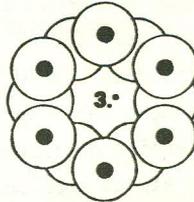


**ANAIS**

do

**3º Congresso Brasileiro  
de Engenharia e  
Ciência dos Materiais****CBECIMAT****COPPE / UFRJ****Dezembro de 1978****CNPq****CONSELHO NACIONAL  
DE DESENVOLVIMENTO  
CIENTIFICO E TECNOLÓGICO****PREMESU****ABM****ESTUDO DE DANOS DE IRRADIAÇÃO NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE LIGAS FeNi**

Valdir Sciani\*

Georgi Lucki\*

**RESUMO**

Foram feitos recozimentos isotérmicos e lineares antes, durante e após irradiação com nêutrons do reator IEAR-1, entre 400 e 500°C em atmosfera de argônio, com as seguintes amostras: 1) FeNi (50-50%at.); 2) FeNiMo (50-50%at.+50ppm); 3) FeNiCr (49,95-49,95-0,1%at.); 4) FeNiCr (49,75-49,75-0,5%at.). A desacomodação da permeabilidade inicial foi acompanhada pelo Efeito Magnético Posterior (EMP), que permite a determinação das constantes de tempo, energias de ativação e temperaturas de Curie. Foi avaliada quantitativamente a supersaturação de lacunas, mostrando que o EMP pode ser usado como método prático de seleção de materiais.

Algumas observações foram feitas para a amostra nº 4, que apresentou pronunciadas anomalias na permeabilidade inicial

\* Área de Danos de Radiação - CARREI - Instituto de Energia Atômica - SP

## 1. Introdução

Pode-se criar defeitos em um metal ou liga submetendo-o a irradiação com partículas energéticas, tais como nêutrons, íons, elétrons. Os defeitos mais simples são as lacunas e os intersticiais. Esses defeitos podem se associar para formar aglomerados complexos, incluindo neste tipo a formação de cavidades (voids), na qual resulta em um inchaço (swelling), bem como em mudanças das propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas do material. O efeito do inchaço torna-se crítico em reatores de potência comerciais após alguns anos de uso. A formação de cavidades ocorre em um intervalo de temperatura limitado. Para irradiação com nêutrons em aços inoxidáveis este intervalo é aproximadamente 360 a 650°C<sup>(1-2)</sup>.

Neste trabalho, visou-se o estudo de uma das condições básicas para o crescimento de uma cavidade: a supersaturação de lacunas. Para tal foi empregada irradiação com nêutrons do reator IEAR-1, do Instituto de Energia Atômica de São Paulo, cujo fluxo instantâneo é  $5 \cdot 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Estudou-se a concentração de equilíbrio das lacunas com e sem irradiação durante recozimentos isotérmicos, dando informações sobre as energias de ativação e a influência da irradiação com nêutrons rápidos nas propriedades magnéticas das ligas de FeNi.

## 2. Procedimento Experimental e Resultados Obtidos

A preocupação principal durante o trabalho experimental é a de simular as condições de irradiação de um reator de potência. Para isto, projetou-se e construiu-se no IEA um dispositivo de irradiação com temperatura e atmosfera controlada, permitindo assim a execução de recozimentos fora e dentro do caroço do reator IEAR-1.

Foram estudadas ligas de FeNi, pura e com impurezas, próximas da composição FeNi (50-50at.). A região de temperatura explorada foi limitada por dois fenômenos críticos, a saber: Temperatura de Curie ( $\approx 510^\circ\text{C}$ ) e Temperatura Crítica da Transição Ordem-Desordem ( $\approx 320^\circ\text{C}$ ). Neste intervalo o sistema é cúbico de face centrada, e corresponde a amplitude de temperatura típica:  $0,3 T_f$  a  $0,5 T_f$  ( $T_f$  é a temperatura de fusão), na qual a formação de cavidades ocorre.

