

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**GABRIEL TRINDADE DOS SANTOS**

**FORMAÇÃO E ESTABILIDADE DE NANOAGLOMERADOS ÓXIDOS NO AÇO  
AISI 316L**

**PORTO ALEGRE  
2019**

**GABRIEL TRINDADE DOS SANTOS**

**FORMAÇÃO E ESTABILIDADE DE NANOAGLOMERADOS ÓXIDOS NO AÇO  
AISI 316L**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Ciência dos Materiais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Paulo F. P. Fichtner

Co-orientador: Zacarias Eduardo Fabrim

**PORTO ALEGRE  
2019**

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu orientador Paulo F. P. Fichtner por acreditar em mim, por auxiliar no meu desenvolvimento acadêmico, pelas horas dedicadas em me ajudar e por todo apoio dado desde o meu primeiro dia na UFRGS. Você é um exemplo de profissional a ser seguido.

Ao meu co-orientador Zacarias E. Fabrim, que muito me ensinou, tanto no âmbito experimental quanto no âmbito teórico. Obrigado por sempre ajudar, principalmente nas horas mais difíceis. Com certeza você elevou o nível deste trabalho.

A equipe do LII – da UFRGS: Agostinho, Paulo Kovalick, Leandro, Eduardo e Miro. A dedicação de vocês em ajudar com certeza permitiu o término deste trabalho antes do tempo.

Aos colegas de grupo, cada um de vocês teve uma grande participação nesta minha conquista. Obrigado Mari por todos ensinamentos e pelas medidas de EDS realizadas na França. Obrigado Ítalo por sempre estar disposto a ajudar e pelas medidas realizadas no Reino Unido. Obrigado Juliana, Alessandra, Francine e Franciele, por toda ajuda na preparação de amostras. Obrigado Mateus e Rodolfo pelo auxílio junto ao CME. Obrigado Bárbara pelo coleguismo e por toda ajuda a mim dada. Muito mais que colegas, vocês são amigos! Obrigado por me receberem tão bem aqui na UFRGS.

Agradeço meus amigos, principalmente ao James, Cainã, Everton, Mauricio, Matheus e Nilton. Com certeza sem vocês eu não estaria aqui escrevendo este presente texto.

Quero agradecer a minha mãe Nara e a minha família por todo apoio incondicional em seguir meus sonhos.

Agradeço a CAPES e a fundação “Fichtner” pelo apoio financeiro para execução desta dissertação.

## RESUMO

Existem diferentes estratégias de engenharia de microestrutura para o desenvolvimento de materiais nucleares mais resistentes a irradiação. Uma das principais alternativas é a formação de aços ODS (*Oxide Dispersed Strengthened*) caracterizados por conter uma dispersão fina de precipitados óxidos. O presente trabalho explora a formação deste tipo de precipitado óxido através da implantação de íons de Al e O numa matriz austenítica de aço inox AISI 316L. Além disso, também foi estudado como ocorre a interação entre os precipitados e o sistema de bolhas produzido pela implantação de He. A estabilidade da microestrutura destes materiais foi testada através de tratamentos térmicos a temperaturas de 550 e 700 °C. A microestrutura das amostras foi caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Uma análise detalhada da estrutura dos precipitados realizada por difração de elétrons em área selecionada (SAD) demonstrou que os mesmos são ricos em Cr e O e possuem uma estrutura FCC (grupo espacial #225 com parâmetro de rede de 4,16 Å) característica da fase CrO. Além disso, foi demonstrado que os precipitados se formam à temperatura ambiente durante o processo de implantação e que, durante os tratamentos térmicos, tendem a desenvolver orientações preferenciais com a estrutura da matriz. Também é demonstrado que os precipitados de CrO atuam no sentido de reduzir o crescimento das bolhas de He, fato característico da funcionalidade dos precipitados óxidos nos aços. Estes resultados são discutidos considerando que o sistema de precipitados e o sistema de bolhas competem pela absorção de vacâncias para sustentar o seu crescimento.

**Palavras-chave:** Materiais Nucleares, Formação de Precipitados Óxidos, Sistema de Bolhas, Microscopia Eletrônica de Transmissão.

## ABSTRACT

Nowadays there are several different methods used to engineer the microstructure of nuclear materials to make them more resistant to radiation. One of the alternatives is the use of steels that contain oxide precipitates in their composition, known as ODS (oxide dispersion strengthened) steels. The present work explores the formation of this kind of oxide precipitates with the implantation of Al and O ions into a solubilized AISI 316L austenitic stainless steel matrix. It also presents the study of the mechanisms of interaction between the precipitates and the system of bubbles formed after He implantation. The stability of the microstructure of these materials was tested with thermal annealings at temperatures between 550 and 700 °C. The samples are characterized by transmission electron microscopy (TEM). A detailed analysis of the precipitates microstructure was realized with selected area electron diffraction (SAED) and it showed that the precipitates are rich in Cr and O, with a FCC structure (space group #225, lattice parameter  $a = 4,16 \text{ \AA}$ ) characteristic of the CrO phase. Moreover, it was demonstrated that the precipitates are formed during the implantation process at room temperature and that during the thermal annealings they tend to orient themselves preferentially to the matrix crystal structure. Furthermore, it is also shown that the formation of CrO precipitates reduces the growth of He bubbles, which verifies the functionality of oxide precipitates in stainless steels. These results are discussed considering that the precipitates' and bubbles systems compete for the absorption of vacancies to sustain their growth.

**Keywords:** Nuclear Materials, Formation of Precipitates Oxides, Bubble System, Transmission Electron Microscopy.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI – American iron and steel institute

BF – Bright Field

CCD – Charged Couple Device

CMM – Centro de Microscopia e Microanálise

DF – Dark Field

EDS – Energy Dispersive x-Ray Spectroscopy

FCC – Face Centered Cubic

LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica

MC – Migração e Coalescência

MEA – Microscopie Electronique et Analytique

NP – Nanoprecipitado

ODS – Oxide Dispersed Strengthened Steels

OR – Ostwald Ripening

PFI – Ponto Focal Interior

PIPS – Precision Ion Polishing System

SAD – Selected Area Electron Diffraction

SGK-CEN – Studie Centrum voor Kernenergie – Centre d’Estude de l’Energie Nucléaire

SRIM – Stopping and Range of Ion in Matter

TEM – Transmission Electron Microscopy

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEORICO .....</b>	<b>11</b>
2.1	Ligas austeníticas – AISI 316L .....	11
2.2	Aços ODS – ( <i>Oxide Dispersed Strenghtened</i> ) .....	15
2.3	Formação e crescimento de precipitados.....	16
2.4	Formação de bolhas em metais .....	18
<b>3</b>	<b>TÉCNICAS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>22</b>
3.1	Síntese de amostras .....	22
3.2	Microscopia eletrônica de transmissão – TEM.....	28
<b>4</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>33</b>
4.1	Matriz Austenitica ( $\gamma$ -Fe) .....	33
4.2	Matriz de aço AISI 316L solubilizado com implantação de Al e O .....	34
4.3	Implantação de Al e O (recozimento a 700 °C).....	35
4.4	Implantação de Al, O e He (tratamento térmico 550 °C) .....	36
4.5	Implantação de Al, O e He (tratamento térmico 700 °C) .....	38
4.6	Implantação de He na matriz solubilizada.....	39
4.7	Amostras implantadas apenas com O.....	41
4.8	Amostras implantadas apenas com O recozidas a 550 °C .....	42
4.9	Amostras implantadas com apenas com O recozidas a 700 °C .....	44
4.10	Implantação de He em Aços ODS produzidos apenas com O .....	46
<b>5</b>	<b>DISCUSSÕES .....</b>	<b>48</b>
5.1	Determinação da fase predominante .....	48
5.2	Efeito da implantação de Al na nucleação e crescimento dos precipitados .....	54
5.3	Evolução térmica .....	57
5.4	Efeito da implantação do He .....	58
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>60</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>62</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente existe um renovado interesse no desenvolvimento de processos de produção de energia mais eficientes e que proporcionem uma redução na emissão de gases que provocam aquecimento global como os emitidos pelos combustíveis fósseis. As fontes de energia eólica ou energia fotovoltaica são bastante vantajosas, mas não proporcionam altas densidades de energia e nem garantem uma produção contínua. As fontes de energia dependentes de recursos hídricos estão sendo questionadas devido ao seu impacto ao meio ambiente. Além disso, os recursos hídricos são escassos a nível global, o que não permite uma expansão significativa desta matriz energética. Neste contexto a energia nuclear representa uma fonte de produção livre da emissão de gases que provocam o aquecimento global e também se caracterizam como método de produção constante e de alta densidade de energia<sup>1</sup>.

A energia nuclear atualmente corresponde a 10% da produção global de energia elétrica. O desenvolvimento de materiais avançados, mais resistentes aos efeitos dos ambientes extremamente agressivos por irradiação é um ponto chave para o projeto de futuros reatores nucleares de maior eficiência<sup>2-7</sup>. Um dos principais efeitos da irradiação de nêutrons é induzir a formação de sistemas de precipitados de fases dispersas bem como a formação de sistemas de cavidades e bolhas produzidas pelo acúmulo de gases inertes introduzidos no material como subproduto de fissões nucleares<sup>8</sup>. Estes efeitos da irradiação são muito deletérios pois alteram as propriedades mecânicas dos materiais, causando principalmente efeitos de inchaço, fragilização e corrosão. O gás mais comum produzido como um fragmento de fissão é o Hélio (He), sendo o mais leve dos gases inertes. Assim, o He também é o gás inerte mais estudado na literatura, incluindo os processos de formação de bolhas e seus efeitos deletérios nos materiais nucleares<sup>9,10</sup>.

Existem diferentes estratégias de engenharia de microestrutura para o desenvolvimento de materiais mais resistentes a irradiação. Por exemplo, a produção de estruturas nanolamelares, que apresentam uma alta densidade de interfaces está sendo explorada como alternativa para reduzir o inchaço causado por bolhas e cavidades<sup>8</sup>. Os aços austeníticos estão sendo extensivamente estudados devido sua ampla aplicação como material estrutural em reatores de água leve e materiais de revestimento do combustível nuclear<sup>11-14</sup>. Com base nestes materiais estão sendo explorados processos de formação de grãos ultrafinos (tamanho da ordem de 100 nm) através da deformação plástica severa, produzindo grãos muito pequenos como forma de gerar uma alta densidade de interfaces<sup>15-17</sup>. Outra alternativa é a produção de aços denominados



de ODS que implicam na formação de uma dispersão muito fina de precipitados óxidos. Neste caso a ideia é de que os precipitados interajam com o sistema de bolhas reduzindo sua formação ou crescimento<sup>10,18,19</sup>.

Os aços ODS são geralmente produzidos por métodos de metalurgia do pó através de processos de moagem com bolas<sup>20,21</sup>. Uma maneira alternativa de produzir aços ODS é por meio de implantação iônica. Até o presente, este processo só foi estudado por um grupo de pesquisa<sup>22-24</sup>. Nestes trabalhos foi demonstrado a possibilidade de formação de precipitados óxidos através da implantação de íons Alumínio (Al) e Oxigênio (O) numa matriz de FeNiCr de alta pureza. O objetivo do trabalho foi o de explorar a reatividade do O com o Al para a formação de precipitados  $Al_2O_3$  como partícula constituinte da estrutura ODS.

No presente trabalho, foi desenvolvido o estudo dos efeitos da implantação de íons O e da co-implantação de íons de Al e O em uma matriz de aço austenítico AISI 316L submetido a alta temperatura para solubilizar os componentes de precipitados de fases dispersas. Este estudo foi realizado com base na caracterização da microestrutura dos materiais implantados através da técnica da microscopia eletrônica de transmissão. Também foi estudado o efeito da implantação do gás inerte He nas amostras implantadas com Al e O, tendo como amostra controle uma matriz não implantada. As amostras implantadas foram também recozidas termicamente a temperaturas de 550 e 700 °C para examinar o comportamento evolutivo da microestrutura em função dos danos causados pela irradiação e da introdução de elementos como o O, Al e He.

O estudo demonstrou que a implantação de O causa a formação de precipitados ricos em Cr e O. Uma análise criteriosa com difração de elétrons em área selecionada (SAD) mostrou que os precipitados formados correspondem a estrutura FCC (grupo espacial #225, parâmetro de rede de 4,16 Å) correspondente ao CrO. Este resultado é original e demonstra que é possível formar uma distribuição de partículas óxidas dispersas na matriz através da implantação de O à temperatura ambiente, o que caracteriza uma estrutura ODS. Além disso, os experimentos de recozimento térmico à temperatura de até 700 °C demonstraram que os precipitados praticamente não se modificam em comparação com o sistema obtido nas amostras como implantadas (i.e. sem tratamento térmico).

Os efeitos dos precipitados sobre a formação de bolhas de He também foi estudado. Os resultados mostraram que existe uma interação entre o sistema de precipitados e o sistema de bolhas. Esta interação acarreta uma redução significativa no tamanho das bolhas, demonstrando

a funcionalidade dos precipitados óxidos. Este fato se caracteriza como uma descoberta inédita onde foi identificada a formação de precipitados de CrO através de uma única etapa de implantação, com boa estabilidade térmica e com atuação eficaz na redução do inchaço.

. Após esta breve introdução, o trabalho apresenta uma revisão bibliográfica Cap. 2 e a descrição da metodologia experimental no Cap.3. Os resultados são apresentados no Cap. 4 e discutidos no Cap. 5. As principais conclusões e perspectivas são apresentadas no Cap. 6.

## 2 REFERENCIAL TEORICO

Neste capítulo é apresentado uma contextualização literária referente aos itens fundamentais do trabalho. Isto tem por objetivo facilitar a leitura e a compreensão dos resultados. Neste sentido é feito uma breve introdução aos conceitos de ligas metálicas austeníticas com ênfase para a liga AISI 316L, ao processo de nucleação e crescimento de precipitados óxidos e de bolhas de He implantadas na matriz, bem como as interações difusivas envolvendo átomos intersticiais, vacâncias e átomos de gás inerte introduzidos por implantação iônica para simular os produtos de transmutação devido a fissões nucleares.

### 2.1 Ligas austeníticas – AISI 316L

Os aços inoxidáveis fazem parte de um grupo de ligas especiais desenvolvidas para resistir à corrosão. Além disso, estes aços possuem características que os tornam atraentes para projetos de engenharia, como excelente conformidade, estabilidade térmica<sup>25</sup> e resistência a radiação de nêutrons<sup>26</sup>. Estas ligas tem sua composição básica formada por Ferro, Cromo e Níquel – (FeCrNi) onde o Fe é o elemento base da matriz, o Cr é o agente passivador da liga e isso ocorre porque o Cr deixa de ser ativo ao se combinar com o Oxigênio formando precipitados estáveis. Em quantidades maiores de 12% em peso, o Cr torna o aço inoxidável bastante resistente a oxidação. Isto decorre da sua capacidade de formar uma fina camada de óxido de alta aderência na superfície do aço que acaba impedindo que a oxidação se propague para o interior do material<sup>27</sup>.

A presença do Ni em concentrações que variam de 10% à 14% em peso nos aços AISI 316L tem como função estabilizar a fase austenítica. Este elemento mantém a estabilização da estrutura cúbica de face centrada (FCC) do ferro-gamma caracterizando assim a fase “austenita”. A combinação de Cr e Ni em determinadas quantidades propicia uma liga totalmente austenítica desde temperaturas abaixo da ambiente até temperaturas próximas da fusão. A figura 2.1 mostra o diagrama ternário da liga FeCrNi indicando a fase austenítica que é estável ao processo isotérmico a temperatura de 750° C<sup>28</sup>.

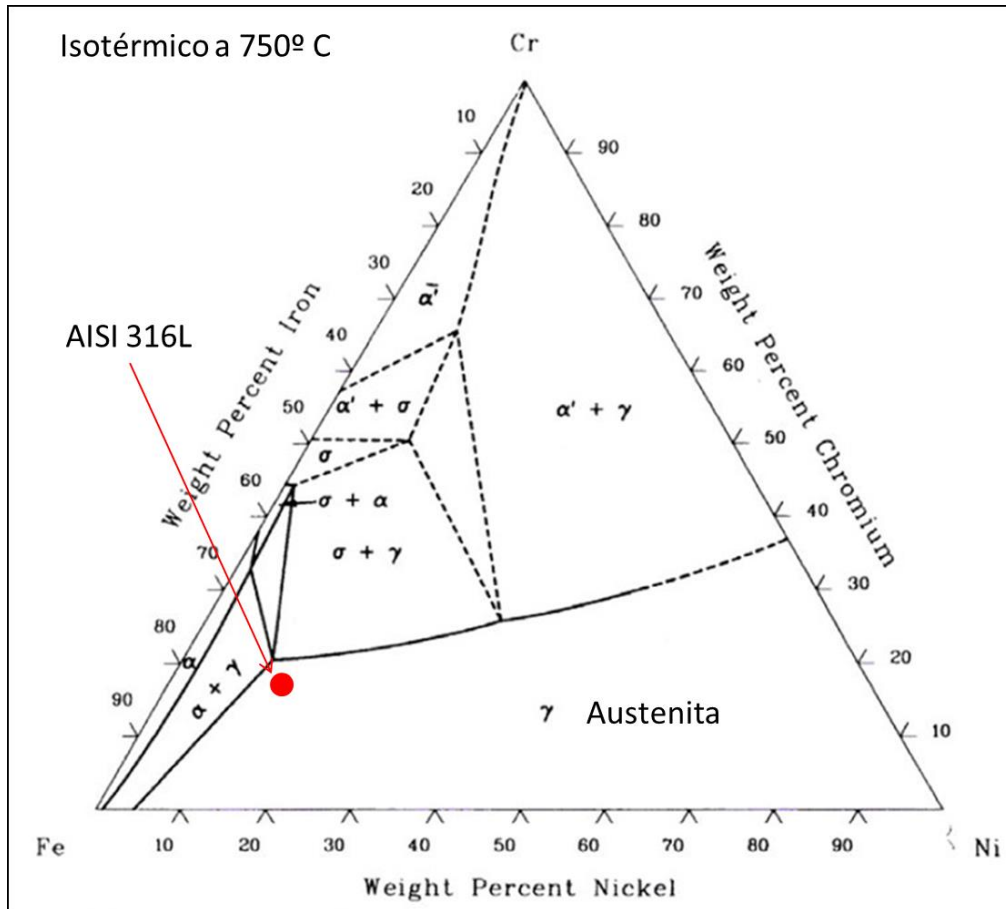


Figura 2.1: Seção isotérmica do sistema ternário Fe-Cr-Ni à 750 °C<sup>28</sup>.

No diagrama ternário da Fig. 2.1 é indicado a posição estequiométrica do aço AISI 316L onde é possível perceber que este aço se encontra na fase austenítica a uma temperatura de 750 °C. Vale lembrar que sua composição tem outros elementos além do FeNiCr. Outros elementos de liga são usados como elementos estabilizantes, visando propiciar maior resistência a corrosão e produzir propriedades mecânicas aprimoradas. A tabela 2.1 mostra a composição AISI 316L em percentagem de peso de cada elemento.

AISI 316L									
Elementos	C	Mg	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe
Peso %	0,03	0,18	0,52	0,016	0,02	17,13	12,06	2,5	67,54

Tabela 2.1: Composição do aço AISI 316L comprado comercialmente com percentual do peso de cada elemento.

A nomenclatura dos aços com categoria L se refere ao teor de Carbono, a letra L representa “*Low Carbon*” que significa baixo Carbono ( $C_{\text{máx}} = 0,03$  % em peso). Os aços de baixo Carbono são atrativos pela conformabilidade e soldabilidade que as ligas apresentam, além de seu desempenho de resistência a fratura. Além do Carbono, os outros elementos da liga

tem participação especial no desempenho do material. O gráfico da figura ilustra a relação do percentual de cada material adicionado com o ponto eutético do aço.

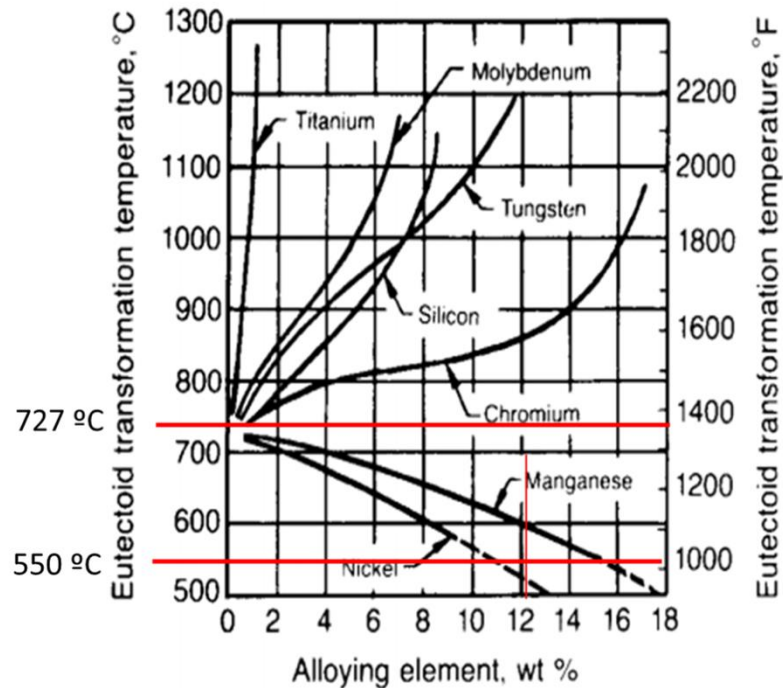


Figura 2.2: Efeito dos elementos adicionados na liga com a temperatura de transformação eutetóide no aço<sup>25</sup>.

O ponto eutético de uma liga FeC é de 727 °C. Ao adicionar diferentes elementos, a temperatura desta transformação de fases muda. Elementos como o Mg e o Ni atuam como estabilizadores da fase Austenita, o Ti, Mo e Cr atuam como formadores de carbonetos e o Si como estabilizador da fase ferrita. De acordo com o diagrama ternário da Fig. 2.1 os experimentos realizados neste trabalho com recozimentos de 550 e 700 °C não propiciam a mudança de fase do aço, logo a matriz de trabalho em todos os experimentos é da fase austenita ( $\gamma$ -Fe).

O conjunto de todas as características apresentadas acima credenciam o aço austenítico AISI 316L como material modelo para aplicação em sistemas nucleares. Isto inclui a primeira parede de reatores e o revestimento do combustível nuclear (i.e. *fuel cladding*)<sup>29,30</sup>. Neste componente é necessário que o material seja moderador da reação, que possa refletir os nêutrons para o núcleo e que, ao mesmo tempo, seja resistente a radiação no ambiente com regime de alta temperatura. Entretanto, quando o aço é submetido a doses de irradiação acima de uma dose limiar, o material acaba formando aglomerações de vacâncias (i.e vazios ou cavidades). Com a incorporação de gases inertes dentro das cavidades, as mesmas passam a se denominar bolhas.

