

TÉCNICAS DE SIMULAÇÃO DE DANOS DA RADIAÇÃO EM MATERIAIS

Georgi Lucki, Valdir Sciani, Deise A. C. Correia, José A. Perrotta, Antônio Teixeira e Silva, Celso A. Teodoro

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária
5508-000 Butantã, São Paulo, SP, Brasil.

RESUMO

As técnicas de simulação oferecem vantagens, tanto na pesquisa básica como para o desenvolvimento tecnológico de materiais, pelo fato de permitirem rápidas transformações estruturais, em condições de difusão acelerada em ambientes nucleares. No presente trabalho, é feita uma revisão citando duas classes de experimentos de simulação utilizando irradiação.

- a. Utilização da irradiação no reator de pesquisa IEA-R1m para evidenciar transformações críticas, tais como, a temperatura de transição ordem desordem em ligas binárias, variação das propriedades elétricas, magnéticas, etc., de cunho fundamental.
- b. Simulação em aceleradores (ciclotron CV-28 no presente caso) de altas doses de irradiação em reatores (correspondentes a dezenas de anos de irradiação), em algumas horas de implantação de partículas alfa [simulação da reação (n, α)], e/ou irradiação com prótons, de aplicação direta na tecnologia nuclear.

São apresentados e discutidos os resultados de resistividade elétrica, efeito magnético posterior, histerese magnética e, propriedades mecânicas por meio da microdureza, coeficiente dinâmico de elasticidade (cimento) bem como fluência, em ligas binárias e aços inoxidáveis.

Keywords: radiation damage, enhanced diffusion, radiation embrittlement, electrical resistivity, magnetic after effect.

I. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de experimentos de simulação no campo da Ciência dos Materiais vem contribuindo para um melhor conhecimento fundamental e tecnológico de propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e estruturais da matéria condensada. Embora tratemos essencialmente de simulação em ambientes nucleares, nem todas as simulações experimentais se destinam à tecnologia nuclear e nem todas são realizadas em ambientes nucleares. No primeiro caso, podemos citar a determinação da temperatura crítica ordem-desordem e o mecanismo da difusão de Hélio, de cunho fundamental, e no segundo caso, detalhados mais adiante, a simulação térmica do cimento.

Na tecnologia nuclear, devido a necessidade prática de estudar materiais metálicos com altas doses de irradiação, para produzir grandes danos estruturais e quantidades detrimenais do gás He, ou estudar fenômenos básicos no limite da difusão livre-aglomeração com pequenas doses, são utilizadas técnicas de simulação da reação (n, α) , (gerada em todos os reatores nucleares), por meio de irradiação e/ou implantação com íons de alta energia em aceleradores. A vantagem das técnicas de simulação em aceleradores reside na produção controlada e homogênea do teor de He e defeitos puntiformes em

intervalos de algumas horas, ao invés de dezenas de anos, como ocorre na maioria dos dispositivos de fissão, permitindo estudar: mecanismos de difusão, energias de ativação, taxas de liberação de He e a degradação de todas as propriedades físicas. O trabalho visa mostrar que um conjunto de métodos físicos e de engenharia podem ser utilizados de modo complementar e construtivo (por exemplo: resistividade e microdureza) tanto para evidenciar processos microscópicos de mudanças estruturais pela difusão [1], como estabelecer técnicas eficazes de caracterização de materiais em ambientes nucleares [2,3], contribuindo, desta forma, para uma seleção de materiais mais adequados à Tecnologia Nuclear e, conseqüentemente, a uma maior segurança das instalações nucleares.

II. TÉCNICAS DE SIMULAÇÃO – PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS

Método Elétrico. Transição Ordem-Desordem Determinada em condições de Difusão Acelerada. A transição ordem-desordem, sugerida por Josso [4] utilizando medições de magnetostricção, só pode ser efetivamente medida em 1962 [5]. A dificuldade reside no fato de que a constante de tempo $\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$, onde E_a

é a energia de ativação para a autodifusão, é da ordem de 10^4 s a 450°C , crescendo até 10^6 s para temperaturas abaixo de 300°C , tornando as cinéticas isotérmicas muito demoradas (de aproximadamente 30 a 3000 horas) no intervalo de temperatura do estudo.

