

BR 8920001

ISSN 0101-3084

**CNEN/SP**

---

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

EFEITOS DA IRRADIAÇÃO NA FORMAÇÃO DE GASES  
EM METAIS E LIGAS

Georgi Lucki e Valdir Sciani

IPEN - PUR - 184.

PUBLICAÇÃO IPEN 184

AGOSTO/1988

SÃO PAULO

**EFEITOS DA IRRADIAÇÃO NA FORMAÇÃO DE GASES  
EM METAIS E LIGAS**

**Georgi Lucki e Valdir Sciani**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA NUCLEARES**

**CNEN/SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
SÃO PAULO - BRASIL**

**INIS Categories and Descriptors**

**B22.60**

**ALLOYS  
CRYSTAL LATTICES  
DIFFUSION  
ELECTRON MICROSCOPY  
EMBRITTELEMENT  
GASES  
HELIUM GENERATION  
HYDROGEN  
INTERSTITIALS  
MECHANICAL PROPERTIES  
METALS  
NIOBIUM  
PHYSICAL RADIATION EFFECTS  
PLASMA CONFINEMENT  
THERMONUCLEAR REACTORS  
TRITIUM**

## EFEITOS DA IRRADIAÇÃO NA FORMAÇÃO DE GASES

### EM METAIS E LIGAS\*

G.Lucki e V.Sciani

#### RESUMO

Impurezas gasosas são formadas em materiais estruturais e de revestimento dos reatores nucleares, sejam dos atuais, sejam dos futuros reatores de fusão. Os gases provêm das seguintes fontes principais:

- a) Formação de Hidrogênio a partir da reação nuclear  $(n, p)$  e Hélio a partir da reação nuclear  $(n, \alpha)$  dentro da estrutura do material, em todos os reatores.
- b) Desintegração do Trítio em Hélio, dentro da estrutura do material e difusão do plasma combustível, do Deutério e Trítio dos sistemas de confinamento, exaustão e revestimento em reatores de fusão.

No presente trabalho é feita uma revisão, com ênfase aos efeitos causados pela presença do gás Hélio, considerado de maior influência na fragilização dos materiais. São discutidas algumas técnicas experimentais, bem como analisados os estudos realizados na Divisão de Danos de Radiação do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CNEN SP.

## IRRADIATION EFFECTS ON THE GAS FORMATION

### IN METALS AND ALLOYS

#### ABSTRACT

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

.....

- (\*) Trabalho apresentado na 40<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, em São Paulo, de 10 a 16 de Julho de 1988.

- a) Hydrogen production from the  $(n, p)$  nuclear reaction and Helium formation from  $(n, \alpha)$  nuclear reaction in the structure of material, in all reactor types.
- b) Tritium to Helium desintegration in the materials structure and diffusion of plasma fuel, Deuterium and Tritium, of the confinement system the exhaust system and the breeding blanket fusion reactors.

In the present work a review is made emphasizing the effects of Helium, considered of major influence on the materials embrittlement. Experimental techniques are discussed, as well as, the results obtained in the Radiation Damage Div. of the Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP, are analysed.

## 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<sup>(1)</sup> em 1897, menos de dois anos depois da descoberta do novo elemento.

A presença de gases na rede cristalina de metais e ligas metálicas, mesmo em pequenas quantidades, altera as suas propriedades elétricas, magnéticas e mecânicas, motivo pelo qual o estudo de seu comportamento na estrutura metálica tem grande importância. Esta importância cresceu com o desenvolvimento da energia nuclear, onde a interação do nêutron com o núcleo dos átomos dos materiais do combustível, de revestimento e estrutural ocasiona não só deslocamentos atômicos, mas também produz elementos diferentes aor da matriz cristalina desses materiais, através de reações de transmutação nuclear<sup>(2,3)</sup>. Dentre estas reações de transmutação, são importantes aquelas nas quais são gerados gases, por exemplo,  $(n, \alpha)$ ,  $(n, p)$ ,  $(n, d)$ , etc., destacando-se a criação de Hidrogênio e Hélio, que podem causar drásticas, e em determinadas condições, catastróficas mudanças de propriedades físicas. Neste contexto, a preponderância da reação nuclear do tipo  $(n, \alpha)$ , existente em todos os tipos de reato -

res nucleares, nos leva a fazer algumas considerações sobre o gás Hélio.

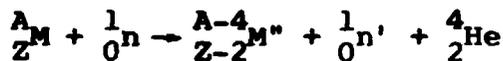
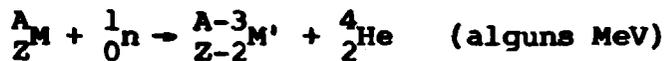
O estímulo ao estudo do gás Hélio nos metais, bem como seus efeitos sobre as propriedades macroscópicas, originou-se do trabalho de R.S.Barnes<sup>(4)</sup>, ao supor que as observações da fragilização que ocorria em altas temperaturas em aços inoxidáveis era devida a bolhas de Hélio localizadas nos contornos de grão. Uma década depois, o campo de pesquisa recebeu um grande impulso 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 nêutrons de fusão levariam a taxas de produção de Hélio mais de uma ordem de grandeza acima dos nêutrons rápidos de fissão, conforme pode ser visto na tabela 1.

TABELA 1: Taxas de produção de Hélio típicas na tecnologia nuclear<sup>(2)</sup>.

| TAXA          | ORIGEM                         | REAÇÃO               |
|---------------|--------------------------------|----------------------|
| ~15 ppma/ano  | reatores rápidos               | (n,α)                |
| ~300 ppma/ano | dispositivos de fusão          | (n,α)                |
| ~100 ppma/ano | armazenamento de Trítio        | (t,He <sup>3</sup> ) |
| ~100 ppma/ano | fonte intensa de nêutrons      | (p,α)                |
| alguns %/hora | implantação de partículas alfa | α                    |

Entre as numerosas reações de transmutação nuclear, existem três, dignas de serem mencionadas<sup>(5)</sup>:

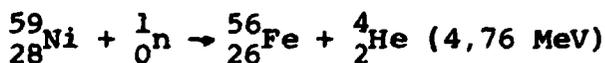
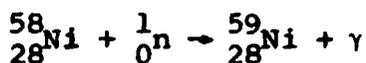
a) reação (n,α) induzida por nêutrons de alta energia, que pode ser escrita, em forma geral, para um elemento M:



onde  $M'$  e  $M''$  são os núcleos resultantes. Por exemplo, para os futuros reatores de fusão, as secções de choque para este tipo de reação serão consideráveis para todos os núcleos. Isto significa que a produção de Hélio por nêutrons rápidos não poderá ser evitada pela seleção de ligas constituídas de elementos especiais.

Dois casos particulares com os elementos Ni e B são analisados a seguir:

- b) em reatores com grandes quantidades de nêutrons térmicos, por exemplo, reatores térmicos ou reatores de espectro misto, ocorre uma reação do tipo  $(n,\alpha)$  induzida por nêutrons térmicos, envolvendo um isótopo do Níquel, o  $^{58}\text{Ni}$ . O Hélio é gerado por uma reação nuclear que ocorre em dois passos:



- c) outra reação nuclear, tipo  $(n,\alpha)$ , induzida por nêutrons térmicos, que envolve um isótopo do elemento Boro, é:



Estas duas reações de nêutrons térmicos com Ni e B são muito importantes, pois os atuais reatores térmicos ou de espectro misto podem ser utilizados como uma técnica de simulação poderosa para alcançar as altas taxas de produção de

Hélio esperadas nos dispositivos de fusão<sup>(5)</sup>.

Da discussão acima, vê-se que o Hélio está sempre presente nos metais utilizados como componentes estruturais em reatores nucleares, em quantidades que dependem do tipo de reator e do material empregado.

Como os átomos de Hélio possuem uma solubilidade extremamente baixa nos metais<sup>(6)</sup>, existe uma forte tendência à sua precipitação em bolhas. Os lugares mais prováveis para a nucleação de bolhas são as interfaces de precipitados, discordâncias e principalmente os contornos de grão<sup>(7,8)</sup>. Isto leva a efeitos macroscópicos observáveis, como fratura intergranular prematura, consequência da fragilização em altas temperaturas.

Outro efeito macroscópico observável é o inchaço, isto é, o aumento de volume devido à formação de cavidades. Este é um dos danos de radiação mais críticos em materiais estruturais. As cavidades são agregados tridimensionais de lacunas, cuja nucleação se dá preferencialmente sob ação de impurezas gasosas, principalmente Hélio, e crescem devido à supersaturação de lacunas causada pela forte atração dos auto-intersticiais às discordâncias<sup>(9)</sup>. Segundo K. Farrel<sup>(10)</sup>, os gases são essenciais para a formação de cavidades, sendo o Hélio o mais atuante na nucleação: a introdução prévia de 10 ppma de Hélio aumenta a concentração de cavidades cerca de dez vezes, apesar da presença de quantidades significativamente maiores de outros gases.

Embora os argumentos até agora expressos tenham orientação aplicada e portanto tecnológica, há um consenso geral, evidenciados nos trabalhos publicados e conferências, de que o aspecto fundamental do problema deva ser enfatizado, principalmente porque agora ficou evidente que uma melhor compreensão dos efeitos macroscópicos e, portanto, dos fundamentos para o desenvolvimento de ligas mais adequadas à tecnologia nuclear requer um conhecimento mínimo sobre as propriedades do Hélio e outros gases em metais para ambientes nucleares<sup>(2)</sup>.

Neste trabalho, iniciaremos abordando os efeitos causados pela presença do Hélio, sendo os tópicos divididos genericamente em três partes principais:

- a) propriedades de átomos e pequenos aglomerados,
- b) formação e propriedades de bolhas e cavidades e
- c) mudanças nas propriedades macroscópicas devidas ao Hélio.

Embora esta divisão possa parecer um tanto artificial (principalmente em relação aos termos "aglomerado" e "bolha") ela se justifica devido às diferentes técnicas teóricas e experimentais aplicadas a cada configuração<sup>(5)</sup>.

A seguir, serão feitas algumas considerações aos experimentos de simulação, com análise de estudos efetuados na Divisão de Danos de Radiação do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-CNEN/SP.

Finalmente será dada ênfase à geração de gases nos futuros reatores de fusão.

## 2. O GÁS HÉLIO EM METAIS

A presença de pequenas quantidades de Hélio nos materiais estruturais, gerada pelas reações de transmutação nuclear, pode provocar mudanças substanciais nas suas propriedades físicas, causando deteriorações estruturais observadas macroscopicamente. O mecanismo comum para estas mudanças é a nucleação e o crescimento de bolhas de Hélio.