A formação de cavidades e/ou bolhas causa um aumento do volume do material denominado de inchaço (i.e. *swelling*).<sup>31</sup> A Fig. 2.3 mostra o componente de inchaço observado por imagens TEM da formação de vazios no aço CW316Ti utilizado na parede de revestimento do combustível.

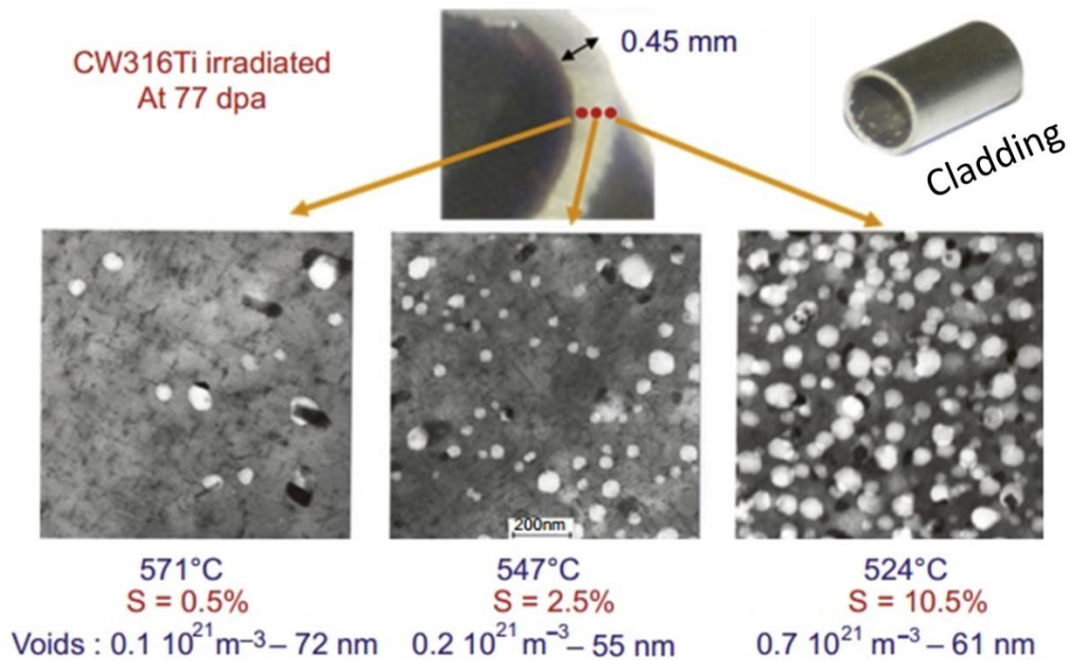


Figura 2.3: Componente de inchaço observado por TEM em três pontos de um cladding de aço 316Ti irradiado a 77 dpa.

As imagens da fig. 2.3 mostram que a variação do inchaço do revestimento do combustível se torna localmente dependente da temperatura. Como consequência do inchaço o material fragiliza e acaba diminuindo sua vida útil<sup>32</sup>. Para diminuir os problemas causados pelo inchaço existem várias propostas na literatura. Em geral todas elas apostam em uma “engenharia de microestrutura”. Por exemplo, na Ref.33 se discute a diminuição do tamanho de grão para escalas nanoscópicas. Nestes casos as fronteiras de grão, o desenvolvimento de matrizes com estrutura lamelar compacta<sup>8</sup> também dificulta a formação de cavidades devido a alta densidade de interfaces. Nas referências<sup>34,35</sup> é proposto o emprego de ligas de alta entropia, as quais dificultam a formação de vacâncias, o que também dificulta a formação de cavidades. Uma outra alternativa é a de ser formar aços contendo alta densidade de nanoprecipitados (ou nano inclusões), que atuam como centros de nucleação de cavidades muito pequenas, impedindo assim o crescimento das mesmas, o que mitiga substancialmente a componente de inchaço no material. Estes materiais são denominados de aços ODS (sigla em inglês para *Oxide*

*Dispersed Strengthened steels*), que será objeto de estudo neste trabalho e será descrito mais detalhadamente a seguir.

## 2.2 Aços ODS – (*Oxide Dispersed Strengthened*)

Os ODS são aços ferríticos, martensíticos ou austeníticos reforçados com uma dispersão de nano partículas de óxidos estáveis termicamente. A presença destes óxidos na matriz visa melhorar a resistência a radiação, a fluência em altas temperaturas e ao inchaço do material. Os primeiros aços ODS para aplicação nuclear foram desenvolvidos por SCK.CEN e fabricados pela empresa Dour Metal da Bélgica<sup>20</sup>. Estes aços continham óxidos de Itrio e Y/Ti/O em matriz ferrítica e ou martensítica. A escolha dos óxidos ricos em Itrio é devida a estabilidade térmica dos precipitados e também devido a imiscibilidade entre o Y e o Fe, o que torna os precipitados ODS mais estáveis em ligas FeCr. A fabricação destes aços é feita por processos de metalurgia do pó, ou seja, pó dos elementos de liga são misturados com o pó dos óxidos (e.g. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YTiO) e conformados por sistemas mecânicos de extrusão, laminação e logo recozidos para obtenção de aços ODS<sup>36</sup>. Já para a síntese dos nano óxidos é utilizado um processo de moagem com bolas (*ball milling*) para dissolução do óxido e logo uma precipitação por recozimento térmico<sup>37</sup>.

Além da metalurgia do pó, um processo alternativo para fabricação de aços ODS, recentemente proposta na literatura, trata do emprego de processos de co-implantação de íons de Y e O. A co-implantação em aço ferrítico induziu uma solução sólida supersaturada de íons implantados<sup>38</sup>. O tratamento térmico subsequente induziu a precipitação de óxidos ricos em Y com distribuição homogênea de precipitados. O mesmo experimento foi realizado com co-implantação de íons de Al e O em matriz de FeCr da alta pureza<sup>22,23</sup> onde foi observado a formação de precipitados óxidos ricos em Al e Cr como mostra a fig. 2.4.

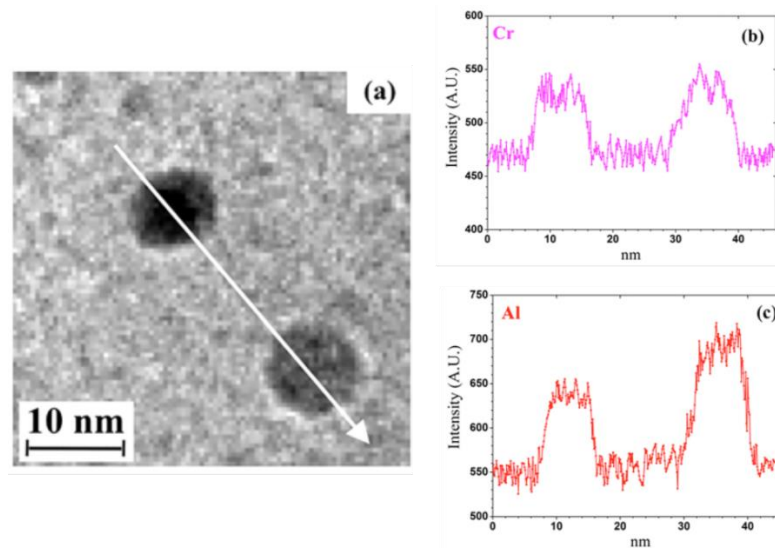


Figura 2.4: a) Imagem BF de dois precipitados, b) e c) Filtro de energia escaneada por TEM na direção da seta mostrando o perfil de intensidade de Cr e de Al dos NPs.

No entanto, o processo de implantação iônica para a formação de partículas ODS não está bem estabelecido. Existem poucos trabalhos na literatura que são ainda suscetíveis de questionamentos básicos. Por exemplo, nos trabalhos envolvendo a implantação de Al não se sabe bem qual é o papel do Al pois os precipitados encontrados são ricos em Cr. No caso de implantação do Y, ainda não está comprovado qual é a fração de íons de O implantado que realmente contribui para a formação dos precipitados. Neste sentido, cabe ressaltar que um dos principais objetivos do presente trabalho é justamente investigar como os íons de O implantados interagem com a matriz de aço AISI 316L. De fato, este ponto parece não ter sido ainda sistematicamente estudado. Dentro da nossa capacidade de pesquisa, não encontramos na literatura experimentos discutindo e analisando os efeitos da implantação apenas de íons de O em matrizes austeníticas ricas em Cr.

### 2.3 Formação e crescimento de precipitados

O processo de formação de precipitados de uma segunda fase em uma matriz sólida é de interesse tecnológico para aprimoramento de materiais de diversas áreas da indústria. Propriedades como: mecânicas, elétricas, magnéticas e nucleares podem ser influenciadas pela precipitação de uma ou mais fases. Além disso, cabe ressaltar que a presença dos precipitados pode ser tanto desejada como não desejada. Logo, entender como a precipitação ocorre e como



será seu comportamento quando submetidos a distintos ambientes externos (e.g. temperatura e radiação) é fundamental para o aprimoramento de novos materiais.<sup>39</sup>

A formação de precipitados tipicamente ocorre por meio de um processo de nucleação e logo um processo onde os precipitados crescem pela absorção de soluto contido em solução supersaturada. Em um ultimo estagio, uma fração significativa do todo soluto já se encontra absorvido na formação de precipitados. A quantidade de soluto ainda dissolvida na matriz se caracteriza por um estado de quasi-equilíbrio termodinâmico, onde a fração de soluto varia apenas localmente em torno dos precipitados e em função do seu trabalho. Neste ponto começa um outro processo de crescimento no qual os precipitados começam a competir entre si pelo soluto. Isto possibilita estabelecer interações difusivas que induzem a troca de componentes entre eles mesmos, propiciando o crescimento de uns e a diminuição de outros, este processo competitivo é conhecido como Ostwald Ripening (OR)<sup>39</sup>.

Na implantação iônica, assim como em processos de resfriamento rápido de solução sólidas, é possível produzir uma concentração de soluto com valores superiores ao do limite de solubilidade do material na temperatura final do processo. No caso da implantação, o material implantado pode ser posicionado em regiões bem determinadas de profundidade na matriz alvo<sup>40</sup>, Isto ocorre num regime bastante afastado do equilíbrio termodinâmico. Soluções sólidas metaestáveis por excesso de soluto tendem a promover reações de precipitação tendo como objetivo a diminuição da energia livre do sistema. Geralmente os processos de nucleação de precipitados mediante tratamentos térmicos podem ser modelados em função do abaixamento da energia livre equacionada<sup>41</sup> como:

$$\Delta G_1 = -V\Delta G_v + V\Delta G_v^{el} + \gamma A - \Delta G_d \quad (2.1)$$

Nesta equação,  $V\Delta G_v$  é a variação na energia livre com a formação de um núcleo de volume  $V$ ,  $V\Delta G_v^{el}$  é o acréscimo da energia de deformação elástica com a formação do nucleo,  $\gamma A$  é o acréscimo de energia devido a formação de uma interface núcleo-matriz de área  $A$  e  $\Delta G_d$  é a diminuição da energia com a aniquilação de defeitos.

Normalmente a formação de núcleos em matrizes sólidas requer deformações elásticas (aumento de energia  $\Delta G_v^{el}$ ). Isto decorre pela mudança de volume específico do sistema, formação de fases com diferentes parâmetros de rede, ou restrições de forma e orientações dos nanoprecipitados (NPs) na matriz. Com o crescimento do núcleo, a partícula resultante (i.e. o precipitado) se estabiliza e a energia elástica acumulada é minimizada

pela formação de discordâncias de desajuste (*misfit*), causando a formação de interfaces semi-coerentes ou até incoerentes. O termo  $\gamma A$  da Eq. 2.1 representa a energia total de interface para o caso de interface isotrópica, ou seja, quando as energias específicas de interface são as mesmas independente da orientação cristalina. Este termo é uma simplificação de um caso mais geral dado pela expressão  $\sum A_i \cdot \gamma_i$ , onde  $\gamma_i$  é a energia de um plano ou interface  $i$  com área  $A_i$ . Na Fig. 2.5 são ilustradas diferentes geometrias de fases cristalinas FCC formadas por nucleação homogênea em uma matriz cristalina. Em (a) a energia de interface dos planos  $\gamma\{100\} > \gamma\{111\}$  é consideravelmente menor que a energia das demais interfaces, logo apenas estes planos estão presentes, sendo que  $A\{111\} > A\{100\}$ . Em (b) observa-se um caso intermediário e em (c) há preponderância de interfaces incoerentes.

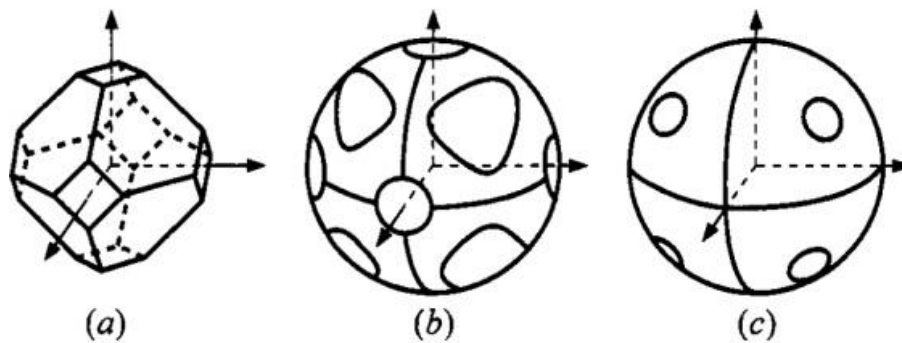


Figura 2.5: Formas de núcleos calculados para nucleação homogênea de fases FCC em matriz FCC<sup>42</sup>.

As interfaces coerentes e semi-coerentes são regiões no qual encontramos os maiores valores de  $\gamma$ . Pode ser determinada pela expressão de desajuste (*misfit*)  $\delta$  dado por:

$$\delta = \frac{d_\beta - d_\alpha}{d_\alpha} \quad (2.2)$$

Onde  $d_\beta$  é o parâmetro de rede do precipitado e  $d_\alpha$  é o parâmetro de rede da matriz. Quando o valor de  $\delta < 0,25$  dizemos que a interface é semi-coerente e se maior que este valor então não tem coerência entre os planos da interface matriz/precipitado<sup>41</sup>.

#### 2.4 Formação de bolhas em metais

A formação de cavidades e de bolhas é um problema típico de materiais expostos a radiação de nêutrons como a existente em reatores nucleares. Isto envolve a aglomeração de vacâncias resultando na formação de cavidades e a incorporação de gases resultando na

formação de bolhas. Num reator nuclear, os nêutrons oriundos da fissão do elemento combustível interagem elasticamente com os átomos da matriz, promovendo seu deslocamento e causando a formação de cascatas de colisões que tem como defeitos primários a formação de átomos intersticiais e de vacâncias. A irradiação por nêutrons pode também causar reações de fissão nos átomos do material exposto ao fluxo de nêutrons, as quais tem gases inertes como subprodutos típicos do processo de fissão. Como se tratam de elementos praticamente insolúveis em matrizes metálicas, os gases inertes tendem a interagir com as vacâncias, estabilizando os aglomerados gás-vacância que são os embriões das bolhas, causando o inchaço e a fragilização do material<sup>18,43,44</sup>.

Quando formado, um sistema de bolhas é altamente metaestável. As bolhas tendem a crescer em tamanho e a diminuir em número através de dois processos de crescimento competitivo: i) migração e coalescência (MC) e ii) Ostwald Ripening (OR)<sup>39</sup>. Estes processos são geralmente ativados termicamente mas também podem ser influenciados pelo processo de irradiação, bem como por características da matriz em função da presença de defeitos, da concentração de átomos de gás, ou mesmo da falta deles, bem como por campos de tensão na rede do material onde estão inseridas. Os modelos para descrever os processos de crescimento de bolhas geralmente consideram os aspectos termodinâmicos e cinemáticos e são considerados como modelos bem estabelecidos teoricamente<sup>43</sup>. Contudo, sua adaptação para situações mais realistas envolvendo características particulares da matriz como decorrentes da presença de interfaces, discordâncias ou precipitados de uma segunda fase ainda são um problema em aberto e dão origem aos princípios de engenharia de microestrutura comentados nas seções 1.1 e 1.2<sup>23,26,45,46</sup>. Do ponto de vista de uma matriz ideal (i.e. livre de defeitos estendidos) e em condições de quasi-equilíbrio, os processos de crescimento de bolhas definidos como migração e coalescência (MC) e Ostwald Ripening (OR) podem ser explicados com base no esquema apresentado na Fig. 2.6. e Fig. 2.7. Nesta condição quase ideal se supõe que as bolhas sejam esféricas e individualmente sempre se encontrem próximo ao estado de equilíbrio termodinâmico que ocorre quando sua pressão é equilibrada pela sua tensão superficial. Assim, a pressão de equilíbrio  $p_{eq}$  de uma bolha é dado por:

$$p_{eq} = \frac{2\gamma}{r} \quad (2.3)$$

sendo  $\gamma$  a densidade de energia livre da interface bolha-matriz.

No mecanismo de MC, o movimento das bolhas ocorre através da migração dos átomos adjacentes à bolha. A Fig. 2.6 mostra em (a) que um átomo ao mudar sua posição por: i) difusão

na interface da bolha com a matriz ( $D_s$ ); ii) atravessando a bolha através do gás ( $T_v$ ) ou; iii) difusão pela matriz no entorno da bolha ( $D_r$ ). Este processos difusivos proporcionam a movimentação das bolhas num processo aleatório equivalente ao movimento Browniano. Duas bolhas ao se encontrarem formam uma bolha que apresenta um pressão acima do equilíbrio termodinâmico. Esta bolhas tende a atingir o equilíbrio através da absorção de vacâncias.

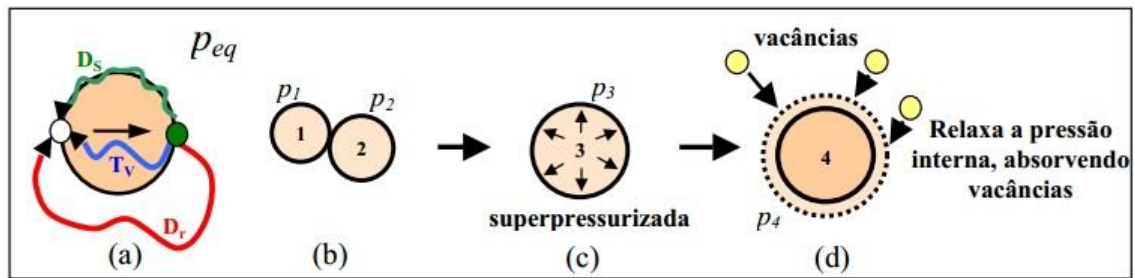


Figura 2.6: Esquema do mecanismo de migração e coalescência de bolhas.

Para diminuir sua tensão superficial e conseqüentemente diminuir a pressão da bolha  $p_3$  é necessário que vacâncias sejam absorvidas para aumentar o  $r$  da bolha e assim diminuir a pressão, estabelecendo o equilíbrio termodinâmico. O crescimento das bolhas cessa quando a probabilidade de encontro entre elas se torna muito pequena.<sup>47</sup>

O mecanismo de crescimento de bolhas pelo processo de Ostwald Ripening (OR)<sup>10,19,43,44</sup>, ilustrado esquematicamente na Fig 2.7, se baseia nas interações difusivas de vacâncias e átomos de gás entre diferentes bolhas. Estas interações ocorrem pelos seguintes motivos: i) uma bolha pequena possui pressão mais alta e isto requer que a mesma possua uma maior concentração de gás inerte na região de matriz próxima a interface (efeito Gibbs Thomson)<sup>41</sup>. Isto ocorre para equilibrar o potencial químico da bolhas com a matriz; ii) uma bolha grande possui uma pressão menor e portanto uma menor densidade de átomos de gás dissolvidos no seu entorno; iii) o gradiente de concentração de gás existente entre bolhas de diferentes tamanhos provoca a difusão de átomos de gás entre a região de maior concentração para a região de menor concentração; iv) esta difusão desequilibra o potencial químico das bolhas. Para atingir uma situação de equilíbrio a bolha menor tende a ceder átomos de gás e vacâncias para a matriz, enquanto a bolha maior tende a absorver átomos de gás e vacâncias contidos na matriz. Em termos globais, o processo de OR resulta num aumento do tamanho médio das bolhas e numa diminuição de sua densidade numérica.

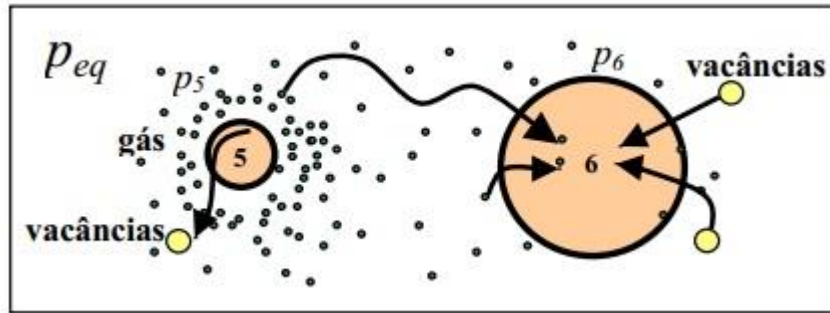


Figura 2.7: Esquema representativo do mecanismo OR.

Os efeitos da interação entre sistema de bolhas e precipitados tem sido estudado tanto em ligas de Al-Cu<sup>10,19</sup> como na própria matriz de aço AISI 316L<sup>26,48</sup>. Este tipo de interação entre os sistemas de bolhas e precipitados será discutido no âmbito dos resultados deste trabalho.

### 3 TÉCNICAS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAIS

#### 3.1 Síntese de amostras

A matriz utilizada neste trabalho é o aço inoxidável austenítico AISI 316L comprada comercialmente em chapas de dimensões de 100 x 100 x 0,25 mm. Como análise dos experimentos será feita por TEM e este exige que as amostras tenham um formato em disco com diâmetro de 3 mm, toda preparação de amostras está voltada para atender este requisito. Para isto é utilizado um estampador padrão da Gatan (*Gatan Stamper*) para cortar a chapa em discos de 3 mm.

Como o processo de implantação iônica ocorre muito próximo a superfície do material (neste caso ~50 nm de profundidade) a rugosidade da superfície deve ser mínima em função de evitar implantações preferenciais pelos defeitos da face do material. Assim, as amostras passam por polimentos mecânicos com a utilização de uma politriz Gatan no qual é inserida lixas metalográficas com a granulometria desejada. Para estes aços, começamos o polimento com lixa de granulometria 1200 depois 2400 e 4000. Por fim é realizado um acabamento fino com pastas de diamante com granulometria de 1  $\mu\text{m}$  e  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ . A Fig 3.1 mostra duas imagens feitas em um microscópio óptico OLIMPUS com uma ampliação de 5X, é possível perceber a diferença de rugosidade superficial entre o primeiro polimento e o acabamento final com pasta de diamante.

