

## TÉCNICAS DE SIMULAÇÃO EXPERIMENTAL NA AVALIAÇÃO DE MUDANÇAS ESTRUTURAIS EM METAIS E LIGAS

**Georgi Lucki**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, C.P. 11049, 05499-970, São Paulo, SP, Brasil

### **Resumo**

As técnicas de simulação oferecem vantagens, tanto na pesquisa básica como no desenvolvimento tecnológico de materiais, pelo fato de permitirem rápidas transformações estruturais, em condições de difusão acelerada em ambientes nucleares. Há dois tipos de experimentos de simulação utilizando irradiação;

a) Utilização da irradiação em reator para evidenciar transformações críticas, tais como, a temperatura de transição ordem-desordem em ligas binárias, variação de propriedades magnéticas, etc., de interesse fundamental.

b) Simulação em aceleradores (ciclotron no presente trabalho) de altas doses de irradiação em reatores, correspondentes a dezenas de anos de irradiação; em algumas horas de implantação de partículas alfa, e/ou irradiação com prótons, etc., de interesse na tecnologia nuclear.

São apresentados e discutidos, resultados da resistividade elétrica, efeito magnético posterior, histerese magnética e propriedades mecânicas pelos parâmetros; microdureza, coeficiente dinâmico de elasticidade (cimento) e fluência, em ligas binárias e aços inoxidáveis.

## Introdução

O desenvolvimento de experimentos de simulação no campo da Ciência dos Materiais, pode contribuir para um melhor conhecimento fundamental e tecnológico de propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e estruturais da matéria condensada. Embora tratemos essencialmente de simulação em ambientes nucleares, nem todas as simulações experimentais se destinam a tecnologia nuclear, e nem todas são realizadas em ambientes nucleares. No primeiro caso, podemos citar a determinação da temperatura crítica ordem-desordem e o mecanismo da difusão de He, de cunho fundamental, e no segundo caso, a simulação térmica do cimento. Na tecnologia nuclear, devido a necessidade prática de estudar materiais a altas doses de irradiação, para produzir grandes danos estruturais e grandes quantidades do gás He, ou estudar fenômenos básicos da difusão livre-aglomeração com pequenas doses, são utilizadas técnicas de simulação da reação  $(n, \alpha)$ , (gerada em todos os reatores nucleares), por meio da irradiação, e/ou implantação com íons de altas energias em aceleradores. A vantagem das técnicas de simulação em aceleradores, reside na produção controlada e homogênea do teor de He e defeitos puntiformes em intervalos de algumas horas, ao invés de dezenas de anos, como ocorre na maioria dos dispositivos de fissão, permitindo estudar; mecanismos de difusão, energias de ativação, taxas de liberação de He, e a degradação de todas as propriedades físicas. Os estudos com técnicas de cunho fundamental e aplicado (tecnológico), tendem a uma superposição cada vez maior.

## Técnicas de de simulação — Parte experimental e resultados

### 1) MÉTODO ELÉTRICO — Transição ordem-desordem determinada em condições de difusão acelerada

A transição ordem-desordem, sugerida por Josso<sup>(1)</sup> em 1956 por meio de medidas de magnetostricção, só pode ser efetivamente medida em 1962<sup>(2)</sup>. A dificuldade reside no fato de que, sem irradiação, a constante de tempo  $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$ , onde  $E$  é a energia de ativação para autodifusão, é da ordem de  $10^4$ s a  $450^\circ\text{C}$ , crescendo até  $10^6$ s para temperaturas abaixo de  $300^\circ\text{C}$ , tornando as cinéticas

isotérmicas muito demoradas (de aproximadamente 30 a 3.000 h) no intervalo de temperatura estudado. Em conjunto com o Centro de Estudos Nucleares de Grenoble (CENG) onde foi estudada a liga FeNi pura, no IPEN foi estudada a mesma liga dopada com Si e Mo a 2 e 4% atômicos. Todas as amostras tinham o mesmo estado desordenado, após um recozimento de 1 hora a 850°C em vácuo, seguido de têmpera, para garantir a reprodutibilidade experimental<sup>(3)</sup>. Na Fig. 1 estão representadas as cinéticas isotérmicas de relaxação da resistividade, durante a irradiação no reator IEA-R1, com a determinação da temperatura crítica ordem-desordem  $T = (315 \pm 5)^\circ\text{C}$ , para a liga FeNiMo (49-49-2% at.), entre duas isothermas de comportamento diferenciado (constante de tempo passando de dezenas de segundos para dezenas de minutos).