### 2.1. Propriedade dos átomos de Hélio

Para uma compreensão dos efeitos causados pela presença do Hélio, é essencial um entendimento de suas propriedades atomísticas nos metais, que estão vinculadas às energias que eles possuem nas diferentes posições da rede cristalina, pois elas determinam a solubilidade, difusão, apri-

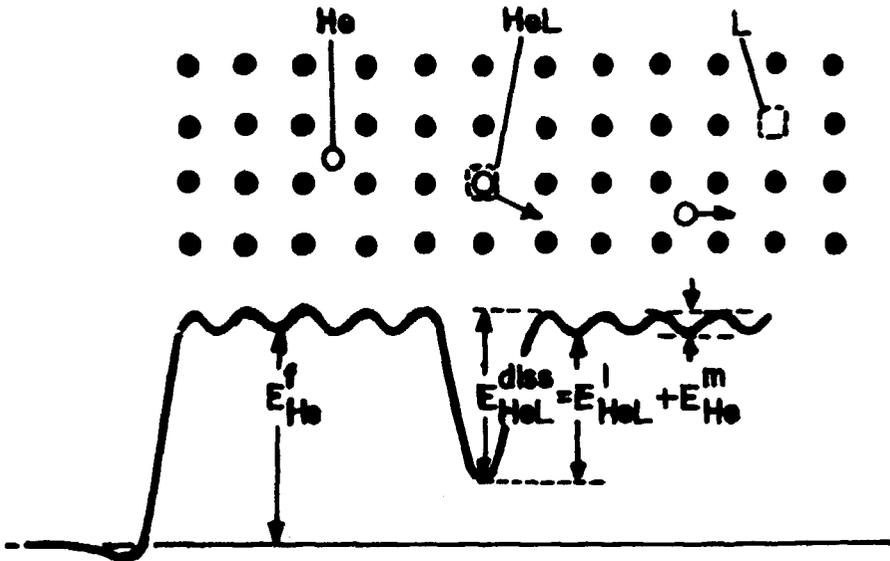
sionamente aos defeitos, nucleação e crescimento de bolhas<sup>(5)</sup>. Teoricamente, estas energias são obtidas a partir de simulação por computadores em cristais, cujos átomos interagem através de potenciais interatômicos escolhidos convenientemente<sup>(11,12,13,14,15,16)</sup>. Existem poucas técnicas experimentais que podem fornecer informação direta sobre os átomos de Hélio em sólidos, com exceção da microscopia de campo iônico. A maioria das informações tem sido obtidas principalmente a partir de medições da liberação do Hélio (espectroscopia da desorção térmica). Nestes experimentos, o Hélio é inicialmente introduzido no material, por exemplo, por reações de transmutação nuclear em reatores, decaimento radioativo do Trítio e implantação de partículas alfa em cíclotrons. Após a introdução, o material é aquecido (com a temperatura variando de uma maneira pré-fixada com o tempo) em um sistema de alto vácuo, sendo a quantidade de Hélio liberada acompanhada por um espectrômetro de massa. Desta maneira, pode-se atribuir os diversos picos encontrados na liberação a certos processos (migração ou liberação de sorvedouros, por exemplo) e calcular as correspondentes energias de ativação<sup>(17)</sup>.

A figura 1 mostra, de maneira esquemática, as posições e as energias correspondentes a um átomo de Hélio em uma rede cristalina.

A posição de um átomo de Hélio na rede cristalina pode ser substitucional (HeL) ou intersticial (HeI). O Hélio substitucional, HeL, isto é, um complexo He-lacuna, pode ser imaginado como o aprisionamento de um átomo de Hélio por uma lacuna, possuindo uma energia de ligação  $E_{\text{HeL}}^l$ . A energia de dissociação de um átomo de Hélio de uma lacuna,  $E_{\text{HeL}}^{\text{diss}}$ , é dada por:

$$E_{\text{HeL}}^{\text{diss}} = E_{\text{HeL}}^l + E_{\text{HeI}}^m \quad (1)$$

onde:  $E_{\text{HeI}}^m$  é a energia de migração de um átomo de Hélio intersticial.



- HeI : átomo de Hélio em uma posição intersticial
- HeL : átomo de Hélio em uma posição substitucional
- L : lacuna
- $E_L^f$  : energia de formação de uma lacuna
- $E_{HeL}^f$  : energia de formação de um átomo de Hélio substitucional
- $E_{HeI}^f$  : energia de formação de um átomo de Hélio intersticial
- $E_{HeL}^{diss}$  : 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 substitucional

Fig. 1: Visão esquemática das posições e energias correspondentes à um átomo de Hélio em uma rede cristalina.

A energia de formação de um átomo de Hélio intersticial,  $E_{\text{HeI}}^f$ , é a energia necessária para introduzir um átomo de Hélio em uma posição intersticial na matriz cristalina. Da mesma forma,  $E_{\text{HeL}}^f$ , é a energia necessária para colocar um átomo de Hélio em uma lacuna.

A concentração de átomos de Hélio que pode ser dissolvida em um metal, em equilíbrio termodinâmico, é:

$$C_{\text{He}} = \frac{h^3 P}{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}} \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{He}}^f}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{He}}^f}{kT}\right) \quad (2)$$

onde:  $h$  : constante de Planck,

$P$  : pressão do Hélio,

$m$  : massa do átomo de Hélio,

$k$  : constante de Boltzmann,

$T$  : temperatura,

$\Delta H_{\text{He}}^f$  : entalpia de formação, necessária para transferir um átomo de Hélio, em repouso na forma gasosa, do infinito para uma posição na rede cristalina e

$\Delta S_{\text{He}}^f$  : entropia não configuracional (vibracional).

Da equação (2), pode-se notar que a concentração de Hélio que pode ser dissolvida em um metal aumenta com a pressão do gás. A quantidade de Hélio que pode ser dissolvida aumenta também com o aumento da temperatura (o fator exponencial predomina).

Existem dados experimentais<sup>(6,18,19)</sup> mostrando que a solubilidade do Hélio em metais é extremamente baixa, mesmo em altas temperaturas e altas pressões: No Níquel, pode-se dissolver somente concentrações menores que  $10^{-4}$  ppma de Hélio no intervalo de temperatura entre 1.100 K e a temperatura de fusão, a uma pressão de 100 bar. No Ouro, pode-se dissolver concentrações menores que  $10^{-2}$  ppma, no intervalo de temperatura entre 1.000 K e a temperatura de fusão, a uma pressão de 1.000 bar.

Esta solubilidade extremamente baixa se traduz na tendência forte à precipitação em aglomerados ou bolhas, sendo esta propriedade a razão para os efeitos detrimen-  
tais causados pela presença do gás Hélio nos metais.

A energia de formação para a solução (Hélio),  $E_{\text{He}}^f$ , ( $\sim \Delta H_{\text{He}}^f$ ), depende se os átomos de Hélio estão dissolvidos intersticial ou substitucionalmente. Em geral, a energia de formação para uma solução intersticial,  $E_{\text{HeI}}^f$ , é sempre maior que a energia de formação para uma solução substitucional,  $E_{\text{HeL}}^f$  (5). Isto é devido à alta energia de ligação dos átomos de Hélio às lacunas,  $E_{\text{HeL}}^1$ . Como consequência, a concentração dos átomos de Hélio em posições intersticiais,  $C_{\text{HeI}}$ , é sempre menor que a concentração em posições substitucionais,  $C_{\text{HeL}}$ . Este assunto será discutido em detalhes mais adiante.

## 2.2. Formação de Bolhas de Hélio

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

1º- Processo atérmico ( $T \leq \frac{1}{3} T_{\text{fusão}}$ ): ocorre quando a concentração de lacunas é muito menor que a de He, na ausência de danos de radiação (tais como, desintegração de Trítio e implantação abaixo do limiar de dano). As bolhas são superpressurizadas, com morfologia variando de formas achatadas a esféricas. Em grandes concentrações de He, super-estruturas (distribuições regulares) de He são observadas (2).

2º- Nucleação térmica ( $T \geq \frac{1}{3} T_f$ ): ocorre com concentração suficiente de lacunas térmicas (com  $T \geq \frac{1}{2} T_f$ ) nos grãos e para  $T \geq \frac{1}{3} T_f$  na região intergranular, composta por dois componentes He-lacuna.

Como a barreira de nucleação pode ser fortemente reduzida por defeitos da rede (discordância, precipitados e limites

de grãos), estas são as posições preferenciais de nucleação. Presume-se que as bolhas em altas temperaturas estejam próximas ao equilíbrio térmico, ou seja, que a pressão interna do gás,  $P_{eq}$ , esteja equilibrada pela tensão superficial

$$2 \frac{\gamma}{r} \quad (3)$$

onde:  $\gamma$ : energia livre da superfície e  
 $r$ : raio da bolha.

Isto mostra que a pressão de Hélio nas bolhas diminui quando elas aumentam de tamanho.

Um dos métodos experimentais mais utilizados no estudo de bolhas é a Microscopia Eletrônica de Transmissão, sendo ultimamente outras técnicas introduzidas com relativo sucesso. Estas consistem em Espalhamento de Pequeno Ângulo de Nêutrons e Raios-X, Aniquilação de Póstrons, Dilatometria Diferencial e Espectroscopia de Perda de Energia Eletrônica. Frequentemente, um importante fato tem sido desconsiderado, levando à interpretação errônea dos resultados e que merece ser enfatizado: bolhas com raios  $r$  compreendidos entre  $0,5 < r < 50\text{nm}$ , observáveis no microscópio eletrônico de transmissão, e acessíveis à maiorias das outras técnicas, tanto as bolhas superpressurizadas como as de nucleação térmica contém He a pressões e densidades altas. Nas bolhas em Ni, por exemplo, foram determinadas, por espalhamento de pequeno ângulo de nêutrons, densidades dez vezes maiores que a densidade do He líquido<sup>(20)</sup>. Tal estado não pode ser calculado pelas leis de gases ideais ou de Van der 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 bolhas 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 bolhas de diferentes tamanhos provocam gradientes de concentração e conseqüentemente permeação de átomos de He das bolhas pequenas para as de maior tamanho). Um outro processo de importância tecnológica é crescimento de bolhas devido a acumulação de lacunas na região intergranular sob tensão (fluência), podendo provocar uma ruptura intergranular frágil.

### 2.3. Variação de Propriedades Macroscópicas Produzidas pelo Hélio<sup>(2)</sup>

Os aspectos aplicados do He em metais podem ser divididos em duas partes: efeitos de superfície e efeitos volumétricos. Modificações de superfície ocorrem em consequência da implantação com 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  $\mu\text{m}$ . Nestas condições, concentrações muito altas são acumuladas em pequenos intervalos de tempo, produzindo fenômenos como erosão (sputtering), bolhas superficiais (Blistering), escamas ou "flocos" (flaking ou ex-foliation), 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", estas são frequentemente combinadas com métodos nucleares, como 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 produzido pela reação  $(n, \alpha)$  pode influenciar a nucleação induzida pela irradiação e o crescimento de cavidades, bem como, outras características microestruturais, como a estru-

tura 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 produção de He / dpa (dpa - displacement per atom, ou seja o nº de deslocamentos, em média, sofridos por um átomo durante uma irradiação é uma visualização quantitativa do dano de radiação). Existem numerosas evidências experimentais de que para temperaturas acima de  $0,45T_f$  a fragilização é causada por bolhas 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 realizados nas técnicas experimentais e na interpretação de dados, colocam em evidência a necessidade da pesquisa básica para a solução de problemas aplicados, propiciando a evolução tecnológica no campo nuclear.

