fluência	$8 \times 10^{15} \text{ átomos}\cdot\text{cm}^{-2}$		
Fluxo	1×10^{12} , 2×10^{12} e $4 \times 10^{12} \text{ átomos}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$		
Duração	$\approx 2 \text{ h}$, $\approx 1 \text{ h}$ e $\approx 30 \text{ min}$, respectivamente		

REFERÊNCIAS

- [1] “Stainless Steel - Grade 316L - Properties, Fabrication and Applications (UNS S31603).” [Online]. Available: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2382>. [Accessed: 08-Oct-2020].
- [2] ASM, *ASM Handbook Volume 4: Heat Treatment*, vol. 4. 1991.
- [3] P. F. P. Fichtner, H. Schroeder, and H. Trinkaus, “A Simulation Study of Ostwald Ripening of Gas-Bubbles in Metals Accounting for Real-Gas Behavior,” *Acta Metall. Mater.*, vol. 39, no. 8, pp. 1845–1852, 1991.
- [4] P. F. P. Fichtner, H. Schroeder, and H. Trinkaus, “Influence of Real Gas Behavior on The Ostwald Ripening of Inert Gas Bubbles in Bulk Materials,” *Fundam. Asp. Inert Gases Solids*, vol. 279, pp. 299–306, 1991.
- [5] K. L. Murty and I. Charit, *An Introduction to Nuclear Materials: Fundamentals and Applications*, 1st ed. Wiley-VCH, 2013.
- [6] R. E. Stoller, M. B. Toloczko, G. S. Was, A. G. Certain, S. Dwaraknath, and F. A. Garner, “On the use of SRIM for computing radiation damage exposure,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B*, vol. 310, pp. 75–80, 2013.
- [7] J. W. Edington, “PREPARATION OF THIN FOILS FROM BULK MATERIAL,” in *Electron Microscope Specimen Preparation Techniques in Materials Science*, 1977, pp. 1–12.
- [8] M. A. Jenkins, M.L.; Kirk, “The role of transmission electron microscopy in characterizing radiation damage,” in *Characterization of Radiation Damage by Transmission Electron Microscopy*, 2001, pp. 1–6.
- [9] “CMM UFRGS.” [Online]. Available: <https://www.ufrgs.br/cmm/>. [Accessed: 13-Jan-2021].
- [10] P. J. Goodhew, J. Humphreys, and R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*, 3rd ed. Taylor & Francis, 2001.
- [11] M. L. Jenkins, “Characterization of Voids and Bubbles,” in *Characterization of Radiation Damage by Transmission Electron Microscopy*, 2001, p. 16.

- [12] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, vol. 1–4. 2009.
- [13] L. Reimer and H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*, 5th ed. Springer, 2007.
- [14] M. de M. Timm, “Ion implantation and ion irradiation effects on nuclear and thermoelectric materials,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.
- [15] R. E. Van Grieken and A. A. Markowicz, *Handbook of X-Ray Spectrometry Second Edition , Revised and Expanded*, 2nd ed. Marcel Dekker, 2001.
- [16] G. Greaves, A. H. Mir, R. W. Harrison, M. A. Tunes, S. E. Donnelly, and J. A. Hinks, “New Microscope and Ion Accelerators for Materials Investigations (MIAMI-2) system at the University of Huddersfield,” *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A*, vol. 931, no. December 2018, pp. 37–43, 2019.

4 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E FLUÊNCIA DE IRRADIAÇÃO NA MICROESTRUTURA

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos em Porto Alegre por meio da análise de diversas amostras de aço inoxidável austenítico AISI 316L pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados foram analisados com base na formação e crescimento de defeitos estendidos, tais como precipitados, cavidades e bolhas. Estruturas como bolhas e cavidades foram caracterizadas de acordo com seu diâmetro médio e densidade numérica, enquanto os precipitados foram caracterizados de acordo com sua morfologia e estrutura cristalina. Os resultados foram discutidos de acordo com as diferentes condições experimentais às quais as amostras foram submetidas, conforme especificado na seção “Técnicas e procedimentos experimentais”.

4.1 AMOSTRAS DE CONTROLE

Para poder avaliar de forma sistemática os efeitos da combinação entre implantação de Ar e irradiação com íons de Au, foram feitas, previamente, análises de amostras “fiduciais”, ou seja, de estados iniciais de onde deve partir a caracterização microestrutural das amostras de interesse. Em primeiro lugar, foi analisada uma amostra logo após a etapa de solubilização a 1100°C por 2 horas. Na figura 4.1a, é possível ver que a microestrutura da matriz austenítica após a etapa de solubilização é homogênea, sem concentrações significativas de defeitos estendidos e precipitados. Também é possível observar pequenos aglomerados de intersticiais (pontinhos pretos indicados por setas), resultantes do processo de desbaste iônico.

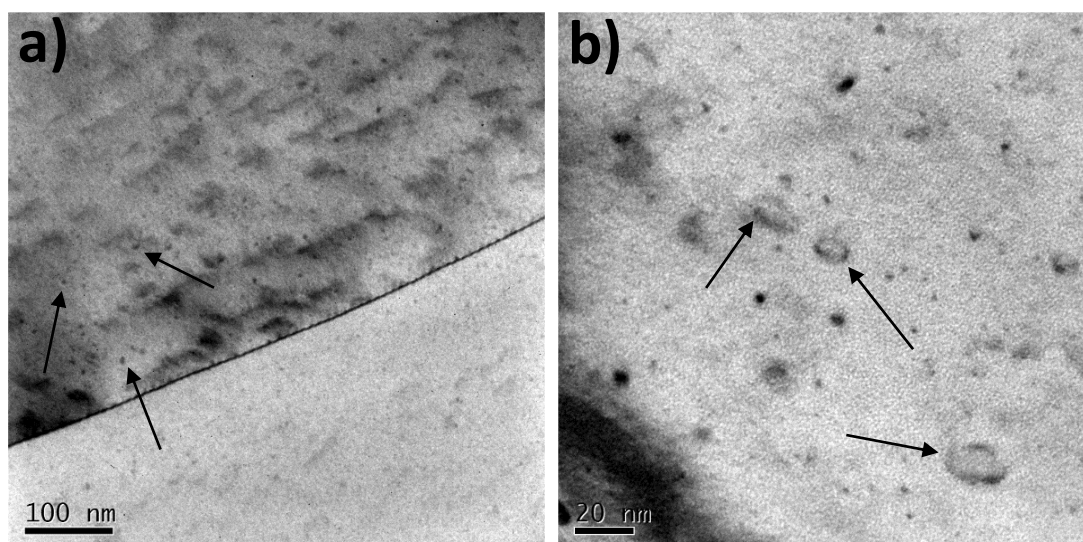


Figura 4-1: Micrografia de amostra (a) após etapas iniciais de polimento e recozimento a 1100 °C por 2 h e (b) após implantação de camada de Ar a 0,25% atômico e novamente recozida a 550 °C por 6 h.

Já na figura 4.1b, revela-se a microestrutura de uma amostra implantada com Ar e que, posteriormente, passou por um processo de recozimento a uma temperatura de 550 °C por um período de 6 h. Esse tratamento térmico é realizado para que se possa comparar e assim analisar os efeitos termodinâmicos da irradiação com íons de ouro, uma vez que o processo de irradiação é realizado a 550 °C por, aproximadamente, 6 h. Nota-se que a introdução de átomos de gás inerte, aliados ao tratamento térmico, causa a formação de alguns defeitos na matriz, como anéis de discordâncias (indicados por setas) e pequenos aglomerados atômicos. Porém, não é observada nenhuma alteração significativa com respeito à precipitação de novas fases, descartando assim a possibilidade de formação de precipitados apenas pela etapa de implantação aliada ao efeito térmico.

4.2 FORMAÇÃO DE CAVIDADES E BOLHAS CAUSADA PELA IRRADIAÇÃO DE OURO

A formação e crescimento de defeitos estendidos do tipo cavidades e bolhas em materiais nucleares é um assunto recorrente na literatura e de suma importância para a avaliação da evolução temporal desses materiais [1]. O desenvolvimento desses defeitos, como mostrado no capítulo 2, causa inchaço, alterando propriedades estruturais e facilitando propagação de trincas e outros tipos de defeito que danificam a estrutura micro e macroscópica dos materiais.

4.2.1 Amostra sem Ar

A figura 4.2 ilustra uma micrografia de uma amostra sem implantação de Ar e irradiada com íons de Au com 5 MeV de energia a uma fluência total de $\Phi=1\times 10^{16}$ átomos \cdot cm $^{-2}$ (média de 38 dpa), e submetida à temperatura de 550 °C, por, aproximadamente, 6 h. Em comparação com a figura 4.1a, que representa o estado fiducial para amostras irradiadas com Au sem implantação prévia de Ar, nota-se que a irradiação provoca uma série de danos estruturais na matriz austenítica, tais como anéis de discordâncias, falhas de empilhamento tetraédricos (formas triangulares) e pequenos aglomerados de átomos intersticiais. Esses são danos típicos do processo de irradiação, tanto com íons como nêutrons e, portanto, esperados. Nota-se também a presença de aglomerados de vacâncias (cavidades, indicadas por setas), visíveis como regiões mais claras circundadas por um halo mais escuro nas imagens obtidas na condição de *underfocus* do microscópio de transmissão. Na área analisada, as cavidades apresentam um diâmetro médio entre $d_m = 23,30$ nm, e formam um sistema disperso (i.e. altamente diluído). Um histograma das cavidades (feito a partir de uma micrografia de menor magnificação) é mostrada na figura 4.2b.

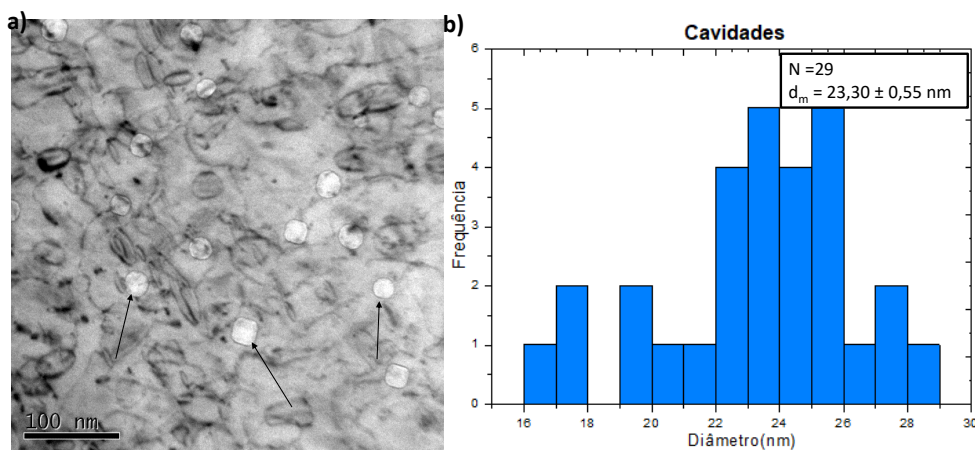


Figura 4-2: (a) Micrografia de campo claro do aço AISI 316L sem implantação de Ar e irradiada com íons de Au a 5 MeV a $T_i = 550$ °C por 6 h; e (b) histograma de contagem das cavidades.

4.2.2 Amostras com Ar

Para a análise dos danos do processo de irradiação na microestrutura das amostras, as influências da temperatura e da fluência de irradiação foram tratadas separadamente, de forma a sistematizar melhor o impacto individual de

cada parâmetro analisado. Dessa forma, essa seção é dividida em duas etapas, sendo uma referente à temperatura, e outra referente à fluência de irradiação.

4.2.2.1 Impacto da fluência de irradiação

Além da fluência padrão de irradiação utilizada ao longo deste trabalho ($\Phi = 1 \times 10^{16}$ átomos \cdot cm $^{-2}$), para essa análise foi utilizada uma fluência que consiste em metade desse valor, ou seja, $\Phi = 5 \times 10^{15}$ átomos \cdot cm $^{-2}$ (equivalente a ≈ 19 dpa de dano médio), representada na micrografia da figura 4.3a. Nota-se a presença de um sistema de bolhas bastante denso, caracterizado por uma distribuição em tamanho mostrada na figura 4.3b, com diâmetro médio das bolhas em $d_m = 1,42$ nm. A figura 4.3c revela a micrografia da amostra irradiada a uma fluência $\Phi = 1 \times 10^{16}$ átomos \cdot cm $^{-2}$ (quantidade de dano médio de ≈ 38 dpa). Observa-se também a presença de um sistema de bolhas denso, com um leve aumento no diâmetro médio das bolhas, atingindo um valor de $d_m = 1,67$ nm (figura 4.3d). Ambas as amostras foram irradiadas a uma temperatura de 500 °C.

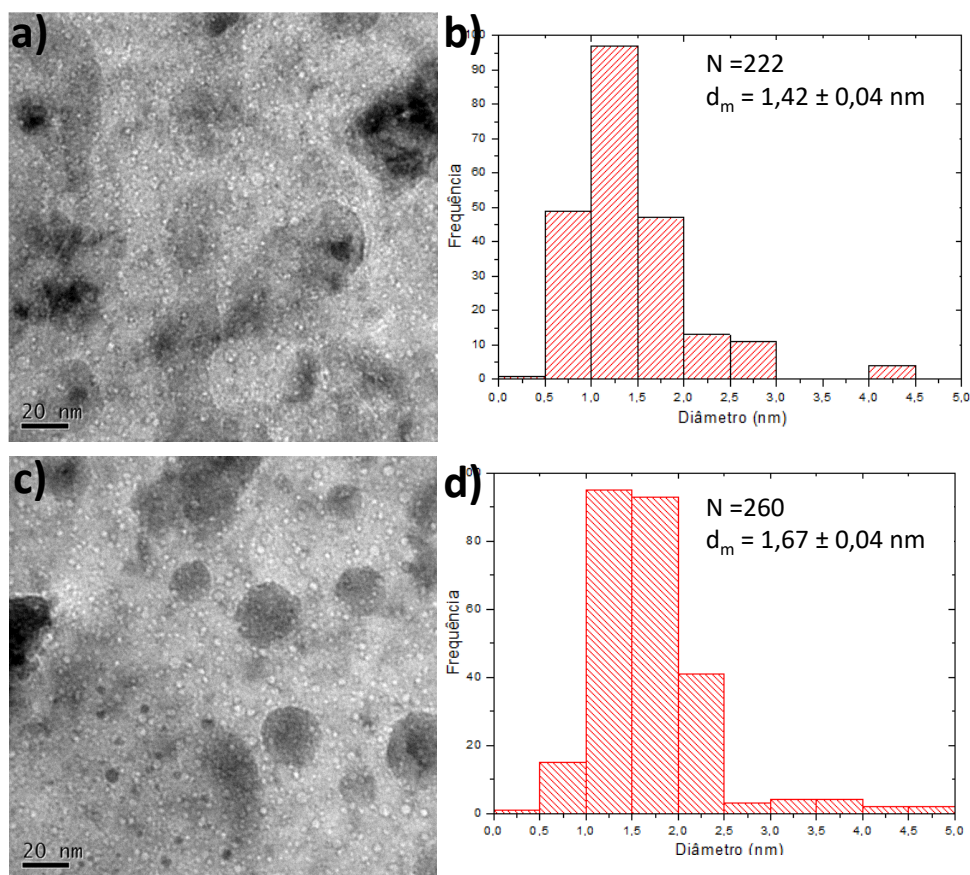


Figura 4-3: Micrografia de campo claro de amostra de aço AISI 316L contendo Ar e irradiada a $T_i = 500$ °C e fluência total de (a) $\Phi = 5 \times 10^{15}$ átomos \cdot cm $^{-2}$, com histograma de contagens de bolhas em (b) e (c) $\Phi = 1 \times 10^{16}$ átomos \cdot cm $^{-2}$, com histograma de contagens de bolhas em (d).

4.2.2.2 Impacto da temperatura de irradiação

A análise do impacto da temperatura de irradiação foi realizada comparando-se os resultados obtidos a três temperaturas: $T_i = 450\text{ °C}$, 500 °C e 550 °C . Todas as amostras foram irradiadas a uma fluência de $\Phi = 1 \times 10^{16}$ átomos·cm⁻². A figura 4.4a mostra a microestrutura da amostra irradiada a uma temperatura de 450 °C . Nota-se que há a presença de pequenas bolhas espalhadas ao longo da matriz, porém com um diâmetro muito pequeno ($d < 1,0\text{ nm}$) para que seja possível fazer uma estatística confiável. A amostra relativa à temperatura de 500 °C e sua estatística foram previamente representadas nas figuras 4.3c e d, mostrando um diâmetro médio de $1,67\text{ nm}$. Elas são reproduzidas novamente na figura 4.4b. Já a figura 4.4c mostra a micrografia da amostra irradiada a 550 °C com a determinação das distribuições de diâmetro médio presente na figura 4.4d. É evidente um aumento no tamanho médio das bolhas, atingindo um valor final de $d_m = 2,25\text{ nm}$.

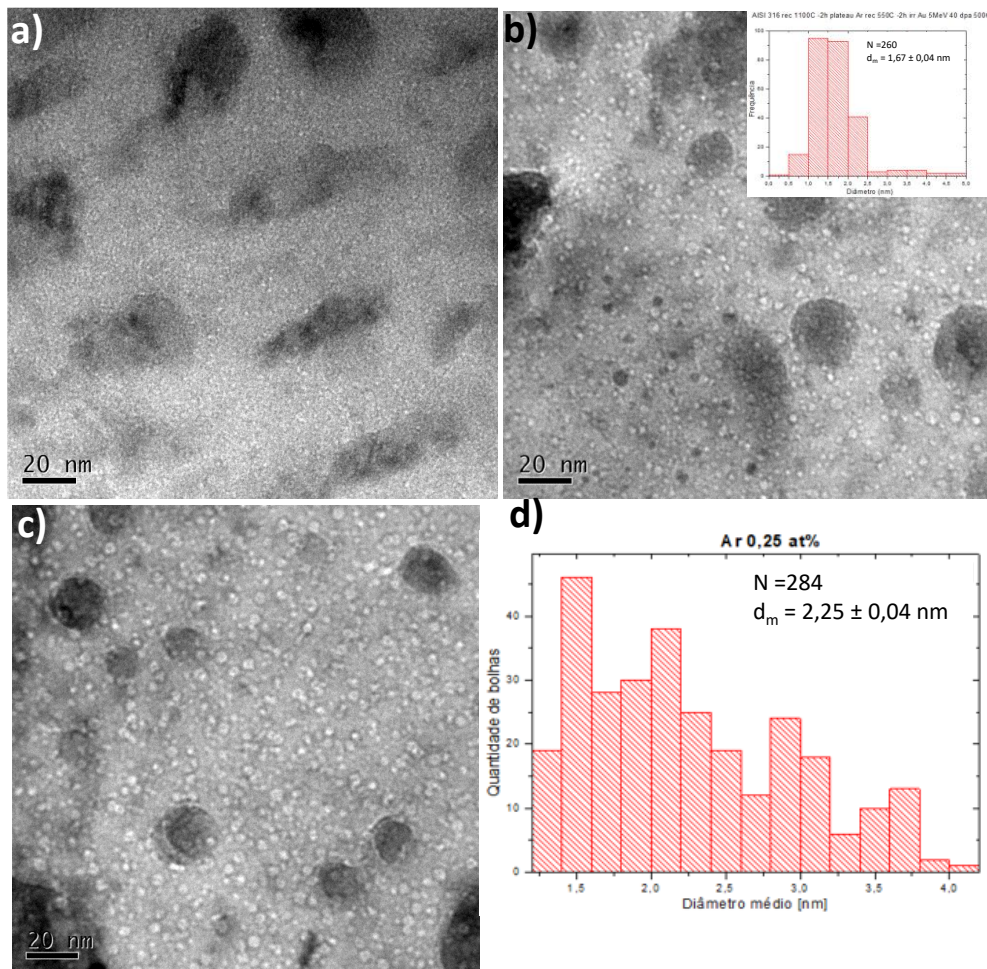


Figura 4-4: Micrografia de campo claro de amostra de aço AISI 316L contendo Ar e irradiada a fluência total $\Phi = 1 \times 10^{16}$ átomos·cm⁻² e (a) Ti = 450 °C, (b) Ti = 500 °C e (c) Ti = 550 °C, com histograma de contagens de bolhas associado (d).

