

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**EFEITOS DA IMPLANTAÇÃO DE Ar E DA IRRADIAÇÃO COM ÍONS
DE Au⁺ SOBRE A FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS EM AÇO AISI 316L
UTILIZADO COMO REVESTIMENTO DE COMBUSTÍVEL NUCLEAR**

Ítalo Martins Oyarzabal

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, março de 2017.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**EFEITOS DA IMPLANTAÇÃO DE Ar E DA IRRADIAÇÃO COM
ÍONS DE Au⁺ SOBRE A FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS EM AÇO
AISI 316L UTILIZADO COMO REVESTIMENTO DE
COMBUSTÍVEL NUCLEAR**

Ítalo Martins Oyarzabal

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Paulo F. P. Fichtner apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, março de 2017.

*Trabalho financiado pela agência CAPES.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Paulo Fichtner, pela incrível motivação e dedicação.

Aos profissionais do Laboratório de Implantação Iônica, pela ajuda e boa convivência, mesmo nos momentos mais difíceis.

Aos meus colegas de laboratório, especialmente Mariana, Willian, Franciele e Francine, pela parceria e trabalho de equipe.

Ao CME, especialmente ao Ronei, pela disposição e ajuda em todos os momentos necessários.

À Taís, pelo apoio, amizade e carinho em todos os momentos.

À minha mãe, Simone, pelo amor incondicional durante toda minha vida.

RESUMO

Materiais expostos à irradiação de nêutrons geralmente apresentam degradação em suas propriedades físicas. Este é um problema importante para a tecnologia de reatores nucleares, pois influencia na segurança operacional e na vida útil de componentes estruturais. As mudanças na microestrutura resultam dos deslocamentos atômicos e da incorporação de produtos de fissão, principalmente gases inertes, produzidos pela reação de nêutrons com elementos dos materiais estruturais do reator. Esse trabalho apresenta resultados de uma investigação dos efeitos da irradiação no crescimento de bolhas de argônio (Ar) e sua influência no desenvolvimento de transição de fases induzidas por irradiação. Foram utilizadas amostras de um aço inoxidável AISI 316L na condição solubilizada como material de estudo e feixes de íons energéticos para simular a irradiação de nêutrons e produtos gerados pela fissão nuclear. Esse método alternativo é vantajoso de duas formas: evita a ativação das amostras irradiadas e permite a acumulação em poucas horas de uma quantidade de danos que levaria anos para ser atingida em um reator nuclear.

Lâminas finas de aço AISI 316L foram polidas mecanicamente e solubilizadas para relaxar o estresse mecânico causado pelo processo de polimento e solubilizar o conteúdo de carbono. Tais amostras foram implantadas com íons de Ar acelerados a diferentes energias, de modo a formar uma distribuição planar com a concentração, e novamente tratadas termicamente para formar nano-aglomerados contendo vacâncias e átomos de Ar (i.e. nano-bolhas). Conjuntos distintos de amostras (incluindo as amostras de controle sem Ar) foram então irradiadas a diferentes temperaturas (de 450 a 550°C) com íons de Au acelerados até 5 MeV e a uma fluência calculada para atingir um nível de danos de 20 e de 40 dpa na região contendo o Ar. As amostras foram então investigadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) usando a técnica de desbaste iônico para produzir amostras *plan-view*. Os resultados demonstram de maneira inédita que, nas condições de irradiação utilizadas, a precipitação de carbonetos de fases identificadas como MC e $M_{23}C_6$ ou M_6C (sendo M um átomo metálico da liga) ocorre apenas nas amostras contendo Ar. Junto com as reações de precipitação, ocorre também o crescimento das bolhas de Ar, sendo que o tamanho dos precipitados e das bolhas depende tanto da temperatura como da dose de irradiação. O estudo deste fenômeno de precipitação abre novas perspectivas para a elucidação da formação de fases induzidas por irradiação, como discutido neste trabalho.

ABSTRACT

Materials exposed to neutron irradiation usually present degradation in their physical properties. This is an important problem for the nuclear reactors technology, because it has an influence over operational safety and lifetime of structural components. Microstructural changes result from atomic displacements and the incorporation of inert gases produced by reactions of neutrons with elements of structural materials of the reactor. This work reports results from an investigation of irradiation effects on the growth of argon (Ar) bubbles and their influence on the development of irradiation induced phase transitions. We use a stainless steel AISI 316L in a solution condition as a model case material and energetic ion beams to simulate the neutron irradiation and fission induced products. This alternative approach is advantageous in two ways: it avoids the activation of the irradiated samples and enables a damage accumulation in a matter of hours that would take many years to be reached in a nuclear reactor.

Thin AISI 316L stainless steel foils were mechanically polished and thermally treated in order to relax the stress from the polishing process and solubilize all content of carbon. These samples were implanted with Ar ions accelerated at different energies in order to form a planar concentration distribution and then annealed again to form small nano-clusters containing vacancies and Ar atoms (i.e. nano-bubbles). Distinct sets of samples (including control ones without Ar) were then irradiated at several temperatures (from 450 to 550 °C) with Au ions accelerated at 5 MeV and to a fluence calculated to reach a damage level of 20 and 40 dpa at the region containing the Ar plateau. These samples were investigated by transmission electron microscopy using plan-view specimens prepared by ion milling. The results demonstrate, in an unprecedented way, with the irradiation conditions utilized, precipitation of a second phase, identified as MC and $M_{23}C_6$ or M_6C carbides, takes place only in samples containing Ar. Along with the precipitation reactions, there are also Ar bubbles growing. The size of precipitates and bubbles depends on the sample temperature and irradiation dose. The study of this precipitation phenomenon open new perspectives to elucidate the formation of induced radiation phases, as discussed in this work.

SUMÁRIO

1 Introdução.....	1
2 Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Reatores Nucleares e o Núcleo de Combustível.....	3
2.2 AISI 316L como Material de Revestimento.....	6
2.3 Interações dos Íons com a Matéria.....	11
2.3.1) Simulação de Irradiação por Nêutrons Utilizando Íons Energéticos.	14
2.4 Danos por Irradiação em Aços Inoxidáveis Austeníticos.....	18
2.5 Difusão de Carbono em Aços Austeníticos.....	21
3 Técnicas e Procedimentos Experimentais.....	23
3.1 Preparação das Amostras para Implantação e Irradiação.....	23
3.2 Implantação de Gás Inerte.....	25
3.3 Recozimento para Crescimento de Defeitos.....	29
3.4 Geração de Danos Através da Irradiação de Íons.....	30
3.5 Preparação das Amostras para Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	33
3.6 Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	34
4 Resultados e Discussão.....	40
4.1 Amostras sem Implantação de Argônio.....	40
4.2 Amostras com Implantação de Argônio – Formação de Bolhas.....	42
4.2.1 Irradiações com Temperatura de 450°C.....	44
4.2.1.1 Fluência de Irradiação de 1×10^{16} átomos/cm ²	44
4.2.2 Irradiações com Temperatura de 500°C.....	45
4.2.2.1 Fluência de Irradiação de 5×10^{15} átomos/cm ²	45
4.2.2.2 Fluência de Irradiação de 1×10^{16} átomos/cm ²	46
4.2.3 Irradiações com Temperatura de 550°C.....	48
4.2.3.1 Fluência de Irradiação de 5×10^{15} átomos/cm ²	48
4.2.3.2 Fluência de Irradiação de 1×10^{16} átomos/cm ²	48
4.3 Amostras com Implantação de Argônio – Formação de Precipitados.....	50
4.3.1 Irradiações com Temperatura de 450°C.....	50
4.3.1.1 Fluência de Irradiação de 1×10^{16} átomos/cm ²	50
4.3.2 Irradiações com Temperatura de 500°C.....	51
4.3.2.1 Fluência de Irradiação de 5×10^{15} átomos/cm ²	51
4.3.2.2 Fluência de Irradiação de 1×10^{16} átomos/cm ²	52

4.3.3 Irradiações com Temperatura de 550°C.....	54
4.3.3.1 Fluência de Irradiação de 5×10^{15} átomos/cm ²	54
4.3.3.2 Fluência de Irradiação de 1×10^{16} átomos/cm ²	55
4.4 Discussão Sobre a Formação de Precipitados.....	57
4.4.1 Identificação das Fases dos Precipitados.....	57
4.4.1.1 Irradiações com Temperatura de 450°C.....	64
4.4.1.2 Irradiações com Temperatura de 500°C.....	66
4.4.1.3 Irradiações com Temperatura de 550°C.....	68
4.4.2 Discussão Sobre a Difusão de Carbono na Matriz.....	69
4.4.3 Discussão Sobre a Função do Ar na Formação das Fases.....	72
5 Conclusões.....	75
6 Referências.....	78

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da quarta geração de reatores nucleares traz à tona a necessidade de uma série de novos estudos relativos aos diversos materiais componentes em condições de operação dos reatores, tais como alta temperatura e dose de irradiação.¹ Esses estudos têm como objetivo não apenas fomentar a indústria nuclear com o desenvolvimento de novos materiais capazes de resistir às condições mais severas da nova geração de reatores, como também preencher as lacunas e validar teorias propostas pela comunidade de pesquisa nuclear nas últimas décadas.

A construção de reatores nucleares é importante em diversos setores: em centros de pesquisa para o estudo acadêmico e industrial, na geração de energia elétrica em substituição às atuais fontes de energia provindas de combustíveis fósseis, assim como na política de defesa do país, por exemplo, com a construção de submarinos de propulsão nuclear, para defender a extensa costa brasileira. Para isso, a Marinha Brasileira desenvolveu um projeto englobando as diversas áreas de conhecimento necessárias para o projeto e construção de um reator nuclear: termohidráulica, corrosão sob irradiação, propriedades térmicas de materiais, processamento termomecânico, metalurgia do pó, neutrônica e danos de irradiação em materiais. Dentro do contexto de um subprojeto voltado para o combustível do reator, visando o estudo de materiais de revestimento do combustível nuclear, a UFRGS se encaixa nas áreas de análise de danos de irradiação em materiais, uma vez que possui um laboratório de implantação iônica que possibilita a simulação de danos por meio da irradiação com feixes de íon energéticos, além de um centro de microscopia eletrônica capaz de analisar as amostras nas escalas sub-micrométrica e sub-nanométrica.

A irradiação iônica como forma de simular a irradiação de nêutrons, à qual os materiais estão expostos dentro de um reator nuclear ao longo de sua operação, é uma técnica amplamente reconhecida e difundida na literatura ao longo das últimas décadas.^{2,3} A técnica permite o estudo do comportamento de materiais utilizados na fabricação de reatores sob um ambiente semelhante ao existente dentro dos reatores.^{4,5} Dentre esses materiais, está o revestimento do combustível nuclear, chamado *cladding*, cuja vida útil é extremamente importante para determinar não apenas a segurança do reator, mas também a quantidade e o tempo necessário para troca de combustível. A compreensão da evolução microestrutural do *cladding* sob ambiente de reator nuclear faz-se necessária com o intuito de melhorar suas propriedades microestruturais e mecânicas, prolongando, assim, sua vida útil e, conseqüentemente, a eficiência do reator devido à economia de tempo na troca de combustível.

Dentre as mudanças microestruturais causadas pela irradiação de nêutrons, e

simuladas pela irradiação de íons, encontram-se a formação e crescimento de defeitos estendidos, processos de segregação e precipitação (e/ou dissolução de precipitados),^{6,7} bem como a formação e crescimento de nanocavidades ou de nanobolhas (i.e. cavidades contendo átomos de gases inertes).^{8,9} Esse trabalho abrange a utilização da implantação e irradiação iônica em uma liga de aço AISI 316L, que é um caso modelo de material de revestimento para combustível nuclear utilizado em estudos para simular a irradiação de nêutrons num ambiente de operação de reatores, em diferentes temperaturas e doses de irradiação, e a consequente análise dos defeitos formados nesse material por meio de observações realizadas no microscópio eletrônico de transmissão. Como se trata do primeiro trabalho realizado no Brasil envolvendo o estudo de danos em materiais nucleares utilizando a irradiação com íons energéticos, foi necessário desenvolver uma metodologia de pesquisa adaptada às condições locais do laboratório, incluindo a construção de porta amostras para a irradiação, a escolha de feixes iônicos suficientemente energéticos e suficientemente intensos para a produção de danos em profundidade apropriada nas amostras e também desenvolver a metodologia de preparo de amostras para a microscopia eletrônica de transmissão. Também foi necessário realizar experimentos para validar estes métodos visando garantir a reprodutibilidade dos resultados e eliminar efeitos espúrios.

O propósito inicial do projeto foi o de estudar os efeitos da irradiação de íons pesados sobre o crescimento de nanobolhas de gases inertes, tendo amostras de aço inox AISI 316 solubilizado como material modelo. No entanto, os primeiros resultados obtidos já possibilitaram a identificação de um novo fenômeno ocasionado pela presença de nanobolhas na matriz do aço. Nas condições de irradiação utilizadas, a precipitação de carbonetos de fases identificadas como MC e $M_{23}C_6$ ou M_6C (sendo M um átomo metálico da liga), ocorre apenas nas amostras contendo Ar e não nas amostras controle sem Ar. O mapeamento deste fenômeno em função de parâmetros de irradiação é o tema central deste trabalho.

No Cap. 2 é apresentada uma revisão bibliográfica contextualizando o tema da pesquisa e seus métodos. No Cap.3 são descritos os procedimentos experimentais. No Cap. 4 os resultados são apresentados e discutidos. As principais conclusões e perspectivas do trabalho são resumidas no Cap. 5.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo, serão apresentadas a fundamentação e contextualização da dissertação, englobando a motivação e a literatura científica na área do trabalho.

2.1) REATORES NUCLEARES E O NÚCLEO DE COMBUSTÍVEL

Há diferentes tipos de reatores nucleares, normalmente classificados de acordo com seu processo de troca de calor no núcleo do reator, além de sua geração, em caso de reatores comerciais (atualmente, a maioria dos reatores em operação e projetos é de geração II). A figura abaixo ilustra a evolução dos reatores nucleares ao longo das últimas décadas e a projeção para as próximas: ¹⁰

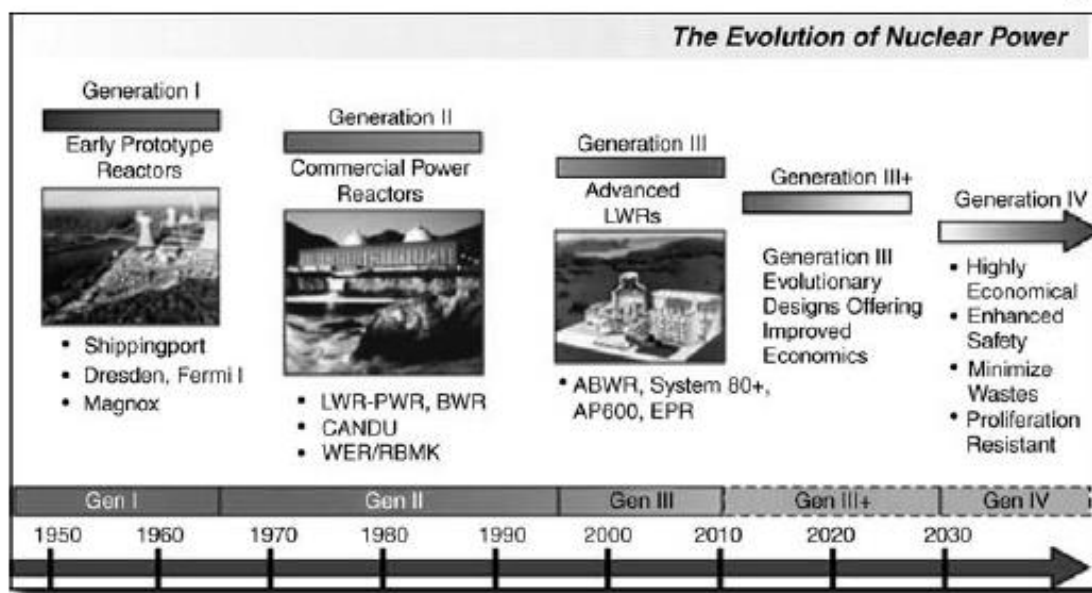


Figura 2.1: Evolução das plantas nucleares para geração de energia ao longo dos últimos 50 anos e sua projeção para as próximas décadas.¹⁰

Este trabalho está se desenvolvendo em cooperação com o Centro de Tecnologia da Marinha em São Paulo (CTMSP). Seus objetivos são os de desenvolver uma metodologia do estudo de danos causados por íons energéticos como ferramenta para prever a evolução da microestrutura de materiais submetidos à irradiação de nêutrons. Numa primeira abordagem, o trabalho visa estudar os efeitos dos danos de irradiação no revestimento do elemento combustível em reatores do tipo “*Pressurized Water Reactor*” (PWR), que é um dos principais candidatos para uso na propulsão naval dos futuros submarinos da Marinha do Brasil. A figura a seguir ilustra, de modo geral, uma planta

de um reator PWR convencional:

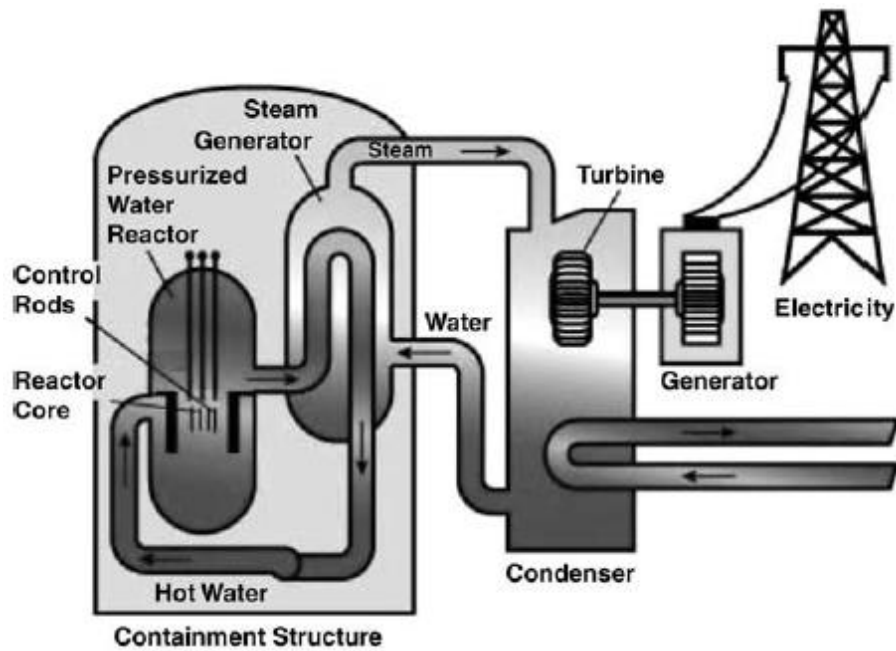


Figura 2.2: Planta esquemática de um reator de água pressurizada (PWR) de 2ª geração.¹⁰

Como ilustrado na figura acima, existem dois circuitos de água. O circuito primário se refere à água (pressurizada) que está diretamente em contato com as varetas de combustível. A energia gerada pelo núcleo do reator serve para aquecer a água pressurizada (que tem seu ponto de ebulição em torno de 350°C devido à pressão aplicada de, aproximadamente, 15-16 MPa). Quando a água pressurizada, a uma temperatura muito elevada, percorre seu ciclo, fluindo ao longo do gerador de vapor, o calor é transferido para a água do circuito secundário que movimenta a turbina ligada ao gerador de energia elétrica. Basicamente, o reator funciona como um trocador de calor entre o circuito primário (do núcleo, em alta pressão) e o circuito secundário (do gerador de vapor, em menor pressão).

Para entender melhor o papel do revestimento do combustível, é necessário um olhar mais aprofundado sobre o funcionamento do núcleo do reator, exemplificado, de forma bastante simples, na figura a seguir:

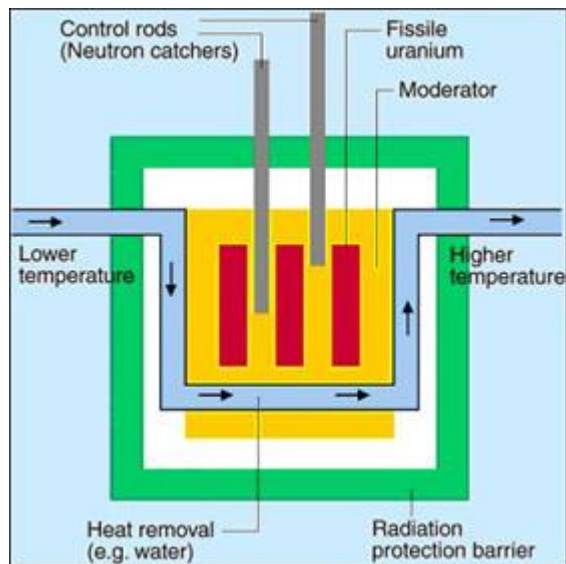


Figura 2.3: Design esquemático de um núcleo de reator.¹¹

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

2.2) AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L COMO MATERIAL DE REVESTIMENTO

O revestimento do combustível nuclear serve a muitos propósitos: providencia suporte mecânico ao combustível, impede os produtos da fissão de deixar o elemento combustível e protege o combustível de corrosão do líquido refrigerador. A figura abaixo mostra uma célula de combustível no interior de um reator nuclear:

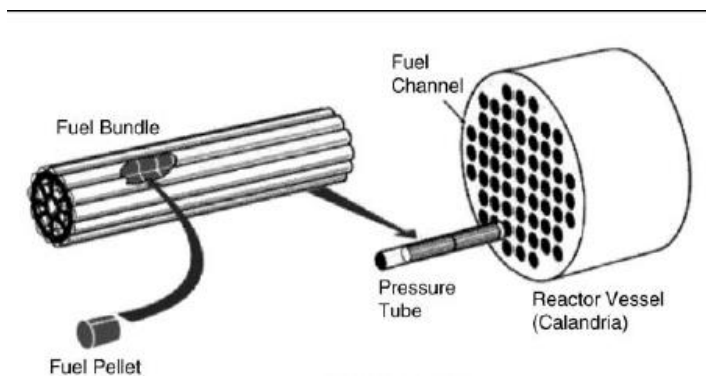


Figura 2.4: Esquema da célula de combustível em um reator PHWR (*Pressurized Heavy Water Reactor*).¹⁰

De acordo com as necessidades impostas para o material de revestimento, a tabela seguinte mostra sugestões de materiais de acordo com cada propriedade exigida:

Major requirements	Possible materials
Low neutron absorption	Al, Be, Mg, and Zr
Stability under heat and radiation	Stainless steels
Mechanical strength	Superalloys (Ni-based)
Corrosion resistance	Refractory metals (Mo, Nb, Ti, W, etc.)
Good heat transfer properties	

Tabela 2.1: Propriedades necessárias para o material de revestimento e possíveis candidatos.¹⁰

O material do revestimento necessita ter baixa absorção de nêutrons, uma vez que precisa permitir a interação entre varetas de combustível adjacentes, ou seja, fazendo com que os nêutrons gerados pela fissão de uma pastilha em uma vareta possam servir de ‘gatilho’ para incitar a reação em outra vareta. Também deve possuir alta estabilidade de suas propriedades mecânicas e químicas, fato que se reflete na

estabilidade de sua microestrutura sob dose de irradiação, em alta temperatura e exposta à corrosão via reações com o meio. Os danos por irradiação modificam as propriedades mecânicas e químicas, reduzindo a vida útil do revestimento. O sistema de varetas de combustível deve apresentar uma alta taxa de transferência de calor para remover o calor gerado dentro da célula combustível, de forma que ele possa ser utilizado para o seu propósito de geração de energia, além de evitar a fusão das pastilhas de combustível. A análise da estabilidade microestrutural de ligas modelo para revestimento de combustível nuclear sob condições de diferentes temperaturas e altas doses de irradiação consiste no principal objetivo desse trabalho, portanto sua fundamentação é aprofundada na seção 2.4.

Obviamente, além dessas propriedades citadas, por tratar-se de um material aplicado a um projeto de engenharia, com foco em geração de energia, sustentabilidade e compensação financeira, o material deve ser viável economicamente, além de ser fabricável e reproduzível, de forma a ser moldado com o design necessário para o tipo de reator ao qual será implementado. Assim, dentre os materiais que melhor reúnem as exigências necessárias, estão alguns aços inoxidáveis austeníticos da série 300, como o AISI 316L, o AISI 347 e o AISI 348.

Os aços inoxidáveis austeníticos constituem uma classe de materiais extremamente importantes para tecnologia de reatores nucleares, bem como uma das ligas de engenharia mais utilizadas em projetos. Seus principais constituintes químicos são os elementos ferro, cromo e níquel. Esta classe de aços apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada à temperatura ambiente, devido aos efeitos das adições de Ni que estabilizam a fase austenítica, fase responsável por determinar as propriedades físicas e mecânicas do material. A figura a seguir mostra um diagrama ternário entre Fe, Ni e Cr, exemplificando em quais composições a fase austenita (área branca) é estável.^{12,13}

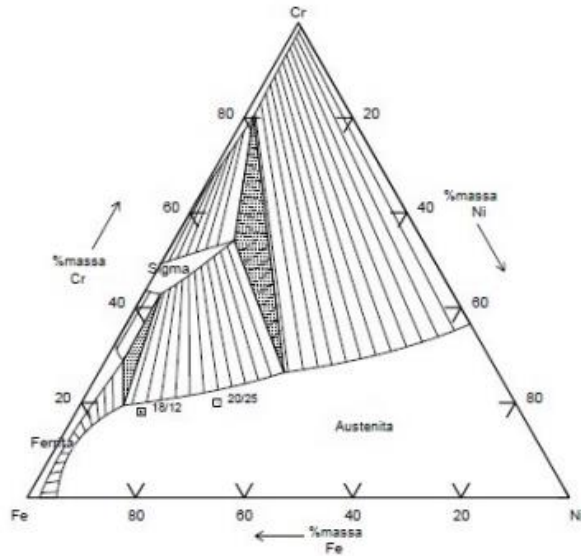


Figura 2.5: Seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni (T=750°C).

