

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

BR8921109

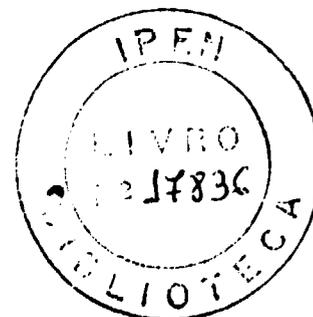
INIS-BR--161

ESTUDO DA DIFUSÃO DE HÉLIO, IMPLANTADO EM CÍCLOTRON,
NOS METAIS DE ESTRUTURA CÚBICA DE FACE
CENTRADA: Au, Ag e Al

VALDIR SCIANI

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Tecnologia Nuclear.

Orientador: Dr. Georgi Lucki



SÃO PAULO

1985

AGRADECIMENTOS

Os meus agradecimentos se estendem:

Ao IPEN-CNEN/SP, pela possibilidade de realização do presente trabalho.

Ao Dr. Georgi Lucki, por sua orientação, compreensão e apoio na execução do trabalho.

Ao Prof. Dr. Fausto Walter de Lima, pelo contínuo interesse demonstrado.

Ao grupo de Propriedades Mecânicas do IFF-KFA, Jülich, na República Federal da Alemanha, em especial ao Prof. Dr. Hans Ullmaier e ao Dr. Peter Jung, pela assistência prestada durante a realização dos experimentos.

Ao grupo do ciclotron do IFF-KFA, pelas irradiações efetuadas.

Aos Drs. Eddy Segura, Luís Filipe C. P. de Lima e Mauro Pereira Otero, pelas sugestões durante a redação da Tese.

Aos colegas da Divisão de Danos de Radiação do IPEN-CNEN SP, pelo apoio prestado.

À minha esposa e às minhas filhas, pelo carinho, incentivo e compreensão.

ESTUDO DA DIFUSÃO DO HÉLIO, IMPLANTADO EM CÍCLOTRON,
NOS METAIS DE ESTRUTURA CÚBICA DE FACE CENTRADA:

Au, Ag e Al.

Valdir Sciani

RESUMO

O Hélio é produzido em metais por reações nucleares de partículas energéticas. O interesse do Hélio em metais é importante na tecnologia nuclear, devido a sua produção pela reação (n, α). Como o Hélio tem uma solubilidade extremamente baixa nos metais, ocorre sua precipitação em bolhas em altas temperaturas, resultando na degeneração das propriedades mecânicas, limitando a vida útil dos componentes estruturais. Um exemplo típico é a fragilização em altas temperaturas. A nucleação e o crescimento de bolhas depende da mobilidade do Hélio.

Este trabalho apresenta um estudo da difusão do Hélio em Au, Ag e Al em temperaturas acima da temperatura ambiente. O Hélio criado pela reação (n, α) foi simulado pela implantação homogênea de partículas alfa em um cíclotron, à temperatura ambiente, em amostras de espessuras entre 5 e 50 μm e com concentrações de Hélio entre 10^{-3} a 10 ppm. 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.

Foi verificada a ocorrência da difusão de átomos de Hélio (difusão livre) e separada dos processos de aglomeração, inves

estigando-se a dependência do espectro da liberação do Hélio da amostra com a concentração inicial de Hélio, espessura da amostra, tempo e taxa de aquecimento e sua comparação com a teoria da difusão.

As contantes de difusão do Hélio em Au, Ag e Al obedecem um comportamento tipo Arrhenius, com:

$$\text{Au: } D_0 = 10^{-1,0} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \Delta H = 1,70 \text{ eV}$$

$$\text{Ag: } D_0 = 10^{-1,2} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \Delta H = 1,51 \text{ eV}$$

$$\text{Al: } D_0 = 10^{+0,5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \Delta H = 1,40 \text{ eV}$$

Os resultados são comparados com a auto-difusão e com a difusão de outros gases nestes metais. Comparações com previsões teóricas estabelecem um mecanismo via lacunas para a difusão do Hélio em Au, Ag e Al.

STUDY OF HELIUM DIFFUSION, IMPLANTED AT A
CYCLOTRON, IN FACE-CENTERED CUBIC METALS:

Au, Ag and Al.

Valdir Sciani

ABSTRACT

Helium in metals is produced by nuclear reactions of energetic particles. In nuclear technology the interest on helium in metals is important, due to its production by (n,α) reaction. Because helium has extremely low solubility in metals, the precipitation in the form of filled bubbles at elevated temperatures occurs, which have detrimental effects on mechanical properties and may limit the lifetime of structural components. One typical example is the high temperature embrittlement. The nucleation and growth of the bubbles strongly depends on the mobility of the helium.

This work presents the study of helium diffusion in Au, Ag and Al at temperatures above room temperature. The helium created by (n,α) reactions has been simulated by homogeneous alpha particles implantation in cyclotron, at room temperature, in specimens of thicknesses between 5 and 50 μm and helium concentration between 10^{-3} to 10 ppm. After implantation, the specimens were dropped in a furnace in a UHV-chamber and the diffusion was measured by observing the He-release during linear and isothermal annealings.

The occurrence of free diffusion was proved comparing the

dependence of release kinetics on helium concentration, sample thickness, time and heating rate to diffusion theory and is clearly separated from agglomeration process.

The diffusion constants of helium in Au, Ag and Al follow an Arrhenius behavior, with:

$$\text{Au: } D_0 = 10^{-1.0} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \Delta H = 1.70 \text{ eV}$$

$$\text{Ag: } D_0 = 10^{-1.2} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \Delta H = 1.51 \text{ eV}$$

$$\text{Al: } D_0 = 10^{+0.5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \Delta H = 1.40 \text{ eV}$$

The results are compared to self-diffusion and to the diffusion of other gases in these metals. Comparison with theoretical estimates favours the vacancy mechanism for helium diffusion in Au, Ag and Al.

ÍNDICE

	<u>PÁGINA</u>
CAPÍTULO I - <u>INTRODUÇÃO</u>	01
CAPÍTULO II - <u>INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO NEUTRÔNICA COM A MATÉRIA - GERAÇÃO DE HÉLIO</u>	05
II.1 - Interação do Nêutron Incidente com a <u>Re</u> de Cristalina.....	05
II.1.1 - Deslocamentos de Átomos.....	07
II.1.2 - Transmutações Nucleares.....	09
II.2 - Técnicas Experimentais Utilizadas para a Introdução de Hélio em Metais.....	13
II.2.1 - Reatores Nucleares.....	13
II.2.2 - Decaimento Radiotivo do Trítio	14
II.2.3 - Implantação de Íons.....	15
CAPÍTULO III - <u>SOLUBILIDADE E DIFUSÃO DOS ÁTOMOS DE HÉ</u> <u>LIO EM METAIS</u>	19
III.1 - Solubilidade do Hélio em Metais.....	20
III.2 - Difusão do Hélio em Metais.....	22
III.2.1 - Difusão do Hélio em Metais em	

	Baixas Temperaturas.....	22
	III.2.2 - Difusão do Hélio em Metais em Altas temperaturas.....	25
CAPÍTULO IV	- <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	31
IV.1	- Preparação das Amostras.....	31
IV.2	- Implantação de Hélio.....	32
IV.2.1	- Dispositivo de Implantação....	32
IV.2.2	- Parâmetros de Implantação....	36
	IV.2.2.1 - Taxa de Implantação.....	36
	IV.2.2.2 - Taxas de Implantação Média e Local.	38
	IV.2.2.3 - Fixação de Parâmetros.....	38
	IV.2.2.4 - Amostras Irradiadas Simultaneamente.....	39
IV.3	- Liberação do Hélio Implantado.....	40
	IV.3.1 - Dispositivo Utilizado na Medição da Liberação de Hélio....	40
	IV.3.2 - Determinação da Concentração	

	<u>PÁGINA</u>
Inicial de Hélio.....	45
CAPÍTULO V - <u>RESULTADOS EXPERIMENTAIS</u>	47
V.1 - Ouro.....	47
V.2 - Prata.....	60
V.3 - Alumínio.....	64
V.4 - Níquel.....	69
CAPÍTULO VI - <u>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</u>	71
VI.1 - Mecanismo Dissociativo com Migração via Intersticial.....	74
VI.2 - Mecanismo de Difusão via Lacunas.....	77
CAPÍTULO VII - <u>CONCLUSÕES</u>	85
APÊNDICE I -	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos inúmeros esforços têm sido dedicados ao estudo do comportamento do gás Hélio nos metais. O interesse por um sistema He-Metal se tornou necessário com o desenvolvimento da tecnologia nuclear, onde a interação de um nêutron com o núcleo dos átomos dos materiais estruturais (geralmente ligas metálicas) de um reator nuclear ocasiona não só deslocamentos atômicos, mas também produz elementos diferentes aos da matriz cristalina do material estrutural⁽¹⁾ através de reações de transmutação nuclear. Dentre estas reações de transmutação, são importantes aquelas nas quais são gerados gases, especialmente as do tipo (n, α) , onde é criado o gás Hélio dentro do metal. Como o Hélio tem solubilidade extremamente baixa nos metais⁽²⁾, ocorre a sua precipitação em bolhas em altas temperaturas^(3,4), onde os átomos de Hélio são móveis, resultando na degeneração das propriedades mecânicas, que se manifesta pela falha prematura do material, limitando assim a vida útil dos componentes estruturais. Exemplos típicos são a fragilização em altas temperaturas^(5,6,7) e o importante papel que desempenha na nucleação de cavidades⁽⁸⁾.

Para uma melhor compreensão dos processos de precipitação e o estabelecimento de uma base sólida para o desenvolvimento de ligas mais resistentes aos efeitos destrutivos (Danos por Radiação) causados pela presença do Hélio, necessita-se de um conhecimento básico a respeito das propriedades dos átomos de Hélio em metais. Apesar da importância do assunto, existe um pequeno número

de estudos da difusão do Hélio em metais⁽⁹⁾, dos quais poucas informações podem ser obtidas, principalmente em altas temperaturas. Isto se deve à baixa solubilidade do Hélio em metais, que obriga sua introdução através de reações nucleares ou implantação, e à alta mobilidade dos átomos de Hélio quando ocupam posições intersticiais⁽¹⁰⁾, tornando-se fortemente aprisionados por lacunas ou outros defeitos da rede, por exemplo, discordâncias, contornos de grão, impurezas e precipitados. Desta maneira, a difusão dos átomos de Hélio fica afetada pela formação de vários complexos He-lacuna ou pela formação de bolhas. Devido a esta forte tendência à aglomeração, a difusividade dos átomos de Hélio deve ser estudada utilizando-se concentrações baixas de Hélio, não sendo possível a observação direta através de microscopia eletrônica. Uma alternativa, no caso, é caracterizar o comportamento de sua liberação (He-release), determinando-se de que maneira a temperatura, a concentração inicial, a espessura da amostra, etc., afetam a taxa na qual o Hélio é liberado da amostra, e relacionar esta liberação com a difusão. Portanto, é essencial o estudo de um sistema simples He-Metal, com baixas concentrações de Hélio, onde possam ser determinados os mecanismos básicos de sua difusão.

Experimentalmente três técnicas têm sido aplicadas no estudo da difusão do Hélio em metais, em temperaturas acima da temperatura ambiente.

Nas primeiras tentativas, o Hélio foi introduzido no Alumínio pela técnica de ionização⁽¹¹⁾ e pelo bombardeamento com prótons de 150 MeV⁽¹²⁾, via reação (p, α), sendo esta última técnica empregada para introduzir Hélio no Magnésio⁽¹³⁾. Foi acompanhada a liberação do Hélio introduzido em subseqüentes recozimentos isotérmicos. Forte aprisionamento e aglomeração dificultaram a mobilidade do Hélio, restringindo a migração atômica a tempos muito peque-

nos, sendo somente observada uma liberação parcial.

Em um segundo tipo de experimento⁽¹⁴⁾, usou-se o decaimento do Trítio para introduzir Hélio no aço inoxidável, tipo AISI 304, sem a produção de danos na rede. Mas, como na temperatura ambiente os átomos de Hélio em posições intersticiais são móveis, todo o Hélio retido no aço deve necessariamente estar aprisionado em outros sumidouros, bem menos definidos que as lacunas produzidas pela irradiação, o que torna questionável a aplicação de tal técnica em altas temperaturas.

Em um terceiro tipo de experimento, a liberação do Hélio do Níquel foi estudada simultaneamente com a implantação de partículas alfa⁽¹⁵⁾. Observou-se forte aprisionamento e aglomeração, limitando o experimento a um intervalo de temperatura pequeno, causando dúvidas quanto à aplicação do método em outros metais.

No presente trabalho, o Hélio criado pela reação (n,α) foi simulado pela implantação homogênea, na temperatura ambiente, de partículas alfa em um cíclotron compacto, e sua liberação foi observada, em temperaturas acima da temperatura ambiente, durante recozimentos lineares e isotérmicos. Com a finalidade de evitar a aglomeração dos átomos de Hélio, reduziu-se a concentração inicial e a espessura das amostras a níveis tais que, as menores quantidades de Hélio liberadas estavam no limite de detecção do espectrômetro de massa. Limitou-se a concentração inicial ao intervalo compreendido entre 10^{-3} e 10 ppm e a espessura das amostras ao intervalo entre 5 e 50 μm . Para o sistema He-Metal foram utilizados os metais Ouro, Prata e Alumínio. Embora estes metais puros não sejam diretamente aplicados como elementos estruturais em reatores nucleares, eles foram usados no presente trabalho com o objetivo de identificar os mecanismos de difusão do Hélio, e para tal, é desejável eliminar complicações do tipo transformações de fase, compo-

sição do material; impurezas, etc. Associa-se o fato de que estes metais têm sido extensivamente estudados e suas propriedades são atualmente bem conhecidas.

Desta maneira, foi possível estabelecer uma metodologia capaz de evidenciar experimentalmente a ocorrência da difusão livre dos átomos de Hélio e distingui-la dos processos de aglomeração, investigando-se a dependência do espectro da liberação do Hélio em função do tempo, temperatura, espessura da amostra e concentração inicial.

No capítulo II são analisados alguns pontos básicos dos danos de radiação nos materiais, enfatizando-se a produção de Hélio através de reações de transmutação nuclear e os diferentes métodos experimentais empregados para a sua introdução nos metais. O capítulo III é dedicado a uma revisão de duas propriedades atômicas do Hélio: solubilidade e difusão. Segue-se uma detalhada apresentação das técnicas experimentais aplicadas no capítulo IV. Os resultados experimentais obtidos são descritos no capítulo V, e a difusão livre dos átomos de Hélio em temperaturas acima da temperatura ambiente é discutida no capítulo VI. No capítulo VII são mencionadas as conclusões obtidas com o presente trabalho, bem como algumas sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO NEUTRÔNICA COM A MATÉRIA

GERAÇÃO DE HÉLIO

Neste capítulo são revistas algumas particularidades dos danos de radiação em metais, produzidos pela radiação neutrônica, que implicam na geração de Hélio nos materiais estruturais. Também são descritas algumas técnicas experimentais utilizadas na introdução de Hélio em metais, como simulação de sua produção por nêutrons.