4.2.2.3 Discussão sobre a influência da temperatura e fluência de irradiação no sistema de bolhas

Conforme mostrado na seção anterior, tanto a temperatura quanto a fluência de irradiação apresentam impacto sobre o diâmetro médio das bolhas, como indica a tabela 4.1. A influência da temperatura no crescimento das bolhas se deve ao aumento do coeficiente de difusão atômica dos elementos presentes na rede. Esse aumento na difusão ocasiona maior mobilidade dos átomos e, conseqüentemente, das vacâncias, o que facilita o processo de aglomeração e crescimento. Já o aumento na fluência de irradiação impacta no número total de vacâncias geradas na rede, uma vez que uma fluência maior representa um número maior de átomos incidindo na matriz (onde cada átomo produz um número determinado de vacâncias), conseqüentemente aumentando a quantidade de vacâncias existentes ao longo do processo de irradiação. Nota-

se também que a irradiação realizada com o dobro da fluência ocorre num intervalo de tempo duas vezes maior, aumentando também a probabilidade de encontro entre vacâncias simplesmente pelo aumento do tempo ao qual o sistema está submetido ao processo de irradiação sob alta temperatura.

Tabela 4-1: Dados de diâmetro médio das bolhas para cada condição de temperatura e fluência de irradiação.

Temperatura/Fluência	5x10¹⁵ át·cm⁻²	1x10¹⁶ át·cm⁻²
450 °C	-	< 1,00 nm
500 °C	1,42 ± 0,04 nm	1,67 ± 0,04 nm
550°C	-	2,25 ± 0,04 nm

4.3 FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS CAUSADOS PELA IRRADIAÇÃO DE OURO

Assim como a formação de cavidades e bolhas, a precipitação de segunda fase dispersa é outro fenômeno de extrema importância causado pela irradiação. A formação de precipitados pode alterar significativamente a integridade estrutural dos materiais, causando, principalmente, o endurecimento, que leva à fragilização do material, aumentando a chance de ocorrer uma fratura. Dessa forma, o estudo da formação de segundas fases dispersas causadas por irradiação em aços austeníticos trata-se de um tema recorrente na literatura, seja através de irradiação de nêutrons em ambientes de reator nuclear [2], prótons (íons de H) [3], ou íons leves e pesados [4].

4.3.1 Impacto da temperatura de irradiação

Para analisar a influência da temperatura de irradiação, foram analisadas amostras irradiadas a $T_i = 450\text{ °C}$, 500 °C e 550 °C , todas submetidas a uma fluência total de $\Phi = 1 \times 10^{16}$ átomos·cm⁻². A figura 4.5a mostra a micrografia da amostra irradiada a 450 °C , onde percebe-se a presença de um sistema denso de precipitados. A micrografia apresentada na Fig. 4.5a é de mais baixa magnificação em comparação àquelas utilizadas para ilustrar o sistema de bolhas na seção anterior, pois tem por objetivo ilustrar o sistema de precipitados que apresentam diâmetros em torno de uma ordem de grandeza maiores do que

as bolhas. Nesta micrografia percebe-se que já há a presença de precipitados disformes, assim como precipitados aparentemente mais esféricos.

A Fig. 4.5b mostra o padrão de difração de área selecionada (SAD) da região contendo os precipitados. Os pontos (“*spots*” de difração) mais intensos resultam do espalhamento causado pelos planos de átomos da matriz, enquanto o conjunto de *spots* menos intensos representa os espalhamentos causados pelos planos atômicos dos precipitados. A formação de anéis de difração indica que existem vários cristais (ou seja, os precipitados constituem uma região policristalina) orientados aleatoriamente, com algumas pequenas indicações de direções preferenciais de espalhamento (traços contínuos ao longo do anel). Os anéis não são completos devido ao pequeno número de precipitados na região analisada.

A Fig. 4.5c ilustra os efeitos da temperatura de irradiação de 500 °C. Percebe-se, em comparação direta com a figura 4.5a, um aparente aumento na densidade numérica de precipitados aumentando-se em 50 °C a temperatura de irradiação. Nota-se a presença de precipitados com diâmetros variados, evidenciando diferentes estágios de crescimento. Isso implica que há o surgimento de novos precipitados ao mesmo tempo em que há o crescimento de outros formados anteriormente. Também pode-se observar a mudança de forma dos precipitados, indicando uma possível transição de fase ao longo do processo.

Pelo padrão de difração representado na figura 4.5d, nota-se que os anéis de difração para a temperatura de 500 °C estão praticamente completos em sua maioria, comprovando que, além dos precipitados serem cristalinos (uma vez que difratam), possuem orientação aleatória e encontram-se em grande concentração. Esta conclusão pode ser inferida considerando que uma mesma estrutura, com mesmo parâmetro de rede, mas distribuída em domínios com orientações diferentes, difrata a uma mesma distância do centro do padrão (portanto, no mesmo anel), porém em um ponto diferente. Também é visível que alguns anéis da difração se sobrepõem com os *spots* de difração da matriz (padrão monocristalino), indicando que alguns planos atômicos dos precipitados são de distâncias semelhantes aos planos da matriz. Esta semelhança também sugere uma possível semelhança de estrutura cristalina com a matriz. Além

disso, o grande número de anéis presentes ressalta o argumento previamente proposto de mais de uma fase precipitada, se comparado ao número de anéis presentes à $T_i = 450 \text{ }^\circ\text{C}$.

A figura 4.5e ilustra as características da microestrutura da amostra irradiada com Au à $T_i = 550 \text{ }^\circ\text{C}$. Em comparação com a figura 4.5c, percebe-se que não há um aumento visível no diâmetro médio dos precipitados, porém há uma diminuição na densidade numérica. Nota-se também, em comparação com as figuras 4.3 e 4.4, que pouco se observa a presença da primeira fase, mais alongada, sendo a amostra dominada pelos precipitados mais esféricos. Anexada no canto superior direito da figura 4.5e, observa-se uma zona livre de precipitados de, aproximadamente, 200 nm, em torno do contorno de grão, o que pode indicar que um fator importante na formação das fases, como a difusão de um elemento químico específico ou até mesmo discordâncias e defeitos da matriz, uma vez que a densidade de defeitos típicos de irradiação é menor nessa região, que costuma agir como sumidouro (“*sink*”) para defeitos.

O padrão de difração apresentado na figura 4.5f, relativo à condição em que $T_i = 550 \text{ }^\circ\text{C}$, apresenta um número bem inferior de anéis quando comparado ao padrão obtido para a condição de temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Isso pode ser interpretado como o desaparecimento da fase com forma mais alongada, plenamente transformada na segunda fase com forma mais esférica. A diminuição do número de pontos em cada anel pode ser explicada pelo menor número de precipitados na região selecionada para a difração. Há ainda alguns pontos entre os anéis visíveis, podendo ser resultado de alguns precipitados remanescentes da primeira fase, porém em quantidade extremamente baixa em comparação aos precipitados da segunda fase.

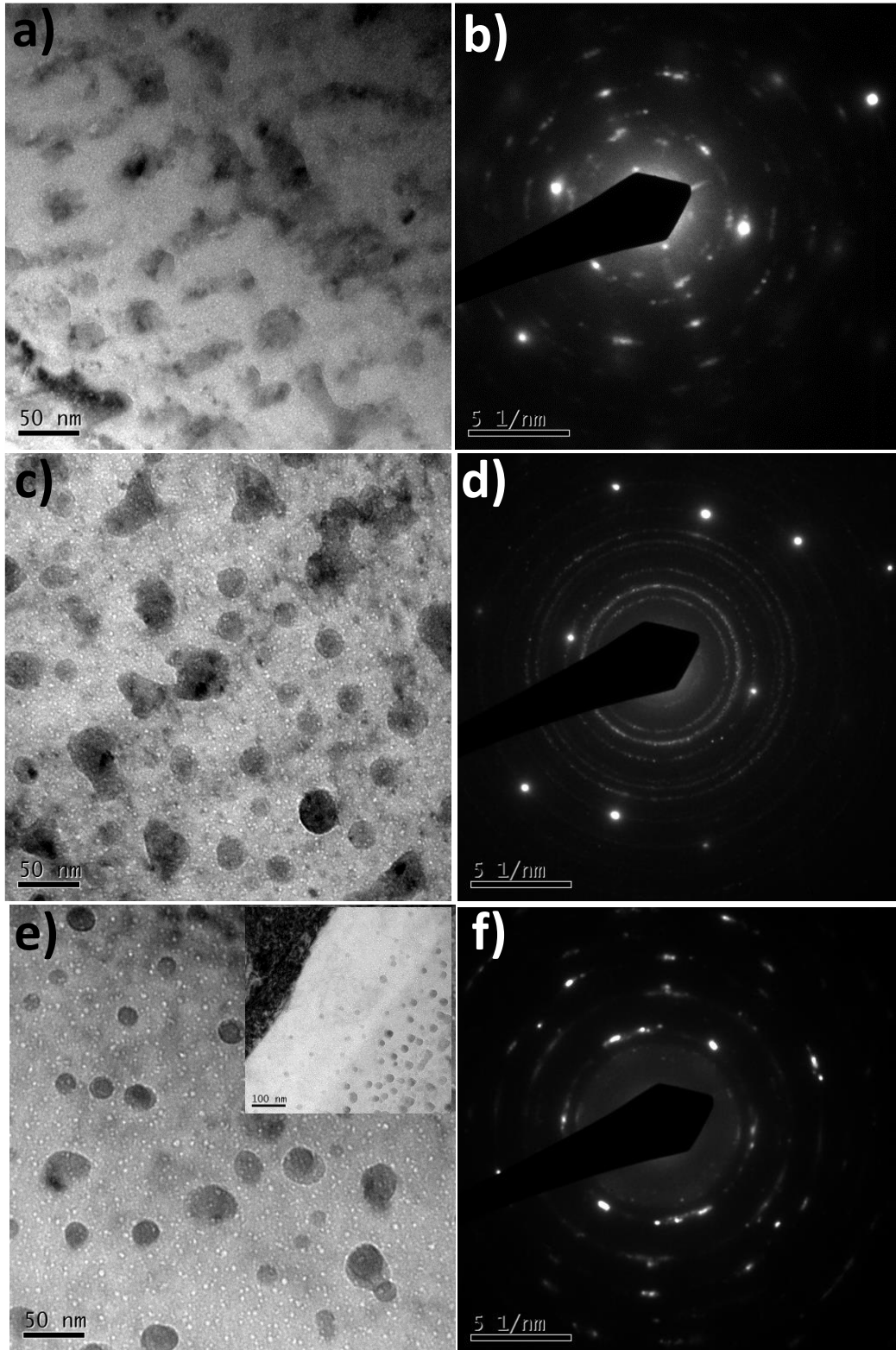


Figura 4-5: Micrografia de campo claro de amostra de aço AISI 316L contendo Ar e irradiada a fluência total $\Phi = 1 \times 10^{16}$ átomos \cdot cm $^{-2}$ e (a) $T_i = 450$ °C, com difração de área selecionada (SAD) em (b), (c) $T_i = 500$ °C, com SAD em (d) e (e) $T_i = 550$ °C (com anexo revelando zona livre de precipitados) e SAD em (f).

4.4 DISCUSSÃO SOBRE A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE IRRADIAÇÃO NO SISTEMA DE PRECIPITADOS

Nesta seção foi avaliada a maneira como a fluência e a temperatura de irradiação afetam a formação e crescimento dos precipitados presentes nas amostras. Isso foi feito, primeiramente, através da identificação das fases precipitadas na matriz austenítica. Em seguida, foi discutida como a temperatura de irradiação, aliada à presença da camada pré-injetada de Ar, influenciam a cinética de nucleação e crescimento do sistema de precipitados.

4.4.1 Identificação das fases dos precipitados

A tabela 2.3, presente na seção 2.4.3, mostra os tipos de precipitados mais prováveis de serem formados sob efeito de irradiação em aços austeníticos. Para realizar a identificação das fases formadas, as seguintes tentativas de caracterização foram realizadas:

- Análise da composição química dos precipitados por meio da técnica de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS);
- Comparação do padrão de difração medido com padrões de difrações simulados para possíveis fases;
- Comparação da transformada de Fourier de uma imagem de alta resolução de um precipitado com o padrão de difração simulado para uma direção incidente específica.

É importante salientar que a técnica analítica EDS é sensível aos elementos mais pesados (Fe, Cr e Ni). Portanto, os precipitados são mais facilmente distinguidos por EDS caso apresentem uma diferença de concentração significativa de um desses elementos. Mesmo assim, a medida deve ser feita em regiões próximas à borda do furo na amostra de MET, onde se pode reduzir a contribuição da matriz pela espessura, uma vez que mesmo as medidas tomadas dos precipitados apresentam contribuição parcial da matriz, visto que o fenômeno de transformação de fase não ocorre em 100% da matriz. A precisão do tamanho da sonda é outro fator limitante para a obtenção de um sinal claro dos precipitados, aumentando o ruído do sinal da matriz. Os resultados de EDS foram obtidos comparando o sinal obtido posicionando o feixe

sobre uma região pura da matriz com o sinal obtido focalizando o feixe em cima de alguns precipitados.

Para analisar a figura 4.6, serão considerados apenas os picos centrais de Cr e Fe, uma vez que a realização da medida se apresentou extremamente sensível, fazendo com que os únicos picos com contagens suficientes para distinção estatística das contagens de background sejam os picos centrais mencionados. Percebe-se que a razão entre os elementos de liga Cr/Fe aumenta consideravelmente entre a figura 4.6a (matriz) e a figura 4.6b (precipitados). Portanto, pode-se inferir que os precipitados são compostos enriquecidos em Cr, o que aponta para as fases do tipo carboneto $\eta(M_6C)$, MC e $\tau(M_{23}C_6)$, onde M denota um átomo metálico da liga e C refere-se ao carbono. Houve também um aumento pronunciado na quantidade detectada de C para a figura 4.6b (também com contagens em relevância estatística, como mencionado para os picos centrais de Fe e Cr, porém o pico de C foi omitido da imagem), no entanto a técnica EDS não apresenta boa confiabilidade para elementos de baixo Z, como o carbono. Isso se deve à baixa seção de choque para emissão de raios X característicos para elementos de baixo Z, que é a fonte de análise da técnica EDS. Para melhor qualificação (e quantificação) de elementos de baixo Z, técnicas analíticas complementares, como a espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS), que se vale da detecção de elétrons secundários, é mais recomendável, uma vez que a seção de choque para emissão de elétrons secundários é maior para elementos de menor Z. Além disso, também é possível a contaminação de carbono causada pela sonda durante a medida por EDS, pois, ao focalizar o feixe em uma área, aumenta-se a deposição de carbono presente na câmara do microscópio, e a medida espectroscópica da área relativa ao precipitado, por se tratar de uma área mais sensível e necessitar maior resolução, foi tomada por um período de tempo maior, aumentando assim a exposição da área selecionada à contaminação.

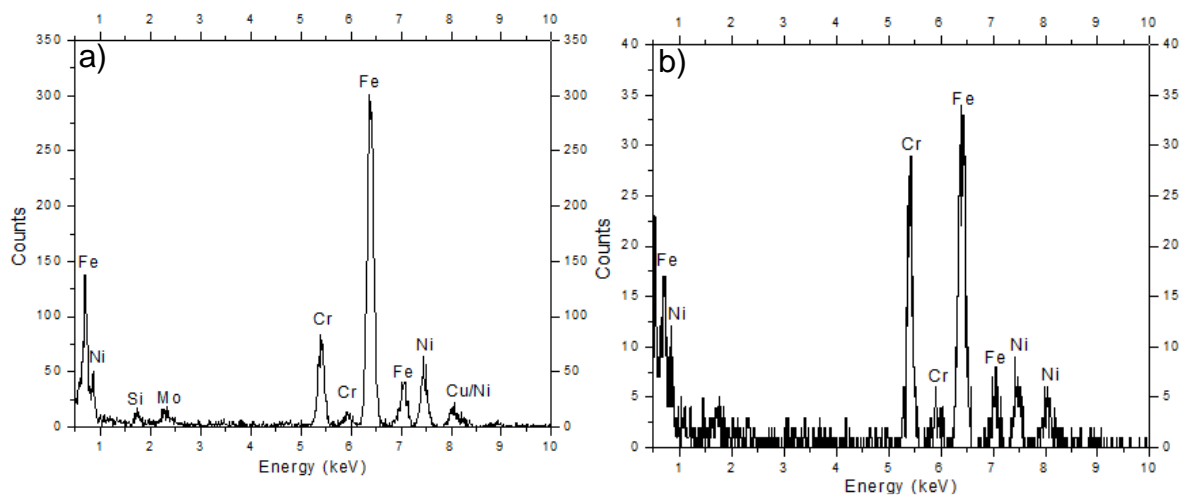


Figura 4-6: Resultados de análise de composição química por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS) relativos à matriz (a) e a um precipitado (b), mostrando a variação na razão entre Fe e Cr.

Para a simulação do padrão de difração das 3 opções restantes de precipitação, foram utilizadas as informações fornecidas na tabela 2.3, o que leva, em resumo, aos dados cristalográficos descritos na tabela 4.2.

Tabela 4-2: Dados cristalográficos da matriz e das três possíveis fases precipitadas.