Esses materiais são considerados aços inoxidáveis porque possuem elevados teores de Cr (mínimo 12%) em solução sólida, o que possibilita a passivação da superfície para a resistência à corrosão em diferentes ambientes e temperaturas. A temperaturas elevadas, superiores a 500°C, dependendo do tempo de processamento térmico que o componente é submetido, pode ocorrer a precipitação no interior e nos contornos de grão de fases dispersas como as de composição $M_{23}C_6$ (M=Cr,Fe,Mo,Ni), diminuindo a quantidade de Cr dissolvido na matriz austenítica (Fig. 2,6), afetando de forma negativa a resistência à corrosão.^{12,14}

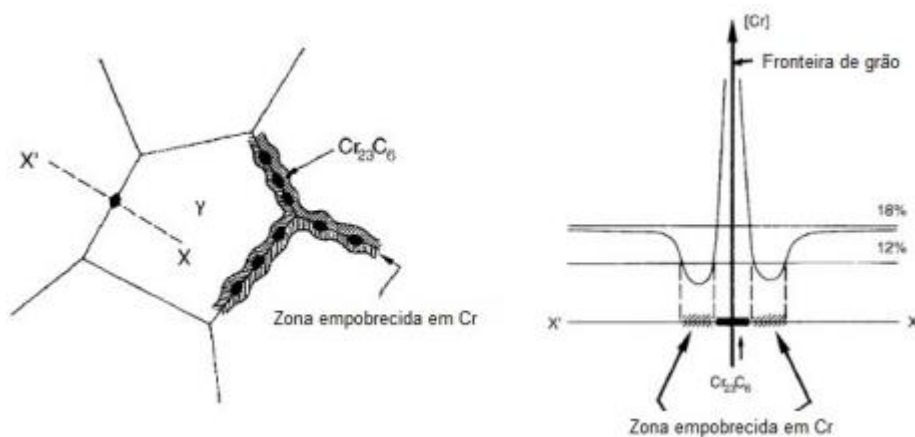


Figura 2.6: Empobrecimento de cromo na fronteira de grão devido à precipitação de carbonetos ricos em cromo ($M_{23}C_6$).

Os aços inoxidáveis são ligas comerciais complexas, com diferentes adições e

combinações de elementos de liga como Mo, Mn, Si, Ti e Nb, para modificar as propriedades mecânicas de acordo com a finalidade em que a liga foi projetada. Os aços comerciais comumente utilizados em aplicações nucleares incluem os aços inoxidáveis austeníticos de composição 18Cr-12Ni (AISI 304, AISI 316, AISI 321 e AISI 348, CF8, CF8M, CF8C). Estes aços possuem boas combinações de resistência e ductilidade a temperaturas elevadas e criogênicas, com excelente resistência à fadiga, e são mais frequentemente usadas na condição solubilizada, com os elementos de liga totalmente dissolvidos na fase austenítica com pouca ou nenhuma precipitação.^{13,15} O fluxograma seguinte ilustra como as adições de determinados elementos químicos alteram a classificação dos aços dentro da série 300:

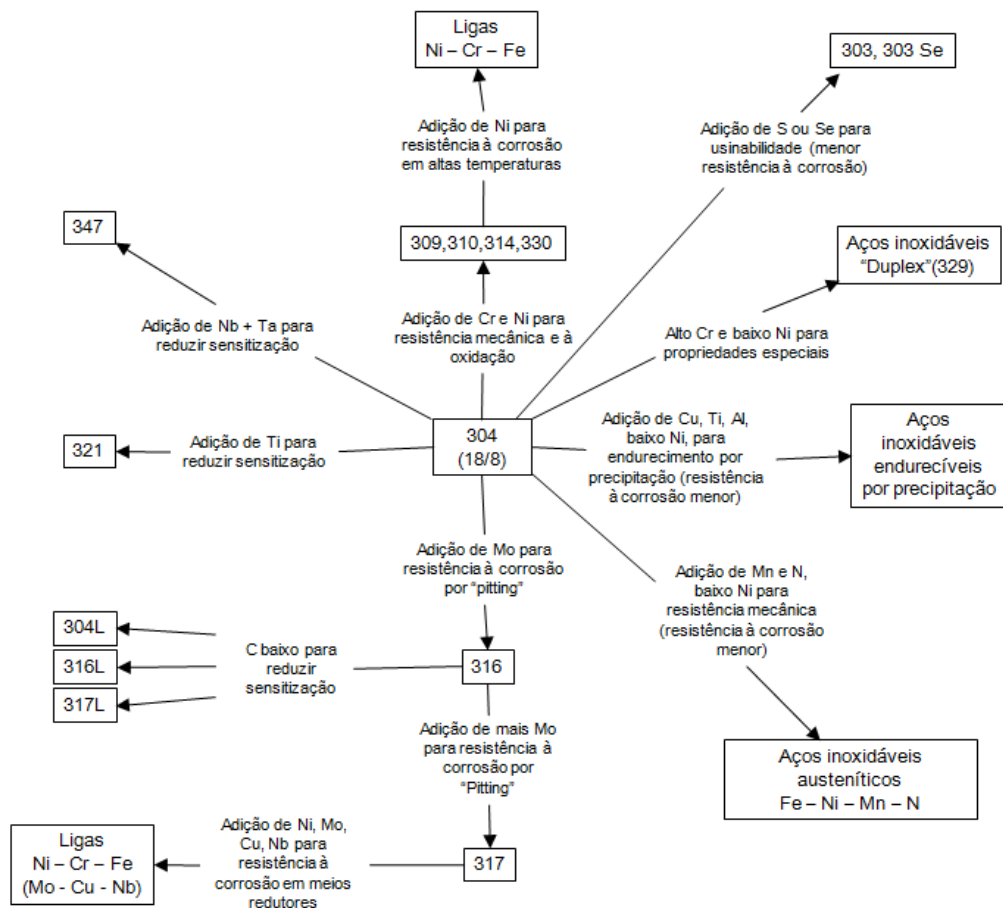


Figura 2.7: Adições de elementos químicos à matriz AISI 304, gerando os demais aços da série 300.¹⁶

Podemos ver também, por meio de seguinte tabela, os requisitos de composição de cada aço da série 300:

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

Tabela 2.2: Composição dos aços austeníticos da série 300.¹⁶

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

2.3) INTERAÇÕES DOS ÍONS COM A MATÉRIA

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

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

A interação dos íons com o núcleo de átomos pode ser descrita via colisões elásticas. Esse tipo de colisão é comumente tratado na aproximação de colisão binária, que pode ser descrita por meio de uma força ou potencial central de natureza coulombiana, levando em conta o efeito de “blindagem” decorrente dos elétrons em orbitais atômicos do íon e do átomo alvo e as interações de troca devido à interpenetração das nuvens eletrônicas. Devido à transferência de energia cinética dos íons para os átomos da matriz, alguns átomos podem se deslocar de suas posições de equilíbrio, o que ocasiona a formação de defeitos pontuais na matriz do material, como vacâncias e interstícios em materiais cristalinos. Os átomos deslocados podem acabar deslocando, posteriormente, outros átomos da matriz, dependendo da quantidade de energia previamente transferida do íon, gerando, assim, uma cascata de colisões. O efeito de cascata e a movimentação atômica devido à difusão pode resultar na formação de defeitos estendidos, sejam eles defeitos lineares (discordâncias) ou defeitos

volumétricos (aglomerados atômicos). O poder de freamento nuclear predomina para baixas energias do íon incidente ($E < 25 \text{ keV/uma}$).

Ao contrário do freamento nuclear, o freamento eletrônico ocorre por meio de interações com o sistema eletrônico do alvo. Estas interações são ditas inelásticas porque a energia é absorvida pelo sistema eletrônico sem causar deslocamento direto dos átomos. As excitações eletrônicas geralmente decaem gerando calor (acumulado nas vibrações de rede e nos elétrons das bandas de valência e condução, e/ou em excitações plasmônicas e até fotônicas). Como a partícula incidente possui alta velocidade e a massa dos elétrons é extremamente pequena comparada à massa do íon incidente, a trajetória percorrida pela partícula praticamente não se altera devido ao freamento eletrônico. A dominância da interação com os elétrons ocorre em regiões de maior energia do íon incidente ($E > 200 \text{ keV/uma}$).

É comum dividir as regiões do gráfico de perda de energia do íon incidente pela energia incidente em três regiões: energias baixas, intermediárias e altas. O ponto de divisão dessas regiões depende, novamente, da combinação íon-átomo. No caso de íons leves, como o Li, incidindo em alvos pesados, como o Fe, o limite para o início da região intermediária ocorre em, aproximadamente, 100 keV, enquanto, para um íon de Au incidindo em Li, esse limite passa a ser, aproximadamente, 20 keV. Um gráfico típico da perda de energia por energia incidente é mostrado na figura a seguir, ilustrando também a formato das curvas relativas aos poderes de freamento nuclear e eletrônico:

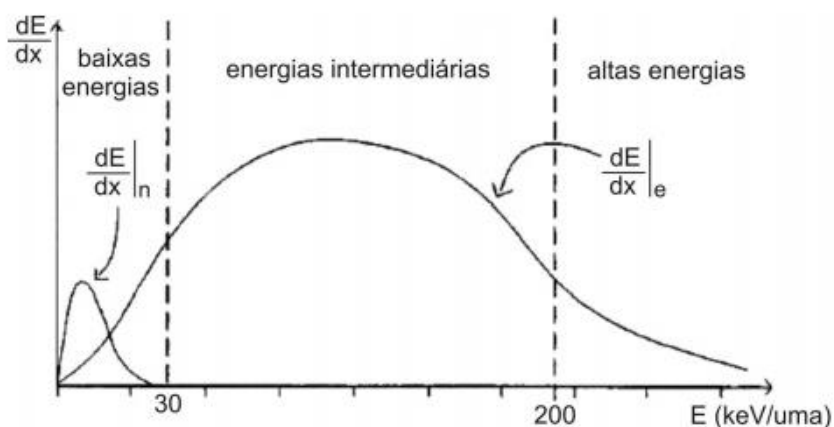


Figura 2.8: Perdas de energia eletrônica e nuclear em função da energia do feixe incidente.¹⁷

No momento em que o íon transfere toda a sua energia para a matriz do alvo, ele para em determinada profundidade da amostra. Essa profundidade é uma função da energia incidente, além das características específicas do íon e da matriz. Assim, em um feixe de íons, há uma distribuição estatística de onde os íons incidentes ficam retidos na amostra, em função da profundidade. Essa distribuição, conhecida como perfil de implantação, é aproximadamente descrita por uma distribuição gaussiana: ¹⁷

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

onde ϕ é a fluência de implantação (átomos/cm³), x é a profundidade na amostra, R_p é o alcance projetado, e ΔR_p é o desvio padrão da distribuição. Para a simulação de perfis de implantação, em geral utiliza-se o software SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*), que utiliza o método de Monte Carlo para estimar valores de perda de energia por meio dos freamentos nuclear e eletrônico, número de deslocamentos por átomo, R_p e ΔR_p ¹⁸. Um exemplo de perfil de implantação, utilizando o software SRIM, é mostrado abaixo, considerando implantação de Au com 5 MeV de energia em um alvo de Fe com 800 nm de espessura:

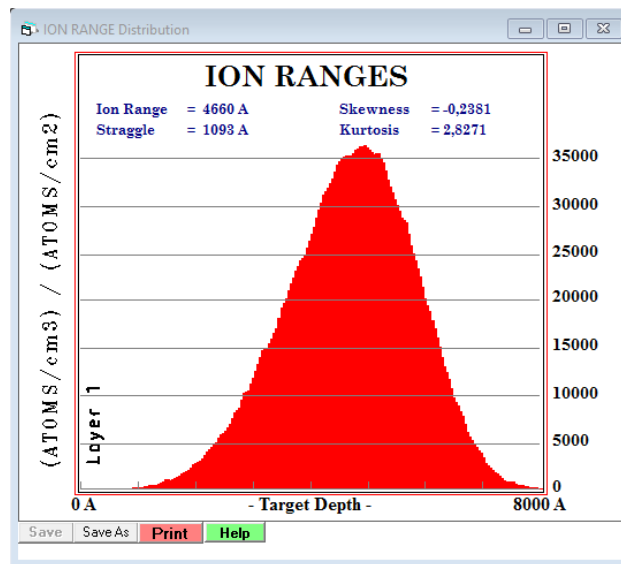


Figura 2.9: Simulação de implantação de íons de Au a 5 MeV em matriz de Fe com 800 nm de espessura por meio do software SRIM.

Utilizando a fórmula de concentração dada acima, obtêm-se, para a mesma implantação do exemplo anterior, o seguinte perfil, feito por meio do software de análise de dados Origin:

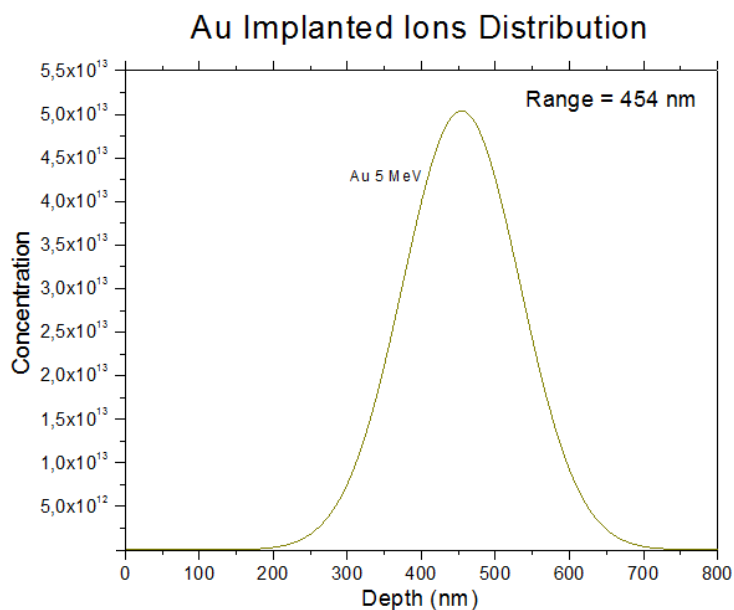


Figura 2.10: Simulação de implantação de íons de Au a 5 MeV em matriz de Fe com 800 nm de espessura por meio do cálculo de concentração em função da profundidade.

Assim, percebe-se que a concordância entre ambas as formas de simulação é mais do que satisfatória, além do software SRIM disponibilizar dados relativos à geração de danos no material, como taxa de geração de vacâncias e intersticiais. Portanto, para as simulações e cálculos relativos a perfis de implantação, será dada prioridade ao software SRIM.

2.3.1) Simulação de Irradiação por Nêutrons Utilizando Íons Energéticos

O estudo de danos em materiais submetidos ao ambiente típico de um reator nuclear sempre foi um dos maiores problemas do desenvolvimento de pesquisa no ramo, uma vez que, além da baixa disponibilidade de reatores de pesquisa (se comparados à quantidade de reatores de geração de energia), o tempo necessário para gerar uma quantidade de danos acumulados em um reator pode chegar a décadas.¹⁰ Além disso, uma vez que a irradiação de nêutrons tem a capacidade de transmutar os átomos, os materiais retirados diretamente de dentro de reatores nucleares apresentam radioatividade. Assim, a utilização de outra fonte de irradiação pode ser útil para simular os danos gerados em materiais em condições de operação semelhantes às de reatores nucleares que possam se acumulados num intervalo de tempo ordens de grandeza menor e que não ative o material.

A grande questão consiste na equivalência entre danos providos de tipos

diferentes de interação entre material-alvo e partícula. Nêutrons são partículas contidas no núcleo dos átomos, com massa praticamente igual à massa de um próton, porém sem carga, logo, seu tipo de interação com a matéria é puramente por colisões elásticas descritas em boa aproximação por um potencial de contato. Por outro lado, elétrons, prótons e íons possuem carga elétrica, e sua interação também é eletrostática descrita por um potencial coulombiano blindado (isto é, levando em conta os efeitos da coroa eletrônica do íon e do átomo alvo). Porém, os efeitos a serem medidos da interação entre partícula e material são relativos à evolução e às mudanças causadas na microestrutura do alvo, independente da cascata de colisões gerada por cada partícula incidente. Essas medições podem ser comparadas utilizando-se a unidade dpa (deslocamento por átomo). Essa unidade, como diz o nome, mede quantas vezes um átomo se deslocou de sua posição de equilíbrio na rede ao longo da irradiação, portanto, independente da fonte de irradiação. A comparação no número de deslocamentos por átomo é uma das formas de comparação de danos causados por qualquer tipo de irradiação, e essa unidade é utilizada de forma padrão na pesquisa da área nuclear. Há também que se considerar, além do valor absoluto de dpa, a taxa de geração de danos (dpa/s), que está diretamente relacionada à cascata de colisões gerada por cada tipo de fonte de irradiação. A termodinâmica presente em cada um dos sistemas também pode atuar de forma diferente, uma vez que o tempo necessário para atingir determinada dose varia com a fonte, modificando o tempo de atuação de fatores termodinâmicos, alterando sua influência na microestrutura do material. Dessa forma, um equilíbrio entre esses parâmetros secundários corresponde à melhor maneira de tentar equiparar os danos microestruturais, medidos em termos de dpa, causados em um material por diferentes fontes de irradiação.

Dentre as diferentes formas de irradiação, as principais candidatas à simulação de nêutrons seriam elétrons, prótons e íons. Uma vez que os elétrons são partículas de massa pequena e volume infinitesimal, sua interação com a matéria também é pequena, ou seja, o ganho em termos de tempo de experimentos utilizando elétrons em relação a nêutrons seria muito pequeno, logo elétrons não são a melhor alternativa. Prótons, por sua vez, possuem massa aproximadamente $m_{\text{próton}} = 2000 m_{\text{elétron}}$ e mesma carga absoluta, logo a utilização de prótons é uma técnica mais vantajosa em relação à utilização de elétrons. Porém, a irradiação prótonica deixa uma atividade residual nas amostras, além da diminuição da quantidade total de tempo para acumular danos que, apesar de ser satisfatório para determinadas aplicações (como, por exemplo, estudos de

baixo dano total), ainda fica aquém do necessário para a simulação de grandes taxas de danos por irradiação (grandes valores de dpa). Além disso, prótons interagem quimicamente com a amostra, quebrando ligações químicas, o que provoca a propagação de trincas e o aumento da fragilização nas interfaces do material.

A irradiação por íons é uma técnica muito utilizada para simular a irradiação por nêutrons, já que, além de não tornar a amostra radioativa, possui uma taxa de geração de danos muito maior até mesmo em relação aos prótons, uma vez que íons mais pesados, como o Au, possuem massa de 197 u.m.a., ou seja, 197 vezes a massa de um próton, além da carga de um íon poder ser -2 , -3 , $-4e^-$, dependendo do grau de ionização necessário para a formação de um feixe estável, aumentando, assim, significativamente o grau de interação da partícula incidente como material alvo, logo aumentando a taxa de geração de danos (dpa/s).

Para a otimização da simulação de irradiação de nêutrons por meio de um feixe de íons acelerados, são necessários alguns ajustes experimentais, conforme diversos trabalhos realizados na área. De acordo com Mansur et al., a grande diferença na taxa de geração de danos entre íons e nêutrons pode ser compensada utilizando a Teoria da Invariância, que prevê um desvio na temperatura de irradiação iônica visando manter o comportamento esperado da microestrutura.³ A fórmula utilizada para a compensação na temperatura entre as irradiações é a seguinte:

$$T_I - T_N = \frac{\frac{kT_N^2}{E_v^m + n(E_v^f + E_v^*)} \left[\ln \frac{G^I S_i^N S_v^N}{G^N S_i^I S_v^I} + \ln R \right]}{1 - \frac{kT_N}{E_v^m + n(E_v^f + E_v^*)} \left[\ln \frac{G^I S_i^N S_v^N}{G^N S_i^I S_v^I} + \ln R \right]} \quad (3)$$

onde:

T_I = Temperatura da irradiação por íons

T_N = Temperatura da irradiação por nêutrons

k = Constante de Boltzmann

E_v^m = Energia de migração de vacâncias

E_v^f = Energia de formação de vacâncias

E_v^* = Energia adicional acima da energia de migração que a vacância deve superar ao difundir para uma cavidade

G^I = Taxa de geração de defeitos pontuais por unidade de volume na irradiação por íons

G^N = Taxa de geração de defeitos pontuais por unidade de volume na irradiação por nêutrons

S_i^N = Entropia de formação de intersticial durante irradiação por nêutrons

S_i^I = Entropia de formação de intersticial durante irradiação por íons

S_v^N = Entropia de formação de vacância durante irradiação por nêutrons

S_v^I = Entropia de formação de vacância durante irradiação por íons

R = Coeficiente de recombinação, dado por $R = 4\pi r_c (D_i + D_v)$, sendo r_c o raio do volume de recombinação, D_i o coeficiente de difusão de intersticiais e D_v o coeficiente de difusão de vacâncias

n = coeficiente cujo valor é determinado pelo processo dominante de aniquilação de defeitos pontuais: $n = 1$ para dominação por sumidouros e $n = 2$ para dominação por recombinação

Utilizando esse ajuste de temperatura, em 2014, Was et al.⁴ compararam os efeitos da irradiação de nêutrons do reator *Fast Flux Test Facility* (FFTF, localizado em Hanford, WA, Estados Unidos) sobre uma liga ferrítica-martensítica chamada HT9 (Fe-12Cr-1Mo), irradiada entre 1985 a 1992, acumulando dano total de 155 dpa a uma temperatura média de 443°C, com os efeitos de irradiação de íons de Fe a 5 MeV, acumulando a quantidade total de danos de 188 dpa a uma temperatura de 460°C (calculada por meio da fórmula da invariância predita por Mansur) sobre a mesma liga, com pré-injeção de He a 1 at. ppm para simular a transmutação do Fe causada pelos nêutrons. A comparação das irradiações mostrou que o inchamento de cavidades (*void swelling*) é praticamente idêntico em ambos os casos, enquanto que o tamanho e a densidade de precipitados e anéis de discordâncias concordam dentro de um fator de dois.

No ano de 1996 (com reaprovação em 2009), foi criada, pela Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM), uma prática padrão para a simulação de danos de irradiação por nêutrons por meio da irradiação por partículas carregadas. Neste

manual, adotado pela grande maioria da comunidade nuclear, estão os procedimentos recomendados para se obter uma simulação que concorde, na melhor forma possível, com a irradiação por nêutrons. O manual apresenta as seguintes seções:¹⁹

- Aparatos;
- Preparação de Amostras;
- Técnicas de Irradiação (incluindo pré-injeção de gás nobre);
- Cálculo de Danos;
- Análises Pós-Irradiação;
- Relatório de Resultados;
- Correlação e Interpretação.

Portanto, mostra-se que a simulação da irradiação de nêutrons por íons é um processo já bastante solidificado e difundido entre a comunidade de pesquisa nuclear, desde seu processo fundamental mais básico, passando pelos ajustes experimentais até a interpretação e correlação dos resultados obtidos.

2.4) DANOS POR IRRADIAÇÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

A estabilidade microestrutural sob o efeito da irradiação é de fundamental relevância para a utilização dos aços austeníticos como material de revestimento do combustível nuclear. É conhecido que a irradiação de nêutrons causa uma série de mudanças na microestrutura da matriz do aço austenítico, como formação de cavidades (e bolhas), precipitados, discordâncias (e anéis de discordâncias), pares de Frenkel e falhas de empilhamento tetraédricas.^{20,21,22}

A nucleação e crescimento desses defeitos dependem de fatores como a composição do aço,²³ seu estado metalúrgico,²⁴ a dose e a temperatura de irradiação.¹ O sistema de cavidades e bolhas é um dos principais fatores responsáveis pelo inchamento (*swelling*) e, conseqüentemente, da redução da vida útil de componentes fabricados com esses materiais. As cavidades são formadas por meio da aglomeração de vacâncias, que, por sua vez, tem sua densidade aumentada pela irradiação de nêutrons à qual estão expostas. Já as bolhas são cavidades preenchidas com átomos de gases nobres presentes

no material devido à transmutação do Fe (no caso da irradiação por nêutrons) ou de uma camada pré-injetada (irradiação por íons).

