

1986
recebido 23/11/86
empate
1

ENCONTRO SOBRE GASES EM METAIS E LIGAS
UFSCar - (~~Novembro~~) 24-27/09/1986.

PROBLEMAS DE GASES EM MATERIAIS PARA REATORES NUCLEARES.

GEORGII LUCKI

Divisão de Danos de Radiação - Instituto de Pesquisas E
nergéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP.

Cidade Universitária - Travessa R nº 400 - CP. 11049 -SP



1986
George Lucki

Recebido em 25/11/87

Encontro sobre GASES EM METAIS E LIGAS - UFSCarlos 24-27/09/87 ^{86.}

Abstract

Titulo: Problems of Gases in Nuclear Materials

abstract

Gaseous impurities are produced in structural and cladding materials of present fission reactors and in future fusion reactors. The main sources of gases are:

- 1) Decay of tritium to helium in the materials.
- 2) Diffusion of fuel plasma, deuterium and tritium from the containment, exhaustion and cladding systems to the structural materials of fusion reactors.
- 3) Hydrogen formation from Nuclear reaction (n,p) inside the structure.
- 4) Helium formation from (n, α) reaction, in all reactor types.

A review is made in present paper, with discussions, on experimental techniques and existing methods, with emphasis on gas release rates, obtained experimentally from a comparative study on hydrogen and helium, gases of greatest influence on the embrittlement of materials. Results obtained at the Division of Radiation Damage of IPEN-CNEN/SP are also analysed.

Palavras chaves: Radiation Damage - Helium - Hydrogen - Deuterium - Tritium - (n, α) reaction - Embrittlement

RESUMO.

Impurezas gasosas são formadas em materiais estruturais e de revestimento nos reatores nucleares atuais e nos futuros reatores de fusão. Os gases provém de quatro fontes principais:

- 1- Desintegração do Trítio em Hélio, dentro da estrutura do material.
- 2- Difusão do plasma combustível, Deutério e Trítio, dos sistemas de confinamento, exaustão e revestimento, para o material estrutural (reatores de fusão).
- 3- Formação de Hidrogênio a partir da reação nuclear (n,p) dentro da estrutura e principalmente,
- 4- A formação de Hélio a partir da reação (n, α) em todos os reatores.

No presente trabalho é feita uma revisão, com a discussão das técnicas experimentais e resultados existentes, com ênfase a taxas de liberação de gás, obtidas experimentalmente com um estudo comparativo entre Hidrogênio e Hélio, gases de maior influência na fragilização dos materiais. São igualmente analisados os estudos realizados na Divisão de Danos de Radiação do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP.

1. INTRODUÇÃO

O estudo do comportamento de gases nobres em metais remonta à época da descoberta dos próprios gases inertes. A primeira referência da permeação (difusão) do Hélio através de vários metais foi realizada por Ramsay e Travers⁽¹⁾ em 1897, menos de 2 anos depois da descoberta do novo elemento.

A presença de gases na rede cristalina de metais e ligas mesmo em pequenas quantidades altera as suas propriedades elétricas, magnéticas e mecânicas, motivo pelo qual o estudo do seu comportamento na estrutura metálica tem grande importância. Esta importância cresce com o advento da tecnologia nuclear onde a interação entre neutrons e os núcleos dos materiais do combustível, de revestimento e estrutural, não causa apenas deslocamentos atômicos - denominados Danos por Irradiação - mas também produção de elementos estranhos. Das diversas espécies de "impurezas" produzidas pelas reações nucleares os gases Hidrogênio e Hélio tem um papel preponderante, pois podem causar drásticas, e em determinadas condições, catastróficas mudanças de propriedades físicas. Neste contexto, a preponderância da reação nuclear devida a nêutrons rápidos (n, α), existente em todos os reatores nucleares, nos leva a fazer algumas considerações sobre Hélio. Embora, historicamente, o estudo do comportamento de gases nobres em metais remonte à época da descoberta destes gases, o estudo sistemático

do Hélio produzido pela reação (n, α) em ligas estruturais iniciou-se em 1965 com Barnes⁽²⁾ que atribuiu a fragilização em altas temperaturas de aços irradiados à formação de bôlhas nos limites de grãos. Uma década depois o campo de pesquisa recebeu um grande impacto devido aos progressos alcançados na fusão termonuclear controlada o que levou a intensa pesquisa de materiais adequados aos reatores de fusão. Ficou logo evidente que os grandes fluxos de neutrons de fusão levariam a taxas de produção de Hélio mais de uma ordem de grandeza acima dos neutrons rápidos de fissão, conforme pode ser visto na tabela 1 abaixo.

TABELA 1

Taxas de produção de Hélio típicas na tecnologia nuclear

Taxa	Origem	Reação
~15 ppma/ano	Reatores Rápidos	(n, α)
~300 "	Dispositivos de Fusão	(n, α)
~100 "	Armazenamento de Trítio	(t, He^3)
~100 "	Fonte intensa de neutrons (Spallation Sources)	(p, α)
Alguns %/hora	Implantação	α

Paralelamente, o Hélio em metais é estudado em função da desintegração de Trítio em He^3 , cuja pesquisa provavelmente teve início nos primórdios da tecnologia nuclear, embora a maioria dos resultados só tenha sido publicada há poucos anos atrás. Recentemente o estudo do Hélio em metais tem recebido outro impulso a partir do desenvolvimento de fontes intensas de neutrons (Spallation Neutron Sources) onde enormes quantidades de Hélio são criadas nas janelas e no material de revestimento pela reação (p, α) . Embora as motivações até agora expressas tenham orientação aplicada e portanto tec

nológica, há um consenso geral, evidenciados nos trabalhos e conferências, de que o aspecto fundamental do problema deva ser enfatizado, principalmente porque agora ficou evidente que uma melhor compreensão dos efeitos macroscópios e portanto dos fundamentos para o desenvolvimento de ligas mais adequadas à tecnologia nuclear requer um conhecimento mínimo sobre as propriedades básicas do Hélio e outros gases em metais para ambientes nucleares. Por isso os tópicos a serem tratados na introdução serão genericamente divididos em tres partes principais:

- 1ª - propriedades de átomos e pequenos aglomerados,
- 2ª - formação e propriedades de bôlhas e cavidades e,
- 3ª - mudanças nas propriedades macroscópicas devidas ao Hélio. Embora a divisão possa parecer um tanto artificial (principalmente em relação aos termos "aglomerado" e "bôlha") ela se justifica devido às diferentes técnicas teóricas e experimentais aplicadas a cada configuração, conforme pode ser visto na Tabela 2.

TABELA 2

Resumo de métodos teóricos e experimentais utilizados no estudo de Hélio em metais⁽³⁾.

	(1) At. de He e pequenos aglomerados He _n L _m	(2) Formação e propriedades de Bôlhas e cavidades	(3) Variação de propriedades macroscópicas.
n-nº de at. de He	1 ~5-10	~50-100 ~2.10 ⁴ ~10 ⁶	Bôlhas de superfícies e canais.
m-nº de lacunas (L)	0-1 ~5	~50 ~5.10 ⁴ ~5.10 ⁷	Fissuras, fragilização
Dimensões típicas	0,2nm 0,5nm	1nm 10nm 100nm	1µm 1mm
Métodos Teóricos	Simul. por com.	Mecânica e estatística	Mecânica de fratura
Métodos experim.	(MCI) DT) (CAP) (DD)	(MET) (EPE) (EPA) (AP)	(MEV) Fluência-Fadiga-densidade-Liberação de gás-Resistividade - Magnetismo.
			(MEN)

6

Significado das Siglas: (MCI)-Microscopia de Campo Iônico; (MET) -
Microscopia Eletrônica de Transmissão
(DT)-Desorção Térmica; (EPE)- Espectroscopia de perda de En. Eletrônica
(CAP)-Correlação Angular Perturb.; (EPA) -
Espalhamento de peq. âng. de n e r-x.
(DD)-Dilatometria Diferencial; (MEN)- Métodos de Espalhamento Nuclear.

1.1 Hélio Monoatômico e seus Aglomerados.

O estudo das propriedades do Hélio e dos estádios iniciais da aglomeração formam os fundamentos para a compreensão básica dos efeitos deste gás. Obviamente, em analogia com todos processos micro e macroscópicos do universo, o parâmetro mais importante é a energia, neste caso a dos átomos de He nas diferentes posições da rede cristalina, pois ela determina: a solubilidade, a caminho da migração, o aprisionamento pelos defeitos (sorvedouros) e os próprios estádios iniciais da formação de aglomerados. Graças aos modernos computadores de grande velocidade e memória, os cálculos atômicos atualmente fornecem resultados mais precisos permitindo a análise de situações mais complexas (associação de defeitos, aglomeração de gases, etc.) com maior confiabilidade a partir de diversos modelos (4) (5) (6).

Existem poucas técnicas experimentais que possam fornecer informação direta sobre átomos de He em sólidos, com a exceção da microscopia de campo iônico e, possivelmente, aniquilação de positrons e correlação angular perturbada. Contudo algumas técnicas, como espectroscopia da desorção térmica e permeação, apoiadas por cálculos tem sido úteis no estudo das propriedades do He em metais. Através da utilização das diferentes técnicas de introdução do gás

7

(implantação em ciclotron, desintegração do trítio, altas ou baixas temperaturas e taxas de implantação, materiais com diferentes microestruturas) pode-se atribuir os diversos picos a certos processos - tais como migração ou liberação dos servedouros - e determinar as correspondentes energias de ativação⁽⁷⁾. O assunto será tratado mais detalhadamente no capítulo 3.

1.2 Bôlhas e Cavidades de Hélio.

Há dois processos principais que levam à formação de bôlhas de He em metais:

1º - Processo atômico ($T \lesssim \frac{1}{3} T_{\text{fusão}}$) ocorre quando a concentração de lacunas é muito menor que a do He, na ausência de danos de radiação (tais como desintegração de trítio e implantação abaixo do limiar de dano). As bôlhas são superpressurizadas com morfologia variando de formas achatadas a esféricas. Em grandes concentrações de He, super-estruturas (distribuições regulares) de He são observadas⁽³⁾.

2º - Nucleação térmica ($T \gtrsim \frac{1}{3} T_f$) ocorre com concentração suficiente de lacunas térmicas com $T \gtrsim \frac{1}{2} T_f$ nos grãos e $T \gtrsim \frac{1}{3} T_f$ na região intergranular, composta por dois componentes He-lacuna. Como a barreira de nucleação pode ser fortemente reduzida por defeitos da rede (discordâncias, precipitados e limites de grãos) estas são as posições preferenciais de nucleação. Presume-se que as bôlhas em altas temperaturas estejam próximas ao equilíbrio térmico, ou seja, que a pressão p do gás esteja equilibrada pela tensão superficial.

$$2\gamma/r \quad (1)$$

onde: γ - energia livre da superfície e

r - raio da bôlha.