As amostras são de forma toroidal, com espessura 0,4 mm, diâmetro externo de 17,4 mm e diâmetro interno de 11 mm. Elas foram preparadas no Centro de Estudos Nucleares de Grenoble a partir de material de grande

pureza da Johnson Mathey, refinadas por fusão por zonas. Suas composições nominais e seus tratamentos térmicos iniciais são os seguintes:

- amostra nº 1 - FeNi (50-50 %at.)  
recozida a 900°C durante uma hora em hidrogênio e resfriada lentamente
- amostra nº 2 - FeNiMo (50-50 %at. + 50 ppm)  
recozida a 800°C durante uma hora em hidrogênio e resfriada lentamente
- amostra nº 3 - FeNiCr (49,95-49,95-0,1 %at.)  
recozida a 850°C durante 20 horas em hidrogênio
- amostra nº 4 - FeNiCr (49,75-49,75-0,5 %at.)  
recozida a 850°C durante 20 horas em hidrogênio

A técnica empregada nas medidas é conhecida por Efeito Magnético Posterior (EMP)<sup>(3-4)</sup>. O mecanismo que permite a detecção do movimento das lacunas é a formação de ordem direcional a curta distância. Supõe-se que a migração das lacunas permite a reorientação de pares atômicos. Este reorientação é comandada pela imantação espontânea que progressivamente estabelece a ordem a curta distância, da qual resulta a formação de uma anisotropia interna. Após a desimantação, durante o processo de relaxação isotérmica, as paredes de Bloch são solicitadas por um campo magnético fraco e alternado. Em consequência disto ocorre uma progressiva imobilização das paredes de Bloch permitindo a detecção de um decréscimo da permeabilidade magnética inicial.

Uma vez estabelecida a ordem direcional a curta distância a uma dada temperatura, esta ordem deve ser completamente destruída. Durante os recozimentos isotérmicos as amostras recebem a seguinte sequência:

- eleva-se a temperatura da amostra a uma temperatura acima do ponto de Curie, ocorrendo desta maneira uma desimantação térmica
- aplica-se um campo magnético de desimantação ( $\approx 30$  Oe) até a amostra atingir a temperatura de recozimento, assegurando desta forma o estado desordenado
- uma vez estabilizada a temperatura de recozimento, a amostra é desimantada e aplica-se um campo magnético fraco ( $\approx 0,5$  mOe) e alternado (35 Hz) que provoca deslocamentos reversíveis das paredes de Bloch (região de Rayleigh) e a medida do processo de desacomodação.

As constantes de tempo foram calculadas pelo método de Brissonneau<sup>(5)</sup>. Deste parâmetro é possível obter quantitativamente a supersaturação de lacunas<sup>(6)</sup>.

A aparelhagem é um conjunto clássico de medida do EMP, consistindo basicamente de: detecção síncrona (amplificador Lock-in), regulador de

temperatura e forno de recozimento com temperatura e atmosfera controlada,

Das tabelas 1 e 2, constam as temperaturas de Curie e as energias de ativação para as amostras 1, 2 e 3.

amostra	$T_c (^{\circ}\text{C})$ antes da irradiação	$T_c (^{\circ}\text{C})$ durante a irradiação	$T_c (^{\circ}\text{C})$ depois da irradiação
FeNi (50-50 %at.)	$505 \pm 3$	$517 \pm 2$	$511 \pm 4$
FeNiMo (50-50 %at. + 50ppm)	$508 \pm 1$	$504 \pm 1$	
FeNiCr (49,95-49,95-0,1 %at.)	$500 \pm 2$	$513 \pm 2$	$517 \pm 4$

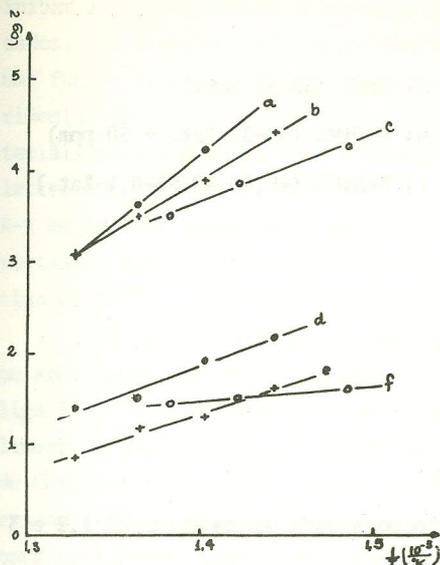
Tabela 1. Temperaturas de Curie

amostra	$E_a$ (eV) antes da irradiação	$E_a$ (eV) durante a irradiação	$E_a$ (eV) depois da irradiação
FeNi (50-50 %at.)	$3,06 \pm 0,21$	$1,41 \pm 0,10$	$2,13 \pm 0,15$
FeNiMo (50-50 %at. + 50ppm)	$2,30 \pm 0,16$	$1,25 \pm 0,09$	
FeNiCr (49,95-49,95-0,1 %at.)	$1,45 \pm 0,11$	$0,30 \pm 0,02$	

Tabela 2. Energias de ativação

A energia de ativação de FeNi (50-50 %at.) sem irradiação foi determinada dos métodos EMP e anisotropia magnética. Durante a irradiação, ela foi determinada pelo EMP no reator Melousine de Grenoble<sup>(7)</sup>, dando resultados comparáveis aos obtidos no presente trabalho.