Em conjunto com o Centro de Estudos Nucleares de Grenoble-França (CENG) onde foi estudada a liga FeNi pura, no IPEN/CNEN-SP foi estudada a mesma liga dopada com Si e Mo a 2 e 4% at. Todas as amostras tinham o mesmo estado inicial desordenado, após um recozimento de 1 hora a 850°C em vácuo seguido de têmpera para garantir a reprodutibilidade experimental [6]. Na Fig. 1 estão representadas as cinéticas isotérmicas de relaxação da resistividade, com a determinação da temperatura crítica ordem-desordem $T_c = (315 \pm 5)^\circ\text{C}$, para a liga FeNiMo (49-49-2)% at., entre duas isotermas de comportamento diferenciado (constantes de tempo passando de dezenas de segundos para dezenas de minutos) [6].

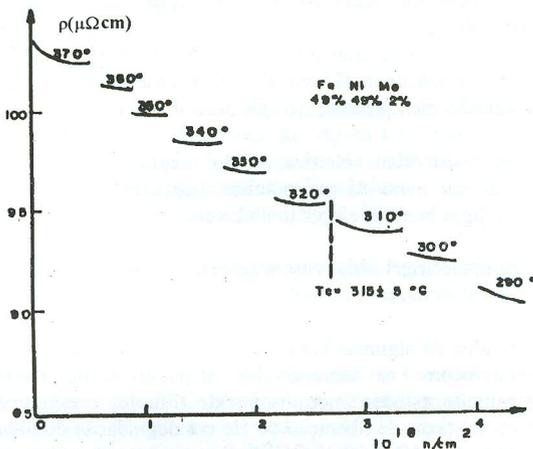


Figura 1. Transição Ordem-Desordem em FeNiMo.

Os experimentos foram realizados no dispositivo de irradiação GRESIL com temperatura e atmosfera controladas, durante a irradiação no núcleo do reator IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP, com fluxo instantâneo de 10^{12} $\text{n/cm}^2\cdot\text{s}$, de neutrons rápidos ($E = 1$ MeV).

Método Magnético. Supersaturação Lacunar – Quadratização da Histerese. Com a finalidade de estabelecer métodos de caracterização de materiais nucleares, técnicas de pesquisa básica (Física do Estado Sólido) e técnicas aplicadas (irradiação, metalurgia física, etc.) foram utilizadas para encontrar procedimentos práticos.

É o caso das curvas de supersaturação lacunar, obtidas por meio do Efeito Magnético Posterior (EMP), que tornam viável uma rápida pré-seleção de materiais mais adequados, antes de ser atingido o estágio destrutivo de cavidades e inchaço. Considerando que a supersaturação

lacunar S é uma condição necessária à formação de cavidades, o material com S menor, em princípio, é o mais adequado aos ambientes nucleares. A constante de tempo de relaxação τ , sendo inversamente proporcional à concentração de lacunas C , leva à definição de S como o quociente das concentrações lacunares sob irradiação C_{irrad} e térmica C_t .

$$S = \tau_t / \tau_{\text{irrad}} = C_{\text{irrad}} / C_t \quad (1)$$

A Fig. 2 mostra as curvas de supersaturação S para a liga FeNi pura e dopada com Cr, Si e Mo. Um exemplo de melhoria das propriedades magnéticas (efeitos benéficos, vide [7,8,9]), no sistema binário FeNi dopado com Si e Mo, pode ser visto nas Figs. 3 e 4, cujos patamares da Remanência e Coercitividade, em altas temperaturas são de aplicação direta na tecnologia em geral.

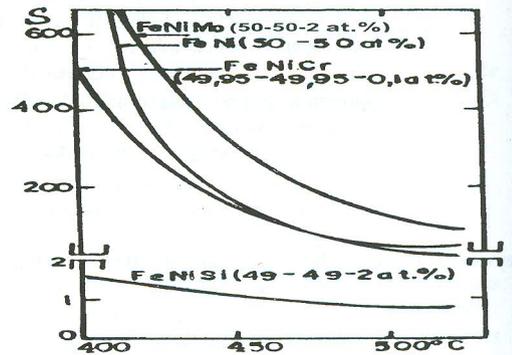


Figura 2. Supersaturação S em Ligas FeNi.