Um dos métodos experimentais mais utilizados no estudo de bôlha é a Microscopia Eletrônica da Transmissão, sendo que ultimamente outras técnicas foram introduzidas com relativo sucesso. Estas consistem

em, Espalhamento de pequeno ângulo de nêutrons e γ - X, Aniquilação de Positrons, Dilatometria Diferencial e Espectroscopia de Perda de Energia Eletrônica. Frequentemente um importante fato tem sido desconsiderado, levando à interpretação errôneas dos resultados e que merece ser enfatizado: bôlhas com raios r compreendidos entre $0,5 < r < 50 \text{ nm}$, observáveis no MET e acessíveis à maioria das outras técnicas, tanto as bôlhas superpressurizadas como as de nucleação térmica contém He a pressões e densidades altas. Nas bôlhas em Ni, por exemplo, foram determinadas pela EPE densidades 10 vezes maiores que a densidade de He líquido⁽⁸⁾. Tal estado não pode ser calculado pelas leis de gases ideais ou de Vander Waals, que comparam o potencial químico do gás ideal He com valores obtidos da equação de estado realística. Uma vez completada a nucleação, a estrutura das bôlhas não permanece estacionária, mas varia em tamanho e distribuição em altas temperaturas, na maioria dos casos. Tanto dentro dos grãos como nos seus limites dois mecanismos de crescimento podem ocorrer:

- a) por migração e coalescência e
- b) pelo Efeito Ostwald (diferentes pressões em bôlhas de diferentes tamanhos provocam gradientes de concentração e conseqüentemente permeação de átomos de He das bôlhas pequenas para as de maior tamanho). Um outro processo de importância tecnológica é crescimento de bôlhas devido a acumulação de lacunas na região intergranular sob tensão (fluência), podendo provocar uma ruptura intergranular frágil⁽⁹⁾.

1.2 - Variação de Propriedades Macroscópicas Produzidas por He

Os aspectos aplicados do He em metais podem ser divididos em duas partes: efeitos de superfícies e efeitos volumétricos. Modificações de superfície ocorrem em consequência da implantação de baixa

energia (alguns KeV), em condições análogas ao que ocorre na superfície interna da 1ª parede de um reator de fusão, onde os fluxos são altos e a profundidade afetada é $< 1 \mu\text{m}$. Nessas condições concentrações muito altas são acumuladas em pequenos intervalos de tempo produzindo fenômenos como erosão (sputtering), bôlhas superficiais (Blistering), escamas ou "flocos" (flaking ou exfoliation), reemissão de gás e inchaço superficial.

As principais técnicas aplicadas ao estudo destes problemas são a microscopia eletrônica de varredura e de transmissão e liberação de gases. Para "cercar o problema" estes são frequentemente combinados com métodos nucleares com retro-espalhamento de Rutherford e reações nucleares, que fornecem informações sobre a concentração e processos de aprisionamento e liberação do He. Dentro do volume dos materiais nucleares, o He produzida pela reação (n, α) pode influenciar a nucleação induzida pela irradiação e o crescimento de cavidades, bem como, outras características microestruturais como a estrutura de discordâncias, segregação do soluto e precipitação.

Através de tais processos o He pode direta ou indiretamente alterar a evolução do inchaço e a estabilidade de fase de ligas metálicas em temperaturas compreendidas entre $0,3 T_f < T < 0,5 T_f$ (T_f - temperatura de fusão). São ainda raros os resultados contendo uma variação sistemática da razão He / dpa (dpa - displacement per atom, ou seja o nº de deslocamentos sofridos pelo átomo durante irradiação - é uma visualização quantitativa do dano de radiação). Existem numerosas evidências experimentais de que a temperatura acima de $0,45 T_f$ a fragilização é causada por bôlhas de He nos limites de grãos, o que leva à fratura intergranular acompanhada de drásticas reduções da ductilidade e da vida útil dos materiais durante experimentos sob cargas estáticas e cíclicas. A procura de materiais mais adequados aos agressivos ambientes nucleares e os recentes progressos realiza

dos nas técnicas experimentais e na interpretação de dados , colocam em evidencia a necessidade da pesquisa básica para a solução de problemas aplicados propiciando a evolução tecnológica do campo nuclear.

2. A NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE CAVIDADES (VOIDS).

A formação de cavidades em materiais nucleares é um fenômeno destrutivo crítico pois leva à degradação das propriedades mecânicas e ao inchaço (swelling). Diversos mecanismos tem sido sugeridos para a nucleação de cavidades, tais como: - nucleação em posições predeterminadas - mecanismos envolvendo pontas de deslocamentos (displacement spikes) - nucleação em bolhas de gás e nucleação homogênea. O assunto foi discutido por Stiegler⁽¹⁰⁾ e Norris⁽¹¹⁾ que concluem pela improbabilidade da explicação por meio de um único mecanismo. O fato mais relevante, apoiado em evidências experimentais é a importância do gás transmutado ou implantado na fase inicial da formação da cavidade para assegurar a sua estabilização e evitar a sua absorção por um anel de lacunas⁽¹²⁾. Os anéis de discordâncias atraem preferencialmente os intersticiais o que causa a aniquilação de anéis de lacunas ao longo da irradiação com uma exceção (que é o caso de tensão de deformação aplicada)⁽¹³⁾. Mecanismos envolvendo pontas de deslocamento foram sugeridos⁽¹⁴⁾, mas cavidades também são formadas por irradiação eletrônica em amostras não contendo aglomerados de lacunas, o que torna pouco provável a predominância deste mecanismo⁽¹⁵⁾. Em algumas circunstancias a nucleação pode ocorrer em locais preexistentes em materiais obtidos a partir da metalurgia do pó, como no Níquel 270, independentemente da concentração de cavidades e do fluxo integrado; Stiegler⁽¹⁰⁾ também cita a existência de cavidades heterogeneas como evidência da hipótese de locais preexistentes, contudo tal distribuição pode ocorrer em consequência

de um arranjo heterogêneo de discordâncias (16). Tudo indica que tal mecanismo só se aplica a ligas especiais como o Ni270.

A primeira hipótese consiste em nucleação de cavidades a partir de bolhas sub-microscópicas de gás que se formam durante a irradiação em altas temperaturas(17), o que implica na existencia de uma fase inicial de aglomeração de átomos de gás e na subsequente absorção do excesso de lacunas. Uma suposição alternativa consiste inicialmente na nucleação homogênea de lacunas para formar o núcleo da cavidade e que depende da absorção de átomos de gás para a sua estabilidade e crescimento(11). Provavelmente o modelo mais realístico é o da aglomeração simultânea do gás e de lacunas, mas a maioria dos modelos teóricos iniciais tem tratado da nucleação homogênea na ausência de gás. Com o tempo, a teoria clássica da nucleação foi modificada levando em consideração os intersticiais bem como a supersaturação lacunar(18)(19)(20), nas condições de estado estacionário em ligas diluídas. Utilizando-se o modelo da capilaridade, a equação de Russel(18) para o raio crítico r_c da cavidade é dada por:

$$r_c = \frac{2 \gamma \Omega}{kT \ln \left(\frac{B_v - B_i}{B_{v,0}} \right)} \quad (2)$$

onde: γ - energia da superfície

Ω - volume atômico

B_v - fluxo de lacuna para a cavidade

B_i - fluxo de intersticiais para a cavidade

$B_{v,0}$ - fluxo de lacunas na concentração de equilíbrio

kT- significado usual

A cavidade com o raio crítico tem a mesma probabilidade de crescer ou se decompor (uma cavidade maior tende a crescer e uma menor a encolher). O raio crítico é extremamente sensível à diferença entre os fluxos de lacunas e intersticiais, e tende ao infinito para $B_i \rightarrow$

B_v , de modo que a nucleação de cavidades só pode ocorrer se existirem sorvedouros que aniquilam preferencialmente átomos intersticiais. Como a irradiação produz números iguais de lacunas e intersticiais, e considerando que a mobilidade dos intersticiais é maior (energia de migração menor) a nucleação de precipitados de intersticiais precede a nucleação das cavidades se o material tiver um número insuficiente de sorvedouros para drenar a sua concentração. A experiencia confirma a formação de anéis de intersticiais antes da formação de cavidades (21)(22).

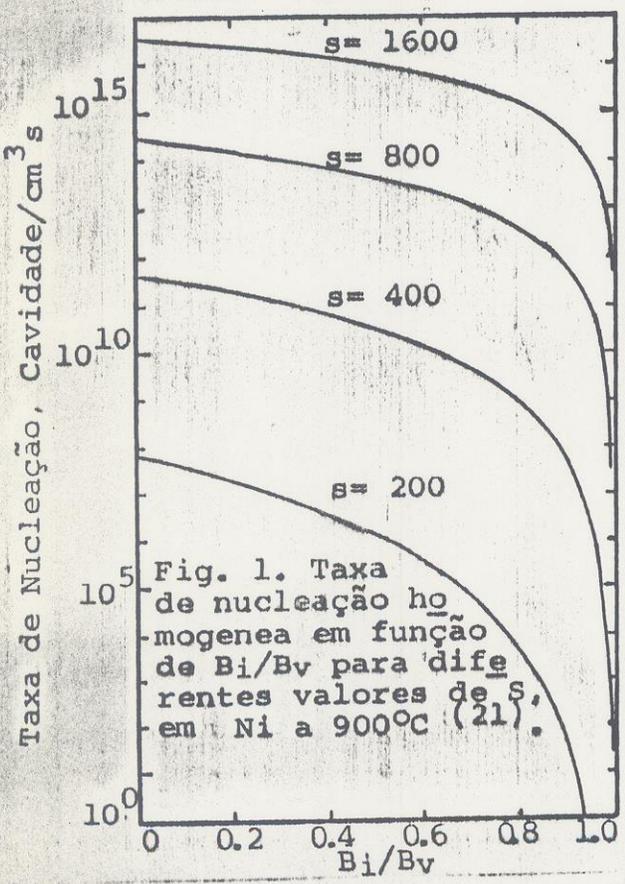
A taxa de nucleação aproxima I , é dada pela seguinte expressão deduzido por Katz e Wiedersich (21):

$$I = B_v \int_1^{\infty} [s(x)n(x)]^{-1} dx \quad (3)$$

onde: $s(x)$ - área da superfície da cavidade

$n(x)$ - nº de cavidades contendo x lacunas

O fator $n(x)$ é fortemente influenciado pela razão B_i/B_v e pela supersaturação lacunar.



Valores calculados da taxa de nucleação constam na Fig. 1, mostrando que, valores da supersaturação crescentes são necessários para um dado valor da nucleação com aumento da taxa B_i/B_v . A forte dependência de I da supersaturação lacunar é uma característica da nucleação simples, permanecendo invariável mesmo para valores grandes de B_i/B_v . Aumentando-se a taxa de deslocamentos atômicos cresce a

Supersaturação e portanto a taxa de nucleação. Uma vez nucleada, a cavidade necessita de átomos de gás para crescer e evitar seu colapso transformando-se num anel de discordâncias. O número de cavidades sobreviventes é o produto da taxa de nucleação pela probabilidade de estabilização. Uma cavidade precisa crescer consideravelmente para se tornar visível num MET. A experiência mostra que as condições em torno de uma cavidade variam levando a uma flutuação no seu crescimento⁽¹¹⁾. É provável, portanto, que uma fração das cavidades não atinja tamanho suficiente para ser detetada.