#### 2.4. A Nucleação e Crescimento das Cavidades (Voids)<sup>(21)</sup>

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<sup>(22)</sup> e Norris<sup>(21)</sup>, que concluem pela improbabilidade da explicação por meio de um único mecanismo. O fato mais relevante, apoiado em evidências experimen-

tais, 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<sup>(23)</sup>. Mecanismos envolvendo pontas de deslocamentos foram sugeridos<sup>(24)</sup>, mas cavidades também são formadas por irradiação eletrônica em amostras não contendo aglomerados de lacunas, o que torna pouco provável a predominância deste mecanismo<sup>(25)</sup>. Em algumas circunstâncias, a nucleação pode ocorrer em locais predeterminados, em materiais obtidos a partir da metalurgia do pó, como no Níquel 270, independentemente da concentração de cavidades e do fluxo integrado. Stiegler<sup>(22)</sup> também cita a existência de distribuições de cavidades heterogêneas, como evidência da hipótese de locais predeterminados, contudo tal distribuição pode ocorrer em consequência de um arranjo heterogêneo de discordâncias<sup>(26)</sup>. Tudo indica que tal mecanismo só se aplica a ligas especiais, como no Ni 270.

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<sup>(27)</sup>, o que implica na existência 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<sup>(21)</sup>. Provavelmente o modelo mais realístico é a aglomeração simultânea do gás e de lacunas, mas a maioria dos modelos teóricos iniciais tem tratado da nucleação homogênea na ausência de gás. Muitas discussões a respeito dos estágios iniciais da formação de cavidades foram feitas em termos da teoria da nucleação, na qual a existência de um raio crítico,  $r_c$ , é de vital importância<sup>(28)</sup>. A teoria da nucleação foi inicialmente desenvolvida por Russel<sup>(29)</sup> e por Katz e Wiedersich<sup>(30)</sup> a partir da teoria clássica de nucleação de precipitados, com modificações que levam em conta tanto os intersticiais como a

supersaturação lacunar<sup>(31,32)</sup>, nas condições de estado estacionário em ligas diluídas. Utilizando-se o modelo da capilaridade, a equação de Russel<sup>(29)</sup> para o raio crítico da cavidade é dada por:

$$r_c = \frac{2\gamma\Omega}{kT \ln\left(\frac{B_v - B_i}{B_{v,0}}\right)} \quad (4)$$

onde:  $\gamma$  : energia da superfície,

$\Omega$  : volume atômico,

$B_v$  : fluxo de lacunas para a cavidades,

$B_i$  : fluxo de intersticiais para a cavidade,

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

e

$kT$  : 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 experiência confirma a formação de anéis de intersticiais antes da formação de cavidades<sup>(30,33)</sup>. Na teoria da nucleação de cavidades, a preocupação principal se concentra na determinação das taxas de nucleação e densidade de cavidades, ou as diferen-

tes trajetórias de uma lacuna e o acúmulo de gás durante uma irradiação<sup>(28)</sup>.

A taxa de nucleação aproximada  $I$ , é dada pela seguinte expressão deduzida por Katz e Wiedersich<sup>(30)</sup>:

$$I = B_V / \int_1^{\infty} [s(x) n(x)]^{-1} dx \quad (5)$$

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

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

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

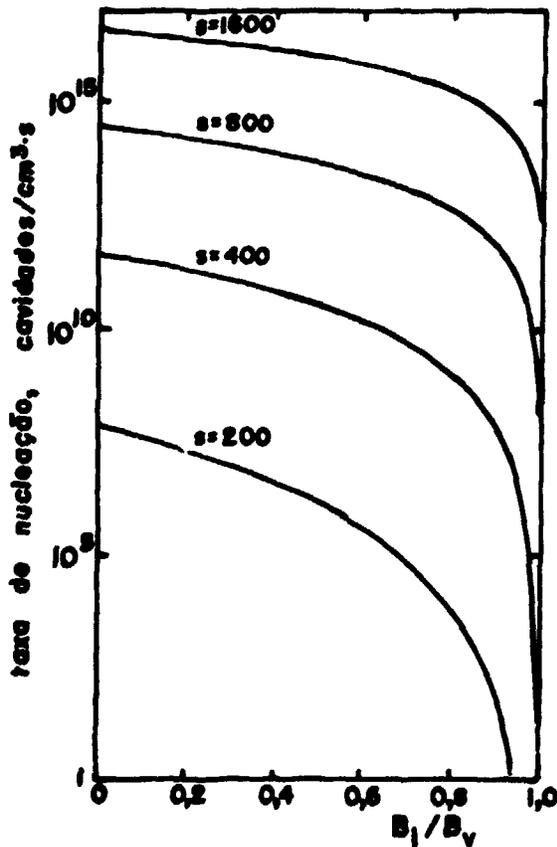


Fig. 2: Taxa de nucleação homogênea em função de  $B_i/B_V$ , para diferentes valores de  $s$ , no Ni a 900°C<sup>(30)</sup>.

Valores calculados da taxa de nucleação constam na Fig. 2, 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 da taxa de nucleação em função 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 microscópio eletrônico. A experiência mostra que as condições em torno de uma cavidade variam, levando a uma flutuação no seu crescimento, sendo provável, portanto, que uma fração das cavidades não atinja tamanho suficiente para ser detetada<sup>(21)</sup>.

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 bolha de gás pode crescer além do seu tamanho de equilíbrio, se existirem discordâncias desempenhando o papel de sorvedouros preferenciais 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<sup>(23, 34, 35, 36)</sup> e em outra série de trabalhos de Argonne<sup>(24, 37, 38)</sup>.

Supõe-se que haja uma distribuição de concentrações de lacunas e intersticiais através da rede cristalina, com gradientes de concentração em 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 (restringidos à cavidades e discordâncias, no caso mais simples):

$$K - Q_{v,h} - Q_{v,d} - \alpha_r C_v C_i = 0 \quad (6)$$

$$K - Q_{i,h} - Q_{i,d} - \alpha_r C_v C_i = 0$$

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 e  
 $\alpha_r$  - coeficiente de recombinação

A característica mais importante na migração de defeitos puntiformes para as discordâncias é a interação entre um intersticial e uma discordância. Um cálculo aproximado de  $Q_{v,d}$  e  $Q_{i,d}$  pode ser visto na ref. (39).

Existem vários grupos que tratam diferentemente a migração de defeitos puntiformes para as cavidades. Harkness e Li<sup>(40)</sup> formulam a hipótese de que a superfície da cavidade é um sorvedouro perfeito para defeitos puntiformes, e partem de uma geometria esférica da difusão na vizinhança de uma cavidade. Outro grupo, composto por Bullough e Perrin<sup>(34)</sup> utilizam o método celular em vez da teoria cinética da reação homogênea. Em vez de considerarem a interface cavidade - rede cristalina como um sorvedouro perfeito, eles levam em consideração o modo pelo qual defeitos puntiformes se juntam à cavidade. A vantagem deste modelo reside no

fato dele também considerar uma situação em que a concentração de discordâncias ser suficiente alta para destruir a geometria esférica da difusão.

O modelo teórico de Wiedersich<sup>(41)</sup>, em vez das equações de difusão, baseia-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:

$$d(\Delta V/V)/dt = \beta KM \quad (7)$$

onde:  $\beta$  - fator de acoplamento,

$M$  - fração de todos os defeitos produzidos, aniquilados em sorvedouros e

$K$  - taxa de produção de defeitos puntiformes.

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 probabilidades 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<sup>(42)</sup> analisou o modo como a escolha

entre a nucleação alternativa e o mecanismo de crescimento influencia o inchaço em função do fluxo de nêutrons. Foreman<sup>(43)</sup> discute a amplitude da temperatura e a dependência da dose para a formação de cavidades, levando em consideração também a possível preferência das cavidades por um tipo de defeito em detrimento de outro. Lungu<sup>(44)</sup> demonstrou que a componente do campo de deformação ao redor da cavidade pode levar à migração preferencial de lacunas para as cavidades. Sears<sup>(45)</sup> deduziu uma expressão geral para distribuição das cavidades pelo tamanho. Urban, Wilkens e Seeger<sup>(46)</sup> 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 inhomogeneidades na vizinhança das cavidades, enquanto que a experiência mostra<sup>(47)</sup> 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)<sup>(33)</sup> das discordâncias possa representar um fator de limitação<sup>(48)</sup>. 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<sup>(34)</sup>. Entretanto, apesar das dificuldades, os trabalhos teóricos fizeram substanciais contribuições ao assunto, principalmente quando associados aos trabalhos experimentais.

### 3. EXPERIMENTOS DE SIMULAÇÃO

Devido à necessidade prática de estudar os materiais metálicos submetidos a altas doses de irradiação para produzir danos estruturais mensuráveis e grandes quan

tidades de gases, ou estudar os fenômenos básicos utilizando-se baixas doses, por exemplo, no limite de difusão livre de Hélio - aglomeração, são utilizadas técnicas de simulação. A vantagem destas técnicas de simulação reside na produção controlada e homogênea de gases e defeitos puntiformes em intervalos de algumas horas, ao invés de dezenas de anos, como ocorre na maioria dos reatores de fissão. A simulação permite estudar os mecanismos da difusão, taxas de liberação de Hélio, a degeneração das propriedades mecânicas, incluindo os severos danos de irradiação acoplados à produção de Hélio, através da variação conveniente do quociente entre a produção de Hélio e os deslocamentos dos átomos (ppma He/dpa) em dispositivos de irradiação com feixe duplo (alfa e prótons). Existem alguns efeitos que dependem principalmente da quantidade total de Hélio gerada (exemplo, a fragilização em altas temperaturas) e existem outros (nucleação de cavidades) que são dominados pela razão entre as taxas de geração de Hélio e produção de defeitos ppma He/dpa). Na figura 3 consta a relação entre as taxas de produção de He e deslocamentos atômicos em aços inoxidáveis em função da energia das partículas incidentes, tais como, prótons, dêuterons, partículas alfa e nêutrons de reatores. Nota-se, pela figura, que a implantação de partículas alfa é uma maneira bastante eficiente de introduzir Hélio no material, isto é, altas concentrações de Hélio podem ser implantadas com pequena quantidade de deslocamentos atômicos.

A seguir, serão analisados três estudos efetuados pela Divisão de Danos de Radiação do IPEN-CNEN/SP.