II.1 INTERAÇÃO DO NÊUTRON INCIDENTE COM A REDE CRISTALINA

Os materiais utilizados em ambientes nucleares, além de estarem sujeitos a condições agressivas, tais como, ambientes corrosivos, esforços mecânicos, etc., que tendem a diminuir sua vida útil, suportam uma condição adicional: os componentes de reatores estão expostos a fluências altas de partículas energéticas, que causam mudanças em sua estrutura cristalina, alterando consequentemente suas propriedades físicas. Como exemplo, a influência da irradiação com nêutrons sobre as propriedades magnéticas de ligas FeNi pode ser vista na ref. (16). H. Ullmaier e W. Schilling⁽¹⁷⁾ revisam os aspectos mais importantes relacionados com os danos de radiação em materiais metálicos, que implicam em operações de segurança e de economia em reatores nucleares. É essencial adquirir o máximo possível de conhecimento dos mecanismos dos danos

de radiação, e usar estas informações no desenvolvimento de ligas mais resistentes à radiação.

Atualmente existe uma tecnologia bem desenvolvida para os reatores de fissão nuclear. Ela é importante, não somente na otimização dos atuais reatores, mas também no sentido de gerar subsídios para o desenvolvimento dos futuros reatores de fusão.

Os danos de radiação observados macroscopicamente são conseqüências de duas interações elementares entre a radiação incidente e os átomos da rede⁽¹⁷⁾:

a) o nêutron incidente, com energia E , transfere uma energia de recuo, T , ao átomo da rede (fig. 1). Se esta energia de recuo for

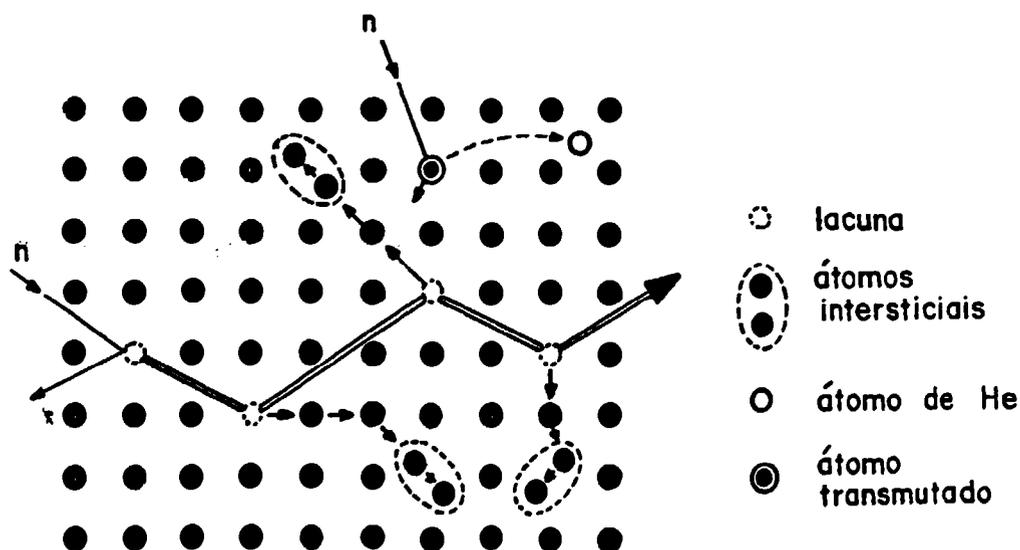


FIGURA 1: A interação de nêutrons de alta energia com os núcleos dos átomos de materiais estruturais podem provocar: átomos deslocados de suas posições (intersticiais) e lacunas, e produtos de transmutação (por exemplo, Hélio, produzido pela reação (n, α)). (Segundo ref. (18)).

menor que a energia de limiar para o deslocamento, T_d (quando $T < T_d$, não ocorre deslocamento), um par lacuna-intersticial (par de Frenkel) é criado e

- b) o nêutron incidente pode causar reações nucleares de transmutação, introduzindo concentrações consideráveis de átomos diferentes aos da matriz (átomos de impureza) no material. Particularmente importante é o gás Hélio, que é produzido pela reação nuclear (n, α) , pois ele desempenha um papel significativo no comportamento de metais e ligas metálicas sob irradiação com nêutrons.

II.1.1 Deslocamentos de átomos

O processo de produção de pares de Frenkel pode ser dividido em três etapas⁽¹⁸⁾:

A primeira etapa é a interação do nêutron incidente com o átomo da rede (choque primário), caracterizada pela probabilidade de um nêutron incidente, com energia E , transferir uma energia de recuo, T , ao átomo da rede, isto é, por uma secção de choque diferencial $d\sigma(E, T)/dT$. Este evento (choque primário) é completado em cerca de 10^{-18} s.

Numa segunda etapa, o recuo primário, com energia T , é freado pela colisão com outros átomos da rede. Se T for muito maior que a energia de limiar, o átomo deslocado no recuo primário pode deslocar outros átomos da rede, produzindo o que é chamado de deslocamento em cascata. A energia de limiar para o deslocamento, definida como a energia de recuo mínima que um átomo da rede deve receber do nêutron incidente para ser permanentemente deslocado de sua posição, é dependente da orientação cristalográfica⁽¹⁹⁾: por exemplo, em metais de estrutura cúbica de face centrada, ela é me-

nor segundo as direções de empilhamento máximo, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$, sendo chamada de energia de deslocamento atômico mínima, $T_{d,mín}$. Para fins práticos, é importante a chamada energia de limiar efetiva, T_d , que é um valor médio, onde todas as direções de recuo estão distribuídas aleatoriamente.

No deslocamento em cascata, a grandeza importante, chamada função de dano, $v(T)$, é definida como o número médio de átomos deslocados pelo recuo primário, com energia T , sendo normalmente avaliada a partir do modelo de Kinchin-Pease modificado^(20,21):

$$\begin{aligned}
 v(T) &= 0 & \text{p/ } 0 < T_{\text{dano}} \\
 v(T) &= 1 & \text{p/ } T_d \leq T_{\text{dano}} < 2 T_d \\
 v(T) &= \frac{\beta \frac{T}{\eta}}{2 T_d} = \frac{\beta T_{\text{dano}}}{2 T_d} & \text{p/ } T_{\text{dano}} \leq 2 T_d
 \end{aligned} \tag{1}$$

onde η leva em conta que parte da energia T é perdida em excitação eletrônica, sendo T/η chamada de energia de dano, T_{dano} , a energia disponível para deslocamentos atômicos, e β inclui o caráter de esfera não rígida da interação dos átomos da rede. De acordo com simulação por computadores vale cerca de 0,8⁽²¹⁾.

Conhecendo-se a função de dano $v(T)$ e a secção de choque diferencial $d\sigma(E,T)/dT$, pode-se calcular a quantidade que caracteriza os danos de radiação, chamada de taxa de deslocamento, \dot{K} , dada em deslocamento por átomo por segundo (dpa/s):

$$\dot{K} = \int_0^{E_{\text{máx}}} \int_{T_{d,mín}}^{T_{\text{máx}}} v(T) \frac{d\sigma(E,T)}{dT} \frac{d\phi(E)}{dE} dT dE = \sigma_d \cdot \phi \tag{2}$$

onde $d\phi$ é o fluxo de partículas incidentes no intervalo de energia dE . A quantidade σ_d é chamada seção de choque de deslocamento e ϕ , fluxo instantâneo. A segunda etapa termina em aproximadamente 10^{-13} s, quando a energia cinética dos átomos na cascata cai a um valor abaixo da energia de limiar, e nenhum deslocamento posterior ocorre. Esta energia restante é então dissipada nas vizinhanças da rede. Durante tal intervalo de tempo, cerca de 10^{-11} s, todos os pares de Frenkel próximos (os que possuem os átomos intersticiais muito próximos das lacunas) são instáveis, sendo aniquilados por recombinação. A terceira etapa (dissipação de energia) tem como resultado uma cascata de deslocamentos contendo $v^* \ll v$ defeitos mecanicamente estáveis. A recombinação dos pares de Frenkel próximos aumenta a separação inicial entre os intersticiais e as lacunas dentro da cascata, resultando em um núcleo rico em lacunas (zona diluída) circundado por uma coroa de intersticiais.

Os materiais em reatores são irradiados em temperaturas altas, em que tanto as lacunas como os intersticiais são móveis. Após a formação da cascata, os processos de recozimento térmico reduzem o número de defeitos que migram livremente, aqueles que eventualmente causam mudanças nas propriedades macroscópicas. Para calcular a taxa de produção dos defeitos que finalmente determinam os danos observados macroscopicamente, os valores de \dot{K} , obtidos a partir da relação (2), devem ser multiplicados por um fator de eficiência ξ ($\xi < 1$)⁽¹⁸⁾.

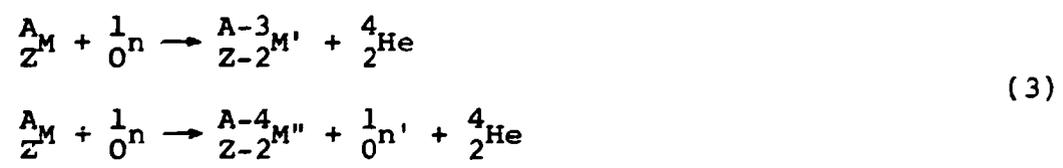
II.1.2 Transmutações Nucleares

As reações nucleares provocadas por colisões inelásticas entre o nêutron incidente e o núcleo dos átomos da rede possuem três conseqüências intimamente ligadas⁽²²⁾:

- a) produção de átomos diferentes aos da matriz cristalina (átomos de impureza). Particularmente importantes são as reações em que são gerados gases, tais como: (n,α), (n,n'α), (n,p), etc.
- b) mudança na composição química do material irradiado. Isto pode produzir instabilidade de fases ou precipitação, com marcantes efeitos sobre as propriedades mecânicas.
- c) radioatividade do núcleo instável resultante da fissão (aspecto significativo, quando se trata do manuseio e armazenagem de componentes estruturais).

É de primordial interesse no presente trabalho a consequência citada no item a): sabe-se que o desempenho de materiais estruturais utilizados em instalações nucleares é fortemente afetado pela presença do gás Hélio, gerado principalmente por reações nucleares induzidas por nêutrons, do tipo (n,α). Entre as numerosas reações de transmutação nuclear, existem três, dignas de serem mencionadas:

- a) reações (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.

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



Esta reação é importante, pois o Níquel é um dos constituintes de muitas ligas candidatas a materiais estruturais, por exemplo, nos aços inoxidáveis.

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



Esta reação é importante por sua alta secção de choque.

O estímulo ao estudo do gás Hélio nos metais, bem como de seus efeitos sobre as propriedades macroscópicas, originou-se do trabalho de R.S. Barnes⁽²³⁾, 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.

A presença de Hélio tornar-se-á crítica nos futuros reatores de fusão, onde os nêutrons de alta energia levarão a taxas de produção de Hélio de mais de uma ordem de grandeza, quando comparados com os reatores de fissão rápidos: entre 5 a 15 ppm/ano em um reator rápido e entre 50 a 300 ppm/ano em um dispositivo de fusão podem ser produzidos por reações (n, α)⁽¹⁾.

No caso dos futuros dispositivos de fusão nuclear, as reações nucleares (n, α) serão provavelmente as mais críticas, mas não a única fonte de produção de Hélio: os componentes estruturais que revestem o plasma (superfície interna da primeira parede) estarão sujeitos a altos fluxos de partículas alfa, que serão implanta

das na região próxima à superfície da parede. Outra fonte de produção de Hélio será a criação de ^3H pelo decaimento do Trítio, sendo considerável em algumas ligas refratárias de estrutura cúbica de corpo centrado, por exemplo, à base de Nb ou V, candidatas a materiais para a primeira parede.

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⁽²⁾, existe uma forte tendência à sua precipitação em bolhas. Os lugares mais prováveis para a nucleação das bolhas são as interfaces de precipitados, discordâncias e principalmente os contornos de grão^(6,7). Isto leva a efeitos macroscópicos observáveis, como a 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⁽²²⁾. Segundo K. Farrel⁽⁸⁾, os gases são essenciais para a formação de cavidades, sendo o Hélio o mais atuante na nucleação: a introdução prévia de 10 ppm de Hélio aumenta a concentração de cavidades cerca de dez vezes, apesar da presença de quantidades significativamente maiores de outros gases.

Assim, da interação da radiação neutrônica com a rede cristalina, conclui-se que existem dois parâmetros importantes, de

correntes dos efeitos da radiação: a taxa de deslocamento, \dot{K} , e a taxa de produção de Hélio, \dot{P} . Existem alguns efeitos que dependem principalmente da quantidade total de Hélio gerada (por 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 (razão ppm de He/dpa)⁽¹⁸⁾.

II.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS PARA A INTRODUÇÃO DE HÉLIO EM METAIS

No estudo do comportamento do Hélio nos metais ou da mudança produzida em alguma propriedade física relacionada com a sua presença, torna-se necessário gerá-lo dentro do material, através das reações de transmutação (descritas na seção anterior). Uma alternativa é simular sua presença, introduzindo-o por algum outro método, por exemplo, decaimento radioativo do Trítio ou implantação de íons.

II.2.1 Reatores Nucleares

Os atuais reatores de fissão constituem a maneira mais importante de gerar Hélio para a pesquisa de materiais estruturais.

Quando esta pesquisa é dirigida aos materiais a serem utilizados neles próprios, não se tem uma simulação dos efeitos da radiação, sendo os materiais irradiados em condições reais, isto é, nas mesmas condições que são empregados nas instalações nucleares.

Eles se tornam importantes técnicas de simulação, quando se dirige um estudo de materiais a serem utilizados nos futuros reatores de fusão: o dano é causado por nêutrons que criam uma es-

estrutura de danos similar aos nêutrons dos reatores de fusão. Todos os resultados obtidos até agora, numa grande variedade de experimentos realizados no desenvolvimentos de reatores rápidos, servem de infra-estrutura na pesquisa de materiais para reatores de fusão. Mas, com exceção das ligas contendo Níquel, nas quais em reatores de espectro misto podem ser alcançadas razões ppm He/dpa comparáveis aos previstos em reatores de fusão (equação (4)), a produção de Hélio por nêutrons de fissão é muito baixa, implicando em irradiações por tempos prolongados, trazendo como consequência amostras com alta radioatividade, desvantagens de vital importância na aplicação da técnica.

II.2.2 Decaimento Radioativo do Trítio

O uso do Trítio como técnica de introdução controlada de Hélio em metais foi descrito por R. Blackburn⁽²⁴⁾ em um estudo sobre gases inertes em metais, e tem sido aplicada por alguns pesquisadores^(14, 25, 26, 27, 28, 29).

O método utiliza o fato de que o Hidrogênio e seus isótopos possuem alta solubilidade e difusividade em alguns metais e ligas metálicas, consistindo em dissolver Trítio não estável, que subseqüentemente decai em ^3He , com meia vida de 12,3 anos.