O tratamento teórico do crescimento de cavidades foi desenvolvido por diversos autores baseando-se em conceitos semelhantes. A idéia básica consiste na suposição de que uma bôlha de gás pode crescer além do seu tamanho de equilíbrio se existirem discordâncias desempenhando o papel de sorvedouros referenciais de átomos intersticiais resultando numa grande concentração de lacunas. Em consequência da descoberta experimental de cavidades produzidas pela irradiação, foram apresentados modelos teóricos numa série de trabalhos de Harwell^(23,24,25,26) e noutra de Argonne^(27,28,29,30). Supõe-se que haja uma distribuição de concentrações de lacunas e intersticiais através da rede cristalina, com gradientes de concentração de torno de sorvedouros de defeitos puntiformes: cavidades, discordâncias, limites de grãos, precipitados, etc. A equação para o gradiente de concentração é obtida através da solução da equação do estado estacionário com determinadas condições de contorno. O estado estacionário é atingido com o equilíbrio entre a taxa de produção dos defeitos puntiformes K, a taxa da recombinação (lacuna-intersticial) e as taxas de migração aos sorvedouros (restrigidos à cavidades e discordâncias, no caso mais simples).

$$\begin{aligned}
 K - Q_{v,h} - Q_{v,d} - \alpha_r C_v C_i &= 0 \\
 K - Q_{i,h} - Q_{i,d} - \alpha_r C_v C_i &= 0
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

- onde: $Q_{v,h}$ - taxa de aniquilação de lacunas em cavidades
- $Q_{i,h}$ - taxa de aniquilação de intersticiais em cavidades
- $Q_{v,d}$ - taxa de aniquilação de lacunas em discordâncias
- $Q_{i,d}$ - taxa de aniquilação de intersticiais em discordâncias
- C_v - concentração de lacunas
- C_i - concentração de intersticiais
- R - coeficiente de recombinação

A característica mais importante na migração de defeitos puntiformes é a interação entre intersticiais e discordâncias. Um cálculo aproximado feito por Ham (28) dá as seguintes expressões do fluxo de defeitos puntiformes para as discordâncias:

$$\left. \begin{aligned} Q_{v,d} &= \frac{2 D_v C_v \rho_d}{\ln (r_s/l_v)} \\ Q_{i,d} &= \frac{2 D_i C_i \rho_d}{\ln (r_s/l_i)} \end{aligned} \right\} (5)$$

- onde: D_v - coeficiente de difusão para as lacunas
- D_i - coeficiente de difusão para os intersticiais
- ρ_d - densidade das discordâncias
- r_s - metade do espaçamento entre os sorvedouros
- l_v - raio de captura de lacunas em torno de uma discordância
- l_i - raio de captura de intersticiais em torno de uma discordância

A diferença entre l_i e l_v é igual a:

$$l_i - l_v = 0,07 b a^3 G \epsilon / kT \quad (6)$$

- onde: b - vetor de Burgers
- a - parâmetro da rede
- G - módulo de cisalhamento
- ϵ - deformação

Numericamente, a diferença entre os raios de captura é pequena, contudo aliada à grande mobilidade (pequena energia de migração) dos

intersticiais, pode explicar a sua observação preferencial pelas discordâncias.

Existem vários grupos que tratam diferentemente a migração de feitos puntiformes para as cavidades. Harkness e Li⁽²⁸⁾ formulam a hipótese de que a superfície da cavidade é um sorvedouro perfeito para defeitos puntiformes, e a partir de uma geometria esférica da difusão na vizinhança de uma cavidade, obtiveram:-

$$\left. \begin{aligned} Q_{v,h} &= 4 \pi D_u r_h \left[C_v - C_{v,o} \exp\left(\frac{F_m \Omega}{kT}\right) \right] \\ Q_{i,h} &= 4 \pi D_i r_h C_i \end{aligned} \right\} (7)$$

onde: $C_{v,o}$ - concentração lacunar em equilíbrio térmico

r_h - raio da cavidade

F_m - força mecânica tendendo a encolher a cavidade

O termo F_m aparece devido a probabilidade de emissão de lacunas da cavidade; obviamente o termo correspondente para os intersticiais pode ser omitido. Este termo é dado por:

$$F_m = 2\gamma/r_h - p - \sigma$$

onde: p - pressão interna do gás

σ - tensão de compressão normal média na vizinhança da cavidade

A taxa de variação do raio da cavidade depende do fluxo líquido das lacunas:

$$\frac{d r_h}{dt} = \frac{1}{r_h} \left[D_v C_v - D_i C_i - D_v C_{v,o} \exp\left(\frac{F_m \Omega}{kT}\right) \right] \quad (9)$$

Deve ser observado que C_v e C_i representam nesta expressão concentrações médias longe da vizinhança de uma lacuna.

O outro grupo, composto por Bullough e Perrin⁽²⁴⁾ utilizam o método celular em vez da cinética da reação homogênea. Em vez de considerarem a interface cavidade - rede cristalina como sorvedouro per

feito, eles levam em consideração o modo pelo qual defeitos pontiformes se juntam à cavidade, levando à seguinte condição de contorno:

$$\frac{dr_h}{dt} = \frac{1}{b} \left[D_v C_v - D_i C_i - D_v C_{v,o} \exp \left(\frac{F_m \Omega}{kT} \right) \right] \quad (10)$$

Neste caso as concentrações são as da vizinhança da cavidade e b é uma distância da ordem da ordem de grandeza do espaçamento atômico da rede. A vantagem deste modelo reside no fato dele também considerar uma situação em que a concentração de discordâncias é suficientemente alta para destruir a geometria esférica da difusão.

O modelo teórico de Wiedersich (32), em vez das equações de difusão, basea-se nas equações da taxa de reação química, com a vantagem de que tal procedimento adia as complicadas considerações sobre as condições de contorno. As equações das taxas de criação e aniquilação para lacunas e intersticiais são acopladas através de um termo de recombinação e resolvidas para o estado estacionário durante a irradiação. As probabilidades da aniquilação dos defeitos em cavidades, precipitados, discordâncias e limites de grãos são avaliadas pela solução da equação de difusão para cada caso. Da teoria resulta a seguinte expressão para a taxa de inchaço:

$$d (\Delta V/V)/dt = \beta KM \quad (11)$$

- onde: β - fator de acoplamento
- M - fração de todos os defeitos produzidos, aniquilados em sorvedouros
- K - taxa de produção de defeitos pontiformes

O fator de acoplamento depende das densidades relativas e da distribuição dos vários tipos de sorvedouros e, principalmente, das suas forças de interação com lacunas e intersticiais. O fator KM é função da temperatura, da taxa de produção dos defeitos e das probabili

dades de aniquilação total em sorvedouros. A integração fornece a relação analítica inchaço em função da dose durante a irradiação se algumas hipóteses simplificadoras forem feitas em relação à estrutura dos sorvedouros.

Contribuições para a teoria do crescimento das cavidades e numerosas idéias tem sido propostas por vários pesquisadores. Claudson (14) analisou o modo como a escolha entre a nucleação alternativa e o mecanismo de crescimento influencia o inchaço em função do fluxo de neutrons. Foreman (33) discute a amplitude da temperatura e a dependência da dose para a formação de cavidades, levando em consideração também a possível preferéncia das cavidades por um tipo de defeito em detrimento de outro. Lungu (34) demonstrou que a componente do campo de deformação ao redor da cavidade pode levar à migração preferencial de lacunas para as cavidades. Sears (35) deduziu uma expressão geral para distribuição das cavidades pelo tamanho. Urban, Wilkens e Seeger (36) estudaram a influência das bi-lacunas na cinética do crescimento das cavidades.

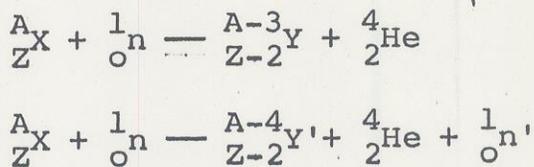
A principal crítica levantada em relação aos modelos teóricos é feita em relação à simplicidade dos modelos abrangendo processos altamente complexos. As teorias básicas não consideram as inhomogeneidades na vizinhança das cavidades, enquanto que a experiência mostra (37) que a taxa de crescimento de uma cavidade depende da sua distância em relação a uma discordância. As teorias supõem que as discordâncias podem absorver intersticiais a qualquer taxa, embora a escalada (climb) (22) das discordâncias possa representar um fator de limitação (38). Na realidade o fenômeno do crescimento de cavidades envolve tantos fatores diferentes e frequentemente mal definidos que se torna não realístico esperar por um modelo teórico abrangente (38). Entretanto, apesar das dificuldades, os trabalhos teóricos fizeram substanciais contribuições ao assunto, principalmen

te quando associados aos trabalhos experimentais

3. EXPERIMENTOS DE SIMULAÇÃO

Devido a necessidade prática de estudar os materiais metálicos submetidos a altas doses de irradiação para produzir grandes danos estruturais e grandes quantidades de gases, ou estudar os fenômenos básicos no limite difusão livre - aglomeração, com pequenas doses, são utilizadas técnicas de simulação da reação (n,α), geradas em todos os reatores nucleares. A vantagem das técnicas de simulação reside na produção controlada e homogênea do teor de gases e defeitos puntiformes em intervalos de algumas horas ao invés de dezenas de anos como ocorre na maioria de reatores de fissão. A simulação permite estudar mecanismos da difusão, taxas de liberação de He, a degeneração das propriedades mecânicas, incluindo severos danos de irradiação acoplados à produção de He, através da variação conveniente do quociente entre a produção de He e deslocamentos por átomo (ppmHe/dpa) em dispositivos de irradiação com feixe duplo (alfas e prótons). Na Fig. 2 consta a relação entre as taxas de produção de He e deslocamentos atômicos em aços inoxidáveis em função da energia de partículas incidentes, tais como prótons, deutérios, alfas e nêutrons de reatores.

A reação (n,α) induzida por nêutrons pode ser esquematizada da seguinte maneira para um elemento X:



sendo Y e Y' os elementos transmutados.