### 3.1 Difusão do Hélio, implantado no ciclotron, em metais de estrutura cúbica de face centrada

Embora alguns efeitos macroscópicos sejam conhecidos, existem poucos estudos sobre a difusão do Hélio em

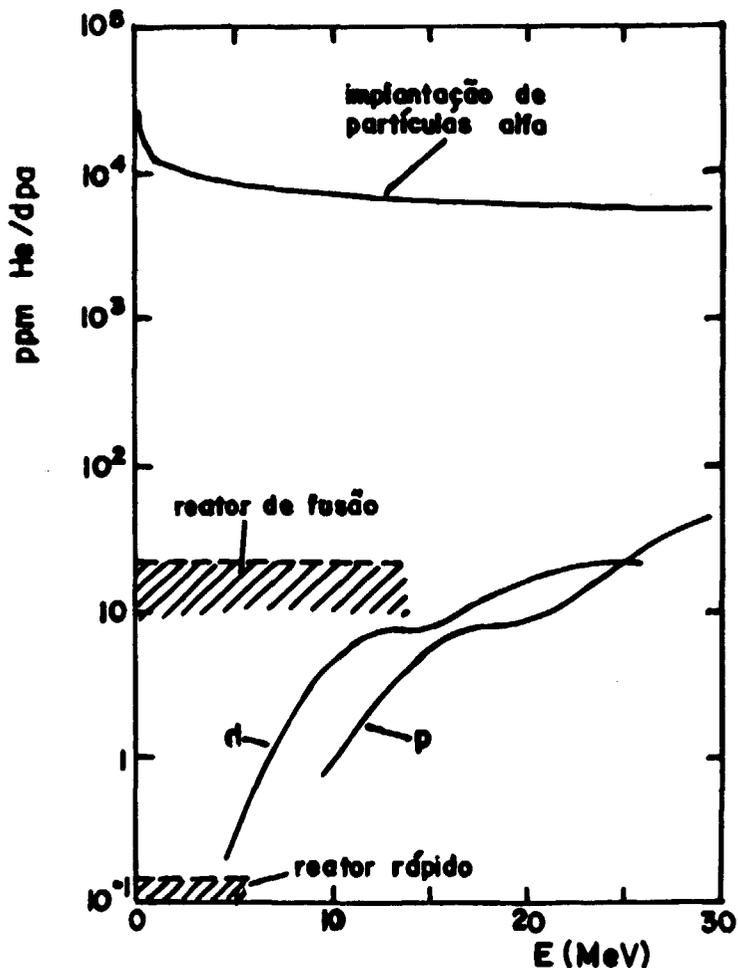


Fig. 3: Razão da produção de Hélio/deslocamentos por átomo para aços inoxidáveis em função da energia<sup>(3,49)</sup>.

metais, dos quais poucas informações podem se obtidas, principalmente em altas temperaturas.

Um estudo sistemático em Au, Ag e Al (metais cfc) implantados com partículas alfa em ciclotron com a finalidade de determinar o mecanismo da difusão do Hélio nestes metais, em temperaturas acima da temperatura ambiente, foi realizado por Sciani<sup>(50,51)</sup>. Neste trabalho, a utilização de concentrações baixas de Hélio em amostras metálicas de espessuras reduzidas, tornou possível a observação da difusão

livre de átomos de Hélio (difusão atômica) sobre distâncias macroscópicas e a conseqüente distinção entre esta difusão e os processos de aglomeração. Analisemos com maiores detalhes os resultados obtidos.

O Hélio criado pela reação ( $n, \alpha$ ) foi simulado pela implantação homogênea de partículas alfa em um ciclotron à temperatura ambiente, em amostras de Au, Ag e Al, de espessuras entre 5 e 50  $\mu\text{m}$  e concentrações de Hélio no intervalo  $10^{-3}$  a 10 ppma. Depois da implantação, as amostras foram colocadas em um forno, localizado em um sistema de alto vácuo, e a difusão foi medida observando-se a liberação do Hélio durante recozimentos lineares e isotérmicos. As constantes de difusão encontradas do Hélio em Au, Ag, e Al obedecem um comportamento tipo Arrhenius, com:

$$\begin{aligned} \text{Au: } D_0 &= 10^{-1,0} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \text{e} \quad \Delta H = 1,70 \text{ eV} \\ \text{Ag: } D_0 &= 10^{-1,2} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \text{e} \quad \Delta H = 1,51 \text{ eV} \\ \text{Al: } D_0 &= 10^{+0,5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \text{e} \quad \Delta H = 1,40 \text{ eV} \end{aligned}$$

Na discussão do mecanismo de difusão operante, é vital o conhecimento da ocupação das posições na rede cristalina.

Em baixas temperaturas, onde existe a supersaturação de lacunas provenientes dos processos de deslocamentos atômicos dos experimentos de implantação (energia incidente maior que o limiar), cada átomo de Hélio encontra uma lacuna<sup>(52)</sup>. Em altas temperaturas, em equilíbrio térmico, a fração entre os átomos de Hélio em posições intersticiais e substitucionais  $C_{\text{HeI}}/C_{\text{HeL}}$ , é determinada pela variação na energia livre de Gibbs necessária para transportar um átomo de Hélio de uma posição intersticial para uma posição substitucional. Então:

$$\frac{C_{\text{HeI}}}{C_{\text{HeL}}} = \exp\left(-\frac{G_{\text{HeI}}^f - G_{\text{HeL}}^f}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{S_{\text{HeL}}^l - S_{\text{L}}^f}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{HeL}}^l - E_{\text{L}}^f}{kT}\right) \quad (8)$$

onde:  $G_{\text{HeI}}^f$  : entalpia livre de formação para solução interst  
ticial,  
 $G_{\text{HeL}}^f$  : entalpia livre de formação para solução substi  
tucional,  
 $E_{\text{HeL}}^l$  : energia de ligação entre um átomo de Hélio e u  
ma lacuna,  
 $S_{\text{HeL}}^l$  : entropia de ligação de um átomo de Hélio e uma  
lacuna e  
 $S_L^f$  : entropia de formação de uma lacuna.

Para metais de estrutura cúbica de face centrada,  $S_{\text{HeL}}^l \sim S_L^f$ . Assim, o fator de entropia em (8) é da ordem de 1. Portanto:

$$\frac{C_{\text{HeI}}}{C_{\text{HeL}}} \approx \exp \left( - \frac{E_{\text{HeL}}^l - E_L^f}{kT} \right) \quad (9)$$

Portanto, a ocupação dos átomos de Hélio depende da diferença entre a energia de ligação do complexo Hélio-lacuna e a energia de formação de uma lacuna. Em geral, para os metais,  $E_{\text{HeL}}^l > E_L^f$ , favorecendo uma ocupação substitucio  
nal.

Por outro lado, para ocupação predominantemente intersticial, espera-se constantes de difusão grandes, com energias  $E_{\text{HeI}}^m$  pequenas, como, por exemplo,  $E_{\text{HeI}}^m = 0,14$  eV para a migração do Hélio no Níquel<sup>(53)</sup>. As energias de ativação determinadas por Sciani<sup>(50)</sup> são muito maiores, da ordem da energia de auto-difusão, dando evidência adicional de uma ocupação substitucional. Além disso, sabe-se da literatura que átomos de Hélio em posições intersticiais migram à temperatura ambiente, não ficando retidos nos metais quando introduzidos por técnicas que não provocam deslocamentos atômicos, conforme determinado para Al<sup>(17)</sup>, Ni<sup>(53)</sup>, Au<sup>(54)</sup>, W<sup>(55)</sup> e Mo<sup>(56)</sup>. O fato constitui em uma evidência adicional para uma ocupação substitucional.

Estes fatos permitem supor que após a implantação à temperatura ambiente, os átomos de Hélio estavam aprisionados em lacunas, o que significa em posições substitucionais. Neste caso, existem dois mecanismos de difusão possíveis:

### 3.1.1. Mecanismo Dissociativo com Migração via Intersticial

Este mecanismo pode ser visto, de maneira esquemática, na figura 4.

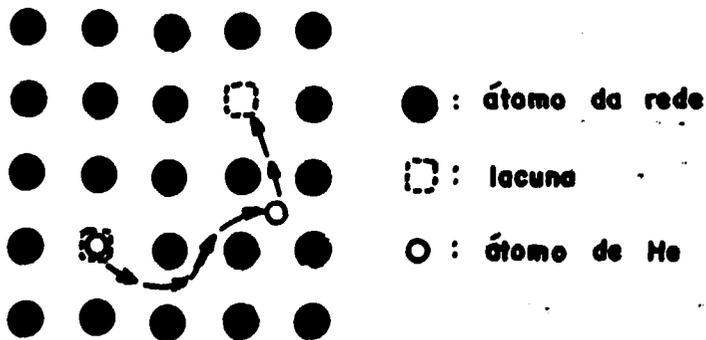


Fig. 4: Mecanismo dissociativo com migração via intersticial.

Neste mecanismo, o átomo de Hélio se dissocia de uma lacuna, migra rapidamente via intersticial, até ser aprisionado novamente por outra lacuna. A constante de difusão do Hélio,  $D_{He}^D$ , é dada pela constante de difusão do Hélio via intersticial,  $D_{HeI}$ , vezes a fração de átomos de Hélio em posições intersticiais. Para  $C_{HeI} \ll C_{HeL}$ , a constante de difusão pode ser escrita<sup>(57,58)</sup>:

$$D_{He}^D = D_{HeI}^0 \exp\left(\frac{S_{HeL}^i - S_L^f}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{HeL}^i + E_{HeI}^m - E_L^f}{kT}\right) \quad (10)$$

onde:  $D_{\text{HeI}}^0$  : fator pré-exponencial para a migração do átomo de Hélio via intersticial.

Portanto, no caso de dissociação e migração via intersticial, a energia de ativação,  $\Delta H_{\text{He}}^D$ , é dada por:

$$\Delta H_{\text{He}}^D = E_{\text{HeL}}^l + E_{\text{HeI}}^m - E_L^f = E_{\text{HeL}}^{\text{diss}} - E_L^f \quad (11)$$

A diferença na equação (11),  $E_{\text{HeL}}^{\text{diss}} - E_L^f$ , pode ser entendida da seguinte maneira: com o aumento da temperatura a taxa de dissociação do par Hélio-lacuna aumenta, mas, ao mesmo tempo, o número de saltos de um átomo de Hélio como intersticial diminui, por causa do aumento do número de lacunas térmicas.

A tabela 2 mostra uma comparação dos valores experimentais com os valores teóricos obtidos a partir da equação (11), para Au, Ag e Al.

TABELA 2: Comparação das energias de ativação obtidas experimentalmente e as previstas pelo mecanismo dissociativo ( $E_{\text{HeL}}^l, E_{\text{HeI}}^m$  (11),  $E_L^f$  (59))

| Metal | $\Delta H_{\text{He}}^D$ (eV)<br>equação (11) | $\Delta H_{\text{He}}^D$ (eV)<br>experimental |
|-------|---|---|
| Au    | 1,35  | (1,70±0,13)                                   |
| Ag    | 0,84  | (1,51±0,12)                                   |
| Al    | 0,88  | (1,40±0,11)                                   |

As energias de ativação obtidas por este mecanismo são maiores que as previstas por este modelo, indicando que a difusão do Hélio nestes metais deve ser explicada por outro mecanismo, ao contrário do obtido para a difusão do Hélio no Níquel<sup>(57)</sup>; considerando a energia de ativação me-

medida experimentalmente de 0,81 eV e  $E_{\text{He}}^f = 1,6 \text{ eV}^{(60)}$ , obtém-se uma energia de 2,4 eV para a dissociação de um átomo de Hélio de uma lacuna, valor bem próximo do medido a partir da liberação de Hélio, de 2,2 eV<sup>(61)</sup>, indicando que o mecanismo dissociativo é predominante neste caso.