A vantagem do método é que ele permite introduzir Hélio uniformemente em todo o volume da amostra e em tempos razoáveis, associado ao fato de que o Trítio decai em ^3He sem produzir deslocamentos atômicos. Isto é importante quando se deseja estudar o comportamento do Hélio em baixas temperaturas, por exemplo, a migração de átomos de Hélio via posições intersticiais, onde a produção de lacunas deve ser evitada (existe uma forte interação entre os átomos de Hélio e as lacunas). Por outro lado, esta vantagem pode

ser questionável em temperaturas acima da temperatura ambiente, onde os átomos de Hélio intersticiais são móveis. Neste caso, o Hélio retido na amostra está necessariamente aprisionado em outros sumidouros, que são bem menos definidos do que as lacunas produzidas pela irradiação.

II.2.3 Implantação de íons

O bombardeamento com íons leves constitui uma outra maneira de introduzir Hélio nos metais, onde diversas variações são possíveis:

Pode-se gerar Hélio pelo bombardeio de prótons ou dêuterons, via reações (p,α) e (d,α) , respectivamente. Por exemplo, irradiações com dêuterons, com 15 MeV de energia, ou prótons, com 20 MeV de energia, em aços inoxidáveis produzem as mesmas taxas de deslocamentos atômicos e de produção de Hélio que as esperadas em um reator de fusão⁽⁶⁾, embora a quantidade de Hélio total gerada é limitada à corrente do feixe de íons, tendo como consequência tempos de irradiação longos. Assim, uma observação de algum efeito a longo prazo em materiais estruturais de um reator de fusão, devido à presença de Hélio, necessitaria meses de irradiação com prótons ou dêuterons. Esta técnica é restrita ao estudo de fenômenos que dependem da taxa de danos e não do nível de Hélio acumulado, por exemplo, a fluência (creep) induzida pela irradiação^(30,31).

H.R. Glyde e K.I. Mayne^(12,13) utilizaram prótons, com energia de 150 MeV, para introduzir Hélio no Alumínio e Magnésio, via reação (p,α) .

A técnica mais efetiva de se introduzir Hélio em um metal, de maneira controlada, é o bombardeamento com partículas alfa, onde a razão ppm He/dpa é alta, isto é, altas concentrações de

Hélio podem ser implantadas com pequena quantidade de deslocamentos atômicos.

D.S. Whitmell e R.S. Nelson⁽³²⁾ empregaram partículas alfa, com 40 MeV de energia, para introduzir Hélio no Níquel e em aços inoxidáveis. Alguns autores^(3,4,6,7,33,34) utilizaram partículas alfa, com 28 MeV de energia, de ciclotrons compactos, para introduzir Hélio em aços inoxidáveis. Com esta energia, as partículas alfa penetram em amostras com espessuras suficientes para a execução de medições das propriedades mecânicas⁽¹⁸⁾. Além disto, utilizando-se um atenuador de energia, obtém-se uma variação da energia das partículas alfa entre zero e a energia máxima incidente, resultando em uma implantação homogênea em todo o volume da amostra (como no caso do presente trabalho), sendo a radioatividade induzida muito baixa.

Como a implantação de partículas alfa permite acumular grandes quantidades de Hélio com pequena produção de pares de Frenkel, ela não é aplicada no estudo de efeitos causados pela combinação de altas taxas de deslocamentos atômicos e de produção de Hélio. Neste caso, pode-se utilizar a técnica de feixe duplo⁽³⁵⁾, que consiste na irradiação simultânea com partículas alfa e prótons, de alta energia.

A figura 2 mostra a relação entre as taxas de produção de Hélio e deslocamentos atômicos, em aços inoxidáveis, em função da energia da partícula incidente, para íons leves (prótons, deutérons e partículas alfa) e para nêutrons em reatores rápidos e de fusão^(18,30).

Uma outra técnica utilizada é a implantação de íons de Hélio com energias suficientemente baixas, tal que a energia transferida aos átomos da rede é menor que a energia de limiar, não produzindo, desta maneira, deslocamentos atômicos^(36,37). Valores tí-

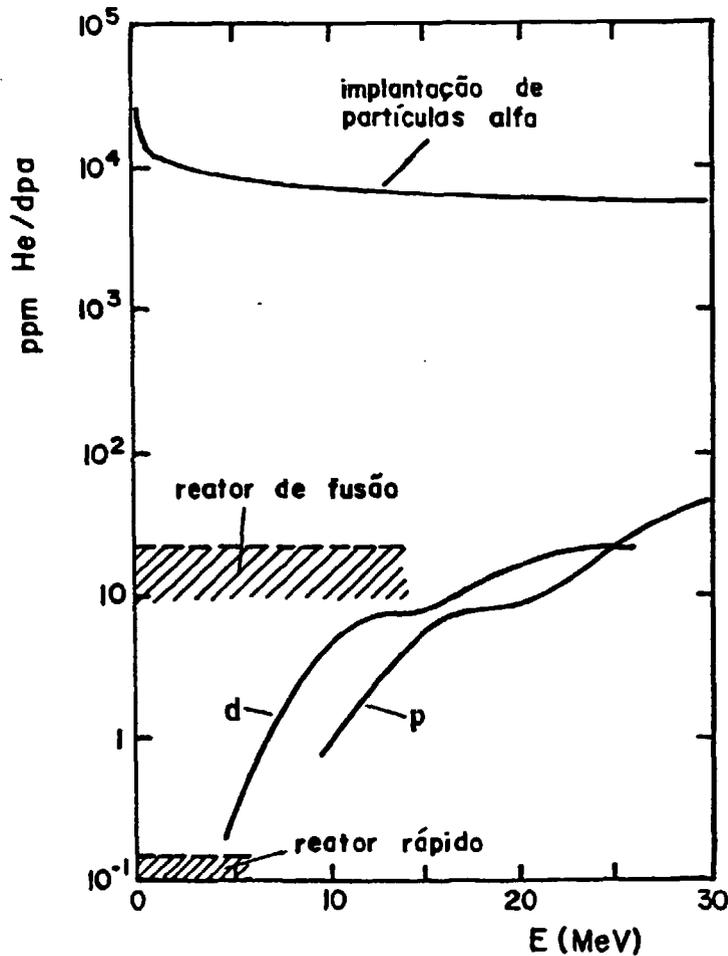


FIGURA 2: Razão entre a produção de Hélio e deslocamentos atômicos em aços inoxidáveis em função da energia, para íons leves (prótons, dêuterons e partículas alfa) e para nêutrons em reatores rápidos e de fusão (indicadas pelas áreas hachuradas)^(18,30).

picos da energia de limiar são da ordem de 20 a 40 eV, obrigando os íons de Hélio incidentes possuírem energias no intervalo entre aproximadamente 50 eV para um metal leve, como o Alumínio, e cerca de 400 eV para metais pesados, como o Ouro e o Tungstênio⁽²⁸⁾. Também neste caso, como os átomos de Hélio são introduzidos no metal sem a produção de deslocamentos atômicos, valem as mesmas observa-

ções feitas para o caso do decaimento do Trítio.

Devido à baixa energia dos íons de Hélio, a implantação é feita somente próxima à superfície, sendo esta a principal limitação no uso do método.

Assim, a aplicação de uma ou outra técnica depende do tipo de experimento a ser realizado, que implica na escolha da partícula e sua energia. Esta escolha é feita em termos da taxa de deslocamentos atômicos, taxa de produção de Hélio e da razão entre as duas, isto é, da razão ppm de He/dpa.

CAPÍTULO III

SOLUBILIDADE E DIFUSÃO DOS ÁTOMOS DE HÉLIO EM METAIS

A presença de pequenas quantidades de Hélio nos materiais estruturais, gerada pelas reações de transmutação, podem 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. Para uma compreensão destes efeitos, é essencial um entendimento das propriedades atômicas do Hélio nos metais, que estão vinculadas às energias que eles possuem nas diferentes posições da rede cristalina do metal, pois elas determinam a solubilidade, difusão, aprisionamento aos defeitos, nucleação e crescimento de bolhas⁽³⁸⁾.

Teoricamente, estas energias são obtidas a partir de simulação por computadores em cristais cujos átomos interagem através de potenciais interatômicos escolhidos convenientemente^(10,39, 40, 41, 42, 43).

Experimentalmente, as informações a respeito destas energias são obtidas principalmente a partir de medições da liberação do Hélio das amostras. Nestes experimentos, o Hélio é inicialmente introduzido no material (as técnicas de introdução foram descritas em II.2), sendo escolhidos convenientemente os parâmetros da introdução: decaimento do Trítio, implantação com energia transferida aos átomos da rede acima ou abaixo da energia de limiar, implantação em baixa ou alta temperatura, razão ppm de He/dpa baixa ou alta, materiais com diferentes composições ou microestruturas, etc.

Após a introdução do Hélio, a amostra é aquecida (com a temperatura variando de uma maneira previamente fixada com o tempo) em um sistema de alto vácuo, e a quantidade de Hélio liberada é acompanhada com um espectrômetro de massa.

III.1 SOLUBILIDADE DO HÉLIO EM METAIS

Das variáveis termodinâmicas do sistema He-Metal^(44,45), a entalpia livre molar parcial, μ_{He} (potencial químico), desempenha um papel importante.

Na condição de equilíbrio termodinâmico, a entalpia livre molar parcial da fase gasosa, μ_{He}^g , é igual a da fase na solução sólida, μ_{He}^s :

$$\mu_{\text{He}}^g = \mu_{\text{He}}^s \quad (6)$$

Considerando um estado ideal, μ_{He}^g , para a fase gasosa, pode ser escrito como:

$$\mu_{\text{He}}^g = kT \ln \frac{P}{kT} \left(\frac{h^3}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \quad (7)$$

onde: k: constante de Boltzmann

T: temperatura (K)

P: pressão de Hélio

h: constante de Planck

m: massa do átomo de Hélio

Para uma solução ideal, diluída, na fase sólida, isto é, para o caso de uma concentração de Hélio baixa ($C_{\text{He}} \ll 1$), tem-se:

$$\mu_{\text{He}}^s = \Delta H^f - T\Delta S + kT \ln C_{\text{He}} \quad (8)$$

onde: ΔH^f : energia de formação, necessária para transferir um átomo de Hélio, em repouso na forma gasosa, do infinito para uma rede cristalina

ΔS^f : entropia vibracional

C_{He} : concentração atômica do Hélio no metal.

Considerando as equações (6), (7) e (8), no equilíbrio termodinâmico, a concentração atômica de Hélio que pode ser dissolvida em um metal é dada por

$$C_{He} = \frac{h^3 P}{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}} \exp\left(\frac{\Delta S^f}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^f}{kT}\right) \quad (9)$$

Nesta equação, vê-se que a quantidade de Hélio que pode ser dissolvida em um metal aumenta com o aumento da temperatura, pois o fator exponencial predomina.

A energia de formação, ΔH^f , depende da ocupação dos átomos de Hélio, se eles são dissolvidos substitucional ou intersticialmente. Para soluções substitucionais, ela é a soma da energia de formação de uma lacuna (E_L^f) e da energia necessária para trazer um átomo de Hélio de fora de um cristal, de uma distância infinita, à uma lacuna já existente (E_{HeL}^f). Com um exemplo, para o Níquel, E_L^f foi determinada por W. Wyslik e M. Feller-Kniepmeier⁽⁴⁶⁾ como sendo 1,58 eV, e E_{HeL}^f foi teoricamente calculado por W.D. Wilson e R.A. Johnson⁽⁴⁷⁾ como sendo 1,3 eV dando um valor de $\Delta H_s^f = 2,97$ eV para solução substitucional. Este valor é menor que o calculado teoricamente para solução intersticial⁽⁴⁷⁾, de 4,52 eV. Para o Ouro, segundo cálculos teóricos⁽⁴⁷⁾, $E_{HeL}^f = 0$ para solução substitucional, e $\Delta H_i^f = 2,03$ eV para solução intersticial. Estes valores indicam que as posições substitucionais são energeticamente favoráveis e, neste caso, praticamente nenhum gasto adicional de energia é necessário para trazer um átomo de Hélio da fase gasosa a uma la

cuna existente⁽³⁹⁾. Isto significa que, a energia de formação da solução substitucional deve ser igual à energia de formação de uma lacuna⁽⁴⁴⁾.

Demonstrou-se experimentalmente^(2,44) que a solubilidade do Hélio nos metais é extremamente baixa, mesmo para altas pressões e altas temperaturas: no Níquel é possível dissolver somente concentrações menores que 10^{-4} ppm de He, 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} ppm de He, no intervalo de temperatura entre 1.000 K e a temperatura de fusão, a uma pressão de 1.000 bar.

A título de comparação, a solubilidade do Hélio no Níquel é tão baixa que, mesmo para pressões muito maiores, como as alcançadas nas pequenas bolhas de Hélio dentro do metal (por exemplo, 500 kbar no Alumínio⁽⁴⁸⁾), a solubilidade limite do Hélio seria alcançada em poucos segundos de irradiação em um reator de fusão⁽⁴⁹⁾.

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

III.2 DIFUSÃO DO HÉLIO EM METAIS

Existem poucos resultados publicados sobre a difusão dos átomos de Hélio em metais, em sua grande maioria correspondentes à difusão em baixas temperaturas.

III.2.1 Difusão do Hélio em Metais em Baixas Temperaturas

Em baixas temperaturas, o objetivo é o estudo da migração dos átomos de Hélio via posições intersticiais. Como existe uma forte interação entre os átomos de Hélio e as lacunas, a produção de pares de Frenkel deve ser evitada, limitando as técnicas de introdução de Hélio para o decaimento do Trítio e implantação com energia transferida aos átomos da rede abaixo da energia de limiar.

No Níquel, V. Philipps e K. Sonnenberg⁽⁵⁰⁾ implantaram Hélio com energia transferida abaixo da energia de limiar, sendo medida posteriormente a liberação do Hélio implantado. Com energia incidente dos átomos de Hélio de 100 eV, à temperatura de 100K, nenhuma liberação foi observada. Por outro lado, introduzindo lacunas adicionais, antes da implantação, através do bombardeamento com íons de Argônio, de 5 keV de energia, foi observado um pico na liberação, no intervalo de temperatura no qual o Hélio se dissocia de uma lacuna. Concluiu-se que, no Níquel, a 80 K, os átomos de Hélio eram móveis, quando ocupavam posições intersticiais. Ele somente era retido, se a amostra estava previamente dopada com lacunas. Com o Hélio implantado em temperaturas menores, observou-se um pico na liberação em aproximadamente 50 K, onde foi determinada uma energia de ativação para a migração dos átomos de Hélio via posições intersticiais de $E_{\text{He}}^m = (0,14 \pm 0,03)$ eV.