3.1 Difusão do Hélio implantado no ciclotron em baixas concentrações para metais cúbicos de face centrada (cfc).

Embora alguns efeitos macroscópicos sejam conhecidos, poucas

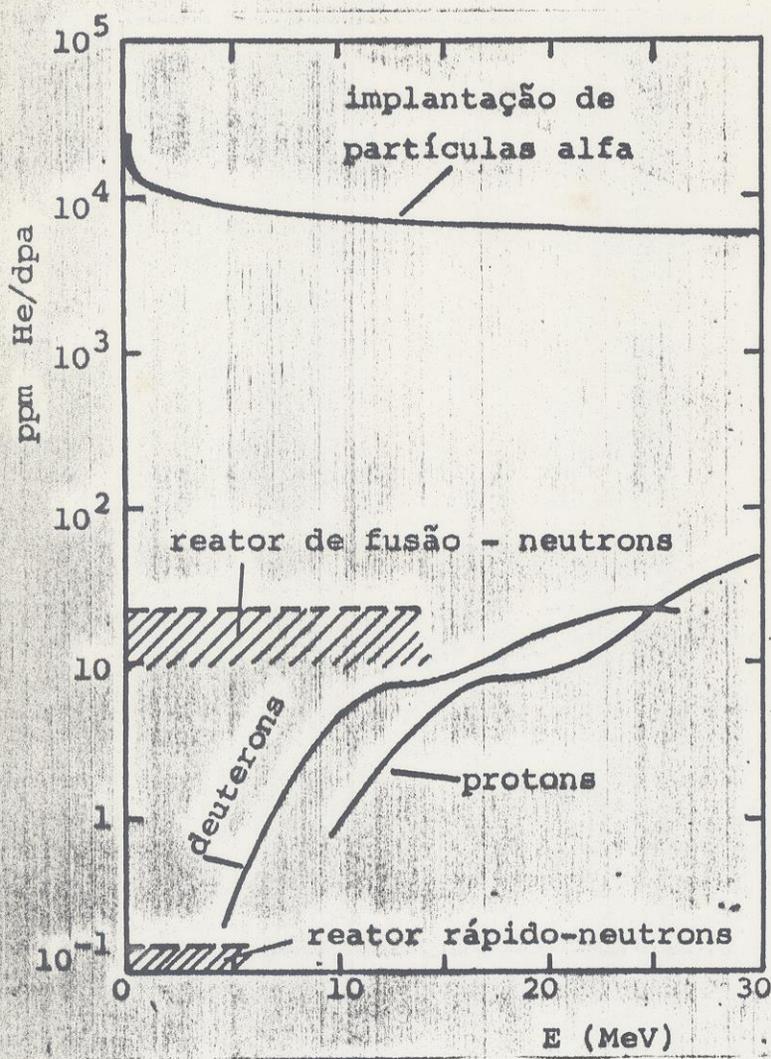


Fig.2. Razão da produção de He/deslocamentos por átomo para aços inoxidáveis em função da energia para diversas partículas.⁽⁴⁰⁾

informações eram disponíveis sobre a difusão livre de átomos de He, em concentrações abaixo da concentração de aglomeração. Alguns pesquisadores como Schilling⁽³⁹⁾, Ullmaier⁽³⁾, Jung⁽⁴⁰⁾ realizaram estudos sobre a difusão do He em metais em várias concentrações. Sciani⁽⁴¹⁾, do grupo de Danos de Radiação do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN - CNEN/SP) realizou uma

pesquisa sistemática em Au, Ag e Al (metais cfc) implantados com partículas alfa em ciclotron com a finalidade de determinar o mecanismo da difusão do He nestes metais, que passamos a analisar.

A posição de um átomo de He na rede cristalina pode ser substitucional ou intersticial, conforme mostrado na Fig. 3.

O He substitucional está aprisionado dentro da lacuna pela energia de ligação. A energia necessária para dissociar um átomo de He de uma lacuna é representada por:

$$E_{HeL}^d = E_{HeL}^l + E_{HeI}^m \quad (12)$$

A energia para a formação de um He intersticial é a energia neces

sária para introduzir um átomo de He na posição intersticial da matriz.

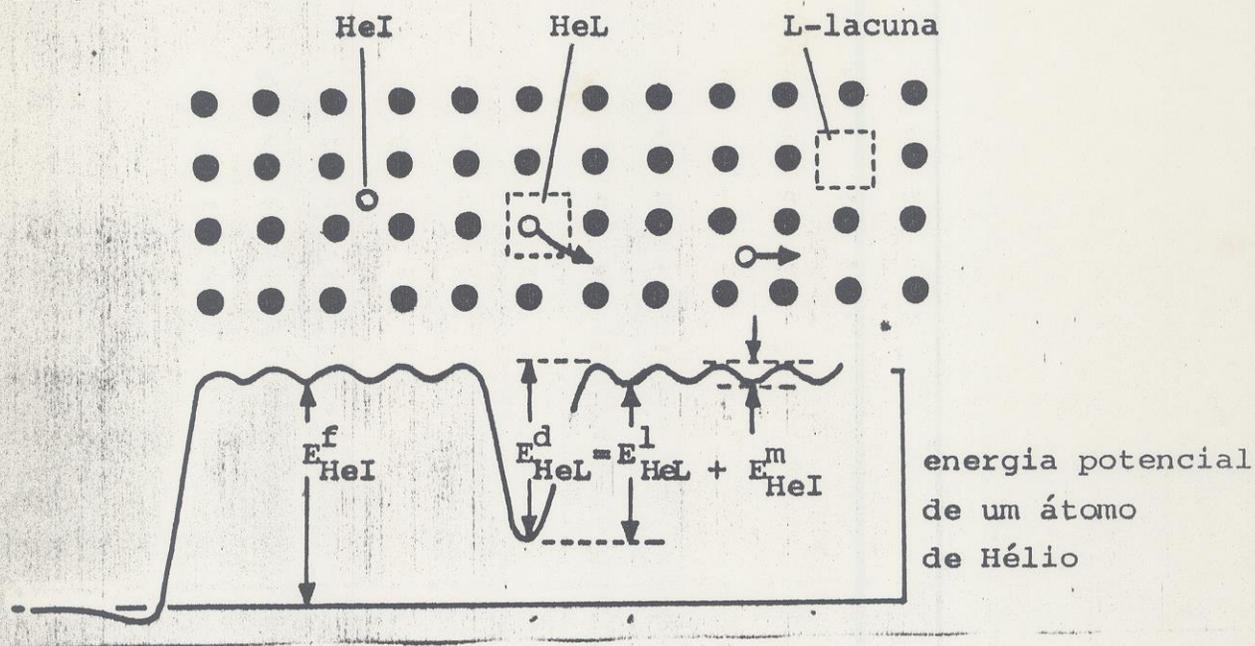


Fig. 3. Representação esquemática das energias de um átomo de Hélio na rede cristalina.

HeI: átomo de Hélio em uma posição intersticial

HeL: átomo de Hélio em uma posição substitucional

E_{HeI}^f : energia de formação de um átomo de Hélio intersticial

E_{HeL}^d : energia de dissociação de um átomo de Hélio de uma lacuna

E_{HeL}^l : energia de ligação entre um átomo de Hélio e uma lacuna

E_{HeI}^m : energia de migração do Hélio intersticial

Em baixas temperaturas, com a recombinação lacuna-intersticial atenuada, existe uma supersaturação de lacunas formadas pelos deslocamentos atômicos durante a implantação (irradiação) onde cada átomo de He tem grande probabilidade de ser absorvido por uma lacuna, ocupando conseqüentemente uma posição substitucional⁽³⁹⁾. Em altas temperaturas o quociente entre as concentrações de He intersticial e substitucional, C_{HeI}/C_{HeL} , é determinado através da energia livre de Gibbs necessária para transportar um átomo de He do interstício para a lacuna. Portanto, a C_{HeL} é proporcional à concentração

lacunar C_L , à C_{HeI} , e à energia livre de ligação de um átomo de He a uma lacuna G_{HeL}^1 :

$$C_{HeL} = C_{He} C_L \exp (G_{HeL}^1 / KT) \quad (13)$$

Donde se deduz:

$$C_{HeI} / v_{HeL} = \exp (S_{HeL}^1 - S_L^f / K) \exp (E_{HeL}^1 - E_L^f / KT) \quad (13 a)$$

onde: S_{HeL}^1 - entropia de ligação do complexo He - lacuna

Obs.: $S_{HeL}^1 = S_{HeI}^f - S_{HeL}^f$ (é a diferença entre a entropia de formação para HeI e HeL).

S_{He}^f - entropia de formação da lacuna

E_L^f - energia de formação de uma lacuna.

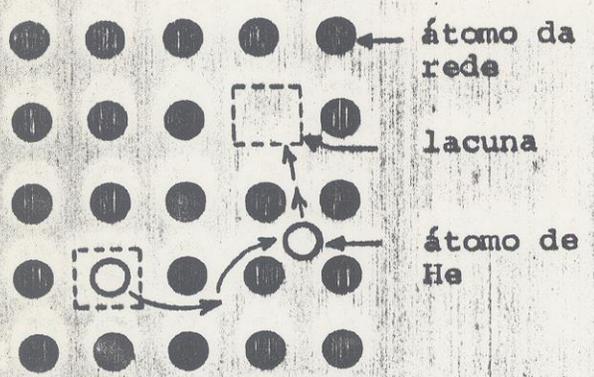
Em metais cfc, o fator da entropia da igualdade (14) é da ordem de 10^2 (um). Desse modo, em altas temperaturas, a probabilidade dos átomos de He ocuparem posições intersticiais ou substitucionais depende da diferença entre as E_L^f e E_{HeL}^1 . Como para metais cfc, em geral, temos $E_{HeL}^1 > E_L^f$, a ocupação substitucional é favorecida (39)(40).

Por outro lado, para uma ocupação predominantemente intersticial, temos constantes de difusão grandes com energias de ativação para migração E_{HeI}^m pequenas ($0,11 \pm 0,02$ (42) a $0,14 \pm 0,03$ eV (43), devido à grande mobilidade de átomos de He intersticial. As energias obtidas experimentalmente por Sciani (41) são muito maiores que E_{HeI}^m ($1,40$ a $1,70 \pm 0,1$ eV) dando uma evidencia clara da ocupação substitucional. Além disso, sabe-se da literatura que átomos de He em posições intersticiais migram à temperatura ambiente, não ficam retidos nas amostras metálicas quando introduzido por técnicas que não provocam deslocamentos atômicos (danos por radiação), conforme foi determinado para Al (44), Au (45), Ni (43), W (46) e Mo (47), corroborando a ocupação substitucional. Portanto os fatos permitem supor que após a implantação de He à temperatura ambiente, os átomos

de He estejam aprisionados pelas lacunas (posições substitucionais). Existem dois mecanismos possíveis para a sua difusão que serão discutidos a seguir.

3.1.1. Mecanismo dissociativo - migração via intersticial.

O mecanismo dissociativo para difusão de He em altas temperaturas está esquematizado na Fig. 4.



O mecanismo foi proposto para explicar a rápida difusão de impurezas substitucionais, como Au em Pb. Neste modelo o átomo de He se dissociaria da lacuna, migrando por via intersticial até ser absorvido por outra lacuna. A constante de difusão D_{He} é definida como

o produto da constante de difusão intersticial D_{HeI} pela fração de átomos de He em posições intersticiais⁽⁴⁸⁾⁽⁴⁹⁾:

$$D_{He} = D_{HeI} \cdot \frac{C_{HeI}}{C_{HeI} + C_{HeL}} = D_{HeI}^o \exp\left(\frac{E_{HeI}}{kT}\right) \cdot \frac{C_{HeI}}{C_{HeI} + C_{HeL}} = D_{He}^{o,d} \exp\left(-\frac{\Delta H_{He}^d}{kT}\right) \quad (14)$$

onde: D_{HeI}^o - fator pré-exponencial para migração do He intersticial

$D_{He}^{o,d}$ - fator pré-exponencial para a difusão de He pelo mecanismo dissociativo

ΔH_{He}^d - energia de ativação para a difusão de He pelo mecanismo dissociativo

Considerando, que neste caso $C_{HeI} \ll C_{HeL}$, e a equação 14, obtemos:

$$D_{He} = D_{HeI}^o \exp\left(\frac{S_{HeL}^l - S_L^f}{k}\right) \exp\left[-\left(E_{HeL}^l + E_{HeI}^m - E_L^f\right)\right] \quad (15)$$

Portanto no caso de dissociação He-lacuna e migração intersticial, a energia de ativação ΔH_{He}^d é dada por:

$$\Delta H_{\text{He}}^{\text{d}} = E_{\text{HeL}}^{\text{l}} + E_{\text{HeI}}^{\text{m}} - E_{\text{HeI}}^{\text{f}} = E_{\text{HeL}}^{\text{d}} - E_{\text{L}}^{\text{f}} \quad (16)$$

O significado físico da diferença $E_{\text{HeL}}^{\text{d}} - E_{\text{L}}^{\text{f}}$ é o seguinte: com o aumento da temperatura, a taxa de dissociação He - lacuna cresce simultaneamente com a diminuição do número de saltos de He na posição intersticial devido ao aumento da concentração de lacunas térmicas. Na tabela 3 são comparadas as energias de ativação experimentais para a difusão do He em Au, Ag e Al, com as energias de ativação previstas pelo modelo dissociativo (eq. 16). As energias de ativação obtidas experimentalmente são maiores que os teóricos, sugerindo que a difusão do He nestes metais deva ser explicada por outro mecanismo.