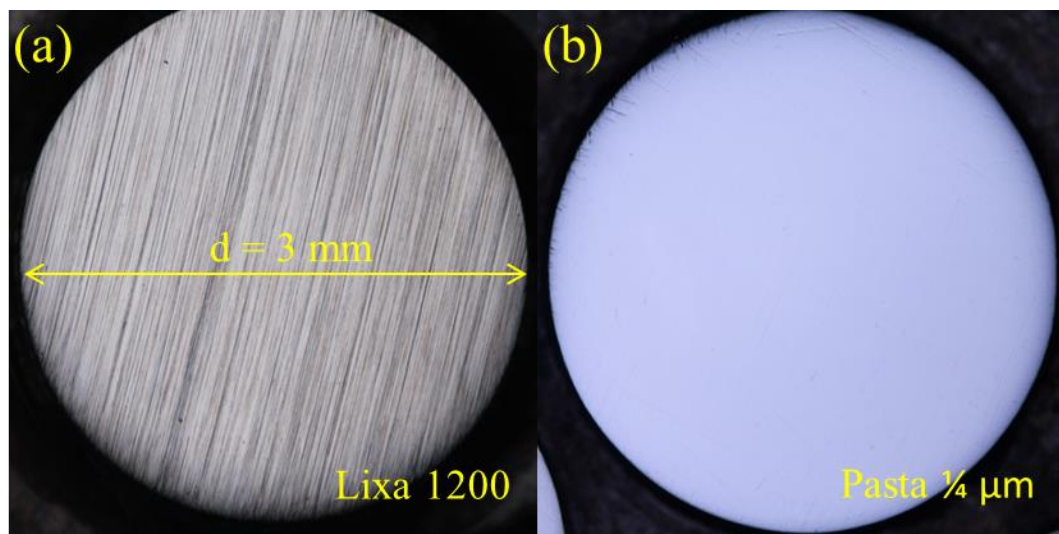


Figura 3.1: Imagens ampliadas em 5x no microscópio óptico OLIMPUS das amostras no primeiro polimento (a) e no acabamento fino com pasta de diamante de  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$  (b).

Este acabamento fino com a pasta de diamante de  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$  também é importante para que o crescimento dos grãos durante o processo de solubilização da amostra não seja afetado por defeitos de superfície.

A solubilização trata-se de um tratamento térmico que possibilite dissolver os carbonetos da matriz e relaxar as tensões mecânicas exercidas pelo polimento mecânico. Este recozimento foi estabelecido a uma temperatura de  $1150^{\circ}\text{C}$  por 2 horas em alto vácuo. Os aços ficam alocados em um tubo de quartzo com vácuo na ordem de  $10^{-6}$  mbar, esta atmosfera evita a oxidação da superfície e a contaminação das amostras. No final do tratamento térmico, o arrefecimento é normalizado à temperatura ambiente, deste modo, a taxa de resfriamento é suficiente para que não ocorra a formação de precipitados indesejados. A Fig 3.2 mostra o aumento no tamanho de grão do aço austenítico após este tratamento.

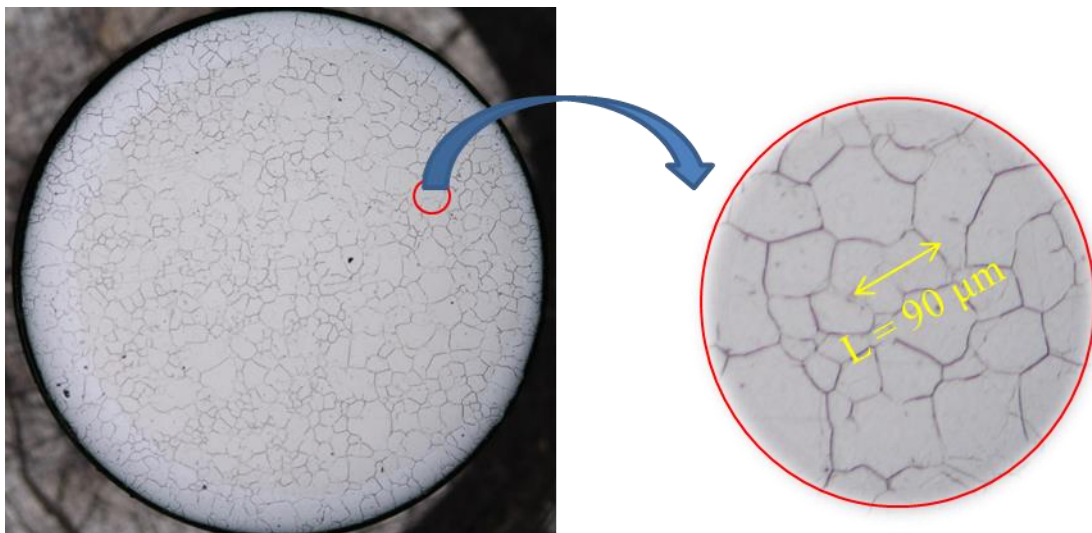


Figura 3.2: Imagem do microscópio óptico com ampliação em 5x de uma amostra AISI 316L solubilizada a  $1150^{\circ}\text{C}$  por 2 horas, é possível ver a formação dos grãos na superfície com comprimento médio  $90 \mu\text{m}$ .

Com as amostras polidas e com carbonetos solubilizados, o próximo passo foi implantar íons de  $\text{Al}^+$  e  $\text{O}^+$  na matriz para formar o ODS com parâmetros de acordo com a ref<sup>22</sup>. As condições de implantação foram simuladas no SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*)<sup>49</sup> mostrando a concentração de implantação pela espessura da matriz austenítica. Este software usa o método de Monte Carlo para simular perda de energia nuclear eletrônica, número de deslocamentos por átomo, intervalo projetado e a profundidade e a distribuição dos íons que serão retidos na matriz, o que pode ser descrito por uma curva Gaussiana dada por:

$$c(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi\Delta R\rho}} e^{-\frac{(x-R\rho)^2}{2\Delta R\rho}} \quad (3.1)$$

$\Phi$  é a fluidez da implantação (íons/cm<sup>2</sup>),  $x$  é a espessura da amostra,  $R\rho$  é a faixa projetada, que determina a dispersão da posição do íon em torno de um valor máximo médio e  $\Delta R\rho$  é desvio padrão da distribuição, ou seja, amplitude de implantação. A Figura 3.3 mostra o gráfico da distribuição de fluxo (at/cm<sup>2</sup>) x espessura (nm) para implantação de Al a 70 KeV e para O a 40 KeV numa matriz de aço inoxidável.

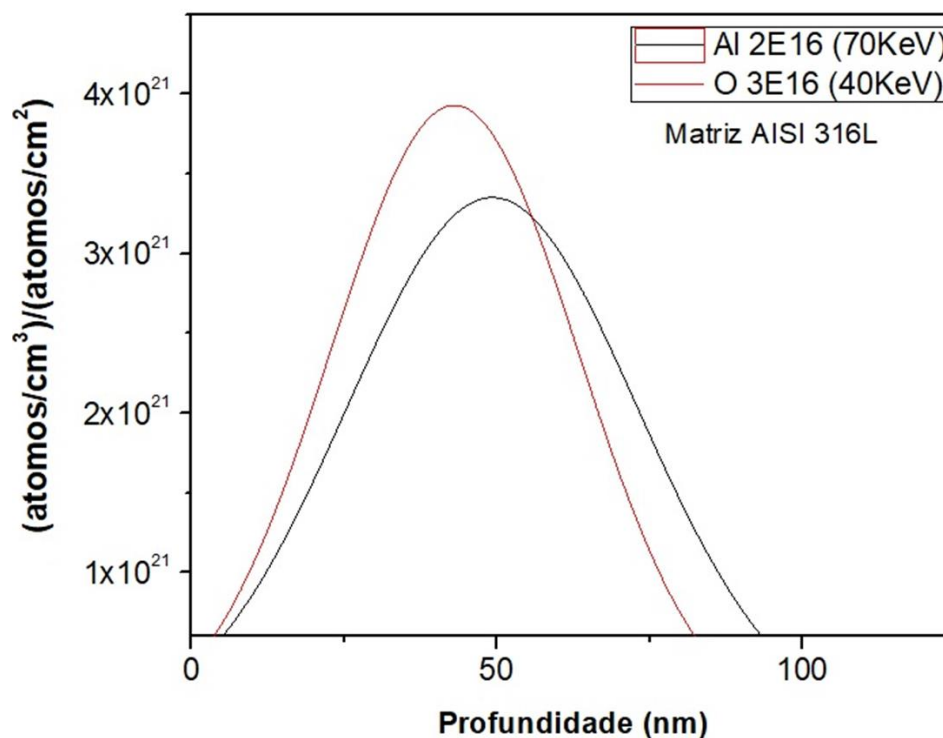


Figura 3.3: Simulação SRIM das implantações de Al e O no aço AISI 316L a uma profundidade próxima a 45 nm.

É possível ver na figura 3.3 que para Al ions implantados de 70 KeV serão retidos nos primeiros 100 nm de amostra com maior concentração próximo a 45 nm. A simulação para o Oxigênio deve ser realizada com energia adequada para que tenha distribuição na mesma região onde os íons Al serão implantados. Logo a energia que propicia a distribuição na mesma faixa de espessura foi de 40 KeV de para íons de O.

O mesmo procedimento foi realizado para implantação do He. Porém neste caso as implantações foram realizadas em estágios de energia. Isto é, na mesma amostra foram implantadas diferentes doses em diferentes energias na ordem de maior energia para menor



energia. A soma das implantações sequenciais de um mesmo íon gera uma dispersão maior que o caso de apenas um estágio de implantação e repercute em uma concentração mais homogênea também chamada de *plateau*. A Fig. 3.4 mostra o gráfico que ilustra a concentração mais homogênea para os íons de He implantados.

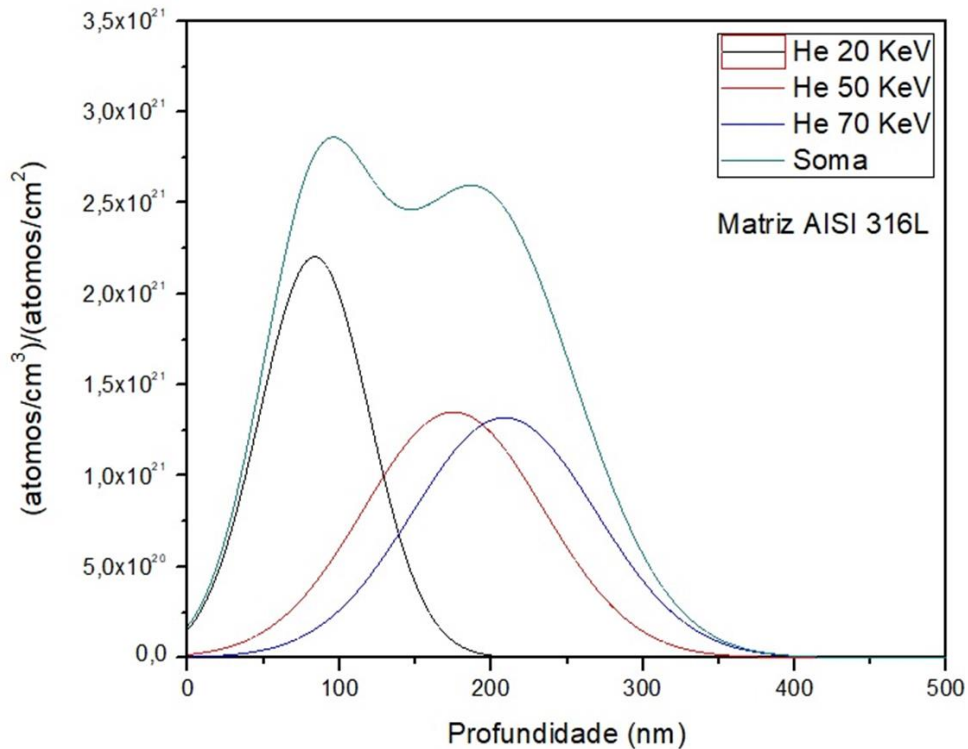


Figura 3.4: Simulação SRIM de três implantações de He em aço AISI 316L na formação de uma concentração homogênea.

É visível que para a implantação do He o pico de concentração não está em 50 nm como é para o Al e O. Isto ocorre devido a energia mínima de implantação de íons de He, pois não é possível implantar He com energias abaixo de 20 KeV no acelerador de 500 kV HVEE500 do Laboratório de Implantação Iônica - LII da UFRGS. A técnica de implantação tem como princípio de funcionamento a injeção de gás ou a evaporação térmica de uma amostra sólida contendo o elemento desejado a ser implantado. Para que os átomos sejam transformados em íons positivos, o vapor formado na evaporação é bombardeado com elétrons. Um potencial negativo (-10 a -30 KeV) é aplicado para extrair íons positivos da fonte, nos quais eles são direcionados para um separador magnético que seleciona os íons desejados da relação carga/massa. Os íons selecionados são acelerados em um tubo linear de alto vácuo ( $p < 10^{-3}$  Pa) até um potencial definido para atingir a energia de implantação desejada.

Após a implantação de íons um novo tratamento térmico é aplicado nas amostras, um grupo de amostras é recozido a 550 °C e outro a 700 °C, ambos os tratamentos com duração de duas horas. As temperaturas usadas estão de acordo com outros experimentos já realizados pelo grupo, mantendo um padrão metodológico da pesquisa além de que estas temperaturas (550° e 700°) estão dentro da faixa de operação dos novos modelos de reatores nucleares de geração III e IV. A Fig. 3.5 mostra o esquema sistema de recozimento e a rampa de temperatura.

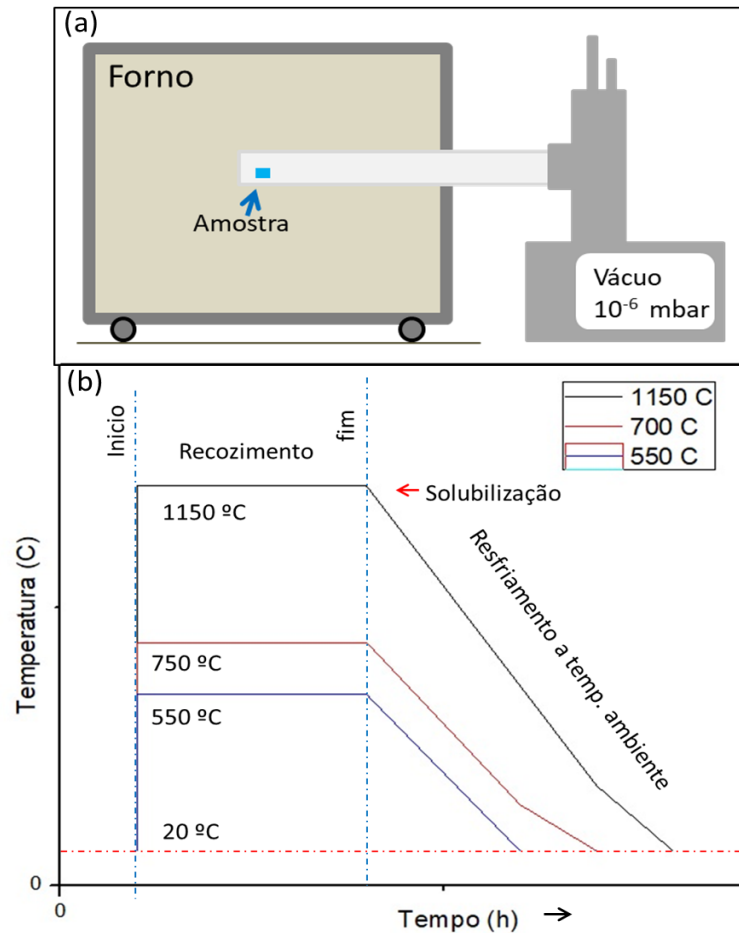


Fig. 3.5 (a) Configuração do sistema de tratamento térmico do LII e (b) Rampa de temperatura dos tratamentos térmicos realizados.

As amostras de aço só entram no forno quando duas condições são satisfeitas, a primeira é quando o forno já atingiu a temperatura de trabalho para o experimento e o segundo quando o vácuo no tubo de quartzo contendo as amostras está com valor próximo de  $10^{-6}$  mbar. Pela rampa da temperatura é visível que o tratamento começa na temperatura de trabalho e após o tratamento o resfriamento ocorre a temperatura ambiente, a taxa de resfriamento pra este sistema não foi calculado mas por análises TEM é possível dizer que não há formação de precipitados devido a rampa de resfriamento.

Depois de implantadas e recozidas (salvo que teve experimentos sem tratamento térmico) o próximo passo foi preparar as amostras para análise via TEM. A espessura inicial do aço utilizado é de 250  $\mu\text{m}$  e a espessura de análise é na região de ordem nanométrica, logo é necessário um desbaste mecânico na politriz para diminuir a espessura até o ponto em que a resistência mecânica do aço suporte, normalmente este afinamento chega na ordem de  $\sim 60 \mu\text{m}$ . Em seguida, usando um *Dimple Grinder* da Gatan é produzido segundo desbaste mecânico, agora pontual ao centro da amostra visando produzir uma “cova” que facilitará o ultimo passo de preparação para análise. A Fig 3.6 mostra a imagem do desbaste da amostra no seu início e ao fim com um acabamento fino.

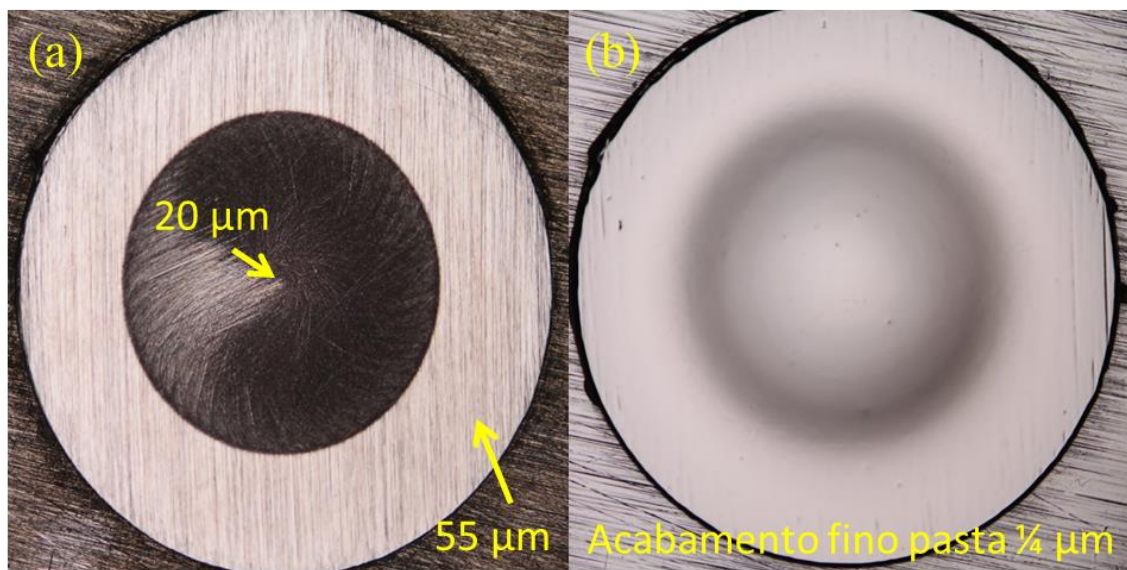


Figura 3.6: Imagem microscópio óptico 5x da amostra com a cova de espessura 20  $\mu\text{m}$  (a) e acabamento final da amostra com pasta de diamante de  $\frac{1}{4} \mu\text{m}$  (b).

O desbaste é todo feito no lado oposto da face implantada para evitar a perda do material implantado. Com a espessura central da abaixo de 20  $\mu\text{m}$  a amostra está pronta para sua ultima etapa com desbastamento iônico. Este ultimo desbaste tem por objetivo furar a amostra em seu centro para expor a superfície a região implantada, esta que será analisada por microscopia de transmissão. Este furo é feito pelo equipamento *Ion Beam Milling System* também conhecido como PIPS (*Precision Ion Polishing System*) da Gatan. O furo é produzido por meio da remoção de material por feixe de ions de Argônio acelerados com um determinado ângulo de incidência em direção a amostra. O desbaste ocorre até a formação do furo, como mostra a Fig 3.7.

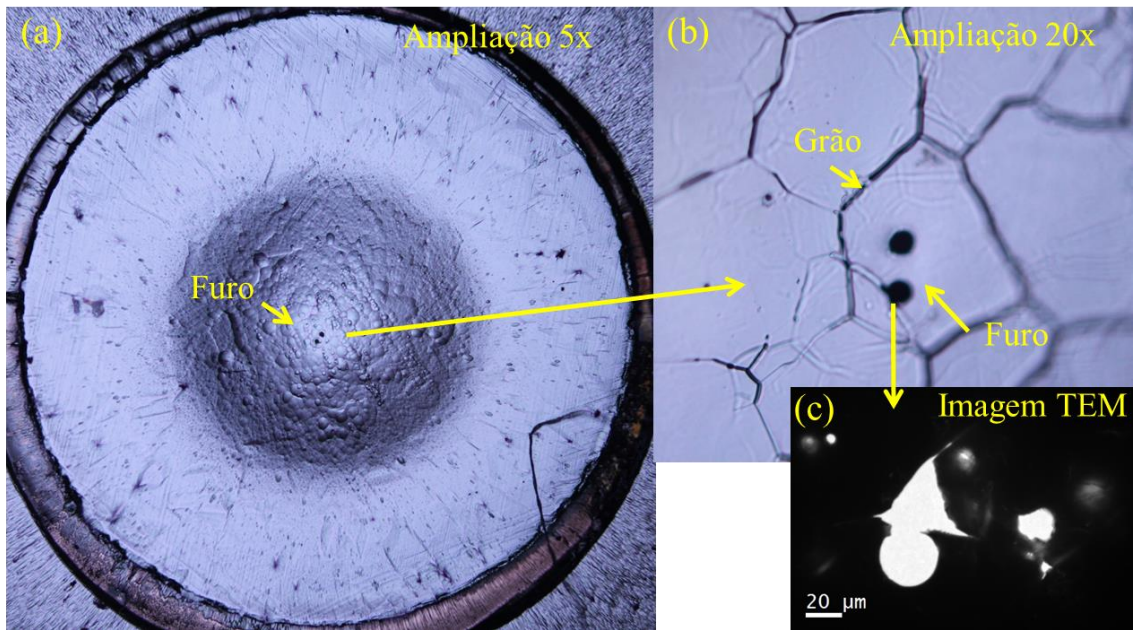


Figura 3.7: Imagens amostra após furar no *ion milling*, ampliação microscópio óptico 5x (a), ampliação em 20x com destaque para o grão e os furos dentro do grão (b) e imagem do furo no TEM 100 kV com magnificação de 30k.