D.B. Poker e J.M. Williams⁽⁵¹⁾ também observaram um pico na liberação de Hélio do Níquel em cerca de 50 K, ao qual atribuíram uma energia de ativação de $E_{\text{He}}^m = (0,11 \pm 0,02)$ eV. Entretanto, neste experimento, o Hélio foi introduzido com energias suficientemente altas (35 e 150 keV), resultando na produção de pares de Frenkel. No caso, os átomos de Hélio podiam estar localizados em posições substitucionais, e não intersticiais, tornando duvidosa a decisão de que um mecanismo via intersticial é o atuante.

Em outro experimento com o metal Níquel, G.J. Thomas e

colaboradores⁽²⁶⁾ encontraram uma energia de 0,35 eV para a migração dos átomos de Hélio. Estimativas teóricas⁽⁴²⁾ fornecem valores maiores que os citados, entre 0,4 e 0,5 eV.

Em medições da liberação de Hélio em Níquel, Alumínio e aço inoxidável AISI 304⁽²⁸⁾, depois de sua introdução através do decaimento do Trítio, foram constatadas algumas características comuns:

- a) os átomos de Hélio eram móveis em temperaturas acima de 100K, com energias de ativação da ordem de 0,35 eV,
- b) nos três casos, os átomos de Hélio foram eficientemente aprisionados e
- c) foi observada forte dependência da concentração inicial sobre a fração liberada.

No Ouro, análises de microscopia eletrônica de transmissão mostraram não haver qualquer defeito microestrutural, quando as amostras eram implantadas, com energia transferida aos átomos da rede abaixo do limiar à temperatura ambiente⁽³⁷⁾. Medições da liberação de Hélio mostraram que ele não ficou retido na amostra. Por outro lado, diminuindo a temperatura de implantação para 100K, foi encontrado um pequeno pico na liberação entre 100 e 300 K, e outro maior em aproximadamente 900 K. Situou-se a energia de migração para os átomos de Hélio entre 0,3 e 0,7 eV. Estimativas teóricas fornecem valores para esta energia de 0,72⁽¹⁰⁾ e 0,86 eV⁽³⁹⁾.

Segundo cálculos teóricos efetuados por M.I. Baskes e C. F. Melius⁽¹⁰⁾, a energia de migração de átomos de Hélio no Alumínio é de 0,33 eV, na Prata é de 0,65 eV e no Cobre é de 0,63 eV.

Utilizando implantação com energia transferida aos átomos da rede abaixo da energia de limiar e análise por microscopia de campo iônico, A Wagner e D.N. Seidman⁽⁵²⁾ encontraram que os átomos de Hélio, no Tungstênio, eram imóveis a 90 K e altamente mó-

veis a 110 K. Eles determinaram uma energia de migração para o Hélio de $E_{\text{He}}^m = (0,28 \pm 0,04)$ eV, estando em bom acordo com previsões teóricas, de 0,24 eV⁽⁵³⁾.

C.G. Chen e colaboradores⁽²⁹⁾ estudaram a mobilidade do Hélio no Nióbio, através de medições da resistividade elétrica. O Hélio foi introduzido pelo decaimento do Trítio. Segundo estes resultados, o Hélio possuía mobilidade em temperaturas acima de 295 K, e sua precipitação em bolhas ocorria nos contornos de grão. Duas suposições foram feitas: a primeira foi a de que a mobilidade poderia ser atribuída aos átomos de Hélio em posições intersticiais; a segunda foi a de que ela poderia ser atribuída aos pequenos aglomerados formados pela rápida difusão do ^3He , depois da transmutação do Trítio. Estas alternativas não puderam ser distinguidas com base nestes dados, mas o processo foi caracterizado por uma energia de ativação de 0,66 eV.

III.2.2 Difusão do Hélio em Metais em Altas Temperaturas

Em altas temperaturas, tanto do ponto de vista teórico, como do ponto de vista experimental, existem poucos estudos sobre a difusão dos átomos de Hélio em metais⁽⁹⁾.

Com relação às técnicas para a introdução de Hélio, um aspecto importante deve ser levado em consideração: à temperatura ambiente, os átomos de Hélio em posições intersticiais são móveis, conforme determinado para o Níquel⁽⁵⁰⁾, Ouro⁽³⁷⁾, Alumínio⁽²⁸⁾, Tungstênio⁽⁵²⁾ e Molibdênio⁽⁵⁴⁾. Por isso, é discutível a aplicação de técnicas que não provocam deslocamentos atômicos (decaimento do Trítio, implantação com energia transferida aos átomos da rede abaixo da energia de limiar), onde o Hélio retido na amostra deve estar em outras imperfeições da rede, que não as lacunas.

A maioria das informações sobre a mobilidade do Hélio foram obtidas a partir da implantação de Hélio, à temperatura ambiente, e da observação do espectro de sua liberação em subseqüentes recozimentos das amostras, sendo associados os picos observados na liberação com a difusão do Hélio. Em alguns experimentos, a dissociação de vários complexos He-lacuna é o processo dominante na liberação^(54,55), sendo, nestes casos, determinada a energia de dissociação destes complexos.

R. Kelly e C. Jech⁽⁵⁶⁾, baseando-se em resultados experimentais obtidos em materiais bombardeados com íons de gases inertes de energias entre 1 e 50 keV, identificaram cinco estádios para o processo de liberação:

- a) o estádio IA, para baixas energias de bombardeamento e baixas doses, foi descrito como a liberação de gás que ocorria bem abaixo do intervalo de temperatura esperado para a auto-difusão e para o recozimento da desordem induzida pelo bombardeamento, sendo explicado em termos do gás que estava casualmente localizado em posições de alta mobilidade, como posições intersticiais;
- b) o estádio IB, mais evidente em altas doses, independente da energia do íon incidente, ocorria também abaixo do intervalo de temperatura esperado para a auto-difusão, sendo explicado em termos do gás que era liberado durante o recozimento da desordem induzida pela implantação. Este mecanismo é chamado de processo de difusão de danos,
- c) o estádio IIA foi definido como a liberação de gás no intervalo de temperatura esperado para a auto-difusão, sendo mais evidente em baixas doses. Tal liberação foi suposta ser de átomos de gás situados em posições substitucionais,
- d) o estádio IIB ocorria em temperaturas ligeiramente acima do es-

tádio IIA, mas ainda dentro do intervalo esperado para a auto-difusão, sendo mais evidente em doses moderadas. O mecanismo da liberação foi suposto envolver a difusão normal, como no estágio IIA, mas com aprisionamento fraco, isto é, interações do tipo gás-gás e

e) o estágio III, mais evidente em altas doses e com materiais não sujeitos à desordem induzida pelo bombardeio, correspondia à liberação de gás em temperaturas bem acima do previsto para a auto difusão, sendo atribuído ao movimento de bolhas de Hélio.

D.S. Whitmell e R.S. Nelson⁽³²⁾ introduziram Hélio no Níquel de duas maneiras: bombardeamento com íons de Hélio, com energia de 25 keV e implantação homogênea (com o auxílio de um degradador de energia) de partículas alfa, com 40 MeV de energia. Eles encontraram que o comportamento da liberação foi similar nos dois casos, e se deu em três estádios, com picos de liberação em 570, 770 e 1070 K. O pico em 570 K foi atribuído ser devido à mobilidade do Hélio durante o recozimento dos danos de radiação, sendo a quantidade de Hélio liberada praticamente independente da concentração inicial do gás. No pico a 770 K, a liberação foi ligeiramente dependente da concentração, sendo maior para concentrações menores. Neste intervalo, o Hélio difundia-se normalmente e, sendo praticamente insolúvel, ocorria precipitação em bolhas, a menos que estivesse suficientemente próximo da superfície para escapar. Em amostras implantadas com íons de 25 keV, foi calculada uma energia de ativação de 2,0 eV. No pico a 1.070 K, foi encontrado que a liberação era extremamente dependente da concentração, sendo pouco provável que ela ocorresse devido à difusão de bolhas, ao contrário das previsões de R. Kelly e C. Jech⁽⁵⁶⁾.

D.J. Reed e colaboradores⁽⁵⁷⁾ estudaram a liberação de Hélio do Níquel e do aço inoxidável AISI 304, bombardeando as amostras

tras com íons de Hélio, com energias entre 30 e 1.000 eV. No Níquel, foram observados sete picos no espectro da liberação, nas temperaturas de 480, 860, 1.170, 1.290, 1.380 e 1.540 K, sendo calculadas as energias de ativação de 1,3, 2,3, 2,7, 3,1, 3,3, 3,6 e 4,1 eV, respectivamente. Os picos em 480 e 860 K foram atribuídos ao recozimento dos danos de radiação. O pico em 1.170 K, que mostrou uma tendência a se mover para temperaturas maiores com o aumento da energia do íon incidente, foi associado com a auto-difusão. Os demais picos foram supostos corresponder às interações complexas entre os átomos de Hélio e as lacunas, levando eventualmente ao crescimento de bolhas de Hélio.

J.R. Cost e colaboradores⁽¹⁴⁾ introduziram Hélio no aço inoxidável AISI 304 pela técnica do decaimento do Trítio. A liberação do gás se deu em dois intervalos de temperaturas, o primeiro próximo de 570 K e o segundo entre 1.070 K e o ponto de fusão. Recozimentos isotérmicos próximos de 570 K revelaram que a liberação podia ser descrita pela soma de duas exponenciais, com tempos de relaxação diferindo por um fator de dez, sendo chamadas de liberação rápida (0,85 do total liberado) e liberação lenta. Foram calculadas energias de ativação de 0,05 e 0,16 eV, respectivamente. Estes valores baixos de energias de ativação se enquadram mais em um mecanismo de difusão via posições intersticiais do que via posições substitucionais. A liberação encontrada acima de 1.070 K foi atribuída à difusão de bolhas de Hélio.

A difusão do Hélio no Alumínio foi medida, no intervalo de temperatura entre 600 e 820 K, por G.T. Murray⁽¹¹⁾. Os átomos de Hélio foram introduzidos pela técnica de ionização (bombardeamento de uma folha de Alumínio com íons de Hélio, acelerados por uma diferença de potencial de 500 Vcc). As constantes de difusão encontradas foram:

$$D\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right) = 5,3 \times 10^{-5} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{0,69 \text{ eV}}{kT}\right) \quad (10)$$

O autor exclui um mecanismo de difusão via intersticial, supondo atuar um mecanismo de difusão substitucional. Foi verificada a precipitação do Hélio em bolhas.

Outro estudo da difusão do Hélio no Alumínio foi feito por H.R. Glyde e K.I. Mayne⁽¹²⁾. Eles introduziram o Hélio através do bombardeamento com prótons, com energia de 150 MeV, via reação (p,α). A liberação do Hélio foi acompanhada durante recozimentos isotérmicos, no intervalo de temperatura entre 670 e 900 K. Algumas conclusões puderam ser tiradas deste estudo:

- a) os átomos de Hélio foram aprisionados no Alumínio pela difusão a aglomerados de lacunas, cuja densidade depende da dose de irradiação,
- b) quando a concentração de Hélio era suficientemente baixa, uma fração significativa do Hélio introduzido podia ser liberada sem precipitação,
- c) esta liberação ocorria quase que completamente nos primeiros instantes do recozimento, indicando que existia um período de difusão não restrita, antes que a precipitação tomasse lugar e
- d) antes do aprisionamento, as medições da migração do Hélio sobre distâncias macroscópicas forneceram coeficientes de difusão expressos por:

$$D\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right) = (3,0 \pm 1,5) \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{(1,58 \pm 0,06) \text{ eV}}{kT}\right) \quad (11)$$

A energia de ativação encontrada 1,58 eV, é relativamente próxima da energia de auto-difusão, 1,28 eV⁽⁵⁸⁾, mas bem diferente da encontrada por G.T. Murray⁽¹¹⁾.

H.R. Glyde e K.I. Mayne⁽¹³⁾ estudaram também a difusão do Hélio no Magnésio. O Hélio foi introduzido pelo bombardeamento com prótons, com energia de 150 MeV, via reação (p,α) , e pelo bombardeamento com íons de He (1 MeV). A liberação de Hélio foi acompanhada durante recozimentos isotérmicos, realizados entre 620 e 840 K. Os coeficientes de difusão mostraram ser dependentes da concentração, sendo calculadas as seguintes energias de ativação : 1,69 eV para uma concentração inicial de Hélio de aproximadamente 1 ppm de He, e 1,56eV para uma concentração inicial de $3-6 \times 10^{-2}$ ppm de He.

A difusão do Hélio no Níquel foi estudada por V.Philipps e colaboradores⁽¹⁵⁾. O Hélio foi implantado em temperaturas entre 1.070 e 1.520 K, com profundidade de penetração entre 18 e 80 μm . A liberação do Hélio da amostra foi medida simultaneamente em função do tempo decorrido após incidir o feixe de íons na amostra ou freá-lo completamente, com um anteparo. De medições da dependência deste tempo como função da temperatura de implantação, foram determinadas as constantes de difusão do Hélio no Níquel:

$$D\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right) = 10^{-2,2 \pm 0,3} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{(0,81 \pm 0,04) \text{ eV}}{kT}\right) \quad (12)$$

Os resultados foram interpretados em termos de um mecanismo de difusão em que o Hélio se dissocia da lacuna, migra via intersticial, até ser novamente aprisionado por outra lacuna.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

O presente trabalho foi realizado no Departamento de Física do Estado Sólido (Institut für Festkörperforschung) do Centro de Pesquisas Nucleares (Kernforschungsanlage) em Jülich, na República Federal da Alemanha.

IV.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os materiais utilizados consistiram de folhas de Ouro, Prata e Alumínio, com 99,999% de pureza, que foram laminadas a várias espessuras no intervalo entre 5 e 50 μm . A seguir, cortaram-se as amostras destas folhas (retângulos de $5 \times 23 \text{ mm}^2$). Estas amostras foram recozidas, antes da implantação, por uma hora em forno cilíndrico, sob vácuo dinâmico de 10^{-6} Torr, nas seguintes temperaturas:

Au: 800°C

Ag: 600°C

Al: 600°C

Após o tratamento térmico inicial, os tamanhos dos grãos, TG, e as espessuras das amostras, d, possuíam as seguintes relações:

Au: $d < \text{TG} < 7 d$

Ag: $d < \text{TG} < 3 d$

Al: $1,5 d < \text{TG} < 13 d$

Conforme pode ser visto, as temperaturas de recozimento

foram tais que os tamanhos dos menores grãos eram maiores ou no mínimo iguais à espessura das amostras.

IV.2 IMPLANTAÇÃO DE HÉLIO

O Hélio, produzido em metais e ligas metálicas submetidas à irradiação neutrônica através da reação (n,α) , foi introduzido no material implantando-se homogeneamente partículas alfa, simulando desta maneira tal processo de transmutação nuclear. Para isto, foi utilizado como acelerador um cíclotron compacto, modelo CV-28, construído pela firma The Cyclotron Corporation. A implantação foi feita com partículas alfa, com energia de 28 MeV.

IV.2.1 Dispositivo de Irradiação

Conseguiu-se uma implantação homogênea utilizando-se o dispositivo de irradiação esquematizado na figura 3.