A figura 1 mostra uma comparação entre as curvas  $\log \tau \times 10^3 / T$  para as amostras nº 1, 2 e 3.



#### Antes da irradiação

a) FeNi (50-50 %at.)

$$E_a = (3,06 \pm 0,21) \text{ eV}$$

b) FeNiMo (50-50 %at. + 50 ppm)

$$E_a = (2,30 \pm 0,16) \text{ eV}$$

c) FeNiCr (49,95-49,95-0,1 %at.)

$$E_a = (1,45 \pm 0,11) \text{ eV}$$

#### Durante a irradiação

d) FeNi (50-50 %at.)

$$E_a = (1,41 \pm 0,10) \text{ eV}$$

e) FeNiMo (50-50 %at. + 50 ppm)

$$E_a = (1,25 \pm 0,09) \text{ eV}$$

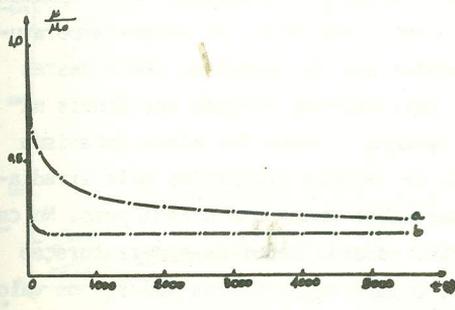
f) FeNiCr (49,95-49,95-0,1 %at.)

$$E_a = (0,30 \pm 0,02) \text{ eV}$$

Figura 1. Energias de ativação das amostras nº 1, 2 e 3 com e sem irradiação neutrônica.

### 3. Discussão

A figura 2 mostra duas curvas de desacomodação da permeabilidade magnética inicial obtida com a amostra nº 1, antes e durante a irradiação, a 480°C. Na figura, nota-se claramente a aceleração da difusão induzida por nêutrons rápidos durante um recozimento isotérmico.



Amostra nº 1

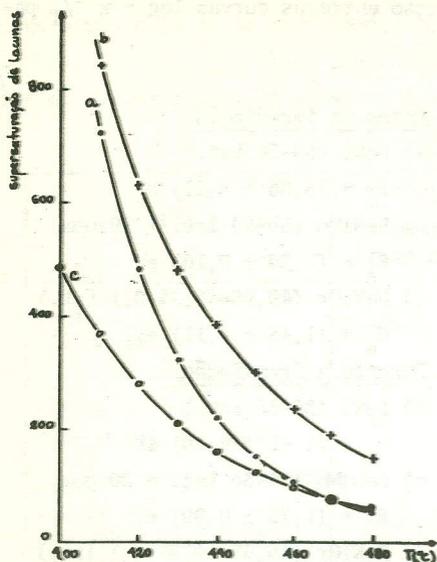
FeNi (50-50 %at.)

a) antes da irradiação

b) durante a irradiação

$T = 480^\circ\text{C}$

Figura 2. Aceleração da difusão induzida por nêutrons rápidos



- a) FeNi (50-50 %at.)  
 b) FeNiMo (50-50 %at. + 50 ppm)  
 c) FeNiCr (49,95-49,95-0,1 %at.)