Outro tipo de defeito comum em aços austeníticos irradiados são os precipitados, ou seja, aglomerados de uma fase diferente da matriz. A formação de precipitados pode ser induzida, modificada ou facilitada pela irradiação. No caso de precipitados induzidos por irradiação, o precipitado se forma apenas por meio da irradiação, enquanto no caso modificado, o precipitado surge por meio e uma fase diferente pré-existente. Já no caso de precipitados facilitados, sua formação e crescimento são acelerados pela irradiação,²⁵ porém sua existência não está condicionada à irradiação, podendo, na maioria dos casos, ser atingida por tratamentos térmicos em condições específicas de temperatura e tempo. O diagrama Tempo-Temperatura-Precipitação (TTP) abaixo ilustra as condições de precipitação apenas por tratamento térmico para o aço AISI 316:

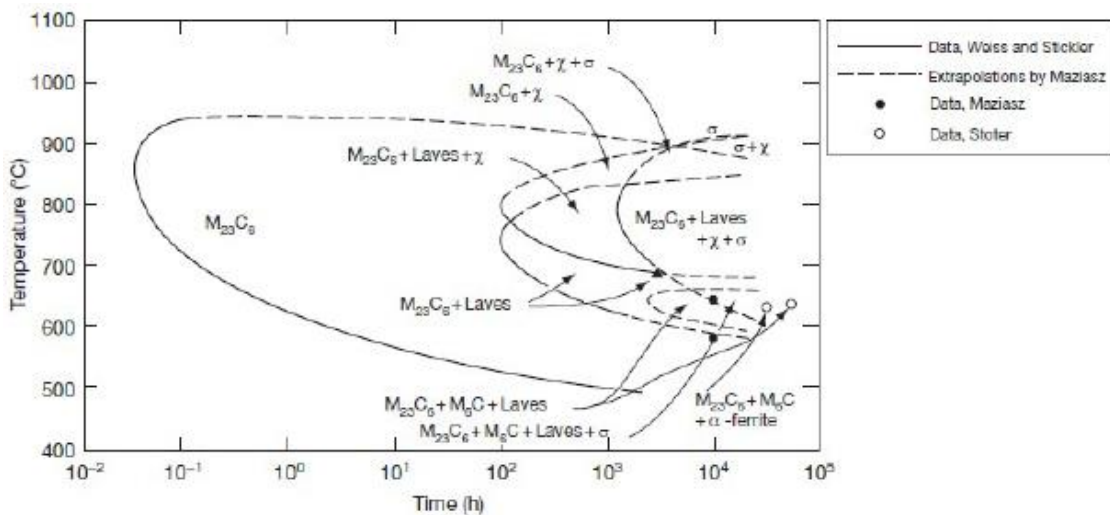


Figura 2.11: Diagrama TTP para o aço AISI 316.¹³

Já com a irradiação, os diferentes tipos de precipitados que podem aparecer em aços inoxidáveis austeníticos estão listados na tabela seguinte, juntamente com suas informações cristalográficas:²⁶

Radiation	Phase	Crystal structure	Lattice parameter (nm)	Morphology	Orientation in γ matrix	Volume misfit
-induced	γ' (Ni ₃ Si)	Cubic, A1 Fm $\bar{3}$ m	0.35	Spherical	Cube on cube	-0.1
	G (M ₆ Ni ₁₇ Si ₇)	Cubic, A1 Fm $\bar{3}$ m	1.12	Small rod	Random	0.05
	M ₂ P (FeTiP)	Hexagonal, C22, P321	0.6 ($c/a = 0.6$)	Thin lath	(1210) _{ppr} (001) _{γ}	-0.4
-modified	Cr ₃ P	Tetragonal, S $\bar{4}$ ₂ 14	0.92 ($c/a = 0.5$)	-	-	~0
	η (M ₆ C)	Cubic, B9, Fd $\bar{3}$ M	1.08	Rhombohedral	Cube on cube or twin	0.1
	Laves (A ₂ B)	Hexagonal, C14 P6 ₃ /mmc	0.47 ($c/a = 0.77$)	Faulted lath	Various	-0.05
-enhanced	M ₂ P (FeTiP)	Same	Same	Same	Same	Same
	MC	Cubic, B1 Fm $\bar{3}$ m	0.43	Spherical	Spherical	0.7
	η (M ₆ C)	Same	Same	Same	Same	Same
	τ (M ₂₃ C ₆)	Cubic, D8 ₄ Fm $\bar{3}$ m	1.06	Rhombohedral platelet	Cube on cube or twin	0.1
	Laves (A ₂ B)	Same	Same	Same	Same	Same
	σ	Tetragonal, D8 ₆ p4/mnm	0.88 ($c/a = 0.52$)	Various	Various	~0
	χ	Cubic, A12 143m	0.89	various	various	0.05

Tabela 2.3: Possíveis precipitados presentes após irradiação.²⁶

Na literatura, encontram-se vários estudos sobre formação de precipitados em aços austeníticos em ambiente de reator nuclear e após irradiação iônica^{27,28,2}. No caso específico do AISI 316, de acordo com Renault-Laborne et al.²⁷, o aço apresenta formação de diversos tipos precipitados, das fases M₆C, M₂₃C₆, Ni₃Si (γ') e M₆Ni₁₇Si₇ (G), após irradiação no reator Phénix (localizado na França) a uma temperatura média de 390°C e dose de 39 dpa. Já Jiao e Was observaram clusters ricos em Ni/Si, precursores da fase G, no AISI 316 irradiado com íons Fe⁺⁺ a 5 MeV, em uma temperatura média de 380°C a 46 dpa.²⁸

A formação de precipitados em uma matriz de aço ocorre, majoritariamente, por nucleação heterogênea, onde a matriz utiliza-se da presença de defeitos de não equilíbrio termodinâmico pré-existentes (discordâncias, intersticiais, fronteiras de grão, superfícies livres, etc.) que geram um aumento na energia livre do material, como centros nucleadores de outras fases, uma vez que a formação de um núcleo de uma nova fase aniquila o defeito, liberando energia, diminuindo, dessa forma, a barreira de energia de ativação, facilitando a formação da nova fase.²⁹

Dependendo do tipo de precipitado, sua formação pode ocorrer prioritariamente em fronteiras de grão ou no núcleo do grão, levando em consideração a difusão para essas regiões de determinados elementos presentes na liga. Em aços inoxidáveis austeníticos, Cr e Fe são depletados para os contornos de grão sob irradiação, enquanto elementos como Ni e outros elementos como P, Si, etc., são enriquecidos na região central do grão. Esse enriquecimento de Ni e Si favorece a formação das fases G e γ'

nos núcleos dos grãos, enquanto dificulta sua formação nos contornos de grão.

Para as fases ricas em carbono, como MC, $M_{23}C_6$ e M_6C , suas formações dependem do conteúdo de carbono previamente disponível na matriz, do grau de solubilização da liga e da temperatura de irradiação, pois a difusão do carbono em aços é extremamente sensível à temperatura, alterando drasticamente a cinética de formação dessas fases.

2.5) DIFUSÃO DE CARBONO EM AÇOS AUSTENÍTICOS

A difusão do carbono em aços austeníticos rege a formação de fases ricas neste elemento, como citado previamente. Para que se atinja a quantidade de carbono necessária em uma determinada região para a formação de precipitados, uma série de eventos deve ocorrer. Primeiramente, a quantidade de carbono solubilizado disponível na matriz deve ser suficiente para que, com a difusão, haja a aglomeração dos átomos numa região, onde, ao ligar-se com átomos de outras espécies, ocorra a formação do precipitado. Além disso, para que a difusão ocorra em uma quantidade suficiente para a formação das fases, deve haver uma combinação de parâmetros: a dependência do coeficiente de difusão do carbono com a temperatura faz com que, a uma dada temperatura, o tempo de irradiação deva ser suficiente para que os átomos de carbono dissolvidos na matriz difundam de uma faixa de espessura da amostra para a região aonde irão se formar os precipitados, ou seja, se o material possui 1 mm de espessura e a irradiação dura 10 h, o coeficiente de difusão do carbono na temperatura na qual está o sistema deve ser suficiente para que os átomos ao menos percorram, aproximadamente, 1 mm em 10 h.

Partindo da fórmula geral para a variação do coeficiente de difusão com a temperatura para qualquer material, têm-se:

$$D = D_0 \exp \frac{E_A}{RT} \quad (4)$$

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

Um estudo mais específico da influência da temperatura de tratamento térmico sobre o coeficiente de difusão no carbono em uma matriz austenítica foi realizado por

Thibaux et al., avaliando a diferença de concentração de carbono da superfície da matriz ao longo de experimentos de carburização em temperaturas de $T = 500$ a 900°C . O resultado obtido empiricamente que melhor modelou a variação do coeficiente de difusão em função da temperatura é dado pela expressão abaixo: ³⁰

$$D = 1,23 \cdot 10^{-6} \exp \frac{-15050}{T} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] \quad (5)$$

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

3 TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A parte experimental do trabalho consiste nas seguintes atividades:

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

3.1) PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA IMPLANTAÇÃO E IRRADIAÇÃO

Dentre as ligas utilizadas para revestimento de combustíveis nucleares em reatores de fissão nuclear, encontram-se aços austeníticos da série 300, tais como o AISI 316L, material utilizado nesse projeto. As amostras para implantação e irradiação foram obtidas a partir de chapas quadradas de 10 cm x 10 cm, com 250 μm de espessura. Com o intuito de já preparar as amostras para a última etapa do processo, a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), as amostras são previamente cortadas por um estampador próprio em discos de 3 mm de diâmetro, de acordo com o padrão para a análise por esse tipo de técnica.

Após as amostras estarem no diâmetro correto, realiza-se um polimento mecânico, visando tornar a superfície o mais livre de rugosidades possível, uma vez que as técnicas de implantação ocorrem em uma região muito próxima da superfície (dezenas de nanômetros). Para tal polimento, as amostras são coladas com cera quente em suportes de aço e alocadas dentro de um *grinder* com precisão de medição de espessura da ordem de micrômetros. Posteriormente, são utilizadas, primeiramente, as lixas metalográficas das classes 1200, 2400 e 4000, nessa ordem, para a realização do polimento manual no equipamento *grinder*. Após o polimento com a lixa 4000, realiza-se polimento manual com pastas de diamante de 1 μm , e, após, $\frac{1}{4}$ μm , sobre um feltro umedecido próprio para esse tipo de polimento. É extremamente importante que o suporte com as amostras seja lavado com água filtrada corrente por alguns minutos entre os polimentos com pasta de diamante para que se evite contaminação do feltro com a pasta de menor granulometria com grãos da pasta de maior granulometria, o que prejudica o resultado final do polimento.

Nota-se, pelas imagens abaixo, feitas em microscopia óptica, a diferença na rugosidade superficial da amostra entre o estado inicial e após o último polimento, com a pasta de diamante de $\frac{1}{4} \mu\text{m}$:

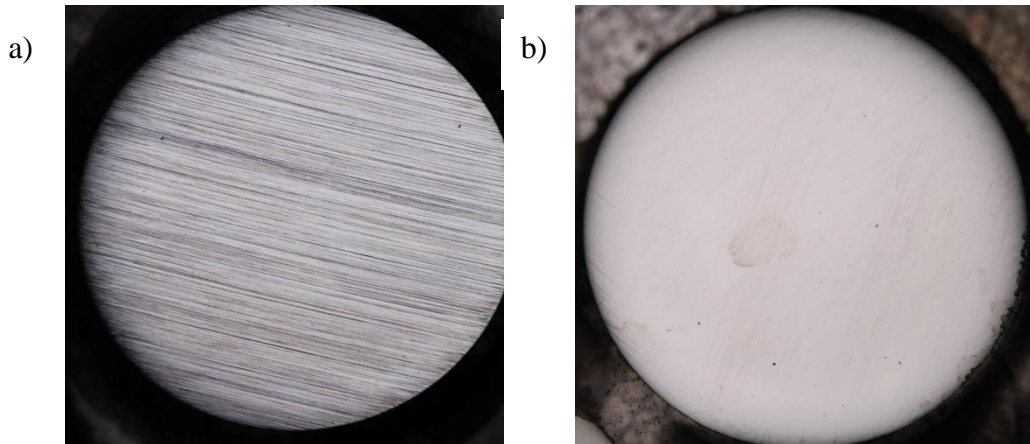


Figura 3.1: Amostra de AISI 316L antes (a) e depois (b) das etapas de polimento.

Após as amostras estarem polidas, faz-se um recozimento inicial, a 1100°C , por 2h, com o intuito de aliviar a matriz austenítica de possíveis tensões internas resultantes do trabalho a frio (polimento), além de tentar solubilizar o máximo possível de carbonetos que podem ser formados devido à presença de carbono na composição da liga. Essa eliminação dos carbonetos também é necessária porque alguns dos precipitados induzidos por irradiação podem conter carbono em sua composição, então é fundamental que se elimine previamente esses precipitados para que se possam distinguir precipitados formados exclusivamente como efeito da etapa de irradiação. Para saber o tempo e temperatura de recozimento, deve-se observar o digrama tempo-temperatura-precipitação do aço, representado na figura 2.11, novamente reproduzido abaixo:

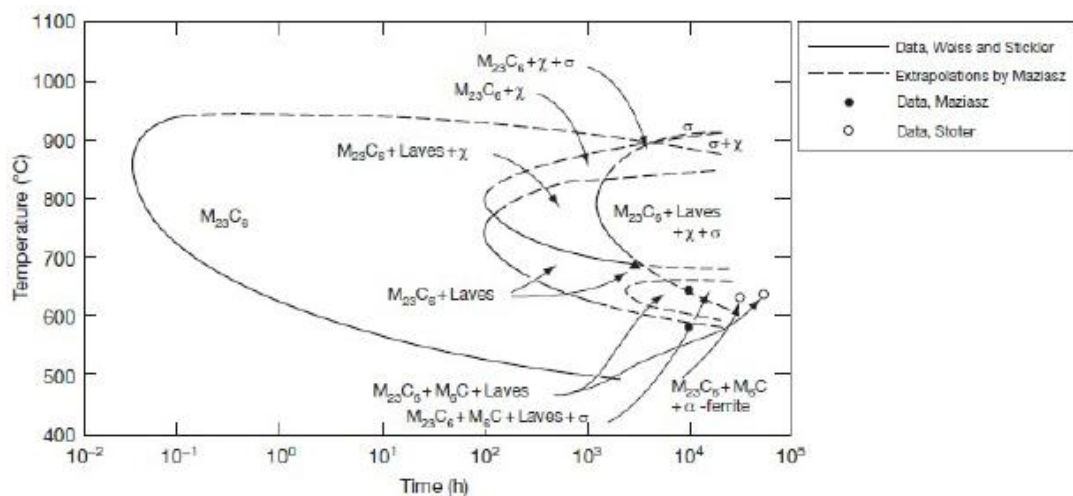


Figura 2.11: Diagrama TTP para o aço AISI 316.¹³

Percebe-se que, para o aço AISI 316L, a partir de uma temperatura em torno de 950°C, não ocorre mais a formação de nenhum tipo de precipitado. Dessa forma, escolheu-se, por uma margem de segurança, a temperatura de 1100°C, por um período de 2h, como parâmetros para essa etapa de recozimento. As amostras são posicionadas em pequenos “barquinhos” de quartzo, e introduzidas em um tubo também de quartzo. Após as amostras serem inseridas no tubo, são submetidas a um vácuo de aproximadamente 5×10^{-6} mbar, que se atinge por meio de um vácuo primário ($\sim 1 \times 10^{-3}$ mbar) com uma bomba mecânica, e, posteriormente, uma bomba difusora. Só após atingir o vácuo, o tubo é inserido no forno previamente aquecido até a temperatura desejada. O forno utilizado para essa etapa está disponível no laboratório de implantação iônica. Após o término do recozimento, as amostras são retiradas do forno e resfriadas à temperatura ambiente, o que gera uma taxa de resfriamento relativamente baixa, porém suficiente para que não haja nova formação de precipitados.

3.2) IMPLANTAÇÃO DE GÁS INERTE

Após o recozimento inicial, as amostras estão prontas para a implantação de gás inerte. Como dito anteriormente, gases inertes são subprodutos da fissão nuclear do ferro, principal componente dos aços, e são um dos principais fatores que influenciam a formação de defeitos em materiais sob irradiação em reatores nucleares. Os materiais que revestem os combustíveis sofrem mudanças microestruturais, tais como o *swelling* (inchaço) e formação de nanocavidades e bolhas (cavidades preenchidas de átomos de gases inertes) devido à presença desses átomos de gases inertes. Para simular essa quantidade de gás inerte difundido dentro da liga de aço, é feito um processo de implantação iônica, onde átomos de um gás inerte são implantados de forma a constituírem um platô de composição razoavelmente homogênea a uma determinada profundidade da superfície da amostra. O gás inerte mais utilizado, de acordo com a literatura, é o hélio (He), pois trata-se de um dos principais subprodutos de fissão do U, assim como o Xe, afetando a região de interface do material de revestimento do combustível. O Xe é um gás inerte pesado, de forma que o implantador de íons do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS não possui energia suficiente para implantar Xe a profundidades razoáveis. Estudos mostram que os gases inertes seguem uma lei universal,^{31,32} de forma que os estudos gerados com outro gás nobre pode, em princípio, ser escalonado para o caso do Xe. Assim, escolheu-se o Ar como gás inerte a

ser implantado, pois se trata do gás inerte mais pesado que o implantador possui energia suficiente para implantar na região de interesse.

Para saber os parâmetros corretos de energia e dose de implantação do processo, foram feitos os cálculos de concentração de átomos implantados em função da profundidade por meio do controle de energia e dose de implantação, conforme:

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

O gráfico abaixo representa os melhores parâmetros encontrados de energia e dose, em três etapas, além da soma das três doses, que representa o perfil de concentração final de composição:

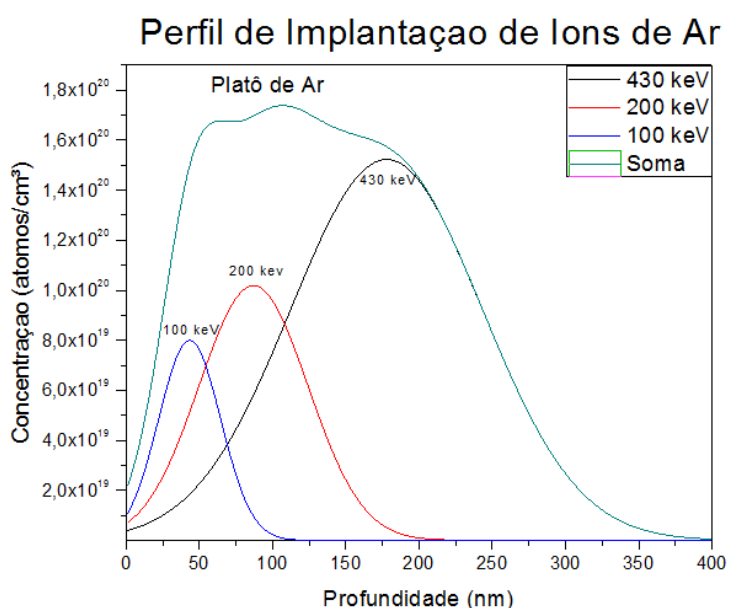


Figura 3.2: Cálculo de Implantação de *plateau* de Ar.

Outra forma de análise é feita por meio do software SRIM/TRIM 2013, que fornece simulações de perfis de implantação, segundo o método de Kinchin-Pease.³³ A tabela abaixo ilustra os melhores parâmetros encontrados para a implantação de Ar, enquanto a figura ilustra a simulação feita no software SRIM:

Energia (keV)	Dose (átomos/cm²)
100	$4,25 \times 10^{14}$
200	$9,5 \times 10^{14}$
430	$2,5 \times 10^{15}$
Soma	$3,875 \times 10^{15}$

Tabela 3.1: Dados de implantação de Ar.

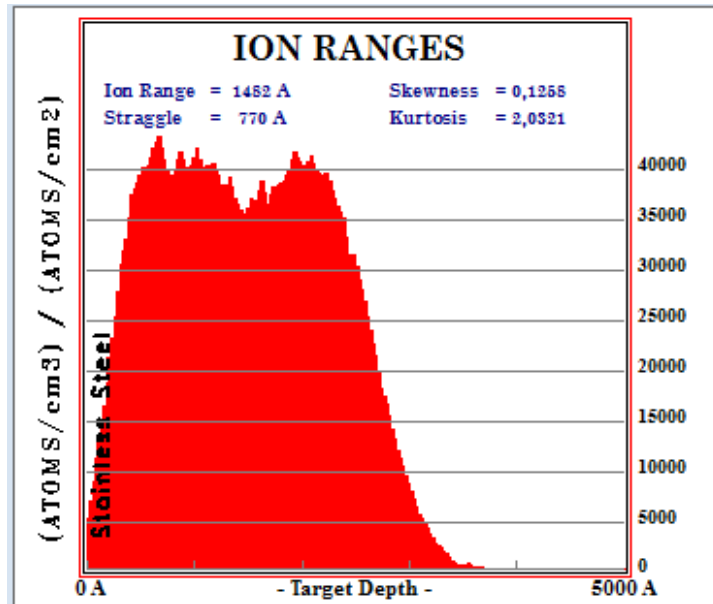


Figura 3.3: Simulação da implantação de Ar no SRIM.

Nota-se uma boa concordância entre o cálculo e a simulação no SRIM. Também se percebe pela simulação que o perfil de implantação apresenta uma variação máxima de concentração na região do platô de, aproximadamente, 15%, o que é aceitável para o objetivo proposto. As doses foram escolhidas seguindo a proporção da simulação acima, e totalizando uma dose equivalente a 0,25% atômico de Ar em relação à amostra. Isso se atinge partindo da densidade atômica da amostra, 8×10^{22} átomos/cm³, e sabendo que a região do *plateau* de implantação é de, aproximadamente, 200 nm de espessura, têm-se:

$$8 \times 10^{22} \frac{\text{at}}{\text{cm}^3} \times 2 \times 10^{-5} \text{cm} \times 0,25\% = 4 \times 10^{15} \frac{\text{at}}{\text{cm}^2}$$

Portanto, percebe-se que a soma das doses condiz com o valor esperado em termos de porcentagem atômica para os átomos de Ar em relação aos átomos da matriz.

Após os parâmetros estarem ajustados, os discos de 3 mm de diâmetro e aproximadamente 200 µm de espessura (após o polimento) são posicionados em um porta-amostras de cobre, coberto com máscara de aço, confeccionado na oficina mecânica do Laboratório de Implantação Iônica, conforme especificações a seguir:

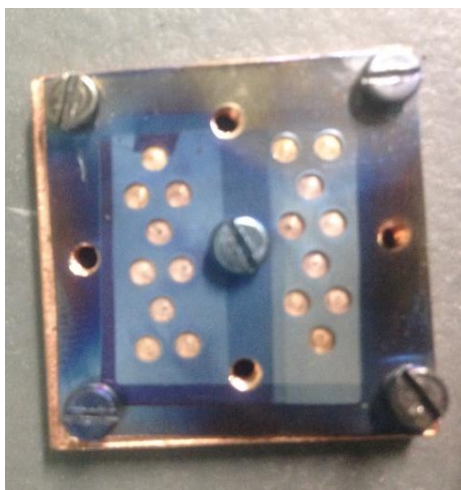


Figura 3.4: Porta-amostra de Cu (quadrado, com 2 cm de lado) com máscara de aço, utilizado tanto na etapa de implantação de Ar como na etapa de irradiação de Au.

A espessura dos poços onde são depositadas as amostras são propositalmente inferiores às das amostras, de forma que a máscara, ao ser parafusada, pressione as amostras, conferindo melhor ajuste mecânico, além de melhor contato térmico, o que garante a uniformidade de temperatura do porta-amostros com as amostras, uma vez que a temperatura do sistema é medida pela temperatura do porta-amostros, e, a partir desse dado, infere-se a temperatura das amostras como sendo a mesma. As dimensões do porta-amostros devem-se à janela de implantação do equipamento, que é de 2 cm x 2 cm.

Para a produção de íons neste processo com esses valores de energia, o implantador utilizado é o HVEE500, de aceleração máxima de 500 kV, disponível no Laboratório de Implantação Iônica. O processo de produção de íons acontece a partir da injeção de gás ou da evaporação térmica de uma amostra sólida contendo o elemento desejado a ser implantado a partir de uma fonte submetida a altas temperaturas.¹⁷ Para que os átomos sejam transformados em íons positivos, o vapor formado é bombardeado com elétrons, arrancando mais elétrons dos átomos do material, transformando-os em íons positivos. Posteriormente aplica-se um potencial negativo (10 a 30 eV), sendo assim possível separar os íons positivos da fonte, e então direcioná-los para um espectrômetro de massa, que seleciona os íons desejados a partir da relação carga/massa. Essa seleção é feita por meio da aplicação de um campo magnético na trajetória curva dos íons no espectrômetro, obedecendo a equação de Lorentz para a força magnética:

$$\vec{F} = q (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (6)$$

Assim, enquanto os íons que não obedecem a relação carga/massa não completam a curva, os íons que obedecem a relação necessária seguem a sua trajetória, sendo acelerados em um tubo linear submetidos a um potencial ajustado de forma a se atingir a energia de implantação desejada.

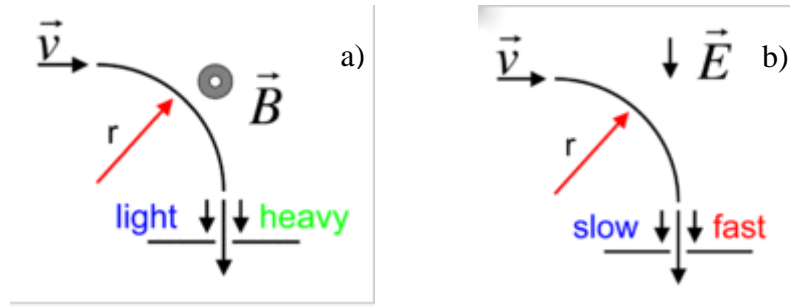


Figura 3.5: Partes magnética (a) e elétrica (b) da seleção de carga/massa realizada por um espectrômetro.³⁴

A implantação é realizada sob alto vácuo, a temperatura ambiente.

3.3) RECOZIMENTO PARA CRESCIMENTO DE DEFEITOS

Após a implantação de gás inerte, é necessário que os defeitos sejam formados, uma vez que, em um ambiente de reator nuclear, os danos são gerados por meio da interação dos nêutrons resultantes do processo de fissão do combustível atravessando o material de revestimento, formando certa composição de gases inertes. Para que essa formação de defeitos ocorra, é necessário um segundo tratamento térmico, com o intuito de favorecer a nucleação de bolhas (i.e. cavidades contendo átomos de gás). Por outro lado, em amostras de controle não implantadas com gás inerte, pode-se observar a formação de cavidades resultantes apenas da aglomeração de vacâncias. Na literatura, tais cavidades se denominam “voids”. Neste trabalho os “voids” são referidos apenas como cavidades.