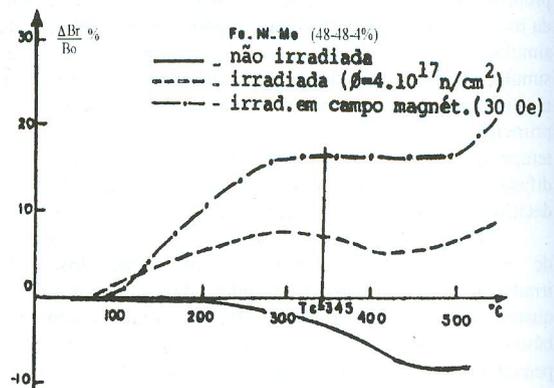


Figura 3. Variação da Remanência B_r da Liga FeNiMo com a Temperatura.

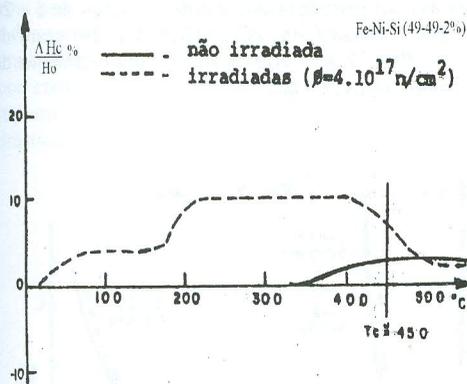


Figura 4. Variação da Coercitividade da Liga FeNiSi com a Temperatura.

Métodos Mecânicos. Picos de Danos da Radiação Determinados por meio da Microdureza e Resistividade Elétrica. Aço inoxidável AISI 321, puro e com adições de 0,05 e 0,10% em peso de Nb, foi estudado antes, durante e após a irradiação neutrônica (fluxo integrado = 10^{17} n/cm²) por meio da microdureza Vickers e resistividade, parâmetros sensíveis a variações estruturais e tratamentos termo-mecânicos [10]. Nenhuma variação da microdureza foi detectada em amostras não irradiadas. Os resultados em amostras irradiadas indicam a existência de danos por irradiação em picos a:

- 480 °C - em amostras sem adição de Nb
- 500 °C " " com 0,05% em peso de Nb
- 570 °C " " " 0,10% " " " "

sugerindo a migração de carbonetos de Nb para a região intergranular (Fig. 5). Os resultados foram confirmados por meio da resistividade, conforme consta da Fig. 6.

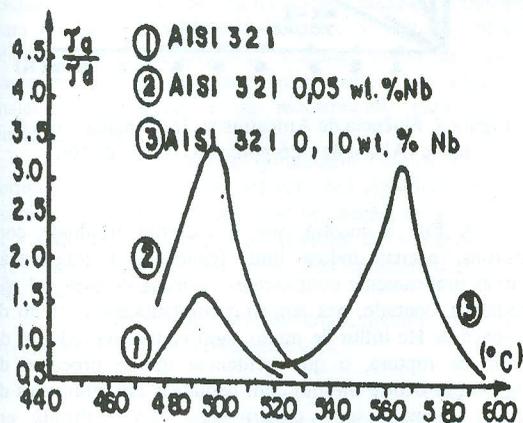


Figura 5. Variação do Quociente das Constantes de Tempo, após (τ_a) e Durante (τ_d) a Irradiação, com a Temperatura.

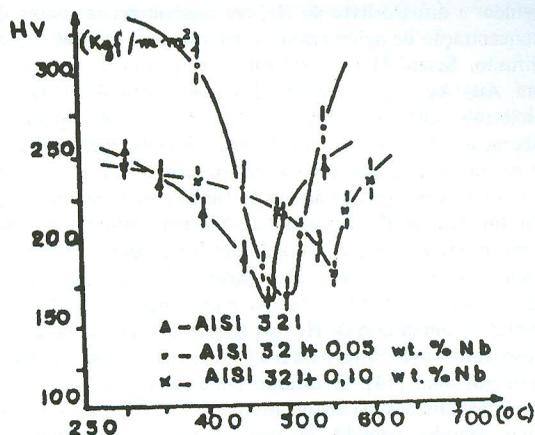


Figura 6. Variação da Microdureza HV com a Temperatura de Irradiação.

A inversão dos picos da resistividade é atribuída à formação de precipitados na região intergranular. O deslocamento dos picos para temperaturas mais altas é um resultado de significado prático na seleção de materiais.