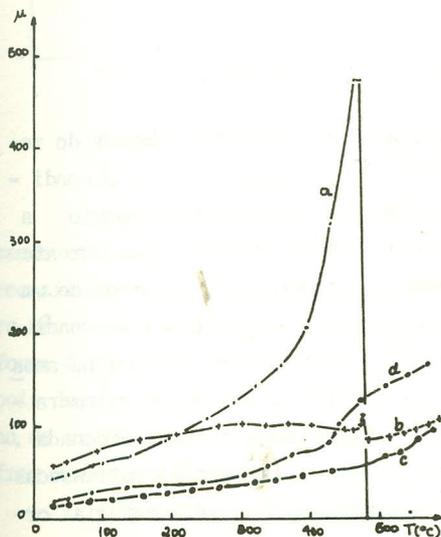
Figura 3. Supersaturação de lacunas para as amostras nº 1, 2 e 3

Pelas três curvas, nota-se um decréscimo acentuado na supersaturação com o aumento de temperatura. Esta redução nos valores pode ser explicada pelo fato de que a concentração das lacunas térmicas tende aos valores das lacunas induzidas pela irradiação, com a temperatura crescente, havendo uma redução nos valores da supersaturação. Nota-se também que a adição de Cr e Mo na liga FeNi possuem efeitos opostos em relação a supersaturação de lacunas. A disparidade deste comportamento não tem uma explicação simples, todavia o seguinte deve ser levado em consideração. As impurezas de Mo devido ao seu grande tamanho, distorcem a rede cristalina, formando desta maneira sumidouros para defeitos puntiformes (principalmente lacunas) produzidos termicamente e por irradiação. Em altas temperaturas (400-500°C) os aglomerados de lacunas que se formam ao redor destes sumidouros começam a se desintegrar, introduzindo lacunas adicionais na rede, modificando a concentração de lacunas livres. Por algum mecanismo, os átomos de Mo atenuam a aniquilação de lacunas produzidas pela irradiação, dando como resultado uma supersaturação maior que o FeNi puro. No caso do Cr, nota-se que ele tem um efeito estabilizador da supersaturação entre 400 a 470°C em relação ao FeNi, e para temperaturas maiores os valores da supersaturação tendem a se confundir.

O resultado obtido com o Cr possui um destaque: este fato apre -

senta um interesse tanto para a tecnologia como para o estudo fundamental devendo ser dedicado grande esforço no sentido de encontrar elementos que inibam a supersaturação de lacunas e conseqüentemente a formação de cavidades. Por exemplo, existem evidências experimentais de que o Nióbio tem uma função estabilizadora em aços inoxidáveis<sup>(8)</sup>. Este procedimento experimental ora descrito pode servir como um método prévio de seleção de materiais mais adequados para a Tecnologia Nuclear, utilizando fluências relativamente baixas ( $\approx 10^{17}$  n cm<sup>-2</sup>), facilmente alcançáveis no reator IEA-R-1 em algumas horas de irradiação. Pode-se obter resultados prévios importantes sobre a adequação de materiais sem recorrer a testes com fluências de  $10^{21}$  a  $10^{23}$  n cm<sup>-2</sup> (onde as cavidades ocorrem).

O mesmo procedimento experimental foi feito com a amostra nº 4, no sentido de verificar a influência de quantidades diferentes de Cr na liga FeNi. A única analogia com os resultados prévios foi um recozimento linear, o qual mostrou um Efeito Hopkinson pronunciado e uma Temperatura de Curie de  $(483 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Depois de um recozimento a  $600^\circ\text{C}$  durante 16 horas em argônio, permaneceu uma pequena indicação da transição magnética para esta mesma temperatura. Durante a irradiação, bem como depois, a permeabilidade inicial mostrou um aumento contínuo sem qualquer transição magnética, como pode ser visto na figura 4 (amostra nº 4a). Temperaturas maiores não foram exploradas devido o suporte de amostras ser de alumínio.



Amostra nº 4a

FeNiCr (49,75-49,75-0,5 %at.)

Antes do recozimento a  $600^\circ\text{C}$

a) antes da irradiação

Depois do recozimento a  $600^\circ\text{C}$

b) antes da irradiação

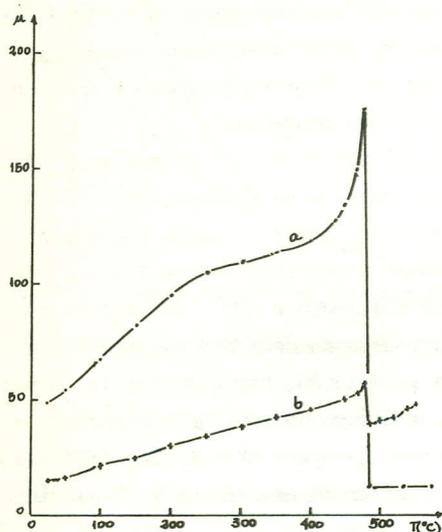
c) durante a irradiação

d) depois da irradiação

Figura 4. Subidas lineares com a amostra nº 4a

A reprodutividade foi testada com outra amostra (amostra nº 4b), de mesma composição e tratamento térmico inicial, dando o mesmo comportamento.