Para a realização desse tratamento térmico, é necessário o cuidado para que se evite a formação de precipitados gerados exclusivamente pelo tratamento térmico, crescendo exclusivamente as cavidades que são os centros nucleadores para os precipitados induzidos por irradiação. Para evitar a formação de carbonetos, há um limite na relação entre temperatura e tempo, conforme mostra a figura 2.11 (reproduzida na seção 3.1), que ilustra o momento onde se formam carbonetos.

Assim, nota-se que, com uma margem de segurança, um recozimento a 550°C por 2h é suficiente. Assim como no primeiro tratamento térmico realizado, os parâmetros, com exceção da temperatura, são mantidos: Escolheu-se um tempo de recozimento de 2h, sob vácuo de 1×10^{-6} mbar, com taxa de resfriamento lenta, ao ar livre. O forno e o tubo utilizados nessa segunda etapa de recozimentos também são os mesmos utilizados na etapa logo após o polimento inicial.

3.4) GERAÇÃO DE DANOS POR MEIO DA IRRADIAÇÃO DE ÍONS

Nos reatores nucleares, os danos são acumulados ao longo do tempo devido à irradiação por nêutrons, provindos das reações de fissão nuclear das pastilhas de combustível, geralmente compostas de dióxido de urânio (UO_2).¹⁰ Para a simulação dessa irradiação por nêutrons são utilizados íons energéticos, que geram a mesma quantidade de dano, quantificado em termos de dpa, em um intervalo de tempo bem menor, e não tornam a amostra radioativa. Considerando que, segundo a literatura, a unidade dpa independe da fonte geradora, sendo o dano gerado equivalente para diferentes fontes, diversos íons podem ser utilizados como fonte de geração de defeitos. Optou-se por íons de ouro (Au), por dois motivos: trata-se de um íon bastante pesado, que produz cascatas de colisões com muitos átomos deslocados. Isto significa que são necessárias fluências menores das que seriam necessárias para produzir a mesma quantidade de dpa com íons mais leves. O segundo fator para a escolha do íon de ouro é que, analisando as simulações feitas para diferentes íons que atinjam uma profundidade média de 200 nm, os íons de ouro representaram uma boa condição de energia (5 MeV), facilmente reproduzível no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, uma vez que a produção de feixes de ouro a altas energias, com partículas duplamente ionizadas, já é dominada com sucesso, o que significa que os feixes de Au são relativamente mais intensos e estáveis, o que representa uma vantagem na duração de irradiações a altas doses. Partindo da profundidade onde foram implantados os átomos de gás inerte (Ar) na amostra ($0 < R_p < 250$ nm), para que seja possível irradiar os íons de ouro, eles necessariamente devem atravessar essa região, como ocorre com os nêutrons em um reator. Assim, com certa margem de segurança, calcula-se a penetração dos íons na amostra para, aproximadamente, 500 nm, de forma que os íons não se alojem na amostra na mesma região dos átomos de gás inerte. Ressalta-se que a função dos íons é

atravessar a região contendo a camada de gás inerte, onde, ao longo de seu percurso, gerem cascatas de colisões que alterem as posições dos átomos na rede, de forma a criar os precipitados e defeitos desejados para análise. A simulação para os íons de ouro na matriz de um aço austenítico foi feita no software SRIM 2008, supondo a composição como 74% Fe, 18% Cr e 8% Ni, corrigindo os valores de energia de deslocamento de 25 eV para 40 eV e de energia de rede de 3eV para 0 eV, segundo Maziasz et al.,³³ obtendo-se, assim, o resultado mostrado na figura abaixo:

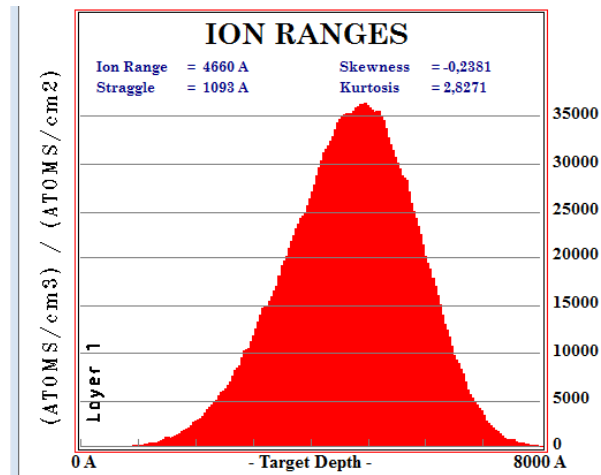


Figura 2.9: Simulação de implantação de íons de Au a 5 MeV em matriz de Fe com 800 nm de espessura utilizando o software SRIM.

Uma vez que a energia esteja bem definida, deve-se ajustar a dose para atingir os valores de dpa desejados. As doses escolhidas foram de 20 e 40 dpa, uma vez que essas doses representam um alto valor de danos gerados na matriz, sendo assim mais fácil a análise dos precipitados e bolhas formados. Para isso, utiliza-se a relação:

$$dpa = \frac{\text{dose} \times \text{taxa de geração de vacâncias do íon}}{\text{densidade atômica do material da amostra}} \quad (7)$$

Sabendo que a densidade atômica do AISI 316L é de, aproximadamente, 8×10^{22} átomos/cm³, utiliza-se a simulação feita no SRIM para se obter o valor da taxa de geração de vacâncias do íon de Au a 5 MeV na matriz do aço, mostrada a seguir:

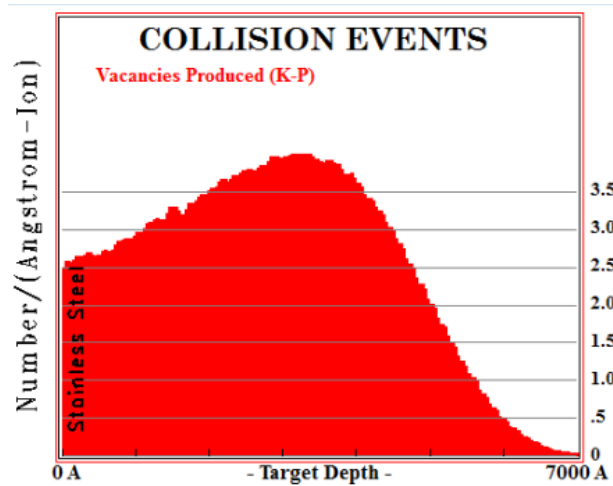


Figura 3.6: Simulação da geração de vacâncias de Au a 5 MeV na matriz AISI 316L.

Assim, percebe-se que, na faixa de espessura de interesse (0 a 250 nm, região onde se localiza a camada de Ar), a taxa de geração média de vacâncias é de 3 vacâncias/(ion/angstrom), ou $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$. Aplicando na fórmula de cálculo de dpa, chega-se a:

$$\text{Para } 20 \text{ dpa: } 20 = \frac{\text{dose} \times 3 \times 10^8}{8 \times 10^{22}}, \text{ logo } \text{dose} = 5,3 \times 10^{15} \frac{\text{átomos}}{\text{cm}^2}$$

$$\text{Para } 40 \text{ dpa: } 40 = \frac{\text{dose} \times 3 \times 10^8}{8 \times 10^{22}}, \text{ logo } \text{dose} = 1,06 \times 10^{16} \frac{\text{átomos}}{\text{cm}^2}$$

Assim, os valores de dose a serem utilizados para a irradiação escolhidos foram de 5×10^{15} e 1×10^{16} átomos/cm². Nesse caso, a irradiação deve ser feita no acelerador Tandatron do Laboratório de Implantação Iônica, que possui tensão de aceleração máxima de 3 MV. A geração do feixe nesse acelerador é muito semelhante à geração de feixe no implantador HVEE discutido anteriormente. Átomos de Au são gerados via *sputtering* utilizando um feixe de Cs e passam por um canal contendo átomos de Li, ficando carregados negativamente e sendo direcionados até um *magnetron* de injeção onde é feita a primeira seleção de carga/massa. Os íons selecionados são acelerados até o *stripper*, que possui um fluxo de N₂ que retira os elétrons desses íons, tornando-os positivos. Depois, esses íons passam por uma nova seleção de carga/massa e são finalmente acelerados para a câmara onde são irradiados sobre o material da amostra.¹⁷ Todo o processo é realizado em alto vácuo. Nota-se que, devido ao limite de tensão de aceleração de 3 MV, os íons de Au, para atingirem energia de 5 MeV, devem estar, ao menos, duplamente ionizados.

3.5) PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Após a irradiação, é necessária a preparação das amostras para o MET. Esse processo consiste nas seguintes etapas:

Afinamento/Dimpling: Uma nova etapa de afinamento é necessária, dessa vez no equipamento *Dimpler*, modelo 656 da Gatan, onde um disco rotatório em duas dimensões, em contato com uma pasta de diamante, é pressionado contra a amostra, até a amostra atingir uma espessura média de 70 μm . Posteriormente, cava-se uma “cavinha” na superfície da amostra, até atingir uma espessura média de 40 μm , dando à amostra o seguinte perfil:

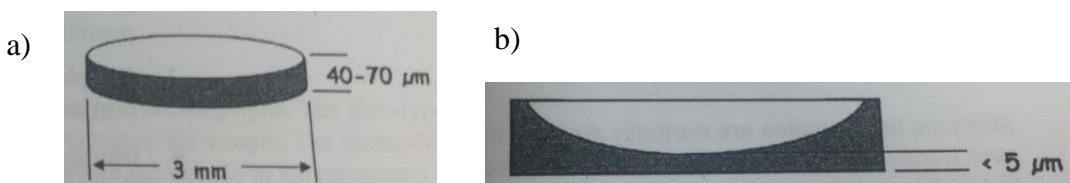


Figura 3.7: Perfil da amostra antes (a) e depois (b) do processo de *dimpling*.

Ion Milling: Após a cova ser feita, a etapa de *ion milling* promove um desbaste iônico do material a baixo ângulo em *single-tilt* (desbaste apenas por cima). Normalmente, íons de Ar são utilizados nesse processo, a um ângulo que depende da espessura da amostra conforme a seguinte tabela:

Espessura da cova (μm)	Ângulo Mínimo de Desbaste
40	3°
50-70	4°
70-100	5°
100-150	6°
150-200	7°

Tabela 3.2: Tabela de ângulo do feixe em função da espessura da amostra.

A energia do feixe iônico depende da taxa de desbaste que se quer e do nivelamento da área de interesse. Normalmente, para procedimentos padrões, uma energia em torno de 4 keV é suficiente, com ângulo de 6° em relação à amostra, o que confere uma taxa de desbaste suficiente para ser realizada ao longo de algumas horas. Esse processo dura até o momento em que um furo ocorre na amostra. Nesse ponto, a borda do furo possui um formato de cunha, ou seja, sua espessura aumenta

gradativamente conforme aumenta a distância ao orifício, logo a região imediatamente em torno do furo possui espessura nanométrica (~ 100 nm), suficiente para a análise no MET. Em geral, ainda se faz, por último, um desbaste final de íons com energia em torno de 1 keV e ângulo de 3° , para melhorar a uniformidade da superfície da região em torno da borda do furo. O perfil final da amostra se apresenta da seguinte forma:

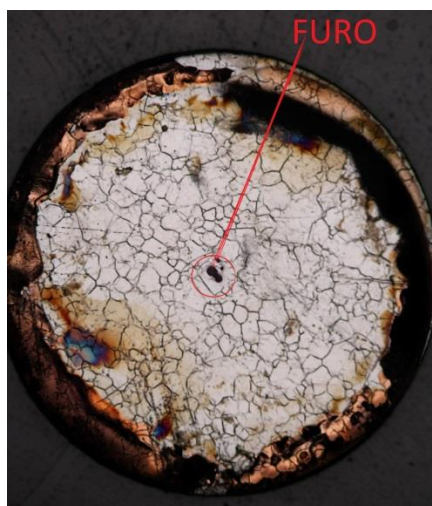


Figura 3.8: Microscopia óptica da amostra após etapa de desbaste iônico, mostrando o orifício no centro.

3.6) ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Por fim, as amostras são analisadas via Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), utilizando o microscópio JEM-2010 da JEOL, com feixe de elétrons de 200 keV como energia, disponível no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. Várias técnicas de imageamento são utilizadas, dependendo da necessidade para cada amostra, além da obtenção de padrões de difração.

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica comumente utilizada na análise e caracterização da microestrutura e da morfologia de materiais sólidos. Um feixe de elétrons é acelerado a uma determinada energia, tipicamente entre 80 e 300 kV, em direção à amostra, que deve ser suficientemente fina (≈ 100 nm) para que o feixe possa atravessá-la, seguindo seu curso em direção a um anteparo, dessa forma transmitindo as características da amostra de acordo com os espalhamentos elásticos e inelásticos sofridos ao longo de sua trajetória dentro da amostra.

O funcionamento do microscópio ocorre primeiramente pela extração do feixe de elétrons de uma fonte (canhão) por emissão termiônica (filamento de tungstênio (W)

ou cristal de hexaboreto de lantânio (LaB_6) ou emissão de efeito de campo (FEG, ponteiros de tungstênio). Após, o feixe é acelerado em direção ao alvo, passando, primeiramente, por uma abertura, cujo objetivo é aumentar as coerências espacial e temporal, ou seja, diminuição das diferenças de trajetória (espacial) e energia (temporal) entre os elétrons presentes no feixe. Posteriormente, os elétrons passam pelas lentes magnéticas condensadoras, cuja função é controlar o brilho e o ângulo de convergência do feixe ao incidir sobre a amostra, que, por sua vez, localiza-se no plano do conjunto de lentes que representam o coração do microscópio eletrônico de transmissão: as lentes objetivas. Elas são responsáveis pela focalização dos elétrons em um plano focal inferior (PFI), permitindo a formação de uma primeira imagem intermediária logo abaixo desse plano. O próximo conjunto de lentes, denominadas intermediárias, seleciona a informação gerada no PFI (difração) ou no ponto de formação da imagem da lente objetiva (imagem) para que, em seguida, o conjunto de lentes denominadas projetoras possa ampliar essa informação, possibilitando sua visualização na tela fluorescente ou na câmera CCD. A estrutura básica de um microscópio eletrônico de transmissão é mostrado na figura a seguir:

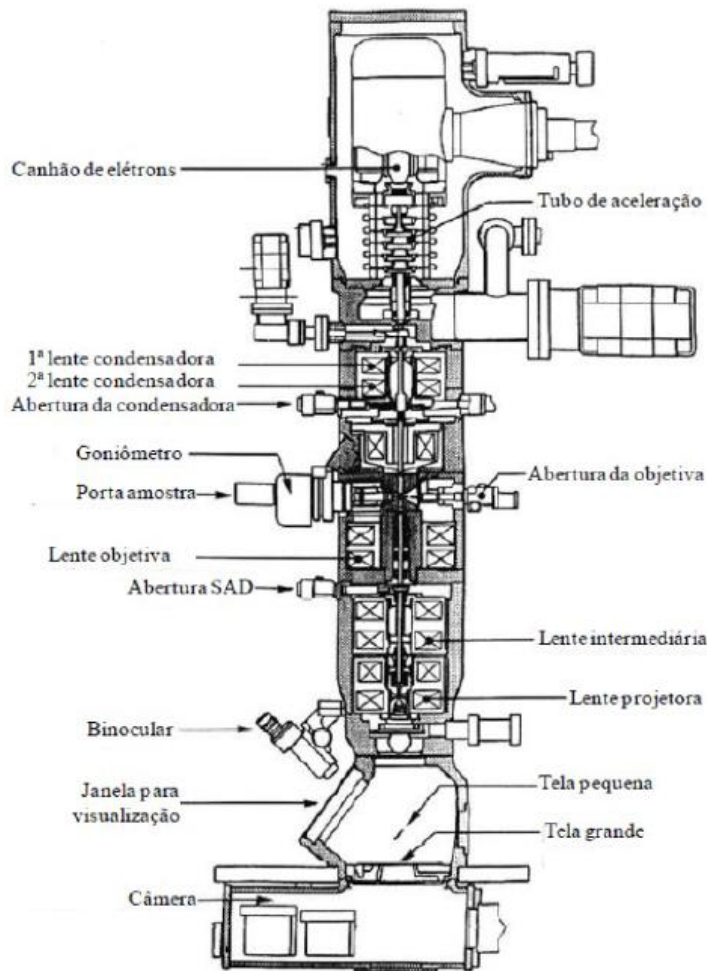


Figura 3.9: Imagem esquemática dos componentes de um microscópio eletrônico de transmissão.¹⁷

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

elétron incidente sobre uma amostra são exemplificados na figura a seguir:



Figura 3.10: Processos de espalhamento sofridos por elétrons ao interagir com a amostra.

O tipo de informação obtido de uma análise no microscópio eletrônico de varredura pode ser obtido por diferentes tipos de contrastes que podem ocorrer no padrão de espalhamento do feixe gerado pela amostra. São quatro tipos de contraste, que serão brevemente discutidos a seguir.

1. Contraste de Massa-Espessura

Diferencia os elementos presentes na amostra por meio do número atômico (diferentes massas) ou da combinação entre variação de densidade e espessura, uma vez que, quanto maior a densidade do material, maior o número de centros espalhadores por área, logo o número de elétrons espalhados elasticamente e incoerentemente também é maior. Para acentuar esse tipo de contraste, deve-se inserir a abertura da lente objetiva, que “bloqueia” os elétrons espalhados a ângulos maiores, dessa forma tornando a imagem mais escura nas regiões que possuem essa maior densidade de centros espalhadores, ou seja, gerando um contraste entre as regiões.

2. Contraste de difração

O contraste de difração ocorre devido ao espalhamento elástico coerente dos elétrons, que interagem como uma onda espalhada simultaneamente por diversos átomos em ângulos específicos determinados pela Lei de Bragg. Este tipo de contraste permite diferenciar regiões que apresentem algum tipo de defeito estendido, como anéis de discordâncias, além de identificar a cristalinidade da amostra.

3. Contraste de Fase

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

4. Contraste Z

Esse tipo de contraste provém do espalhamento elástico do feixe de elétrons pelos núcleos atômicos presentes na amostra, sendo o feixe espalhado coletado em um detector em forma de anel localizado logo abaixo da amostra. O ângulo em que os elétrons são espalhados depende do número atômico Z^2 do alvo (seção de choque de Rutherford), e pode ser selecionado especificamente. Dessa forma, a quantidade de elétrons detectados é proporcional à concentração de elementos em cada ponto varrido pelo feixe.

A figura a seguir ilustra os tipos de contraste vistos acima:

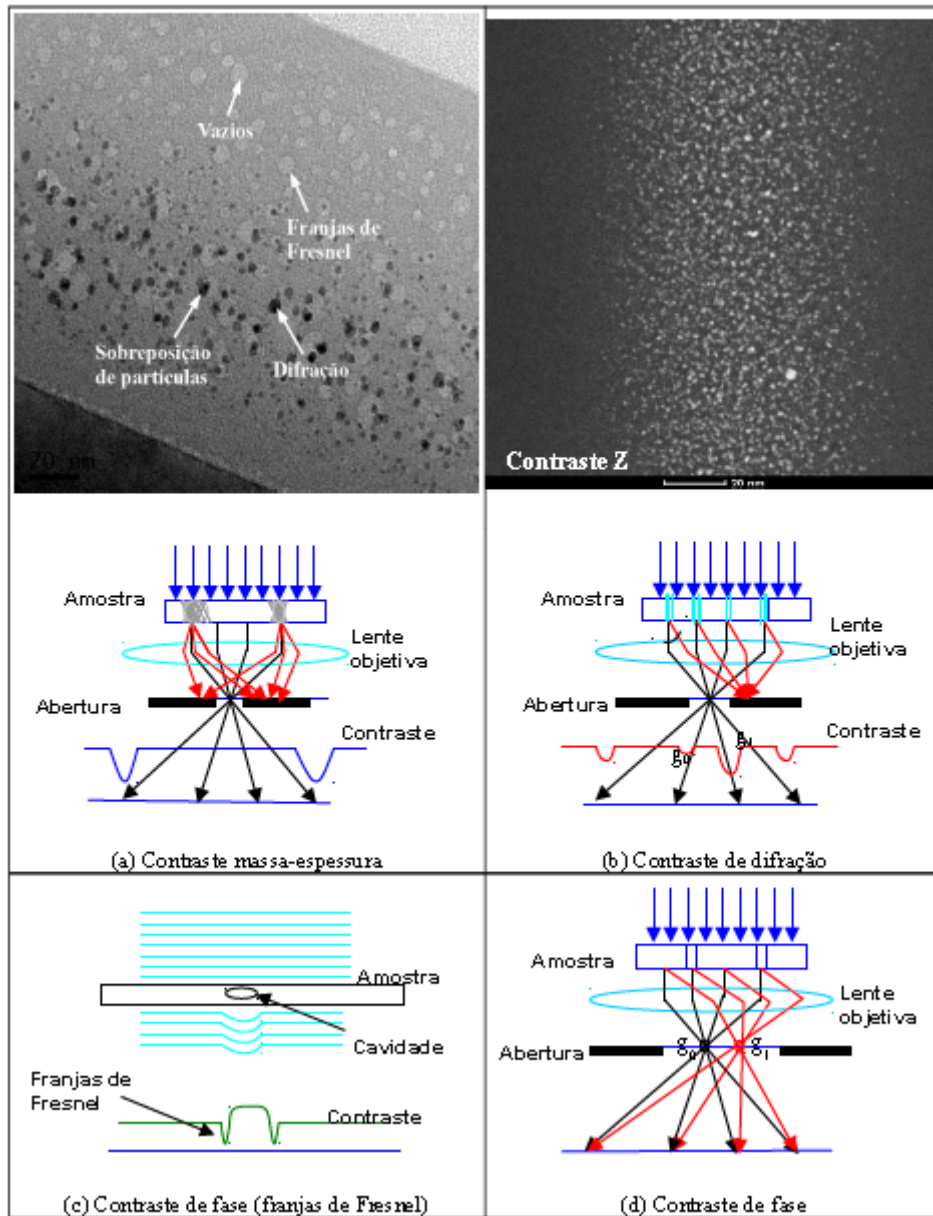


Figura 3.11: Representação esquemática de técnicas de contraste utilizadas no MET.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

O microscópio eletrônico utilizado neste trabalho é o modelo JEM-2010 da JEOL, com tensão de operação de 200 kV, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS.

4.1) AMOSTRAS SEM IMPLANTAÇÃO DE ARGÔNIO

Um conjunto de amostras de controle (i.e. sem implantação de Ar), após as etapas de polimento e recozimento iniciais, foi diretamente irradiado com íons de Au acelerados a 5 MeV, dose de 40 dpa, na temperatura de 550 °C. Dessa forma torna-se possível analisar os danos gerados apenas pela irradiação de Au, nas mesmas condições utilizadas nas amostras contendo Ar. Em outras palavras, torna-se possível estudar comparativamente como o processo de irradiação afeta o crescimento das bolhas e se as mesmas afetam o desenvolvimento microestrutural da amostra como um todo. A figura 4.1 mostra uma micrografia de campo claro ilustrando os efeitos da irradiação de Au na amostra de controle irradiada a uma temperatura de 550°C e dose de 40 dpa.

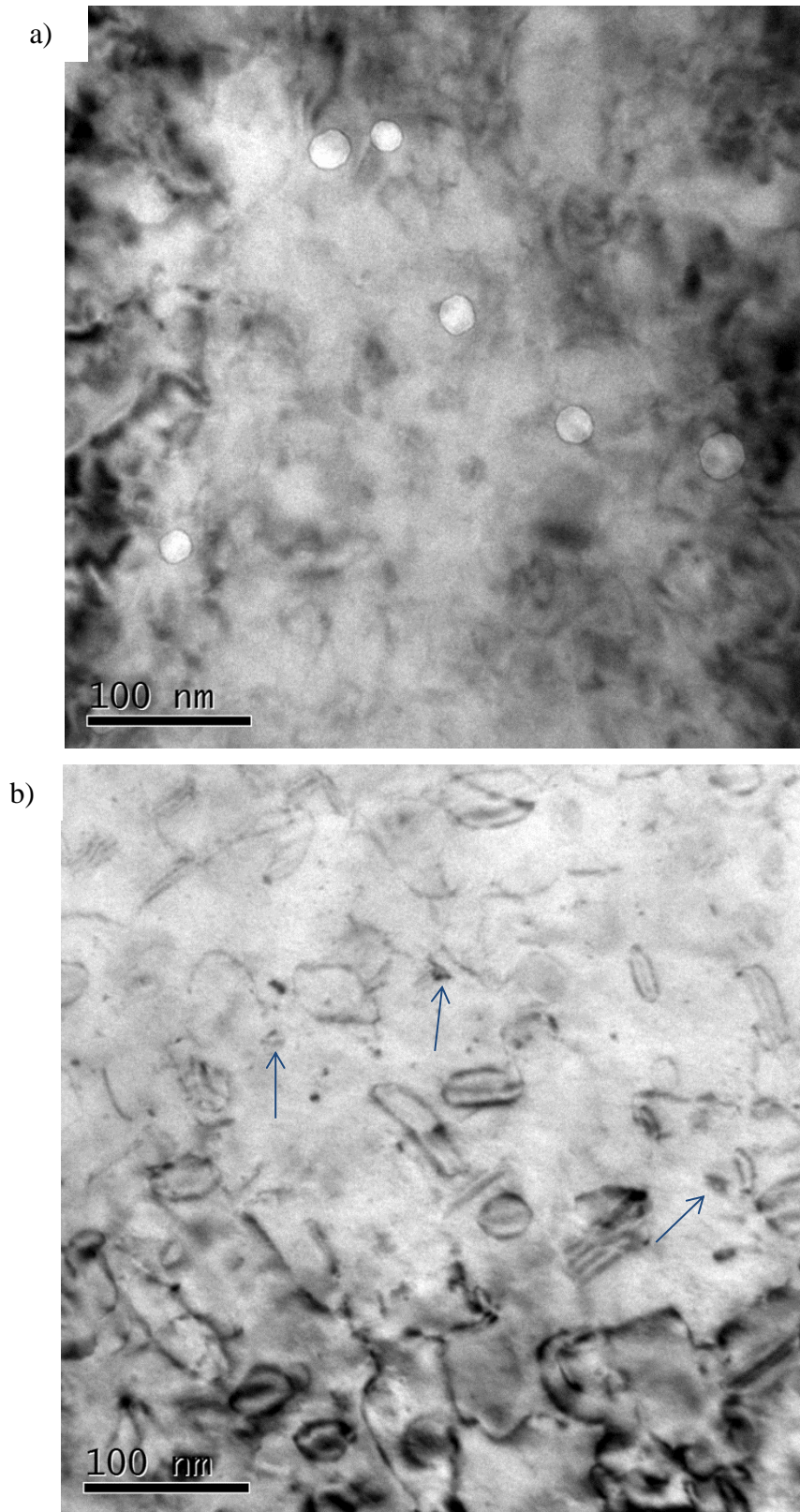


Figura 4.1: Amostra irradiada a 550°C, 40 dpa, sem pré-injeção de Ar. (a) formação de grandes aglomerados de vacâncias (cavidades) em evidência e (b) outros danos típicos por irradiação (anéis de discordâncias e falhas de empilhamento tetraédrico) em evidência.