### 3.1.2. Mecanismo de Difusão via Lacunas

Supõe-se que este mecanismo atue na maioria das ligas substitucionais, com uma energia de ativação da ordem de grandeza da energia da auto-difusão. Tal mecanismo pode ser visualizado, de maneira esquemática, na figura 5.

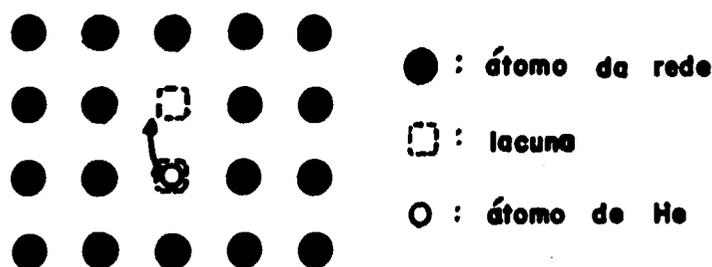


Fig. 5: Mecanismo de difusão via lacunas.

Se a difusão ocorre via lacunas, é possível quantificá-la em termos da concentração de lacunas e de suas frequências de saltos, utilizando o modelo das cinco frequências esquematizado na figura 6, geralmente empregado para a difusão em ligas cfc diluídas<sup>(62)</sup>.

Da figura 6, as frequências são assim definidas:

- $W_0$ : frequência de salto átomo da matriz-lacuna para o metal puro,
- $W_1$ : frequência de salto átomo da matriz-lacuna, entre posições de primeiros vizinhos do átomo de Hélio. Somente estes saltos conservam o par átomo de Hélio-lacuna,
- $W_2$ : frequência de salto para a troca átomo de Hélio-lacuna,

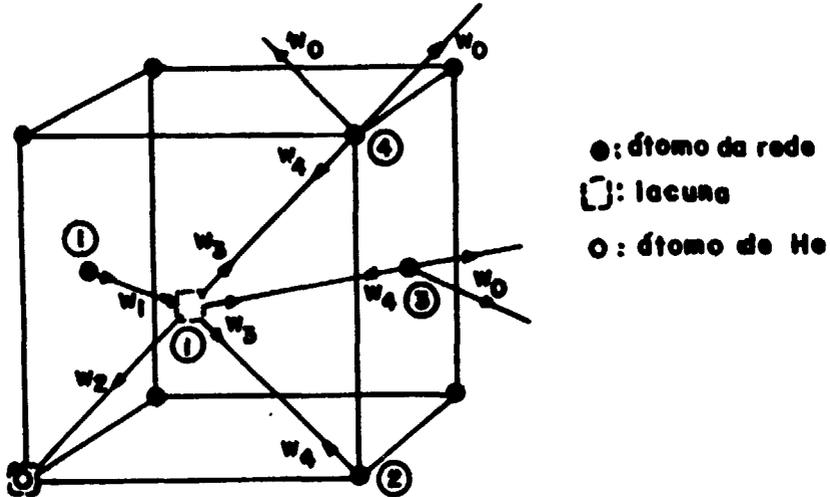


Fig. 6: Frequências  $W_i$  para saltos lacuna-átomo em cristais cfc. Os números em círculos indicam a distância dos vizinhos em relação ao átomo de Hélio na origem.

única quando a liga é diluída,

$W_3$ : frequência de salto da lacuna, primeiro vizinho do átomo de Hélio, para posições mais distantes. São chamados de saltos dissociativos e

$W_4$ : inverso de  $W_3$ , sendo chamados de saltos associativos.

O coeficiente de difusão,  $D_{\text{He}}^L$ , por este mecanismo, é dado por:

$$D_{\text{He}}^L = \frac{d^2}{6} Z W_2 C_{\text{HeL},L}^L f_{\text{He}}(W_1) \quad (12)$$

onde:  $d$  : distância de salto (1º vizinho),

$Z$  : número de coordenadas,

$C_{\text{HeL},L}^L$ : concentração de lacunas que são as primeiras vizinhas dos átomos de Hélio em posições substitucionais e

$f_{\text{He}}$  : fator de correlação, que neste caso não é de-

terminado geometricamente, como no caso da auto-difusão, mas depende das relações entre os  $W_i$ .

A concentração de pares átomo de Hélio substitucional-lacuna é dada por:

$$C_{\text{HeL,L}}^L = \exp\left(\frac{S_L^f}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_L^f}{kT}\right) \exp\left(\frac{S_{\text{HeL,L}}^1}{k}\right) \exp\left(\frac{E_{\text{HeL,L}}^1}{kT}\right) \quad (13)$$

onde:  $S_{\text{HeL,L}}^1$ : entropia de ligação de um átomo de Hélio substitucional e uma lacuna e  
 $E_{\text{HeL,L}}^1$ : energia de ligação entre um átomo de Hélio localizado em uma posição substitucional e uma lacuna.

O fator de correlação é dado por<sup>(62)</sup>:

$$f_{\text{He}} \approx \frac{W_1 + \frac{1}{2} W_3 F\left(\frac{W_4}{W_0}\right)}{W_1 + W_2 + \frac{1}{2} W_3 F\left(\frac{W_4}{W_0}\right)} \quad (14)$$

onde:  $F(\infty) = 2$ ,  $F(1) = 5,15$  e  $F(0) = 7$ .

Não se levando em conta os saltos associativos, este fator pode ser avaliado em dois casos extremos:

a)  $W_2 \gg W_1$ , com  $W_1 \gg W_3$

Neste caso, a lacuna e o átomo de Hélio trocam de posição rapidamente, sem difusão do átomo de Hélio, sendo o fator de correlação,  $f_{\text{He}} \rightarrow 0$ . Com isso,

$$W_2 f_{\text{He}} \approx W_1 \quad (15)$$

Utilizando-se as equações (12), (13) e (15), a energia de ativação para a difusão do Hélio,  $\Delta H_{\text{He}}^L$ , pode

ser escrita como:

$$\Delta H_{\text{He}}^{\text{L}} = E_{\text{L}}^{\text{f}} - E_{\text{HeL,L}}^{\text{l}} + E_1 \quad (16)$$

onde  $E_1$  é a energia de ativação para o salto  $W_1$ .

Pode-se fazer uma avaliação desta energia, substituindo-se o átomo de Hélio por uma lacuna, considerando-se uma bilacuna. A energia de ligação de uma bilacuna,  $E_{2\text{L}}^{\text{l}}$ , é uma superestimativa para  $E_{\text{HeL,L}}^{\text{l}}$ , e a energia de migração,  $E_{2\text{L}}^{\text{m}}$ , é um limite inferior para  $E_1$  <sup>(58)</sup>.

Neste caso, um limite inferior para a energia de ativação do Hélio é dado por:

$$\Delta H_{\text{He}}^{\text{L}} > E_{\text{L}}^{\text{f}} - E_{2\text{L}}^{\text{l}} + E_{2\text{L}}^{\text{m}} = Q_{2\text{L}} - E_{\text{L}}^{\text{f}} \quad (17)$$

onde:  $Q_{2\text{L}}$  é a energia de auto-difusão para bi-lacunas.

b)  $W_1 \gg W_2, W_3$  ou  $W_3 \gg W_1, W_2$

Neste caso, o fator de correlação  $f_{\text{He}} \longrightarrow 1$  e  $W_2 f_{\text{He}} \approx W_2$ . A energia de ativação, neste caso, utilizando (12) e (13), pode ser escrita como:

$$\Delta H_{\text{He}}^{\text{L}} = E_{\text{L}}^{\text{f}} - E_{\text{HeL,L}}^{\text{l}} + E_2 \quad (18)$$

onde  $E_2$  é a energia de ativação para o salto  $W_2$ .

Um limite superior para esta energia pode ser obtido considerando-se o átomo de Hélio como um átomo da rede, obtendo-se:

$$\Delta H_{\text{He}}^{\text{L}} < E_{\text{L}}^{\text{f}} - 0 + E_{\text{L}}^{\text{m}} = Q_{\text{L}} \quad (19)$$

onde  $Q_{\text{L}}$  é a energia de auto-difusão.

Desta maneira, considerando-se as relações (17) e (19), a energia de ativação medida experimentalmente,  $\Delta H_{\text{He}}^{\text{L}}$ , deve estar compreendida no seguinte intervalo:

$$Q_{2\text{L}} - E_{\text{L}}^{\text{f}} < \Delta H_{\text{He}}^{\text{L}} < Q_{\text{L}} \quad (20)$$

Na tabela 3 são comparados os valores obtidos experimentalmente e os previstos teoricamente.

TABELA 3: Comparação das energias de ativação obtidas experimentalmente com os calculados pelo mecanismo via lacunas. ( $Q_L, Q_{2L}^{(63)}, E_L^f(59)$ ).

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

Nota-se que um mecanismo via lacunas atua na difusão do Hélio em Au, Ag e Al. As energias de ativação indicam que o fenômeno está mais próximo da difusão de um traçador do mesmo elemento (auto-difusão) do que da difusão de uma bilacuna. Isto significa que, a difusão dos átomos de Hélio é determinada pela frequência de troca entre a lacuna e os átomos da matriz,  $W_1$ , e não por  $W_2$ .

Os resultados estão em concordância com os previstos por Kelly e Jech<sup>(64)</sup> para a liberação do gás que ocorre no intervalo de temperatura esperado para a auto-difusão: a liberação é atribuída ao gás localizado em posições substitucionais, e a relação entre as energias de ativação para a difusão do Hélio,  $\Delta H_{He}$ , e a energia de ativação para a auto-difusão,  $Q_L$ , é  $\Delta H_{He} = (0,80 \pm 0,10) Q_L$ .

Da discussão acima, pode-se concluir que, a difusão do Hélio em Au, Ag e Al pode ser explicada em termos de um mecanismo via lacunas e a difusão do Hélio no Ni por um mecanismo dissociativo.

Detalhes sobre a distinção entre a difusão livre e os processos de aglomeração podem ser vistos na ref.(50).