É importante que o furo obtido tenha alguma região fina suficiente para análise TEM ( $< 100$  nm) e quem o feixe incidente possa atravessa-la e assim transmitir as características microestruturas da amostra. Outra questão importante é o cuidado de centralização da amostra desde o início da preparação, pois assim o furo tende a ser bem centralizado e a região fina próxima ao furo contemplará a região implantada.

### 3.2 Microscopia eletrônica de transmissão – TEM

As microscopias eletrônicas de transmissão apresentadas neste trabalho foram realizadas em grande parte no microscópio JEOL-2010 de 200 kV do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. Algumas imagens foram obtidas no microscópio eletrônico de transmissão JEOL-2100 de 200 kV e no JEOL-1011 de 100 kV do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC em uma saída de campo. Ainda, este trabalho contou com a colaboração do laboratório de Huddesfield em uma análise de microscopia e também com a colaboração da *Plateforme de Microscopie Électronique et Analytique* – (MEA) da universidade de Montpellier – França nos resultados de EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) obtidos no microscópio JEOL JEM 2200FS de 200 kV.

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica muito usada para a análise e caracterização detalhada da morfologia e da microestrutura de materiais sólidos. Os resultados são dados pela interação dos elétrons do feixe do microscópio com os átomos da rede cristalina que compõem o alvo analisado. As amostras podem ser preparadas para análise com geometria *cross section* ou em *plan view*. Neste trabalho as amostras foram preparadas para análise em geometria de visão planar (*plan view*), possibilitando o estudo da distribuição e densidade de nanopartículas da região estudada. O princípio de funcionamento de um TEM consiste primeiramente na emissão de um feixe de elétrons de um canhão acelerado em direção a um alvo. Inicialmente o feixe passa por uma abertura que o deixa mais coerente, ou seja, diminui-se a diferença entre trajetórias percorridas pelos elétrons do feixe (coerência espacial) e de energia (coerência temporal), então o feixe é encaminhado para um conjunto de lentes magnéticas defletoras (lentes condensadoras) que controlam a área incidência e também o ângulo com o qual o feixe incidirá na amostra. A amostra, por sua vez, está localizada acima da lente objetiva, que fará a focalização dos elétrons em pontos específicos localizados no ponto focal inferior (PFI) e permitindo a formação de uma primeira imagem intermediária logo abaixo deste ponto. Um próximo conjunto de lentes, denominado de lentes intermediárias, seleciona a informação gerada no plano focal interior (difração) ou da informação contida no ponto de formação da imagem da lente objetiva para que, na sequência, o conjunto de lentes projetoras seja capaz de ampliar estas informações, possibilitando a sua visualização na tela fluorescente ou na câmera CCD. Um esquema da arquitetura da maioria dos microscópios TEM é apresentado na Fig. 3.8.

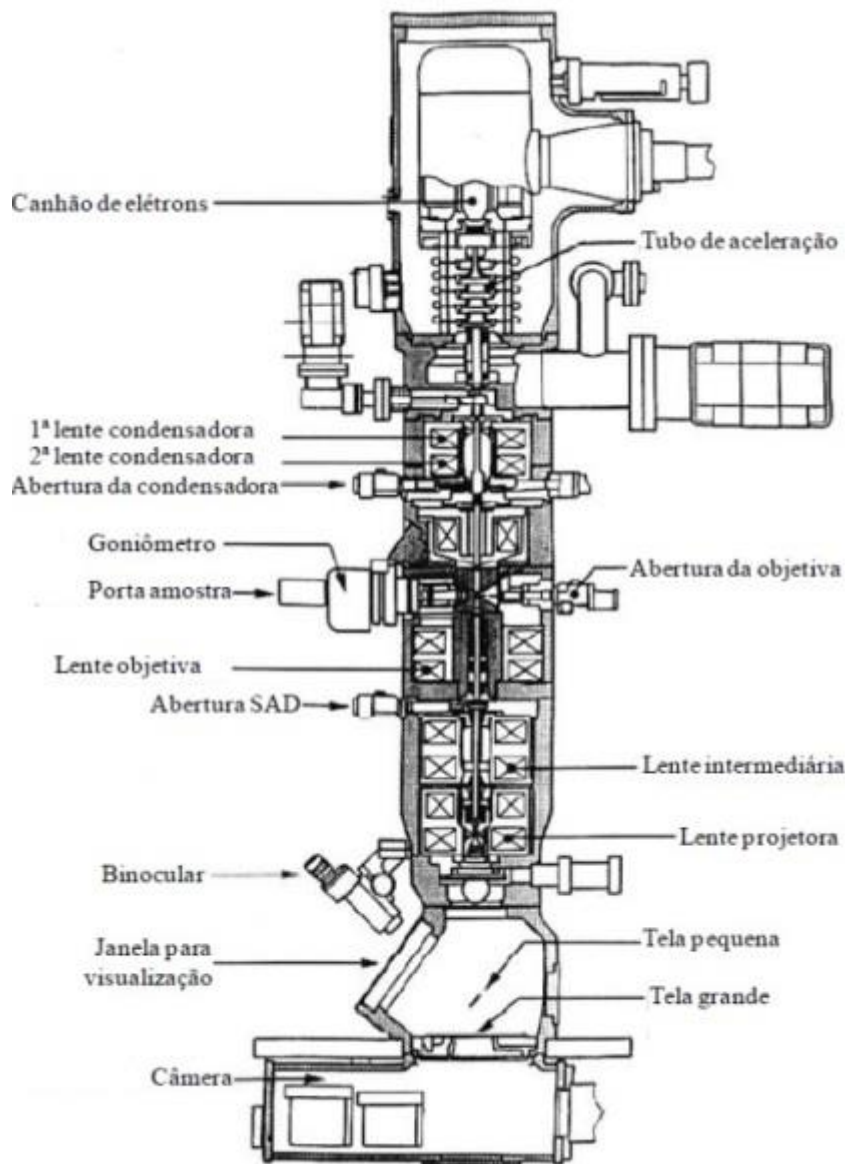


Figura 3.8: Desenho esquemático de um TEM e seus principais componentes<sup>50</sup>.

As informações das amostras provêm de dois processos de espalhamento: elástico e inelástico. No espalhamento elástico, os elétrons do feixe do microscópio interagem com o potencial de Coulomb efetivo dos núcleos dos átomos da amostra, não ocorrendo perdas de energia. Quando os espalhamentos elásticos ocorrem devido à interação dos elétrons incidentes com um único átomo sem carregar informação estrutural, considera-se que o espalhamento é incoerente. Já quando a interação ocorre com vários átomos, possibilitando-se informação estrutural, o espalhamento é denominado coerente e de alto ângulo. Este último caso resulta no fenômeno de difração, que pode ser descrito pela lei de Bragg. As características do padrão de difração gerado são essenciais para obter informações sobre a cristalografia da amostra. No

espalhamento inelástico, os elétrons incidentes interagem com os elétrons presentes na amostra, com consequente perda de energia e deflexão a ângulos baixos (Fig. 3.9).



Figura 3.9: Espalhamentos do feixe de elétrons ao incidir na amostra<sup>51</sup>.

As informações das imagens de microscopia de transmissão são obtidas de acordo com as condições de contraste que variam conforme a técnica de análise utilizada. Neste trabalho serão aplicadas as técnicas de contraste de massa-espessura, contraste de difração de elétrons (*Selected Area Electron Diffraction - SAD*), contraste de fase (franjas de Fresnel) e Espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

**Contraste de massa-espessura:** depende dos diferentes números atômicos de elementos presentes na amostra ou da combinação entre densidade e variação de espessura. Quanto maior a densidade de centros espalhadores, maior a quantidade de elétrons espalhados inelasticamente. Ao introduzir-se a abertura da objetiva, pode selecionar apenas os elétrons que não sofreram espalhamento, resultando em imagens que terão regiões mais escuras, onde houve mais espalhamentos eletrônicos. Assim, a imagem final representará a distribuição espacial de regiões com maior densidade de massa ou de maior espessura da amostra.

**Contraste de difração:** ocorre devido ao espalhamento elástico dos elétrons do feixe que interagem como uma onda espalhada simultaneamente por diversos átomos e ocorre em ângulos específicos determinados pela Lei de Bragg. Neste caso a abertura da objetiva pode ser usada para barrar o feixe transmitido ou o feixe difratado, obtendo-se imagens de campo escuro (DF – *dark field*) ou de campo claro (BF – *bright field*), respectivamente. Este contraste

possibilita diferenciar regiões que apresentem defeitos estendidos ou algum tipo de estrutura cristalina e/ou parâmetro de rede.

**Contraste de fase (franjas de Fresnel):** o contraste de fase resulta da interferência de ondas espalhadas pelo potencial interno médio da amostra ou pelos átomos individuais. A diferença de fase pode ocorrer quando a onda atravessa regiões que possuem diferentes densidades ou espessura como, por exemplo, regiões que apresentam fronteiras de grãos, interfaces ou cavidades. O efeito de franjas de fresnel é observado apenas quando a lente objetiva está fora de foco. Quando a imagem está sub-focada (*under-focus*), as cavidades aparecem como regiões mais claras circundadas por um anel (franjas de Fresnel) mais escuro. Já quando a imagem está sobre-focada (*over-focus*), as cavidades aparecem como regiões mais escuras circundadas por um anel mais claro.

**Espectroscopia por dispersão de energia – EDS:** Para o experimento EDS temos elétrons acelerados em uma diferença de potencial de 200 kV que interagem fortemente com o material da amostra, mais precisamente com o núcleo dos átomos. Pode haver ionização de elétrons das primeiras camadas (mais próximos ao núcleo) e os elétrons de camadas superiores, com maior energia potencial, assumem seus lugares. A diferença de energia entre os elétrons das camadas superiores e elétron ionizado é emitida como elétrons Auger ou Raio-X característico do átomo excitado. O Raio-X emitido possui uma diferença de energia que é uma assinatura das espécies atômicas contidas na amostra, visto que as energias de ligação dos elétrons em uma mesma camada não são as mesmas para diferentes átomos. O Raio-X incide em um detector de Si localizado acima da amostra, entre as peças polares superiores e inferiores. A grande vantagem da medida EDS reside no fato de poder identificar quais átomos constituem um NP e se tais átomos estão presentes no Si sem formação de NPs. Isso é possível, pois a emissão de Raio-X ocorre em uma região muito reduzida da amostra (a pequena espessura da amostra não permite formação da “pêra” de ionização, que possui tamanho na ordem de  $\mu\text{m}$ ).



## 4 RESULTADOS

Este tópico apresenta os resultados obtidos por meio de caracterização via TEM de sistemas de precipitados óxidos formados pela implantação de Al e O na matriz AISI 316L solubilizada assim como a formação de bolhas por implantação de He. Padrões SAD e imagens de campo escuro permitiram visualizar os precipitados formados. Com os padrões de difração e tratamento de imagens foi possível indexar a fase precipitada predominante (visto que há formação de diferentes fases) assim como determinar suas orientações em relação a rede cristalina da matriz austenítica.

### 4.1 Matriz Austenítica ( $\gamma$ -Fe)

A Fig. 4.1 (a) mostra a micrografia de uma amostra previamente solubilizada e recozida a 550 °C por duas horas. A micrografia mostra que, além do detalhe de uma fronteira de grão, não se observa a presença de defeitos estendidos ou precipitados de segunda fase. O mesmo pode ser observado na Fig. 4.1(b), tomada de uma amostra recozida a 700 °C por duas horas. A figura 4.1 (c) apresenta um padrão de difração tomado no eixo de zona [0 1 1] da amostra recozida a 700 °C. Este padrão também não evidencia pontos de difração de outras fases. Estas observações também se aplicam para imagens obtidas em diferentes orientações cristalográficas. O conjunto dessas observações permite concluir que os tratamentos térmicos realizados 550 °C e 700 °C não causam modificações microestruturais nas amostras solubilizadas. Estas condições identificam a situação padrão com a qual iremos comparar os efeitos das implantações de Al, O e He e os tratamentos térmicos realizados no decorrer do trabalho.

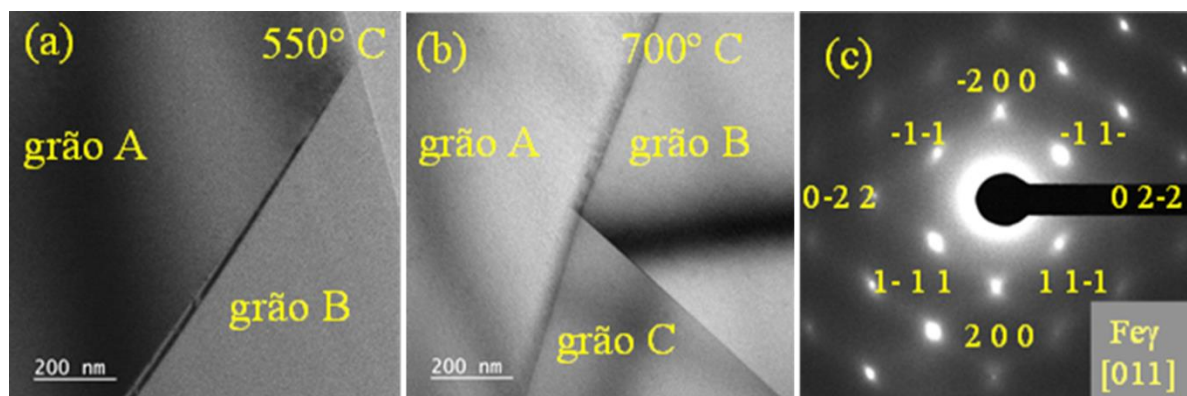


Figura 4.1: Micrografias e respectivos padrões SAD do AISI 316L recozido e não implantado. (a) Imagem BF amostra recozida a 550° C. (b) Imagem BF amostra recozida a 700° C e (c) SAD de uma amostra recozida a 700° C, reflexões obtidas no eixo de zona  $\gamma$ -Fe [011].

#### 4.2 Matriz de aço AISI 316L solubilizado com implantação de Al e O

Nas amostras de aço solubilizadas foram realizadas implantações a temperatura ambiente de Al (70 keV,  $2 \times 10^{16}$  íons/cm<sup>2</sup>) e O (40 keV,  $3 \times 10^{16}$  íons/cm<sup>2</sup>). A Fig. 4.2 (a) mostra uma micrografia em campo claro onde se observa contraste de difração mostrando tenuamente a presença de precipitados de uma segunda fase. A Fig. 4.2 (b) mostra um padrão de difração com o feixe orientado próximo ao eixo de zona [0 1 1] da matriz. Neste padrão de difração fica evidente a presença de anéis de difração referentes a uma segunda fase. Os círculos destacados em azul representam a área de difração selecionada para a formação de imagens em campo escuro, mostradas nas Figs. 4.2 (c) e (d). Estas imagens em campo escuro mostram claramente que os pontos de difração correspondem a precipitados de uma segunda fase. Ou seja, durante o processo de implantação a temperatura ambiente já existe a formação de precipitados com tamanho médio em torno de 9 nm, mesmo sem tratamento térmico.

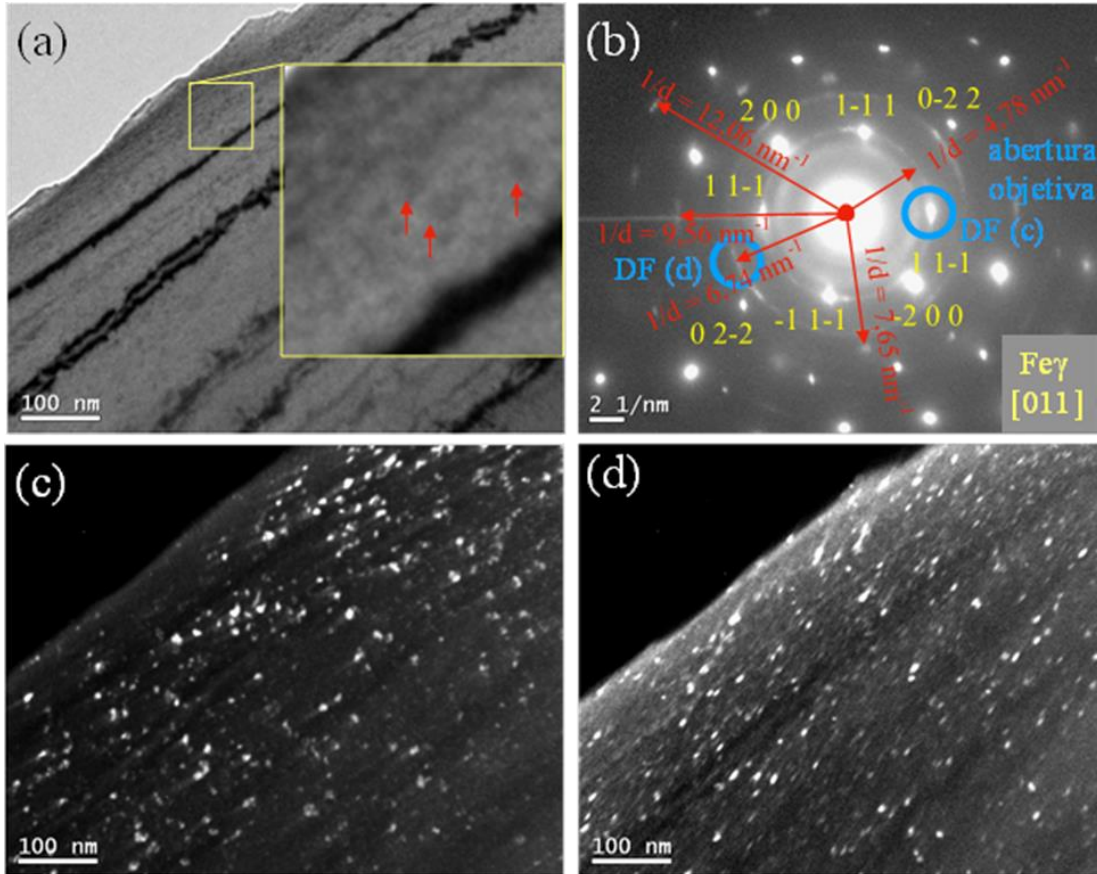


Figura 4.2: Amostra implantada com Al e O. (a) BF, (b) SAD com eixo de zona do  $\gamma$ -Fe [011] e com anéis de outra fase precipitada com respectivas distâncias recíprocas, (c) e (d) DF de dois spots dos precipitados.

#### 4.3 Implantação de Al e O (recozimento a 700 °C)

O efeito do tratamento térmico a 700 °C nas amostras implantadas com AL e O está ilustrado na Fig. 4.3. A Fig. 4.3 (a) uma imagem de campo claro onde se observa a formação de franjas de Moiré que auxiliam na identificação dos precipitados. A Fig. 4.3 (b) apresenta uma imagem de campo claro com feixe mais afastado da condição da formação das franjas de Moiré. Nesta figura também se observa precipitados mas seu detalhamento em tamanho fica prejudicado devido ao contraste de campos de tensão. Os precipitados apresentam uma estrutura mais alongada, com tamanhos médios da ordem de 10 nm. O tratamento térmico nestas amostras tem um efeito de proporcionar uma melhor definição da forma e da orientação dos precipitados em relação a matriz, o que era difícil de se determinar nas imagens de campo escuro apresentadas na amostra como implantada com Al e O (seção 4.2).

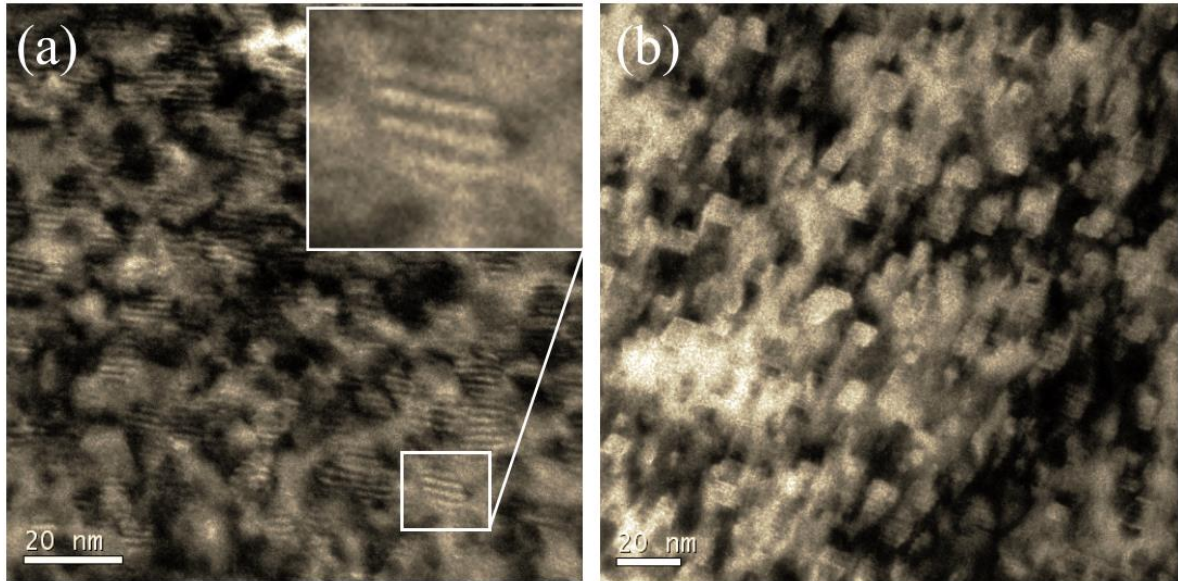


Figura 4.3: Amostra implantada Al e O recozida a 700°C (a) precipitados em difração junto da matriz, presença de franjas de moiré. (b) Mesma região de (a) só que com um *tilt* (rotação) na direção z, as amostras saem da condição de difração e aparecem como se fossem vazios.

#### 4.4 Implantação de Al, O e He (tratamento térmico 550 °C)

A matriz descrita na seção 4.2 foi implantada com um platô de He (energias de 70, 50 e 20 keV e fluências de  $1 \times 10^{16}$ ,  $1 \times 10^{16}$  e  $1,2 \times 10^{16}$  respectivamente). Após a implantação de He a amostra foi recozida em alto vácuo a 550 °C por 2h. A Fig. 4.4 (a) mostra uma micrografia em campo claro evidenciando a presença de precipitados de uma segunda fase. A Fig. 4.4 (b) mostra um padrão de difração fora de um eixo de zona. Neste padrão de difração fica bastante evidente a presença de anéis caracterizando a formação de precipitados com orientação aleatória. O ponto de difração ressaltado em azul foi escolhido para formação de imagem de campo escuro apresentada na Fig. 4.4 (c) onde se observa uma alta densidade de precipitados com tamanho médio na ordem de 10 nm. A Fig. 4.4 (d) apresenta uma micrografia de maior magnificação onde se observa pontos e linhas mais claras que podem ser relacionados com a formação de regiões de baixa densidade de massa características da formação de bolhas induzidas pela implantação He.