Após 19 meses, a amostra nº 4a foi preparada novamente para estudo. Foram efetuadas subidas lineares de temperatura intercaladas por um recozimento a  $600^{\circ}\text{C}$ , conforme figura 5.



Amostra nº 4a

FeNiCr (49,75-49,75-0,5 %at.)

Após 19 meses das experiências realizadas conforme fig. 4

a) antes do recozimento a  $600^{\circ}\text{C}$

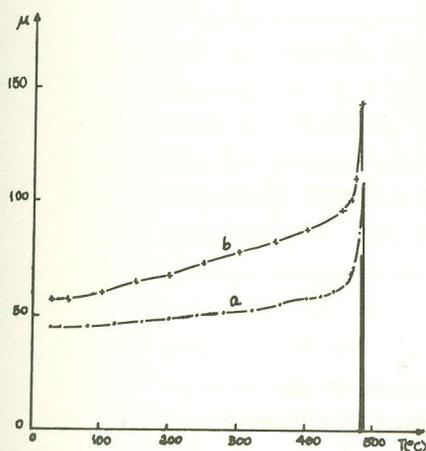
b) depois do recozimento a  $600^{\circ}\text{C}$

Figura 5. Subidas lineares com a amostra nº 4a

Nota-se que o aparecimento da transição incompleta depois do recozimento a  $600^{\circ}\text{C}$  e inibida durante e após a irradiação, teve sua condição inicial praticamente restaurada, e depois de um novo recozimento a  $600^{\circ}\text{C}$  a mesma transição incompleta ocorreu. Este fato sugere que durante o recozimento a  $600^{\circ}\text{C}$  podem ocorrer mudanças estruturais, seguidas de um processo de relaxação, o qual é bastante lento, e que restaura as condições iniciais. Durante o recozimento a  $600^{\circ}\text{C}$  podem ser produzidos na amostra aglomerados do tipo  $\text{Ni}_3\text{Cr}$  ou  $\text{FeNi}_3$ , assumindo-se que estes aglomerados são pequenos núcleos de material ordenado em uma matriz desordenada. Pode-se dizer também que estes aglomerados possuem imantações intrínsecas diferentes da matriz desordenada, e que os contornos entre o material ordenado e desordenado são regiões de energias maiores e fontes de tensões internas, atuando como obstáculos para as paredes de Bloch. Isto explicaria o comportamento anômalo da permeabilidade, dividindo-a em duas contri

buições: transição magnética normal da liga FeNiCr e ferromagnetismo remanente devido a nucleação dos aglomerados ordenados, com um ponto de Curie mais alto.

Com a finalidade de atingir temperaturas maiores, foi preparada uma terceira amostra (amostra nº 4c), idêntica às anteriores, em suporte de latão. Foram efetuadas subidas lineares de temperatura, intercaladas por um recozimento a 600°C durante 16 horas. A figura 6 mostra que não houve mudança no comportamento da permeabilidade durante as subidas lineares, com temperaturas de Curie de  $(487 \pm 3)^\circ\text{C}$  e  $(483 \pm 1)^\circ\text{C}$  correspondentes respectivamente a antes e depois deste recozimento a 600°C.

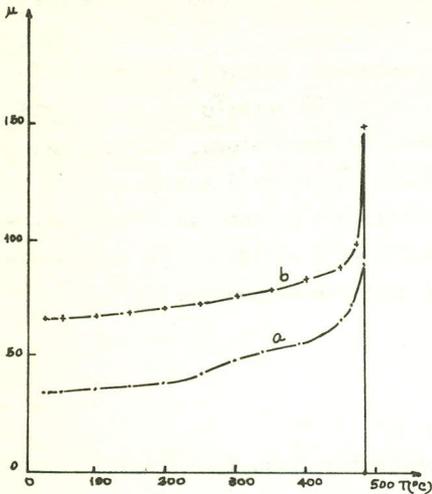


Amostra nº 4c  
FeNiCr (49,75-49,75-0,5 %at.)  
Suporte de amostra: latão  
a) antes do recozimento a 600°C  
b) depois do recozimento a 600°C

Figura 6. Subidas lineares com a amostra nº 4c

Esta mesma amostra foi preparada em suporte de alumínio anodizado sendo efetuadas subidas lineares de temperatura intercaladas de um novo recozimento a 600°C durante 16 horas. Estas subidas lineares de temperatura não mostraram nenhuma mudança no comportamento da permeabilidade, conforme figura 7, com temperaturas de Curie de  $(484 \pm 1)^\circ\text{C}$  para antes e depois do recozimento a 600°C. Nota-se que tanto no suporte de latão como no de alumínio anodizado o comportamento da permeabilidade inicial não sofreu mudanças.