Ultra-som. Módulo de Elasticidade Dinâmico em Cimento. Os efeitos da irradiação neutrônica (fluxo integrado = $7,2 \cdot 10^{18}$ n/cm², $E \geq 1$ MeV) e temperatura de 125 °C (devida ao aquecimento gama) foram estudados em pasta de cimento Portland por meio de dois métodos da técnica ultra-sônica: a) Frequência de Ressonância; b) Velocidade de Pulso.

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

Restauração do módulo de elasticidade dinâmico E_d :

	Amostras Irradiadas	Amostras não Irradiadas
Frequência de Ressonância	-24%	-17%
Velocidade de Pulso	-28%	-18%

O efeito da irradiação fica evidenciado pela menor restauração do módulo de elasticidade E_d , mostrando que as propriedades mecânicas do cimento variam mesmo com pequenas doses de irradiação [11,12].

Liberação de Gases. Difusão livre de He em metais Cúbicos de Face Centrada (CFC). Com a finalidade de

estudar a difusão livre do He, em concentrações abaixo da concentração de aglomeração e determinar o mecanismo da difusão, Sciani [1,13], realizou uma pesquisa sistemática em Au, Ag e Al, implantados com partículas alfa em ciclotron, com concentrações de 10^{-3} a 10 ppma. A liberação de He foi observada durante recozimentos isotérmicos e lineares para determinar a sua energia de ativação. A posição do átomo de He na rede cristalina pode ser substitucional ou intersticial. Na temperatura ambiente, com a recombinação lacuna-intersticial atenuada, existe uma supersaturação de lacunas formadas pelos deslocamentos atômicos durante a implantação (irradiação). Portanto, um átomo de He tem grande probabilidade de ser absorvido por uma lacuna, ocupando uma posição substitucional [14]. A difusão pode ocorrer por meio de dois mecanismos: a) dissociativo – difusão intersticial entre duas lacunas, ou b) lacunar – difusão semelhante à autodifusão, em que o átomo de He migra como um átomo da rede cristalina. No último caso, a energia de ativação do He, ΔE_{He} fica no intervalo abaixo especificado, segundo o modelo das “Cinco Frequências” [15].

$$Q_{2L} - E_L^f \leq \Delta E_{He} \leq Q_L \quad (2)$$

onde,

Q_{2L} : energia de ativação para autodifusão de bi-lacunas,

E_L^f : energia de formação de uma lacuna,

Q_L : energia de autodifusão.

Os resultados para ΔE_{He} obtidos pela liberação de gases para: Au = $(1,70 \pm 0,13)$ eV; Ag = $(1,51 \pm 0,12)$ eV e Al = $(1,40 \pm 0,11)$ eV, indicam o mecanismo lacunar para a difusão de He, conforme os cálculos de Balluffi [16] e Peterson [17].

Fluência (Creep). Fragilização de Aços Inoxidáveis Implantados com Partículas Alfa no Ciclotron. A consequência crítica da presença de He em metais e ligas, é a intensa degradação de suas propriedades mecânicas. Foram realizadas no IPEN-CNEN/SP, duas séries experimentais no aço inoxidável AISI 316, por meio da fluência em diferentes condições de tensão aplicada, temperatura, dose implantada de He e irradiação com

neutrons. A fluência ϵ é um parâmetro fortemente dependente da temperatura e da energia de ativação E_a e pode ser expressa por:

$$\epsilon \propto \exp(-E_a / KT) \quad (3)$$

A primeira série experimental é constituída de amostras com 100 μ m de espessura, com 50% de laminação a frio, sendo três delas (I-1, I-2 e I-3) irradiadas com neutrons no reator IEA-R1 até um fluxo integrado de $1,2 \cdot 10^{18}$ n/cm²; quatro amostras implantadas (AI-1, AI-2,

AI-3 e AI-4) com partículas alfa a concentrações de 5 e 26 ppma de He. Três amostras (C-20, C-25 e C-29) eram de controle. As Figs. 7 e 8 visualizam o comportamento da fluência nas amostras citadas.

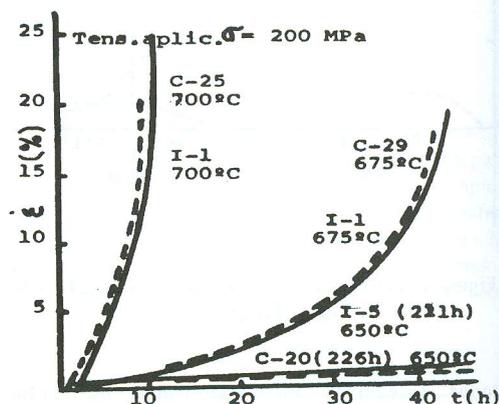


Figura 7. Fluência das Amostras de Controle (C-20,25 e 29) e Irradiadas com Neutrons (I-1, 2 e 5).