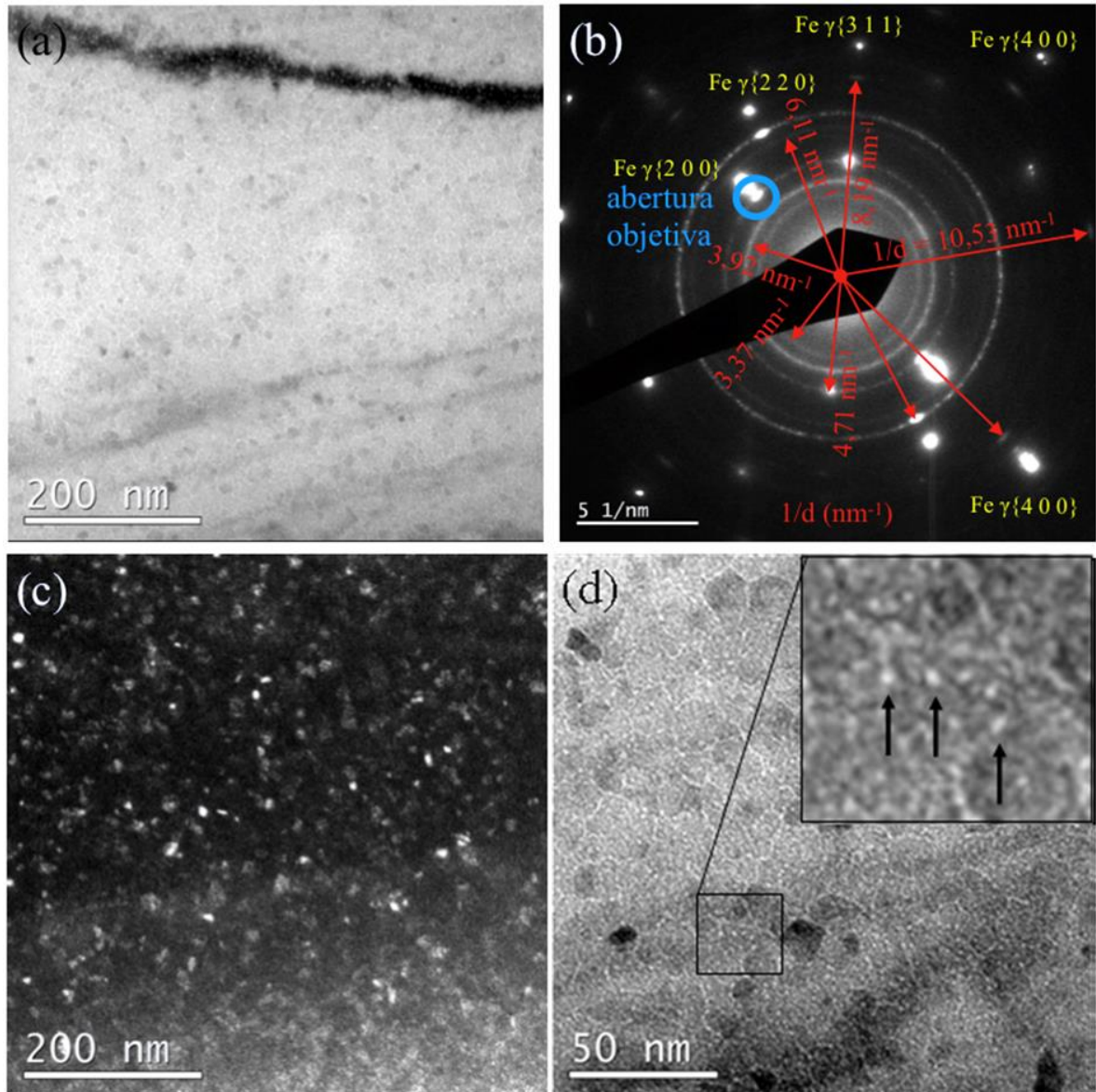


Figura 4.4: (a) Micrografia BF da amostra implantada com Al e O recozida a 550°C por duas horas. (b) Padrão SAD mostra os anéis das fases precipitadas com suas distancias  $1/d \text{ nm}^{-1}$ . (c) DF da área selecionada no padrão (b). (d) BF de outra região da amostra.

As setas no detalhe em maior magnificação na Fig. 4.4 (d) indicam claramente a presença de bolhas com diâmetro da ordem de 1 nm. Este valores de diâmetro são próximos do limite de resolução de imagens de contraste de fase (condição de *underfocus*), fato que dificulta uma determinação da distribuição em tamanho do sistema de bolhas.

#### 4.5 Implantação de Al, O e He (tratamento térmico 700 °C)

A Fig. 4.5 (a) mostra o resultado do tratamento térmico a 700 °C na amostra implantada com Al, O e He. Nesta micrografia pode-se observar a presença de precipitados com tamanhos médios em torno de 9 nm claramente identificados pelas franjas de Moiré. Esta figura também permite se observar a presença de bolhas relativamente pequenas (diâmetro médio da ordem 1,1 nm, sendo algumas indicadas por setas vermelhas). A Fig. 4.5 (b) apresenta um padrão de difração com feixe orientado no eixo de zona  $[1\ 1\ 4]$ . Neste padrão de difração se observa nitidamente pontos de difração referentes ao precipitados como o indicado pela seta vermelha. Estes pontos indicam que os precipitados apresentam uma relação epitaxial com a matriz. O padrão de difração não apresenta a formação de anéis, fato que indica que o tratamento térmico causou o alinhamento dos precipitados com estrutura da matriz. A Fig. 4.5 (c) mostra o gráfico da análise EDS tendo como figura de fundo uma micrografia onde são identificadas as regiões de medida do EDS. Observa-se que o espectro mostra a presença dos principais elementos que compõem o aço AISI 316L. O espectro descrito pela linha preta representa uma medida em cima de um precipitado. O espectro representado pela linha vermelha corresponde a uma região da matriz ao lado do precipitado. Observa-se que os picos correspondentes ao O e ao Cr são mais intensos no precipitado (linha preta) e menos intenso nos picos correspondentes ao Ni e Fe. Isto significa que os precipitados são mais ricos em O e Cr e mais pobres em Fe e Ni quando comparados com a matriz. Ressalta-se também que apesar de ter sido implantado uma dose relativamente alta de Al não se observa um sinal correspondente a este elemento. Isto indica que o tratamento térmico pode ter causado uma difusão de Al tornando sua concentração relativamente baixa.

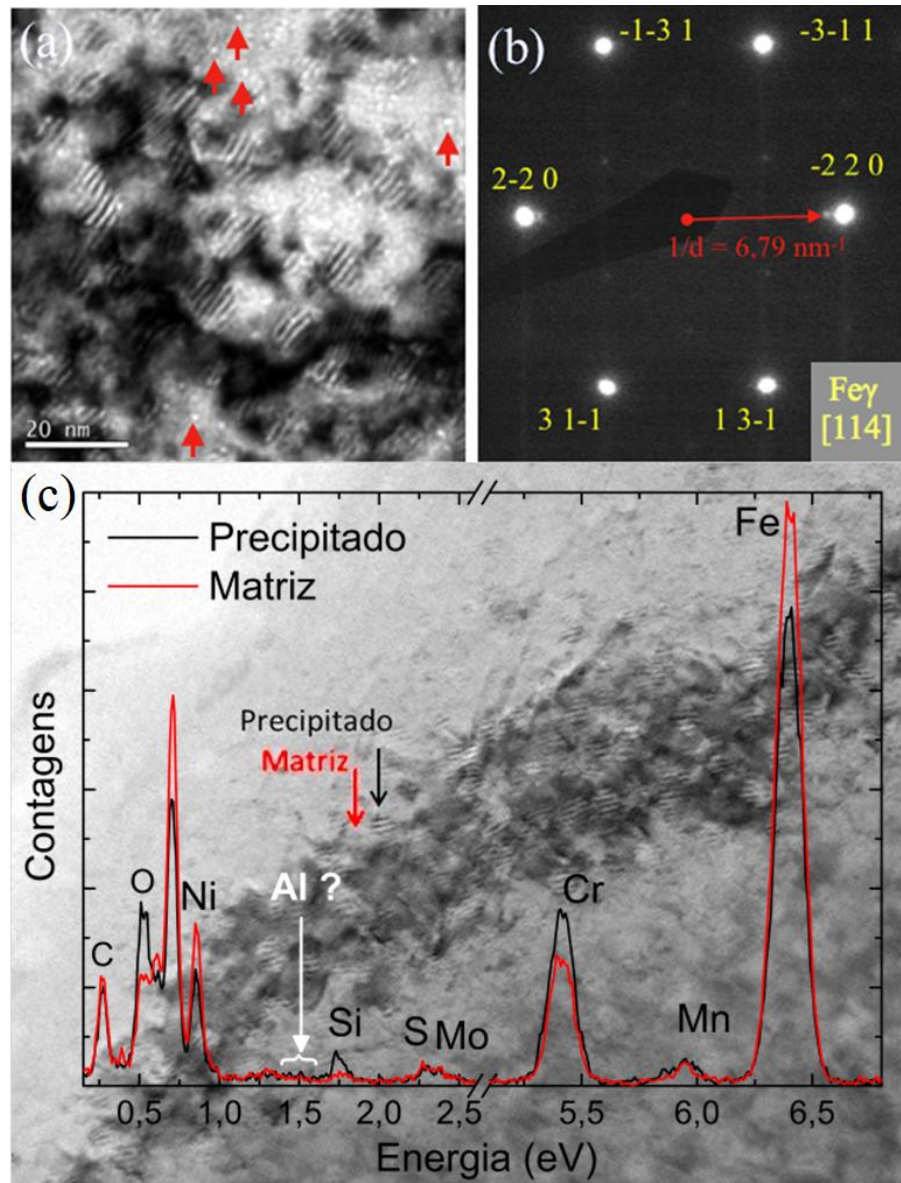


Figura 4.5: Microestrutura e medida EDS da amostra implantada com Al, O e He, recozida a 700 °C. (a) micrografia evidenciando os precipitados facetados e a presença das bolhas. (b) padrão SAD no eixo de zona [114] do  $\gamma$ -Fe, é mostrado o spot coerente dos precipitados com a orientação dos planos  $\{2\ 2\ 0\}$ . (c) Analise EDS de dois pontos da imagem, uma na matriz e outra no precipitado ao lado. Não foi observada a presença de Al em ambos os pontos.

#### 4.6 Implantação de He na matriz solubilizada

As Figs. 4.6 (a) e (b) mostram a presença de bolhas de He resultantes da implantação de He numa matriz solubilizada e recozida a 700 °C. A Fig. 4.6 (a) apresenta a imagem das bolhas em contraste de fase na condição de *underfocus*. Nesta condição as bolhas aparecem como círculos mais claros circundados por um alo mais escuro. Na Fig. 4.6 (b) apresenta a imagem das bolhas em contraste de fase na condição de *overfocus*, onde as bolhas aparecem como

círculos mais escuros circundados por um alo claro. Esta variação de contraste permite confirmar que as imagens mostram a mudança de intensidade em locais que correspondem as bolhas formadas. A Fig. 4.6 (c) mostra uma região da amostra solubilizada onde se observa uma alta densidade de bolhas (região mais espessa) com diâmetro na ordem de 2,6 nm. Esta figura pode ser comparada com a Fig 4.6 (d) que mostra um sistema de bolhas (com tamanho de bolhas na ordem de 1,3 nm) observado em uma amostra implantada com Al e O e recozida também a 700 °C. Como estas figuras estão na mesma magnificação fica evidente que as bolhas presentes na amostra apenas solubilizada são maiores que as bolhas presentes na amostra implantada com Al e O. Isto significa que a formação dos precipitados ricos em Cr e O (ver Fig. 4.5) interagem com o sistema de bolhas inibindo parcialmente o seu crescimento.

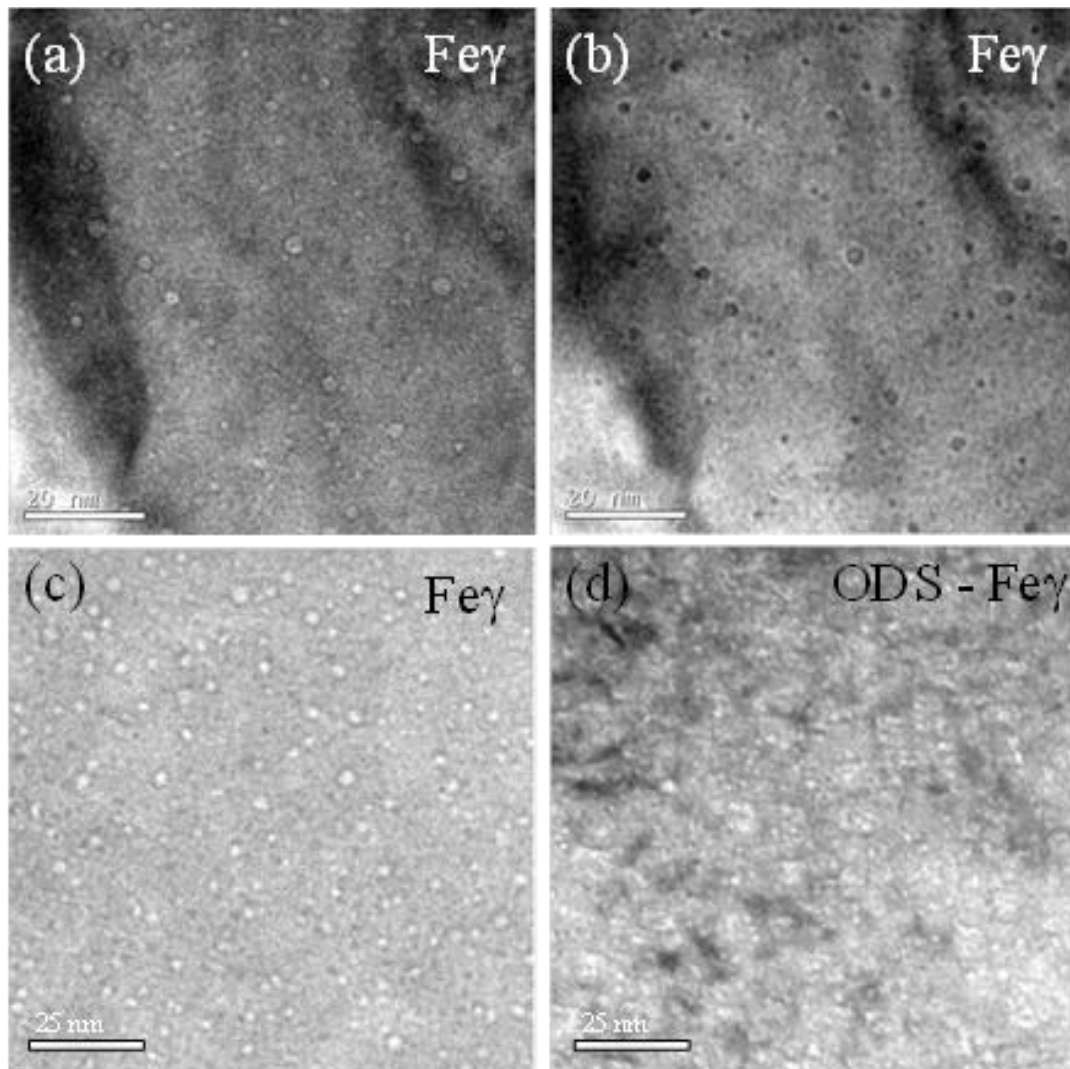


Figura 4.6: Sistema de bolhas com e sem presença de ODS em amostras recozidas a 700°C por duas horas. Micrografias em (a) *under-focus* e (b) *over-focus* de uma amostra AISI 316L solubilizada com He implantada. (c) bolhas com tamanho médio de 2,6 nm e (d) aço ODS com bolhas de tamanho médio de 1,38 nm.



#### 4.7 Amostras implantadas apenas com O

A Fig. 4.7 (a) mostra a micrografia de campo claro de uma amostra contendo O implantado no aço solubilizado, sem tratamento térmico após a implantação. A energia e a fluência neste caso seguem os valores (40 keV,  $3 \times 10^{16}$ ) das implantações usadas na seção 4.2. Nesta imagem é evidenciado a formação de precipitados de uma segunda fase (indicadas pelas setas amarelas). A Fig. 4.7 (b) apresenta o padrão de difração no eixo de zona  $[0\ 1\ 1]$ . É visível a existência de pontos de difração de uma segunda fase.

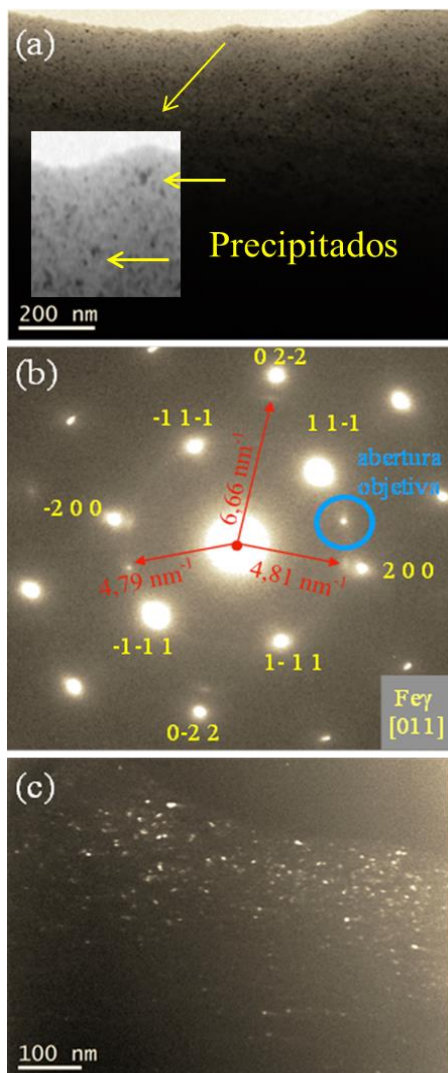


Figura 4.7: (a) Micrografia obtida no modo BF da amostra implantada com apenas O sem tratamento térmico. (b) Padrão SAD no eixo de zona  $[0\ 1\ 1]$  do  $\gamma$ -Fe e com os valores de  $1/d$  da fase precipitada coerente com a matriz. (c) Imagem na condição DF revelando a presença de precipitados com tamanho médio de 6,1 nm.

O curculo azul destaca o ponto de difração escolhido para se obter uma imagem de campo escuro mostrada na Fig. 4.7 (c). Nesta figura fica evidente a presença dos precipitados com tamanho médio de 6,1 nm.

#### 4.8 Amostras implantadas apenas com O recozidas a 550 °C

A Fig. 4.8 mostra uma micrografia de campo claro da amostra implantada com O e recozida a 550 °C por 2h, adquirida num microscópio JEM 1010 (UFSC) operando a 100 kV com filamento de Tungstênio. Esta imagem não apresenta contraste de difração suficientemente claro para a identificação de precipitados, possivelmente devido as limitações do microscopio

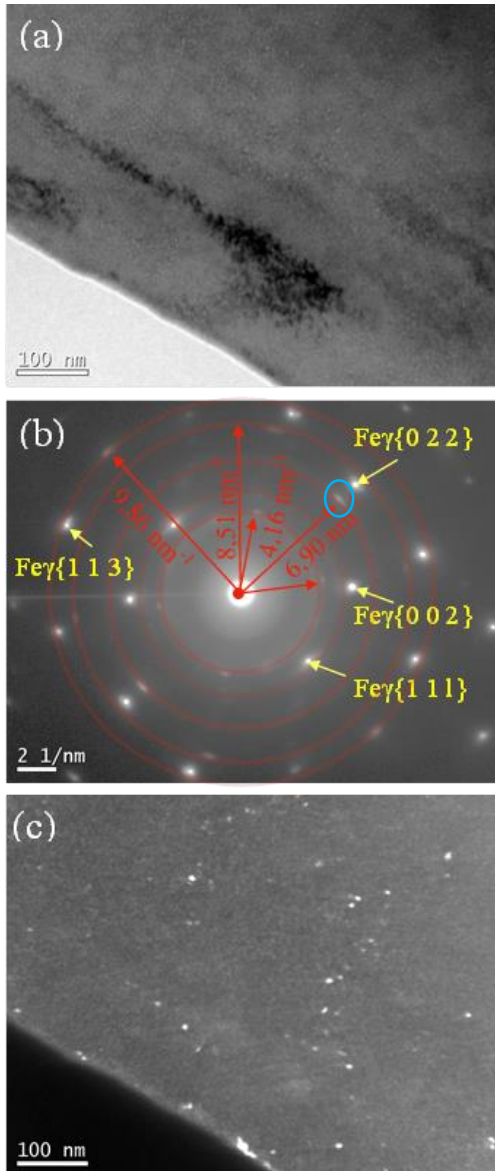


Figura 4.8: Imagens obtidas no TEM de 100 kV .(a) Micrografia obtida no modo BF da amostra implantada com apenas O a 550°C. (b) Padrão SAD mostrando difração fase precipitada. (c) Imagem na condição DF revelando a presença de alguns precipitados com tamanho médio de 8,1 nm.

No entanto, a figura apresenta pequenas partículas mais claras que podem corresponder a precipitados de menor densidade de massa ou em condição de reversão de contraste. A reversão de contraste pode ocorrer quando a matriz esta difratando mais fortemente que o precipitado. No padrão de difração apresentado na Fig. 4.8 (b), fica evidente que existe pontos de difração característicos dos precipitados identificados nas Figs. 4.2 (b) e 4.4 (b). A Fig. 4.8

(c) mostra uma micrografia em campo escuro obtido com o ponto de difração ressaltado com círculo azul na Fig. 4.8 (b). A imagem de campo escuro possibilita identificar claramente um conjunto de precipitados com tamanho médio da ordem de 8,1 nm. A densidade de precipitados observada na imagem é relativamente baixa possivelmente devido a escolha do ponto de difração.

A Fig. 4.9 mostra uma imagem de campo claro realizadas na mesma amostra, porém obtidas com um microscópio JEM 2100 (UFSC) operando a 200 kV com filamento de LaB<sub>6</sub>. Esta figura mostra um padrão de imagem bem interessante. Trata-se, possivelmente da etapa de formação dos precipitados ricos em Cr e O como observados nas amostras implantadas com Al e O e recozida a 550 °C. Estes aglomerados apresentam uma região central mais densa e uma casca menos densa como indicado na imagem.