## 2) MÉTODO MAGNÉTICO — Supersaturação lacunar — Quadratização da histerese

Com a finalidade de estabelecer métodos de caracterização de materiais nucleares, técnicas de pesquisa básica (Física do Estado Sólido) e técnicas aplicadas (irradiação, metalurgia física, etc.) foram utilizadas para estabelecer procedimentos práticos. É o caso das curvas de supersaturação lacunar obtidas por meio do Efeito Magnético Posterior (EMP), que torna viável uma rápida seleção prévia de materiais mais adequados, antes de ser atingido o estágio destrutivo de cavidades e inchaço. Considerando que a supersaturação lacunar  $S$  é a condição necessária à formação de cavidades, o material com menor  $S$  é, em princípio, o mais adequado aos ambientes nucleares. A constante de tempo de relaxação  $\tau$  sendo inversamente proporcional à concentração de lacunas  $C_v$ , leva à definição de  $S$  como o quociente das concentrações lacunares sob irradiação  $C_{\text{irrad}}$  e térmicas  $C_v$

$$S = \tau_v / \tau_{\text{irrad}} = C_{\text{irrad}} / C_v$$

A Fig. 2 mostra as curvas de supersaturação para FeNi puro e dopado com Mo, Cr e Si. Um exemplo de melhoria das propriedades magnéticas (“efeitos benéficos”)<sup>(5,6)</sup>, no sistema binário FeNi dopado com Si e Mo, pode ser visto nas Figs. 3 e 4, cujos patamares da Remanência e Coercitividade, em altas temperaturas tem aplicação imediata na tecnologia.

### 3) MÉTODOS MECÂNICOS — Picos de danos por irradiação determinados por meio de microdureza e resistividade elétrica.

Aço inoxidável AISI 321, puro e com adições de 0,05 e 0,10% em peso de Nb, foi estudado antes, durante e após irradiação neutrônica (fluxo integrado =  $10^{17}$  n/cm<sup>2</sup>) num largo intervalo de temperatura por meio da microdureza Vickers e resistividade, parâmetros sensíveis a variações estruturais e tratamentos termomecânicos. Nenhuma variação da microdureza foi detectada em amostras não irradiadas (Fig. 5). Os resultados em amostras irradiadas indicam a existência de danos por irradiação em picos a:

480°C — para amostras sem adição de Nb

500°C — para amostras com 0,05% em peso de Nb

570°C — para amostras com 0,10% em peso de Nb

sugerindo a migração de carbonetos de Nb para a região intergranular (Fig. 6). Os resultados foram confirmados por meio da resistividade, conforme consta da Fig. 7. A inversão dos picos da resistividade é atribuída à formação de precipitados nos limites de grão. O deslocamento dos picos para temperaturas mais altas é um resultado de significado prático na seleção de materiais.

### 4) ULTRA-SOM — Módulo de elasticidade dinâmico em cimento

Efeitos da irradiação neutrônica (fluxo integrado =  $7,2 \times 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup>,  $E = 1$  MeV) e temperatura (125°C devida ao aquecimento gama) foram estudados na pasta de cimento Portland por meio de dois métodos da técnica ultra-sônica: a) Frequência de Ressonância e, b) Velocidade de Pulso.

Para eliminar o efeito térmico predominante, a temperatura de aquecimento devida aos raios gama foi simulada em forno de micro ondas, em amostras não irradiadas, com o mesmo número de ciclos térmicos das amostras irradiadas. As medidas foram feitas no estado saturado (umidade relativa 100%) para efeito de comparação em ambos os tipos de amostras, permitindo determinar o efeito da irradiação, apesar do efeito térmico predominante.