### 3.2. Fragilização de aços inoxidáveis implantados com partículas alfa em ciclotron

A fragilização de aços inoxidáveis, devida à formação de Hélio a partir da reação  $(n, \alpha)$ , é um problema intensamente estudado nos grandes centros de pesquisas nucleares. A consequência crítica da presença de Hélio 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<sup>(65,66)</sup> em aço inoxidável AISI 316, por meio da fluência (creep) em diferentes condições de tensão aplicada, temperatura, dose de implantação de Hélio e irradiação com nêutrons. A fluência é um parâmetro fortemente dependente da temperatura,  $T$ , e da energia de ativação,  $E_a$  (que é da ordem da energia de ativação para auto-difusão), podendo ser escrito como<sup>(67)</sup>:

$$\sigma \propto \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (21)$$

A primeira série experimental foi constituída de amostras de 100  $\mu\text{m}$  de espessura, com 50% de redução a frio, sendo divididas em três grupos:

- a) amostras de controle (sem irradiação),
- b) amostras irradiadas com nêutrons no reator IEA-R1 a um fluxo integrado de  $1,7 \times 10^{18}$   $\text{n/cm}^2$  e
- c) amostras implantadas homoganeamente com partículas alfa no ciclotron CV-28 do IPEN-CNEN/SP.

As figuras 7 e 8 visualizam o comportamento da fluência das amostras citadas.

Da figura 7 pode-se ver que o material irradiado com nêutrons não apresenta diferença marcante nos tempos de ruptura, com uma pequena diminuição na deformação. Contudo, nas amostras implantadas (figura 8), a presença de Hélio manifesta-se claramente na redução do tempo de ruptura e na

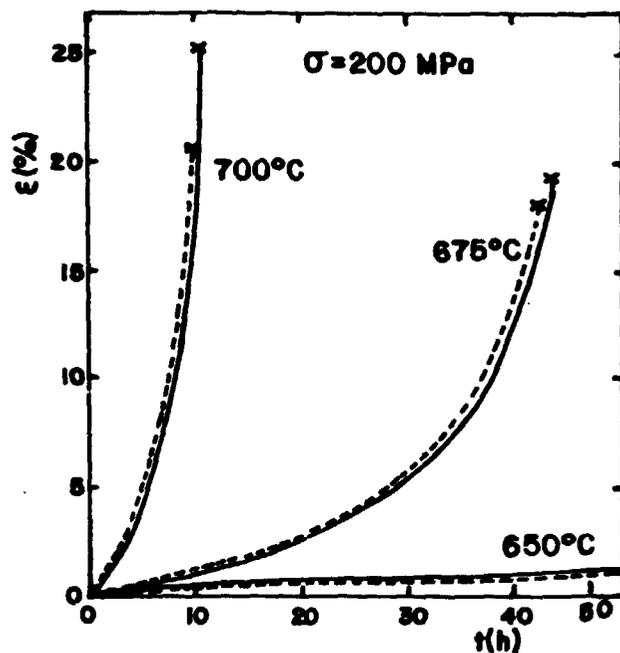


Fig. 7: Curvas de Fluência das amostras de controle (—) e irradiadas com nêutrons (---)

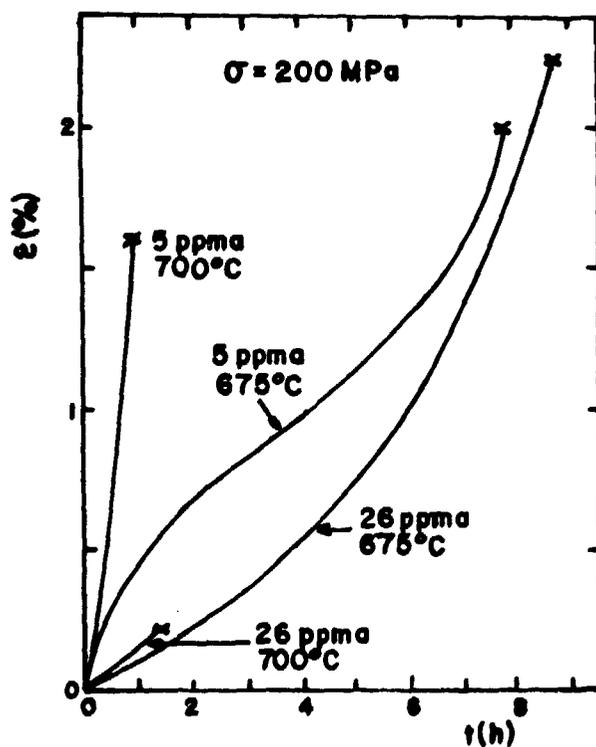


Fig. 8: Curvas de fluência das amostras implantadas com 5 e 26 ppma de Hélio.

ductilidade, o que evidencia que o processo de fragilização ocorre mesmo com pequenas concentrações de Hélio. Observações em microscópio eletrônico de transmissão indicam que o material implantado com Hélio não apresenta estágios de restauração observados no material irradiado com nêutrons e no material não irradiado, testados nas mesmas temperaturas. Este comportamento pode ser atribuído à ação dos átomos de Hélio e pequenos aglomerados, que dificultam a mobilidade das discordâncias e precipitados, inibindo a restauração inicial.

A segunda série experimental foi realizada com amostras submetidas a dois tratamentos térmicos iniciais:

- a) recozimento a  $1.050^{\circ}\text{C}$  durante duas horas em vácuo dinâmico e
- b) redução a frio de 20%.

Estas amostras foram subdivididas em dois grupos: amostras de controle (não irradiadas) e amostras implantadas homogeneamente com 26 ppma de Hélio no ciclotron. Os resultados dos testes de fluência são mostrados nas figuras 9 e 10.

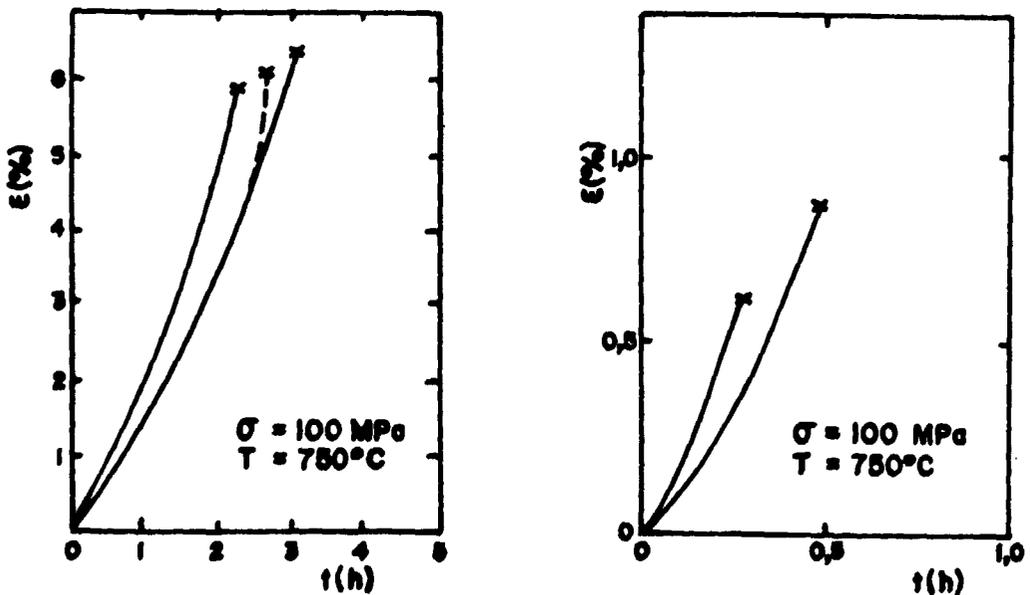


Fig. 9: Curvas de fluência: a) amostras recozidas; b) amostras recozidas e implantadas com 26 ppma de Hélio.

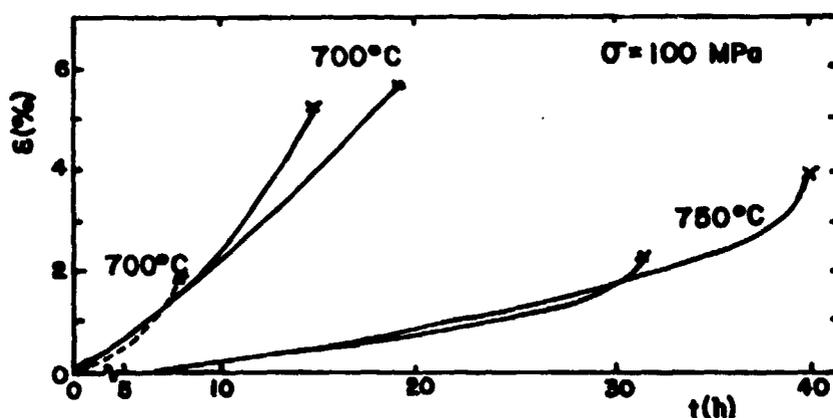


Fig. 10. Curvas de fluência em: amostras recozidas (—); com 20% de redução a frio (—·—) e implantada com 26 ppma de Hélio (----).

A análise dos resultados mostra que, sem irradiação, nos testes de fluência a  $750^\circ\text{C}$  (fig. 9a e 10), nas amostras com 20% de redução a frio, a deformação à ruptura decresce de um fator  $\sim 2$  e o tempo de ruptura aumenta por um fator  $\sim 10$ , quando comparadas com as amostras recozidas.

A presença de 26 ppma de Hélio nas amostras com 20% de redução a frio tem o efeito de reduzir ainda mais ( $\sim 4$  vezes) a deformação até a ruptura, em relação ao material recozido, mantendo a relação do tempo de ruptura inalterado (aumento de  $\sim 10$  vezes).

Em ambos os casos, nota-se novamente o processo de fragilização devido à presença do Hélio (mesmo em pequenas quantidades—26 ppma) pela redução do tempo de ruptura e ductilidade: para as amostras recozidas, o tempo de ruptura diminuiu de um fator  $\sim 7$  e a deformação até a ruptura de um fator  $\sim 8$ . Para as amostras com 20% de trabalho a frio, esta redução foi de  $\sim 10$  e  $\sim 17$ , respectivamente.