A figura 4.1a mostra uma micrografia de campo claro onde se pode observar, por meio de contraste de fase em condições de sub-foco (*underfocus*), pequenas regiões mais claras, circundadas por um halo mais escuro, que correspondem a imagem de bolhas ou de cavidades. Nesse caso, como não há implantação de Ar, as regiões claras são consideradas cavidades. As cavidades observadas na figura 4.1a só podem resultar da aglomeração de vacâncias formadas pela irradiação com íons de Au. Estas cavidades, com diâmetros entre 20 e 25 nm, formam um sistema bastante diluído, ou seja, a densidade numérica das cavidades é relativamente baixa. A aglomeração de vacâncias é um processo que minimiza a energia livre decorrente do campo de concentração de vacâncias. A formação de um sistema diluído com grandes cavidades mostra que, durante a irradiação, o processo de nucleação apresenta uma alta energia de ativação e as vacâncias possuem uma alta mobilidade, resultando na formação de poucas cavidades decorrentes da aglomeração de um grande número de vacâncias.

A figura 4.1b mostra uma região desprovida de cavidades. Nesta região observa-se claramente uma alta densidade de defeitos estendidos resultantes da irradiação com íons de Au. Trata-se de discordâncias e anéis de discordâncias, podendo ser de caráter intersticial ou decorrente de vacâncias. Também se observa falhas de empilhamento tetraédricas, que, em imagens de microscopia eletrônica de transmissão, aparecem como triângulo em contraste, conforme apontadas pelas flechas azuis na imagem 4.1b. Estas figuras, quando comparadas com uma amostra não irradiada, que não apresenta nenhuma destas estruturas, resume quais são os efeitos da irradiação nas amostras sem Ar implantado.

Como não se nota a presença de precipitados na amostra, pode-se inferir que a taxa de resfriamento ao ar livre feita após o *annealing* inicial de 1100°C/2h foi suficiente para suprimir a formação de precipitados, uma vez que, caso houvesse a formação durante a curva de resfriamento, eles seriam visíveis mesmo após a irradiação com Au, visto que a temperatura de irradiação ($T_i = 550^\circ\text{C}$ por 6h) é insuficiente para a solubilização de precipitados (Fig 2.11).

4.2) AMOSTRAS COM IMPLANTAÇÃO DE ARGÔNIO – FORMAÇÃO DE BOLHAS

Nesta seção, é discutida a influência causada pela implantação da camada de

átomos de argônio sobre o crescimento de bolhas, enquanto a influência sobre a nucleação e crescimento de precipitados é vista na seção 4.3.

Como descrito na seção de procedimento experimental, o conteúdo de Ar foi produzido por meio da implantação de íons Ar^{2+} nas doses de 4.25×10^{14} , 9.5×10^{14} e 2.5×10^{15} átomos/cm², de forma a se atingir, na soma das 3 doses, aproximadamente 0,25 at%. As implantações foram realizadas no implantador de 500 kV do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, à temperatura ambiente e sob alto vácuo (pressão de aproximadamente 10^{-6} Torr).

Como o Ar é um elemento inerte no sentido de não desenvolver reações químicas, a principal alteração na microestrutura das amostras causada pela formação do *plateau* de argônio consiste no deslocamento de átomos da estrutura do alvo, gerando vacâncias e átomos intersticiais, causados por colisões elásticas entre os íons de Ar e os átomos do alvo, bem como os deslocamentos pelos átomos da matriz que podem recuar com energias suficientemente altas para deslocar outros átomos num processo denominado de cascata de colisões. A figura 4.2, feita por meio de cálculos pelo programa TRIM, ilustra os resultados da cascata de colisões geradas pelos íons implantados em termos do perfil de distribuição de vacâncias em função da profundidade. Estes cálculos são puramente balísticos, ou seja, não incorporam efeitos termodinâmicos. Em outras palavras, os cálculos não consideram recombinações de intersticiais e vacâncias, que certamente acontecem num caso real. São estas vacâncias que tendem a se aglomerar formando as cavidades nas amostras sem Ar, ou formando as bolhas nas amostras com Ar.

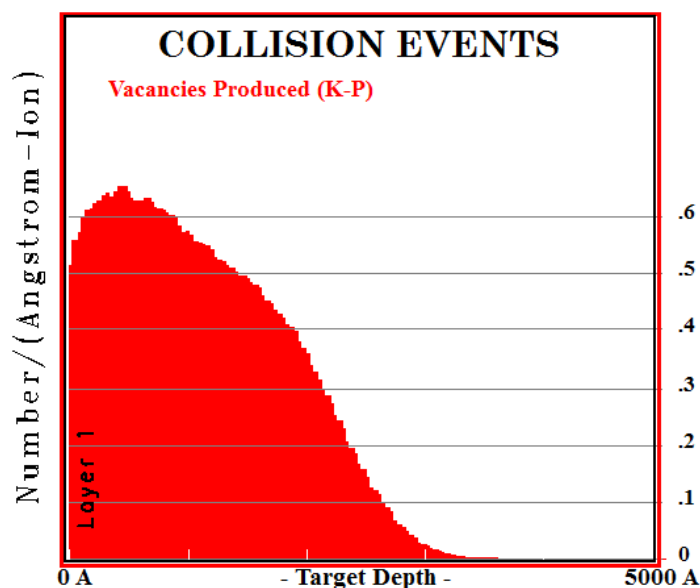


Figura 4.2: Vacâncias geradas na matriz pela implantação da camada de Ar.

4.2.1) Irradiações com temperatura de 450 °C

As amostras que sofreram o processo de irradiação com íons de Au mantendo uma temperatura de substrato de 450 °C, serão discutidas a seguir em função da dose de irradiação.

4.2.1.1) Fluência de Irradiação de 1×10^{16} átomos/cm²

Os efeitos da irradiação de Au a uma fluência de 1×10^{16} átomos/cm², resultando numa dose de danos equivalente a 40 dpa, e temperatura de irradiação de 450 °C são ilustrados na Fig. 4.3.

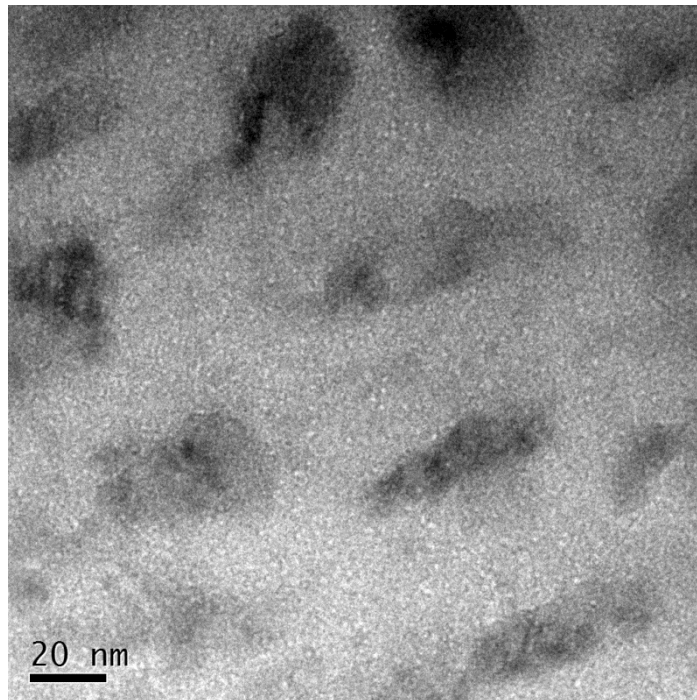


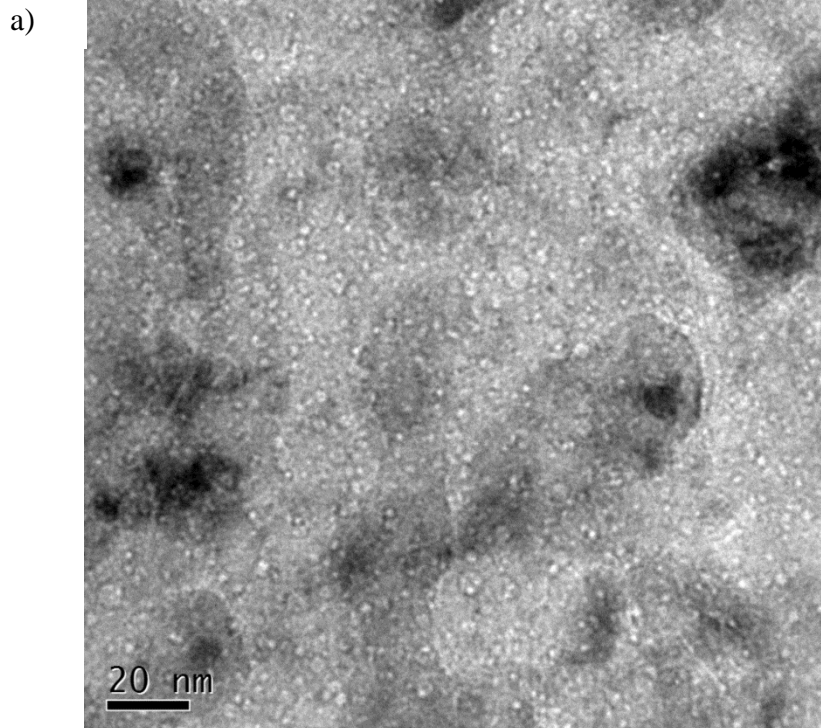
Figura 4.3: Formação de bolhas a $T_i = 450$ °C e 40 dpa.

No caso de amostras implantadas contendo Ar, presume-se que as cavidades estão preenchidas com átomos de Ar, logo as pequenas regiões circulares são assumidas como bolhas. A Fig. 4.3 mostra uma alta densidade numérica de bolhas de diâmetro muito pequeno ($d < 1$ nm), dificultando uma contagem estatística. Porém, em contraste com a figura 4.1a, que ilustra a formação de cavidades no sistema sem argônio, percebe-se que a presença da camada de Ar agiu, nesse primeiro momento, para evitar a aglomeração das vacâncias que levaram a formação das poucas cavidades de grande tamanho. Em outras palavras, os átomos de Ar serviram para fixar as vacâncias na forma de bolhas muito pequenas ($d < 1$ nm) e em alta densidade, distribuídas ao longo de toda a região contendo Ar.

4.2.2) Irradiações com temperatura de 500 °C

4.2.2.1) Fluência de Irradiação de 5×10^{15} átomos/cm²

A figura 4.4a ilustra a micrografia de campo claro de uma amostra irradiada até uma quantidade total de danos equivalente a 20 dpa, mantida na temperatura de 500°C ao longo do processo.



AISI 316 rec 1100C -2h plateau Ar rec 550C -2h irr Au 5MeV 20dpa 500C

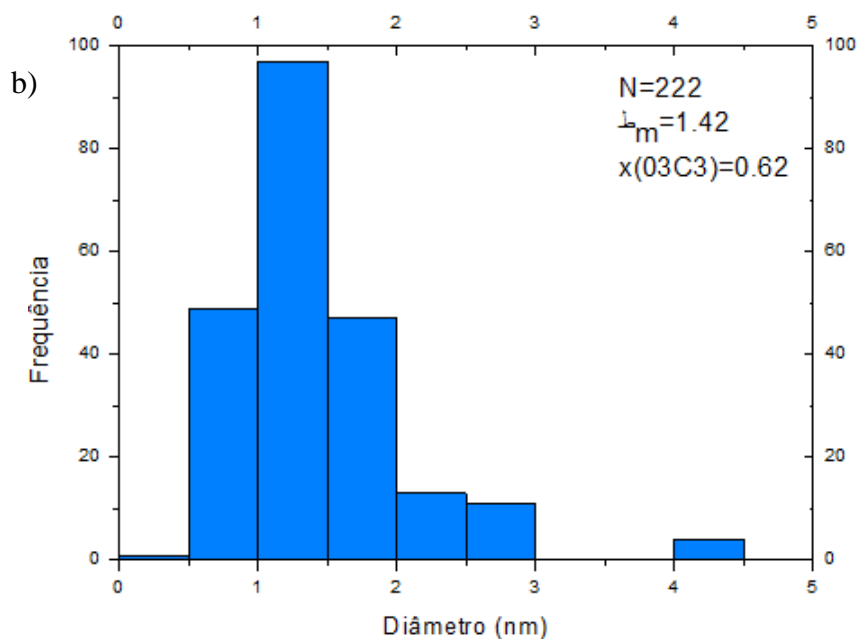


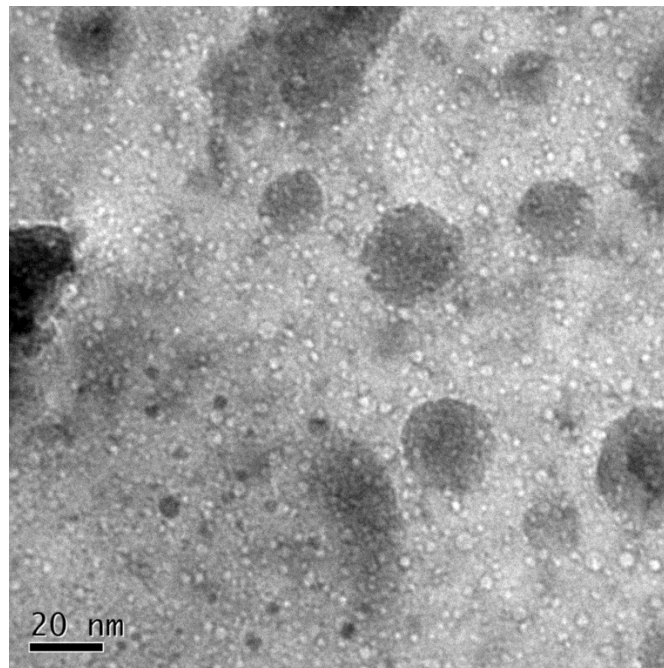
Figura 4.4: Formação de bolhas a $T_i = 500$ °C e 20 dpa (a) e histograma com dados estatísticos de contagem(b).

Na figura 4.4a observa-se que, a $T_i = 500\text{ }^\circ\text{C}$ e 20 dpa, há a formação de um sistema de bolhas bastante denso. Esse sistema pode ser caracterizado por uma distribuição em tamanho dado pela figura 4.4b. Nota-se que, assim como a $T_i = 450\text{ }^\circ\text{C}$, as bolhas, em sua maioria, têm diâmetro pequeno ($d_{\text{med}} = 1,42\text{ nm}$), enquanto algumas poucas bolhas apresentam um crescimento um pouco maior, chegando a $d \approx 4\text{ nm}$. A grande densidade de número das bolhas também é perceptível, mesmo a uma dose de 20 dpa, que, apesar de ser metade da outra dose considerada, é uma dose relativamente alta em termos de cascata de colisões e geração de vacâncias na rede pelos íons irradiados.

4.2.2.2) Fluência de Irradiação de 1×10^{16} átomos/cm²

A figura 4.5a ilustra a micrografia de campo claro de uma amostra irradiada até uma quantidade total de danos equivalente a 40 dpa, mantida na temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ ao longo do processo.

a)



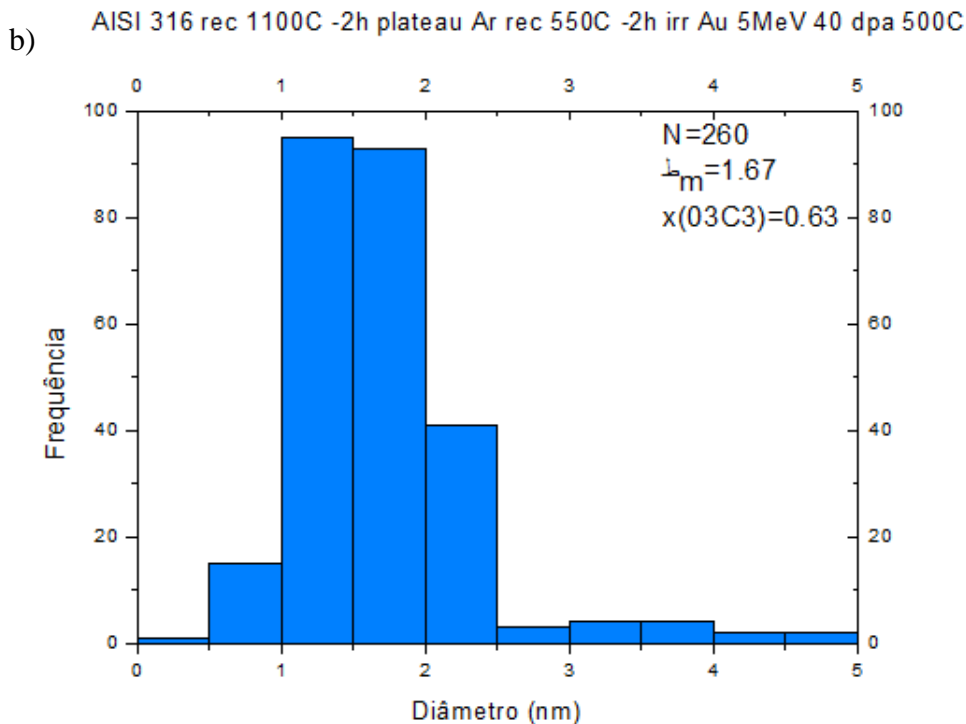


Figura 4.5: Formação de bolhas a $T_i = 500^\circ\text{C}$ e 40 dpa (a) e histograma com dados estatísticos de contagem(b).

Na figura 4.5 observa-se que as bolhas apresentam diâmetro médio $d_{med} = 1,67$ nm, evidenciando um pequeno crescimento das bolhas em comparação à condição de 20 dpa para a mesma temperatura. Considerando que, a 20 dpa, já existia uma pequena quantidade de bolhas com maior diâmetro, o que se conclui que ocorreu foi que as bolhas de menor diâmetro cresceram, como também pode se confirmar pela maior concentração de bolhas nas colunas centrais, o que significa que há mais bolhas com diâmetro próximo do diâmetro médio, apesar da dispersão se manter praticamente constante em relação à medição para 20 dpa.

4.2.3) Irradiações com temperatura de 550°C

4.2.3.1) Fluência de Irradiação de 5×10^{15} átomos/cm²

A figura 4.6 ilustra a micrografia de campo claro de uma amostra irradiada até uma quantidade total de danos equivalente a 20 dpa, mantida na temperatura de 550°C ao longo do processo.

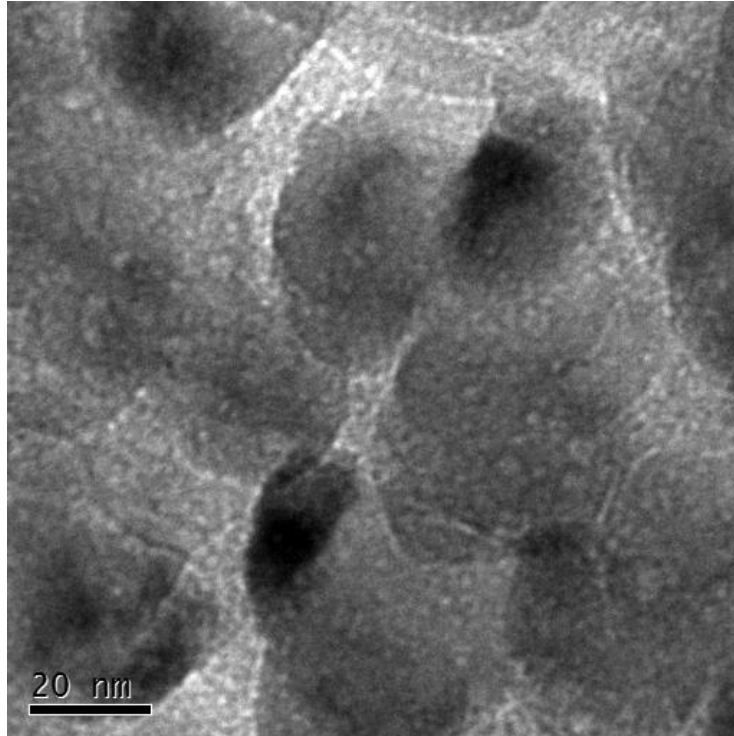
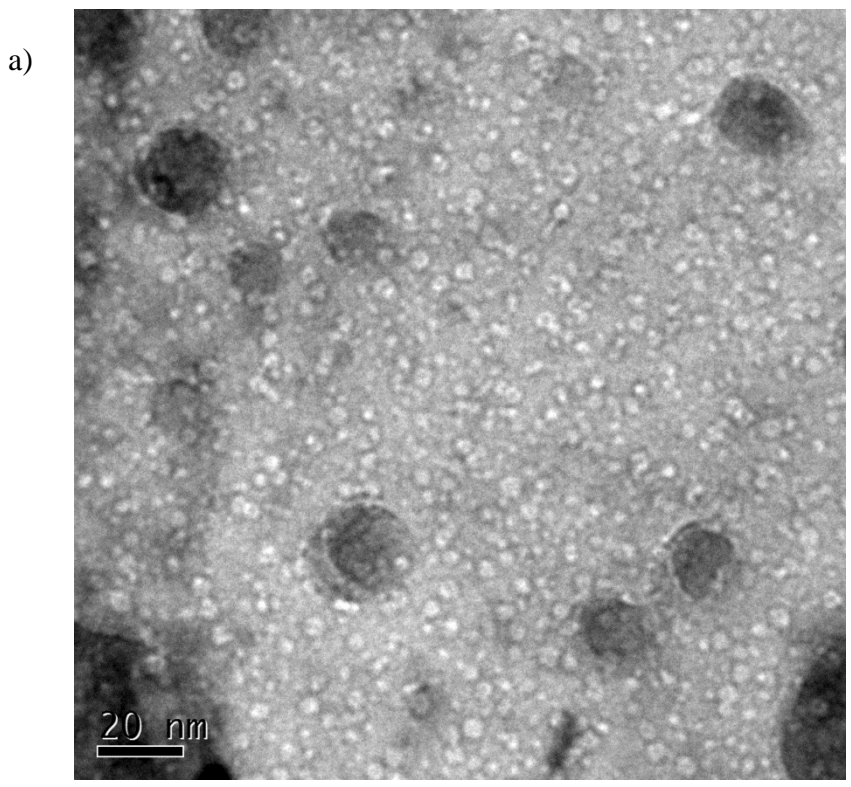


Figura 4.6: Formação de bolhas a $T_i = 550^\circ\text{C}$ e 20 dpa

Nota-se, pela imagem acima, apesar da alta presença de precipitados (que serão discutidos posteriormente), também a alta quantidade de bolhas (contrastes mais claros), apresentando um diâmetro médio de $d_{\text{med}} \approx 2$ a 3 nm, evidenciando um leve crescimento médio das bolhas em relação à condição de $T_i = 500^\circ\text{C}$ e 40 dpa, assim como já havia acontecido para a condição de $T_i = 500^\circ\text{C}$ e 20 dpa em relação à condição de $T_i = 450^\circ\text{C}$ e 40 dpa. Isso comprova que a influência de uma variação de temperatura de $\Delta T = 50^\circ\text{C}$ é mais significativa para o crescimento das bolhas do que uma variação da dose de 20 dpa. A falta de boa condição de contraste para a imagem acima dificultou uma medição estatística para a contagem das bolhas.

4.2.3.2) Fluência de Irradiação de 1×10^{16} átomos/cm²

A figura 4.7a ilustra a micrografia de campo claro de uma amostra irradiada até uma quantidade total de danos equivalente a 40 dpa, mantida na temperatura de 550°C ao longo do processo.