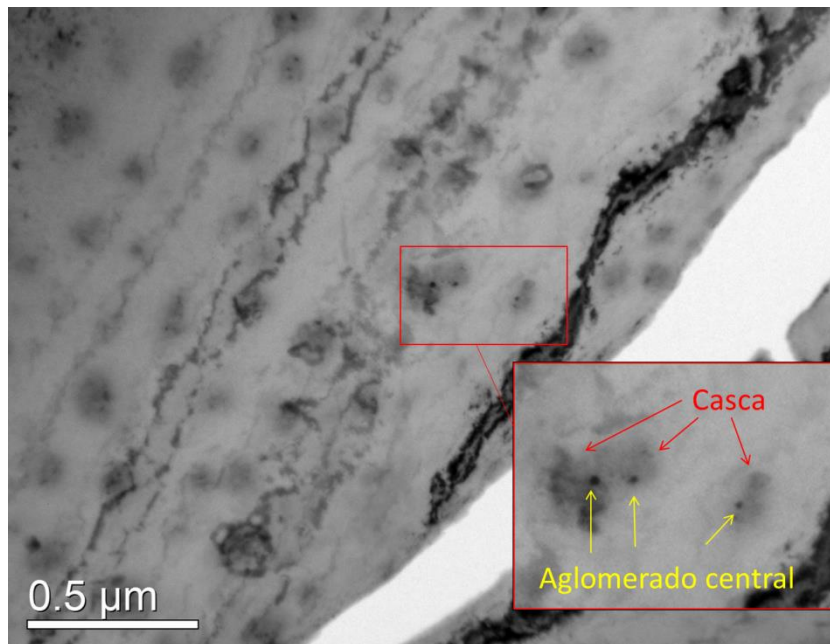


Figura 4.9: Micrografia da amostra com Al e O recozida a 550 °C 2h. Destaque para formação de aglomerados com densidades similares a um sistema casca-carçoço.

A Fig. 4.10 (a) mostra imagem de campo claro. Esta figura mostra precipitados indicados por setas, onde se observa o mesmo padrão microestrutural presente na Fig. 4.9. A Fig. 4.10 (b) mostra o padrão de difração obtido na região da Fig. 4.10 (a). Este padrão de difração apresenta distancias reciprocas semelhantes as identificadas nas Figs. 4.2 (b), 4.4 (b) e 4.7 (b). Isto indica que se trata das mesmas fases. A Fig. 4.10 (c) mostra uma imagem de campo escuro obtido com o ponto de difração indicado pelo círculo azul mostrado na Fig. 4.10 (b).

Fica evidente que os precipitados cuja imagem aparece em campo escuro correspondem aos pontos mais densos indicados pela seta na imagem de campo claro (Fig. 4.10 (a)).

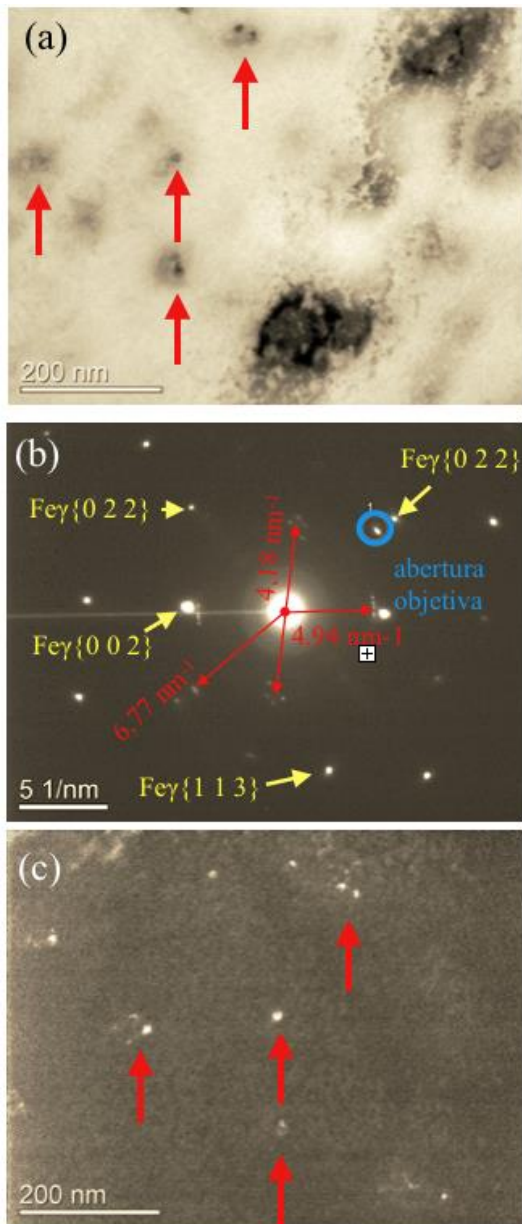


Figura 4.10: (a) micrografia em maior magnificação da amostra com apenas O implantado e recozido a 550°C, as setas representam os mesmos precipitados observados na imagem em DF. (b) As intensidades no padrão SAD mostram difrações de fase precipitada que segue mesmos padrões observados em amostras com Al, o que indicam a formação de uma mesma fase. (c) Imagem DF destacando os precipitados observados em (a).

#### 4.9 Amostras implantadas com apenas com O recozidas a 700 °C

A Fig 4.11 (a) mostra a imagem de campo claro da amostra implantada apenas com O e recozida a 700 °C por 2h. Novamente é observado a formação de precipitados com franjas de moiré (indicados com setas vermelhas) semelhantes aos observados nas Figs. 4.3 (a) e 4.5 (a). Este precipitados possuem tamanho médio da ordem de 8,4 nm. A Fig. 4.11 (b) mostra o padrão

de difração da região apresentada na Fig 4.11 (a). Nesta imagem é indicado no círculo azul o ponto de difração selecionado para tirar a imagem de campo escuro mostrado na Fig. 4.11 (c). Neste campo escuro é indicado com detalhes em vermelho os mesmos precipitados indicados na Fig. 4.11 (a).

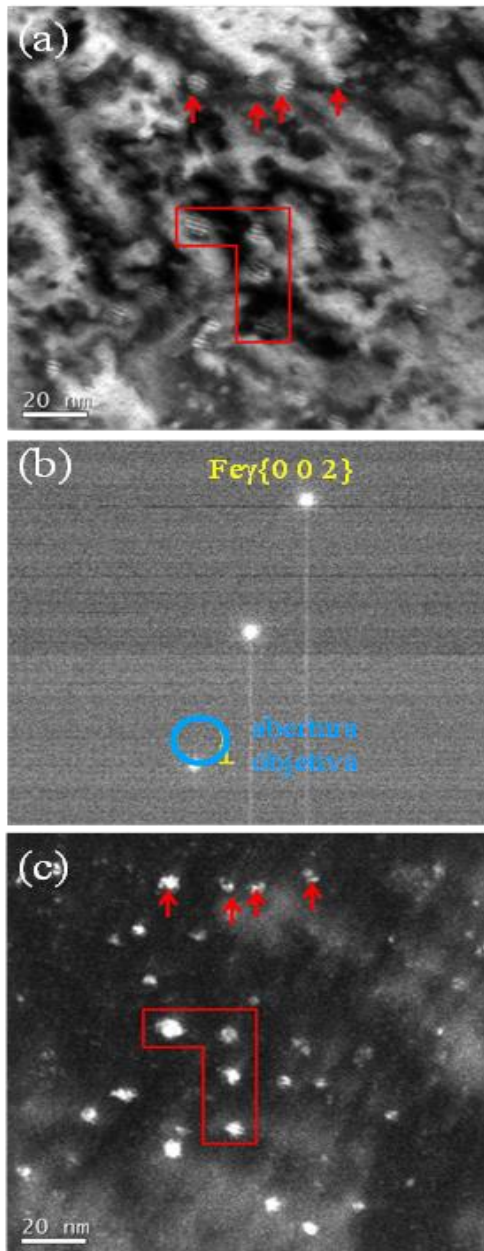


Figura 4.11: (a) Micrografia BF da amostra implantada com O e recozida a 700° C. Presença de fases precipitadas facetadas, identificadas pelas franjas de Moiré. (b) Padrão SAD com difração de planos  $\gamma$ -Fe {0 0 2} e posição da abertura objetiva para aquisição da imagem em DF. (c) Imagem obtida na condição DF destacando precipitados observados em (a).

As Figs. 4.12 (a) e (b) mostram a distribuição dos precipitados com franjas de Moiré em diferentes orientações. As Figs 4.12 (c) e (d) evidenciam o precipitado destacado com a seta vermelha da Fig. 4.12 (a) e (b). É mostrado que as franjas de Moiré possuem direções diferentes. Entretanto, o diagrama de intensidade mostra que as distancias entre as franjas são iguais, indicando que se tratam de precipitados de mesma fase.

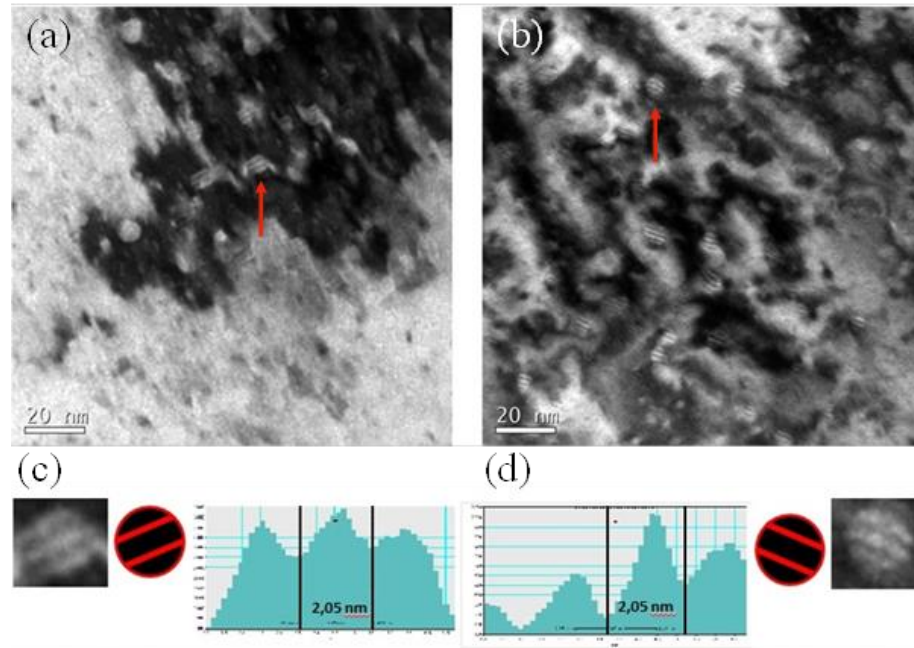


Figura 4.12: (a-b) Micrografias BF da amostra implantada com O e recozida a 700° C. Presença de fases precipitadas facetadas, identificadas pelas franjas de Moiré. Os precipitados indicados pelas setas são apresentados em (c) e (d), juntamente as medidas do espaçamento entre franjas de Moiré  $d_{tm} = 2,05$  nm.

#### 4.10 Implantação de He em Aços ODS produzidos apenas com O

A Fig. 4.13 (a) mostra o campo escuro de uma amostra de aço solubilizado com implantação de O e He e com recozimento de 550 °C por 2h. Nesta imagem é observado a presença dos precipitados distribuídos pela matriz (indicados nas setas em vermelho) . A Fig. 4.13 (b) mostra a imagem de campo claro onde também é indicado os mesmos precipitados com setas vermelhas na mesma região do campo escuro da Fig. 4.13 (a). É evidente a presença de precipitados, estes possuem tamanho médio da ordem de 5,6 nm. Na Fig. 4.13 (c) é apresentado o padrão de difração obtido na mesma região. Novamente é observado os padrões de anéis assim como mostrado nas Fig. 4.4. O círculo azul destaca a área selecionada de onde foi obtido o campo escuro da Fig. 4.13 (a). A Fig. 4.13 (d) apresenta uma micrografia com contraste de fase na condição de *underfocus*. Esta imagem mostra o sistema de bolhas na mesma região onde há presença de precipitados. É notável que o tamanho das bolhas são pequenos, da ordem de 1,3 nm.

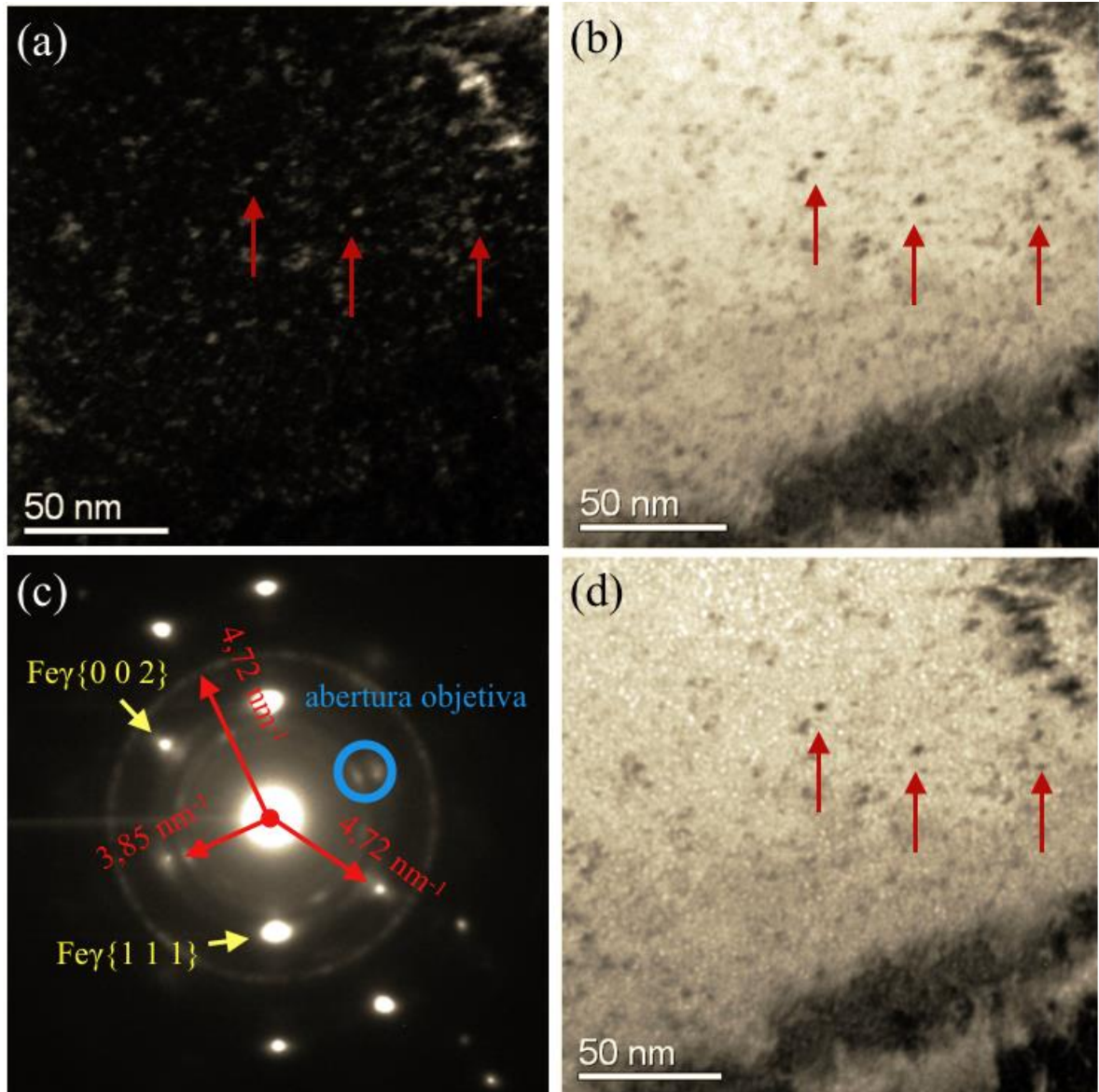


Figura 4.13: Amostra implantada com O e He recozida a 550°C com bolhas e precipitados (a) DF da área selecionada em (c). (b) Micrografia *over-focus* (c) Padrão SAD com spots da matriz e anéis dos precipitados e (d) Imagem *under-focus* mostrando bolhas em meio a precipitados.

## 5 DISCUSSÕES

Os resultados mostram ser possível produzir fases precipitadas através da implantação iônica de apenas O em aços comerciais AISI 316L. Inicialmente aplicamos o mesmo método apresentado na Ref.22, que consiste na co-implantação de Al e O. Esta rota mostrou a presença de fases precipitadas nas amostras como implantadas, recozidas a 550 e 700 °C. As imagens em campo escuro mostram que as fases são cristalinas. As intensidades dos padrões SAD indicam que, nas amostras como implantadas e recozidas a 550 °C, existe uma fração de precipitados com orientações aleatórias, juntamente com precipitados epitaxiais à matriz. Quando as amostras são recozidas a 700 °C, observamos uma mudança microestrutural significativa no sistema: os precipitados apresentam-se facetados e com tamanho uniforme. Este comportamento é similar com o das amostras implantadas só com O. A medida EDS, Fig. 4.5 (c), foi realizada em uma amostra co-implantada com Al-O-He. Curiosamente não foi observado o sinal do Al, tanto na matriz quanto no precipitado. Os resultados das amostras implantadas só com O e a medida EDS mostram que as fases precipitadas são consequência da implantação do O. Porém, ambas amostras, quando implantadas com He, apresentaram inibição do crescimento de bolhas, mostrando que o sistema é eficiente na contenção do processo de inchaço da matriz.

Inicialmente iremos discutir sobre a determinação da fase predominante. A seguir será discutido o processo de formação desta fase, os efeitos da implantação do Al e os efeitos da formação do sistema de bolhas de He.

### 5.1 Determinação da fase predominante

Um dos resultados mais importantes deste trabalho foi mostrar que os padrões de difração e microestrutura das amostras co-implantadas e simplesmente implantadas são similares, de modo a concluir que a formação dos precipitados está diretamente associada à presença do O. Constatamos isto com base nas comparações entre os padrões de difração das amostras co-implantadas e implantadas com apenas O, que apresentaram distâncias recíprocas similares: Al-O como implantada Fig. 4.2 (b) e O como implantadas, Fig. 4.7 (b); Al-O-He recozido 550 °C, Fig. 4.4 (b) e O-He, Fig. 4.12 (c). Além disso, as amostras recozidas a 700 °C apresentam precipitados com microestrutura semelhante, tanto para as amostras implantadas com Al-O, como apenas O, Fig. 4.3, 4.5 (a) e 4.11 (b). O fato de que as fases precipitadas são



consequência da presença apenas do O foi reforçada pelas medidas EDS, Fig. 4.5, feita em uma amostra co-implantada e recozida a 700 °C. As intensidades de raio-X característico mostram que os precipitados são ricos em O, Cr e Si. Diferentemente dos resultados reportados em<sup>22-24</sup>, as medidas de EDS deste trabalho não apresentaram sinal de raio-X característico do Al nos precipitados e nem na matriz.

O experimento subsequente, que consistiu na implantação de Oxigênio a uma energia de 40 KeV e dose de  $3 \times 10^{16}$  íons/cm<sup>2</sup> apresentou resultados semelhantes aos experimentos com implantação de Al e O, Fig 4.2. Isto é, somente a implantação de O é suficiente para a formação de precipitados. A que tudo indica, as fases precipitadas são compostas por óxidos, sendo que alguns fatores indicam que estes óxidos sejam ricos em Cr. Supomos isto com base nos seguintes argumentos.

- As medidas de EDS mostram maior conteúdo de Cr no precipitado do que na matriz;
- Indexação das distâncias recíprocas nas difrações das fases precipitadas;
- Aporte literário sobre a importância do Cromo como agente passivador em matrizes metálicas<sup>25,27</sup>;

A intensidade das contagens nas medidas EDS determina a quantidade de átomos presentes na região de incidência do feixe. Se a medida foi realizada em uma região suficientemente fina, como mostra a Fig. 4.5 (c), pode dar uma boa estimativa da composição de uma fase precipitada. A Fig. 5.1 apresenta a medida EDS da Fig. 4.5 (c) acrescentando um fator de proporcionalidade entre as áreas dos picos obtidos com o feixe de elétrons no precipitado e na matriz. A intensidade da emissão de raio-X do O apresenta aumento de 19% quando o feixe é focado sobre o precipitado. Outros elementos que apresentaram maior emissão de raio-X no precipitado foram o Si, com aumento de 71%, e o Cr com aumento de 32%. Fe e Ni apresentaram queda de 16 e 26% na emissão. Uma explicação para o aumento do conteúdo de Si junto ao precipitado exigiria um estudo mais detalhado. Embora exista um aumento percentual significativo de Si, do ponto de vista composicional na fase precipitada, este aumento é insignificante em relação ao aumento do conteúdo de Cr. Isto fica evidente quando consideramos a composição do aço AISI 316L, que possui apenas 0,52% de Si em comparação aos 17,13% de Cr. Logo o aumento da concentração dos átomos de Cr junto aos precipitados é

consideravelmente maior em relação ao Si, fato que nos leva a crer que as fases precipitadas são principalmente compostas por Cr e O.

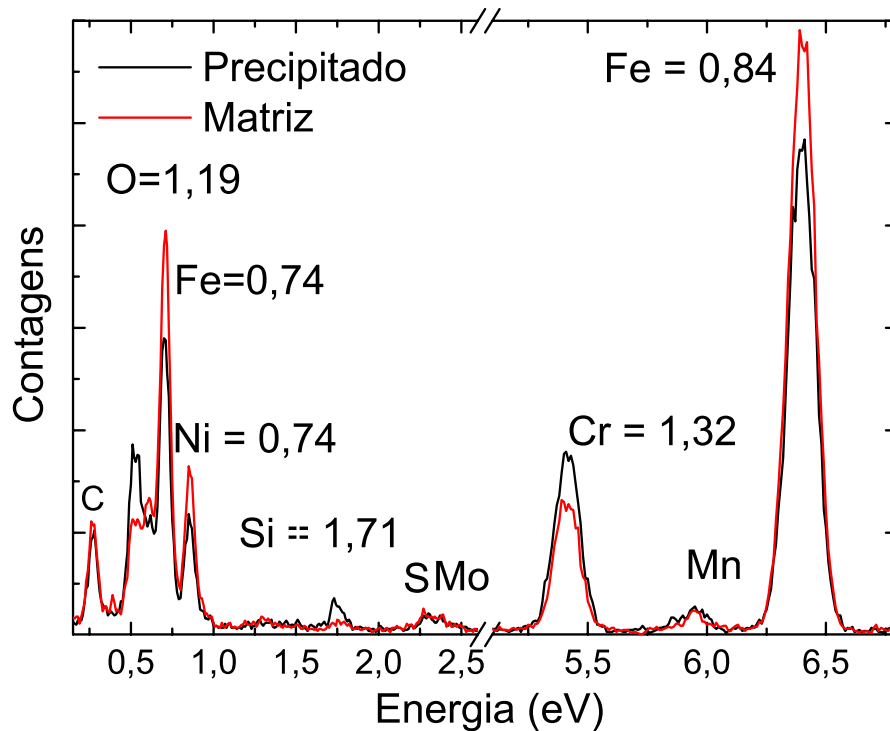


Fig. 5.1: Medidas EDS sobre um precipitado e na região próxima da matriz conforme Fig. 4.5 (c).