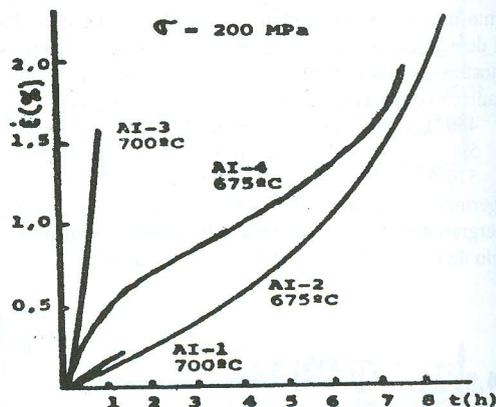


Figura 8. Fluência de Amostras α - Implantadas com 5 ppma (AI-3 e 4) e 26 ppma (AI-1 e 2) de He.

A Fig. 7 mostra que o material irradiado com neutrons, apenas indica uma tendência à fragilização (curvas praticamente congruentes com as do material não irradiado), contudo, nas amostras implantadas, o efeito da presença de He influi de modo significativo na redução do tempo de ruptura, o que evidencia que o processo de fragilização ocorre mesmo com pequenas concentrações de He. A segunda série experimental, foi realizada em amostras do mesmo aço, com tensão aplicada de 100 MPa, recozidas a 1050 °C durante duas horas em vácuo, implantadas com 26 ppma de He. O material recozido (Fig. 9a) perde a sua tenacidade, rompendo-se prematuramente

com uma deformação aproximadamente 4 vezes menor que a das amostras encruadas (Fig. 8). Nas amostras recozidas e implantadas (Fig. 9b), a presença de 26 ppma de He, tem por efeito uma redução ainda maior na deformação até a ruptura (aproximadamente fator 4), evidenciando uma drástica fragilização do material [2].

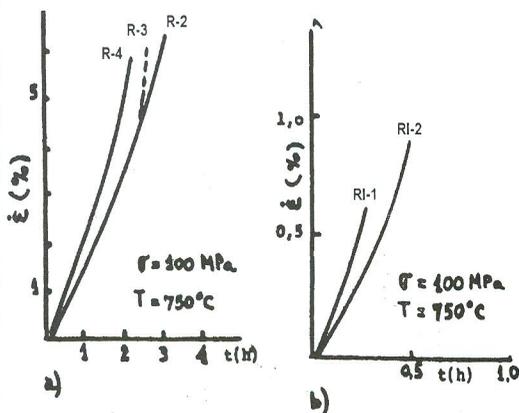


Figura 9. Fluência: a) Amostra Recozidas; b) Amostras Recozidas e Implantadas com 26 ppma de He.

III. CONCLUSÕES

O trabalho de revisão apresenta as atividades desenvolvidas no âmbito dos efeitos da radiação em materiais no IPEN-CNEN/SP. Por melhores que sejam as características dos materiais, o seu desempenho pode ficar comprometido em ambientes nucleares devido às rápidas alterações estruturais. A variedade das técnicas empregadas evidencia a utilidade da diversificação para "cercar" e esclarecer os problemas da tecnologia nuclear e contribuir para a Ciência dos Materiais. Dentre os métodos citados, realçamos a Supersaturação Lacunar como técnica de caracterização prévia, extremamente eficaz, de seleção de materiais estruturais e de revestimento para reatores nucleares de potência.

As técnicas citadas, juntamente com os resultados, formam um conjunto de informações significativas, cujo corolário consiste no estudo, sob irradiação, do aço SA 508 cl.3 utilizado em vasos de pressão de reatores PWR, proveniente de dois fabricantes, cuja caracterização prévia está descrita em [3].

O material será estudado antes, durante e após a irradiação, pelos métodos disponíveis.

REFERÊNCIAS

[1] Sciani, V. Jung, P. Lucki, G. Study of Diffusion Mechanisms of Helium Atoms in fcc Metals After Alpha-Implantation in Cyclotron, 4th. Japan-Brazil

Symposium on Science and Technology, p.171-78, Aug. 1984, São Paulo.