Fase	Parâmetro de rede (nm)	Grupo de simetria	Densidade estimada ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Densidade atômica ($\text{át}/\text{nm}^{-3}$)
Matriz	0,35	Fm3m (225)	8,02	88,66
τ (M_{23}C_6)	1,06	Fm3m (225)	7,07	92,08
η (M_6C)	1,08	Fd3M (227)	6,83	94,04
MC	0,43	Fm3m (225)	5,35	100,62

O número entre parênteses representa o número do grupo espacial, de acordo com a tabela internacional de cristalografia [5]. Assim, da tabela é possível extrair dados importantes para a correta montagem da estrutura e simulação de seu respectivo padrão de difração, como, por exemplo, suas possíveis posições de Wickoff, que determinam a posição dos átomos presentes na estrutura cristalina. Tanto o grupo de simetria 225 (grupo também da matriz austenítica) quanto o grupo 227 correspondem à estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). Utilizando o software Powder Cell [6], é possível criar um

modelo atômico representando cada uma das estruturas. Vale ressaltar que os fatores de espalhamento dos principais átomos metálicos presentes na liga de aço (Fe, Ni e Cr) são muito semelhantes, de forma que seja possível simular os átomos “M” do precipitado como apenas Cr, sem prejudicar a análise resultante. As figuras 4.7, 4.8 e 4.9 ilustram a estrutura cristalina de cada uma das fases possíveis na matriz, além dos índices de Miller dos planos permitidos por difração, juntamente com a distância interplanar (d) de cada um desses planos, dada em Angstroms.

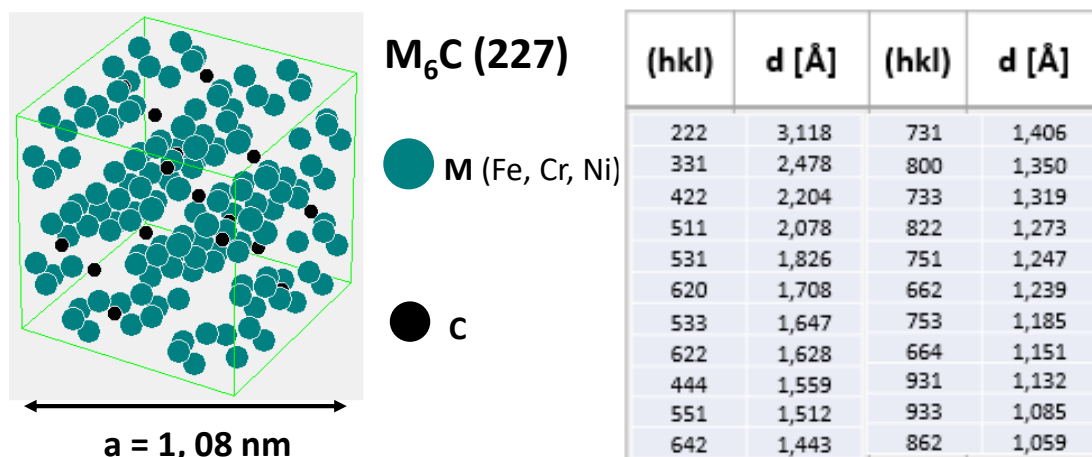


Figura 4-7: Simulação da estrutura cristalina da fase M₆C e tabela com os dados dos planos de difração. Densidade M₆C: 6,833 g·cm⁻³. Posições de Wyckoff: 16d (C) e 96h (Cr).

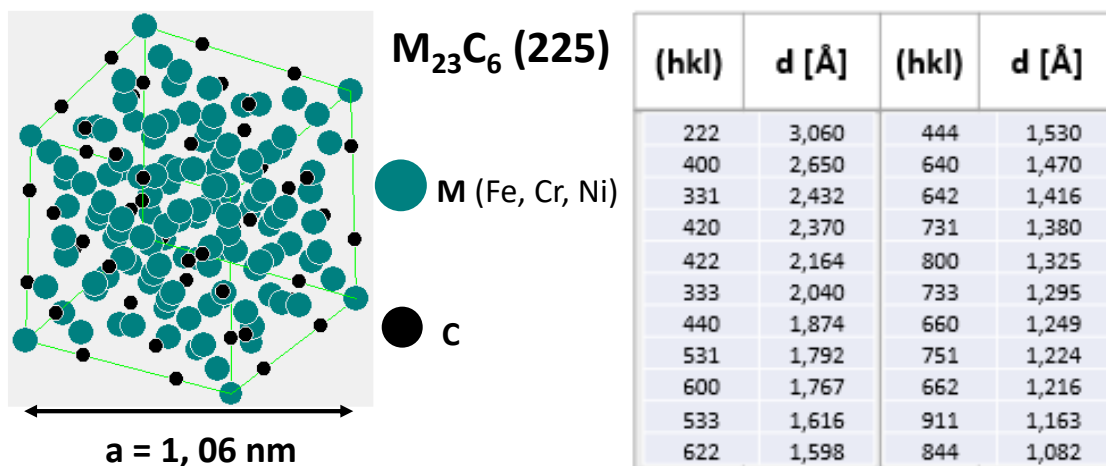


Figura 4-8: Simulação da estrutura cristalina da fase M₂₃C₆ e tabela com os dados dos planos de difração. Densidade M₂₃C₆: 7,071 g·cm⁻³. Posições de Wyckoff: 24e (C) e 48h, 32f, 8c e 4a (Cr).

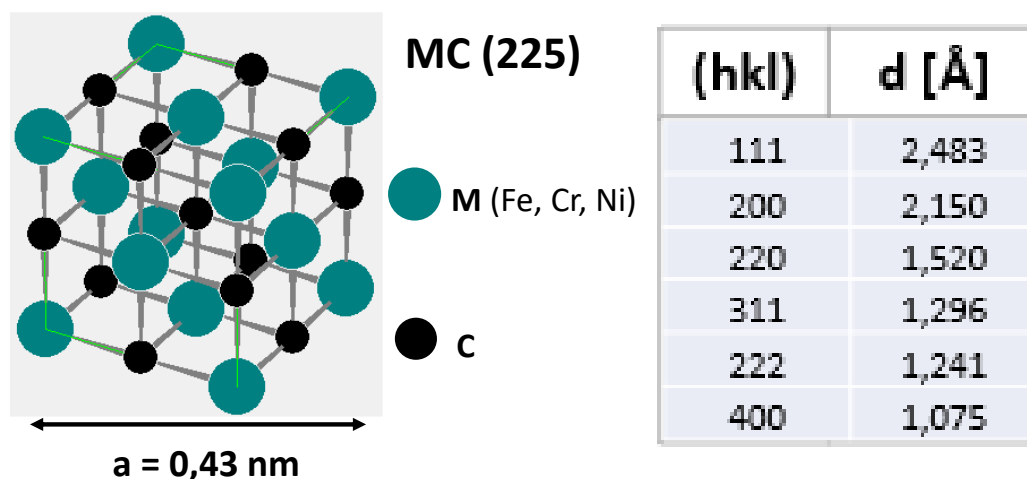


Figura 4-9: Simulação da estrutura cristalina da fase MC e tabela com os dados dos planos de difração. Densidade MC: 5,347 g·cm⁻³. Posições de Wyckoff: 4a (Cr) e 4b (C).

Para realizar a comparação dos padrões simulados com os experimentais, foram utilizadas as difrações de área selecionada 4.5b, 4.5d e 4.5f, relativas às temperaturas de irradiação de 450, 500 e 550 °C, respectivamente. Para isso, são medidos três vezes os diâmetros de cada anel encontrado, com o intuito de minimizar a possibilidade de erro de medição. Posteriormente, utiliza-se a média desses 3 valores como o valor medido de diâmetro do anel. Assim, utilizando as relações citadas na seção 3.6.3, é possível obter o valor de distância interplanar referente a cada um dos anéis. Por simplicidade, são mostrados nas tabelas 4.3, 4.4 e 4.5, referentes às três diferentes temperaturas, apenas os valores médios (das três medições) de diâmetro dos anéis (2g).

Tabela 4-3: Dados experimentais dos anéis de difração encontrados na amostra irradiada à $T_i = 450 \text{ °C}$.

Anel	2g (nm ⁻¹)	d (Å)
1	6,754	2,961
2	7,942	2,518
3	9,549	2,094
4	12,361	1,618
x	13,486	1,483
6	15,580	1,284
7	16,568	1,207
8	18,306	1,093

Tabela 4-4: Dados experimentais dos anéis de difração encontrados na amostra irradiada à $T_i = 500$ °C.

Anel	$2g$ (nm^{-1})	d (Å)
1	6,699	2,985
2	7,852	2,547
3	9,508	2,103
4	11,622	1,721
5	12,312	1,624
6	13,368	1,496
7	15,598	1,282

Tabela 4-5: Dados experimentais dos anéis de difração encontrados na amostra irradiada à $T_i = 550$ °C.

Anel	$2g$ (nm^{-1})	d (Å)
1	8,045	2,486
2	9,528	2,099
3	13,396	1,493
4	16,687	1,198
5	19,355	1,033

Os valores experimentais medidos dos anéis de difração são comparados com os valores teóricos dos tipos de precipitados, de forma a verificar o grau de similaridade. As tabelas 4.7, 4.8 e 4.9 relatam as análises de comparação dos valores, sendo utilizado o código de cores descrito na tabela 4.6.

Tabela 4-6: Código de cores das tabelas utilizadas na análise e identificação das fases presentes nas amostras.

Cor	Significado
	Anéis comuns aos precipitados MC, $M_{23}C_6$ e M_6C , com erro medido < 10%.
	Anéis comuns às fases $M_{23}C_6$ e M_6C (ausentes na fase MC), com erro medido < 10%.
	Anéis comuns às fases $M_{23}C_6$ e M_6C (ausentes na fase MC), com erro medido > 10%.

Através da análise dos anéis descritos na tabela 4.3 (para a temperatura de 450 °C), utilizando o código de cores citado na tabela 4.6, nota-se que a fase MC apresenta grande possibilidade de estar presente na amostra nessa temperatura de irradiação, uma vez que, dos oito anéis medidos experimentalmente, seis deles correspondem aos seis anéis previstos para a fase MC. Os dois anéis restantes podem indicar a presença das fases, $M_{23}C_6$ e M_6C , uma vez que batem com possíveis anéis presentes dessas fases. Por outro lado, ambas apresentam um anel com erro medido superior a 10 %. Isso pode ser interpretado como:

- I. um pequeno erro de medição (uma vez que os valores são inferiores a 12%);
- II. Uma indicação de que as fases não estão presentes, o que contradiz a presença de anéis exclusivos dessas fases (ausentes na fase MC);
- III. Uma indicação de que os anéis relativos àqueles planos não apresentaram intensidade suficiente para serem medidos experimentalmente. Isso é algo comum na medição de anéis de difração de elétrons provenientes de fases secundárias, tanto pela ausência de uma grande quantidade de precipitados (para contribuir com o aumento na intensidade da difração, tornando o anel fracamente visível) como por algum fator experimental que suprima a difração de uma direção específica.

Dessa forma, a $T_i = 450$ °C, nota-se que há grande probabilidade da presença de duas fases precipitadas, sendo ambas do tipo carboneto. Esse fato é ressaltado pela análise da imagem de campo claro (fig. 4.5a), onde dois formatos diferentes são visíveis. Uma dessas fases é, possivelmente, a fase MC, pois todos os anéis previstos para essa fase estão presentes nos valores medidos. A outra fase pode ser tanto a fase M_6C como a fase $M_{23}C_6$, ou ainda, em menor probabilidade, que ambas estejam presentes. A ausência de alguns anéis que deveriam aparecer no padrão de difração pode ser oriunda de alguns fatores experimentais, como a texturização da amostra, alinhamento do plano com o feixe incidente ou mesmo eliminação por dupla difração. Isso significa que o padrão de difração foi tomado segundo uma orientação específica do feixe incidente, o que pode não coincidir com a direção favorável à reflexão dos planos com determinados índices de Miller das fases. Esse efeito é comum em difração

de elétrons, mas pode ser melhor investigado. Uma tentativa de analisar esse tipo de efeito através da difração de raios X foi realizada na linha XDS (Difração e Espectroscopia de Raios X) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, SP, porém, sem sucesso devido ao alto valor de diâmetro do feixe incidente, que aumentava significativamente o sinal oriundo de diversos grãos da matriz, mascarando o sinal referente aos precipitados. Com o novo acelerador de 4ª geração Sirius em operação, o diâmetro do feixe será reduzido em 2 ordens de grandeza, além de haver a presença de um conjunto de espelhos superior para focalizar o feixe na amostra, o que pode ajudar a obter uma maior probabilidade de sucesso no experimento, tanto em geometria de transmissão quanto de ângulo rasante. A possibilidade de realização de novos experimentos de difração de raios X no SIRIUS ficará a cargo de outros estudantes que darão continuidade ao projeto.

Tabela 4-7: Análise dos anéis de difração da amostra irradiada a 450 °C, ≈36 dpa.

Fase	Grupo #	P. Rede	hkl	d(Å)	I (rel)	450 °C			
						36 dpa			
						2g (1/nm)	d(Å)	d(tab)-d(exp)	[d(t)-d(e)]/d(t)x100
M ₆ C	227	1,08 nm	222	3,118	15,98%	6,754	2,961	0,157	5,04%
			331	2,478	9,46%	7,942	2,518	-0,040	-1,61%
			422	2,204	36,33%	9,548	2,094	0,110	4,99%
			511	2,078	6,81%	9,548	2,094	-0,016	-0,77%
			531	1,826	10,77%	12,360	1,618	0,208	11,39%
			620	1,708	22,89%	12,360	1,618	0,090	5,27%
			533	1,647	4,49%	12,360	1,618	0,029	1,76%
			622	1,628	17,63%	12,360	1,618	0,010	0,61%
			444	1,559	100,00%	12,360	1,618	-0,059	-3,78%
			551	1,512	3,89%	13,500	1,483	0,029	1,92%
			642	1,443	34,50%	13,500	1,483	-0,040	-2,77%
			731	1,406	6,92%	13,500	1,483	-0,077	-5,48%
			800	1,350	59,54%	15,580	1,284	0,066	4,89%
			733	1,319	3,14%	15,580	1,284	0,035	2,65%
			822	1,273	14,25%	15,580	1,284	-0,011	-0,86%
			751	1,247	5,79%	15,580	1,284	-0,037	-2,97%
			662	1,239	11,48%	16,570	1,207	0,032	2,58%
			753	1,185	5,41%	16,570	1,207	-0,022	-1,86%
			664	1,151	12,49%	16,570	1,207	-0,056	-4,87%
931	1,132	5,12%	18,300	1,093	0,039	3,49%			
933	1,085	2,45%	18,300	1,093	0,008	-0,69%			
862	1,059	22,89%	18,300	1,093	-0,034	-3,16%			
M ₂₃ C ₆	225	1,06 nm	222	3,060	29,19%	6,754	2,961	0,099	3,24%
			400	2,650	9,16%	7,942	2,518	0,132	4,98%
			331	2,432	2,04%	7,942	2,518	-0,086	-3,54%
			420	2,370	1,41%	7,942	2,518	-0,148	-6,24%
			422	2,164	2,68%	9,548	2,094	0,070	3,23%
			333	2,040	85,03%	9,548	2,094	-0,054	-2,65%
			440	1,874	86,23%	9,548	2,094	-0,220	-11,74%
			531	1,792	44,49%	12,360	1,618	0,174	9,71%
			600	1,767	26,22%	12,360	1,618	0,149	8,43%
			533	1,616	5,63%	12,360	1,618	-0,002	-0,12%
			622	1,598	72,21%	12,360	1,618	-0,020	-1,25%
			444	1,530	4,99%	13,500	1,483	0,047	3,07%
			640	1,470	11,00%	13,500	1,483	-0,013	-0,88%
			642	1,416	4,17%	13,500	1,483	-0,067	-4,73%
			731	1,380	14,11%	15,580	1,284	0,096	6,96%
			800	1,325	25,04%	15,580	1,284	0,041	3,09%
			733	1,295	14,02%	15,580	1,284	0,011	0,85%
660	1,249	29,60%	15,580	1,284	-0,035	-2,80%			
751	1,224	21,94%	16,570	1,207	0,017	1,39%			
662	1,216	22,32%	16,570	1,207	0,009	0,74%			
911	1,163	27,38%	16,570	1,207	-0,044	-3,78%			
844	1,082	100,00%	18,300	1,093	-0,011	-0,97%			
MC	225	0,43 nm	111	2,483	13,85%	7,942	2,518	-0,035	-1,41%
			200	2,150	92,35%	9,548	2,094	0,056	2,60%
			220	1,520	100,00%	13,500	1,483	0,037	2,43%
			311	1,296	13,39%	15,580	1,284	0,012	0,93%
			222	1,241	48,85%	16,570	1,207	0,034	2,74%
400	1,075	30,89%	18,300	1,093	-0,018	-1,63%			

A análise feita para a amostra irradiada a 500 °C apresentada na tabela 4.8 é muito semelhante à realizada para a amostra irradiada a 450 °C. Dos 7 anéis presentes, 4 coincidem com anéis da fase MC. Os 3 anéis restantes são

coincidentes das fases $M_{23}C_6$ e M_6C , indicando a presença de uma das fases (ou até mesmo ambas). Neste caso, não se observa a presença de nenhum anel medido com erro superior a 10%. Nota-se claramente, comparando os padrões de difração das figuras 4.5b e 4.5d, que a difração relativa à $T_i = 500\text{ °C}$ apresenta anéis mais completos e com maior intensidade. Essa maior qualidade na amostra facilita a obtenção de uma área selecionada que proporciona um sinal mais claro da difração dos precipitados, tornando a análise mais clara e menos propensa a erros.

Novamente, assim como para $T_i = 450\text{ °C}$, a análise da morfologia da micrografia de campo de claro (fig. 4.5c) indica a presença simultânea de duas fases. Seguindo o que foi sugerido para $T_i = 450\text{ °C}$, há grande probabilidade de uma das fases ser a fase MC, enquanto a segunda fase presente pode ser tanto a fase $M_{23}C_6$ quanto a fase M_6C .

Tabela 4-8: Análise dos anéis de difração da amostra irradiada a 500 °C, ≈36 dpa.