Outro argumento que fortalece a idéia do Cr ser o elemento predominante na formação de precipitados de uma segunda fase na matriz austenítica é pelo aporte literário que descreve o Cr como principal elemento de liga responsável pelo aumento da resistência a corrosão por oxidação<sup>25,27</sup>. Um aço composto com mais de 12% de peso de Cr é qualificado como inoxidável. A resistência à corrosão de metais ricos em Cr deve-se a alta reatividade do Cr como o O. Este metal apresenta reação de interface sólido-gás no sentido de produzir uma fina camada de óxido na superfície do aço<sup>27</sup>. Este processo é denominado como passividade<sup>1</sup> do Cr.

Na superfície dos aços ricos em Cr é formado o óxido  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , devido à reatividade com o  $\text{O}_2$  da atmosfera. A Fig. 5.2 ilustra a formação de um filme fino de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na superfície de um aço rico em Cr quando exposto à atmosfera.

<sup>1</sup> A passividade é uma característica no qual o metal reage sob condições especiais (e.g. contato com o O) formando ligações onde perde sua reatividade química e se torna inerte.

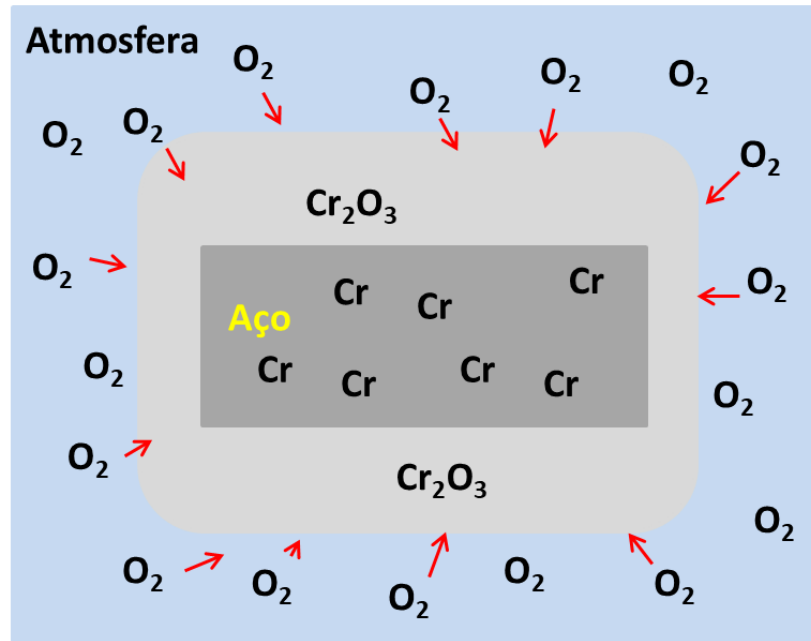


Figura 5.2: Representação do processo de passivação de um aço rico em Cr.

Contudo, como mencionado anteriormente, a implantação iônica é um processo que ocorre fora do equilíbrio termodinâmico podendo ocasionar processos de nucleação não convencionais na natureza. Isto porque propicia alocar a maioria dos átomos existentes em qualquer substrato e também por depositar uma alta densidade de energia, aumentando a concentração de defeitos. Ao contrário do processo de passivação de superfícies, que ocorre através de uma reação de oxidação em superfícies com a atmosfera, principalmente devido a ausência de uma energia de deformação elástica de volume e da presença de defeitos.

A hipótese de que os precipitados apresentados nas imagens das amostras neste trabalho são compostas por Cr e O exigiu supor as seguintes premissas: i) O Cr é o agente principal na oxidação dos aços inoxidáveis; ii) os precipitados são compostos onde o O é um dos principais constituintes; iii) a rede cristalina é FCC semi-coerente com a matriz.

O fator de correlação entre o parâmetro de rede da fase precipitada e da matriz no espaço recíproco é dado na Fig. 5.3 por  $g_{022}^P / g_{022}^M$ . Para os planos com índice de Miller (0 0 4) do  $\gamma$ -Fe da Fig. 5.3 (a) possui  $g_{004}^M = 10,909 \text{ nm}$ , o vetor colinear a  $g_{004}^M$  é  $g_{004}^P = 9,451 \text{ nm}$  da Fig. 53 (b). Assim, o fator de correlação coerente é  $g_{004}^P / g_{004}^M = 1,154$ , este valor corresponde ao *misfit* (eq. 2.2) com desajuste de 0,154 o que o caracteriza a interface matriz/precipitado como semi-coerente ( $\delta < 0,25$ ). Multiplicado o fator de correlação pelo parâmetro de da rede do  $\gamma$ -Fe resulta em:  $1,154 \times 3,604 \text{ \AA} = 4,161 \text{ \AA}$ , que corresponde ao tamanho da rede dos precipitados semi-coerentes a fase  $\gamma$ -Fe.

Uma fase com estrutura FCC, do grupo espacial Fm-3m (mesmo grupo do  $\gamma$ -Fe) e com parâmetro de rede com 4,16 Å é a fase do CrO. Esta fase foi encontrada no ICSD (Inorganic Crystal Structure Database<sup>52</sup>). A Fig. 5.3 (a) mostra os pontos de difração da fase  $\gamma$ -Fe com suas distâncias recíprocas  $2g$  e Fig. 5.3 (b) mostra as distâncias recíprocas  $2g$  da fase CrO que estão semi-coerente com as distâncias  $2g$  do  $\gamma$ -Fe.

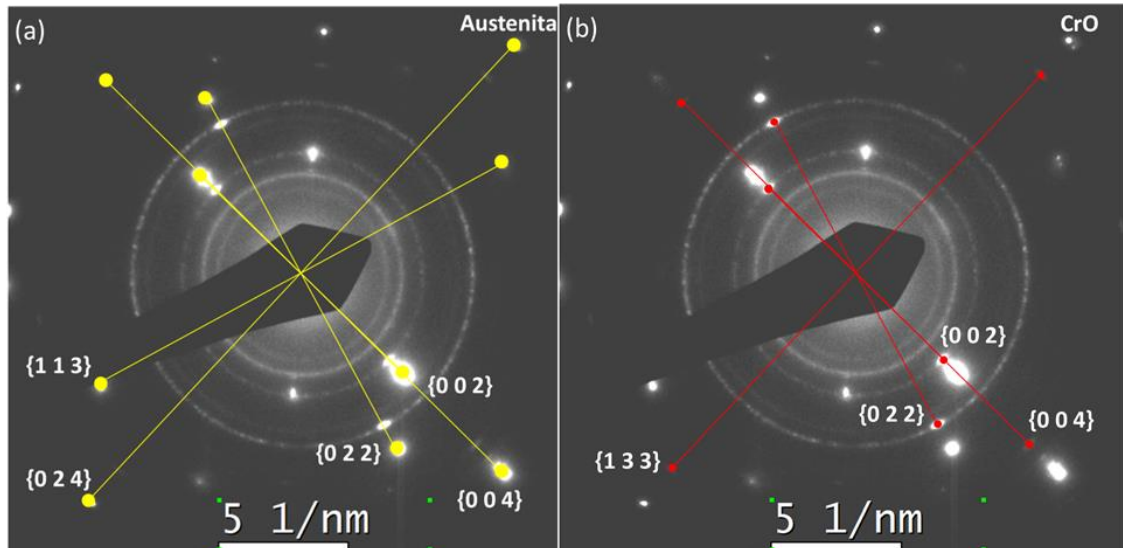


Figura 5.3: Indexação das distâncias recíprocas. Comparação das direções direção  $2/d$  correspondentes aos vetores  $g_{hkl}$   $\{0 0 2\}$ ,  $\{0 2 2\}$ ,  $\{1 1 3\}$ ,  $\{0 4 4\}$  e  $\{0 2 4\}$ . (a)  $\gamma$ -Fe e (b) CrO.

Por se tratar de espaço recíproco, vemos que o padrão da rede semi-coerente é maior que o parâmetro da matriz. A Fig 5.4 ilustra a distância no espaço recíproco e sua relação com o espaço real.

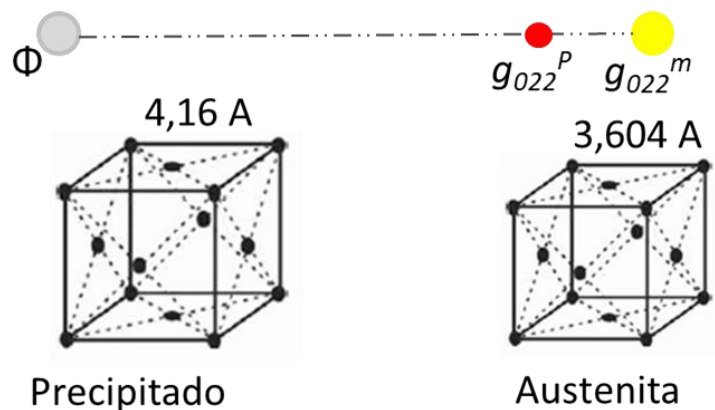


Figura 5.4: Comparação entre as distâncias recíprocas e distâncias reais.  $\Phi$   $(0 0 0)$  é a posição do feixe incidente,  $g_{022}^P$  e  $g_{022}^M$  correspondem às distâncias recíprocas das difrações dos planos  $\{0 2 2\}$  da fase precipitada e da matriz.

Como observado na Fig. 5.3 as difrações mais intensas que não fazem parte dos anéis difratados correspondem a matriz austenítica. Logo, após um tratamento de imagem para revelar os melhores contrastes dos anéis de difração da Fig. 5.3. Na Fig. 5.5 é apresentado a indexação dos precipitados por simulação no JEMS. Neste, foi inserido o arquivo CIF do CrO, obtido no ICSD (Inorganic Crystal Structure Database<sup>52</sup>)

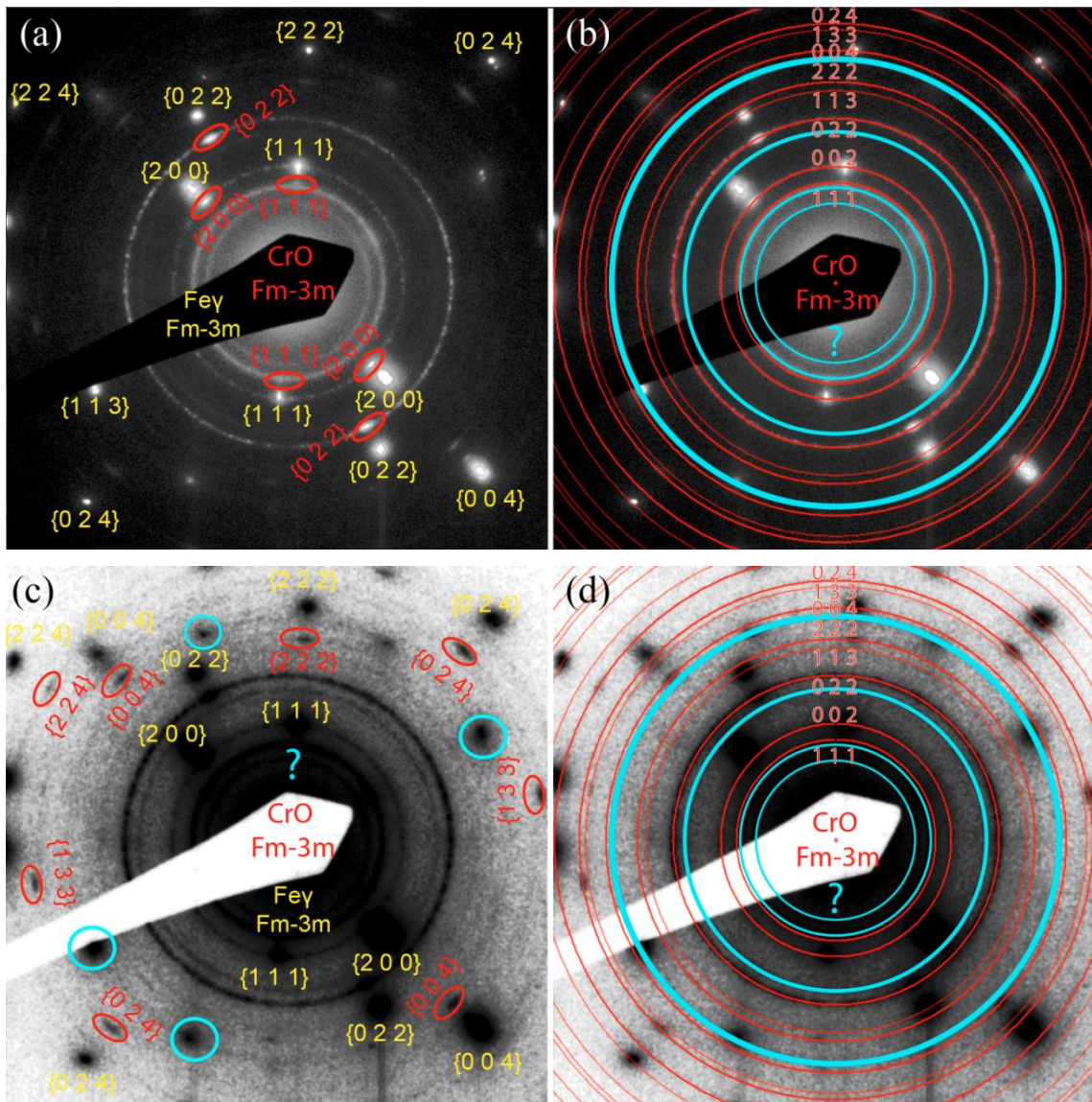


Figura 5.5: Padrões SAD co-implantada com Al, O e He seguida de tratamento a 550 °C. Imagens processadas para observação dos sinais de difração para indexação dos índices de Miller em diferentes comprimentos de extinção. (a) SAD destacando as posições  $hkl$  do  $\gamma$ -Fe e do CrO na região central da SAD. (b) Sobreposição do padrão de difração simulado do CrO e demarcação da posição da difração de uma fase desconhecida. (c) SAD destacando as posições  $hkl$  do  $\gamma$ -Fe e do CrO na região periférica da SAD. (d) Sobreposição do padrão de difração simulado do CrO e demarcação da posição da difração de uma fase desconhecida.

As Figs. 5.5 (a) e (c) apresentam a sobreposição dos padrões de difração simulados. A comparação com as imagens SAD mostra que as posições de difração do CrO possuem alta intensidade nas direções de mesmo índice de Miller das difrações do  $\gamma$ -Fe. Nas Figs. 5.5 (b) e (d) mostram a simulação de anéis referentes ao CrO e sua compatibilidade com os anéis identificados nas imagens. Foi observado que alguns anéis (destacados em azul) não se identificaram com o padrão de anéis do CrO, o que indica que há formação de outra fase além do CrO, como já reportado na literatura<sup>22,24</sup>. Contudo, este resultado reforça substancialmente o argumento de que os precipitados observados neste trabalho correspondem a fase CrO Fm-3m.

A análise dos resultados das medidas de difração de área selecionada (SAD) mostram claramente que a fase predominante é a do CrO com estrutura FCC do grupo espacial Fm-3m (#225) com parâmetro de rede de 4,16 Å. Além disso o crescimento dos precipitados tendem a gerar estruturas com interface coerentes ou semi-coerentes com a matriz.

## 5.2 Efeito da implantação de Al na nucleação e crescimento dos precipitados

Uma comparação entre os resultados das amostras implantadas com Al com o das amostras implantadas apenas com O. Observamos os precipitados possuem a mesma estrutura mas apresentam uma diferença de tamanho, como mostrado na Tab. 5.1.

Média do tamanho dos precipitados formados na matriz			
Com Al		Sem Al	
Experimento	Tamanho (nm)	Experimento	Tamanho (nm)
Al + O	9	O	6,1
Al + O 700 °C	10	O 700 °C	8,4
Al + O + He 550 °C	10	O + He 550°C	5,6
Al + O + He 700 °C	9	O 550 °C	8,1

Tabela 5.1: Tamanho médio dos precipitados formados nos experimentos com Al e sem Al.

Além disso, existem algumas diferenças no padrão de difração obtidos das amostras com e sem Al. Ambas apresentam precipitados e padrões SAD similares, com difração em forma de anéis e posições radiais com variações de intensidade. Verificamos que algumas destas posições coincidem bem com as direções da difração de alguns planos do  $\gamma$ -Fe, Fig 4.1 (c) e Fig 4.2 (b). Contudo, os anéis são mais intensos nas amostras implantadas com Al. A formação de anéis de difração significa que existe um conjunto grande de precipitados orientados

aleatoriamente em relação a estrutura da matriz, o que sugere que a nucleação ocorra sem apresentar orientação preferencial. Também observamos que as amostras como implantadas e as recozidas a 550 °C possuem precipitados pequenos e com geometria irregular. Isto contrasta com os precipitados observados nas amostras tratadas a 700 °C, que são maiores e facetados. A Fig. 5.6 compara os padrões de difração das amostras implantadas com Al e O sem recozimento posterior (Fig. 5.6 (a)), onde se observa nitidamente a presença de anéis de difração, com a amostra implantada apenas com O sem recozimento posterior (Fig. 5.6 (b)), onde não se observa anéis de difração. Estas diferenças de tamanho de precipitados e dos padrões de difração mostram claramente que a implantação do Al afeta o desenvolvimento da microestrutura.

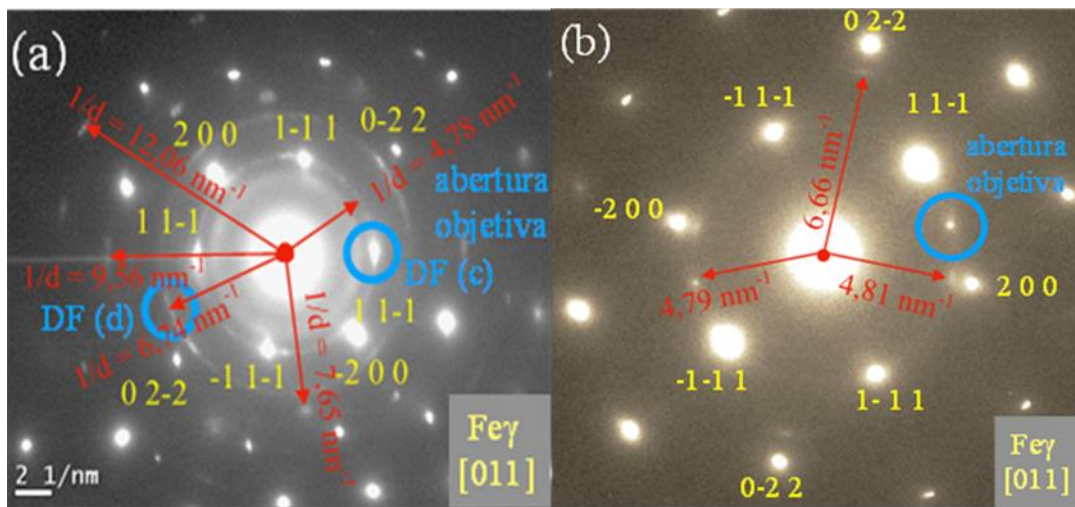


Fig. 5.6: (a) Padrão SAD da amostra co-implantada com Al e O sem tratamento térmico e (b) Padrão SAD da amostra apenas implantada com O, sem tratamento térmico após a implantação.

As diferenças no processo de formação dos precipitados podem estar relacionadas com o processo de nucleação. A nucleação e crescimento dos precipitados pode ser explicada com a minimização da energia livre

$$\Delta G_1 = -V\Delta G_v + V\Delta G_v^{el} + \gamma A - \Delta G_d$$

O termo  $\Delta G_v$  depende fundamentalmente das energias de ligação química. A tabela 5.2 relaciona as energias de ligação entre os principais componentes da matriz com os átomos de O.

Energia de ligação	
Ligação	Energia kJ/mol
O-O	498
O-Cr	461
O-Al	502
O-Fe	407
O-Ni	366
Al-Al	264
Al-Cr	223
Al-Ni	225
O-Ni	366

Tabela 5.2: Ligações químicas com suas energias de ligação em kJ/mol.

Como se pode observar na Tab. 5.2, as ligações entre Cr e O e Al e O são as mais fortes. Isto deveria favorecer a formação de precipitados Óxido de Alumínio como sugerido na Ref.22. No entanto, a formação de precipitados não depende apenas da energia  $\Delta G_v$ . A minimização do termo  $\gamma A$  ou da energia elástica  $\Delta G_v^{el}$  também contribui para a formação da fase preferencial. Isto pode explicar porque a fase predominante é CrO e não a de óxido de Al. Os precipitados de CrO apresentam interfaces facetadas e orientações preferenciais indicadas claramente pela formação das franjas de Moiré (Figs. 4.3 (a), 4.5 (a), 4.10 (a) e 4.12 (a-b)). Isto significa que a estrutura do precipitado apresenta boa coerência com a estrutura da matriz, o que de fato minimiza os termos de energia de interface e de energia elástica. Isto não deve acontecer no caso de precipitados de óxidos na matriz implantada com Al, pois a presença de anéis de difração intensos significa que existem muitos precipitados orientados aleatoriamente na matriz. Finalmente, cabe ressaltar que os resultados das medidas de EDS não mostraram a presença de Al tanto nos precipitados como na matriz. Portanto, pode-se inferir que o efeito da implantação do Al não é o de provocar reações químicas na matriz, mas sim o de causar danos devido ao processo de implantação deste elemento, que precede a implantação do O.

A implantação de Al foi realizada com energia de 70 keV e com fluência de  $2 \times 10^{16}$  átomo/cm<sup>2</sup>. Simulações baseadas no programa SRIM<sup>49</sup> mostram que se formam 1360 vacâncias por íon de Al implantado. Numa liga metálica a mobilidade das vacâncias geralmente é menor que a mobilidade dos átomos intersticiais. Além disso, num processo de implantação, o perfil de concentração em profundidade de vacâncias se localiza mais próximo da superfície do que o perfil de concentração em profundidade dos átomos intersticiais. A maior parte das vacâncias termina se aniquilando através da recombinação com átomos intersticiais. No entanto, devido as diferenças de localização das distribuições de vacâncias e de intersticiais, existe um excesso



de vacâncias numa região um pouco mais próxima da superfície e um excesso de átomos intersticiais um pouco mais profundo comparativamente ao alcance médio dos átomos implantados. Os átomos intersticiais tendem a rapidamente se recombinar entre si formando aglomerados e discordâncias. As vacâncias também tendem a se aglomerar formando pequenos núcleos. Ambos os defeitos (do tipo intersticial e do tipo vacância) podem atuar como sítios de nucleação heterogênea dos precipitados de CrO. Portanto, além de facilitar a nucleação, o suprimento de vacâncias também pode auxiliar no crescimento dos precipitados de CrO pois os mesmos possuem um parâmetro de rede maior do que as células da matriz e sua formação e crescimento necessita de um suprimento de vacâncias para minimizar as deformações elásticas na estrutura da matriz. ( $\Delta G_v^{el}$ ).