Para a difusão do He no Ni (48) com energia de ativação medida experimentalmente de 0,81 eV e $E_{\text{L}}^{\text{f}} = 1,6$ eV (50), temos $E_{\text{HeL}}^{\text{d}} = 2,4$ eV, valor próximo ao obtido experimentalmente a partir da liberação de He, de 2,2 eV (51), indicando que o mecanismo dissociativo é predominante no Ni.

TABELA 3

Comparação das energias de ativação, experimentais, e as previstas pelo mecanismo dissociativo ($E_{\text{HeL}}^{\text{l}}$, $E_{\text{HeI}}^{\text{m}}$ (10); E_{L}^{f} (70)).

Metal	$\Delta H_{\text{He}}^{\text{d}}$ (eV) equação (16)	ΔH_{He} (eV) experimental
Au	1,35	(1,70 [±] 0,13)
Ag	0,84	(1,51 [±] 0,12)
Al	0,88	(1,40 [±] 0,11)

3.1.2 Mecanismo de difusão por via lacunar.

O mecanismo de difusão por via lacunar está representado na

Fig. 5. Existem evidencias experimentais ⁽³⁹⁾⁽⁴¹⁾ que este mecanismo atua na maioria de ligas substitucionais com energia de ativação da ordem de grandeza da auto-difusão. A difusão ocorrendo por via lacunar, é possível quantificá-la em função da concentração de lacunas e suas frequencias de salto, segundo o modelo das cinco frequencias ⁽⁵²⁾ utilizado no estudo de difusão em ligas cfc diluídas. O modelo está esquematizado na Fig. 6., onde W_2 é a frequência de salto para a troca He-lacuna, única quando a solução é diluída. Na vizinhança do átomo de He (solute), os átomos da rede cristalina (solvente) tem frequências diferentes de W_0 - frequência característica do metal puro. No modelo são também definidas as frequencias seguintes:

W_1 - frequência de salto da troca matriz-lacuna, entre os primeiros vizinhos do átomo de Hélio; estes saltos conservam o complexo He substitucional-lacuna.

W_3 - saltos da lacuna- posição de primeiro vizinho do átomo de He - para posições mais distantes - segundo, terceiro ou quarto vizinho.

Estes são os saltos dissociativos pois aniquilam o complexo He substitucional - lacuna

W_4 - salto associativo com função inversa ao do W_3 , criando o complexo He substitucional - lacuna.

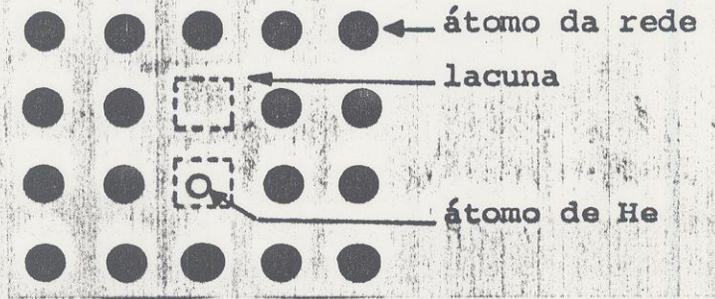
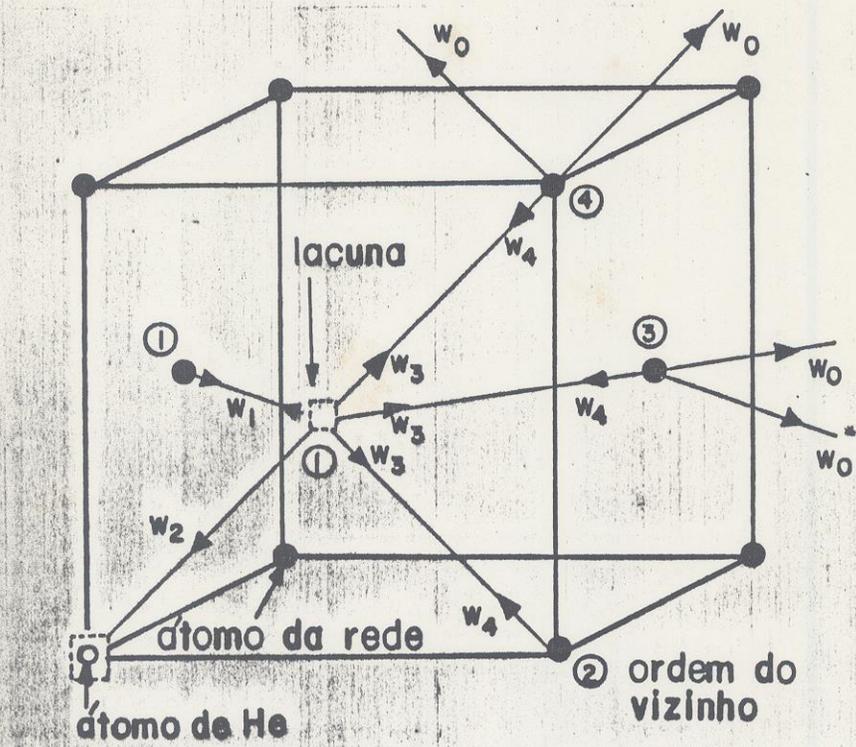


Fig. 5. Mecanismo de difusão por via lacunar.



→ w_i - indicam as direções das lacunas com as respectivas frequências.

Fig. 6. Frequências w_i para saltos lacuna-átomo para estrutura cfc.

O coeficiente difusão do He para a difusão por via lacunar D_{He}^L é dado por:

$$D_{He}^L = \frac{d^2}{6} Z w_2 C_{HeL,L}^L f_{He}(w_i) = D_{He}^{O,L} \exp(-\Delta_{He}^L/kT) \quad (17)$$

onde: d - distância de salto para a 1ª vizinho

Z - número de coordenação

$C_{HeL,L}^L$ - concentração de lacunas primeiras vizinhas do átomo de He (concentração de pares He substitucional - lacuna).

$f_{He}(w_i)$ - fator de correlação

$D_{He}^{O,L}$ - fator pré-exponencial da difusão de He pelo mecanismo lacunar

Δ_{He}^L - energia de ativação para a difusão de He pelo mecanismo lacunar.

A concentração de pares átomo de He substitucional - lacuna, $C_{HeL,L}^L$

é dado por:

$$C_{HeL,L}^L = \exp(S_L^f/k) \exp(-E_L^f/kT) \exp(S_{HeL,L}^1/k) \exp(E_{HeL,L}^1/kT) \quad (18)$$

onde: S_L^f - entropia de formação de uma lacuna

E_L^f - energia de formação de uma lacuna

$S_{HeL,L}^1$ - entropia de ligação de He substitucional - lacuna

$E_{HeL,L}^1$ - energia de ligação de He substitucional - lacuna

Na equação o termo:

$|\exp(-(E_L^f - E_{HeL,L}^1)/kT)|$ representa a probabilidade da existencia de u ma lacuna na primeira vizinhança de um átomo de He substitucional, e $(E_L^f - E_{HeL,L}^1)$ é a energia necessária para remover um átomo da re de mais próximo do He para a superfície.

A frequência de salto w_2 , correspondente à troca de átomo de He substitucional - lacuna pode ser escrito como:

$$w_2 = w_2^0 \exp(-E_2 / kT) \quad (19)$$

onde: w_2^0 - fator de frequência

E_2 - energia de ativação para o salto w_2 ($E_2 \neq E_L^m$, energia de migração de uma lacuna).

O fator de correlação, $f_{He}(w_i)$, neste caso é determinado geométricamente, como no caso da autodifusão, mas depende das relações de todas as frequências w_i . Para metais de estrutura cfc, temos:

$$f_{He} \cong \frac{w_1 + 7/2 w_3}{w_1 + w_2 + 7/2 w_3} \quad (20)$$

que pode ser avaliado em dois casos limites.

a) $w_2 \gg w_1$, com $w_1 \gg w_3$

neste caso $f_{He} \longrightarrow 0$ (21)

onde: $w_2 f_{He} \cong w_1$ (22)

Utilizando-se as equações (17), (18) e (22), deduz-se que a energia de ativação para a difusão de He por via lacunar pode ser es

crita como:

$$\Delta_{He}^{HL} = E_L^f - E_{HeL,L}^l + E_1 \quad (23)$$

onde: E_1 é a energia do salto para a posição 1. Pode-se fazer uma avaliação da Δ_{He}^{HL} considerando-se uma bilacuna no lugar do par He substitucional - lacuna. A energia de ligação de uma bilacuna E_{2L}^l é uma superestimativa da energia de ligação do par He substitucional - lacuna $E_{HeL,L}^l$, ao passo que a energia de migração de uma bilacuna E_{2L}^m é um limite inferior para E_1 . Neste caso, um limite inferior da energia de ativação para difusão do He por via lacunar pode ser escrito como:

$$\Delta_{He}^{HL} > E_L^f - E_{2L}^l + E_{2L}^m = (2E_L^f - E_{2L}^l) + E_{2L}^m - E_L^f \quad (24)$$

onde, $(2E_L^f - E_{2L}^l) = E_{2L}^f$ é a energia de formação de uma bilacuna, podendo a equação (24) ser escrita como:

$$\Delta_{He}^{HL} > (E_{2L}^f + E_{2L}^m) - E_L^f = Q_{2L} - E_L^f \quad (25)$$

sendo Q_{2L} a energia de difusão de bilacunas.

b) $w_1 \gg w_2, w_3$ ou $w_3 \gg w_1, w_2$

Neste caso o fator de correlação se torna:

$$f_{He} \longrightarrow 1 \quad (26) \text{ e } w_2 f_{He} \cong w_2 \quad (27)$$

Considerando as equações (17), (18), (19) e (27), temos:

$$\Delta_{He}^{HL} = E_L^f - E_{HeL,L}^l + E_2 \quad (28)$$

Se considerarmos o átomo de He como um átomo da matriz, obtém-se um limite superior para Δ_{He}^{HL} :

$$\Delta_{He}^{HL} < E_L^f - 0 + E_L^m = Q_L \quad (29)$$

onde Q_L é a energia de difusão de uma lacuna. A partir das equações (25) e (29), a energia de ativação para a difusão de He pelo mecanismo lacunar está situada no intervalo

$$Q_{2L} - E_L^f \ll \Delta H_{He} < Q_L \quad (30)$$

Na tabela 3 constam os valores obtidos experimentalmente para ΔH_{He} em Au, Ag e Al, comparados com os previstos teoricamente pelo mecanismo lacunar.