Fase	Grupo #	P. Rede	hkl	d(Å)	I (rel)	500 °C			
						36 dpa			
						2g (1/nm)	d(Å)	d(tab)-d(exp)	[d(t)-d(e)]/d(t)x100
M ₆ C	227	1,08 nm	222	3,118	15,98%	6,699	2,985	0,133	4,27%
			331	2,478	9,46%	7,852	2,547	-0,069	-2,78%
			422	2,204	36,33%	9,508	2,103	0,101	4,58%
			511	2,078	6,81%	9,508	2,103	-0,025	-1,20%
			531	1,826	10,77%	11,622	1,721	0,105	5,75%
			620	1,708	22,89%	11,622	1,721	-0,013	-0,76%
			533	1,647	4,49%	12,312	1,624	0,023	1,40%
			622	1,628	17,63%	12,312	1,624	0,004	0,25%
			444	1,559	100,00%	12,312	1,624	-0,065	-4,17%
			551	1,512	3,89%	13,368	1,496	0,016	1,06%
			642	1,443	34,50%	13,368	1,496	-0,053	-3,67%
			731	1,406	6,92%	13,368	1,496	-0,090	-6,40%
			800	1,350	59,54%	15,598	1,282	0,068	5,04%
			733	1,319	3,14%	15,598	1,282	0,037	2,81%
			822	1,273	14,25%	15,598	1,282	-0,009	-0,71%
751	1,247	5,79%	15,598	1,282	-0,035	-2,81%			
662	1,239	11,48%	15,598	1,282	-0,043	-3,47%			
753	1,185	5,41%	15,598	1,282	-0,097	-8,19%			
M ₂₃ C ₆	225	1,06 nm	222	3,060	29,19%	6,699	2,985	0,075	2,45%
			400	2,650	9,16%	7,852	2,547	0,103	3,89%
			331	2,432	2,04%	7,852	2,547	-0,115	-4,73%
			420	2,370	1,41%	7,852	2,547	-0,177	-7,47%
			422	2,164	2,68%	9,508	2,103	0,061	2,82%
			333	2,040	85,03%	9,508	2,103	-0,063	-3,09%
			440	1,874	86,23%	11,622	1,721	0,153	8,16%
			531	1,792	44,49%	11,622	1,721	0,071	3,96%
			600	1,767	26,22%	11,622	1,721	0,046	2,60%
			533	1,616	5,63%	12,312	1,624	-0,008	-0,50%
			622	1,598	72,21%	12,312	1,624	-0,026	-1,63%
			444	1,530	4,99%	13,368	1,496	0,034	2,22%
			640	1,470	11,00%	13,368	1,496	-0,026	-1,77%
			642	1,416	4,17%	13,368	1,496	-0,080	-5,65%
			731	1,380	14,11%	15,598	1,282	0,098	7,10%
800	1,325	25,04%	15,598	1,282	0,043	3,25%			
733	1,295	14,02%	15,598	1,282	0,013	1,00%			
660	1,249	29,60%	15,598	1,282	-0,033	-2,64%			
751	1,224	21,94%	15,598	1,282	-0,058	-4,74%			
662	1,216	22,32%	15,598	1,282	-0,066	-5,43%			
MC	225	0,43 nm	111	2,483	13,85%	7,852	2,547	-0,064	-2,58%
			200	2,150	92,35%	9,508	2,103	0,047	2,19%
			220	1,520	100,00%	13,368	1,496	0,024	1,58%
			311	1,296	13,39%	15,598	1,282	0,014	1,08%
			222	1,241	48,85%	15,598	1,282	-0,041	-3,30%

Por fim, a tabela 4.9 ilustra a análise para a amostra irradiada na temperatura de 550 °C. Diferentemente das análises para as temperaturas inferiores, nesse caso todos os anéis medidos batem com anéis previstos para a fase MC (dentro da margem de erro de 10%), enquanto ambas as fases M₂₃C₆ e M₆C possuem vários anéis com margem de erro maior que 10%, indicando um sinal mais claro de que estas fases não estão presentes para essa temperatura. Comparando com a micrografia de campo claro da figura 4.5e, também se

percebe que a morfologia dos precipitados tende a ser mais esférica, não apresentando tantos sinais dos precipitados mais alongados como nas temperaturas inferiores, ressaltando a possível presença de apenas uma fase para essa temperatura.

Tabela 4-9: Análise dos anéis de difração da amostra irradiada a 550 °C, ≈36 dpa.

Fase	Grupo #	P. Rede	hkl	d(Å)	I (rel)	550 °C			
						36 dpa			
						2g (1/nm)	d(Å)	d(tab)-d(exp)	[d(t)-d(e)]/d(t)x100
M ₆ C	227	1,08 nm	222	3,118	15,98%	8,045	2,486	0,632	20,27%
			331	2,478	9,46%	8,045	2,486	-0,008	-0,32%
			422	2,204	36,33%	9,528	2,099	0,105	4,76%
			511	2,078	6,81%	9,528	2,099	-0,021	-1,01%
			531	1,826	10,77%	9,528	2,099	-0,273	-14,95%
			620	1,708	22,89%	13,396	1,493	0,215	12,59%
			533	1,647	4,49%	13,396	1,493	0,154	9,35%
			622	1,628	17,63%	13,396	1,493	0,135	8,29%
			444	1,559	100,00%	13,396	1,493	0,066	4,23%
			551	1,512	3,89%	13,396	1,493	0,019	1,26%
			642	1,443	34,50%	13,396	1,493	-0,050	-3,47%
			731	1,406	6,92%	13,396	1,493	-0,087	-6,19%
			800	1,350	59,54%	13,396	1,493	-0,143	-10,59%
			733	1,319	3,14%	16,687	1,198	0,121	9,17%
			822	1,273	14,25%	16,687	1,198	0,075	5,89%
			751	1,247	5,79%	16,687	1,198	0,049	3,93%
			662	1,239	11,48%	16,687	1,198	0,041	3,31%
			753	1,185	5,41%	16,687	1,198	-0,013	-1,10%
664	1,151	12,49%	16,687	1,198	-0,047	-4,08%			
931	1,132	5,12%	16,687	1,198	-0,066	-5,83%			
933	1,085	2,45%	19,355	1,033	0,052	4,79%			
862	1,059	22,89%	19,355	1,033	0,026	2,46%			
M ₂₃ C ₆	225	1,06 nm	222	3,060	29,19%	8,045	2,486	0,574	18,76%
			400	2,650	9,16%	8,045	2,486	0,164	6,19%
			331	2,432	2,04%	8,045	2,486	-0,054	-2,22%
			420	2,370	1,41%	8,045	2,486	-0,116	-4,89%
			422	2,164	2,68%	9,528	2,099	0,065	3,00%
			333	2,040	85,03%	9,528	2,099	-0,059	-2,89%
			440	1,874	86,23%	9,528	2,099	-0,225	-12,01%
			531	1,792	44,49%	13,396	1,493	0,299	16,69%
			600	1,767	26,22%	13,396	1,493	0,274	15,51%
			533	1,616	5,63%	13,396	1,493	0,123	7,61%
			622	1,598	72,21%	13,396	1,493	0,105	6,57%
			444	1,530	4,99%	13,396	1,493	0,037	2,42%
			640	1,470	11,00%	13,396	1,493	-0,023	-1,56%
			642	1,416	4,17%	13,396	1,493	-0,077	-5,44%
			731	1,380	14,11%	13,396	1,493	-0,113	-8,19%
			800	1,325	25,04%	16,687	1,198	0,127	9,58%
			733	1,295	14,02%	16,687	1,198	0,097	7,49%
			660	1,249	29,60%	16,687	1,198	0,051	4,08%
751	1,224	21,94%	16,687	1,198	0,026	2,12%			
662	1,216	22,32%	16,687	1,198	0,018	1,48%			
911	1,163	27,38%	16,687	1,198	-0,035	-3,01%			
844	1,082	100,00%	19,355	1,033	0,049	4,53%			
MC	225	0,43 nm	111	2,483	13,85%	8,045	2,486	-0,003	-0,12%
			200	2,150	92,35%	9,528	2,099	0,051	2,37%
			220	1,520	100,00%	13,396	1,493	0,027	1,78%
			311	1,296	13,39%	16,687	1,198	0,098	7,56%
			222	1,241	48,85%	16,687	1,198	0,043	3,46%
			400	1,075	30,89%	19,355	1,033	0,042	3,91%

Dessa forma, comparando as análises obtidas para as imagens de campo claro e para as difrações, percebe-se que, para dano equivalente de 36 dpa, tanto a $T_i = 450\text{ }^\circ\text{C}$ quanto a $T_i = 500\text{ }^\circ\text{C}$, há a presença de duas fases, sendo uma delas, provavelmente, a fase MC, com morfologia mais esférica, e a outra, $M_{23}C_6$ e/ou M_6C com morfologia mais alongada. Na temperatura $T_i = 550\text{ }^\circ\text{C}$, apenas a fase MC encontra-se presente. Há duas possibilidades para a formação das fases: i) elas são independentes, ou seja, enquanto as temperaturas $T_i = 450\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_i = 500\text{ }^\circ\text{C}$ favorecem a formação de ambas as fases (MC e $M_{23}C_6/M_6C$), a temperatura $T_i = 550\text{ }^\circ\text{C}$ favorece a formação apenas da fase MC; ii) elas são sequenciais, o que significa que, ao longo do tempo, há a transformação da fase $M_{23}C_6/M_6C$ em MC. Essa segunda hipótese será discutida mais amplamente no capítulo 5, em função da presença do Ar implantado e seus efeitos sobre a cinética de precipitação na matriz.

Considerando a presença da fase MC (CrC) como segunda fase predominante na amostra irradiada à $T_i = 550\text{ }^\circ\text{C}$, é possível realizar a superposição do padrão de difração da figura 4.5f com o padrão de difração simulado da fase MC. O resultado dessa superposição é ilustrado na figura 4.10a, e mostra que de fato há uma concordância entre ambos os padrões, corroborando a presença da fase na amostra. A figura 4.10b exibe uma imagem de alta resolução (HRTEM) de um único precipitado, e a figura 4.10c mostra a transformada rápida de Fourier (FFT) da imagem 4.10b (pontos brancos na imagem). Com a FFT disponível, é possível identificar a direção de incidência $\{110\}$ e simular a mesma incidência para um precipitado do tipo MC, e o resultado são os pontos pretos presentes na figura 4.10c, que novamente se sobrepõe com precisão significativa aos pontos relativos à FFT experimental, ressaltando, novamente, a presença da fase precipitada. Já a figura 4.10d ilustra uma região livre de precipitados próxima a um contorno de grão. Uma possível explicação para esse fenômeno é que a região de contorno de grão age como um sumidouro (“*sink*”) para átomos intersticiais, como é o caso do carbono na matriz austenítica. O carbono também possui um alto coeficiente de difusão na matriz (muito maior que o coeficiente de auto-difusão das vacâncias, por exemplo, o que explica o fato dessa região livre de precipitados não apresentar a mesma intensidade na ausência de bolhas), o que implica que átomos de carbono que

se aproximam dessa região são facilmente absorvidos pelo contorno de grão, tornando assim mais difícil a nucleação heterogênea dos precipitados nessa região.

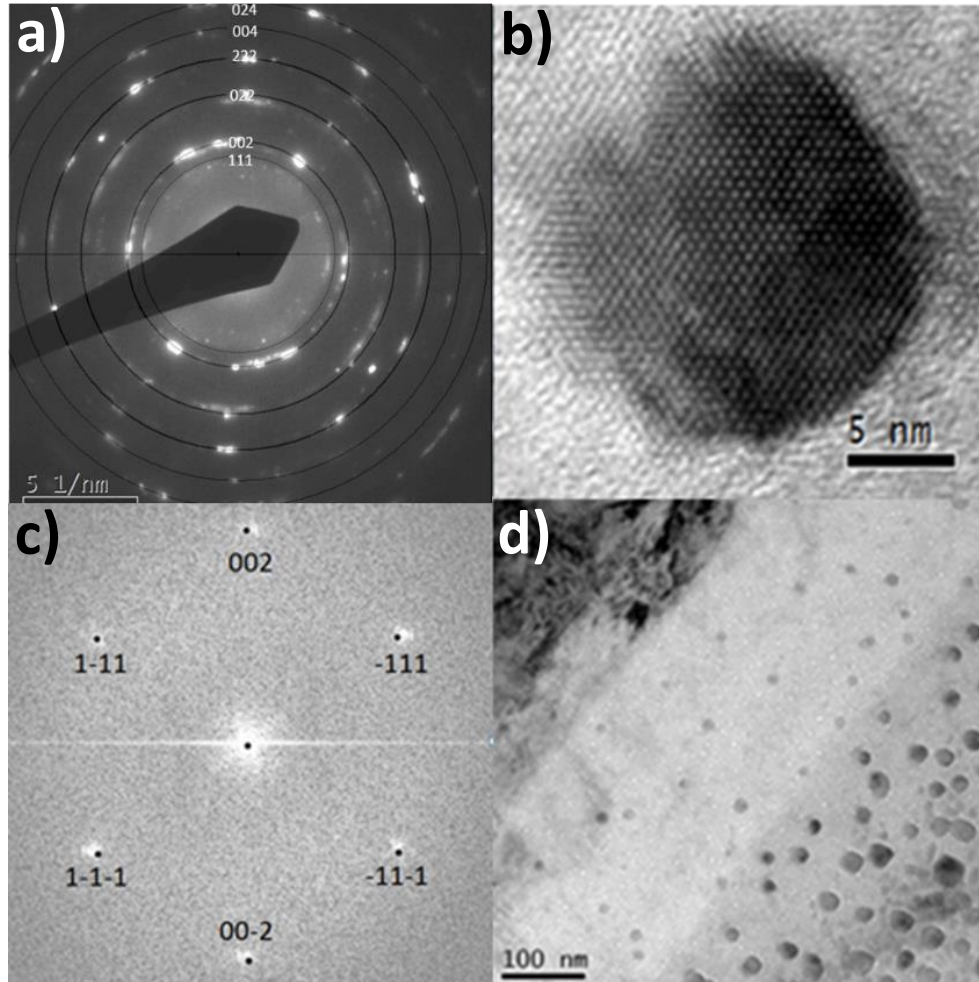


Figura 4-10: : (a) Superposição dos padrões de difração experimental e simulado para a fase MC na amostra irradiada à 550 °C, (b) Imagem de alta resolução (HRTEM) de um precipitado, (c) Transformada Rápida de Fourier (FFT) experimental e simulada para a fase MC e (d) região livre de precipitados próxima a um contorno de grão.

4.4.2 Difusão de carbono na matriz

Conforme analisado na seção anterior, as fases dos precipitados que aparecem na matriz contêm uma grande quantidade de carbono, chegando a 50% atômico, no caso da fase MC. Entretanto, a matriz possui uma quantidade máxima de 0,03% de carbono em massa, o que representa uma quantidade de 0,14% atômico. Dessa forma, deve haver uma grande difusão de átomos de carbono localizados em outras regiões de profundidade, e não apenas na

camada contendo Ar que se estenda da superfície até uma profundidade de, aproximadamente, 250 nm.

Partindo do caso de maior temperatura e fluência de irradiação (550 °C e 1×10^{16} átomos·cm⁻²), ilustrado na figura 4.5e, é possível medir a quantidade de carbono presente em um determinado volume da amostra. O histograma da figura 4.11 ilustra as contagens de diâmetro médio realizadas para os precipitados da fase MC presentes.

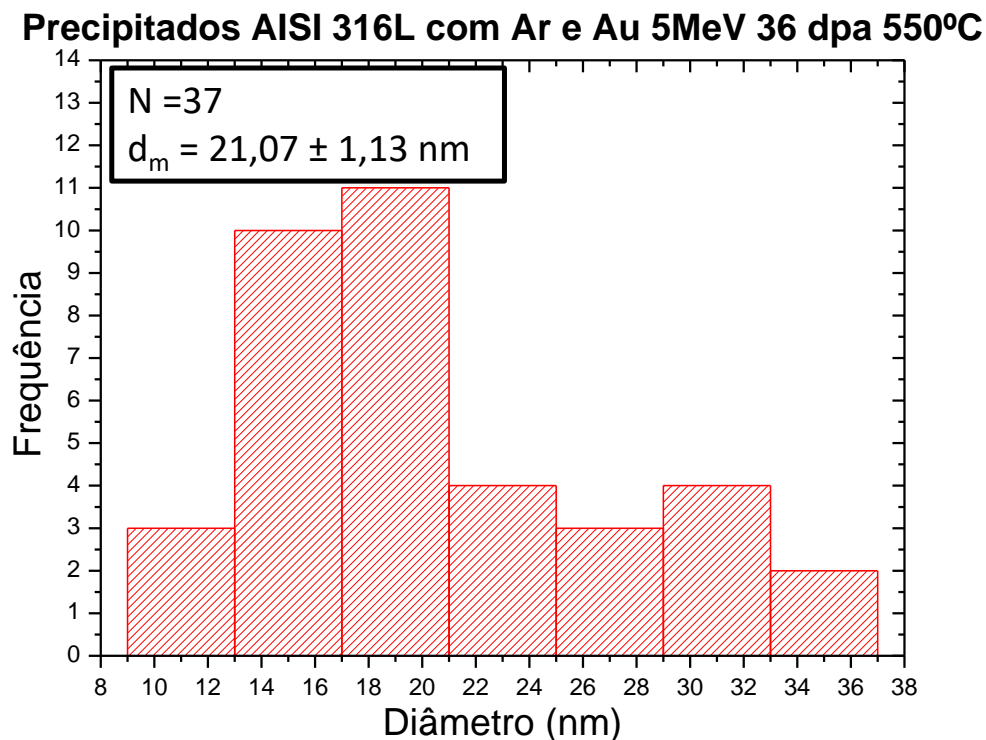


Figura 4-11: Histograma de contagem do diâmetro dos precipitados na amostra irradiada à $T_i = 550$ °C e 36 dpa.

Assim, como o diâmetro médio dos precipitados é 21,07 nm, seu raio médio é de 10,53 nm, logo, considerando os precipitados como esféricos e que o número total de precipitados presentes foi de 37, o volume total ocupado pelos precipitados é de:

$$V_{MC} = N \cdot 4\pi \frac{r_{med}^3}{3} = 37 \cdot 4\pi \frac{10,535^3}{3} = 1,812 \times 10^5 \text{ nm}^3 \quad (10)$$

A área total contida na figura é de $A = 131.330,14 \text{ nm}^2$, medida através das dimensões da imagem. Os precipitados se encontram ao longo de uma espessura de, aproximadamente 250 nm (região que contém argônio), logo, utilizando o valor de área da figura, pode-se dizer que o volume onde estão

localizados os precipitados é de $V_T = 3,283 \times 10^7 \text{ nm}^3$. Portanto, os precipitados ocupam uma fração de volume nessa faixa de espessura da matriz de:

$$\frac{V_{MC}}{V_T} = \frac{1,812 \times 10^5}{3,283 \times 10^7} = 0,00552 \approx 0,55\% \quad (11)$$

Como visto anteriormente, os precipitados da fase MC apresentam parâmetro de rede de $a_{MC} = 0,43 \text{ nm}$, logo o volume de uma célula unitária é de $V_{MC}^{C.U.} = 0,0795 \text{ nm}^3$. Dessa forma, há um total de $\frac{1,812 \times 10^5}{7,95 \times 10^{-2}} = 2,28 \times 10^6$ células unitárias. Considerando que o grupo espacial 225, ao qual pertence a fase MC, apresenta uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), sabe-se que existem 4 átomos por célula unitária. No caso da fase MC, como se trata de duas estruturas CFC's entrelaçadas, como mostra a figura 4.9, são quatro átomos de carbono para quatro átomos metálicos para cada célula unitária. Dessa forma, o número total de átomos de carbono contidos na fase MC presente na figura é de $N_{C,MC} = 9,12 \times 10^6$ átomos de carbono.