Restauração do módulo de elasticidade dinâmico  $E_d$ :

Freq. de Ressonância	Amostras Irradiadas	Amostras não Irrad.
$\Delta E_d(Fr)$	-24%	-17%
Velocidade de Pulso		
$\Delta E_d(V_p)$	-28%	-18%

O efeito da irradiação fica evidenciado pela menor restauração do módulo de elasticidade, mostrando que as propriedades mecânicas do cimento variam mesmo com pequenas doses de irradiação<sup>(7,8)</sup>.

### 5) LIBERAÇÃO DE GASES — Em metais c.f.c.

Com a finalidade de estudar a difusão livre do He, em concentrações abaixo da concentração de aglomeração e determinar o mecanismo da difusão, Sciani<sup>(9,10)</sup>, realizou uma pesquisa sistemática em Au, Ag e Al, implantados com partículas alfa em ciclotron (com concentrações de  $10^{-3}$  a 10 ppma). A liberação de He foi observada durante recozimentos isotérmicos e lineares para determinar a sua energia de ativação  $\Delta E_{He}$ . A posição do átomo de He na rede cristalina pode ser substitucional ou intersticial, conforme mostra a Fig. 6. A temperatura ambiente, com a recombinação lacuna-intersticial atenuada, existe uma supersaturação de lacunas formadas pelos deslocamentos atômicos durante a implantação (irradiação). Portanto um átomo de He tem grande probabilidade de ser absorvido por uma lacuna, ocupando uma posição substitucional<sup>(11)</sup>. A difusão pode ocorrer por dois mecanismos (Fig. 8):

a) dissociativo — difusão intersticial entre duas lacunas

b) lacunar — difusão semelhante à autodifusão, em que o átomo de He migra como um átomo da rede cristalina.

No último caso, a energia de ativação do He,  $\Delta E_{He}$  fica no intervalo abaixo, pelo modelo "das cinco frequências"<sup>(12)</sup>.

$$Q_{2L} - E_L^I < \Delta H_{He} < Q_L$$

onde:  $Q_{2L}$  — energia de ativação de autodifusão para bi-lacunas  
 $E_L^f$  — energia de formação de uma lacuna  
 $Q_L$  — energia de autodifusão

Os resultados obtidos pela liberação de gases, indicam o mecanismo lacunar para a difusão do átomo de He, conforme a tabela abaixo:

**Tabela 1.** Energias de ativação experimentais, comparadas com valores calculados pelo mecanismo por via lacunar.

Metal	Mecanismo via lacunas		valores experimentais
	$Q_{2L}^{(14)} - E_L^{f(13)}$ (eV)	$Q_L^{(14)}$ (eV)	$\Delta H_{He}^{(9)}$ (eV)
Au	1,42	1,76	$1,70 \pm 0,13$
Ag	1,06	1,76	$1,51 \pm 0,12$
Al	0,92	1,28	$1,40 \pm 0,11$

6) FLUÊNCIA (creep) — Fragilização de aços inoxidáveis implantados com partículas alfa no ciclotron

A consequência crítica da presença de He em metais e ligas, é a rápida degradação de suas propriedades mecânicas. Foram realizadas no IPEN, duas séries experimentais em aço inoxidável AISI 316, por meio da fluência em diferentes condições de tensão aplicada, temperatura, dose de He impantado e irradiação com neutrons. A fluência  $\epsilon$  é um parâmetro fortemente dependente da temperatura e da energia de ativação  $E_a$  (da ordem de grandeza da energia de autodifusão), e pode ser expressa por:

$$\epsilon \propto \exp(-E_a/kT)$$

A primeira série experimental é constituída de dez amostras com  $100 \mu\text{m}$  de espessura, com 50% de laminação a frio, sendo três delas (I-1, I-2, I-3) irradiadas com neutrons rápidos no reator IEA-R1 até um fluxo integrado de  $1,2 \times 10^{18} \text{n/cm}^2$ ; quatro amostras implantadas (AI-1, AI-2, AI-3, AI-4) com partículas alfa de 28 MeV,

através de um degradador giratório de energia para permitir uma impantação homogênea, a concentrações de 5 e 26 ppma de He. Três amostras (20, 25 e 29) eram de controle. As Figs. 9 e 10 visualizam o comportamento da fluência nas amostras citadas. Na Fig. 9 pode-se ver que o material irradiado com neutrons mostra apenas uma tendência à fragilização (curvas praticamente congruentes com as do material não irradiado). Contudo, nas amostras implantadas, o efeito da presença de He influi claramente na redução do tempo de ruptura — e portanto na ductilidade — o que evidencia o processo mesmo com pequenas concentrações de He. Observações ao microscópio eletrônico de transmissão, indicam que o material implantado não apresenta estágios de restauração observados em amostras irradiadas com neutrons e nas amostras de controle, testadas nas mesmas temperaturas. Este comportamento pode ser atribuído a átomos de He e seus aglomerados, inibindo a restauração estrutural.