TABELA 4

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

Metal	mecanismo via lacunas		valores experimentais
	$Q_{2L}^{(53)} - E_L^{f(49)}$ (eV)	$Q_L^{(53)}$ (eV)	ΔH_{He} (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	$(1,40 \pm 0,11)$

Da tabela 3 conclui-se que o mecanismo predominante na difusão do He em Au, Ag e Al é o mecanismo por via lacunar. As energias de ativação indicam que o fenômeno está mais próximo da difusão de um traçador de mesmo elemento (auto-difusão) do que da difusão de bicolumas (os valores de ΔH_{He} estão mais próximos do limite superior Q_L).

Os resultados estão em concordância com os previstos por Kelly e Jech⁽⁵⁴⁾ para a liberação de gás no intervalo de temperatura para auto-difusão. A liberação é atribuída ao gás localizado em posições substitucionais e a relação entre as energias de ativação para a difusão de Hélio ΔH_{He} , e a energia de auto-difusão Q_L , sendo $\Delta H_{He} = (0,80 \pm 0,10) Q$. Para o Ni a energia obtida⁽⁴⁸⁾ de 0,81 eV

está bem abaixo do previsto pela relação (30) o que exclui a difusão através das lacunas neste metal, podendo-se atribuir neste caso a difusão do He em Ni ao mecanismo dissociativo.

3.2 Fragilização de aço inoxidáveis implantados com partículas alfa em ciclotron.

A fragilização de aços inoxidáveis devida à formação de He a partir da reação (n, α) é um problema intensamente estudado nos grandes centros de pesquisas nucleares. A consequência crítica da presença de He em metais e ligas é a rápida degeneração das propriedades mecânicas dos metais, tornando importante o estudo deste fenômeno destrutivo e a pesquisa de ligas mais resistentes à fragilização.

Foram realizadas na Divisão de Danos de Radiação do IPEN-CNEN/SP, duas séries experimentais⁽⁵⁵⁾⁽⁵⁶⁾ em aço inoxidável AISI 316, por meio da fluência (creep) em diferentes condições de tensão aplicada, temperatura, dose de implantação de He e irradiação com neutrons. A fluência $\dot{\epsilon}$ é um parâmetro fortemente dependente da temperatura T , e da energia de ativação E_a (que é da ordem da energia de ativação para outodifusão)⁽⁵⁷⁾, pode ser escrito como:

$$\dot{\epsilon} \propto \exp(-E_a/kT) \quad (31)$$

A primeira série experimental é constituída de dez amostras de 100 μm de espessura, com 50% de redução a frio, sendo tres delas (I-1 I-2 e I-5) irradiadas com neutrons rápidos no reator IEA-R1 a um fluxo integrado de $1,7 \times 10^{18}$ n/cm², quatro amostras (AI-1, 2, 3 e 4) implantadas com partículas alfa de 28MeV, através de um degradador⁽⁵⁵⁾, a concentrações de 5 e 26 ppm de He e tres amostras de controle (20, 29 e 25). As figuras 7 e 8 visualizam o comportamento da fluência das amostras citadas.

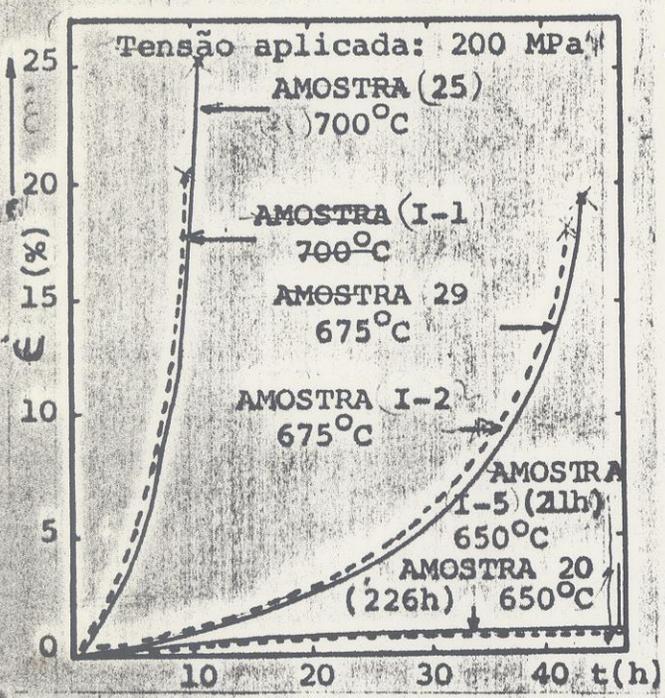


Fig.5. Curvas de Fluência das amostras de controle (20, 25 e 29) e irradiadas com neutrons (I-1, I-2 e I-5).

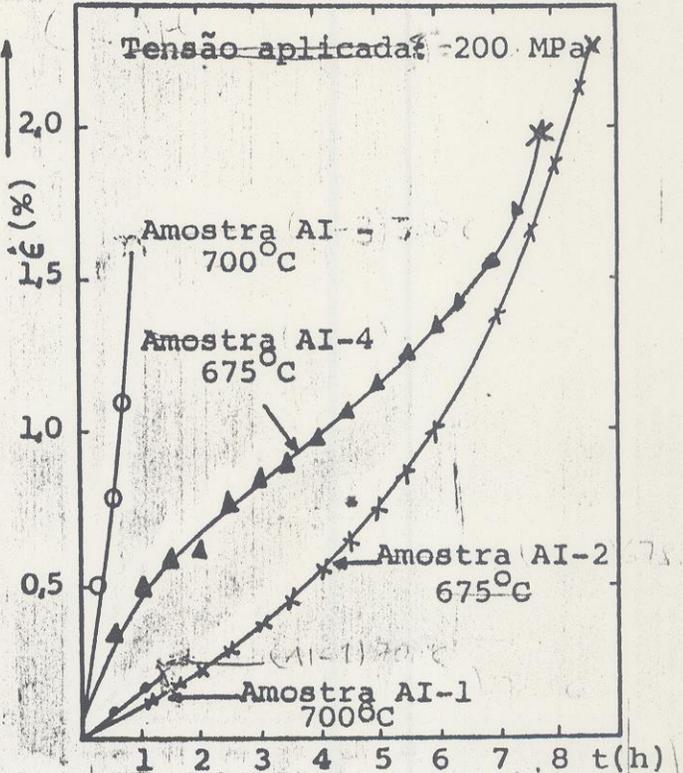


Fig.6. Curvas de fluência implantadas no cíclotron com 5ppm (AI-3, AI-4) e 26ppm (AI-1, AI-2) de He.

Da figura 5 pode-se ver que o material irradiado com neutrons não apresenta diferença marcante nos tempos de ruptura com uma pequena diminuição na deformação. Contudo nas amostras implantadas a presença do He manifesta-se claramente na redução do tempo de ruptura e ductilidade o que evidencia que o processo de fragilização ocorre mesmo com pequenas concentrações de Hélio. Observações no MET indicam que o material implantado não apresenta estágios de restauração observados em material irradiado com neutrons e de controle testados nas mesmas temperaturas. Este comportamento pode ser atribuído à ação dos átomos de He e pequenos aglomerados que dificultam a mobilidade das discordâncias e precipitados inibindo a restauração estrutural.

A segunda série experimental foi realizada com dez amostras em aço do mesmo tipo com tensão de 100 MPa, em dois lotes: um recozido a 1.050°C durante 2h em vácuo (sete amostras), e outro com 20% de redução após o recozimento (tres amostras). Destas, tres amostras foram implantadas com 26 ppm de He no cíclotron CV-28 do IPEN-CNEN/

SP (RI-1, 2 recozidas, e DI- 3) Os resultados dos testes da fluência são mostrados nas figuras 7 e 8.

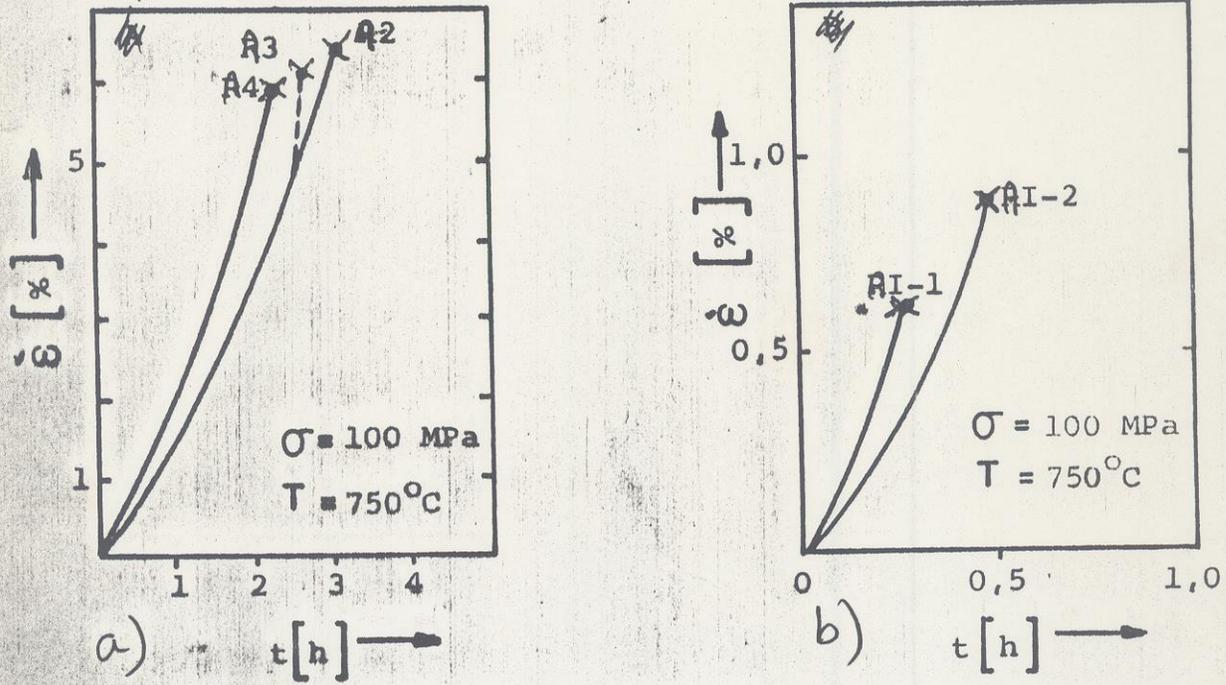


Fig. 7. Curvas de fluência: a) amostras recozidas; b) amostras recozidas e implantadas com 26ppm de He.