Para prover a quantidade de carbono necessária para a formação dos precipitados, deve haver difusão de átomos de carbono de certa região ao longo da espessura da amostra. Primeiramente, para averiguar a quantidade de carbono presente na região da matriz, partindo do volume total obtido previamente ($V_T = 3,283 \times 10^7 \text{ nm}^3$) e do volume de uma célula unitária da matriz (considerando-a uma rede de ferro, com parâmetro de rede de $0,356 \text{ nm}$), dado por $V_M^{C.U.} = 0,0452 \text{ nm}^3$, utiliza-se a seguinte expressão para a obtenção do número de células unitárias da matriz:

$$\frac{V_T - V_{MC}}{V_{C.U.M}} = \frac{3,283 \times 10^7 - 1,812 \times 10^5}{4,52 \times 10^{-2}} = 7,223 \times 10^8 \quad (12)$$

Novamente, como a matriz também pertence ao grupo espacial 225, representado por uma estrutura cúbica de face centrada, ela possui 4 átomos por célula unitária, totalizando, assim, uma quantidade de átomos de matriz de $N_M = 2,89 \times 10^9$ átomos. Como calculado anteriormente, a porcentagem atômica de carbono presente na matriz é de 0,14% atômico, o que significa que a quantidade de átomos de carbono presente nessa região da amostra é:

$$N_{C,M} = 0,0014 \times 2,89 \times 10^9 = 4,045 \times 10^6 \quad (13)$$

Comparando a quantidade de átomos de carbono presente na matriz com a quantidade presente nos precipitados, nota-se que, aproximadamente, 44% dos átomos de carbono necessários para a formação dos precipitados já estão presentes no próprio volume de matriz presente na imagem. Dessa forma, se 250 nm de matriz providenciam 44% dos átomos de carbono necessários, para se atingir a quantidade total de átomos de carbono é necessária uma espessura de, aproximadamente, 570 nm.

Assim, deve ser possível, por difusão, que um átomo de carbono seja capaz de difundir, no intervalo de tempo no qual ocorre a irradiação de ouro, uma distância, com certa margem de segurança, de 600 nm. Para tal, utiliza-se a equação (6) encontrada por Thibaux et al. [7], referida na seção 2.5, para o cálculo do coeficiente de difusão do carbono no aço, com $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C} = 823\text{ K}$:

$$D = 1.23 \times 10^{-6} \exp \frac{-15050}{823} = 1,4 \times 10^{-14} \frac{m^2}{s}$$

Utilizando a expressão para a distância percorrida pelo carbono em uma matriz de aço dada por Porter e Easterling [8], com $t = 6\text{ h} = 21600\text{ s}$, chega-se a:

$$x \cong \sqrt{Dt} = \sqrt{1,4 \times 10^{-14} \times 21600} \cong 1,743 \times 10^{-5} \text{ m} \cong 17,43 \mu\text{m} \quad (14)$$

Dessa forma, fica evidente que a difusão térmica dos átomos de carbono que ocorrem durante o período de irradiação é mais do que suficiente para suprir a quantidade de carbono contida nos precipitados.

REFERÊNCIAS

- [1] H. Ullmaier, "Review Paper: the Influence of Helium on the Bulk Properties of Fusion Reactor," *Nucl. Fusion*, vol. 24, pp. 1039–83, 1984.
- [2] A. Renault-Laborne, J. Malaplate, C. Pokor, and B. Tanguy, "Characterization of Precipitates in 316 Stainless Steel Neutron-Irradiated at 390°C by the Combination of CDF-TEM, EF-TEM and HR-TEM," *Eff. Radiat. Nucl. Mater. 26th Vol.*, vol. 74, pp. 1–24, 2014.
- [3] J. Gan and G. S. Was, "Microstructure evolution in austenitic Fe-Cr-Ni

- alloys irradiated with protons: Comparison with neutron-irradiated microstructures," *J. Nucl. Mater.*, vol. 297, no. 2, pp. 161–175, 2001.
- [4] J. A. Abasolo, A. Garcia-Borquez, and W. Kesternich, "Transmission electron microscopy characterization of radiation-induced precipitates with high energy ions in stabilized austenitic steels," *Rev. Latinoam. Metal. Mater.*, vol. 22, pp. 82–87, 2002.
- [5] T. Hahn, Ed., *Internacional Tables for Crystallography*, 5^a. Springer, 2004.
- [6] "Powder Cell Software." [Online]. Available: <https://www.iucr.org/resources/other-directories/software/powder-cell>. [Accessed: 14-Jan-2021].
- [7] P. Thibaux, A. Métenier, and C. Xhoffer, "Carbon diffusion measurement in austenite in the temperature range 500 °C to 900 °C," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 6, pp. 1169–1176, 2007.
- [8] D. A. Porter and K. E. Easterling, "Diffusion," in *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 1992, pp. 60–110.

5 INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DO ARGÔNIO NA MICROESTRUTURA PÓS-IRRADIAÇÃO

No capítulo 4, os resultados mostraram que a presença do Ar implantado influencia severamente na evolução microestrutural das amostras de aço austenítico analisadas. Neste capítulo, será discutida a influência da presença de Ar na cinética de nucleação tanto das bolhas quanto dos precipitados, e porque ele afeta tão significativamente os resultados obtidos.

Por meio do trabalho desenvolvido e mostrado no capítulo 4 e discutido na primeira seção deste capítulo, a importância do Ar para o desenvolvimento do projeto mostra-se essencial, de forma que se observa a necessidade de uma avaliação mais profunda experimentalmente sobre a função do Ar. Assim, na segunda seção deste capítulo, são revelados resultados de processos de irradiação com diferentes concentrações prévias de Ar, porém todos submetidos à mesma temperatura e fluência. Essa análise tem como objetivo a tentativa obter um valor aproximado para uma concentração inicial limite de Ar para que ocorram os processos de formação de bolhas e precipitados verificados no capítulo 4, assim como uma possível concentração de saturação do sistema para a qual as bolhas de Ar apresentem um limite de crescimento.

5.1 DISCUSSÃO SOBRE A INFLUÊNCIA DO ARGÔNIO IMPLANTADO NOS SISTEMAS DE BOLHAS E PRECIPITADOS

Para a análise da influência da presença de Ar sobre a microestrutura da matriz ao longo do processo de irradiação, é necessária uma avaliação da interação entre os sistemas de bolhas e precipitados, uma vez que eles estão intrinsecamente interligados. Comparando a microestrutura de amostras irradiadas, simultaneamente, com íons de Au a 5 MeV, submetidos a uma fluência $\Phi = 1 \times 10^{16}$ átomos·cm⁻² na temperatura de $T_i = 550$ °C, obtivemos o resultado observado na figura 5.1.

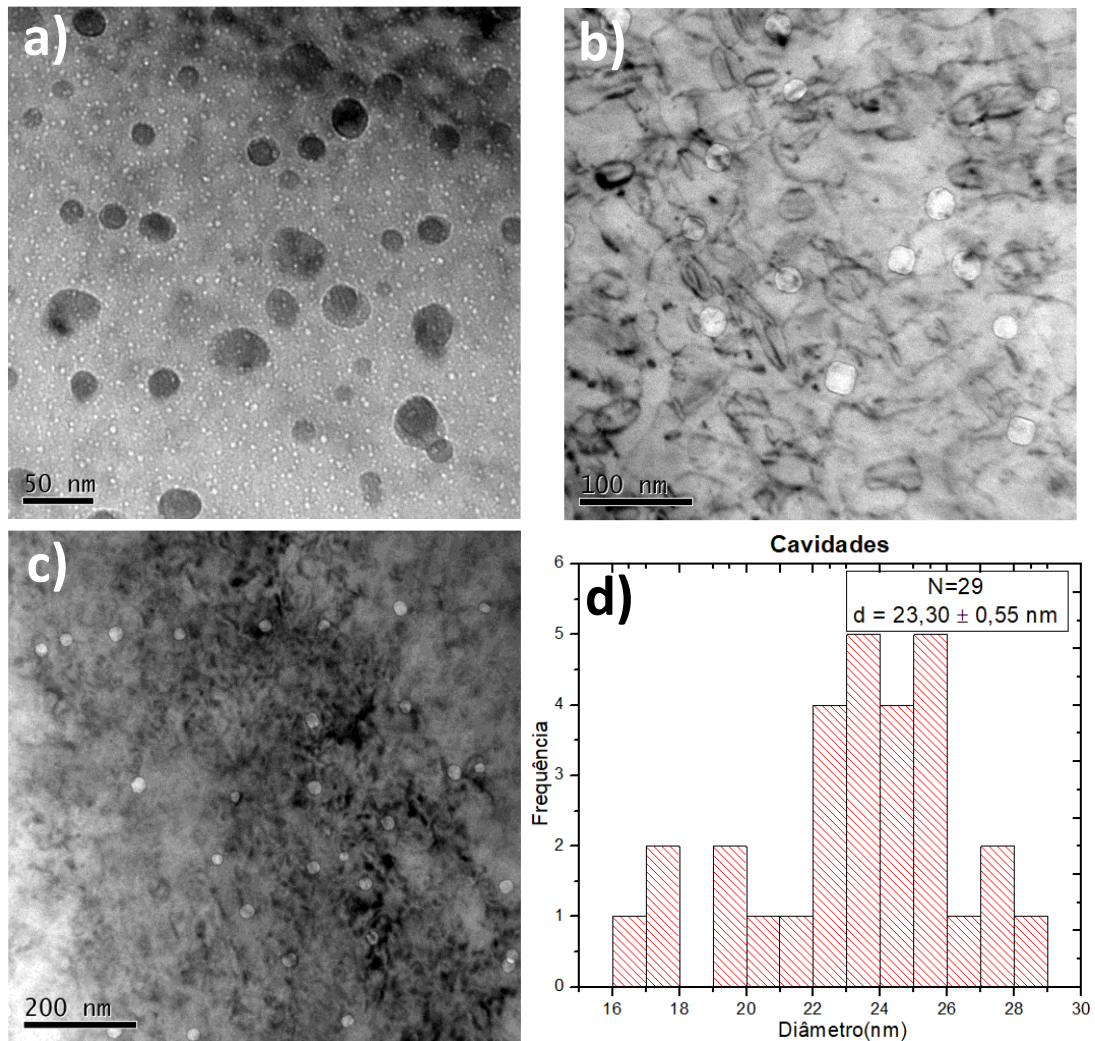


Figura 5.1: Microestrutura resultante de amostras de aço AISI 316L submetidas a um processo simultâneo de irradiação com íons de Au a 5 MeV e fluência de 1×10^{16} átomos·cm⁻²: (a) com implantação de Ar (figura 4.5e), (b) e (c) sem implantação de Ar ((b) retirada de 4.2a) e (d) histograma de cavidades de (c).

Fica evidente, por análise direta, que as diferenças na microestrutura resultante das duas amostras ilustradas anteriormente consistem em efeito exclusivo da implantação prévia de Ar. A grande questão sobre a diferença apresentada é: Como a camada implantada de argônio pode alterar tão drasticamente a cinética microestrutural? Uma possível resposta consiste no equilíbrio do potencial químico entre o sistema de vacâncias, bolhas e precipitados.

A geração de vacâncias pela implantação de Ar, por si só, não representa um grande impacto na matriz, uma vez que tanto a fluência quanto as cascatas de colisões geradas pelos átomos de Ar no processo de implantação são muito inferiores aos parâmetros relativos à etapa de irradiação de Au. Isso implica que

os danos gerados na matriz ao final do processo são, quase em sua totalidade, oriundos da etapa da irradiação de Au. Além disso, como após a implantação com Ar a matriz é submetida a um tratamento térmico a 550 °C por 2 h, durante o qual ocorre o processo de nucleação e crescimento de bolhas (aglomeração das vacâncias com os átomos de Ar), a quantidade de vacâncias disponíveis na matriz no momento do início da irradiação com Au se reduz a uma quantidade bastante limitada. O processo de geração de cascata de colisões por íons e sua interação com sólidos é tema recorrente de pesquisas e simulações na literatura [1][2][3]. Sabe-se que íons mais pesados produzem maior quantidade de defeitos pontuais e, conseqüentemente, produzem maior desordem local na região atingida. O comportamento desses defeitos (interstícios e vacâncias) depende de diversos fatores, porém se resume a três possibilidades: i) recombinação intra-cascata, ou seja, vacâncias e interstícios se recombina nos primeiros instantes após serem formados (escala de picossegundos); ii) aglomeração com outros defeitos pontuais similares (i.e. vacância com vacância, gerando cavidades, e interstício com interstício, gerando discordâncias); e iii) permanecer dissolvida na matriz como defeito pontual [4]. Eventualmente, essa terceira possibilidade recorrerá em uma das duas primeiras, porém em uma escala de tempo muito maior, mas, para este trabalho, assim como para diversas aplicações (incluindo utilização em reatores nucleares) o fato de haver disponibilidade de intersticiais e vacâncias na matriz no momento da irradiação com cada íon é muito importante, pois ambos constituem sítios de nucleação heterogênea para precipitados [5]. A irradiação com íons, aliada à temperatura na qual os experimentos são realizados, fazem com que a região irradiada da liga metálica esteja fora da condição de equilíbrio termodinâmico ao longo do experimento, o que faz com que a liga não se comporte de acordo com o esperado para a situação de equilíbrio. Estatisticamente, a quantidade de recombinação vacância-interstício intra-cascata depende da partícula com a qual o material está sendo irradiado e da temperatura [6], visto a distância em que os defeitos se encontram e a tendência do material em querer reestabelecer uma condição de equilíbrio, diminuindo a energia livre do sistema. Porém, há um percentual significativo de defeitos que “sobrevivem” a essa etapa, e é o comportamento desses defeitos que deve ser analisado para melhor compreender o processo de precipitação e formação de bolhas.

Através das imagens representativas da amostra sem Ar (figuras 5.1b e 5.1c), observam-se regiões ricas em aglomerados de vacâncias (cavidades), assim como regiões ricas em aglomerados de intersticiais, vistos em anéis de discordâncias e falhas de empilhamento tetraédricos (fig. 5.1b), comuns como danos produzidos por processos de irradiação [7]. Fica evidente, pela quantidade de cavidades de alto diâmetro médio ($d_{med} = 23,30$ nm), cujo histograma é representado na figura 5.1d, que é energeticamente favorável para as vacâncias o processo de aglomeração quando não há presença de gás inerte na matriz. Além disso, também fica claro que, sob irradiação, as vacâncias podem migrar a distâncias suficientemente grandes (da ordem de micrometros) para gerar um sistema de grandes cavidades.

Analisando a imagem relativa à amostra contendo o Ar implantado (figura 5.1a), observa-se que, além da imensa presença de precipitados, há também a formação de pequenas bolhas de Ar dispersas pela matriz, como demonstrado no capítulo anterior. As bolhas de Ar nucleiam na etapa de recozimento a 550 °C por 2 h, ou seja, antes da etapa da irradiação com íons de Au. Isso se deve à baixa solubilidade do argônio na matriz, de forma que os átomos de Ar implantados se combinam com as vacâncias geradas pelo processo de implantação. Essa formação de um sistema disperso de bolhas inibe, em um primeiro momento, a formação de um sistema de grandes cavidades. Uma bolha, para estar em equilíbrio termodinâmico com a matriz, possui uma pressão de equilíbrio dada pela equação (3), presente na seção 2.4.2. Como a relação entre a pressão de equilíbrio e o raio é inversamente proporcional, nota-se que, para uma bolha crescer, ela necessariamente deve absorver vacâncias conforme absorve novos átomos de Ar, de forma a diminuir a pressão e manter sua condição de equilíbrio.

Como está descrito na tabela 4.2, a densidade atômica dos precipitados é maior que a da matriz. Isso significa que, para um mesmo volume, há mais átomos na estrutura dos precipitados do que havia previamente na estrutura da matriz. Dessa forma, para que um precipitado possa se formar e crescer, há a necessidade da incorporação de átomos da vizinhança do precipitado, o que acarreta a formação de vacâncias na região da matriz. O esquema de crescimento dos precipitados está ilustrado na figura 5.2.

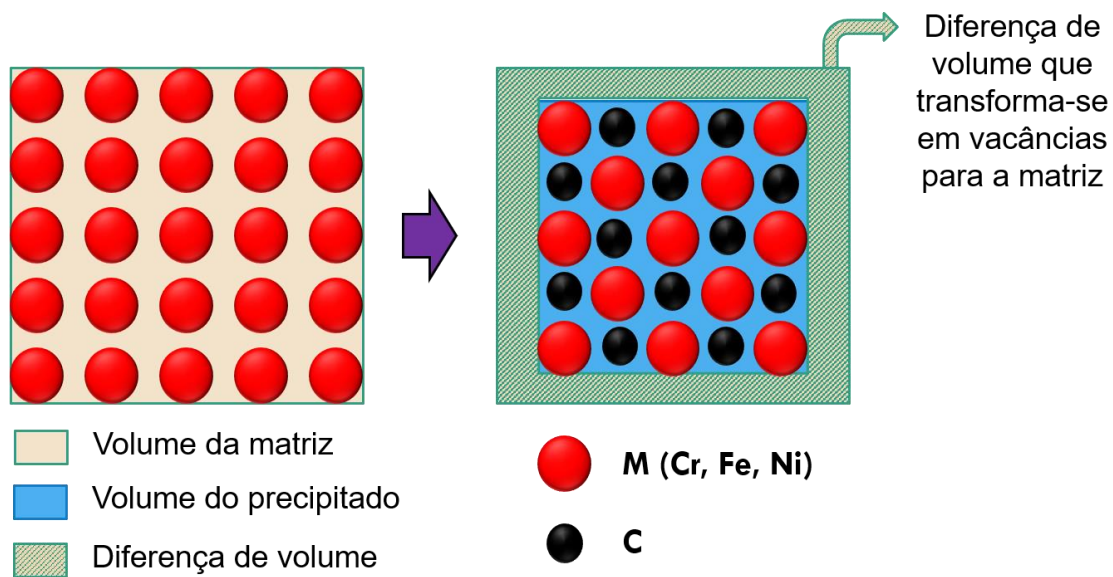


Figura 5.2: Ilustração sobre como a formação de precipitados disponibiliza vacâncias para a matriz devido à sua maior densidade atômica.