[2] Correia, A. C. Estudo da Fluência do Aço Inox. 316 Irrad. Com Neutrons e Partículas Alfa, Diss. Mestrado IPEN-CNEN/SP, 1986.

[3] Lucki, G. et alii, Caracterização de Aços AS 508 cl.3, para Vasos de Pressão de Reatores PWR, XII ENFIR, Encontro Nacional de Física de Reatores e Termohidráulica, Out. 2.000, Rio de Janeiro.

[4] Josso, E., Propriétés des Alliages FeNi a Haute Tenêur en Ni, Centre D'Information de Nickel, p.5-20, Paris, 1956.

[5] Pauleve, J. Dautreppe, D. Laugier, J. Neél, L. L'Anisotropie Magnetocristaline du FeNi Irradie, Compt. Rend. vol. 254, p. 965-73, 1962.

[6] Furnari, L. Kuhn, G. Lucki, G. Rechemberg, H. Tiberghien, R. Transição Ordem-Desordem em Ligas CuPd e FeNi, Publicação IEA n° 148 - Set. 1967- São Paulo.

[7] Veissid, V. Watanabe, S. Lucki, G. Neutron Irradiation Effects on Magnetic Properties of Cr, Mo and Si Doped FeNi Alloys, J. Nucl. Sc. and Techn. v.21 p. 215-23, 1984.

[8] Murty, K.L. Radiation Damage of Metals, Scripta Met. v.18, p. 879-95, 1984.

[9] Lucki, G. Influência da Irradiação Neutrônica nas Propriedades Magnéticas da Liga FeNi Pura e com Impurezas de Si e Mo, Tese de Dout., Inst. de Física da USP, 1971.

[10] Lucki, G., Galli, V.L.G. Estudo do Efeito da Irradiação Neutrônica no Aço AISI 321 com Adições de Nb, por meio da Microdureza e Resistividade Elétrica, 3° Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada da SBF, Julho 1980. Cambuquira, Mg.

[11] Lucki, G. Rosa Jr, A. A. Danos da Radiação Produzidos por Neutrons Rápidos em Amostras de Cimento Portland (Tipo I), 6ª Conf. Brasileira de Engenharia e Ciência de Materiais (CBECIMAT), Dez. 1984, Rio de Janeiro.

[12] Rosa Jr, A. A. Lucki, G. Coeficiente de Elasticidade em Pasta de Cimento Portland (Tipo I), 1º Congresso Geral de Energia Nuclear (CGEN), Março 1986, v.1, p.97-100, Rio de Janeiro.

[13] Sciani, V. Estudo da Difusão de He Implantado em Ciclotron nos Metais cfc: Au, Ag e Al, Tese de Doutorado, IPEN-CNEN/SP, 1985.

[14] Schilling, W. **Proceeding of the Yamada Conf. on Diffusion of He in Metals**, p.136-42, 1982, Tokio.

[15] LeClarie, A. D. **Solute Diffusion in Dilute Alloys**, Journal of Nuclear Materials, v.69/70, p. 70-96, 1978.

[16] Balluffi, R. W. **Vacancy Defect Mobilities and Binding-Energies Obtained from Annealing Studies**, Journal of Nuclear Materials, v.69/70, p.240-63, 1978.

[17] Peterson, N. L. **Self-Diffusion in Pure Metals**, Journal of Nuclear Materials, v.69/70, p.3-37, 1978.

ABSTRACT

The simulation techniques offer favorable conditions to basic research, as well as, to the technological development of materials due to the fact that they allow for quick structure changes evaluation in enhanced diffusion conditions in nuclear environments. In this paper a review is made emphasasing two different, but coherent, approaches to perform the simulation experiments.

- a. Irradiations in the research reactor IEA -R1, at IPEN-CNEN/SP, to study critical transformations such as: order-disorder transition temperature in binary alloys, resistivity and magnetic property changes, etc., having basic research characteristics.
- b. High dose simulation irradiations in cyclotron (CV-28 from TCC), corresponding to several years in a reactor irradiation, performed in several hours with alpha particle implantation [to simulate (n,α) reaction] and/or proton irradiation (to simulate atom displacements), having direct application in nuclear technology.

Results, of electrical resistivity, magnetic after effect, hysteresis and mechanical properties (dynamic elasticity coefficient and creep) in binary alloys, cement paste and stainless steels, are discussed.