Uma terceira troca de suporte foi efetuada com esta amostra: como no caso das amostras 4a e 4b, foi utilizado de alumínio sem anodização. Foram feitas subidas lineares de temperatura intercaladas de um recozimen



Amostra nº 4c

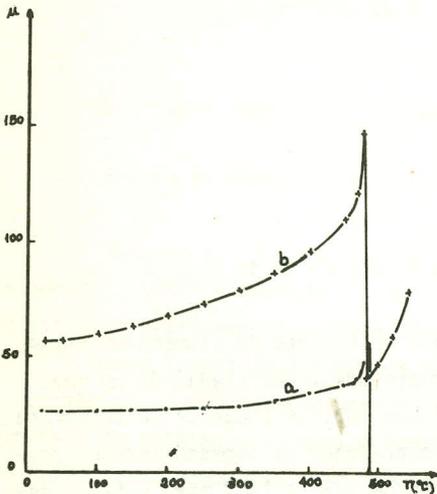
FeNiCr (49,75-49,75-0,5 %at.)

Suporte de amostra: alumínio anodizado

a) antes do recozimento a 600°C

b) depois do recozimento a 600°C

Figura 7. Subidas lineares com a amostra nº 4c



Amostra nº 4c

FeNiCr (49,75-49,75-0,5 %at.)

Suporte de amostra: alumínio sem anodização

a) antes do recozimento a 600°C

b) após o recozimento a 600°C

Figura 8. Subidas lineares com a amostra nº 4c

to a 600°C durante 16 horas. Antes deste recozimento a 600°C ocorreu uma transição completa, com temperatura de Curie de  $(486 \pm 1)^\circ\text{C}$ , e depois do recozimento, na mesma temperatura existe uma transição incompleta, confor

me figura 8. Este fato sugere uma reação de superfície entre o alumínio do suporte e a amostra, pois o recozimento a 600°C é relativamente próximo ao ponto de fusão do alumínio.

Estão sendo feitas experiências complementares no sentido de melhor explicar o comportamento da permeabilidade da liga FeNiCr.

#### 4. Referências

- (1) NORRIS, D.I.R.; "Voids in Irradiated Metals (Part I)", Radiation Effects, v.14, p.1-37, 1972
- (2) NORRIS, D.I.R.; "Voids in Irradiated Metals (Part II)", Radiation Effects, v.15, p.1-22, 1972
- (3) NÉEL, L.; "Théorie du Traînage Magnetique de Diffusion", J. Phys.Rad., v.13, p.249-264, 1952
- (4) MOSER, P.; "Etude au Moyen du Traînage Magnetique de Diffusion des Defauts Créés par Irradiation dans le Fer", These, Faculte des Sciences de L'Universite de Grenoble, 1965
- (5) BRISSONNEAU, P.; "Contribution a L'etude Quantitative du Traînage Magnetique de Diffusion du Carbone dans le Fer  $\alpha$ ", J.Phys.Chem.Sol, v.7, p.22-51, 1958
- (6) LUCKI, G.; VEISSID, N.; SCIANI, V.; OTERO, M.P.; "Supersaturação Lacunar em Ligas Metálicas, Durante Irradiação Neutrônica, como Método de Seleção de Materiais Nucleares", Trabalho apresentado no XXXI Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, Belo Horizonte, 1976
- (7) LUCKI, G.; CHAMBRON, W.; VERDONE, J.; WATANABE, S.; "Vacancies Supersaturation Induced by Fast Neutron Irradiation in FeNi Alloys", trabalho apresentado na IV Conferência Interamericana de Tecnologia de Materiais, Caracas, 1975
- (8) ERLICH, K.; GROSS, R.; "Temperature Dependence in Different Stabilized Stainless Steels", Trabalho apresentado no Symposium on Fuel and Fuel Elements for Fast Reactor, Bruxelas, 1973