A segunda série experimental, foi realizada em amostras do mesmo aço, com tensão aplicada de 100 MPa, recozidas a 1.050°C durante duas horas em vácuo, implantadas com 26 ppma de He no ciclotron. O material recozido (com tensões internas aliviadas) perde a sua tenacidade, rompendo-se prematuramente com deformação aproximadamente 4 vezes menor que a das amostras encruadas, conforme a Fig. 11 (amostras R-2, R-3 e R-4). A presença de 26 ppma de He, tem por efeito uma redução ainda maior na deformação até a ruptura (fator 4) para as amostras RI-1 e RI-2, evidenciando uma drástica fragilização do material<sup>(15)</sup>.

## Bibliografia

- 1) E. Josso, Propriétés des alliages FeNi a haute Tenêur en Ni, Centre D'Information de Nickel, Paris (1956).
- 2) L. Pauleve, D. Dautreppe, J. Laugier, L. Néel, *Compt. Rend.* **254**, 956 (1962).
- 3) L. Furnari et allii., XIX Reunião da SBPC, Ciênc. e Cultura **19**, 2 (1967).
- 4) N. Veissid, S. Watanabe, G. Lucki, *J. Nucl. Sc. and Technology* **21**, 215-23 (1984).
- 5) K.L. Murty, *Scripta Met.* **18**, 879 (1984).
- 6) G. Lucki, Influência da irradiação neutrônica nas propriedades magnéticas da liga FeNi pura e com impurezas de Si e Mo, Tese de Doutorado, IFUSP (1971).

- 7) G. Lucki, A.A. Rosa Jr., VI Congr. Bras. de Eng. e Ciência dos Mater., Dez. 1984, pp. 270-74, Rio de Janeiro, RJ.
- 8) A.A. Rosa Jr., G. Lucki, I Congr. Geral de Energia Nuclear, Março 1986, v. 1, pp. 97-100, Rio de Janeiro, RJ.
- 9) V. Sciani, Estudo da difusão de He implantado em ciclotron nos metais c.f.c.: Au, Ag, Al., Tese de Doutorado, IPEN, São Paulo, SP.
- 10) V. Sciani, 4th Japan-Brasil Symp. on Sc. and Techn., Aug. 1984, pp. 171-78, São Paulo, SP.
- 11) W. Schilling, Yamada Con. on Diffusion of He in Metals, 1982, Tokio.
- 12) A.D. LeClarie, J. Nucl. Mat. **69/70**, 70-96 (1978).
- 13) R.W. Balluffi, J. Nucl. Mat., **69/70**, 240-63 (1978).
- 14) N.L. Peterson, J. Nucl. Mat. **69/70**, 3-37 (1978).
- 15) D.A.C. Correia, Estudo da fluência em aço inoxidável 316 irradiado com neutrons e partículas Alfa, Dissertação de Mestrado, IPEN (1986).