AISI 316 rec 1100C -2h plateau Ar rec 550C -2h irr Au 5MeV 40 dpa 550C

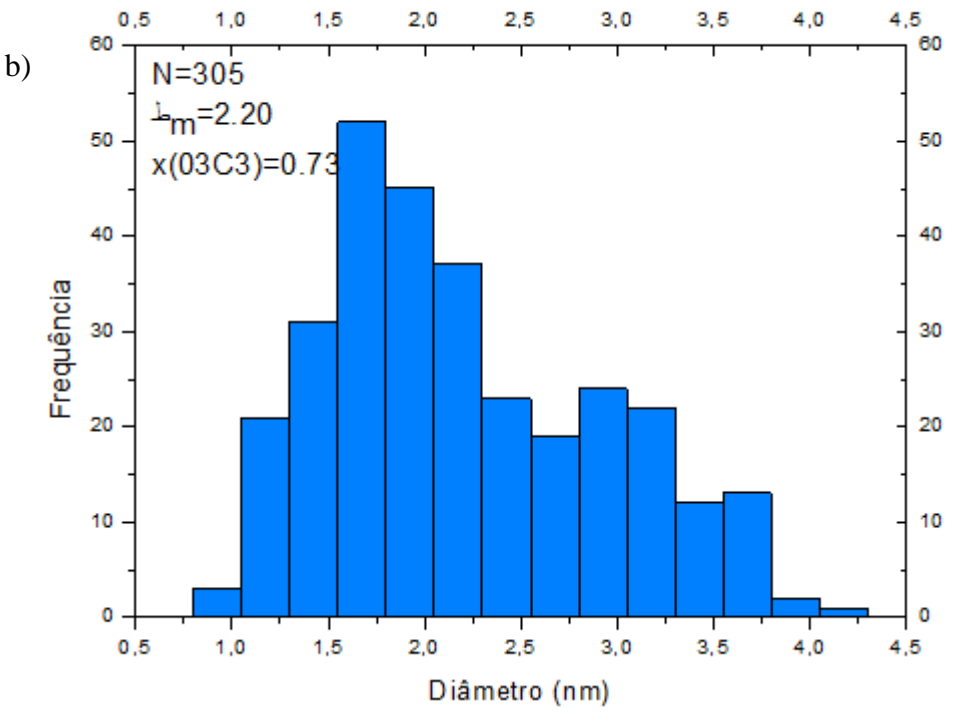


Figura 4.7: Formação de bolhas a $T_i = 550^\circ\text{C}$ e 40 dpa (a) e histograma com dados estatísticos de contagem(b).

Pela imagem e pelos dados acima, observa-se que há um claro crescimento das

bolhas para essa temperatura em comparação com os dados obtidos para $T_i = 500^\circ\text{C}$ na mesma dose, assim como já havia acontecido na comparação para as temperaturas inferiores, evidenciando a influência da temperatura de irradiação sobre o diâmetro médio das bolhas. Devido à dificuldade na obtenção de dados estatísticos mais precisos para a contagem de bolhas para $T_i = 550^\circ\text{C}$ e 20 dpa, não é possível fazer uma comparação direta entre as duas condições de dose para a mesma temperatura, de forma que não é possível confirmar a tendência mostrada para a situação de $T_i = 500^\circ\text{C}$ de que um aumento na dose também influencia o diâmetro médio das bolhas.

A influência da temperatura no crescimento das bolhas se deve ao aumento do coeficiente de difusão atômica dos elementos presentes na rede, de forma que a maior mobilidade dentro do material acelera o crescimento das bolhas com o aumento de temperatura. Já a fluência de irradiação influi no número de vacâncias geradas na rede, de forma que uma dose maior representa um número maior de vacâncias disponíveis, o que facilita a aglomeração e crescimento das bolhas.

4.3) AMOSTRAS COM IMPLANTAÇÃO DE ARGÔNIO – FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS

Nesta seção, é discutida exclusivamente a influência da presença da camada de Ar sobre a formação e crescimento de diferentes fases na matriz austenítica. As amostras analisadas nesta seção foram irradiadas sob as mesmas condições das amostras analisadas na seção 4.2, em alguns casos, sendo até mesmo exatamente a mesma amostra, porém com um viés de análise diferente do proposto anteriormente.

4.3.1) Irradiações com temperatura de 450°C

4.3.1.1) Fluência de Irradiação de 1×10^{16} átomos/cm²

A micrografia apresentada na Fig. 4.8a é de mais baixa magnificação, pois tem por objetivo ilustrar o sistema de precipitados que são de tamanhos bem maiores do que as bolhas. Nesta micrografia percebe-se, que já há a presença de precipitados disformes, além de alguns precipitados aparentemente mais esféricos. A Fig. 4.8b mostra o padrão de difração de área selecionada (SAD) da região contendo os precipitados. Os pontos (“spots” de difração) mais intensos, resultam do espalhamento causado pelos planos de átomos da matriz, enquanto o conjunto de *spots* menos intensos, em alguns casos

aglomerados, representam os espalhamentos causados pelos planos atômicos dos precipitados. A formação de anéis de difração indica que existem vários cristais (ou seja, os precipitados constituem uma região policristalina) orientados aleatoriamente entre si, com algumas pequenas indicações de direções preferenciais de espalhamento (traços contínuos ao longo do anel). Os anéis não são completos devido ao pequeno número de precipitados na região analisada.

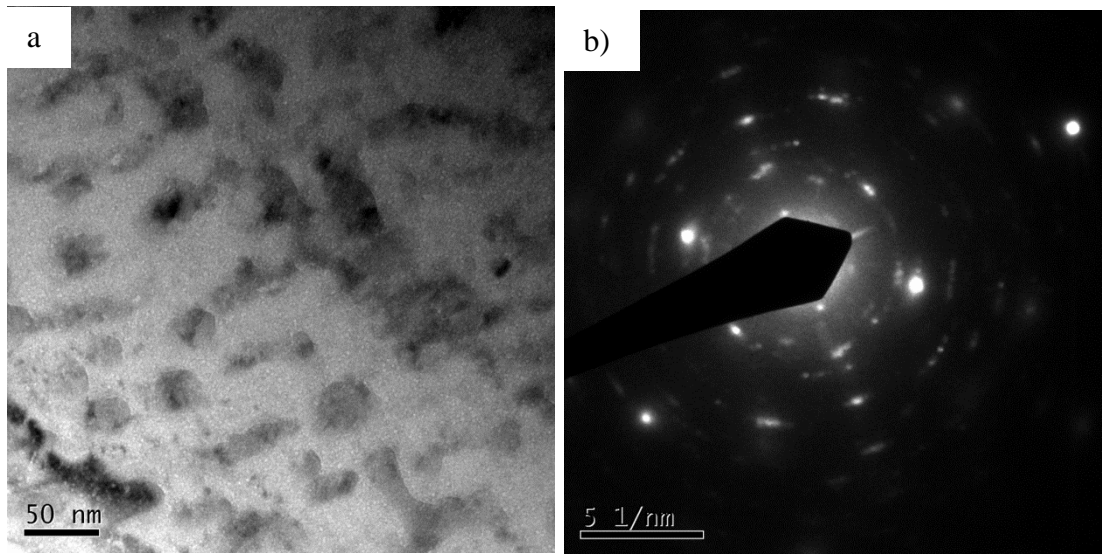


Figura 4.8: Imagem de campo claro (a) e padrão de difração (b) da amostra a $T_i = 450^\circ\text{C}$ e 40 dpa.

A Fig. 4.8 documenta claramente que o efeito da presença de Ar foi o de causar a formação de precipitados de uma segunda fase dispersa, evitando a formação de grandes cavidades e dos demais defeitos estendidos observados nas Fig. 4.1 que caracteriza as amostras sem Ar.

4.3.2) Irradiações com temperatura de 500°C

4.3.2.1) Fluência de Irradiação de 5×10^{15} átomos/cm²

A Fig. 4.9 ilustra os resultados da irradiação com $T_i = 500^\circ\text{C}$ e nível de danos de 20 dpa. Nestas condições, nota-se que a densidade de precipitados se mantém aproximadamente igual comparada à observada para $T_i = 450^\circ\text{C}$ e 40 dpa, porém é visível o início da transformação de alguns precipitados mais alongados para precipitados esféricos. Em alguns pontos já é visível a nucleação desse segundo tipo de precipitado dentro da estrutura do precipitado mais alongado, como indicado pelas setas

vermelhas. Dessa forma, essa transformação pode ser induzida tanto pela variação de temperatura de irradiação quanto pela variação na dose relativa ao caso anterior, uma vez que, em comparação direta entre as duas condições, ambos os parâmetros mudaram.

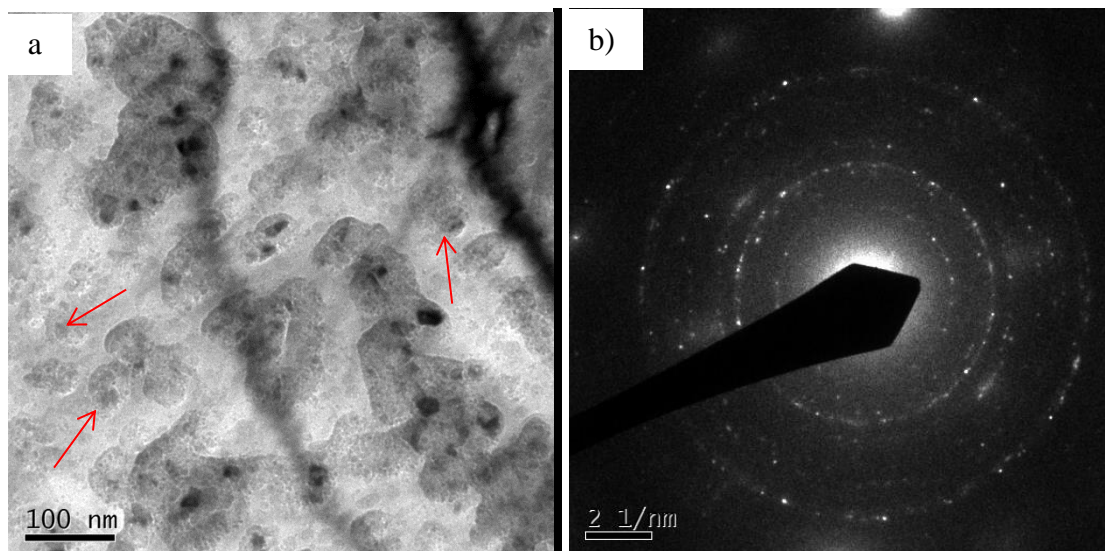


Figura 4.9: Imagem de campo claro (a) e padrão de difração (b) da amostra irradiada a $T_i = 500^\circ\text{C}$ e 20 dpa.

No padrão de difração, nota-se, novamente, um estágio avançado na formação de anéis de difração, indicando a presença de precipitados cristalinos de orientação aleatória. Comparando diretamente com o padrão obtido das condições anteriores, nota-se a presença mais forte de alguns anéis que anteriormente estavam com a circunferência menos definida, o que pode indicar uma maior quantidade de precipitados da mesma fase refletindo nessas orientações. Novos anéis indicam a presença de outro tipo de precipitado, com outros valores de parâmetro de rede e reflexões permitidas.

4.3.2.2) Fluência de Irradiação de 1×10^{16} átomos/cm²

A Fig. 4.10 ilustra os efeitos da irradiação $T_i = 500^\circ\text{C}$ e nível de danos de 40 dpa. Percebe-se, em comparação direta com a figura 4.8, que ocorreu um crescimento dos precipitados variando-se apenas 50°C a temperatura de irradiação. Também é visível o aumento na densidade de número de precipitados, mostrando que, além do crescimento dos precipitados formados a temperaturas mais baixas, também há o surgimento de novos precipitados, como se pode verificar pela presença de precipitados pequenos, ou

seja, há a presença de precipitados em diferentes estágios de crescimento nessas condições de irradiação. Também pode se observar, assim como já foi possível notar para $T_i = 500^\circ\text{C}$ e 20 dpa, o surgimento de uma segunda fase mais esférica no interior da fase mais alongada.

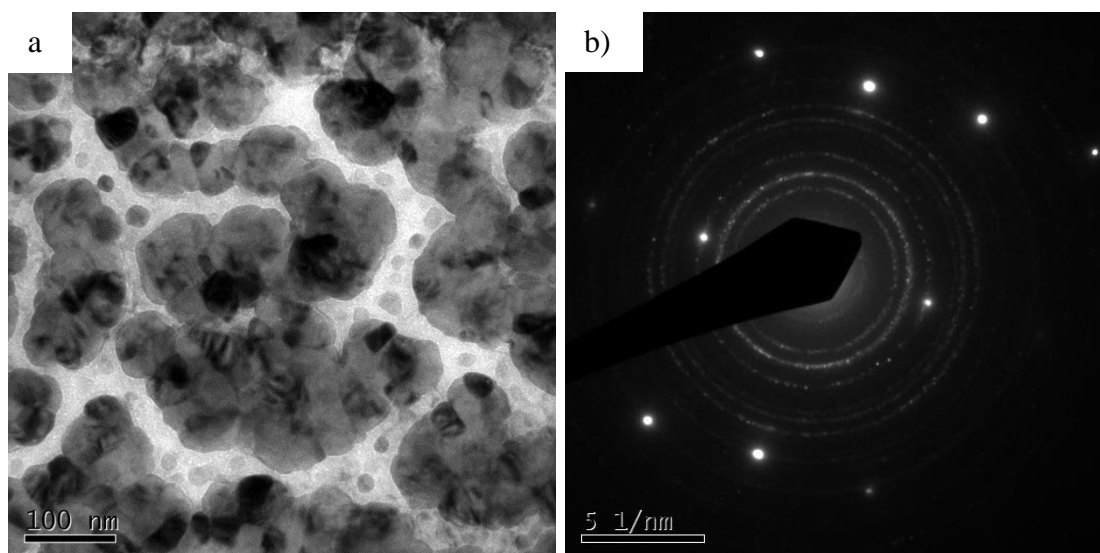


Figura 4.10: Imagem de campo claro (a) e padrão de difração (b) da amostra irradiada a $T_i = 500^\circ\text{C}$ e 40 dpa.

Pelo padrão de difração, nota-se que os anéis de difração estão praticamente completos em sua maioria, comprovando que, além dos precipitados serem cristalinos (uma vez que difratam), possuem orientação aleatória e encontram-se em grande concentração. Esta conclusão pode ser inferida considerando que uma mesma estrutura, com mesmo parâmetro de rede, mas distribuída em domínios com orientações diferentes, difrata a uma mesma distância do centro do padrão (portanto, no mesmo anel), porém em um ponto diferente. Também é visível que alguns anéis da difração se sobrepõem com os *spots* de difração da matriz (padrão monocristalino), indicando que alguns planos atômicos dos precipitados são de distâncias semelhantes aos planos da matriz. Esta semelhança também sugere uma possível semelhança de estrutura cristalina com a matriz. Além disso, o número de anéis presentes ressalta o argumento previamente proposto de uma nova fase surgindo, se comparados ao número de anéis presentes à $T_i = 450^\circ\text{C}$.

A melhor “qualidade” deste padrão de difração em relação aos anteriores se deve às seguintes condições:

- Maior quantidade de precipitados presentes, aumentando o número de fontes de espalhamento;
- Escolha de uma região na amostra mais adequada, contendo uma alta quantidade de precipitados, aumentando assim o número de centros difratando (e pontos de difração no padrão);
- Escolha da orientação adequada: Uma vez que a matriz austenítica difrata em pontos fixos, é possível rotacionar a amostra de forma a tornar a intensidade da difração relativa à matriz mais fraca, aumentando o contraste dos pontos de difração oriundos dos precipitados, sendo assim mais fácil visualizá-los.

4.3.3) Irradiações com temperatura de 550°C

4.3.3.1) Fluência de Irradiação de 5×10^{15} átomos/cm²

A Fig. 4.11 mostra o resultado das irradiações a 550 °C com um nível de danos de 20 dpa. Comparando estes resultados com os da amostra com o mesmo nível de danos, porem irradiada a $T_i = 500^\circ\text{C}$ nota-se que o tamanho dos precipitados não apresentou um crescimento significativo. No entanto, há um aumento da densidade numérica de precipitados. A Fig. 4.11 também mostra que a maioria dos precipitados tem um formato mais esférico, em contraste com a grande quantidade de precipitados alongados presentes na amostra irradiada a 500 °C. Isso indica que a transformação das formas alongadas para a forma esférica ocorreu predominantemente devido ao aumento da temperatura de irradiação de 500 para 550 °C. Nota-se também a diminuição na quantidade de precipitados pequenos (inclusive em comparação à dose de 40 dpa para $T_i = 500^\circ\text{C}$), indicando que a nucleação de precipitados não ocorre mais nessa faixa de temperatura, apenas a transformação da forma alongada para a esférica. Isso se reflete no aumento do diâmetro médio dos precipitados, além de uma curva de distribuição de tamanhos mais estreita em relação aos casos de $T_i = 500^\circ\text{C}$.

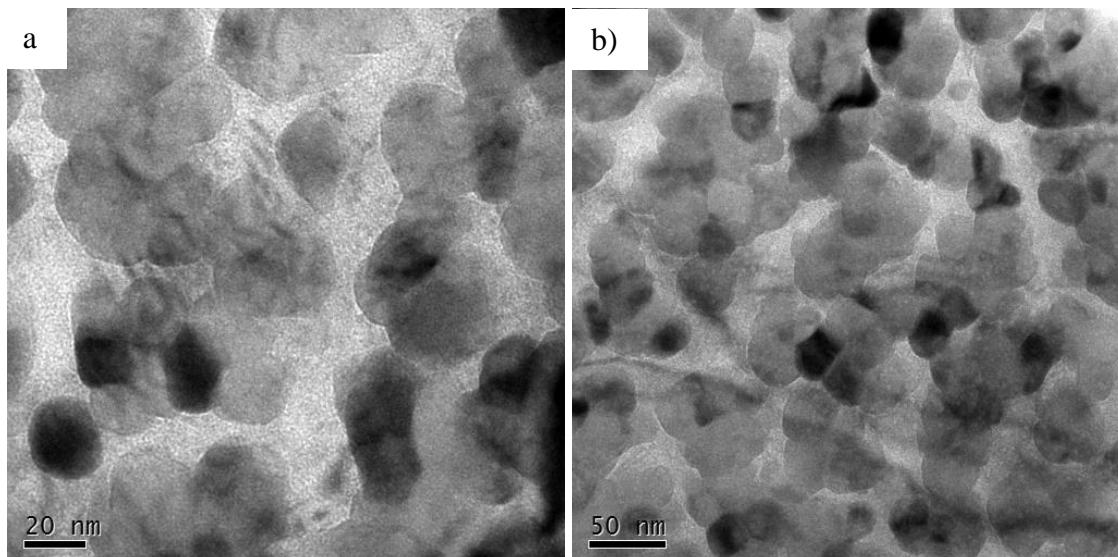


Figura 4.11: Imagens de campo claro de amostra irradiada a 20 dpa a $T_i = 550^\circ\text{C}$, a 100.000x (a) e 50.000x (b).

4.3.3.2) Fluência de Irradiação de 1×10^{16} átomos/cm²

As figuras 4.12a e 4.12b evidenciam a diferença de densidade de precipitados em diferentes regiões da matriz. Em comparação com a figura 4.11, percebe-se que não há um aumento no diâmetro médio dos precipitados, assim como a densidade de precipitados presentes, indicando que o crescimento dos precipitados atingiu um estado estacionário. Nota-se também, em comparação com as figuras relativas às temperaturas anteriores, que pouco se observa a presença da primeira fase, mais alongada, sendo a amostra dominada pelos precipitados mais esféricos. Na figura 4.12c, observa-se uma zona livre de precipitados de, aproximadamente, 200 nm, em torno do contorno de grão, o que pode indicar que um fator importante na formação das fases, como um elemento químico ou até mesmo discordâncias e defeitos da matriz, não está presente nessa região.

O padrão de difração apresentado na figura 4.12d apresenta um número bem inferior de anéis quando comparado ao padrão obtido para a condição de temperatura de $T_i = 500^\circ\text{C}$. Isso pode ser interpretado como um desaparecimento da primeira fase, mais alongada, plenamente transformada na segunda fase, mais esférica. A diminuição do número de pontos em cada anel também pode ser explicada pelo crescimento do diâmetro médio dos precipitados, fazendo com que, na região medida, haja um menor número de precipitados para cada orientação, gerando esses espaços vistos ao longo do perímetro de cada anel. Há ainda alguns pontos entre anéis, podendo ser resultado de

alguns precipitados remanescentes da primeira fase.

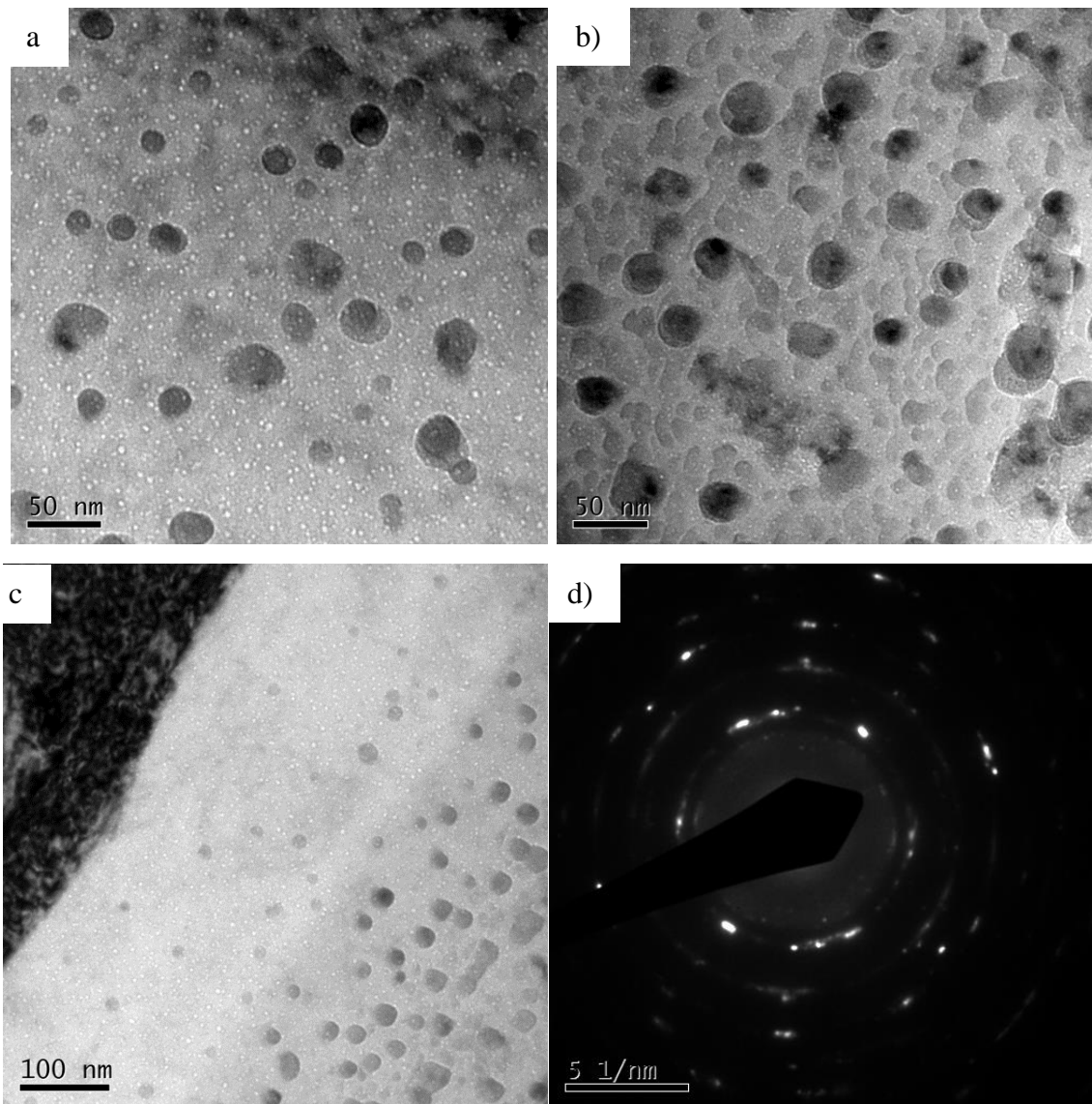


Figura 4.12: Imagem de campo claro de amostra irradiada a 40 dpa a $T_i = 550^\circ\text{C}$ a 50.000x na região 1(a), região 2 (b), além de imagem a 30.000x em região de contorno de grão (c) e padrão de difração (d).

4.4) DISCUSSÃO SOBRE A FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS

A seção 4.3 mostra como a presença do Ar é fundamental para a formação de precipitados. Os resultados também mostram como o sistema de precipitados se modifica em função da temperatura e dose de irradiação. Nessa seção são discutidas a identificação das fases formadas, bem como algumas hipóteses sobre a nucleação destas fases.

4.4.1) Identificação das fases dos precipitados

A tabela abaixo (reproduzida da seção 2.3), mostra os tipos de precipitados mais prováveis de serem formados sob efeito de irradiação em aços austeníticos:

Radiation	Phase	Crystal structure	Lattice parameter (nm)	Morphology	Orientation in γ matrix	Volume misfit
-induced	γ' (Ni ₃ Si)	Cubic, A1 Fm3m	0.35	Spherical	Cube on cube	-0.1
	G (M ₆ Ni ₁₆ Si ₇)	Cubic, A1 Fm3m	1.12	Small rod	Random	0.05
	M ₂ P (FeTiP)	Hexagonal, C22, P321	0.6 ($c/a = 0.6$)	Thin lath	(1210) _{ppr} (001) _{γ}	-0.4
-modified	Cr ₃ P	Tetragonal, S ₈ ² 14	0.92 ($c/a = 0.5$)	—	—	~ 0
	η (M ₅ C)	Cubic, B9, Fd3M	1.08	Rhombohedral	Cube on cube or twin	0.1
	Laves (A ₂ B)	Hexagonal, C14 P6 ₃ /mmc	0.47 ($c/a = 0.77$)	Faulted lath	Various	-0.05
-enhanced	M ₂ P (FeTiP)	Same	Same	Same	Same	Same
	MC	Cubic, B1 Fm3m	0.43	Spherical	Spherical	0.7
	η (M ₅ C)	Same	Same	Same	Same	Same
	τ (M ₂₃ C ₆)	Cubic, D8 ₄ Fm3m	1.06	Rhombohedral platelet	Cube on cube or twin	0.1
	Laves (A ₂ B)	Same	Same	Same	Same	Same
σ	Tetragonal, D8 ₆ p4/mmm	0.88 ($c/a = 0.52$)	Various	Various	~ 0	
χ	Cubic, A12 143m	0.89	various	various	0.05	

Tabela 2.3: Possíveis precipitados presentes em aços inoxidáveis após irradiação com nêutrons.²⁶

Assim, para realizar a identificação das fases formadas, as seguintes tentativas de caracterização foram realizadas:

- Composição química dos precipitados por meio da técnica de Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS);
- Comparação do padrão de difração medido com os padrões de difrações simulados.