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

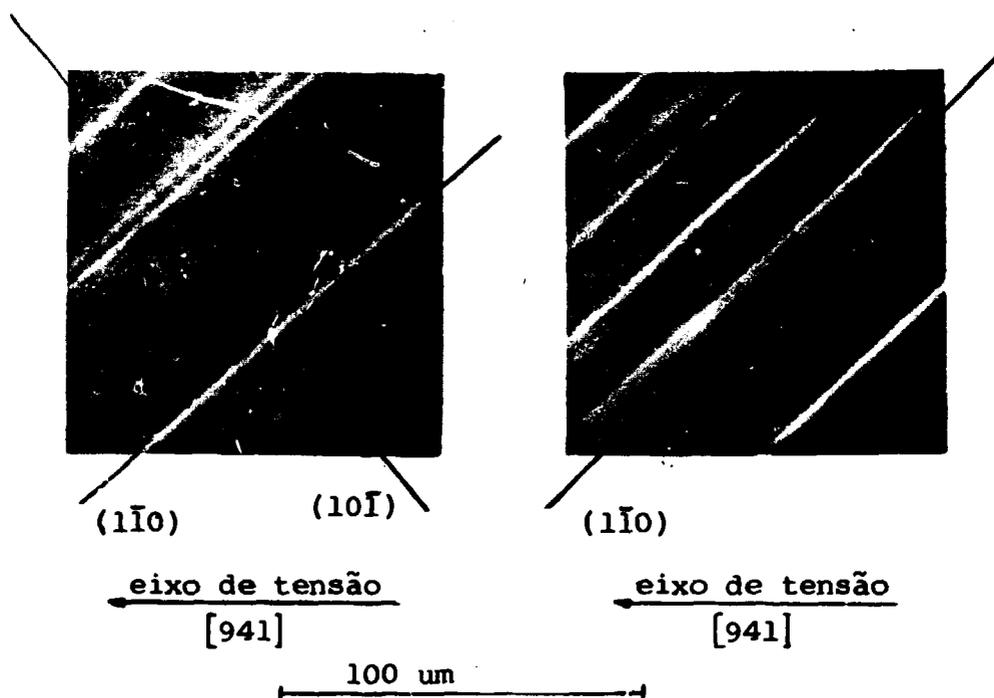
Um estudo do efeito do oxigênio em Nb foi realizado por Otero<sup>(33)</sup>. O oxigênio foi introduzido em amostras monocristalinas orientadas segundo eixos  $[941]$  e  $[441]$  na temperatura de  $1.200^{\circ}\text{C}$  e na pressão de  $5 \times 10^{-6}$  Torr, durante 15 minutos, após uma desgaseificação inicial de  $1.900^{\circ}\text{C}$  e pressão de  $5 \times 10^{-9}$  Torr.

##### 4.1 Nb $[941]$ desgaseificado e irradiado com $5 \times 10^{17}$ n/cm<sup>2</sup>.

O efeito da irradiação com nêutrons rápidos em Nb  $[941]$  desgaseificado, irradiado com nêutrons até  $5 \times 10^{17}$  n/cm<sup>2</sup> 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 amostras não irradiada. Observa-se também a propagação da deformação devida à ação do sistema conjugado  $(101)[111]$  caracterizada pelo aparecimento dos traços nos planos  $(101)$  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<sup>(68)</sup>.

##### 4.2 Nb $[941]$ dopado com 200ppm em peso de oxigênio irradiado com $5 \times 10^{17}$ n/cm<sup>2</sup>.

O efeito de 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 com-



- 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  $5 \times 10^{17}$  n/cm<sup>2</sup>.

paração 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<sup>(33)</sup>.

##### 5. GERAÇÃO DE GASES EM REATORES DE FUSÃO.<sup>(69)</sup>

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

- formação de Hidrogênio pela reação nuclear (n,p),

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

A ordem de grandeza dos fluxos no revestimento de um reator de fusão é determinada principalmente através da potência dissipada na primeira parede. A distribuição do espectro de nêutrons através do revestimento é uma consequência de vários processos de espalhamento e absorção. Portanto o espectro consistirá de componentes não colididos dos nêutrons primários de 14,01 MeV de reações do D e T no plasma, juntamente com um espectro contínuo de nêutrons de energia mais baixa, resultante do espalhamento. A corrente de nêutrons primários é dada por:  $2,8 \cdot 10^{13} W \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , onde,  $W$  é a energia dissipada na parede em  $\text{MW/m}^2$ , supondo-se ainda que 22,4 MeV são liberados por fusão. Isto corresponde a um fluxo de nêutrons primários na primeira parede de  $4,7 \times 10^{13} W \text{ n cm}^{-2}$  (69). O valor exato do fluxo depende dos materiais estruturais, de geração (breeding), bem como da sua configuração. As taxas da produção de gás são calculadas a partir da integração de

$$\int_0^{14 \text{ MeV}} \phi(E) \sigma(E) dE \quad (28)$$

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  $1 \text{ MW/m}^2$ .

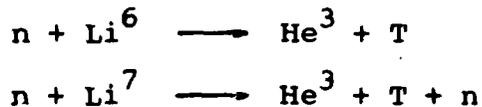
| Material        | Hélio                 | Hidrogênio            |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|
| Mo              | $1.23 \times 10^{-4}$ | $1.0 \times 10^{-4}$  |
| Nb              | $1.37 \times 10^{-5}$ | $4.87 \times 10^{-5}$ |
| Zr              | $6.2 \times 10^{-6}$  | $6.1 \times 10^{-5}$  |
| Ni              | $3.3 \times 10^{-5}$  | $6.9 \times 10^{-4}$  |
| Fe              | $3.8 \times 10^{-5}$  | $1.8 \times 10^{-4}$  |
| Cr              | *                     | $1.9 \times 10^{-4}$  |
| V               | $3.0 \times 10^{-5}$  | $5.9 \times 10^{-5}$  |
| Ti              | $3.7 \times 10^{-5}$  | $1.3 \times 10^{-4}$  |
| Al              | $2.1 \times 10^{-4}$  | $1.4 \times 10^{-4}$  |
| O               | $3.3 \times 10^{-4}$  | $5.6 \times 10^{-5}$  |
| C               | $1.2 \times 10^{-3}$  | *                     |
| Be              | $2.1 \times 10^{-3}$  | *                     |
| Li <sup>7</sup> | $6.7 \times 10^{-4}$  | $6.52 \times 10^{-4}$ |
| Li <sup>6</sup> | $5.8 \times 10^{-3}$  | $5.2 \times 10^{-3}$  |
| Li(natural)     | $1.05 \times 10^{-3}$ | $1.0 \times 10^{-3}$  |

\* 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  $(n, \alpha)$ , com exceção de Be e C onde as reações principais são  $(n, 2n 2\alpha)$  e  $(n, n3\alpha)$  respectivamente. Neste caso, as taxas de produção de He e H para Nb são 2 vezes maiores que as calculadas com base apenas em nêutrons 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, respectiva -

mente, para as reações (n, $\alpha$ ) 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 determinada principalmente pela reação no Lítio para produzir Trítio:



Considerando a potência dissipada num revestimento, de espessura 50 cm, de  $W = 1 \text{ MW/m}^2$ , a taxa de produção de gás será  $1,5 \times 10^{19}$  átomos / $\text{cm}^3 \cdot \text{ano} = 3 \times 10^{-4}$  frações atômicas /ano. As taxas de produção de gás foram calculadas para o Lítio apresentando um valor 3 vezes maior para a 1ª parede quando comparado com o valor médio no revestimento. Nos 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, LiO<sub>2</sub> e Li<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a remoção de T ainda está por ser demonstrada. Mesmo que isto seja conseguido, a extração de He será o problema maior: a sua produção ocorre por (n, $\alpha$ ) 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 na estrutura em quantidades significativas em reatores de fusão. De todos os mecanismos considerados, a produção nuclear de gás é a mais séria. 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 àquela da reação (n, $\alpha$ ), a pressão de  $10^{-6}$  Torr e temperaturas abaixo de 200°C. A situação é válida para Vanádio e provavelmente para Titânio e Zircônio.

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. 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. Em estudos de liberação (50,51), pode ser visto que os átomos de He podem permanecer em metais até a temperatura de fusão. 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 ordem de grandeza maior que a produção pela reação  $(n, \alpha)$ , 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 (breeding) deve ser estudado, particularmente no que diz respeito à sua estabilidade mecânica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RAMSAY, W. & TRAVERS, M.W. Apud BLACKBURN, R. Inert gases in metals. Met.Rev., 11:159-76, 1966.
2. ULLMAIER, H. Helium in metals. Rad.Eff., 78:1-10, 1983
3. ULLMAIER, H. The simulation of neutron induced mechanical properties changes by light ion bombardment. Trans. Indian Inst. Metals, 34: 324, 1981
4. BARNES, R.S. Embrittlement of stainless steels and nickel-based alloys at high-temperature induced by neutron radiation. Nature, 206: 1307-10, 1965.
5. ULLMAIER, H. The influence of helium on the bulk properties of fusion reactor structural materials. Nuclear Fusion, 24(8): 1039-83, 1984.
6. DRIESCH, H.J. von den & JUNG, P. An investigation of the solubility of helium in nickel. High Tem.-High Press., 12: 635-41, 1980.
7. SCHROEDER, H. High temperature embrittlement of metals by helium. Rad. Eff., 78: 297-314, 1983.
8. SCHROEDER, H.; KESTERNICH, W.; ULLMAIER, H. Helium effects on the creep and fatigue resistance of austenitic stainless steels at high temperatures. Nucl. Des./Fusion, 2, 65-85, 1985.
9. JUNG, P. Radiation effects in targets and structural components of a spallation neutron sources. Advanced neutron sources: meeting of the international collaboration on ... held in Jülich, West Germany, 22-26 june, 1981, Jülich, 1981, p.240-7. (Jül-Conf-24).
10. FARREL, K. Experimental effects of helium on cavity formation during irradiation-A review. Rad. Eff., 53: 175-94, 1980.

11. BASKES, M.I. & MELIUS, C.F. Pair potentials for fcc metals. Phys. Rev. B, 20(8):3197-204, 1979.
12. REED, D.J. A review of recent theoretical developments in the understanding of migration of helium in metals and its interaction with lattice defects. Rad. Eff., 31:129-47, 1977.
13. WILSON, W.D.; BASKES, M.I.; BISSON, C.L. Atomistics of helium bubble formation in a face-centered cubic metals. Phys. Rev. B, 13:2470-8, 1976.
14. WILSON, W.D.; BISSON, C.L.; BASKES, M.I. Self trapping of helium in metals. Phys. Rev. B, 24(10): 5616-24 , 1981.
15. MELIUS, C.F.; WILSON, W.D.; BISSON, C.L. Formation and migration properties of the rare gases He, Ne, Ar, Kr and Xe in nickel. Rad. Eff., 53:111-20, 1980.
16. WILSON, W.D. Theory of small clusters of helium in metals. Rad. Eff., 78:11-24, 1983.
17. RHOMAS, G.J. Experimental studies of helium in metals. Rad. Eff., 78:37-51, 1983.
18. DRIESCH, H.J. von den. Untersuchung des Lösungsverhaltens von Helium in Druckbegasten und Bestrahlten Nickel. República Federal da Alemanha, 1980. (Tese de Doutorado, Universidade de Aachen) (Jülich-1663, 1980).
19. LAAKMANN, J. Löslichkeit und Blasenwachstum von Helium in Metallen unter hohen Druck. República Federal da Alemanha, 1985. (Tese de Doutorado, Universidade de Aachen). (Jülich-2007, 1985).
20. GOODHEW, P.J. On the migration of helium bubbles. Rad. Eff., 78:381-3, 1983.
21. NORRIS, D.I.R. Voids in irradiated metals (part I). Rad. Eff., 14:1-37, 1972.