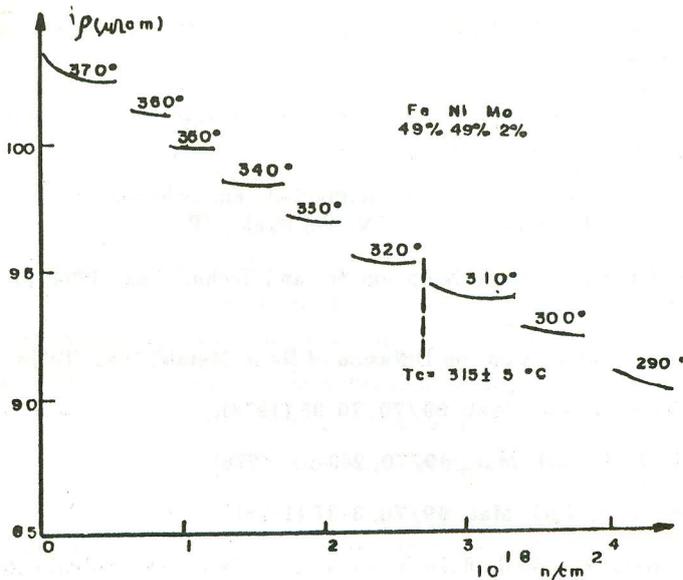


Fig. 1. Transição ordem-desordem em FeNiMo.

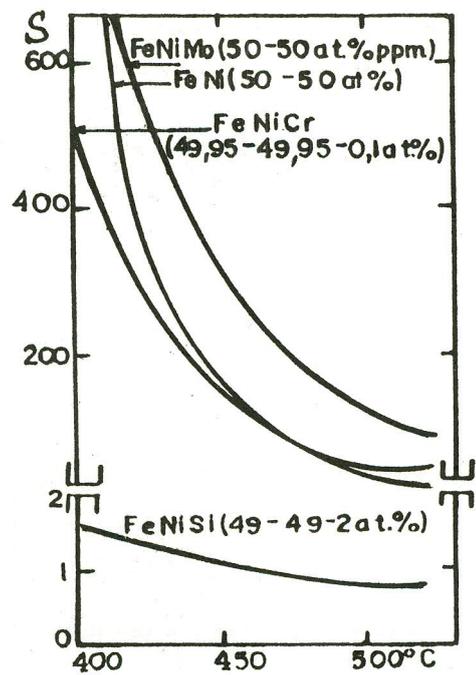


Fig. 2. Supersaturação lacunar em ligas FeNi.

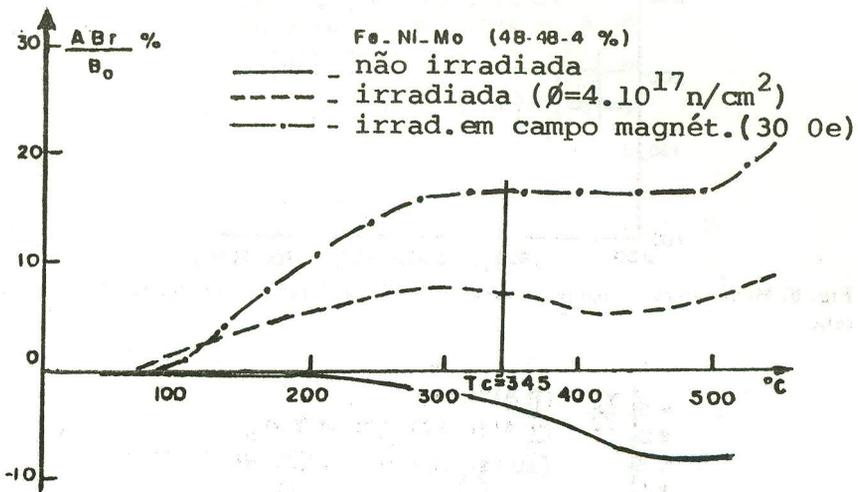


Fig. 3. Variação da remanência  $B_r$  da liga FeNiMo, com a temperatura.

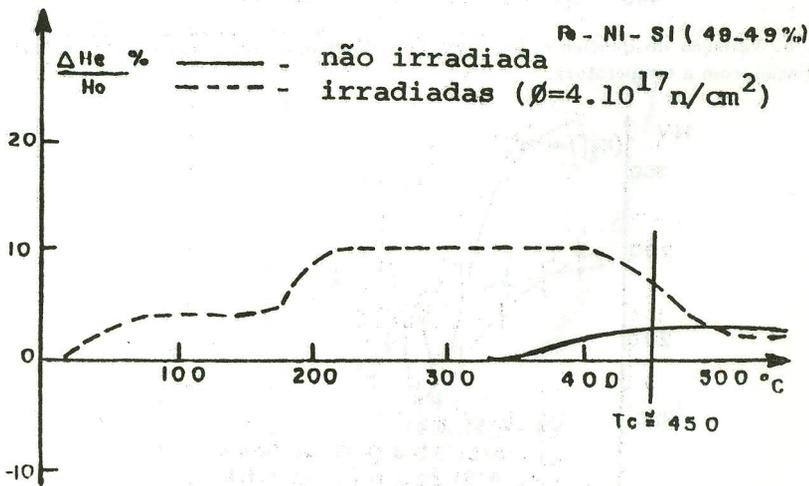


Fig. 4. Variação da coercitividade  $H_c$  da liga FeNiSi, com a temperatura.