Uma vez que os precipitados disponibilizam vacâncias para a matriz para crescer e as bolhas necessitam da absorção de vacâncias, ambos os mecanismos agem cooperativamente. Como foi observado no capítulo 4, não há precipitação quando não há um sistema de bolhas previamente presente na matriz para as condições experimentais utilizadas ($T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e irradiação com íons de Au 5 MeV com fluência de 1×10^{16} átomos $\cdot\text{cm}^{-2}$). Uma possível explicação para este comportamento se deve à supersaturação de vacâncias na matriz, o que inibe a formação dos precipitados, uma vez que eles necessitam emitir vacâncias para nuclear e crescer. Com a presença das bolhas de Ar, é possível que a absorção das vacâncias previamente presentes na matriz pelas bolhas, tornando o ambiente pobre em vacâncias, configure um estado de menor energia livre de Gibbs, favorecendo o processo de nucleação dos precipitados, como está ilustrado na figura 5.3. Ressalta-se que essas possíveis explicações em termos de energia livre são apenas conclusões empíricas, uma vez que não foram realizados cálculos teóricos sobre energia livre neste trabalho. Além disso, uma vez que as vacâncias são absorvidas, em grande parte, pelas bolhas, estima-se que a recombinação com os intersticiais seja menor quando há a presença da camada de Ar, o que ocasiona a presença de sítios de nucleação heterogênea (átomos intersticiais), que também favorecem a nucleação dos precipitados.

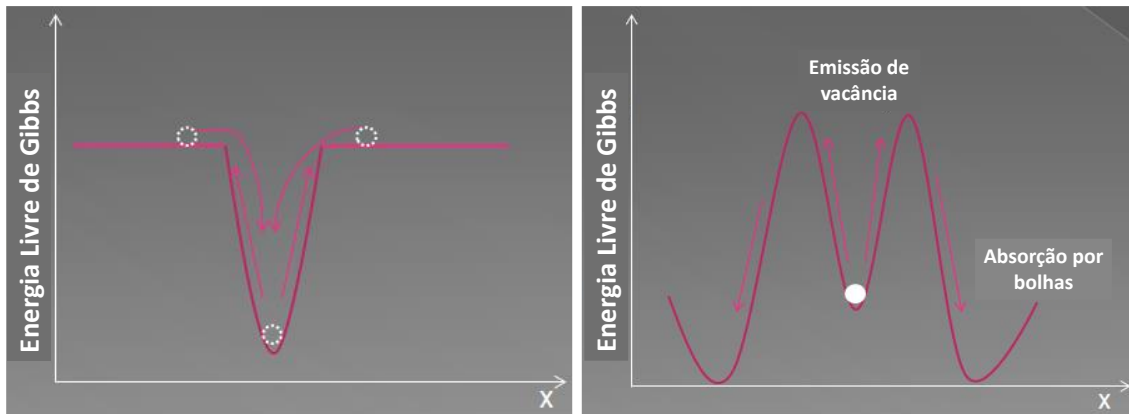


Figura 5.3: Possível configuração da energia livre de Gibbs para a formação de precipitados através da emissão de vacâncias nos casos (a) sem a presença do Ar e (b) com a presença do Ar.

5.2 INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ARGÔNIO NOS SISTEMAS DE BOLHAS E PRECIPITADOS

Ao longo deste trabalho, a concentração previamente implantada de átomos de Ar surgiu como a principal causa de alteração nos efeitos observados na microestrutura pós-irradiação. Nesta seção, serão observados resultados variando a concentração de Ar implantado, visando entender o comportamento da amostra tanto para baixas concentrações do gás inerte (i.e., encontrar um “ponto de partida” para a formação dos precipitados) como para altas concentrações (existe um ponto de saturação?). As concentrações de Ar utilizadas são 0,05%, 0,1%, 0,25% (resultados obtidos no capítulo 4), 0,5% e 1%. Todos os experimentos foram submetidos à mesma temperatura de irradiação ($T_i = 550 \text{ }^\circ\text{C}$) e mesma fluência de irradiação com íons de Au a 5 MeV de energia ($\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ átomos} \cdot \text{cm}^{-2}$).

5.2.1 Bolhas

Para a análise da influência da concentração de Ar sobre o crescimento das bolhas, a figura 5.4 ilustra imagens de campo claro em alta magnificação (100 kx) da microestrutura pós-irradiação das amostras implantadas com diferentes concentrações prévias de Ar, juntamente com seus respectivos histogramas de contagens de bolhas, quando possível.

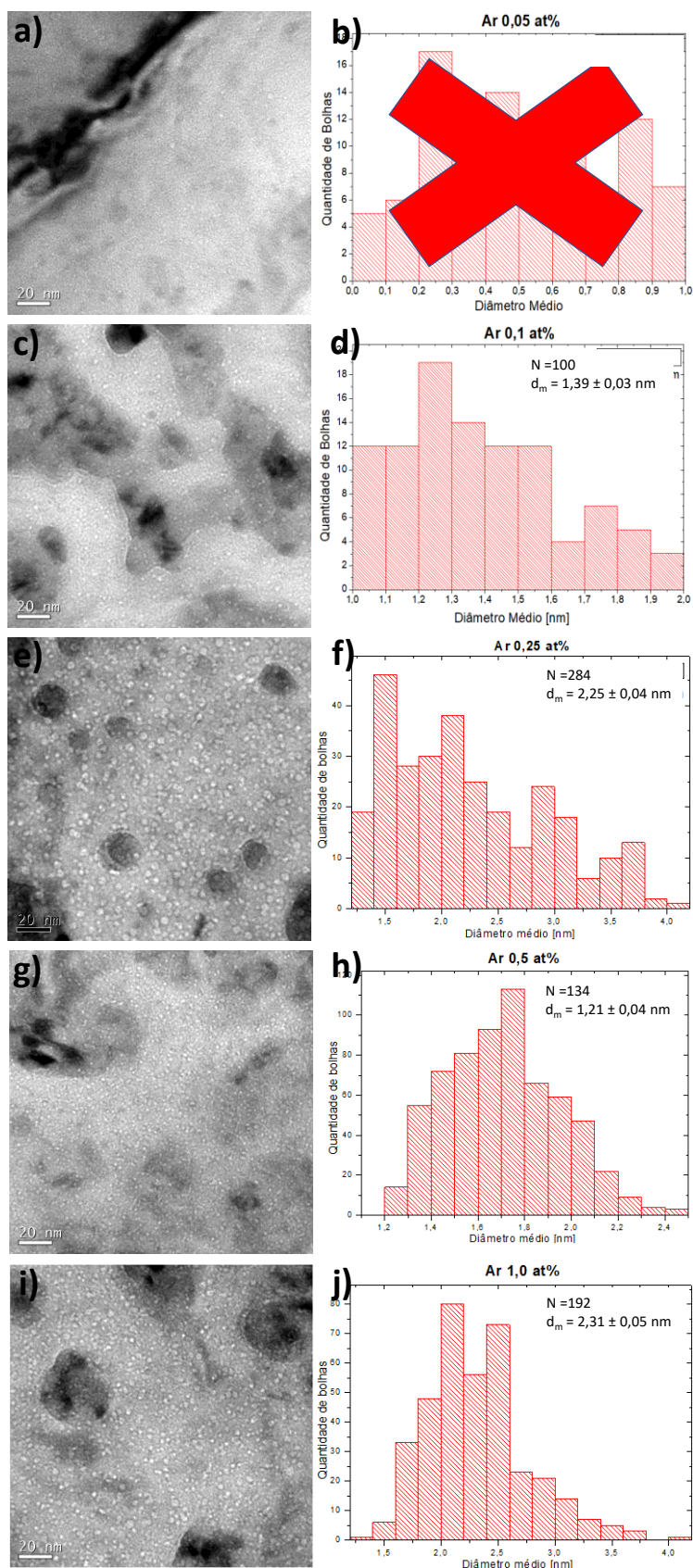


Figura 5-4: Micrografias de campo claro de amostras de aço AISI 316L após etapa de irradiação com íons de Au a 550 °C e fluência 1×10^{16} átomos·cm⁻², com concentrações prévias de Ar de (a) 0,05%, (c) 0,1%, com histograma mostrado em (d), (e) 0,25% (histograma mostrado em (f)), (g) 0,5% (histograma mostrado em (h) e (i) 1,0% (histograma mostrado em (j))).

Analisando as micrografias da figura 5.4, percebe-se que, para a concentração de Ar de 0,05 at%, não é possível determinar os histogramas de diâmetro médio de bolhas, devido ao baixo diâmetro das bolhas, o que implica tanto em falta de resolução das imagens para realizar a contagem quando em possível confusão com defeitos presentes na matriz mesmo em sistemas sem os processos de implantação e irradiação (ver figura 4.1a). Ainda assim, com os histogramas de contagens de bolhas realizados para maiores concentrações prévias de Ar é possível notar a tendência natural de crescimento do diâmetro médio das bolhas com o aumento da concentração de Ar, com exceção do caso para 0,5%, conforme evidencia a tabela 5.1.

Tabela 5-1: Diâmetro médio das bolhas para as diferentes concentrações de argônio.

Concentração de Ar	Diâmetro médio
0,05 at%	< 1,0 nm
0,10 at%	1,39 ± 0,03 nm
0,25 at%	2,25 ± 0,04 nm
0,50 at%	1,21 ± 0,04 nm
1,00 at%	2,31 ± 0,05 nm

A aparente discrepância dos dados obtidos para as bolhas a 0,5% pode decorrer de um ou mais dos seguintes fatores: i) escolha de uma região com concentração de bolhas não-representativa da matriz como um todo; ii) interferência de algum processo ocorrido durante os experimentos de implantação e/ou irradiação, ou até mesmo de desgaste por íons durante a preparação da amostra para análise por MET e iii) erro de medição nas contagens estatísticas.

5.2.2 Precipitados

Para a análise da influência da concentração de Ar sobre o sistema de precipitados, são necessários micrografias de menor magnificação, uma vez que os precipitados são maiores que as bolhas por uma ordem de grandeza. Assim, a figura 5.5 ilustra de forma geral a microestrutura das amostras relativas às diferentes concentrações prévias de Ar.

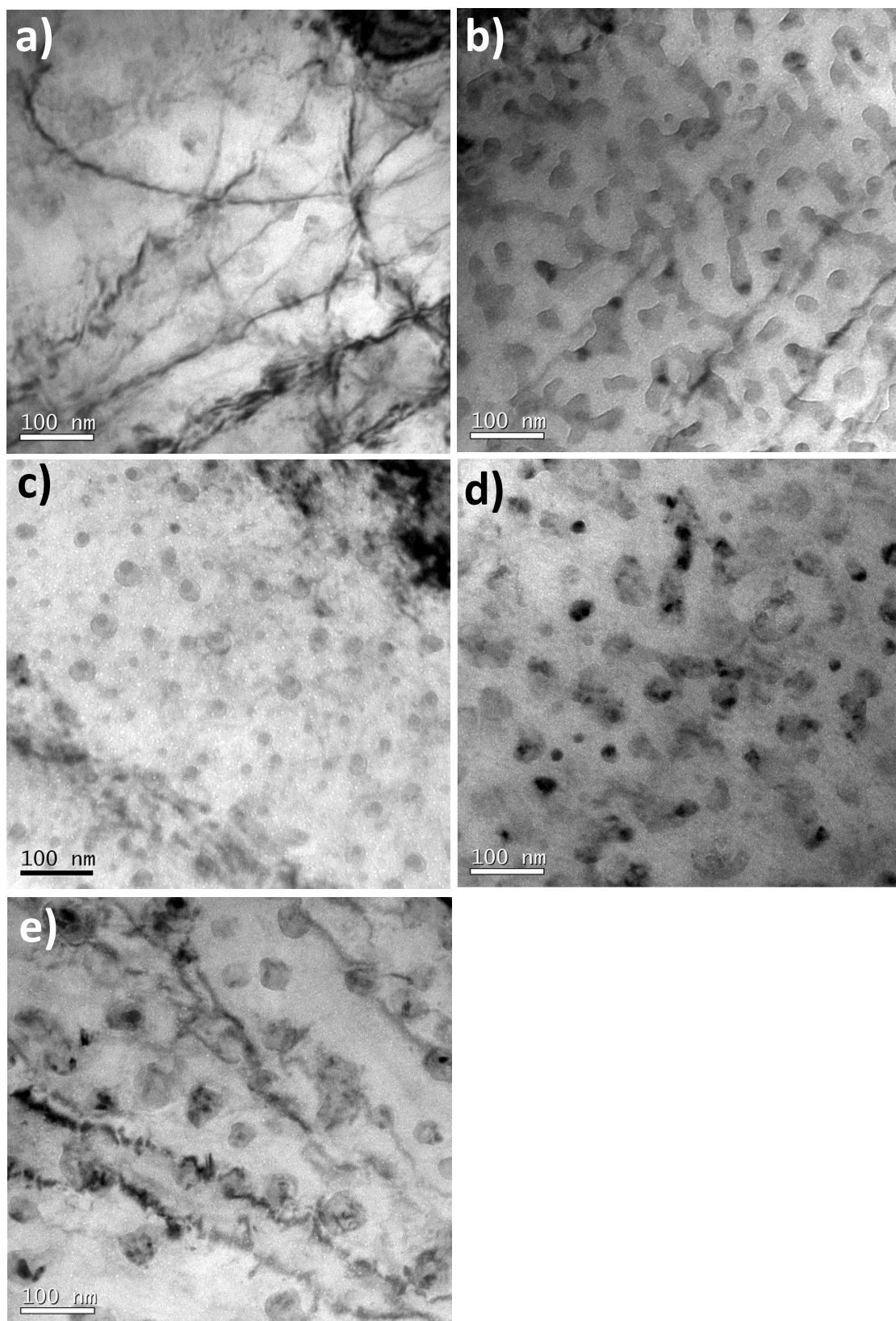


Figura 5.5: Micrografias de campo claro de amostras de aço AISI 316L após etapa de irradiação com íons de Au a 550 °C e fluência 1×10^{16} átomos/cm², com concentração prévia de Ar de (a) 0,05%, (b) 0,1%, (c) 0,25%, (d) 0,5% e (e) 1,0%.

Pela análise da figura 5.5, percebe-se que, para a concentração de 0,05 at%, há poucos precipitados esparsamente presentes na matriz, em coexistência com linhas de discordâncias e *bend extinction contours*, originadas pela deformação ou curvatura local da amostra. Para a concentração de 0,1% at, percebe-se a presença de um sistema mais alongado de precipitados, ilustrando o processo de formação dos carbonetos conforme há a absorção de átomos de carbono e a transformação em uma fase mais densa. Para as concentrações de 0,25 at%, 0,5 at% e 1,0 at%, nota-se a clara presença de um sistema de precipitados esféricos presentes em alta quantidade na matriz. Nota-se também uma tendência de crescimento com a concentração, uma vez que a maior concentração de Ar favorece a formação de bolhas, e, considerando o mecanismo cooperativo discutido previamente pelo qual bolhas e precipitados crescem, esse crescimento das bolhas favorece também a precipitação. Essa observação de crescimento dos precipitados com a concentração inclui o valor de 0,5 at%, que apresentou irregularidade para o caso das bolhas, indicando que possivelmente uma região não-representativa da matriz como um todo foi tomada para a obtenção do diâmetro das bolhas. De forma geral, nota-se que o sistema de precipitados está presente em alta densidade para todas as concentrações de Ar, com exceção do caso de 0,05%, no qual a menor densidade é oriunda da maior dificuldade de formação dos precipitados devido à baixa concentração de Ar e, conseqüentemente, baixa concentração de bolhas, o que aumenta a concentração de vacâncias dispersas na matriz e aumenta a energia livre para a formação dos carbonetos. Além disso, a transformação de fase presente na imagem relativa à concentração de 0,1 at% indica que a baixa concentração de Ar presente nessa condição desacelera o processo de precipitação, e, nas condições experimentais utilizadas, ainda não houve formação total da fase mais densa, o que poderia ser atingido com maior fluxo e/ou temperatura de irradiação.

Por essas observações, nota-se que a concentração prévia de Ar de 0,05 at% começa a se aproximar de um valor limiar para que ocorram os fenômenos de precipitação, assim como já havia sido observado para a formação de bolhas. Também se observa que há a tendência de crescimento dos precipitados da fase mais densa com aumento da concentração implantada de Ar. Enquanto no caso

das bolhas houve a estabilização do diâmetro médio, indicando um ponto de saturação para maiores concentrações prévias de Ar, não é possível obter o mesmo tipo de conclusão a respeito dos precipitados, evidenciando um possível ponto de saturação diferente daquele apresentado pelas bolhas.

De forma geral, nota-se a importância da concentração prévia de gás inerte implantado tanto no fenômeno de formação de bolhas quanto de precipitação, e que o sistema é bastante sensível à mudança de concentração local. Para aplicações nucleares, o espectro de fluxo de nêutrons em diferentes partes do reator acarreta alteração nas concentrações de gases inertes formados nos materiais estruturais, implicando em um desgaste maior do material para, a princípio, maiores valores de fluxo. Porém, como discutido neste capítulo, há indícios de que há um valor limiar superior de fluxo, acima do qual os fenômenos de formação de bolhas e precipitados começam a ser mitigados, diminuindo o dano acumulado no material. Essa dependência dos danos com o fluxo e a possibilidade de atingir um valor de *threshold* é o tema do capítulo 6, realizado nas dependências da Universidade de Huddersfield, no Reino Unido.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Byggmästar *et al.*, “Collision cascades overlapping with self-interstitial defect clusters in Fe and W,” *J. Phys. Condens. Matter*, pp. 0–31, 2019.
- [2] R. Voskoboinikov, “Optimal sampling of MD simulations of primary damage formation in collision cascades,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 479, no. February, pp. 18–22, 2020.
- [3] X. Yi *et al.*, “Direct observation of size scaling and elastic interaction between nano-scale defects in collision cascades,” *Europhys. Lett.*, vol. 110, no. 3, 2015.
- [4] K. E. Sickafus and E. A. Kotomin, *Radiation Effects in Solids*. Springer, 2007.
- [5] D. A. Porter and K. E. Easterling, “Diffusion,” in *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 1992, pp. 60–110.
- [6] C. J. Ortiz and M. J. Caturla, “Simulation of defect evolution in irradiated

materials: Role of intracascade clustering and correlated recombination,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 75, no. 18, pp. 1–11, 2007.

- [7] G. Was, “The Damage Cascade,” in *Fundamentals of Radiation Materials Science*, 2007, pp. 125–155.

6 EFEITOS DO FLUXO DE IRRADIAÇÃO *IN-SITU* SOBRE A PRECIPITAÇÃO

Neste capítulo são abordados os resultados e discussão do trabalho realizado na Universidade de Huddersfield, no Reino Unido, cujo procedimento experimental está descrito na seção 3.2. Os resultados foram analisados comparando a microestrutura das amostras em diferentes etapas do processo do processo de irradiação para os três fluxos diferentes utilizados, via análise por microscopia eletrônica de transmissão *in-situ*.