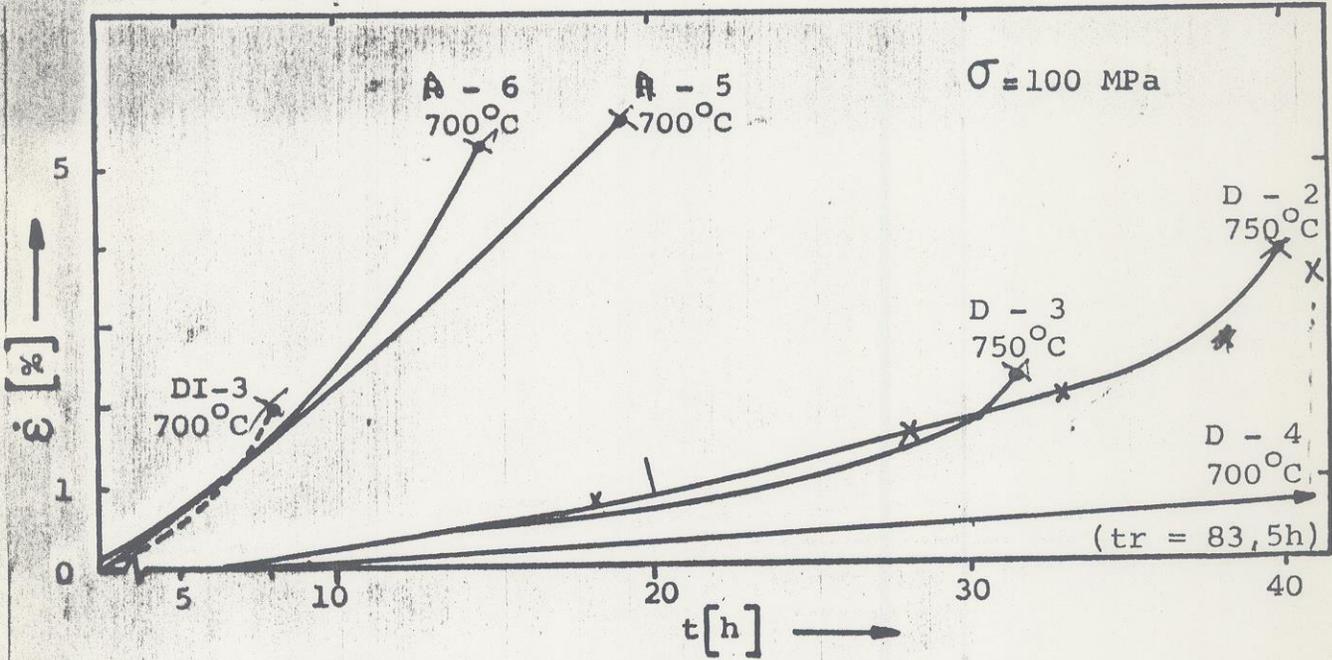


Fig. 8. Curvas de fluência em: amostras recozidas (R-56); reduzidas a frio (D-2, 3, 4) e implantada com 26ppm de He (DI-3).

A análise dos resultados mostra que a deformação e o tempo de ruptura das amostras com 20% de redução a frio (D) são reduzidos por um fator ~ 2 e aumentados por um fator ~ 10 ^{deformação} ^{temperatura} respectivamente quan

54

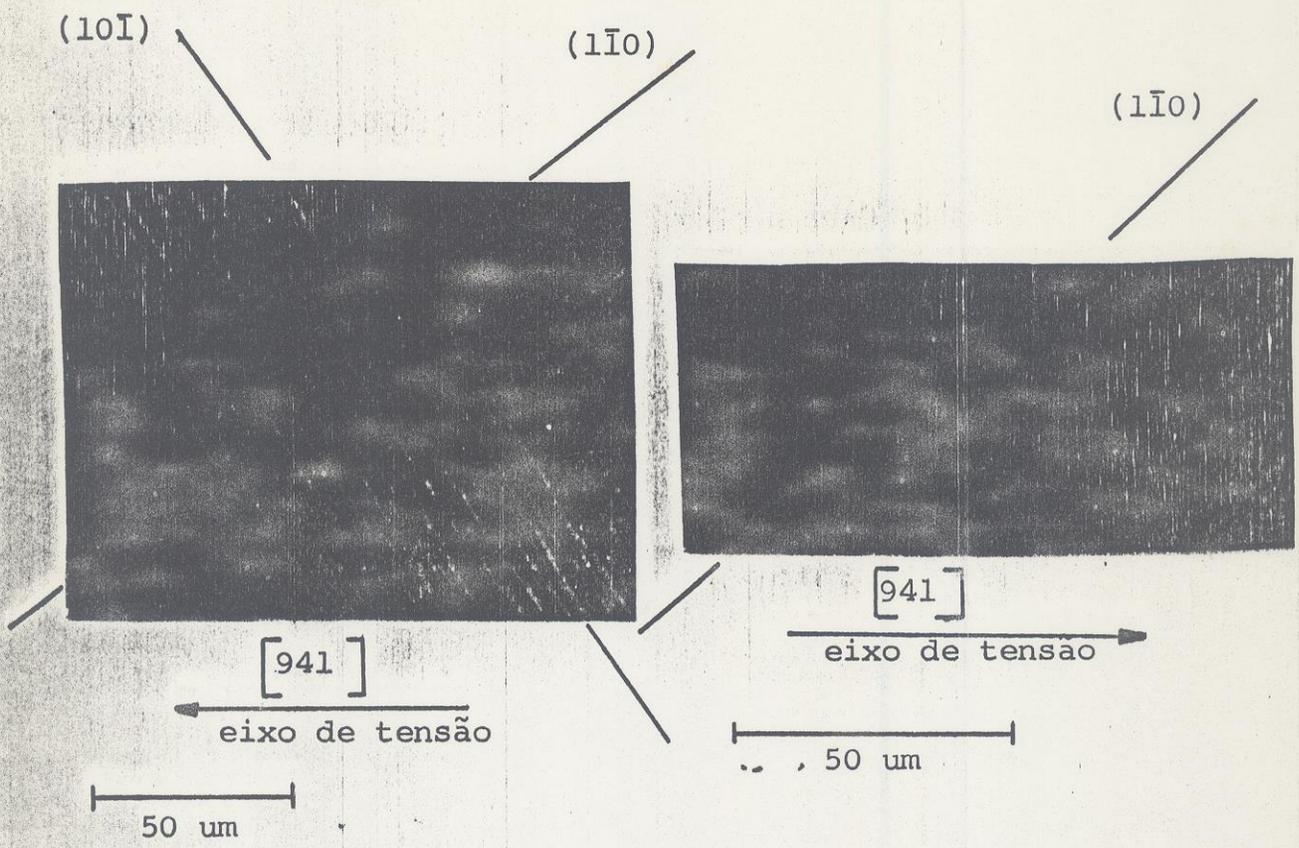
do comparadas com amostras recozidas (R). A presença de 26 ppm de He nas amostras (DI, RI) tem por efeito a redução ainda maior na de formação até a ruptura - fator ~4 para amostras RI-1,2 e fator ~2 para amostra DI-3, evidenciando uma drástica fragilização do material.

4. EFEITO DO OXIGÊNIO E IRRADIAÇÃO NEUTRÔNICA EM NIÓBIO MONOCRISTALINO.

Um estudo do efeito do oxigênio em Nb foi realizado por Otero (22). O oxigênio foi introduzido em amostras monocristalinas orientadas segundo eixos $[941]$ e $[441]$; na temperatura de 1.200°C e na pressão de $5 \cdot 10^{-6}$ Torr, durante 15 minutos, após uma desgaseificação inicial a 1.900°C e pressão de $5 \cdot 10^{-9}$ Torr.

4.1 Nb $[941]$ desgaseificado e irradiado com $5 \cdot 10^{17}$ n/cm².

O efeito da irradiação com nêutrons rápidos em Nb $[941]$ desgaseificado, irradiado e deformado 8% pode ser visto na Fig. 9 a), onde podem ser observadas linhas de deslizamento menos nítidas e mais espaçadas do que as linhas da amostra não irradiada. Observa-se também a propagação da deformação devida à ação do sistema conjugado $(10\bar{1}) [111]$ caracterizada pelo aparecimento dos traços nos planos $(10\bar{1})$ à medida que o ensaio tensão - deformação se processava. A distribuição grosseira e não uniforme das bandas de deslizamento é uma característica de morfologia das superfícies de metais encruados pela irradiação (58).



- a) Nb desgaseificado, irradiado e deformado ~8%
- b) Nb dopado com 200 ppm do oxigênio, irradiado e deformado ~7%

Fig. 9. Morfologia das superfícies do Nb [941] irradiado, com 5.10^{17} n/cm².

4.2 Nb [941] dopado com 200ppm em peso de oxigênio irradiado com 5.10^{17} n/cm².

O efeito das 200 ppm de oxigênio e da irradiação na morfologia da superfície do Nb [941] é evidenciado na Fig. 9 b), onde não é observado o sistema de deslizamento conjugado. Os traços presentes

referem-se aos planos (110), que se apresentam ondulados, o que está relacionado com o encruamento induzido pelas impurezas de oxigênio. Uma comparação entre as amostras dopadas, irradiadas e não irradiadas, mostrou que praticamente não há diferença observável nas suas superfícies; o efeito do oxigênio é tão intenso que mascara os efeitos introduzidos pela irradiação⁽²²⁾.

5. GERAÇÃO DE GASES EM REATORES DE FUSÃO.

É um fato conhecido de que impurezas gasosas serão geradas no material estrutural de reatores de fusão. Os gases de:

- formação de Hidrogênio pela reação nuclear (n,p)
- formação de Hélio pela reação nuclear (n,α)
- difusão de plasma combustível, Deutério e Trítio, dos injetores, dos sistemas de confinamento, exaustão, e revestimento gerador para o material estrutural.
- Desintegração do Trítio em Hélio dentro da estrutura.

A ordem de grandeza dos fluxos no revestimento de um reator de fusão é determinado principalmente através da potência dissipada na primeira parede. A distribuição do espectro de neutrons através do revestimento é uma consequência de vários processos de espalhamento e absorção. Portanto o espectro consistirá de componentes não colididos dos neutrons primários de 14,01 MeV de reações do D e T no plasma, juntamente com um espectro contínuo de neutrons de energia mais baixa, resultante do espalhamento. A corrente de neutrons primários é dada por: $2,8 \cdot 10^{13} \text{ W n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, onde, W é a energia dissipada na parede em MW/m^2 , supondo-se ainda que 22,4 MeV são liberados por fusão. Isto corresponde a um fluxo de neutrons primários na primeira parede de $4,7 \times 10^{13} \text{ W n cm}^{-2}$ (59). O valor exato do fluxo depende dos materiais estrutural e de geração (breeding) bem como da sua configuração. As taxas da produção de gás são calculadas a partir da integração de

$$\int_0^{14 \text{ MeV}} \phi(E) \sigma(E) dE \quad (32)$$

sobre todo o espectro de $\phi(E)$, sendo $\sigma(E)$ a secção de choque para a reação. Os resultados do cálculo usando o programa Monte Carlo, estão apresentados na tabela 1.

Tabela 5

Taxas de produção do gás na 1ª parede de um reator de fusão em (Fração Atômica/ano) para carga energética da parede de 1 MW/m².