22. STIEGLER, J.O. Void formation in neutron irradiated metals. In: CORBETT, J. & IANNIELLO, L. (eds.). Radiation-induced voids in metals: proceedings of the international conference on...held in Albany, New York, 9-11 june, 1971. p.297-337. (CONF. 710601).
23. BULLOUGH, R. & PERRIN, R.C. Growth stability and interactions of voids and gas bubbles in solids. In: International Atomic Energy Agency. Radiation damage in reactor materials: proceedings of the symposium on...held in Vienna, 2-6 june, 1969.Vienna, 1969, v. 2, p. 233-51.
24. HARKNESS, S.D. & CHE-YU LI. A model for void formation in metals irradiated in a fast-neutron environment. In: International Atomic Energy Agency. Radiation damage in reactor materials: proceedings of the symposium on...held in Vienna, 2-6 june, 1969.Vienna, 1969, v. 2, p. 189-214.
25. NORRIS, D.I.R. The use of high voltage electron microscope to simulate fast neutron induced void swelling in metals. J. Nucl. Mater., 40:66-76, 1971.
26. ADDA, Y. Report on the CEA program of investigation of radiation induced cavities in metals: presentation of the results. In: CORBETT, J.R. & IANNIELLO, L. (eds) Radiation-induced voids in metals: proceedings of the international conference on...held in Albany, New York, 9-11 june, 1971. p. 31-87. (CONF 710601).
27. CAWHORNE, C. & FULTON, E.J. The nature of small defects clusters. ed. MAKIN, M.J. U.K.A.E.A., 1966. (AERE-R 5269).
28. MANSUR, L.S. & COGLAN, W.A. Mechanisms of helium interaction with radiation effects in metals and alloys: a review. J. Nucl. Mater., 119:1-25, 1983.
29. RUSSEL, K.C. Nucleation of voids in irradiated metals.

Acta Metall., 19:753-8, 1971.

30. KATZ, J.L. & WIEDERSICH, H. Nucleation of voids in materials superaturated with vacancies and interstitials. J. Chem. Phys., 55(3):1414-25, 1971.
31. LUCKI, G.; CHAMBRON, W.; VERDONE, J.; WATANABE, S. Vacancies supersaturation induced by fast neutrons irradiation in FeNi alloys. Materials Technology: IV Interamerican Conferenca on ... held in Caracas, 29 June - 4 July, 1975, Caracas, 1975, p.271.
32. LUCKI, G. VEISSID, N.; SCIANI, V.; OTERO, M.P. Supersaturação lacunar em ligas metálicas, durante irradiação neutrônica, como método de seleção de materiais nucleares. Anais do 31º Congresso da Associação Brasileira de Metais, Belo Horizonte-MG, Julho 1976, Belo Horizonte, 1976.
33. OTERO, M.P. Observação direta da interação de discordâncias com defeitos em Nb irradiado por meio de microscopia eletrônica de transmissão de alta voltagem. São Paulo, 1985. (Tese de doutoramento, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP).
34. BULLOUGH, R. & PERRIN, R.C. The theory of void growth in irradiated materials. In: PUGH, S.F.; LORETTO, M. H.; NORRIS, D.I.R. (eds.). Voids formed by irradiation of reactor materials: proceedings of the British Nuclear Energy Society European conference on...held at Reading University, 24-25 march, 1971. p. 79-107.
35. BULLOUGH, R. & PERRIN, R.C. The mechanism and kinetics of void growth during neutron irradiation. In: American Society for Testing and Materials. Irradiation effects on structural alloys for nuclear applications: proceedings of the symposium on...held in Toronto, Canada, 29 June-1 July, 1970, p. 317-30. (ASTP 484).

36. BULLOUGH, R. & PERRIN, R.C. The theory of void formation and growth in irradiated materials. In: CORBETT, J. & IANNIELLO, L. (eds.). Radiation-induced voids in metals: proceedings of the international conference on...held in Albany, New York, 9-11 june, 1971, p. 769-97. (CONF. 710601).
37. HARKNESS, S.D. & CHE-YU LI. Theoretical study of the swelling of fast neutron irradiated materials. In: CORBETT, J. & IANNIELLO, L. (eds.). Radiation-induced voids in metals: proceedings of the international conference on...held in Albany, New York, 9-11 june, 1971, p. 798-824. (CONF. 710601).
38. CHE-YU LI; FRANKLIN, D.G.; HARKNESS, S.D. Considerations of metal swelling and related phenomena caused by fast neutron irradiation. In: American Society for Testing and Materials. Irradiation effects on structural alloys for nuclear reactor applications: proceedings of the symposium on...held in Toronto, Ontario, Canada, 29 june-1 july, 1970, p. 347-61. (ASTP 484).
39. HAM, F.S. Stress assisted precipitation on dislocations J. App. Phys., 30:915-26, 1959.
40. HARKNESS, S.D. & CHE-YU LI. Apud ref. (21).
41. WIEDERSICH, H. On the theory of void formation during irradiation. Rad. Eff., 12:111-25, 1972.
42. CLAUDSON, T.T.; HOLMES, J.J.; STAALSUND, J.L.; BRAGER, H.R. Fast reactor radiation-induced changes in cladding and structural materials. In: International Atomic Energy Agency. Radiation damage in reactor materials: proceedings of the symposium on ... held in Vienna, 2-6 June, 1969. Vienna, V.2, p.165-87.
43. FOREMAN, A.J.E. The temperature range and dose dependence for void growth in irradiated materials.

- In: PUGH, S.F.; LORETTO, M.H.; NORRIS, D.I.R. (eds.)  
Voids formed by irradiation of reactor materials: proceedings of the British Nuclear Energy Society European conference on... held at Reading University, 24-25 march, 1971, p. 121-32.
44. LUNGU, S. A mechanism for void growth in irradiated stainless steel. J. Nucl. Mater., 41:115-8, 1971.
45. SEARS, V.F. Kinetics of void growth in irradiated metals. J. Nucl. Mater., 39:18-26, 1971.
46. URBAN, K.; WILKENS, M.; SEEGER, A. A applications of high-voltage electron microscopy to the study of voids and other point defects agglomerates. In: CORBETT, J. & IANNIELLO, L. (eds.). Radiation-induced voids in metals: proceedings of the international conference on...held in Albany, New York, 9-11 june, 1971, p.550-62. (CONF. 710601).
47. NORRIS, D.I.R. The growth of voids in nickel in a high voltage electron microscope. Phil. Mag., 23:135-52, 1971.
48. FISHER, S.B. & WILLIAMS, K.R. A theoretical model for void formation in the high voltage microscope. In: PUGH, S.F.; LORETTO, M.H.; NORRIS, D.I.R. (eds.). Voids formed by irradiation of reactor materials: proceedings of the British Nuclear Energy Society European conference on...held at Reading University, 24-25 march, 1971, p. 149-157.
49. JUNG, P.; SCHWAIGER, C.; ULLMAIER, H. Irradiation creep in deuteron-bombarded stainless steel. J. Nucl. Mater., 85/86:867-71, 1979.
50. SCIANI, V. Estudo da difusão de hélio, implantado em cí-clotron, nos metais de estrutura cúbica de face centra-da: Au, Ag e Al. São Paulo, 1985. (Tese de Doutoramento, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/SP).

51. SCIANI, V. & JUNG, P. Diffusion of helium in fcc metals. Rad. Eff., 78:87-99, 1983.
52. SCHILLING, W. Diffusion of helium in metals. In: TAKAMURA, J.I.; DOYAMA, M.; KIRITANI, M. (eds.). Point defects and defects interaction in metals: proceedings of the Yamada conference V on...held in Kyoto, Japan, 16-20 november, 1981, Tokio, 1982, p. 303-8.
53. PHILIPPS, V. & SONNENBER, K. Interstitial diffusion of helium in nickel. J. Nucl. Mater., 114:95-7, 1983.
54. THOMAS, G.J. & BASTASZ, R. Direct evidence for spontaneous precipitation of helium in metals. J. Appl. Phys., 52(10):6426-8, 1981.
55. WAGNER, A. & SEIDMAN, D.N. Range profiles of 300- and 475-eV  $^4\text{He}^+$  ions and diffusivity of  $^4\text{He}$  in tungsten. Phys. Rev. Lett., 42(8):55-8, 1979.
56. VEEN, A. van & CASPERS, L.M. Defects studies in molybdenum by helium desorption spectroscopy. In: PUGH, S.F. (ed.). Inert (rare) gases in metals and ionic solids: Harwell consultants symposium on...held in Harwell, 10-14 september, 1979, Harwell, 1979, p. 494-517. (AERE-R 9733).
57. PHILIPPS, V.; SONNENBERG, K.; WILLIAMS, J.M. Diffusion of helium in nickel. J. Nucl. Mater., 107:271-9, 1982.
58. PHILIPPS, V. Helium Diffusion in Nickel bei hohen Temperaturen, República Federal da Alemanha, 1980. (Tese de Doutorado, Universidade de Aachen). (Jülich - 1679, 1980).
59. BALLUFFI, R.W. Vacancy defect mobilities and binding energies obtained from annealing studies. J. Nucl. Mater., 69/70: 240-63, 1978.
60. WYSLIK, W. & FELLER-KNIEPMEIER, M. Quenching experiments in high purity Ni. J. Nucl. Mater., 69/70:

- 616-9, 1978.
61. EDWARDS, D. & KORNELSEN, E.V. The kinetics of the desorption of helium implanted into a nickel (100) crystal. Surf. Sci., 44: 1-10, 1974.
  62. LE CLAIRE, A. D. Solute diffusion in dilute alloys. J. Nucl. Mater., 69/70: 70-96, 1978.
  63. PETERSON, N.L. Self-diffusion in pure metals. J. Nucl. Mater., 69/70: 3-37, 1978.
  64. KELLY, R & JECH, C. On the mechanisms of diffusion in inert gas bombarded solids. Diffusion theory for discrete media. Part V. J. Nucl. Mater., 30: 122-33, 1969.
  65. SEGURA, E; LUCKI, G.; AGUIAR, D.; MONTEIRO, W.A. Comportamento mecânico de fluência do aço inoxidável tipo 316 irradiado com nêutrons rápidos e partículas alfa de 28 MeV. Anais do 6º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Rio de Janeiro, 9-12 de dezembro, 1984, p. 189-93.
  66. SEGURA, E & LUCKI, G. Comportamento em fluência do aço inoxidável tipo AISI 316 irradiado com partículas alfa de 28 MeV. Anais do I Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 17-20 de dezembro, 1986, Rio de Janeiro, 1986.
  67. COSTA CORREA, D.A. Estudo da fluência do aço inoxidável AISI 316 irradiado com nêutrons rápido e partículas alfa. São Paulo. (Dissertação de Mestrado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP a ser defendida).
  68. TAYLOR, G. & BOWEN, D.K. Effect of interstitial nitrogen of thermally activated flow in niobium single crystals. In: American Society for Metals. The strength of metals and alloys: proceedings of the 2<sup>nd</sup> international conference on..., held in Pacific Grove,

CA, 30 aug-4 september, 1970, v. I, p. 78-82.

69. McCracken, G.M. & Constantine, G. Gas generation in the structure of a fusion reactor. In: Instituut voor Plasmafysica Jutphaas. Fusion technology: proceedings of the 8th. symposium on...held at Noordwijkerhout (The Netherlands), 17-21 june, 1974, Luxembourg, 1974, p. 857-67. (EUR - 5182).