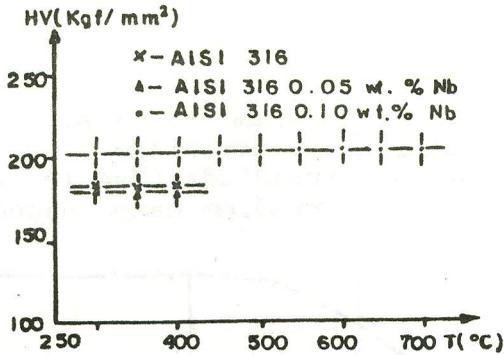


Fig. 5. Microdureza do aço inoxidável AISI 316, não irradiado, em função da temperatura.

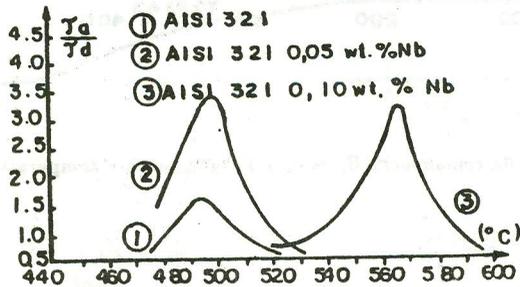


Fig. 6. Variação do quociente das constantes de tempo, após ( $\tau_a$ ) e durante ( $\tau_d$ ) a irradiação, com a temperatura.

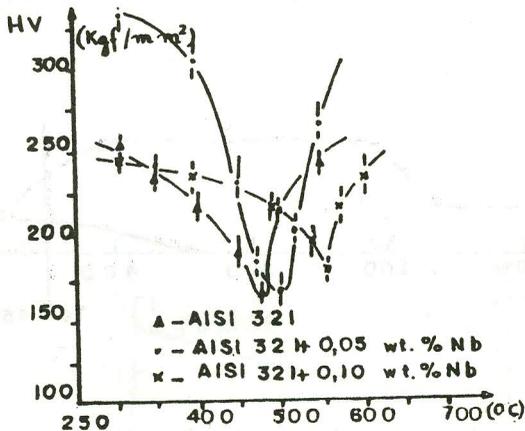


Fig. 7. Variação da microdureza HV, com a temperatura de irradiação com neutrons rápidos.

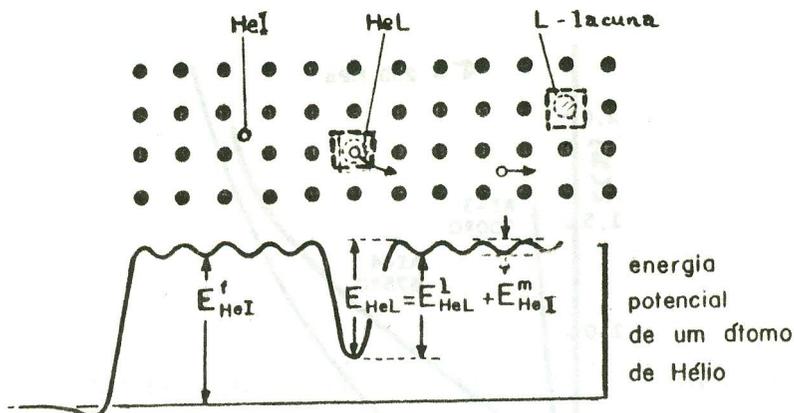


Fig. 8. Representação esquemática das energias de um átomo de He na rede cristalina, onde: HeI - átomo de He em posição intersticial; HeL - átomo de He em posição substitucional;  $E_{HeI}^f$  - energia de formação de átomo de He intersticial;  $E_{HeL}^d$  - energia de dissociação do átomo de He, de uma lacuna;  $E_{HeL}^l$  - energia de ligação entre um átomo de He e uma lacuna;  $E_{HeI}^m$  - energia de migração do He intersticial.