Pode-se notar que, o feixe de partículas alfa, com energia de 28 MeV, proveniente do cíclotron, passava por uma janela de Alumínio e por um degradador de energia, antes de alcançar as amostras.

Esta visão simplificada é analisada abaixo com maiores detalhes:

Inicialmente o feixe de partículas alfa, com energia de 28 MeV, passava por um colimador de abertura regulável, formado por quatro setores refrigerados a água. No caso do presente trabalho, o feixe colimado apresentava uma área útil de $10 \times 10 \text{ mm}^2$.

Após o colimador, o feixe de íons ou era freado por um interruptor de feixe iônico (ion beam stopper), ou passava livremente, atravessando uma janela de Alumínio, com 60 μm de espessura.

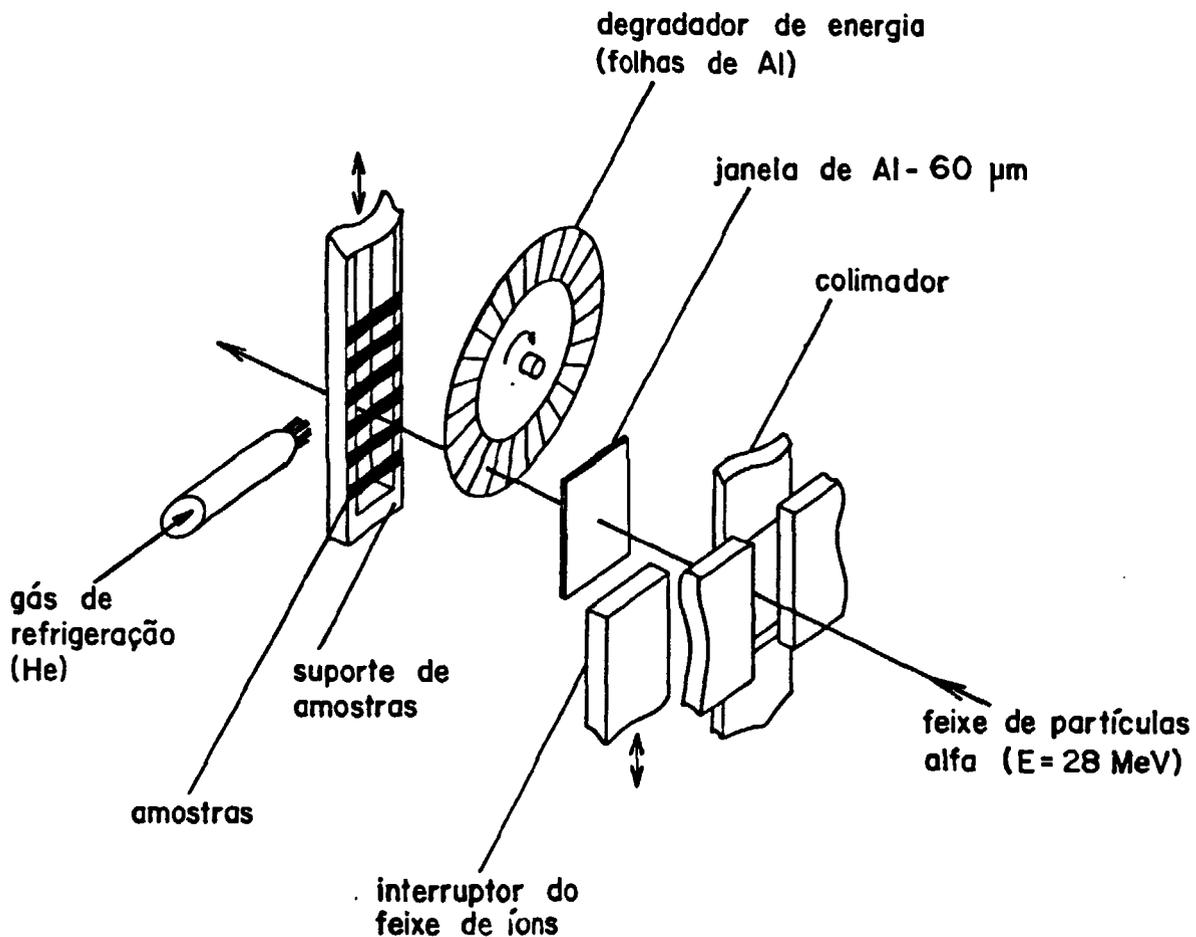


FIGURA 3: Dispositivo utilizado para a implantação de partículas alfa.

ra. Neste ponto o feixe era monoenergético, com energia de 25 MeV. Esta janela separava o dispositivo em duas partes: a linha de feixe de íons (ion beam line) do cíclotron, que era mantida sob vácuo, e a câmara das amostras, que continha o gás Hélio, usado para refrigerá-las.

O interruptor do feixe também era refrigerado a água, e possuía um movimento vertical, acionado pneumaticamente. O conjunto, colimador de quatro setores-interruptor, auxiliava na centralização do feixe de íons que era extraído.

Uma energia variável das partículas alfa foi obtida utilizando-se um degradador de energia, que consistiu em um conjunto de 51 folhas de Alumínio (lâminas de atenuação de energia), de espessuras entre 18 e 281 μm , fixadas em um disco, que girava durante a implantação. O feixe era gradativamente freado pela passagem das partículas alfa por esta circunferência de folhas de Alumínio de diferentes espessuras, obtendo-se energias entre 0 e 24 MeV. Com isto, conseguiu-se uma implantação homogênea entre 0 e 83 μm no Ouro, 0 e 110 μm na Prata e 0 e 263 μm no Alumínio, com passos na profundidade de penetração de 1,7 μm para o Ouro, 2,3 μm para a Prata e 5,3 μm para o Alumínio⁽⁵⁹⁾.

A figura 4 mostra um gráfico do alcance das partículas alfa no Ouro, Prata e Alumínio, obtido a partir da ref. (59).

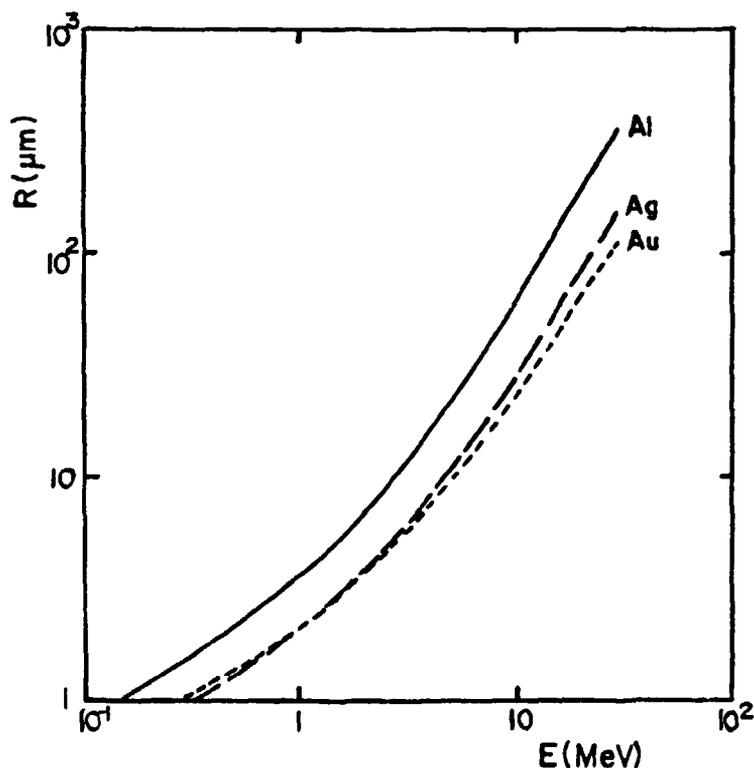


FIGURA 4: Alcance das partículas alfa na Au, Ag e Al em função da energia (ref. (59)).

Normalmente em experimentos de implantação, as amostras são soldadas com Índio em um bloco de Cobre, refrigerado a água. No presente trabalho, devido à pequena espessura das amostras, esta idéia não pôde ser utilizada. No caso, após o tratamento térmico inicial, as amostras (retângulos de $5 \times 23 \text{ mm}^2$) foram fixadas em um suporte de Cobre, em forma de "U", refrigerado a água, e que podia movimentar-se verticalmente. Ele foi construído de maneira a permitir a implantação sucessiva em até sete posições independentes. Em uma destas posições foi colocado um termopar, de NiCr-Ni, para monitoração da temperatura.

A refrigeração das amostras foi feita com gás Hélio, utilizando-se um sistema de refrigeração esquematizado na figura 5.

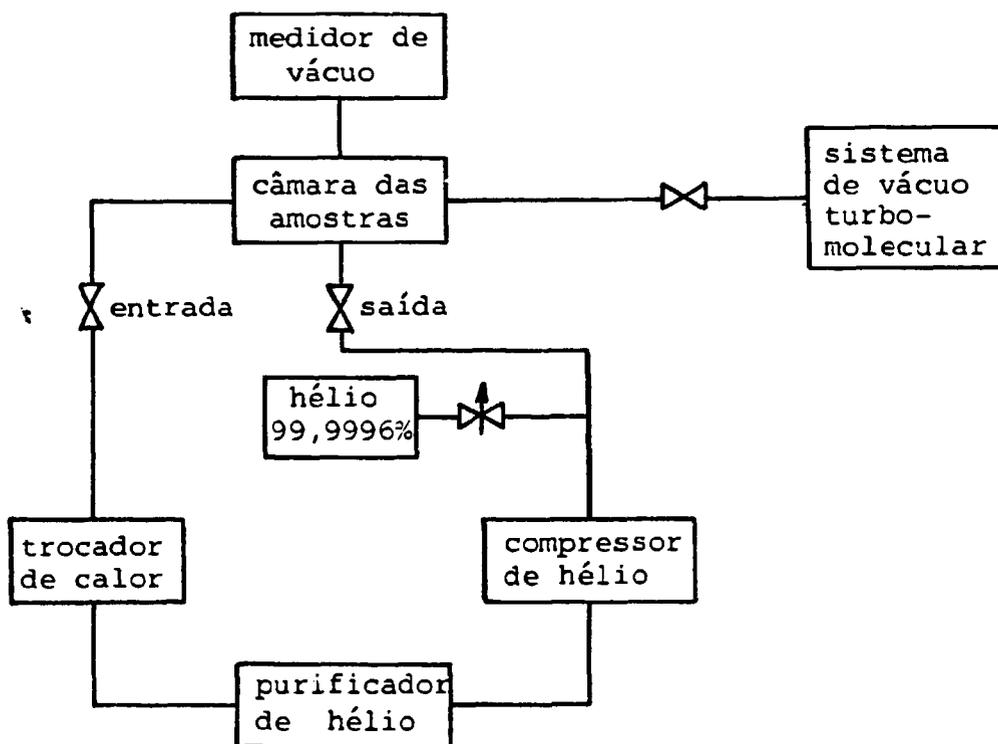


FIGURA 5: Sistema de refrigeração das amostras.

O gás Hélio era acelerado por um compressor de diafrag-

ma, para evitar a contaminação do gás de refrigeração por vapores de óleo. Para reduzir a contaminação da superfície das amostras com gases ativos, tais como O_2 , N_2 , etc., o gás Hélio era continuamente purificado. Depois o gás passava por um trocador de calor e atingia a câmara das amostras antes de retornar ao compressor. Durante a implantação, todo o comando do dispositivo de implantação, bem como válvulas, bombas e medidores do sistema de refrigeração eram operados à distância, dando ao sistema alta versatilidade de operação.

IV.2.2 Parâmetros de Implantação

A seguir, serão analisados alguns parâmetros experimentais ligados diretamente à implantação. A fixação destes parâmetros, ou seja, o estabelecimento das mesmas condições experimentais para todas as amostras, é de fundamental importância para a comparação e reprodutibilidade dos resultados obtidos.

IV.2.2.1 Taxa de Implantação

A taxa de implantação das partículas alfa, isto é, a concentração de átomos de Hélio implantada por unidade de tempo, é dada por:

$$\dot{C}_{He} = \frac{\dot{n}_{He}}{n_{metal}} \quad (13)$$

onde: \dot{n}_{He} : número de partículas alfa por unidade de tempo

n_{metal} : números de átomos do metal.

O número de átomos do metal, n_{metal} , é calculado pela seguinte expressão:

$$n_{\text{metal}} = \frac{\rho}{A} N S R \quad (14)$$

onde: ρ : densidade do metal

A: massa atômica

N: número de Avogadro

S: área irradiada

R: profundidade de penetração das partículas alfa após o atenuador de energia.

O número de partículas alfa por unidade de tempo é:

$$\dot{n}_{\text{He}} = \frac{j S}{2 e} = \frac{i}{2 e} \quad (15)$$

onde: j: densidade de corrente do feixe de partículas alfa

e: carga do elétron

i: corrente do feixe de partículas alfa

Portanto, substituindo-se (14), e (15) em (13), a taxa de implantação é dada por:

$$\dot{C}_{\text{He}} = \frac{i}{2 e} \frac{A}{\rho N S R} \quad (16)$$

Desta maneira, a partir de (16), uma vez fixada a corrente do feixe de partículas alfa, pode ser calculado o tempo de irradiação necessário para se ter uma determinada concentração de Hélio, C_{He} , dentro do metal, ou seja,

$$C_{\text{He}} = \dot{C}_{\text{He}} t \quad (17)$$

IV.2.2.2 Taxas de Implantação Média e Local

Uma vez fixada a concentração inicial de Hélio a ser implantada, surgem dois parâmetros importantes, que devem ser analisados: as taxas de implantação média e local. Eles foram estudados experimentalmente utilizando-se amostras de Ouro, com 18 μm de espessura, sendo implantada a mesma concentração inicial de Hélio: 0,15 ppm. Como foram utilizadas densidades de corrente de até 4,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, as amostras foram soldadas com Índio em um bloco de Cobre refrigerado a água, para evitar superaquecimento ou fusão. Após a implantação, observou-se a liberação do Hélio implantado (a ser discutida em IV.3).

A variação na taxa de implantação média foi obtida pela variação na corrente de íons, sendo utilizadas as seguintes densidades de corrente:

$$j = 0,006; 0,03; 0,15; 0,8 \text{ e } 4,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$$

Para a obtenção da mesma concentração inicial, o tempo de irradiação foi diferente para cada valor de j , conforme as equações (16) e (17).

A variação na taxa de implantação local foi obtida pela variação da velocidade angular do degradador de energia, sendo utilizadas:

$$\omega = 2; 1; 0,7; 0,5; 0,3 \text{ e } 0,2 \text{ rot/s}$$

Em medições da liberação do Hélio implantado, nenhum efeito mensurável foi encontrado, devido às variações nas taxas de implantação média e local.

IV.2.2.3 Fixação dos parâmetros

Limitou-se a implantação ao intervalo entre 10^{-3} a 10 ppm He (10^{-9} a 10^{-5} átomos de Hélio/átomos do Metal). Concentrações menores não foram possíveis de serem estudadas, pois se situavam abaixo do limite de detecção (nos experimentos da liberação de Hélio). Concentrações acima de 10 ppm não eram de interesse devido à aglomeração dos átomos de Hélio. A finalidade precípua do trabalho era estudar a difusão livre dos átomos de Hélio, abaixo da concentração de aglomeração.