Os resultados de EDS, onde o sinal da matriz é comparado com o sinal obtido focalizando o feixe em cima de alguns precipitados não apresentou diferença

significativa, conforme mostra a figura 4.13. Primeiro, cabe salientar que a técnica é sensível aos elementos mais pesados (Fe, Cr e Ni). Portanto, os precipitados só seriam distinguidos por EDS caso apresentem uma concentração significativa de um desses elementos. Mesmo assim, a medida deve ser feita em regiões próximas a borda do furo na amostra de MET, onde se pode reduzir a contribuição da matriz. Como diferenças de concentração de elementos pesados não foram verificadas nas medidas de EDS, podemos intuir que a fase precipitada não apresenta variação composicional significativa de elementos pesados em relação a composição da matriz.

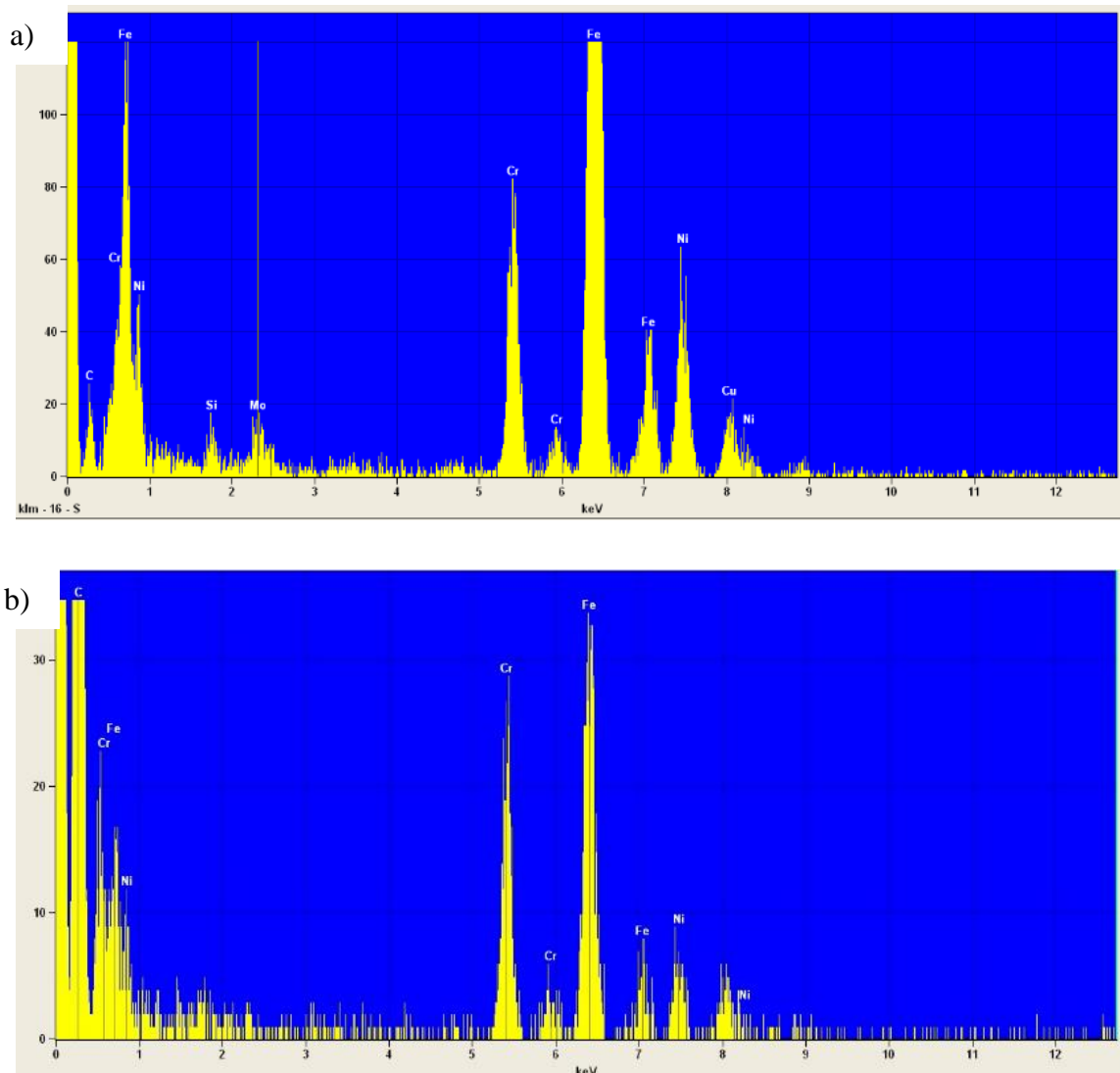


Figura 4.13: Resultados de análise de composição química por Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS) relativos à matriz (a) e a um precipitado (b), mostrando que não há variação significativa na composição de elementos pesados entre ambos.

Assim, para analisar a estrutura cristalina dos precipitados vamos considerar que o conteúdo metálico, representado pela letra “M”, segue a mesma proporção da matriz. Além disso, do ponto de vista de difração, os fatores de espalhamento atômico desses elementos pesados não são muito diferentes. Portanto, a simulação das fases é feita considerando que o conteúdo metálico é apenas de Fe. Portanto, a lista de possíveis candidatos listados na tabela se reduz às fases η (M_6C), MC e τ ($M_{23}C_6$).

O padrão de difração consiste na contribuição do espalhamento da onda de matéria (elétrons) em planos de átomos de mesmos índices convergindo para um ponto localizado num mesmo “anel”. Como no padrão de difração a imagem está no espaço recíproco, a distância medida no padrão tem unidade de 1/nm, ou seja, o inverso da distância no espaço real. A relação entre distância no espaço recíproco (g) e distância interplanar do cristal é, a princípio, dada por:

$$g = \frac{R\lambda}{d} \quad (8)$$

Nesta equação, R é o comprimento de câmera, λ é o comprimento de onda dos elétrons e d o espaçamento interplanar. Essa relação parte de considerações geométricas da configuração de posicionamento da amostra e da projeção do padrão de difração dentro do microscópio, conforme mostra a figura a seguir:

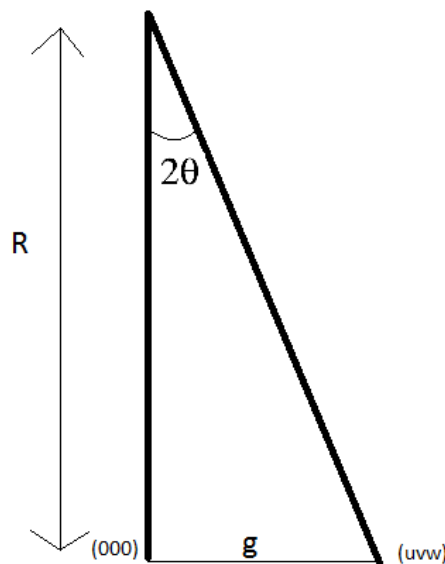


Figura 4.14: Ilustração da relação entre a distância medida no padrão de difração (g) e a distância entre a amostra e a projeção do padrão.

Percebe-se, pela figura, que a tangente do ângulo de espalhamento é dada por:

$$\tan 2\theta = \frac{g}{R} \quad (9)$$

Porém, utilizando a equação de Bragg, que define as condições nas quais a amostra difrata, dada por:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (10)$$

E, considerando que, para ângulos muito pequenos, $\sin \theta = \tan \theta = \theta$, temos:

$$\frac{g}{R} = \frac{n\lambda}{d} \quad (11)$$

Portanto, para $n = 1$, chega-se à equação 4.1. Porém, ao realizar a calibração do microscópio para a obtenção do padrão de difração, o software tem as informações de dados fixos do experimento, como R e λ . Portanto, o padrão de difração gerado na tela do computador, com sua respectiva escala no espaço recíproco, já vem com esses valores intrínsecos, sendo assim, a relação entre g e d se torna mais direta, dada por:

$$g = \frac{1}{d} \text{ ou seja, } d = \frac{1}{g} \quad (12)$$

Dessa forma, para a obtenção das distâncias interplanares referentes aos planos geradores dos anéis de difração no padrão, mede-se o diâmetro do anel ($2g$), divide-se por 2 e inverte-se a relação, obtendo o valor de d .

Como base, as informações de difração das possíveis fases devem ser tomadas. Partindo da tabela 2.3, reproduzida acima, notam-se as seguintes informações:

Fase	Parâmetro de Rede (nm)	Grupo de Simetria
η (M_6C)	1,08	Fd3M (227)
τ ($M_{23}C_6$)	1,06	Fm3m (225)
MC	0,43	Fm3m (225)

Tabela 4.1: Dados cristalográficos das possíveis fases precipitadas.

O número entre parênteses representa o número do grupo espacial, de acordo

com a tabela internacional de cristalografia.³⁵ Assim, da tabela é possível extrair dados importantes para a correta montagem da estrutura e simulação de seu respectivo padrão de difração, como, por exemplo, as posições de Wyckoff, que determinam a posição dos átomos presentes na estrutura cristalina. Tanto o grupo de simetria 225 (grupo também da matriz austenítica) quanto o grupo 227 correspondem à estrutura cristalina CFC. Utilizando o software Powder Cell,³⁶ foi possível, então, criar um modelo atômico representando cada uma das estruturas. Além disso, pelo software, é possível simular a análise de difração de raios-X de uma amostra de pó do material formado, ou seja, é possível obter os dados de todos os planos que difratam do material em análise. Logo, é possível comparar esses dados com aqueles obtidos da difração de elétrons e, assim, identificar a fase. As figuras abaixo ilustram a estrutura cristalina de cada uma das fases possíveis na matriz, além dos índices de Miller dos planos permitidos por difração, juntamente com a distância interplanar (d) de cada um desses planos, dada em Angstroms:

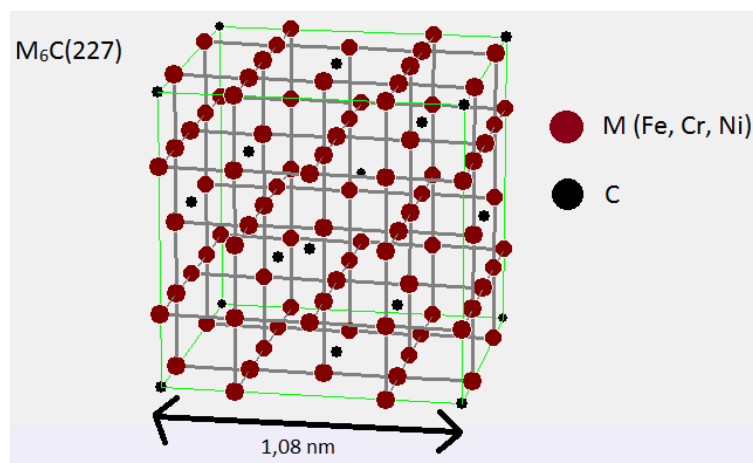


Figura 4.15: Estrutura cristalina da fase M₆C. Densidade = 3,66 g/cm³. Posições de Wyckoff: 8a (C) e 48f (Fe).

H	K	L	2 θ / deg	d / Å	I / rel
2	2	0	10,659	3,81838	40,98
4	0	0	15,096	2,70000	100,00
4	2	2	18,516	2,20454	20,03
4	4	0	21,411	1,90919	73,92
6	2	0	23,974	1,70763	9,41
4	4	4	26,301	1,55885	25,64
6	4	2	28,451	1,44321	10,78
8	0	0	30,462	1,35000	11,63
8	4	0	34,161	1,20748	30,75
8	4	4	37,538	1,10227	21,60

Tabela 4.2: Dados da difração da fase M_6C .

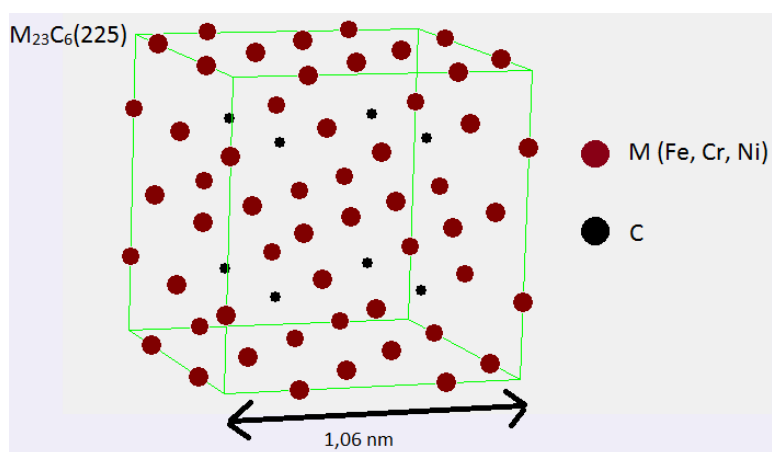


Figura 4.16: Estrutura cristalina (a) e dados da difração (b) da fase $M_{23}C_6$. Densidade = 2,00 g/cm³. Posições de Wyckoff: 8c (C) e 24e (Fe).

H	K	L	2 θ / deg	d / Å	I / rel
2	2	0	23,722	3,74767	15,87
2	2	2	29,160	3,05996	100,00
4	0	0	33,797	2,65000	50,03
4	2	0	37,930	2,37023	9,77
4	2	2	41,710	2,16372	7,54
4	4	0	48,546	1,87383	34,14
6	2	2	57,637	1,59801	39,38
4	4	4	60,460	1,52998	11,23
8	0	0	71,092	1,32500	5,01
6	6	2	78,621	1,21590	14,82
8	4	0	81,080	1,18512	13,61
8	4	4	90,798	1,08186	10,38

Tabela 4.3: Dados da difração da fase $M_{23}C_6$.

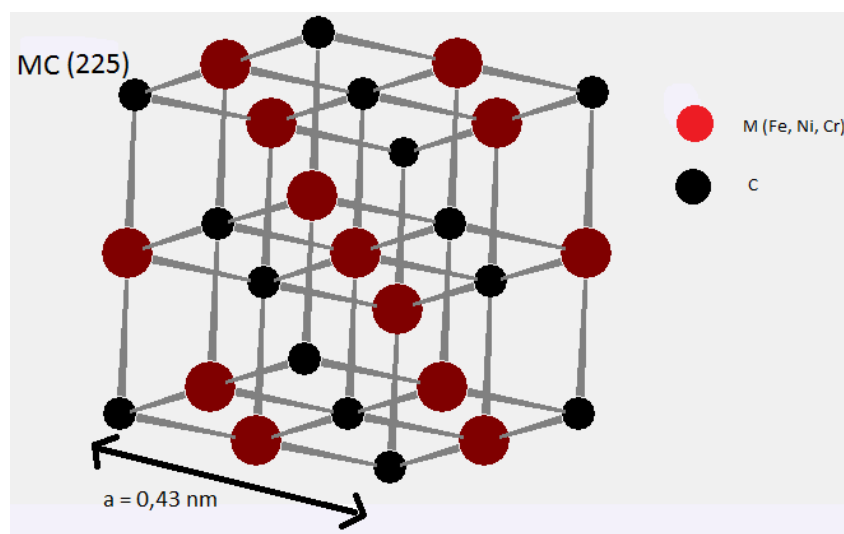


Figura 4.17: Estrutura cristalina da fase MC. Densidade = $5,67 \text{ g/cm}^3$. Posições de Wyckoff: 4a (C) e 4b (Fe).

H	K	L	$2\theta / \text{deg}$	$d / \text{Å}$	I / rel
1	1	1	16,426	2,48261	99,67
2	0	0	18,990	2,15000	100,00
2	2	0	26,981	1,52028	64,96
3	1	1	31,751	1,29650	41,62
2	2	2	33,203	1,24130	20,81
4	0	0	38,527	1,07500	8,98

Tabela 4.4: Dados da difração da fase MC.

Para realizar a tentativa de comparação dos padrões de difração, foram utilizados os padrões de difração relativos às amostras irradiadas a 40 dpa de dose (figuras 4.8b, 4.10b e 4.12d). Para isso, são medidas três vezes os diâmetros de cada anel encontrado, com o intuito de minimizar a possibilidade de erro de medição, para, posteriormente, utilizar a média desses 3 valores como o valor medido de diâmetro do anel. Assim, utilizando as fórmulas citadas anteriormente, é possível obter o valor de distância interplanar referente a cada um dos anéis. Por simplicidade, são mostrados nas tabelas abaixo apenas os valores médios (das três medições) de diâmetro dos anéis (2g).

4.4.1.1) Irradiações com temperatura de 450°C

Para a análise relativa à amostra irradiada a $T_i = 450^\circ\text{C}$, os valores obtidos de distâncias interplanares de acordo com as medidas dos diâmetros dos anéis encontrados são mostrado na tabela abaixo:

Anel	$2g$ (1/nm)	d (Å)
1	6,754	2,961
2	7,942	2,518
3	9,549	2,094
4	12,361	1,618
5	13,486	1,483
6	15,580	1,284
7	16,568	1,207
8	18,306	1,093

Tabela 4.5: Dados experimentais dos anéis de difração encontrados na amostra irradiada à $T_i = 450^\circ\text{C}$.

Antes de introduzir a primeira tabela de análise dos anéis de difração para identificação das possíveis fases formadas, vale identificar o código de cores utilizado nas tabelas:

Cor	Significado
Verde	Provam a presença da fase na amostra analisada.
Azul	Dados desse anel se sobrepõem, dentro da margem de erro, com aqueles relativos à fase de presença comprovada.
Amarelo	Dados não se sobrepõem, dentro da margem de erro, com a fase de presença comprovada, mas se sobrepõem entre as outras fases possíveis.
Vermelho	Dados relativos a anéis que deveriam aparecer, mas não aparecem.
Púrpura	Dados exclusivos de uma única fase, são um indício da presença dessa fase, porém não uma comprovação.
Branco	Anel de difração não aparece, porém é ignorado, devido a sua baixa intensidade relativa ou ao alto valor de d ($d > 3,5 \text{ \AA}$), ou seja, o anel é muito próximo do centro, difícil de ser detectado.

Tabela 4.6: Código de cores das tabelas utilizadas na análise e identificação das fases presentes nas amostras.

fase	SG	parâmetro	hkl	d(A)	I (rel)	450 C			
						40 dpa			
						2g (1/nm)	d(A)	d(tab)-d(exp)	[d(t)-d(e)]/d(t)x100
M6C	227	10.8 A	220	3,82	41%				
			400	2,7	100%				
			422	2,204	20%	9,548	2,094	0,11	4,991
			440	1,91	74%				
			620	1,71	9%				
			444	1,56	25,64%	12,36	1,62	-0,06	-3,846
			642	1,443	11%	13,5	1,483	-0,04	-2,772
			800	1,35	11,63%	15,58	1,284	0,066	4,889
			840	1,2	30,75%	16,57	1,207	-0,007	-0,583
			844	1,1	22%	18,3	1,0925	0,0075	0,682
M23C6	225	10.6 A	220	3,748	15,87%				
			222	3,06	100%	6,754	2,961	0,099	3,235
			400	2,65	50%	7,942	2,518	0,132	4,981
			420	2,37	9,77%	7,942	2,518	-0,148	-6,245
			422	2,164	7,54%	9,548	2,094	0,07	3,235
			440	1,87	34,14%				
			622	1,6	39%	12,36	1,62	-0,02	-1,250
			444	1,53	11%	13,5	1,483	0,047	3,072
			800	1,325	5%				
			662	1,216	15%	15,58	1,284	-0,068	-5,592
			840	1,185	14%	16,57	1,207	-0,022	-1,857
			844	1,08	10%	18,3	1,0925	-0,0125	-1,157
MC	225	4.3 A	111	2,48	100%	7,942	2,518	-0,038	-1,532
			200	2,15	100%	9,548	2,094	0,056	2,605
			220	1,52	65%	13,5	1,483	0,037	2,434
			311	1,3	42%	15,58	1,284	0,016	1,231
			222	1,24	21%	16,57	1,207	0,033	2,661
			400	1,075	9%	18,3	1,0925	-0,0175	-1,628

Tabela 4.7: Análise e identificação das fases na amostra irradiada a $T_i = 450^\circ\text{C}$.

Conforme o código de cores citado acima, é possível perceber que a fase MC foi claramente identificada como presente na amostra nessa temperatura de irradiação, uma vez que, dos oito anéis medidos experimentalmente, seis deles correspondem aos seis anéis previstos para a fase MC. Dos dois anéis restantes, um deles pode ser tanto da fase M_6C quanto da fase $M_{23}C_6$, enquanto o outro é exclusivo da fase $M_{23}C_6$. Dentro de uma intensidade relativa mínima plausível, a fase M_6C apresenta dois anéis que deveriam aparecer na difração, enquanto a fase $M_{23}C_6$ apresenta apenas um anel ausente. Dessa forma, sobre essa temperatura, além da presença da fase MC, é possível afirmar que há a presença de outra fase, uma vez que foram observados anéis que não correspondem à fase MC, porém essa fase não pode ser determinada com absoluta certeza. De acordo com a análise feita acima, a probabilidade maior é de que a segunda fase seja a fase $M_{23}C_6$, uma vez que há um anel presente na difração que coincide apenas com essa fase.

Porém, há uma chance de a fase ser a M_6C , e, em uma probabilidade ainda menor, que ambas estejam presentes. O anel que coincide exclusivamente com a fase $M_{23}C_6$ pode ser também resultado de difração dupla, ou seja, da combinação da reflexão de dois conjuntos de planos oriundos de outras fases, uma vez que, observando a figura 4.8, nota-se que o indício de formação do primeiro anel ocorre apenas em alguns pontos, podendo facilmente ser confundido com a formação de um anel, mas sendo, na realidade, resultado de difração dupla. A ausência de alguns anéis que deveriam aparecer no padrão de difração pode ser devido ao fato de que o padrão de difração foi tomado segundo uma orientação específica do feixe incidente, o que pode não coincidir com a direção favorável à reflexão dos planos com determinados índices de Miller da fase.

4.4.1.2) Irradiações com temperatura de 500°C

Para a amostra irradiada a $T_i = 500^\circ\text{C}$, os dados obtidos seguem na tabela abaixo:

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

Tabela 4.8: Dados experimentais dos anéis de difração encontrados na amostra irradiada à $T_i = 500^\circ\text{C}$.

A tabela de análise dos anéis de difração segue:

fase	SG	parâmetro	hkl	d(A)	I (rel)	500 C			
						40 dpa			
						2g (1/nm)	d(A)	d(exp)-d(tab)	[d(e)-d(t)]/d(t)x100
M6C	227	10.8 A	220	3,82	41%				
			400	2,7	100%				
			422	2,204	20%	9,510	2,103	0,101	4,583
			440	1,91	74%				
			620	1,71	9%	11,622	1,721	-0,011	-0,643
			444	1,56	25,64%	12,310	1,624	-0,064	-4,103
			642	1,443	11%	13,368	1,496	-0,053	-3,673
			800	1,35	11,63%	15,598	1,282	0,068	5,037
M23C6	225	10.6 A	220	3,748	15,87%				
			222	3,06	100%	6,699	2,985	0,075	2,451
			400	2,65	50%	7,852	2,547	0,103	3,887
			420	2,37	9,77%				
			422	2,164	7,54%	9,510	2,103	0,061	2,819
			440	1,87	34,14%	11,622	1,721	0,149	7,968
			622	1,6	39%	12,310	1,624	-0,024	-1,500
			444	1,53	11%	13,368	1,496	0,034	2,222
			800	1,325	5%				
			662	1,216	9%	15,598	1,282	-0,066	-5,428
MC	225	4.3 A	111	2,48	100%	7,852	2,547	-0,067	-2,702
			200	2,15	100%	9,510	2,103	0,047	2,186
			220	1,52	65%	13,368	1,496	0,024	1,579
			311	1,3	42%	15,598	1,282	0,018	1,385
			222	1,24	21%	15,598	1,282	-0,042	-3,387

Tabela 4.9: Análise e identificação das fases na amostra irradiada a $T_i = 500^\circ\text{C}$.

A análise feita para a amostra irradiada a 500°C é muito semelhante à realizada para a amostra irradiada a 450°C . Dos 7 anéis presentes, 4 coincidem com anéis da fase MC (um deles coincide, inclusive, com 2 possíveis anéis da fase MC, dentro de uma margem de erro). Dos 3 anéis restantes, 2 são coincidentes das fases $M_{23}C_6$ e M_6C , enquanto o outro é exclusivo da fase $M_{23}C_6$. Em contrapartida, a fase M_6C apresenta ausência de dois anéis na difração, enquanto a fase $M_{23}C_6$ não possui nenhuma ausência significativa.

Novamente, assim como para $T_i = 450^\circ\text{C}$, a presença da fase MC é confirmada, enquanto a segunda fase presente apresenta maior probabilidade de ser a fase $M_{23}C_6$.

4.4.1.3) Irradiações com temperatura de 550°C

Por fim, os dados da análise dos anéis de difração da amostra irradiada a $T_i = 550^\circ\text{C}$ e 40 dpa seguem na tabela abaixo:

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

Tabela 4.10: Dados experimentais dos anéis de difração encontrados na amostra irradiada à $T_i = 550^\circ\text{C}$.