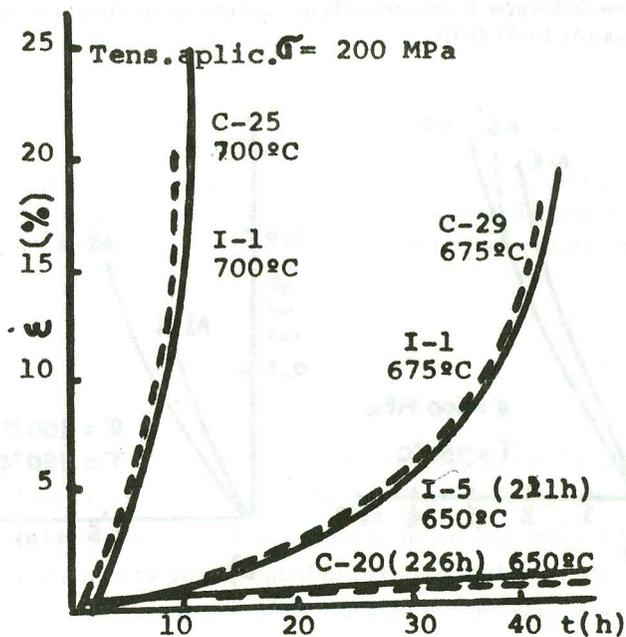


Fig. 9. Curvas de Fluência das amostras de controle (C-20, 25 e 29) e irradiadas com neutrons (I-1, 2 e 5).

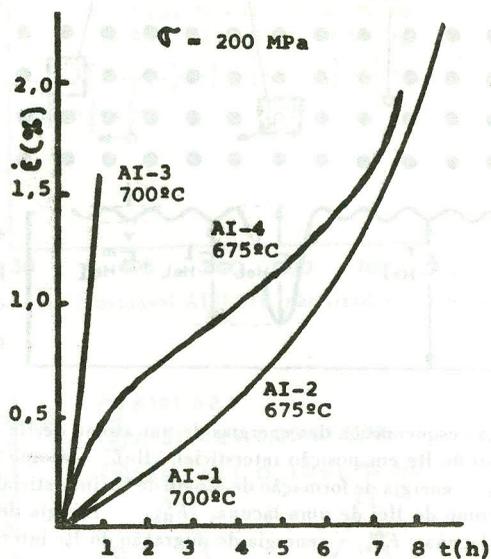


Fig. 10. Curvas de fluência de amostras alfa-implantadas no ciclotron com 5 ppma (AI-3 e 4), e 26 ppma (AI-1 e 2) de He.

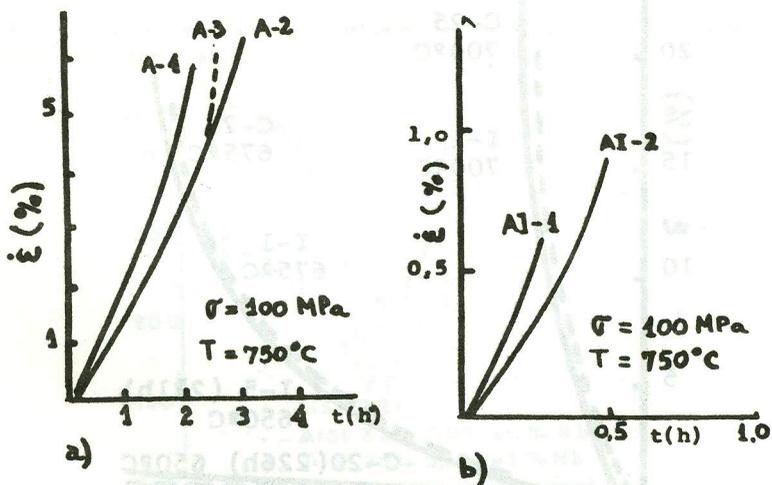


Fig. 11. Curvas de fluência: a) amostras recozidas; b) amostras recozidas e implantadas com 26 ppma de He.