A densidade de corrente do feixe foi de $0,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (correspondente a $0,47 \times 10^{12} \alpha/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$), devido a dois fatores. Primeiro, foi para evitar o aquecimento das amostras, pelo feixe, acima de 30°C , sendo elas refrigeradas com gás Hélio. Nestes termos, efetuou-se a implantação à temperatura ambiente. Segundo, foi para atingir tempos de implantação experimentalmente praticáveis. Tomando-se como exemplo a implantação de partículas alfa no Ouro, conforme a equação (16), a taxa de implantação é de $\sim 10^{-3}$ ppm/s. No intervalo de 10^{-3} ppm, a implantação duraria apenas alguns segundos. Uma corrente maior tornaria impraticável a implantação, devido à sua curta duração. É importante frisar a importância do interruptor do feixe de íons, de acionamento rápido, como o utilizado (com acionamento pneumático), pois torna viável a realização de implantações de baixas concentrações de Hélio.

A velocidade do degradador de energia foi fixada em 2 rot/s, garantindo algumas rotações nas irradiações de poucos segundos.

IV.2.2.4 Amostras irradiadas simultaneamente

Conforme citado anteriormente, é comum nos experimentos de implantação soldar as amostras com Índio em um bloco de Cobre

refrigerado a água. Com as amostras utilizadas no presente trabalho não foi possível aplicar este procedimento, devido às suas reduzidas espessuras. A opção foi o projeto de um suporte, no qual as amostras eram presas mecanicamente pelas extremidades e refrigeradas com gás Hélio. Com isto a vantagem obtida foi a possibilidade de irradiação simultânea, que no caso foi de até cinco amostras (sempre respeitando o alcance das partículas alfa). Isto significou uma redução notável no tempo de irradiação, sendo muito importante para as maiores concentrações implantadas.

Em vista disto, houve a necessidade de verificar se não havia nenhum efeito mensurável devido à mudança de parâmetros, tais como, o alargamento do feixe e a degradação de energia pela presença das primeiras amostras. Para tal, implantou-se simultaneamente 0,15 ppm de Hélio em cinco amostras de Ouro, de 18 μm de espessura. Não foram encontradas diferenças nas medições posteriores da liberação do Hélio implantado (convém salientar que a quinta amostra não foi implantada homogeneamente e continha uma concentração de Hélio menor, pois ultrapassava o alcance das partículas alfa).

IV.3 LIBERAÇÃO DO HÉLIO IMPLANTADO (He-RELEASE)

Após a implantação, foram realizados experimentos onde se acompanhou a liberação de Hélio (He-release) durante recozimentos lineares e isotérmicos.

IV.3.1 Dispositivo Utilizado na Medição da Liberação de Hélio

O dispositivo utilizado na medição da liberação de Hélio das amostras pode ser visto, de maneira esquemática, na figura 6.

Antes de cada experimento o dispositivo era evacuado até

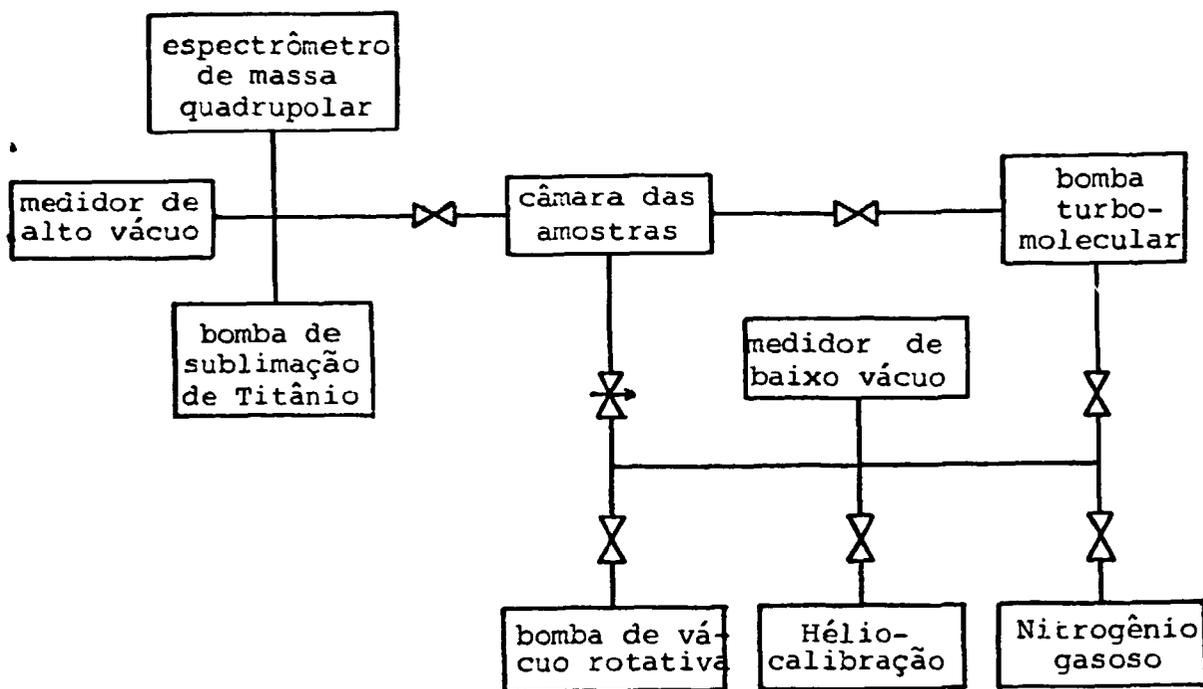


FIGURA 6: Dispositivo utilizado para a medição da liberação de Hélio.

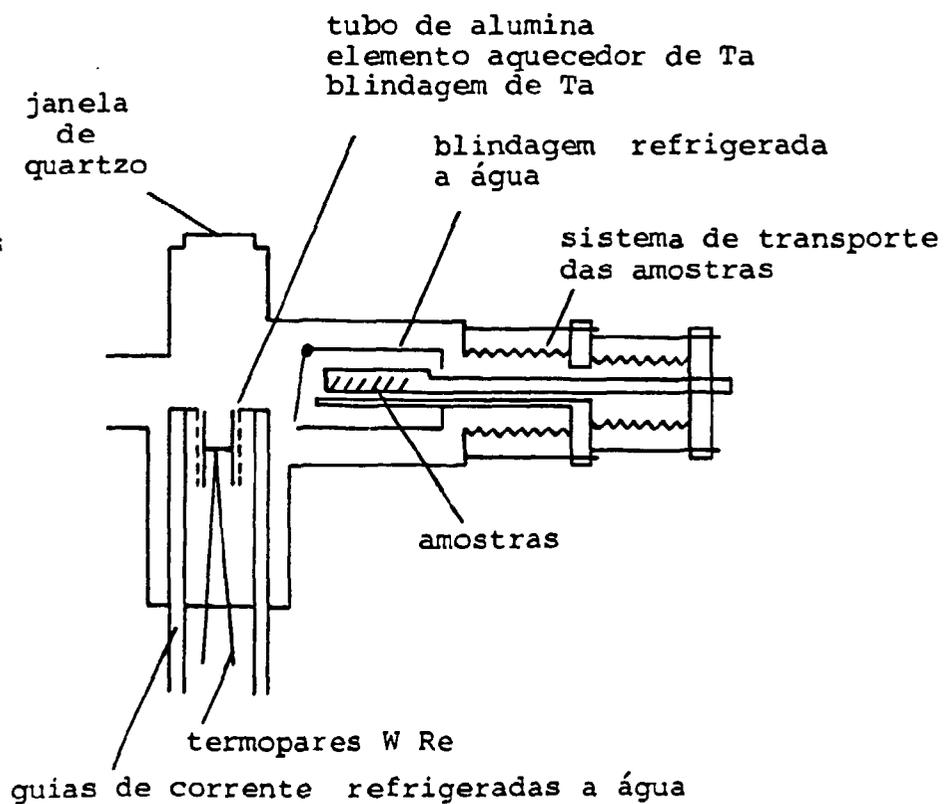


FIGURA 7: Detalhe da câmara das amostras.

10^{-9} Torr aproximadamente, com um sistema de vácuo turbo-molecular. Durante o bombeamento o sistema inteiro era aquecido por quatro horas a -200°C , estando as amostras protegidas por uma blindagem refrigerada a água. Caso a temperatura delas atingisse 60°C , o aquecimento era desligado automaticamente.

Um detalhe da câmara das amostras pode ser visto na figura 7. O forno consistiu em tubo de alumina de 84 mm de comprimento e 6,5 mm de diâmetro interno, envolvido por um elemento aquecedor de Tântalo, aquecido por passagem de corrente elétrica, transmitida por guias refrigeradas a água, onde o elemento era fixado. Foi utilizada uma blindagem de Tântalo, para evitar perdas de calor por radiação.

As amostras caíam sobre uma placa de alumina, colocada no meio do tubo de alumina, onde foram colocados dois termopares de W Re3% - W Re25%. Em alguns experimentos foi colocado um pequeno cadinho de Molibdênio sobre a placa de alumina, para melhorar a condução térmica do forno para as amostras.

O sistema de alimentação do forno pode ser visto, de maneira esquemática, na figura 8.

As amostras utilizadas na medição da liberação de Hélio, foram cortadas das implantadas, e tinham aproximadamente $2 \times 4 \text{ mm}^2$. Desta maneira, cada amostra implantada gerava quatro amostras para estudos da liberação de Hélio, que eram previamente pesadas, medidas suas dimensões (comprimento e largura) e calculada a espessura média.

Para a medição da liberação de Hélio elas foram armazenadas em um suporte, com capacidade para 12 amostras. Este suporte possuía um sistema mecânico que permitia a queda no forno de uma amostra por vez. A introdução da amostra no forno era observada através de uma janela de quartzo, localizada na parte superior do

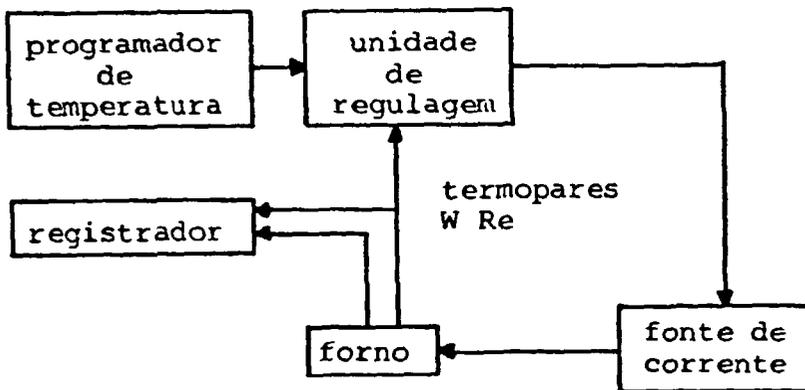


FIGURA 8: Sistema de alimentação do forno.

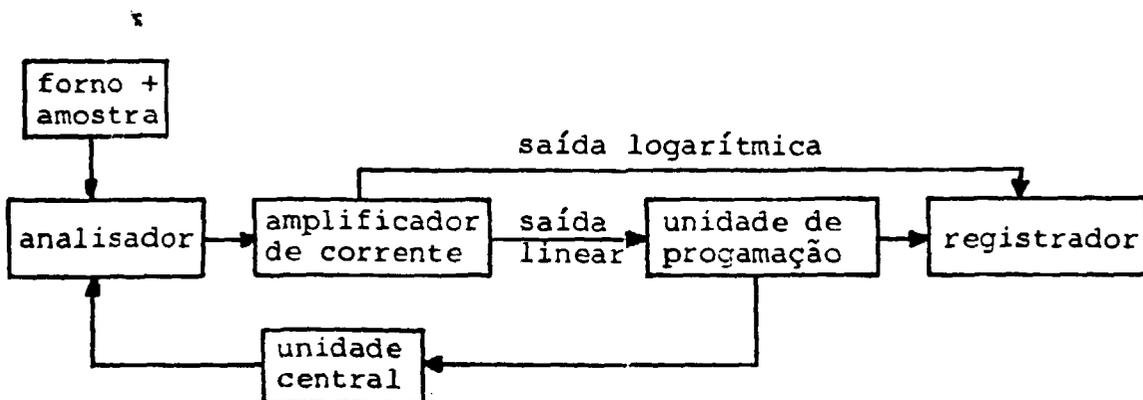


FIGURA 9: Sistema de detecção do Hélio liberado das amostras.

dispositivo. Durante a execução de um experimento com uma amostra, as demais ficavam confinadas em uma blindagem refrigerada a água, que as mantinham à temperatura ambiente.

A detecção do Hélio liberado durante os testes foi feita utilizando um espectrômetro de massa quadrupolar, modelo QMS 311, da firma Balzers. O sistema é mostrado, de maneira esquemática, na figura 9.

A liberação do Hélio foi feita com a câmara das amostras isolada do sistema de alta vácuo, tornando a medição independente da velocidade de bombeamento do sistema, sendo portanto acompanhada a quantidade acumulada do Hélio liberado da amostra. Após completar o experimento, o gás era bombeado e a câmara das amostras era novamente isolada para receber nova amostra.

Os outros gases liberados da amostra possuíam apenas uma influência indireta nas medições, pois eles causavam um aumento na pressão total do sistema, levando a uma perda de medição, caso ela ultrapassasse 10^{-5} Torr, valor máximo admissível de trabalho do espectrômetro de massa. Para bombear outros gases, foi usada uma bomba de sublimação de Titânio entre a amostra e o espectrômetro, mantendo, desta forma, a pressão total do sistema, durante uma medição, em um intervalo conveniente (10^{-7} Torr).

Para minimizar erros causados por mudanças na sensibilidade do espectrômetro de massa, de amostra para amostra, o sistema era periodicamente calibrado pela introdução de quantidades conhecidas de Hélio.

Para a troca das amostras, a pressão interna era igualada à pressão atmosférica pela introdução de nitrogênio gasoso.

As medições foram efetuadas durante recozimentos isotérmicos e lineares, sendo neste caso, a taxa de aquecimento fixada em 50 K/min.

Para se efetuar um recozimento isotérmico, o forno, já com a temperatura desejada estabilizada, era isolado do sistema de alto vácuo, de modo que, a partir do instante que a amostra caía no forno ($t=0$), o Hélio que era liberado podia ser continuamente medido até o fim do recozimento. Após seu término, fundia-se a amostra, retirando-se todo o Hélio nela existente (normalização das medidas), determinando-se assim a concentração inicial de Hélio. Somente após isto o gás era bombeado.

No caso do recozimento linear, o forno (à temperatura ambiente), isolado do sistema de alto vácuo, recebia a amostra. Elevava-se a temperatura, a uma taxa de 50 K/min, até a fusão da amostra, liberando desta forma todo o Hélio nela contido.