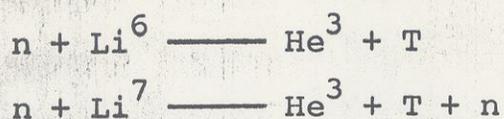
Material	Hélio	Hidrogenio
Mo	1.23 X 10 ⁻⁴	1.0 X 10 ⁻⁴
Nb	1.37 X 10 ⁻⁵	4.87 X 10 ⁻⁵
Zr	6.2 X 10 ⁻⁶	6.1 X 10 ⁻⁵
Ni	3.3 X 10 ⁻⁵	6.9 X 10 ⁻⁴
Fe	3.8 X 10 ⁻⁵	1.8 X 10 ⁻⁴
Cr	*	1.9 X 10 ⁻⁴
V	3.0 X 10 ⁻⁵	5.9 X 10 ⁻⁵
Ti	3.7 X 10 ⁻⁵	1.3 X 10 ⁻⁴
Al	2.1 X 10 ⁻⁴	1.4 X 10 ⁻⁴
O	3.3 X 10 ⁻⁴	5.6 X 10 ⁻⁵
C	1.2 X 10 ⁻³	*
Be	2.1 X 10 ⁻³	*
Li ⁷	6.7 X 10 ⁻⁴	6.52 X 10 ⁻⁴
Li ⁶	5.8 X 10 ⁻³	5.2 X 10 ⁻³
Li(natural)	1.05 X 10 ⁻³	1.0 X 10 ⁻³

* Secções de choque não disponíveis.

As taxas de produção de gás foram obtidas somando-se as taxas de todas as reações que produzem He ou H. Na maioria dos materiais a reação dominante é (n,α) ou (n,p) com exceção de Be e C onde as reações principais são (n, 2n 2α) e (n, n3α) respectivamente. Neste caso as taxas de produção de He e H para Nb são ~2 vezes maiores que as calculadas com base apenas em neutrons de 14 MeV. Foram

feitos cálculos também para a parede posterior e posição média do revestimento gerador (breeding blanket); os valores são ~20% e 5% para a posição média e a parede posterior respectivamente, para as reações (n, α) e (n,p). Os erros estatísticos na taxa de produção de gás oscilam entre 2,5% (parede frontal) e 10% (parede posterior).

A produção de gás em materiais geradores (breeding materials) será determinado principalmente pela reação no Lítio para produzir Trítio:



Considerando a condição necessária para a taxa de produção de Trítio >1 , as taxas de produção de He e T podem ser dadas aproximadamente pela taxa de queima de combustível, isto é, $2,8 \cdot 10^{13} W$ átomos / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$. A taxa de produção volumétrica de gás é dada por:

$2,8 \times 10^{13} W$ átomos / $d \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}$, onde d é a espessura do revestimento. Para: $W = 1 \text{ MW/m}^2$ e $d = 50$, temos uma taxa de produção de gás = $1,5 \cdot 10^{19}$ átomos/ $\text{cm}^3 \cdot \text{ano} = 3 \cdot 10^{-4}$ frações atômicas / ano. As taxas de produção de gás também calculadas para o Li de modo análogo aos materiais estruturais, dando um valor 3 vezes maior para a 1ª parede quando comparado com o valor médio no revestimento (59). Para materiais geradores líquidos (ex.: Li), a alta taxa de produção de gás não deverá apresentar problemas, embora a extração de Trítio, de modo a manter um baixo inventário possa ser uma dificuldade. No caso de materiais geradores sólidos, tais como LiAl, LiO₂ e Li₂Al₂O₄ a remoção de T ainda está por ser demonstrada (60). Mesmo que isto seja conseguido a extração de He será o problema maior; a sua produção ocorre por (n, α) tanto no Alumínio como no Oxigênio, mas, conforme consta da Tabela 5, a produção no Lítio é predominante.

Em conclusão, é evidente que He e H serão produzidos e difundidos

dos na estrutura em quantidades significativas em reatores de fusão. De todos os mecanismos considerados a produção nuclear de gás é a mais séria. Contudo, no caso do Nb, a concentração de solubilidade de equilíbrio de H excede a produção anual de H pela reação (n,p) a temperatura abaixo de 300°C; a produção de He a partir da desintegração do T, excede aquela da reação (n,α) a pressão de 10⁶ Torr e temperaturas abaixo de 200°C. A situação é válida para Vanádio e provavelmente para Titânio e Zircônio (59).

Para materiais não danificados pela irradiação que não reagem quimicamente com H o problema da solubilidade é desprezível. Entretanto, a concentração de equilíbrio do H em condições de implantação, (isto é, em material danificado pela irradiação) é preocupante já que poderia levar não só a grandes concentrações de T mas também a uma significativa produção de He a partir da desintegração do T. Evidentemente que medidas experimentais diretas da solubilidade de H em materiais com danos de radiação terão que ser feitas. Os resultados da liberação térmica mostram que o H produzido além do limite de solubilidade será liberado em temperaturas relativamente baixas mesmo em materiais danificados pela irradiação⁽⁶¹⁾. Porém a situação com He é completamente diferente. É pouco provável que uma quantidade significativa de He seja liberada na temperatura de operação do material. A questão básica a ser respondida é qual a concentração máxima de He que pode ser permitida sem provocar a degeneração das propriedades mecânicas. Portanto o efeito do He conjugado com danos de radiação é um campo que exige muito trabalho experimental. Um possível efeito sinérgico do He e H não deve ser desprezado. Finalmente chegamos à questão da produção de gás no revestimento gerador, onde o efeito predominante parece ser a produção de He a partir da reação do T em Li que é de uma grandeza maior que a produção pela reação (n,α); tudo indicando que este He não será liberado do

material sólido. Portanto o efeito de altas concentrações de He em materiais estruturais e de geração (breedig) deve ser estudado, particularmente no que diz respeito à sua estabilidade mecânica.

BIBLIOGRAFIA.

- 1) Ramsay, W., Travers, M.W., Proc. Roy. Soc. 61 1897-conforme citado por Blackburn, R., Metall. Rev., 11, 1966, 159-76.
- 2) Barnes, R.S., Nature, 206, 1965, 1307-21.
- 3) Ullmaier, H., Radiatio Effects, 78, 1983, 1-10 (International Symposium on "Fundamental Aspects of Helium in Metals" - Jülich-RFA, Sept. 21-24, 1982).
- 4) Wilson, W.D., na Ref. 3.
- 5) Hosson, J.T.M., na Ref. 3.
- 6) Caspers, L.M., et alii na Ref. 3.
- 7) Thomas, G.J., na Ref. 3.
- 8) Goodhew, P.J., na Ref. 3.
- 9) Ullmaier, H., Schilling, W. Phisics of Modern Materials, vol. 1, IEA-SMR-46/105, Viena, 1980.
- 10) Stiegler, J.O., Radiation Induced Voids in Metals, Corbett J.W., Ianello, L.C. (editores), Albany, N.Y. Jun., 1971.
- 11) Norris, D.I.R. Radiation Effects, 14, 1972, 1-37.
- 12) Kulcinski, G.L., et alii., Acta Met., 19, 1971, 15-27.
- 13) Urban, K., Phis. Stat. Sol. (a) 3, 1970, K167-8.
- 14) Claudson, T.T., et alii., Radiation Damage in Reactor Materials, vol. 2, IEA, Viena, 1969.
- 15) Brimhall, J.L., et alii., na Ref. 10.
- 16) Adda, Y., na Ref. 10.
- 17) Cawtterne, C., Fulton, E.J., The Nature of Small Defect Clusters, M.J. Makin (editor) UK AEA, Report AERE-R5269, 1966.
- 18) Russel, K., Acta Met., 19, 1971, 753-8.
- 19) Lucki, G., et alii., IV Interamerican Conf. on Materials technology, Consejo. Nac. de Investigac. Cientif. y Technolog. (edit.), Caracas, Venezuela, 29 Jun.-4 Jul. 1975.
- 20) Lucki, G., et alii., 31ª Conf. da Assoc. Bras. de Metais, B. Horizonte, 1976.
- 21) Katz, J.L., Wiedersich, H., J. Chem. Phys. 55, 1971, 1414-25.
- 22) Otero, M.P. Observação Direta da Interação de Discodrdâncias com Defeitos em Nb Irradiado por meio de Microscopia Elet de Transmissão de Alta Voltagem.- Tese de Doutoramen

to, IPEN-CNEN/SP 1985.

- 23) Bullough, R., Perrin, R.C., na Ref.14.
- 24) Bullough, R., Perrin, R.C., Voids Formed by Irradiation of Reactor Materials, Pugh, S.F., Lorretto, M.H, Norris, D.I. (editores)-Reading Univ., 1971.
- 25) Bullough, R., Perrin, R.C., Irradiat. Effects on Structur. Alloys for Nuclear Reactor Applications, ASTM STP 484 1970.
- 26) Bullough, R., Perrin, R.C., na Ref.10.
- 27) Harkness, D., Che-Yu Li, na Ref.14.
- 28) Harkness, D., Che-Yu Li, Met. Trans. 2, 1971, 1457-62.
- 29) Harkness, D., Che-Yu LI, na Ref.10.
- 30) Harkness, D., Che-Yu Li, na Ref.25.
- 31) Ham, F.S., J. Appl. Phys., 30, 1959, 915-23.
- 32) Wiedersich, H., Rad. Effects, 12, 1972, 111-19.
- 33) Foreman, A.J., Ref. 24, 121-32.
- 34) Lungu, S., J. Nucl. Mater., 41, 1971, 115-20
- 35) Sears, V.F., J. Nucl. Mater., 39, 1971, 18-27.
- 36) Urban, K., et alii., na Ref.10.
- 37) Norris, D.I.R., Phil. Mag., 23, 1971, 135-46.
- 38) Harbottle, J.E., na Ref.24.
- 39) Schilling, W., Yamada Conference on Diff. of He in Metals, Takamura, J.J., Doyama, M., Kiritani, M., (edit.) Tokio, 1982.
- 40) Jung, P., et alii., J. Nucl. Mater., 85/86, 1979, 867-71.
- 41) Sciani, V., Estudo da Dif. de He Implantado em Cíclotron nos Met. de Estrut. cfc: Au, Ag e Al.-Tese de Doutoram. IPEN-CNEN/SP-1985.
- 42) Poker, D.B., Williams, J.M., Appl. Phys. Lett. 40, 1982, 851-53.
- 43) Philipps, V., Sonnenberg, K., J. Nucl. Mater., 114, 1983, 95-7.
- 44) Thomas, G.I., Rad. Eff., 78, 1983, 37-51.
- 45) Thomas, G.I., Bastasz, R., J. Appl. Phys., 52, 1981, 10, 6426-8.
- 46) Wagner, A., Seideman, D.N., Phys. Rev. Lett., 42, 1979, 8, 515-8.
- 47) Veen, A., Caspers, L.M., Harwell Consultants Symposium on Inert (rare) Gases in Metals and Ionic Solids, Pugh, S.F., Harwell, 1979, (AERE-R 9733).
- 48) Philips, V., et alii., J. Nucl. Mater., 107, 1982, 271-9.
- 49) Balluffi, R.W., J. Nucl. Mater., 69, 1978, 70, 240-63.
- 50) Wyslik, W., Feller-Kniepmeire, M., J. Nucl. Mater. 69, 1978, 70, 616-9.
- 51) Edwards, D., Kornelsen, E.V., Surf. Sci., 44, 1974, 1-10.
- 52) Le Clarie, A.D., J. Nucl. Mater., 69/70, 1978, 70-96.
- 53) Peterson, N.L., J. Nucl. Mater., 69/70, 1978, 3-37.