6.1 MICROESTRUTURA PÓS-IRRADIAÇÃO

A figura 6.1 mostra imagens de campo claro em condição de *underfocus* (+1000 nm) em cinco etapas diferentes (0, 5, 10, 15 e 20 dpa) para os três fluxos distintos (1 , 2 e 4×10^{12} átomos \cdot cm $^{-2}\cdot$ s $^{-1}$) da irradiação com o feixe de Xe a 325 keV à temperatura de $T_i = 550$ °C. A condição de *underfocus* é utilizada de forma a obter melhor contraste para a possível presença de bolhas e cavidades[1]. As imagens 6.1a, 6.1b e 6.1c correspondem ao estado inicial da microestrutura das 3 amostras distintas, já submetidas à temperatura de 550 °C (0 dpa). As figuras ilustram regiões das matrizes austenitas livres de precipitação pré-existente, porém exibindo, em alguns pontos, um fraco contraste mais claro que pode ser interpretado como pequenas cavidades ou rugosidade de superfície. Há também regiões contendo fronteiras de grão (GB), o que é imprescindível para a análise da amostra *in-situ*, uma vez que a GB age como um ponto de referência para que se possa manter a mesma área sob análise durante todo o processo, uma vez que é comum que haja deslocamentos da área monitorada, seja por conta da temperatura, da irradiação ou mudança na inclinação da amostra.

As figuras 6.1d, 6.1e e 6.1f ilustram a microestrutura das amostras após uma fluência de 2×10^{15} átomos \cdot cm $^{-2}$, equivalente a um dano médio de 5 dpa. Para o menor fluxo (1×10^{12} átomos \cdot cm $^{-2}\cdot$ s $^{-1}$, figura 6.1d), nota-se que um sistema de pequenos precipitados circulares cristalinos com um diâmetro médio de $d_m = 10,8 \pm 2,0$ nm começou a se formar na matriz austenítica. Para o fluxo intermediário (2×10^{12} átomos \cdot cm $^{-2}\cdot$ s $^{-1}$, figura 6.1e), o sistema de precipitados apresenta uma maior densidade de área e um diâmetro médio de $d_m = 20,5 \pm 2,6$ nm. Já na figura 6.1f, que representa o caso para o maior fluxo, observa-se

um sistema não-homogêneo de precipitados, com uma maior variedade de tamanhos, atingindo um diâmetro médio de $d_m = 31,9 \pm 7,1$ nm.

O dano causado nas amostras após uma fluência de 4×10^{15} átomos·cm⁻² (≈ 10 dpa, em média), está representado nas figuras 6.1g, 6.1h e 6.1i. Nesse ponto, houve um aumento de diâmetro médio dos precipitados em todos os casos, atingindo os valores de $d_m = 11,6 \pm 2,0$ nm, $22,9 \pm 3,5$ nm e $33,3 \pm 9,2$ nm para o menor fluxo, o fluxo intermediário, e o maior fluxo, respectivamente.

Para a fluência de 6×10^{15} átomos·cm⁻² (equivalente a um dano médio de 15 dpa), o resultado está ilustrado nas figuras 6.1j, 6.1k e 6.1l. Para o menor fluxo (6.1j), houve apenas um pequeno aumento no diâmetro médio dos precipitados, atingindo o valor de $d_m = 14,1 \pm 2,3$ nm. Já para o fluxo intermediário (6.1k), percebe-se a presença de precipitados maiores, indicando uma possível aglomeração de precipitados ocorrendo nesta etapa do processo. Dessa forma, o valor de diâmetro médio dos precipitados saltou para $d_m = 35,6 \pm 6,0$ nm. Para o maior fluxo (6.1l), o comportamento do sistema de precipitados permanece estável, com um pequeno aumento no diâmetro médio (assim como no caso de menor fluxo), atingindo um valor de $d_m = 35,8 \pm 8,9$ nm.

As figuras 6.1m, 6.1n e 6.1o mostram as microestruturas das amostras de AISI 316L após o processo de irradiação com Xe (após a fluência total de 4×10^{15} átomos·cm⁻²), equivalente a, em média, 20 dpa. Como nos casos anteriores, a amostra submetida ao menor fluxo (6.1m) apresentou apenas um pequeno aumento no diâmetro médio dos precipitados, atingindo um valor final de $d_m = 15,9 \pm 2,9$ nm. Para o fluxo intermediário (6.1n), novamente houve um aumento significativo no diâmetro dos precipitados com o aumento da fluência, atingindo um valor final de $d_m = 49,3 \pm 9,9$ nm. Já para o caso de maior fluxo (6.1o), houve uma pequena diminuição no valor do diâmetro médio dos precipitados, chegando ao valor final de $d_m = 32,8 \pm 9,1$ nm. A tabela 6.1 resume a distribuição valores médios para os diâmetros dos precipitados para os três fluxos distintos e em todas as quatro etapas do processo. Já a figura 6.2 ilustra, de forma gráfica, um *fitting* linear realizado para os valores de diâmetro médio das amostras, juntamente com o valor de R^2 relativo ao *fitting* de cada reta, que mede o quão confiável é o tipo de ajuste realizado de acordo com os dados (em uma probabilidade entre 0 e 1).

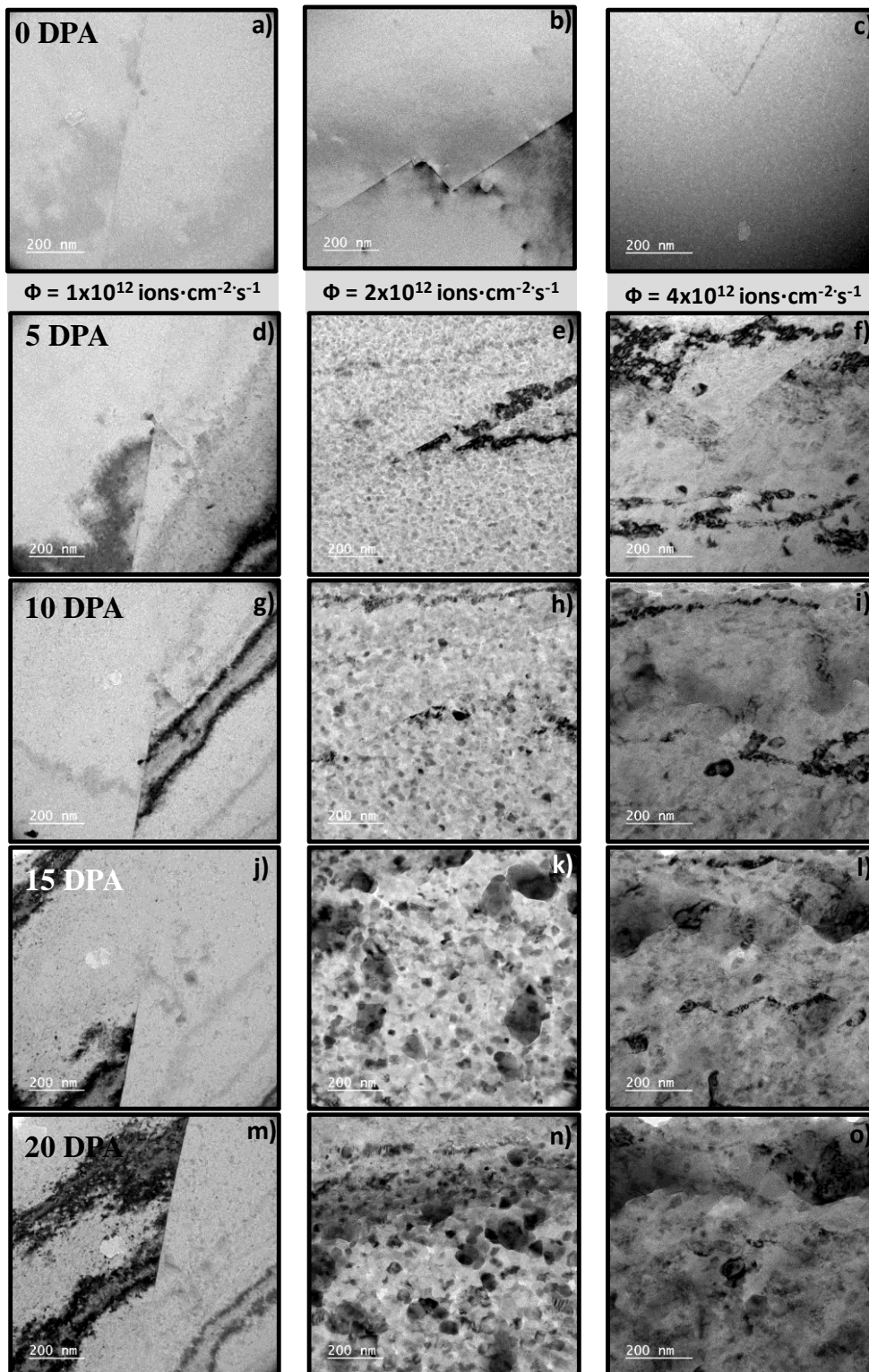


Figura 6-1: Micrografias de campo claro (BFTEM) para as três amostras de aço AISI 316L irradiadas com três fluxos distintos ($1, 2$ e 4×10^{12} átomos $\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) para as cinco etapas da fluência total (8×10^{15} átomos $\cdot\text{cm}^{-2}$). Nota: Todas as micrografias possuem a mesma magnificação.

Tabela 6-1: Diâmetro dos precipitados para as diferentes condições de irradiação.

Fluxo[ions·cm ⁻² ·s ⁻¹]	5 dpa	10 dpa	15 dpa	20 dpa
1×10 ¹²	10,8 ± 2,0 nm	11,6 ± 2,0 nm	14,1 ± 2,4 nm	15,9 ± 2,9 nm
2×10 ¹²	20,5 ± 2,7 nm	22,9 ± 3,5 nm	35,6 ± 6,0 nm	49,4 ± 9,9 nm
4×10 ¹²	31,9 ± 7,1 nm	33,3 ± 9,3 nm	35,8 ± 8,9 nm	32,8 ± 9,1 nm

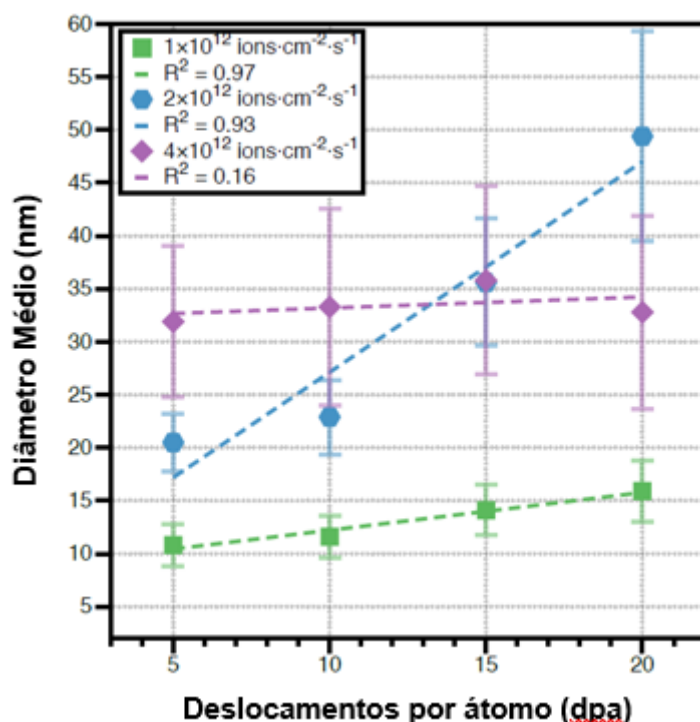


Figura 6-2: Ajuste linear dos valores de diâmetro médio dos precipitados para os três diferentes fluxos em função do dpa médio e seu valor corresponde de R².

A figura 6.3 mostra os padrões de difração de elétrons de área selecionada (SAED) para os três fluxos diferentes antes (0 dpa) e após (20 dpa) o experimento de irradiação. Para todos os casos, pequenos pontos extras foram observados antes da irradiação, em adição aos pontos relativos à matriz, indicando a presença de pequenos *clusters* e/ou precipitados cristalinos. Com o aumento do dano médio acumulado, a formação de anéis de difração de Debye-Scherrer indica o crescimento dos possíveis precipitados pré-existentes e/ou a nucleação de novos ao longo da matriz. Comparando os padrões de difração para 0 e 20 dpa para o caso de menor fluxo, um pequeno aumento no número de *spots* e intensidade dos anéis foi observado, mas não se observa uma

diminuição clara do sinal da matriz, indicando que não há uma transformação significativa da matriz em precipitados, e que os precipitados possuem uma baixa densidade de área. Para o fluxo intermediário, o padrão de difração após 20 dpa mostra uma alta quantidade de anéis bem definidos de intensidade suficiente para suprimir os *spots* de difração provenientes da matriz. Isso indica que os precipitados estão presentes em alta concentração (densidade de área) e que uma parcela significativa da matriz sofreu transformação para os precipitados. No caso de maior fluxo, observa-se que os anéis são bem definidos, porém, em algumas orientações, ao longo de certas direções, eles apresentam um maior brilho, indicando que os precipitados ou possuem orientações preferenciais ao longo da qual crescer ou que a amostra sofreu uma inclinação (*tilt*) para uma orientação que favoreça essas reflexões.

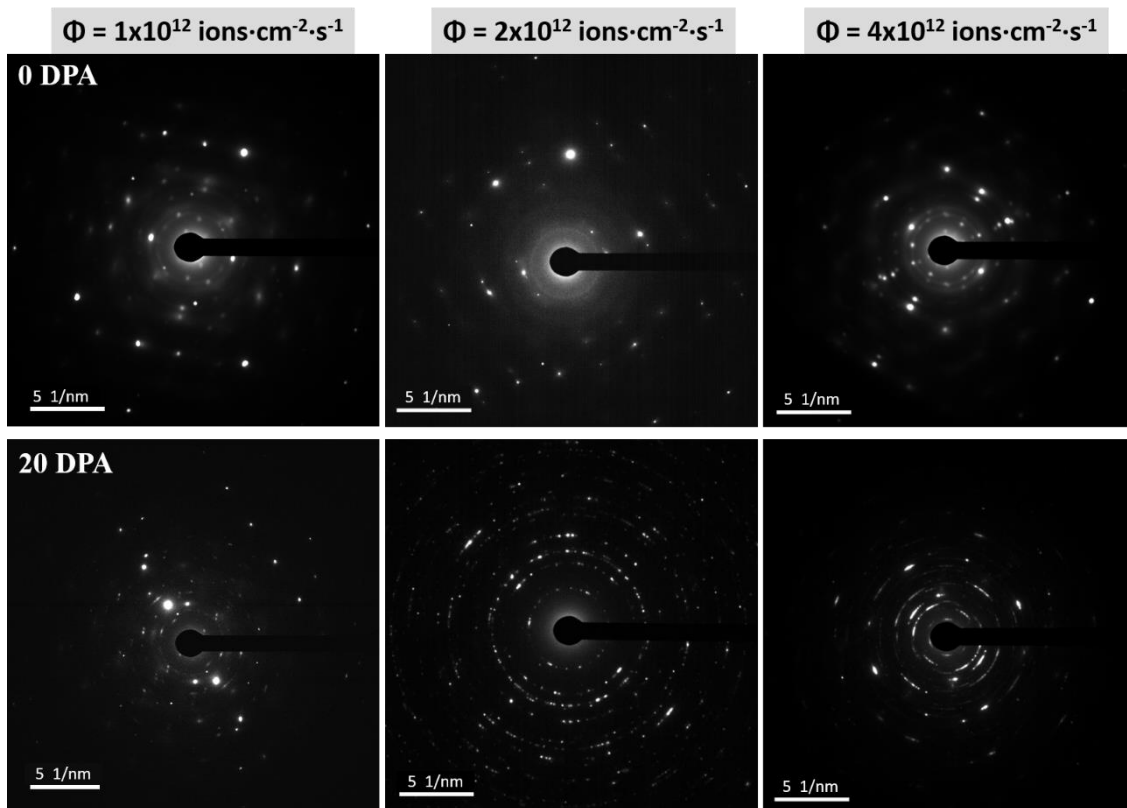


Figura 6-3: Padrões de difração de elétrons de área selecionada (SAED) para os três fluxos distintos (1×10^{12} , 2×10^{12} e 4×10^{12} ions·cm⁻²·s⁻¹) a 0 e 20 dpa como dano acumulado médio.

6.2 DISCUSSÃO

Pelas imagens mostradas na figura 6.1, observa-se que o processo de precipitação induzida por irradiação (RIP) ocorre precocemente ao longo do processo de irradiação para os três fluxos. Uma vez que um átomo de Xe atinge

a estrutura cristalina da amostra de aço, ele pode deslocar vários átomos da matriz de suas posições de rede, o que, dependendo da energia cinética transferida pelo íon de Xe, podem deslocar outros átomos sucessivamente, gerando assim uma cascata de colisões. Alguns defeitos gerados nesse processo de cascata sofrem recombinação, enquanto outros permanecem na matriz. Dessa forma, cada íon incidente cria uma cascata de colisões que gera uma densidade de defeitos que difunde e aglomera formando *clusters* de defeitos. Esses *clusters* agem como centros de nucleação heterogênea para o processo de precipitação [2]. Após a nucleação, o crescimento dos precipitados é assistido pela difusão aumentada dos defeitos na temperatura de irradiação de $T_i = 550 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os três diferentes fluxos apresentam diferentes intervalos de tempo para o íon seguinte atingir uma área que foi previamente impactada pelo seu antecessor, de forma que essa diferença no intervalo de tempo pode afetar a estabilidade dos *clusters* de defeitos e afetar sua capacidade de aglomeração. Usando o software SRIM no modo *full cascade* é possível estimar o raio de uma cascata de colisões para um íon de Xe com 325 keV de energia como, aproximadamente, 15 nm. Usando este valor, combinando com o fluxo, é possível determinar o tempo de intervalo médio entre dois íons consecutivos para atingir a mesma área da amostra, causando uma interação das cascatas subsequentes, num processo conhecido como *cascade mixing*, ou mistura de cascatas. Esse processo de mistura de cascatas é estimado baseando-se apenas no volume projetado da cascata de colisões para um íon de Xe, desconsiderando a expansão natural a longo prazo do volume de interação, que pode ser causada pela migração dos defeitos gerados na cascata. A figura 6.3 ilustra o intervalo de tempo para um íon I_{n+1} atingir a área criada por uma cascata de colisões de raio R gerada pelo íon I_n . Uma linha vertical no ponto correspondente ao raio de 15 nm foi traçada para melhor visualização dos pontos de interesse.