IV.3.2 Determinação da Concentração Inicial de Hélio

De acordo com as expressões (16) e (17), a concentração de Hélio implantada, portanto, a concentração inicial de Hélio, é proporcional ao tempo de irradiação e à corrente do feixe de íons.

Durante a implantação, a corrente do feixe não podia ser medida, pois as amostras não estavam isoladas eletricamente, devido à ionização do gás de refrigeração.

Dessa forma, a corrente medida com o auxílio do interruptor do feixe, quando de sua extração, dava uma estimativa grosseira da corrente que realmente incidia nas amostras durante a implantação, devido principalmente à instabilidade do feixe de íons.

O conteúdo inicial de Hélio foi determinado pela fusão da amostra durante os experimentos da liberação de Hélio.

Sendo n_{He} o número de átomos de Hélio implantado, portanto o número de átomos de Hélio liberado após a fusão da amostra, e n_{am} o número de átomos da amostra, a concentração inicial de Hélio

é dada por:

$$C_o = \frac{n_{He}}{n_{am}} \quad (18)$$

Supondo um comportamento de gás ideal:

$$n_{He} = N \frac{P_{He}}{760} \frac{V}{22,4} \quad (19)$$

onde: N : número de Avogadro

P_{He} : pressão parcial de Hélio, medida após a fusão da amostra

V : volume do sistema utilizado nos experimentos de liberação de Hélio.

O número de átomos da amostra, n_{am} , é:

$$n_{am} = \frac{m N}{A} \quad (20)$$

onde: m: massa da amostra

A: massa atômica

Colocando (19) e (20) em (18), a concentração inicial de Hélio, C_o , pode ser calculada da seguinte expressão:

$$C_o = \frac{1}{760 \times 22,4} \frac{P_{He} V A}{m} \quad (21)$$

Assim, com o auxílio de (21), foram calculadas as concentrações iniciais de Hélio contidas nas amostras.

CAPÍTULO V

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos com amostras de Ouro, Prata e Alumínio. Também são apresentados, para efeito de comparação, os resultados obtidos por V. Philipps^(15,60), para a difusão do Hélio no Níquel.

V.1 OURO

As figuras 10, 11, 12, e 13 mostram curvas da liberação de Hélio de amostras de Ouro, de 5, 10, 18 e 54 μm de espessura, respectivamente, obtidas a partir de recozimentos lineares, com uma taxa de aquecimento de 50 K/min. Em cada figura é mostrado o efeito da variação da concentração inicial de Hélio, C_0 . A ordenada representa a fração liberada $(C_0 - C)/C_0$ da concentração inicial, conforme Apêndice I.

O processo da liberação do Hélio pode ser dividido em cinco etapas:

- a) no intervalo de temperatura entre 250 e 400°C verifica-se um aumento muito pequeno na liberação. Para uma determinada temperatura, a fração liberada é independente da concentração inicial, C_0 , e é aproximadamente proporcional ao inverso da espessura da amostra, d ,
- b) a 400°C nota-se um aumento mais pronunciado na liberação. Para concentrações menores que 10^{-2} ppm de He as curvas se superpõem (representadas pelas curvas pontilhadas nas figuras). Neste caso,

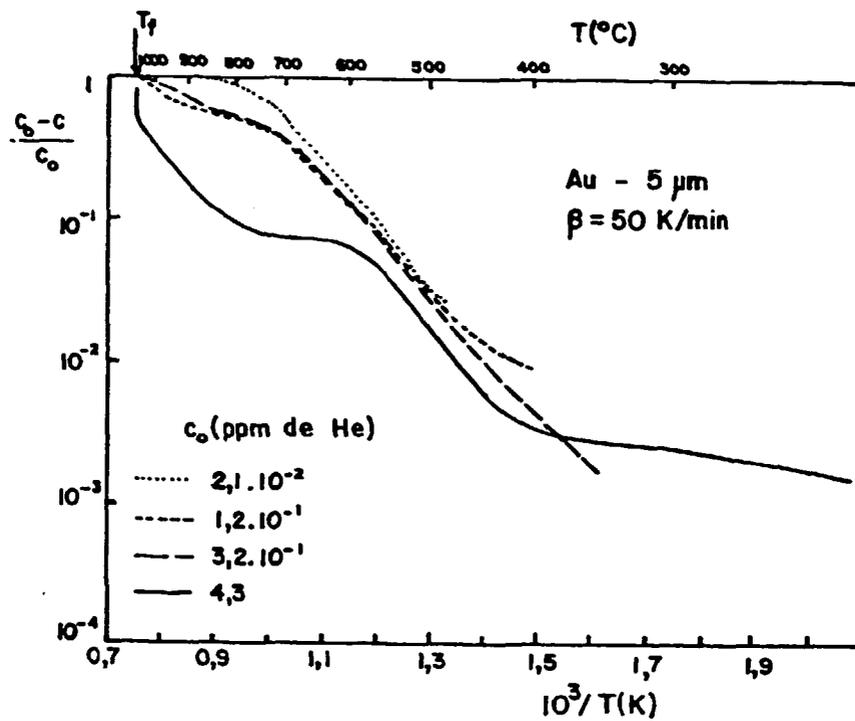


FIGURA 10: Curvas da fração liberada de Hélio de amostras de Ouro, com 5 μm de espessura, durante recozimentos lineares, em função do inverso da temperatura.

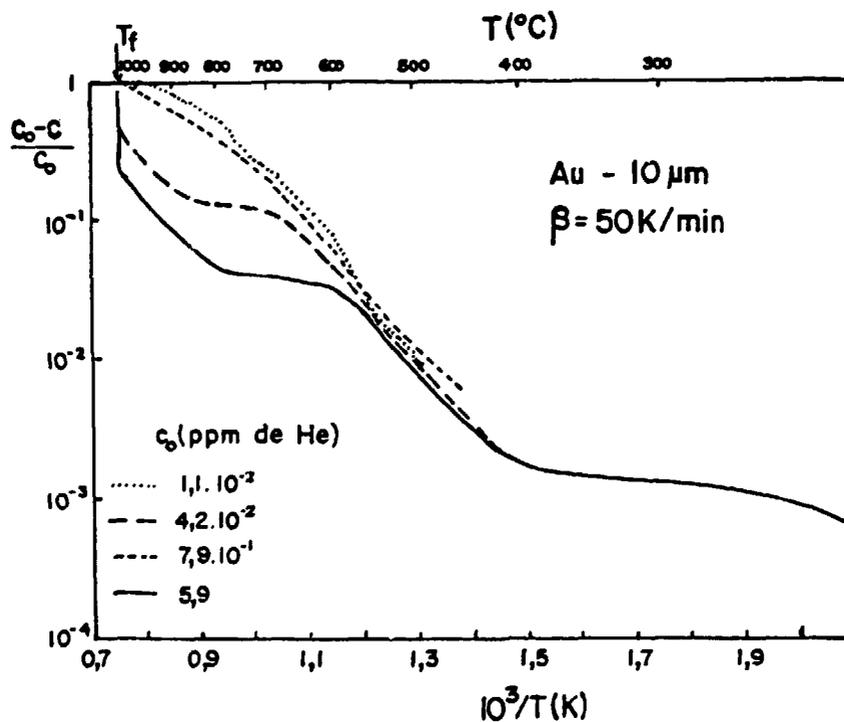


FIGURA 11: Curvas da fração liberada de Hélio de amostras de Ouro, com 10 μm de espessura, durante recozimentos lineares, em função do inverso da temperatura.

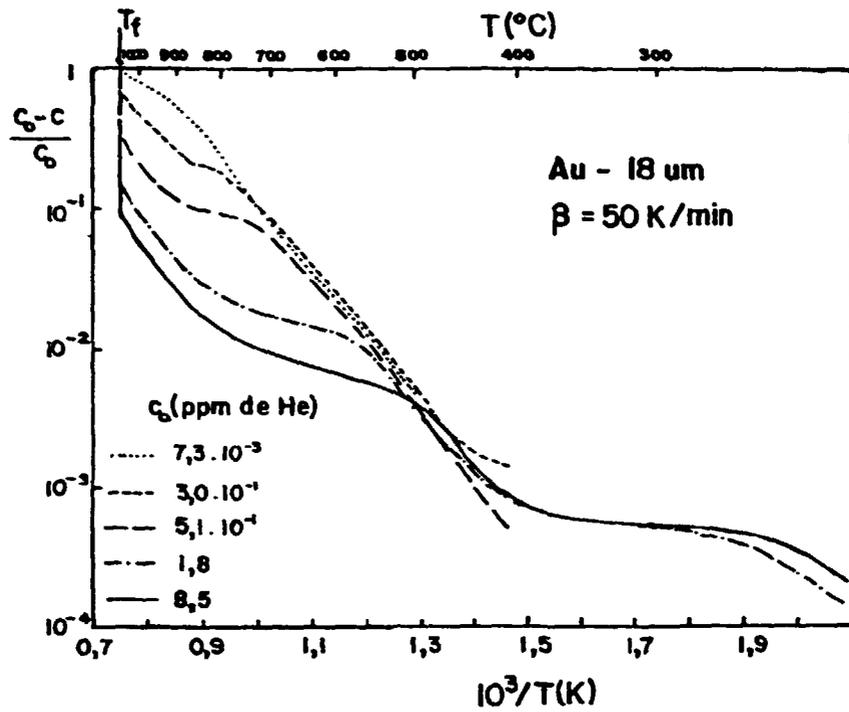


FIGURA 12: Curvas da fração liberada de Hélio de amostras de Ouro, com 18 μm de espessura, durante recozimentos lineares, em função do inverso da temperatura.

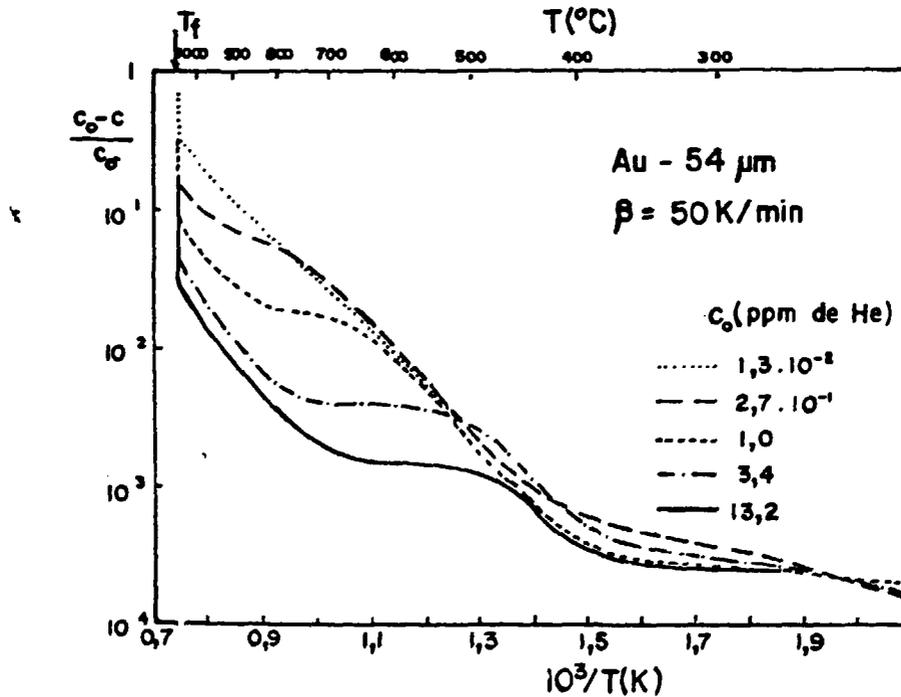


FIGURA 13: Curvas da fração liberada de Hélio de amostras de Ouro, com 54 μm de espessura, durante recozimentos lineares, em função do inverso da temperatura.

a quantidade liberada varia exponencialmente com $1/T$ é independente da concentração inicial, C_0 , e é inversamente proporcional à espessura, d ,

- c) em relação ao item b), para concentrações maiores que $\sim 3 \times 10^{-2}$ ppm, ocorre um desvio do comportamento citado. Para uma dada espessura, este desvio ocorre em temperaturas cada vez menores, com o aumento da concentração inicial de Hélio. Também, para uma determinada concentração inicial, o ponto de desvio é deslocado para temperaturas menores, com o aumento da espessura da amostra,
- d) a partir de aproximadamente 850°C observa-se um aumento similar ao item b), novamente exponencial com $1/T$ e
- e) o restante do Hélio que permanece na amostra é liberado na fusão.

As curvas das figuras 10, 11, 12 e 13 correspondentes às menores concentrações iniciais de Hélio (curvas pontilhadas), conforme descrito no item b), estão reunidas na figura 14. Pode-se identificar estas curvas como sendo correspondentes à difusão de átomos de Hélio independentemente (isto é, sem aglomeração) sobre distâncias macroscópicas, que será chamada de difusão livre, resolvendo-se analiticamente (Apêndice I) o problema de difusão relacionado com a liberação de gás de uma amostra em forma de uma chapa, sendo aproximado pela equação:

$$\frac{C_0 - C}{C_0} \cong \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{D t}{d^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{para} \quad \frac{C_0 - C}{C_0} < 0,5 \quad (22)$$

onde: D : coeficiente de difusão, que é relacionado com a temperatura por uma lei tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)$$

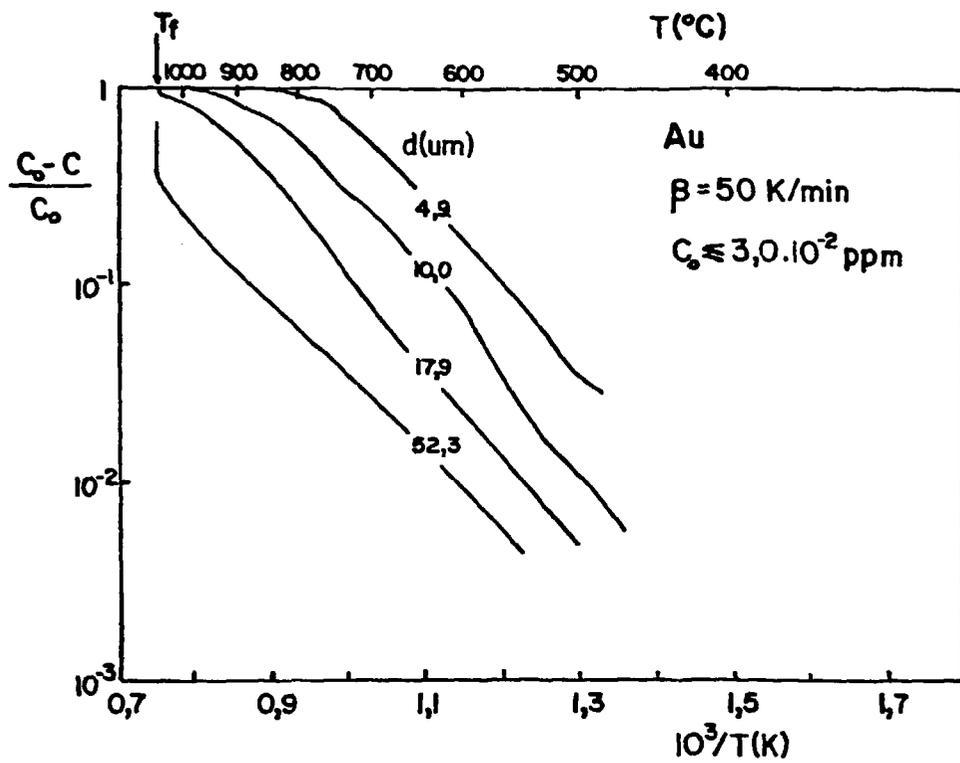


FIGURA 14: Curvas da fração liberada de Hélio de amostras de Ouro, com diferentes espessuras e $C_0 < 3 \times 10^{-2}$ ppm, durante recozimentos lineares, em função do inverso da temperatura.