Já a tabela de análise de fases se encontra a seguir:

fase	SG	parâmetro	hkl	d(A)	I (rel)	550 40 dpa			
						2g (1/nm)	d(A)	d(tab)-d(ε[d(t)-d(e)])/d(t)x100	
M6C	227	10.8 A	220	3,82	41%				
			400	2,7	100%				
			422	2,204	20%	9,528	2,099	0,105	4,764
			440	1,91	74%				
			620	1,71	9%				
			444	1,56	25,64%	13,396	1,493	0,067	4,295
			642	1,443	11%	13,396	1,493	-0,05	-3,465
			800	1,35	11,63%				
			840	1,2	30,75%	16,687	1,198	0,002	0,167
			844	1,1	22%	19,355	1,033	0,067	6,091
M23C6	225	10.6 A	220	3,748	15,87%				
			222	3,06	100%				
			400	2,65	50%	8,045	2,486	0,164	6,189
			420	2,37	9,77%	8,045	2,486	-0,116	-4,895
			422	2,164	7,54%	9,528	2,099	0,065	3,004
			440	1,87	34,14%				
			622	1,6	39%	13,396	1,493	0,107	6,688
			444	1,53	11%	13,396	1,493	0,037	2,418
			800	1,325	5%				
			662	1,216	15%	16,687	1,198	0,018	1,480
			840	1,185	14%	16,687	1,198	-0,013	-1,097
			844	1,08	21%	19,355	1,033	0,047	4,352
MC	225	4.3 A	111	2,48	100%	8,045	2,486	-0,006	-0,242
			200	2,15	100%	9,528	2,099	0,051	2,372
			220	1,52	65%	13,396	1,493	0,027	1,776
			311	1,3	42%	16,687	1,198	0,102	7,846
			222	1,24	21%	16,687	1,198	0,042	3,387
			400	1,075	9%	19,355	1,033	0,042	3,907

Tabela 4.11: Análise e identificação das fases na amostra irradiada a $T_i = 550^\circ\text{C}$.

Para a amostra nessa temperatura, nota-se, assim como nas temperaturas anteriores, a clara presença da fase MC, pois os cinco anéis de difração presentes coincidem (novamente, há uma coincidência dupla) com os anéis relativos à fase MC. Contudo, diferentemente das amostras a temperaturas inferiores, não há a presença de outros anéis, de forma que não há evidência da presença de outras fases. Corrobora para essa hipótese que tanto a fase $M_{23}C_6$ quanto a fase M_6C apresentam a ausência de dois anéis no padrão de difração. Logo, conclui-se que, na temperatura de 550°C , há apenas a presença da fase MC.

Dessa forma, comparando as análises obtidas para as imagens de campo claro e para as difrações, percebe-se que, para dose de 40 dpa, tanto a $T_i = 450^\circ\text{C}$ quanto a $T_i = 500^\circ\text{C}$, há a presença de duas fases, sendo uma delas a fase MC e a outra, mais provavelmente, a fase $M_{23}C_6$, sendo essa a primeira fase a ser formada, com morfologia mais alongada, enquanto os precipitados mais esféricos representam a fase MC. Na temperatura $T_i = 550^\circ\text{C}$, apenas a fase MC encontra-se presente.

Na comparação entre as doses para as mesmas temperaturas, não se observam grandes alterações nos resultados obtidos em um contexto mais amplo. Tanto para $T_i = 500^\circ\text{C}$ quanto para $T_i = 550^\circ\text{C}$, praticamente não são observadas diferenças significativas além da diferença de densidade, que também pode ser oriunda da região da amostra da qual foi realizada a captura da imagem, como ilustrado nas figuras 4.12a e b.

4.4.2) Discussão sobre a difusão do carbono na matriz

Conforme analisado na seção anterior, as fases dos precipitados que aparecem na matriz contêm uma grande quantidade de carbono, chegando a 50% atômico, no caso da fase MC. Entretanto, a matriz possui uma quantidade máxima de 0,03% de carbono em peso, o que representa uma quantidade de 0,14% atômico, o que significa que deve haver uma grande difusão de átomos de carbono localizados em outras regiões de profundidade, e não apenas na camada contendo Ar que se estenda da superfície até uma profundidade de 250 nm.

Partindo do caso de maior temperatura e dose, ilustrado na figura 4.12a, é possível medir a quantidade de carbono presente em um determinado volume da amostra. O histograma abaixo ilustra as contagens de diâmetro médio realizadas para os

precipitados da fase MC presentes na imagem:

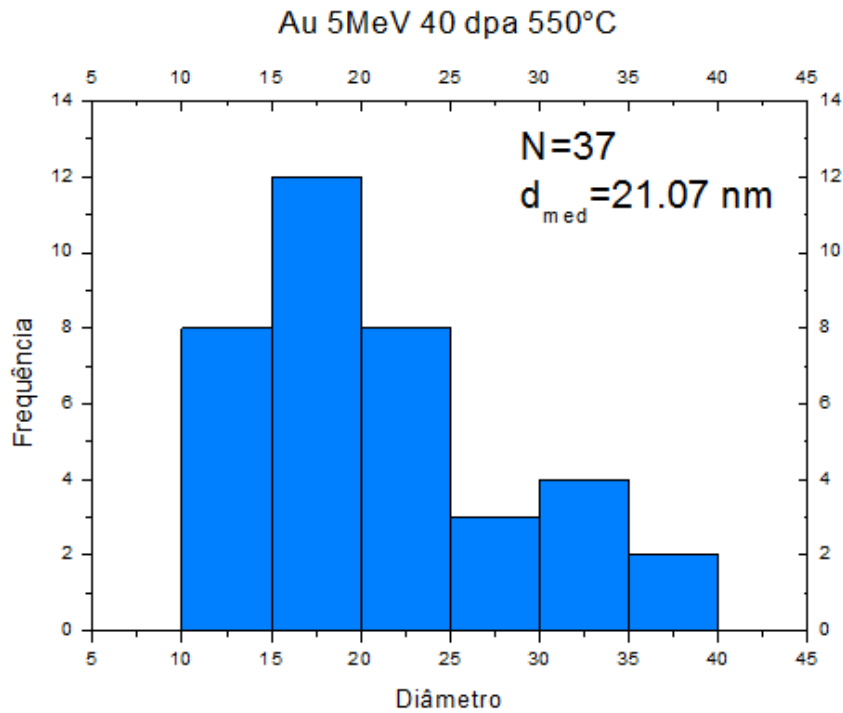


Figura 4.18: Histograma de contagem do diâmetro dos precipitados na amostra irradiada à $T_i = 550^\circ\text{C}$ e 40 dpa.

Assim, como o diâmetro médio dos precipitados é 21,07 nm, seu raio médio é de 10,535 nm, logo, considerando os precipitados como esféricos e que o número total de precipitados presentes foi de 37, o volume total ocupado pelos precipitados é de:

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

Enquanto que a área contida na figura é de $A = 131.330,14 \text{ nm}^2$. Os precipitados se encontram ao longo de uma espessura de, aproximadamente 250 nm (região que contém argônio), logo, utilizando o valor de área da figura, pode-se dizer que o volume onde estão localizados os precipitados é de $V_T = 3,283 \times 10^7 \text{ nm}^3$. Portanto, os precipitados ocupam uma fração de volume nessa faixa de espessura da matriz de $\frac{1,812 \times 10^5}{3,283 \times 10^7} = 0,00552$ ou 0,55%.

Como visto anteriormente, os precipitados da fase MC apresentam parâmetro de rede de $a_{MC} = 0,43 \text{ nm}$, logo o volume de uma célula unitária é de $V_{C.U,MC} = 0,0795 \text{ nm}^3$. Dessa forma, há um total de $\frac{1,812 \times 10^5}{7,95 \times 10^{-2}} = 2,28 \times 10^6$ células unitárias. Considerando que o grupo espacial 225, ao qual pertence a fase MC, apresenta uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), portanto, contém 4 átomos por célula unitária. No caso da fase MC, como se tratam de duas CFC's entrelaçadas, como mostra a figura 4.15, são

quatro átomos de carbono para quatro átomos metálicos para cada célula unitária. Dessa forma, o número total de átomos de carbono contidos na fase MC presente na figura é de $N_{C,MC} = 9,12 \times 10^6$ átomos de carbono.

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

$$\frac{V_T - V_{MC}}{V_{C.U,M}} = \frac{3,283 \times 10^7 - 1,812 \times 10^5}{4,52 \times 10^{-2}} = 7,223 \times 10^8 \text{ células unitárias da matriz}$$

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

$$N_{C,M} = 0,0014 \times 2,89 \times 10^9 = 4,045 \times 10^6 \text{ átomos de carbono na matriz}$$

Comparando a quantidade de átomos de carbono presente na matriz com a quantidade presente nos precipitados, nota-se que, aproximadamente, 44% dos átomos de carbono necessários para a formação dos precipitados podem ser abastecidos pelo próprio volume de matriz presente na imagem. Dessa forma, se 250 nm de matriz providenciam 44% dos átomos de carbono necessários, para o abastecimento total de átomos de carbono é necessária uma espessura de, aproximadamente, 570 nm.

Assim, deve ser possível, por difusão, que um átomo de carbono seja capaz de difundir, no intervalo de tempo no qual ocorre a irradiação de ouro, uma distância, com certa margem de segurança, de 600 nm. Para tal, utilizando a expressão encontrada por Thibaux et al.,³⁰ referida na seção 2.5, para o cálculo do coeficiente de difusão do carbono no aço, utilizando e $T = 550^\circ\text{C} = 823 \text{ K}$, se obtém:

$$D = 1,23 \times 10^{-6} \exp \frac{-15050}{T} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 1,23 \times 10^{-6} \exp \frac{-15050}{823} = 1,4 \times 10^{-14} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (13)$$

Utilizando a expressão para a distância percorrida pelo carbono em uma matriz

de aço dada por Porter e Easterling,²⁹ utilizando $t = 6h = 21600$ s, chega-se a:

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

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

4.4.3) Discussão sobre a função do argônio na formação das fases

Assumindo a formação de fases ricas em carbono, provindas da difusão de átomos de carbono de uma região da matriz, como discutido na seção anterior, deve-se discutir, também, como nucleiam e crescem esses precipitados apenas nas regiões contendo a implantação da camada de argônio, ou seja, a importância da presença dos átomos de argônio para a dinâmica de nucleação e crescimento dos precipitados, uma vez que, nas amostras sem implantação de argônio, seguindo as mesmas condições experimentais, não há a formação de fases diferentes da matriz.

Há dois fatores que diferenciam as amostras que contêm a camada implantada de argônio:

1. As vacâncias e outros defeitos gerados pelas cascatas de colisões ocorridas ao longo da etapa de implantação do argônio;
2. Efeitos de deformação elástica introduzidos pelas bolhas.

A geração de vacâncias, por si só, não representa um grande impacto na matriz, uma vez que tanto a dose quanto a energia de implantação do Ar são muito inferiores aos parâmetros relativos à etapa de irradiação de Au, ou seja, os danos gerados na matriz ao final do processo são, quase em sua totalidade, oriundos da etapa da irradiação. Entretanto, a presença de vacâncias, assim como de discordâncias, geradas pela implantação, pode agir como centros nucleadores para transformações de fases heterogêneas na matriz já no início do processo de irradiação, funcionando, assim, como catalisadores para a transformação de fase. A nucleação heterogênea em contornos de grão, discordâncias ou em bolhas não são evidentes nos nossos dados experimentais.

Contudo, situação curiosa foi a observação de uma zona (mais) livre de precipitados próximo a um contorno de grão, como ilustrado na Fig. 4.12c. Em geral, os contornos de grão atuam como absorvedores de vacâncias,²⁹ e portanto as regiões próximas a fronteira possuem uma menor concentração de vacâncias quando comparadas ao interior dos grãos. Isto significa que a presença de vacâncias é

importante para induzir a nucleação dos carbonetos identificados pelos padrões de difração.

Devido a sua extremamente baixa solubilidade, os átomos de argônio após a implantação tendem a imediatamente se combinar com vacâncias, promovendo a formação de bolhas (cavidades preenchidas com átomos de gás) pequenas e dispersas na matriz, inibindo a formação das grandes cavidades (aglomerados de vacâncias) observadas nas amostras sem Ar (comparar a figura 4.1a com as figuras 4.3 - 4.7). A formação de bolhas significa, portanto, que um grande número de vacâncias foi “consumido”. Este fato parece contraditório com a observação da zona livre de precipitados, e necessita de uma avaliação mais aprofundada.

Apesar da baixa porcentagem atômica da implantação de Ar (0,25% at), os átomos de Ar formam bolhas que podem estar suficientemente pressurizadas para criar uma pequena deformação elástica na rede, o que pode gerar um campo de tensão localizado.^{37,38} Portanto, um outro efeito a ser considerado é o tensionamento elástico na região da matriz contendo as bolhas.

Assim, para a nucleação dos carbonetos podemos considerar que as bolhas geram campos de tensão localizada na região de implantação. É possível que os efeitos da tensão alterem a barreira de energia para a nucleação dos carbonetos, facilitando sua nucleação. Pelo fato de o carbono apresentar alta mobilidade no aço durante a irradiação em amostra aquecida (como mostrado na seção anterior), átomos de carbono atraídos para a região das bolhas podem sustentar o crescimento dos carbonetos. Esta hipótese, em princípio, não contradiz a observação da zona livre de precipitados, pois a matriz, próxima ao contorno de grão, pode estar mais relaxada devido ao fluxo de vacâncias para o contorno de grão.

Por fim, também se pode considerar que parte da energia dos íons de Au é perdida por colisões inelásticas durante sua trajetória ao longo da matriz. Essa energia é transferida para o sistema eletrônico da matriz. Essa hipótese sugere que essa transferência de energia, ao ocorrer na região rica em bolhas de argônio, afeta as ligações químicas nas interfaces bolha-matriz, modificando a barreira de energia livre necessária para a formação da fase rica em carbono, o que ocasiona a nucleação do precipitado.

As hipóteses levantadas acima são ainda bastante preliminares. De fato, um estudo mais aprofundado é necessário. Contudo, a demonstração de que a formação das bolhas de Ar é indispensável para promover a nucleação e crescimento dos precipitados

durante o processo de irradiação, é uma observação inédita que pode fornecer subsídios importantes para uma melhor compreensão dos processos atômicos que controlam a evolução microestrutural dos materiais utilizados em reatores nucleares.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se a influência de uma camada implantada (*plateau*) de argônio sobre o crescimento de sistemas de bolhas e de precipitados de fases ricas em carbono em uma liga de aço inoxidável austenítico AISI 316L submetida a irradiação de íons pesados. Este material é um caso modelo para aplicações nucleares. A simulação do ambiente de reator nuclear foi realizada por meio da irradiação de íons de Au, acelerados até 5 MeV, atingindo doses de 20 e 40 dpa, enquanto as temperaturas de irradiação foram de 450, 500 e 550°C.

A ausência da camada de Ar mostrou que as vacâncias tendem a se aglomerar formando grandes cavidades largamente espaçadas na matriz. Na presença do Ar, ocorre a formação de pequenas bolhas com uma alta densidade numérica. A temperatura de irradiação influencia diretamente o crescimento das bolhas. A dose de irradiação também influencia o crescimento das bolhas.

Quanto à formação de precipitados, o efeito da presença da camada implantada de argônio é determinante. A amostra sem implantação de Ar mostrou que se formam danos de irradiação tipicamente observados em estruturas metálicas, tais como anéis de discordâncias, falhas de empilhamentos tetraédricos e cavidades. Nas amostras contendo Ar, estes danos não foram observados, mas sim um comportamento caracterizado pela formação de grandes precipitados de fases ricas em carbono. Nas condições de temperatura de 450 e 500°C, a presença da fase MC foi confirmada, enquanto há evidências da presença de uma segunda fase, mais possivelmente a fase $M_{23}C_6$. Já na amostra irradiada a 550°C, há apenas a presença da fase MC, sem evidências relativas a outras fases. Assim como para o sistema de bolhas, a temperatura de irradiação mostrou-se um fator preponderante na cinética tanto de formação quanto crescimento dos precipitados, enquanto a dose de irradiação não transpareceu afetar de forma significativa nenhum dos parâmetros analisados.

A dinâmica de formação das fases precipitadas, ricas em carbono, provou-se um fator desafiador do projeto, uma vez que a literatura não apresenta resultados na mesma magnitude para condições experimentais semelhantes às realizadas nesse projeto. Foram consideradas duas hipóteses como possíveis condições de nucleação e crescimento da segunda fase:

- I. Efeitos de tensionamento elástico causado pelas bolhas como fator de diminuição da barreira de energia livre de nucleação.

II. Efeitos inelásticos nas regiões de interface bolha-matriz, afetando a barreira de energia para nucleação heterogênea.

Baseando-se nos resultados obtidos e nas discussões e hipóteses apresentadas nesse trabalho, há muitas questões em aberto, que serão exploradas na continuação do estudo. Por exemplo: a formação de carbonetos também acontece com a presença de outros gases inertes como o He, ou com a irradiação de outros íons mais leves, ou em outras matrizes com composições diferentes? Novos experimentos considerando-se novos parâmetros de matriz, parâmetros de irradiação (tipo e energia de íon, temperatura do substrato), tipo e concentração de gás inerte ou tamanho inicial das bolhas certamente são necessários.

Do ponto de vista experimental, também é importante buscar novas técnicas como a espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS), que permitirá a obtenção de um mapa químico mais acurado da composição dos precipitados. Neste sentido, pretende-se submeter um projeto para o Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), localizado no CNPEM, em Campinas, que possui espectrômetros adequado para a realização da técnica EELS. Também cabe ressaltar que o CMM-UFRGS teve seu projeto de renovação dos microscópios de transmissão aprovado em edital da FINEP, podendo suprir, no futuro, a necessidade de técnicas mais avançadas de microscopia.

Por outro lado, os estudos também devem prosseguir com a aplicação de difratometria de raios-X com incidência rasante, proporcionando assim uma melhor caracterização estrutural das fases precipitadas.

Além disso, há a necessidade de medições experimentais em condições que permitam uma melhor compreensão dos efeitos de interface que influenciam a formação de fases ao longo da etapa de irradiação. Isso poderá ser obtido em parceria com o Centre d'Etudes de Saclay, localizados nas imediações de Paris, na França, onde podem ser realizados experimentos de irradiação *in situ*, ou seja, é possível a observação por microscopia eletrônica da amostra ao longo da etapa de irradiação. Isso possibilitará um acompanhamento em tempo real da evolução microestrutural da matriz com a incidência de radiação de ambiente de reator nuclear.

Por fim, como citado anteriormente, os resultados encontrados neste trabalho diferem de outros resultados obtidos por pesquisadores da área pela magnitude dos danos observados, ou seja, o tamanho de precipitados e as fases encontradas neste

trabalho superam aqueles encontrados para condições experimentais semelhantes realizadas em outros centros de pesquisa. Dessa forma, considerando que a combinação de Ar como gás inerte implantado com a utilização de Au como íon de irradiação é exclusiva deste trabalho, há a necessidade de uma investigação mais profunda sobre um dos alicerces dos estudos de danos por irradiação: a teoria de equivalência de danos por meio da unidade dpa. Isso significa que deve ser feito um estudo comparativo de diferentes fontes de irradiação com o intuito de equipará-las em termos de danos gerados, uma vez que os trabalhos presentes na literatura sobre esse tema são, em sua maioria, teóricos ou de simulação computacional.

Em relação à aplicação do material como revestimento de combustível nuclear, a formação de bolhas se mostrou condizente com um inchaço esperado ao longo do processo, enquanto a grande formação de precipitados necessita de uma avaliação através de testes mecânicos específicos a respeito da sua influência sobre propriedades mecânicas e estruturais do material.

6 REFERÊNCIAS

1. Edwards, D. J. *et al.* Influence of irradiation temperature and dose gradients on the microstructural evolution in neutron-irradiated 316SS. *J. Nucl. Mater.* **317**, 32–45 (2003).
2. Ogorodnikova, O. V & Gann, V. Simulation of neutron-induced damage in tungsten by irradiation with energetic self-ions. **460**, 60–71 (2015).
3. Mansur, L. K. Correlation of neutron and heavy-ion damage. II. The predicted temperature shift if swelling with changes in radiation dose rate. *J. Nucl. Mater.* **78**, 156–160 (1978).
4. Was, G. S. *et al.* Emulation of reactor irradiation damage using ion beams. *Scr. Mater.* **88**, 33–36 (2014).
5. Jiao, Z., Was, G., Miura, T. & Fukuya, K. Aspects of ion irradiations to study localized deformation in austenitic stainless steels. **452**, 328–334 (2014).
6. Shigenaka, N. *et al.* Radiation Induced Segregation at Grain Boundary in an Austenitic Stainless Steel under Ion Irradiation. *J. Nucl. Sci. Technol.* **33**, 474–478 (1996).
7. Jiao, Z. & Was, G. S. Novel features of radiation-induced segregation and radiation-induced precipitation in austenitic stainless steels. *Acta Mater.* **59**, 1220–1238 (2011).
8. Harkness, S. D. & Li, C. Y. A study of void formation in fast neutron-irradiated metals. *Metall. Trans.* **2**, 1457–1470 (1971).
9. Chen, Y. *et al.* *Void Swelling and Microstructure of Austenitic Stainless Steels Irradiated in the BOR-60 Reactor.* (2012).
10. Murty, K. L. & Charit, I. *An Introduction to Nuclear Materials: Fundamentals and Applications.* (Wiley-VCH, 2013).
11. http://www.daviddarling.info/encyclopedia/N/nuclear_reactor.html.
12. Krauss, G. *Steels: Processing, Structure and Performance.* (ASM Internacional, 2005).
13. Maziasz, P. J., Busby, J. T. in *Comprehensive Nuclear materials - Volume 2* (ed. Konings, R. J. M.) 658 (Elsevier B.V., 2012). doi:10.1016/B978-0-12-088576-3.50063-0
14. M.McGuire. *Stainless Steels For Design Engineers.* US Patent 3,306,736 (2008). doi:10.1361/ssde2008p091

15. Pasini, W. M. Fenômenos de precipitação assistidos por irradiação nos aços inoxidáveis austeníticos AISI 348 e AISI 316L AISI 348 e AISI 316L. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016).
16. <http://pt.slideshare.net/GlaucoVelosodosSantos/aos-resistentes-corroso>.
17. Timm, M. de M. Efeitos da Irradiação de Elétrons sobre a Formação e Estabilidade de Nanopartículas de Au em Filmes de Si₃Ni₄. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015).
18. www.srim.org.
19. Standard Practice for Neutron Radiation Damage Simulation by Charged-Particle. **96**, 1–20 (2015).
20. Pokor, C., Brechet, Y., Dubuisson, P., Massoud, J. P. & Barbu, A. Irradiation damage in 304 and 316 stainless steels: Experimental investigation and modeling. Part I: Evolution of the microstructure. *J. Nucl. Mater.* **326**, 19–29 (2004).
21. Kenik, E. A. & Busby, J. T. Radiation-induced degradation of stainless steel light water reactor internals. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **73**, 67–83 (2012).
22. Maziasz, P. J. Overview of microstructural evolution in neutron-irradiated austenitic stainless steels. *J. Nucl. Mater.* **205**, 118–145 (1993).
23. Yang, W. J. S. Precipitate Evolution in Type 316 Stainless Steels Irradiated in EBR-II: Radiation-Induced Changes in Microstructure. in *13th International Symposium* 628–646 (1987).
24. Renault-Laborne, A. *et al.* Effects of Chemical Composition, Metallurgical State, and Stress During Irradiation on Microstructure of Neutron-Irradiated Austenitic Stainless Steels: Comparison of PWR and BOR-60 Irradiations. in *Materials Investigations to Improve the Safety and Performance of LWRs* 26–30 (2010).
25. Was, G. *Fundamentals of Radiation Materials Science*. (2007).
26. Maziasz, P. J. & McHargue, C. J. Microstructural evolution in annealed austenitic steels during neutron irradiation. *Int. Mater. Rev.* **32**, 190–219 (1987).
27. Renault-Laborne, A., Malaplate, J., Pokor, C. & Tanguy, B. Characterization of Precipitates in 316 Stainless Steel Neutron-Irradiated at 390°C by the Combination of CDF-TEM, EF-TEM and HR-TEM. *Eff. Radiat. Nucl. Mater.* *26th Vol.* **74**, 1–24 (2014).
28. Jiao, Z. & Was, G. S. Precipitate behavior in self-ion irradiated stainless steels at high doses. **449**, 200–206 (2014).
29. Porter, D. A. & Easterling, K. E. in *Phase Transformations in Metals and Alloys*

- 60–110 (1992).
30. Thibaux, P., Métenier, A. & Xhoffer, C. Carbon diffusion measurement in austenite in the temperature range 500 °C to 900 °C. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **38**, 1169–1176 (2007).
 31. Fichtner, P. F. P., Schroeder, H. & Trinkaus, H. A Simulation Study of Ostwald Ripening of Gas-Bubbles in Metals Accounting for Real-Gas Behavior. *Acta Metall. Mater.* **39**, 1845–1852 (1991).
 32. Fichtner, P. F. P., Schroeder, H. & Trinkaus, H. Influence of Real Gas Behavior on The Ostwald Ripening of Inert Gas Bubbles in Bulk Materials. *Fundam. Asp. Inert Gases Solids* **279**, 299–306 (1991).
 33. Stoller, R. E. *et al.* On the use of SRIM for computing radiation damage exposure. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B* **310**, 75–80 (2013).
 34. https://pt.wikipedia.org/wiki/Espectrometria_de_massa.
 35. *Internacional Tables for Crystallography*. (Springer, 2004).
 36. http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html.
 37. Schroeder, H. & Fichtner, P. F. P. On the coarsening mechanisms of helium bubbles - Ostwald ripening versus migration and coalescence. *J. Nucl. Mater.* **179–181**, 1007–1010 (1991).
 38. Schroeder, H., Fichtner, P. F. P. & Trinkaus, H. Inert Gas Bubble Coarsening Mechanisms. *Fundam. Asp. Inert Gases Solids* **279**, 289–297 (1991).