Conclui-se, portanto, que o principal papel desempenhado pela implantação do Al está relacionado com a criação de danos no processo de implantação. Estes defeitos devem contribuir para a formação da alta densidade de precipitados pequenos, com orientação aleatória, evidenciado pelos anéis de difração.

### 5.3 Evolução térmica

A Tab. 5.1 mostra dois aspectos interessantes: i) nas amostras implantadas com Al, os precipitados praticamente não apresentam variação de tamanho entre as amostras como implantadas e recozidas a 550 e 700 °C. Neste caso o maior efeito dos tratamentos térmicos foi o de modificar a forma dos precipitados, causando o seu facetamento e sua orientação preferencial na matriz; e ii) nas amostras implantadas apenas com O, o tratamento térmico provocou um aumento nos tamanhos médios dos precipitados em mais do que 30%. Além disso na temperatura de 700 °C também ocorreu o alinhamento e o facetamento dos precipitados. Por outro lado, a implantação do He inibiu o crescimento dos precipitados, fato que será discutido na seção 5.4. A implantação de O a temperatura ambiente já induziu a precipitação de CrO. Contudo, é provável que boa parte do O implantado não tenha reagido. O efeito dos tratamentos térmicos é o de ativar a mobilidade atômica, fato que pode explicar o crescimento de 30% dos precipitados. Finalmente, pode-se observar que a diferença de tamanho entre os precipitados recozidos a 550 e 700 °C é muito pequena para um recozimento com duração de 2 horas. Isto reforça a ideia de que o crescimento dos precipitados se deu pela incorporação dos átomos de O dispersos na matriz (crescimento sustentado pelo campo de soluto), e o crescimento competitivo que começa quando o campo de soluto é consumido. Provavelmente os efeitos de

um crescimento competitivo seriam observados a tempos de recozimento bem maiores, mas este experimento ainda não foi realizado.

Neste ponto também é interessante ressaltar que o processo de implantação a temperatura ambiente, nas condições realizadas neste trabalho (correntes de feixe menores que 500 nA), acarretam um aumento de temperatura do alvo inferior a 50 °C. Neste sentido, podemos desprezar os efeitos térmicos provocados pela implantação. Assim, a formação de precipitados observada nas amostras como implantadas (i.e. sem tratamento térmico), tanto para o caso de implantações apenas com O como nas implantadas com Al e O pode ser interpretado como um fenômeno típico do processo de difusão auxiliada por irradiação<sup>27</sup>.

#### 5.4 Efeito da implantação do He

A Tab. 5.1 mostra que, nas amostras implantadas com O seguido por implantação de He, e recozidas a 550 °C, o crescimento dos precipitados foi bem menor do que o observado na amostra implantada apenas com O recozidas a mesma temperatura. Quando se compara as amostras implantadas com Al-O-He, seguidas de recozimento a 550 e 700 °C, com a amostra sem He também não se observa variação de tamanho dos precipitados. Neste caso o efeito do He não se pronuncia pois o tamanho dos precipitados nas amostras como implantadas (sem tratamento térmico) já era da mesma ordem de tamanho do que o das amostras recozidas.

Para explicar o efeito da implantação do He nas amostras contendo apenas O, é necessário considerar o fenômeno físico de formação e crescimento de bolhas. Os gases inertes são elementos de baixíssima solubilidade sólida em metais. A interação de gases inertes formando aglomerados gás-vacância é muito favorável pois as vacâncias representam regiões de menor densidade de carga e são, portanto, sítios onde os átomos de gases inertes tendem a se localizar para diminuir a superposição de suas nuvens eletrônicas com as nuvens eletrônicas da matriz. Isto implica numa significativa diminuição da energia livre de solução do material. O crescimento dos aglomerados gás-vacância, formando bolhas, também é favorável energeticamente por dois motivos: i) a pressão de equilíbrio  $p$  termodinâmico de um aglomerado de raio  $r$  é  $p = 2\gamma/r$ , onde  $\gamma$  é a densidade de energia livre de interface. Com o crescimento de  $r$  ocorre uma diminuição de  $p$ , e assim uma relaxação da energia livre do sistema; e ii) para sistemas com conservação de massa, o aumento do raio médio das bolhas implica na diminuição do número de bolhas, e assim da energia de interface total do sistema de bolhas.

O crescimento das bolhas, independentemente do mecanismo predominante (MC ou OR) requer a absorção de vacâncias (ver seção 2.4 do Cap. 2). Portanto o fenômeno físico de crescimento de bolhas interfere com a formação e crescimento dos precipitados de CrO, uma vez que tanto o sistema de bolhas como o de precipitados estão competindo pelo suprimento de vacâncias para sustentar seu crescimento. Estes conceitos explicam porque o crescimento dos precipitados inibiu o crescimento das bolhas. Isto fica bem claro na Fig. 5.7. A Fig. 5.7 (a, b, c) mostram sistemas de bolhas de He em amostras contendo precipitados de CrO. A Fig. 5.7 (a) corresponde a uma amostra implantada com AL-O-He e recozida a 550 °C por 2 horas. A Fig. 5.7 (b) corresponde a uma amostra implantada com O-He e recozida a 550 °C. A Fig. 5.7 (c) corresponde a uma amostra implantada com O-He recozida a 700 °C. Em todas essas amostras o tamanho médio estimado para as bolhas varia de 1 a 1,3 nm de diâmetro. Comparativamente, a Fig. 5.7 (d) mostra o crescimento das bolhas em uma amostra apenas com a implantação de He e recozida a 700 °C. Neste caso, sem a presença dos precipitados de CrO o tamanho foi de 2,6 nm.

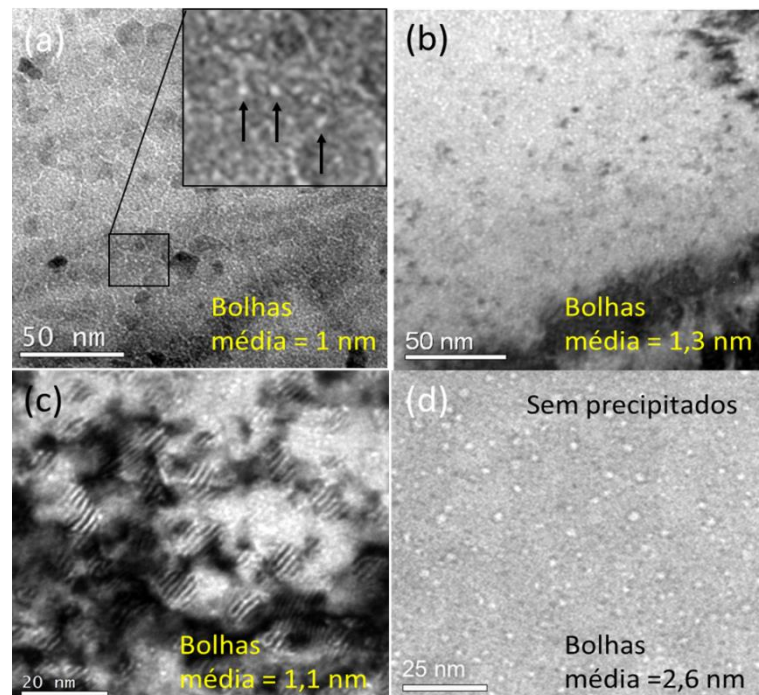


Figura 5.7: (a),(b) e (c) Micrografias com sistemas de bolhas e precipitados coexistentes.(d) Micrografia da matriz apenas com implantação de He e recozida a 700 °C.

## 6 CONCLUSÕES

O aço AISI 316L é considerado uma liga modelo para o estudo de danos por irradiação nos materiais de revestimento do combustível nuclear, bem como da primeira parede dos reatores. A estabilidade estrutural frente degradação causada pela irradiação nêutrons nos materiais utilizados nos componentes do reator é de fundamental importância para segurança e a determinação da vida útil de um reator. Um dos principais efeitos causados pela irradiação é a formação de bolhas e cavidades, que provocam o inchaço e fragilização do material. Neste sentido, uma das principais estratégias para minimização dos efeitos de inchaço nos materiais nucleares é a de promover uma engenharia de micro estrutura relacionada com a formação de precipitados óxidos, denominados de aços ODS

O presente trabalho apresenta um estudo sobre o processo de formação de precipitados CrO em amostras implantadas com íons de O, e de amostras co-implantadas com Al e O. As implantações foram realizadas numa liga austenítica correspondente ao aço AISI 316L, no qual foi realizado um tratamento térmico de solubilização para dissolver todos os possíveis precipitados previamente existentes. O estudo foi desenvolvido através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão utilizada para a caracterização detalhada da microestrutura obtida através dos processos de implantação seguidos de tratamentos térmicos a temperaturas de 550 e 700 °C.

O estudo demonstrou que o material utilizado, sem qualquer implantação, tem uma estrutura estável termicamente quando submetidas a tratamentos térmicos nas temperaturas de 550 °C e 700 °C por 2 horas, pois não apresenta precipitação de uma segunda fase ou mesmo a formação de defeitos estendidos. Portanto, o aço se mostrou estável e confiável para formação de precipitados via implantação.

A co-implantação de Al e O, bem como a implantação apenas de O causam a formação de precipitados óxidos que apresentam mesma estrutura. Medidas por espectroscopia por dispersão de energias (EDS) mostrou que os precipitados são ricos em Cr e O, sem apresentar sinal de Al. Isto foi atribuído ao comportamento difusivo do Al na matriz austenítica. Uma análise criteriosa de difração de elétrons em área selecionada (SAD) mostrou que os precipitados formados correspondem a estrutura FCC (grupo espacial #225, parâmetro de rede de 4,16 Å) correspondente ao CrO. Este resultado é importante porque demonstra de forma original que é possível formar uma distribuição de partículas oxidadas dispersas na matriz através da implantação de O a temperatura ambiente. Em outras palavras foi demonstrado a formação

de aços com estrutura ODS com a metodologia utilizada no trabalho. Neste sentido cabe ressaltar que a formação de aços ODS apenas pela implantação de íons de O tem caráter inédito, visto que não foi encontrado na literatura nenhum trabalho científico que tenha explorado a implantação de O em aços.

Os tratamentos térmicos a temperatura de 700 °C provocam uma mudança na geometria dos precipitados. Os precipitados tendem a ficar facetados e com interface matriz/precipitado em alta coerência, reduzindo assim a energia livre de interface do sistema.

Numa segunda etapa foram estudados os efeitos dos precipitados sobre a formação de bolhas de He. Nos materiais nucleares, o gás He é produzido como subproduto de fissões nucleares produzidas pelos nêutrons. O efeito da presença do He é de formação de bolhas que causam inchaço e fragilizam os materiais. A inibição da formação ou do crescimento de bolhas é, portanto, uma necessidade para prolongar a vida útil de materiais expostos a radiação de nêutrons nos reatores, bem como a segurança dos mesmos. Neste sentido, o presente estudo demonstrou um fenômeno sinérgico onde o sistema de precipitados compete com o sistema de bolhas pela absorção de vacâncias. Isto se deve ao fato que os precipitados de CrO bem como o sistema de bolhas necessita de um suprimento de vacâncias para seu crescimento. Os resultados demonstraram que, na presença dos precipitados, o sistema de bolhas tem seu crescimento significativamente inibido.

Este trabalho mostrou uma nova perspectiva de estudo sobre a estabilidade microestrutural de materiais nucleares, que necessitam investigações mais amplas. Por exemplo, cabe questionar como o sistema de precipitados se comporta frente a tratamentos térmicos a temperaturas mais altas ou a tempos de recozimento mais longos. Além disso, também é interessante estudar a estabilidade estrutural do sistema de precipitados e da combinação de precipitados e bolhas frente a processos de irradiação num ambiente de reator. Os efeitos da irradiação de nêutrons num ambiente de reator podem ser simulados por processos de irradiação com íons energéticos. Isto também abre uma outra perspectiva de trabalho utilizando-se os aceleradores do LII-UFRGS.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brasil, M. de M. e E. “Plano Nacional de Energia,” 2006.
2. Grimes, R. W., Konings, R. J. M., and Edwards, L. “Greater tolerance for nuclear materials,” *Nature Materials*, V. 7, No. 9, 2008, pp. 683–5.
3. Was, G. S. “Materials degradation in fission reactors: Lessons learned of relevance to fusion reactor systems,” *Journal of Nuclear Materials*, V. 367–370 A, No. SPEC. ISS., 2007, pp. 11–20.
4. Ackland, G. “Controlling radiation damage,” *Science*, V. 327, No. 5973, 2010, pp. 1587–8.
5. Zinkle, S. J., and Was, G. S. “Materials challenges in nuclear energy,” *Acta Materialia*, V. 61, No. 3, 2013, pp. 735–58.
6. Sickafus, K. E., Grimes, R. W., Valdez, J. A., et al. “Radiation-induced amorphization resistance and radiation tolerance in structurally related oxides,” *Nature Materials*, V. 6, No. 3, 2007, pp. 217–23.
7. Sickafus, K. E., Minervini, L., Grimes, R. W., et al. “Radiation tolerance of complex oxides,” *Science*, V. 289, No. 5480, 2000, pp. 748–51.
8. Chen, Y., Yu, K. Y., Liu, Y., et al. “Damage-tolerant nanotwinned metals with nanovoids under radiation environments,” *Nature Communications*, V. 6, 2015.
9. Song, P., Zhang, Z., Yabuuchi, K., et al. “Helium bubble formation behavior in ODS ferritic steels with and without simultaneous addition of Al and Zr,” *Fusion Engineering and Design*, 2016.
10. Feldmann, G., Fichtner, P. F. P., and Zawislak, F. C. “The effects of He implantation on the thermal stability of Cu-Al precipitates in aluminum,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, V. 161–163, 2000, pp. 1075–9.
11. Mansur, L. K., Rowcliffe, A. F., Nanstad, R. K., et al. “Materials needs for fusion, Generation IV fission reactors and spallation neutron sources - Similarities and differences,” *Journal of Nuclear Materials*, V. 329–333, No. 1–3 PART A, 2004, pp. 166–72.
12. Murty, K. L., and Charit, I. “Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: Challenges and opportunities,” *Journal of Nuclear Materials*, V. 383, Nos. 1–2, 2008, pp. 189–95.

13. Zinkle, S. J., and Ghoniem, N. M. "Operating temperature windows for fusion reactor structural materials," *Fusion Engineering and Design*, V. 51–52, No. 2000, 2000, pp. 55–71.
14. Shew, P. G. "SCIE : NC : E," V. 173, No. 4001, 1971.
15. Valiev, R. Z., and Langdon, T. G. "Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement," *Progress in Materials Science*, V. 51, No. 7, 2006, pp. 881–981.
16. Iwahashi, Y., Horita, Z., Nemoto, M., et al. "The process of grain refinement in equal-channel angular pressing," *Acta Materialia*, V. 46, No. 9, 1998, pp. 3317–31.
17. Article, P. "Valiev2004," n.d., pp. 511–6.
18. Schroeder, H., Fichtner, P. F. P., and Trinkaus, H. "Inert Gas Bubble Coarsening Mechanisms," *Fundamentals Aspects of Inert Gases in Solids*, V. 279, 1991, pp. 289–97.
19. Feldmann, G., Fichtner, P. F. P., and Zawislak, F. C. "Investigation of the effects of He bubbles on the nucleation, growth and thermal stability of Al-Cu nanoprecipitates in ion implanted Al foils," *Acta Materialia*, V. 52, No. 3, 2004, pp. 693–703.
20. De Bremaecker, A. "Past research and fabrication conducted at SCK•CEN on ferritic ODS alloys used as cladding for FBR's fuel pins," *Journal of Nuclear Materials*, V. 428, Nos. 1–3, 2012, pp. 13–30.
21. Yano, Y., Tanno, T., Oka, H., et al. "Ultra-high temperature tensile properties of ODS steel claddings under severe accident conditions," *Journal of Nuclear Materials*, V. 487, 2017, pp. 229–37.
22. Zheng, C., Gentils, A., Ribis, J., et al. "The feasibility of Al-based oxide precipitation in Fe-10%Cr alloy by ion implantation," *Philosophical Magazine*, V. 94, No. 25, 2014, pp. 2937–55.
23. Zheng, C., Gentils, A., Ribis, J., et al. "Metal-oxide nanoclusters in Fe-10%Cr alloy by ion implantation," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, V. 365, 2015, pp. 319–24.
24. Zheng, C., Gentils, A., Ribis, J., et al. "Thermal annealing behavior of nano-size metal-oxide particles synthesized by ion implantation in Fe-Cr alloy," *Journal of Applied*

- Physics*, V. 121, No. 17, 2017.
25. Krauss, G. "Steels - Processing, Structure, and Performance," ASM international, 2005, 620 pp.
  26. Oyarzabal, Í. M., Timm, M. D. M., Pasini, W. M., et al. "Influence of Ar Implantation on the Precipitation in Au Ion Irradiated AISI 316L Solution Annealed Alloy," *MRS Advances*, V. 3, No. 31, 2018, pp. 1799–805.
  27. CALLISTER J. W. D. "Ciencia e Engenharia dos materiais," 2002, p. 589.
  28. Yen, Y. wen., Su, J. wei., and Huang, D. ping. "Phase equilibria of the Fe-Cr-Ni ternary systems and interfacial reactions in Fe-Cr alloys with Ni substrate," *Journal of Alloys and Compounds*, V. 457, Nos. 1–2, 2008, pp. 270–8.
  29. Shibahara, I., Akasaka, N., Onose, S., et al. "Swelling of advanced austenitic stainless steels developed for the environment of heavy neutron exposure," *Journal of Nuclear Materials*, V. 212–215, No. PART 1, 1994, pp. 487–91.
  30. Cheon, J. S., Lee, C. B., Lee, B. O., et al. "Sodium fast reactor evaluation: Core materials," *Journal of Nuclear Materials*, V. 392, No. 2, 2009, pp. 324–30.
  31. Yvon, P. "Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors," 2016.
  32. Garner, F. A., Toloczko, M. B., and Sencer, B. H. "Comparison of swelling and irradiation creep behavior of fcc-austenitic and bcc-ferritic/martensitic alloys at high neutron exposure," *Journal of Nuclear Materials*, V. 276, No. 1, 2000, pp. 123–42.
  33. Sun, C., Zheng, S., Wei, C. C., et al. "Superior radiation-resistant nanoengineered austenitic 304L stainless steel for applications in extreme radiation environments," *Scientific Reports*, V. 5, 2015, pp. 1–26.
  34. Kumar, N. A. P. K., Li, C., Leonard, K. J., et al. "Microstructural stability and mechanical behavior of FeNiMnCr high entropy alloy under ion irradiation," *Acta Materialia*, V. 113, 2016, pp. 230–44.
  35. Pickering, E. J., and Jones, N. G. "High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects," *International Materials Reviews*, V. 61, No. 3, 2016, pp. 183–202.
  36. Ukai, S., Mizuta, S., Yoshitake, T., et al. "Tube manufacturing and characterization of oxide dispersion strengthened ferritic steels," *Journal of Nuclear Materials*, V. 283–287,



- No. PART I, 2000, pp. 702–6.
37. Miller, M. K., Russell, K. F., and Hoelzer, D. T. “Characterization of precipitates in MA/ODS ferritic alloys,” *Journal of Nuclear Materials*, V. 351, Nos. 1–3, 2006, pp. 261–8.
  38. Sakuma, D., Yamashita, S., Oka, K., et al. “Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-particle formation in ODS ferritic steels by Y and O dual ion-implantation,” *Journal of Nuclear Materials*, V. 329–333, No. 1–3 PART A, 2004, pp. 392–6.
  39. Marcon, E. L. “Análise Por Simulação Numérica da Dinâmica de Crescimento Competitivo de Precipitados em Matrizes Sólidas.” Federal University of Rio Grande do Sul, 1997.
  40. Nastasi, Michael Mayer, W. J. “Ion Implantation and Synthesis of Materials,” 2006, pp. 12–35.
  41. David A. Porter, Kenneth E. Easterling, and M. Y. S. “Phase Transformations in Metals and Alloys,” 2554.
  42. Robert W. Balluffi, M, Allen, W. C. C. “Kinetics of Materials,” v. vol. فففق ث, n.d., 620 pp.
  43. Fichtner, P. F. P., Schroeder, H., and Trinkaus, H. “a Simulation Study of Ostwald Ripening of Gas-Bubbles in Metals Accounting for Real-Gas Behavior,” *Acta Metallurgica Et Materialia*, V. 39, No. 8, 1991, pp. 1845–52.
  44. Fichtner, P. F. P., Schroeder, H., and Trinkaus, H. “Influence of Real Gas Behavior on The Ostwald Ripening of Inert Gas Bubbles in Bulk Materials,” *Fundamentals Aspects of Inert Gases in Solids*, V. 279, 1991, pp. 299–306.
  45. Ukai, S., and Fujiwara, M. “Perspective of ODS alloys application in nuclear environments,” *Journal of Nuclear Materials*, V. 307–311, No. 1 SUPPL., 2002, pp. 749–57.
  46. Lindau, R., Hoffmann, J., Möslang, A., et al. “Nanostructure evolution in ODS steels under ion irradiation,” *Nuclear Materials and Energy*, V. 9, 2016, pp. 66–74.
  47. Peripoli, S. B. “Caracterização da implantação de Ne em Si(001),” *Programa de Pós-Graduação em Física*, V. PhD, No. 100, 2007.
  48. Timm, M. M., Oyarzabal, Í. M., Tatsch, F., et al. “Au and Ag ion irradiation effects on

- the carbide precipitation and Ar bubble formation in solubilized AISI 316L alloys,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, No. November, 2019, pp. 1–5.
49. Ziegler, J. F., Ziegler, M. D., and Biersack, J. P. “SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010),” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, V. 268, Nos. 11–12, 2010, pp. 1818–23.
  50. Fultz, B. Howe, J. “Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials,” v. vol. 1, 3rd edition, Springer, 2008, 745 pp.
  51. Willians, B. David Carter, C. B. “Transmission electron microscopy assay Transmission electron microscopy assay,” Springer, 2013, 779 pp.
  52. “ICSD - Basic Search & Retrieve.” Available at: <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/basic.xhtml>. Accessed April 27, 2019.