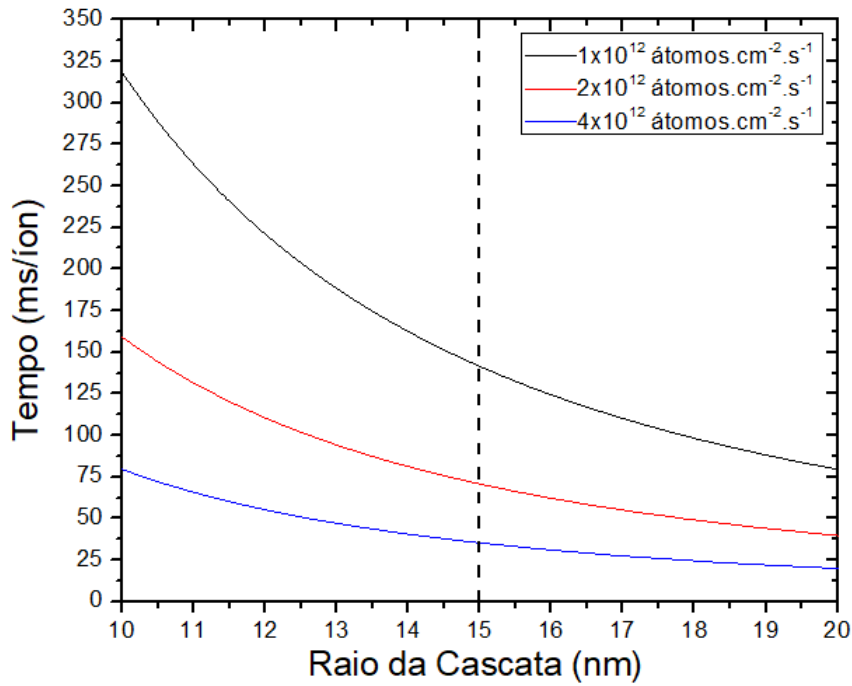


Figura 6-4: Intervalo de tempo entre dois íons consecutivos para atingir a mesa área em função do raio da cascata de colisões R.

Para o raio aproximado da cascata de colisões causada pelo íon de Xe de 15 nm, os intervalos de tempo entre dois íons consecutivos é de, aproximadamente, 35, 70 e 140 ms para os fluxos de 4, 2 e 1×10^{12} átomos.cm⁻².s⁻¹, respectivamente. De acordo com Was[3], o processo de *annealing* e a migração de defeitos após a cascata de colisão ser criada pode durar (em geral) até a escala de segundos (figura 6.5). Simulações da cascata de defeitos em ligas de Fe submetidas a 290 °C utilizando a técnica *Kinetic Monte Carlo* (KMC) mostraram que a migração de defeitos e recombinações podem durar até 24,5 horas [4]. Isso implica que, quando o próximo íon atinge a amostra, os defeitos criados na cascata antecedente ainda estão migrando e podem sofrer interferência do novo íon. Vale ressaltar, novamente, que essa expansão de longo prazo não foi considerada no cálculo da figura 6.4, porém corrobora a hipótese de superposição das cascatas de íons consecutivos, o *cascade mixing*.

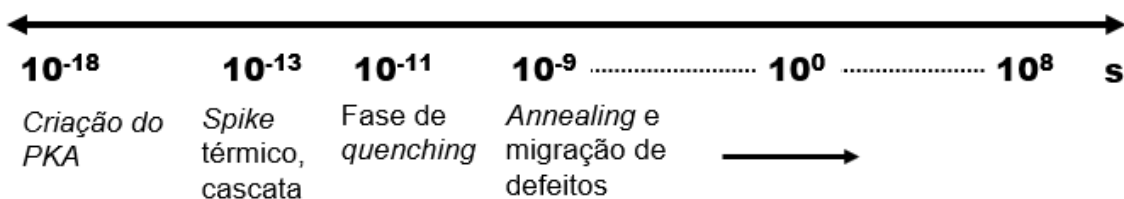


Figura 6-5: Escala de tempo de eventos após a colisão de um íon com o material[3].

‘Para a irradiação com fluxo de 1×10^{12} átomos·cm⁻²·s⁻¹, os precipitados apresentam um crescimento gradual no valor de diâmetro médio com o aumento fluência, iniciando em $10,8 \pm 2,0$ nm a 5 dpa e atingindo $15,9 \pm 2,9$ nm ao final dos 20 dpa. Considerando a temperatura constante de 550 °C mantida durante todo o experimento, para o fluxo de 1×10^{12} átomos·cm⁻²·s⁻¹ assume-se a hipótese de que não há uma superposição de cascatas significativa, levando em conta que o intervalo de tempo entre dois íons consecutivos para atingir a mesma área é de ≈ 140 ms, o que significa que, quando o íon Xe_{n+1} atinge a amostra não há interação significativa com os defeitos provenientes de cascatas relacionadas ao íon Xe_n, dessa forma não afetando o processo de nucleação e crescimento dos precipitados.

Para o fluxo intermediário (2×10^{12} átomos·cm⁻²·s⁻¹), a 5 dpa o diâmetro médio medido foi de $20,5 \pm 2,7$ nm, quase o dobro quando comparado ao caso de menor fluxo. Essa comparação serve como indicativo de que, para este fluxo, uma superposição de cascatas está ocorrendo. Em outras palavras, é provável que, quando o íon Xe_{n+1} atinge a amostra e gera uma cascata de colisões, essa cascata tem seu volume em superposição com o volume gerado pelo íon Xe_n, no qual os processos de recombinação e/ou difusão de defeitos pontuais ainda não foram completados; isso implica que a concentração de defeitos pontuais ainda está significativamente acima do equilíbrio, possibilitando um aumento na aglomeração de interstícios e, conseqüentemente, a nucleação e crescimento de precipitados. Para 10 dpa, há um pequeno aumento no valor de diâmetro médio para $22,9 \pm 3,5$ nm, ainda sem indicativos de alguma alteração na cinética de precipitação e no comportamento do sistema como um todo. Entretanto, a 15 dpa, o aumento no valor de diâmetro médio é substancial, atingindo $35,6 \pm 6,0$ nm. Esse fenômeno pode ser explicado por uma ausência de nucleação de novos precipitados, considerando a hipótese de que a energia livre para os precipitados crescerem nesse caso é menor do que a energia de nucleação. Dessa forma, torna-se favorável para os precipitados existentes crescerem, resultando em um aumento do diâmetro médio do sistema. Um resultado similar foi observado para os últimos 5 dpa da irradiação, onde o valor de diâmetro final alcançou $49,3 \pm 9,9$ nm.

Após 5 dpa de dano médio acumulado para o caso de maior fluxo (4×10^{12} átomos $\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), o valor de diâmetro médio medido foi de $31,9 \pm 7,1$ nm, o que foi maior que ambos os casos para menores fluxos. Novamente, é esperado que esse fenômeno se deva a um aumento na superposição de cascatas, assim como no caso do fluxo médio comparado ao menor fluxo. Um pequeno aumento no diâmetro médio ocorreu nos passos para 10 e 15 dpa, atingindo $35,8 \pm 8,9$ nm. Porém, para o fim do experimento, a 20 dpa, houve uma leve diminuição no diâmetro médio, alcançando o valor final de $32,8 \pm 9,1$ nm. Esse decréscimo no diâmetro médio pode ser explicado pela dissolução de *clusters* de defeitos ainda em crescimento, o que é observado apenas na última etapa do processo de irradiação. O aumento no fluxo, em comparação aos casos anteriores, e consequente aumento na superposição de cascatas leva a um aumento nas colisões balísticas sofridas pelos *clusters* ainda em migração, o que previne que ocorra a aglomeração desses *clusters*, mitigando a formação e o crescimento de precipitados. Também se pode observar, considerando os efeitos criados por diferentes fluxos, que o intervalo de tempo entre dois íons consecutivos é de fundamental importância para determinar se a precipitação será assistida ou suprimida pela irradiação – apenas algumas dezenas de milissegundos aparentam ser suficientes para que ocorra uma mudança na cinética dominante.

Fittings lineares apresentados na figura 6.2 (juntamente com os coeficientes de determinação R^2) mostram que, para os fluxos de 1 e 2×10^{12} átomos $\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, o valor de diâmetro médio segue um comportamento que pode ser bem representado por uma reta ao longo do processo de irradiação. Já para o fluxo de 4×10^{12} átomos $\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, o valor de R^2 indica que o diâmetro médio não segue um comportamento linear com aumento da fluência. De acordo com Bruemmer *et al.*[5], isso pode ser explicado porque, para a mesma temperatura de irradiação, há um valor de fluxo de irradiação para o qual a segregação induzida por irradiação (RIS) é suprimida devido à recombinação de vacâncias com interstícios. Nesse caso, uma alta concentração de defeitos é produzida e a difusão térmica, assim como os valores de concentração de equilíbrio das vacâncias, permanecem constantes (uma vez que a temperatura permanece constante), de forma que esses defeitos não migrem longas distâncias quando um novo íon atinge a amostra, e acabem sofrendo colisões com a cascata

gerada pelo novo íon, levando a recombinações, o que suprime a aglomeração e, conseqüentemente, a formação de precipitados. De acordo com este modelo criado por Wiedersich, Okamoto e Lam (WOL)[6] e reportado e discutido por Bruemmer *et al*, há apenas um intervalo onde a RIS ocorre, sendo esse intervalo delimitado por uma combinação de temperatura e fluxo de irradiação.

Os resultados apresentados neste trabalho se encaixam perto do limite inferior da curva proposta pelo modelo de WOL, onde a recombinação de vacâncias e interstícios começa a mitigar a formação de RIS, como foi discutido anteriormente. Além disso, as evidências mostradas neste trabalho sugerem uma relação não-linear entre fluxo e temperatura perto do limite inferior do modelo de WOL, onde a fluência desempenha um papel importante de levar a fase austenítica em direção a um equilíbrio termodinâmico mais estável. Isso representa um desvio em relação à linha reta original proposta pelo modelo de WOL.

Considerando a composição química da liga utilizada neste trabalho e a ocorrência de precipitação induzida por irradiação (RIP), assim como sua cinética acelerada pela RIS reportada na literatura sob condições similares[3], assume-se que os precipitados observados neste trabalho são, provavelmente, carbeto, mais especificamente a fase $M_{23}C_6$, uma vez que esta fase apresenta grande estabilidade (comparada a outras fases de carbeto, como M_6C e MC) na matriz austenítica em condições de equilíbrio para essa temperatura[7]. Os anéis de difração de Debye-Scherrer apresentados na figura 6.3 não providenciam capacidade de identificação das fases, devido à falta de resolução nas medidas para determinar a diferença entre duas fases de carbeto, uma vez que elas possuem parâmetros de rede muito similares. Essa caracterização química seria melhor avaliada através da técnica STEM-EELS (espectroscopia por perda de energia de elétrons), uma vez que o tamanho de sonda em um microscópio do tipo STEM (microscópio eletrônico de varredura por sonda) providencia melhor resolução para as medidas, e a técnica EELS tem melhor resolução para elementos de baixo número atômico (Z), como o carbono.

REFERÊNCIAS

- [1] M. L. Jenkins, "Characterization of Voids and Bubbles," in *Characterization of Radiation Damage by Transmission Electron Microscopy*, 2001, p. 16.
- [2] D. A. Porter and K. E. Easterling, "Diffusion," in *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 1992, pp. 60–110.
- [3] G. Was, "Phase Stability under Irradiation," in *Fundamentals of Radiation Materials Science*, 2007, pp. 433–491.
- [4] C. S. Becquart and Wirth B D, "Kinetic Monte Carlo Simulations of Irradiation Effects," in *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier Inc., 2012, pp. 393–410.
- [5] M. S. Brummer, L. A. Charlot, J. S. Vetrano, and E. P. Simonen, "Radiation-Induced Grain Boundary Segregation in Austenitic Stainless Steels," in *MRS Proceedings*, 1994, vol. 373, pp. 119–129.
- [6] H. Wiedersich, P. R. Okamoto, and N. Q. Lam, "A Theory of Radiation-Induced Segregation in Concentrated Alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 83, pp. 98–108, 1979.
- [7] P. J. Maziasz and C. J. McHargue, "Microstructural evolution in annealed austenitic steels during neutron irradiation," *Int. Mater. Rev.*, vol. 32, no. 1, pp. 190–219, 1987.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi investigada o efeito que variações de diversos parâmetros experimentais de experimentos de irradiação iônica apresentam sobre a microestrutura (formação de bolhas e precipitados) do aço austenítico AISI 316L, utilizado como liga-modelo para aços presentes em reatores de fissão nuclear como revestimento do combustível (*cladding*). As análises foram realizadas via microscopia eletrônica de transmissão (MET).

O efeito da temperatura e fluência com íons de ouro sobre a evolução microestrutural de um aço inoxidável austenítico com pré-injeção de argônio foi amplamente discutida ao longo do capítulo 4. Os resultados obtidos nessa parte do trabalho permitem algumas conclusões:

- I. As bolhas de Ar crescem com a temperatura de irradiação (no intervalo utilizado de 450 °C a 550 °C) devido ao aumento do coeficiente de difusão das vacâncias, o que facilita a locomoção e conseqüente aglomeração e crescimento das bolhas.
- II. As bolhas de Ar crescem com o aumento da quantidade de dano (de ≈ 18 dpa para ≈ 36 dpa), uma vez que o aumento na fluência ocasiona mais defeitos gerados na matriz, e esse aumento na densidade de defeitos facilita o crescimento das bolhas.
- III. Há precipitação de fases ricas em carbono nas amostras contendo uma camada de Ar pré-injetada, sendo essas fases os carbonetos $M_{23}C_6/M_6C$ (indistinguíveis) e MC. Para a menor temperatura utilizada (450 °C), ambas as fases estão presentes, com predominância da fase de menor densidade, $M_{23}C_6/M_6C$. Para a temperatura intermediária (500 °C), ambas as fases em proporções semelhantes, enquanto para a mais alta temperatura utilizada (550 °C), a fase MC predomina.

Analogamente, o capítulo 5 apresenta argumentos sobre a importância da camada de Ar pré-injetada no sistema e como ela se relaciona com os sistemas de bolhas e precipitados. O impacto gerado pela alteração da concentração de Ar implantado também foi brevemente discutido no capítulo 5. É possível resumir algumas conclusões:

- I. A camada de Ar (aliada ao tratamento térmico posterior) promove a

formação de bolhas antes da etapa de irradiação. As bolhas, por absorverem vacâncias para crescer, tornam o sistema pobre em vacâncias, facilitando o crescimento de precipitados mais densos que a matriz, uma vez que necessitam da emissão de vacâncias para promover seu crescimento. Dessa forma, bolhas e precipitados crescem de forma cooperativa (para as condições experimentais utilizadas).

- II. Em torno da concentração de 0,05 at% de Ar, torna-se difícil a visualização de bolhas no sistema, assim como torna-se mais visível a presença de outros defeitos (como discordâncias) previamente presentes na irradiação sem Ar, indicando um possível limite mínimo de concentração para que haja o crescimento de bolhas e precipitados de forma cooperativa como indicado para maiores concentrações.
- III. Para maiores concentrações de Ar, chegando ao limite utilizado neste trabalho 1,00 at%, o diâmetro médio das bolhas começa a apresentar uma estabilização, indicando que há também uma concentração limite de Ar, onde as vacâncias geradas ao longo do processo de irradiação são totalmente absorvidas pelas bolhas.

Por fim, a importância de pequenas variações de fluxo de irradiação sobre o comportamento da microestrutura foi discutida no capítulo 6, de onde se pode obter as seguintes conclusões:

- I. A superposição de cascatas de colisões desempenha um papel importante na maneira como o sistema de precipitação evolui. Para o menor fluxo (1×10^{12} átomos \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$), não há superposição significativa, de forma que o sistema de precipitados cresce de forma livre. Para o fluxo intermediário (2×10^{12} átomos \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$), há uma leve superposição de cascatas, fornecendo novos defeitos pontuais e facilitando a aglomeração e crescimento dos precipitados. Já para o alto fluxo (4×10^{12} átomos \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$), há uma significativa superposição, aumentando a probabilidade de interação entre íon incidente e *clusters* em formação, causando sua dissolução e limitando o crescimento dos precipitados.
- II. O crescimento dos precipitados não é linear com o fluxo para uma temperatura fixa.

- III. A transição entre uma combinação de parâmetros (taxa de dano e temperatura) onde ocorre fenômenos de precipitação e RIS para uma região onde não se observam esses fenômenos é mais sutil do a predita pelo modelo WOL em seu limite inferior.

Os resultados apresentados neste trabalho visaram elucidar o comportamento da microestrutura do aço AISI 316L sob irradiação iônica de forma a simular diversas alterações em condições experimentais sofridas por materiais estruturais em reatores de fissão nuclear, almejando contribuir para a pesquisa voltada para a segurança e adequação de componentes estruturais para futuros reatores. Os resultados obtidos nos capítulos 4 e 5 são de extrema importância para a segurança de operação de um reator, pois mostram que gases inertes, comumente gerados em processos de fissão nuclear, podem agir como *trigger* para o fenômeno de precipitação, além da formação de bolhas, sendo ambos responsáveis por degradação de propriedades mecânicas da liga. A possibilidade de desenvolvimento de mecanismos de *trapping* para os gases inertes pode contribuir significativamente para a redução tanto da formação de bolhas quanto precipitados, aumentando a vida útil do material e tornando-o mais tolerante a condições mais extremas de irradiação. Já os resultados do capítulo 6 mostram que materiais estruturais em diferentes posições ao longo da coluna contendo o elemento combustível em um reator apresentam evoluções microestruturais distintas, uma vez que o fluxo de nêutrons varia espacialmente com a distância do centro do núcleo. Cuidados com a geometria e posicionamento dos elementos combustíveis, como revezamento e alteração das posições de cada elemento, devem ser considerados visando maior durabilidade e segurança do reator.

Apesar de os resultados obtidos ao longo do trabalho cumprirem os objetivos de investigação propostos, há nichos para explorar outras condições de análise para aprofundar o entendimento sobre a evolução microestrutural de material estruturais nucleares. Como perspectivas para trabalhos futuros, podem ser citadas:

- Determinação da fluência de irradiação crítica para o início da nucleação de bolhas e precipitados;

- Comparação com a utilização de outros gases inertes pré-injetados;
- Modificação da composição prévia do aço visando mitigar formação de bolhas e precipitados (trabalho em andamento no grupo do Prof. Paulo Fichtner através da fabricação de aços ODS);
- Parceria com pesquisadores teóricos visando melhor entendimento da evolução microestrutural através de simulações de dinâmica molecular (MD).

Por fim, vale ressaltar que os experimentos realizados ao longo deste trabalho com irradiação de íons não correspondem a uma simulação *exata* das condições operacionais de reatores com irradiação de nêutrons, devendo-se manter em mente, como discutido no capítulo 2, os ajustes necessários para um melhor escalonamento de experimentos realizados com diferentes fontes de irradiação.

ARTIGOS PUBLICADOS:

- [1] I. M. Oyarzabal *et al.*, “Influence of Ar Implantation on the Precipitation in Au Ion Irradiated AISI 316L Solution Annealed Alloy,” in *MRS Advances*, 2018, vol. 3, no. 31.
- [2] Í. M. Oyarzabal *et al.*, “The effect of flux on ion irradiation-enhanced precipitation in AISI-316L: An in-situ TEM study,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 541, 2020.
- [3] M. M. Timm, Í. M. Oyarzabal, F. Tatsch, L. Amaral, and P. F. P. Fichtner, “Au and Ag ion irradiation effects on the carbide precipitation and Ar bubble formation in solubilized AISI 316L alloys,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 458, 2019.