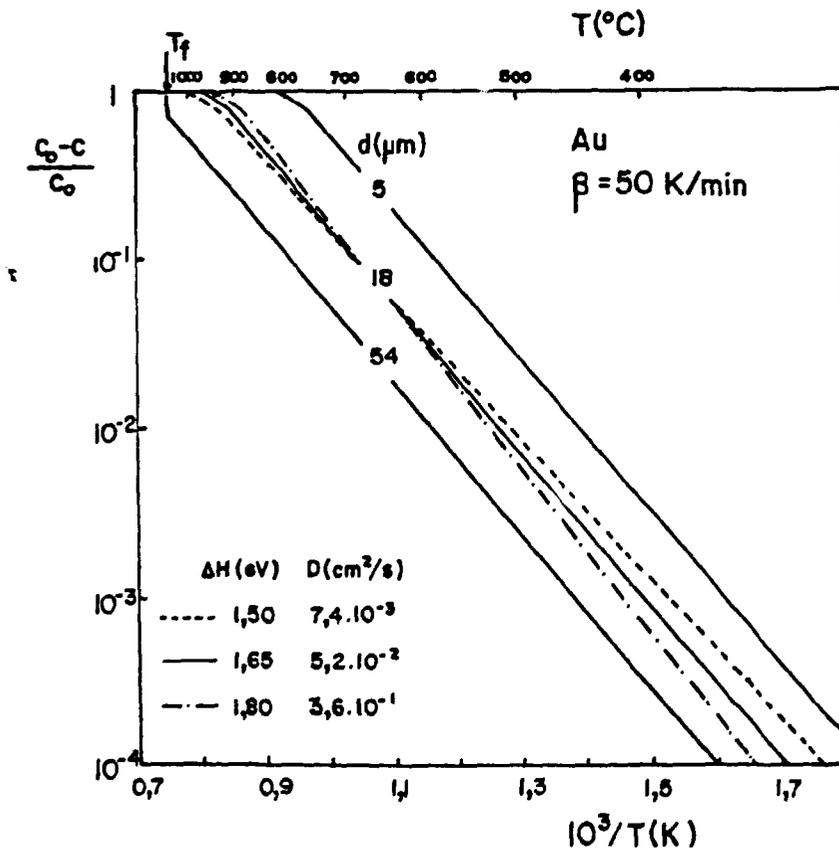


FIGURA 15: Curvas teóricas da liberação de Hélio do Ouro, de 5, 18, e 54 μm de espessura, calculadas para recozimentos lineares, com $\beta = 50 \text{ K/min}$.

onde: D_0 : fator pré-exponencial

ΔH : energia de ativação para a difusão dos átomos de Hélio

k : constante de Boltzmann

t : tempo

d : espessura da amostra

A figura 15 mostra curvas teóricas para amostras com 5, 18 e 54 μm de espessura, e para três valores de ΔH e D_0 .

As curvas $(C_0 - C)/C_0$, em sua parte linear ($(C_0 - C)/C_0 < 0,5$), variam inversamente com a espessura da amostra, conforme figura 14, e inversamente com a raiz quadrada da taxa de aquecimento, ilustrado na figura 16, onde é mostrada a liberação do Hélio de amostras de Ouro, de 18 μm de espessura, durante recozimentos lineares, com taxas de aquecimento de 200 e 50 K/min. Para $(C_0 - C)/C_0 > 0,1$ ocorre desvio no comportamento, devido ao alto valor da concentração inicial, conforme será discutido a seguir. Também, a fração liberada deve ser independente da concentração inicial, conforme expressão (22).

Voltando às figuras 10, 11, 12 e 13 e citado no item c), quando da divisão do processo da liberação do Hélio em etapas, um aumento na espessura e/ou concentração inicial provoca desvios no comportamento verificado para a difusão livre: a partir de um determinada temperatura os átomos de Hélio tendem a se aglomerar, retardando o processo de liberação, tornando a fração liberada com uma variação muito menor com a temperatura sendo que, neste intervalo, as curvas são dependentes da concentração inicial. O desvio no comportamento é deslocado para temperaturas menores quando, para uma determinada espessura houver um aumento na concentração inicial de Hélio, ou, quando para uma dada concentração inicial houver um aumento na espessura da amostra.

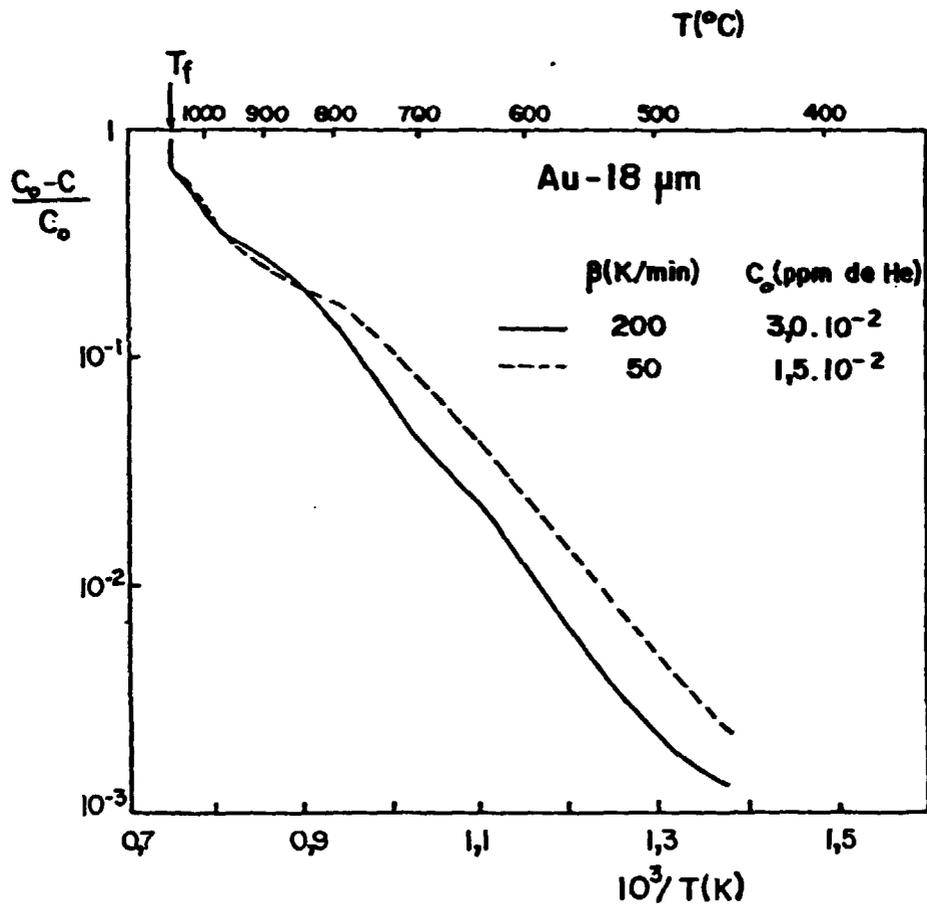


FIGURA 16: Influência da taxa de aquecimento, β , na fração liberada durante recozimentos lineares, efetuados em amostras de Ouro, com 18 μm de espessura.

Desta maneira, a ocorrência da difusão livre depende de um compromisso entre a espessura da amostra e a concentração inicial de Hélio. Para evidenciar este compromisso e visualizar em que região ele ocorre, é mostrado na figura 17 um resumo esquemático, num diagrama $d \times C_0$, dos recozimentos efetuados. Cada ponto no diagrama significa um recozimento linear efetuado com uma amostra de espessura d , dada em (m), tendo uma concentração inicial de Hélio C_0 , dada em número de átomos de Hélio/número de átomos de Ouro. Os círculos cheios indicam que se observou a ocorrência da difusão livre, conforme figura 14, e as cruces indicam que se observou desvio no comportamento verificado para a difusão livre, devido à aglomeração dos átomos de Hélio. Assim, qualquer valor do par (d, C_0) à esquerda da linha, indica que os átomos de Hélio se difundem livremente, não afetados por aglomeração, e qualquer valor à direita da linha indica que, ou a espessura da amostra, ou a con-

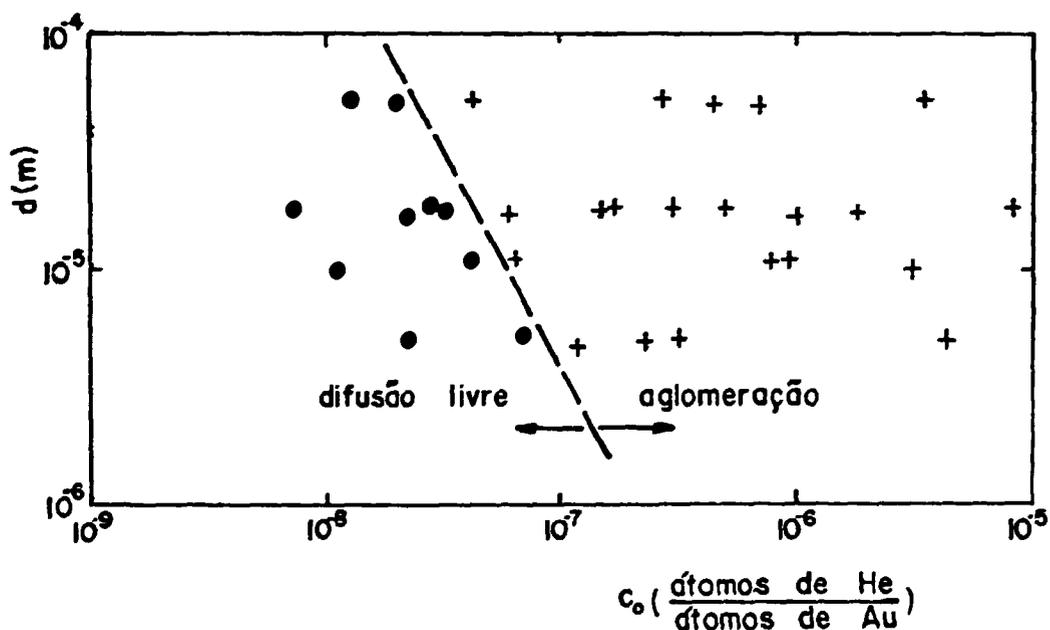


FIGURA 17: Diagrama esquemático mostrando onde se inicia o processo de aglomeração dos átomos de Hélio no Ouro.

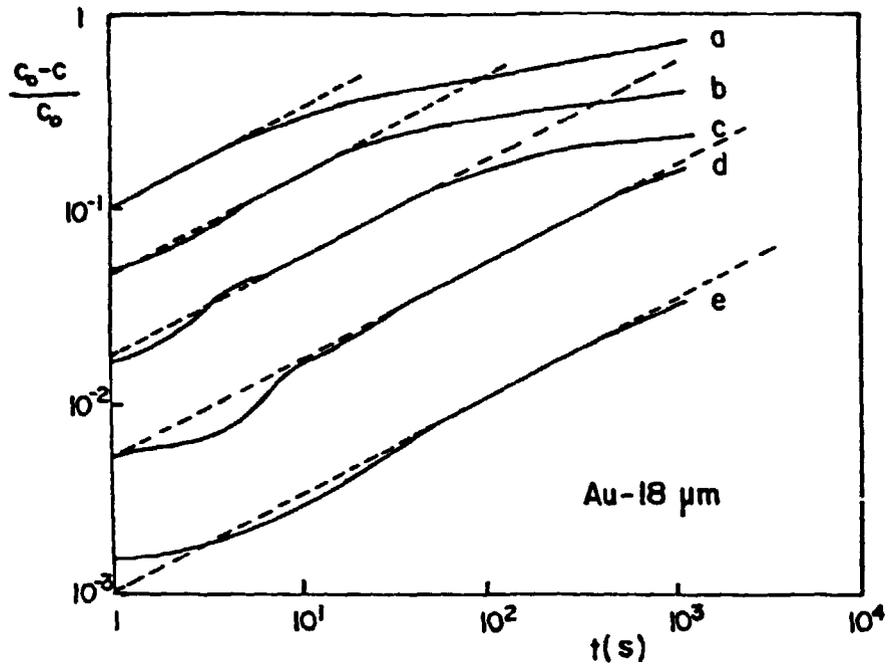
concentração inicial é suficientemente grande para se ter difusão livre, sendo tal processo perturbado pela aglomeração dos átomos de Hélio. No caso do Ouro, os átomos de Hélio difundem-se livremente, não afetados por aglomeração, quando o produto da espessura pelo quadrado da concentração inicial for menor que $(3,3 \pm 0,5) \times 10^{-20}$ m.

Neste trabalho, o interesse estava voltado para a difusão dos átomos de Hélio, ou seja, a região à esquerda da linha da figura 17, razão pela qual não se prosseguiram os estudos no sentido de se dar uma visão quantitativa dos processos de aglomeração.

Os resultados obtidos durante recozimentos lineares foram complementados por medições da liberação de Hélio de amostras de Ouro, de 18 μ m de espessura, durante recozimentos isotérmicos, conforme mostrados na figura 18. As linhas tracejadas correspondem às previstas pela teoria da difusão, de acordo com a equação (22), onde se supõe que a difusão ocorre quando a fração liberada é proporcional à raiz quadrada do tempo, inversamente proporcional à espessura e independente da concentração inicial.

Para aumentar a sensibilidade das medidas, foram escolhidos valores $d \cdot C_0^2$ das amostras ligeiramente acima do limite, conforme figura 17. Após um certo tempo, a precipitação dos átomos de Hélio reduz a fração liberada abaixo do esperado pela teoria da difusão.

Um problema nestes recozimentos isotérmicos é que existe uma incerteza implícita do ponto zero (instante inicial) devida à inércia térmica: decorre um intervalo de tempo até a amostra atingir a temperatura de recozimento, após cair no forno pré-aquecido. Portanto, subtraiu-se um valor constante Δt do tempo decorrido após a queda da amostra no forno. Estes valores, mostrados na figura 19, foram escolhidos de tal maneira que, as curvas de liberação, obtidas experimentalmente, ajustavam às linhas tracejadas, para tem-



	T(K)	C ₀ (ppm de Hélio)
(a)	1.184	8,4x10 ⁻²
(b)	1.095	9,7x10 ⁻²
(c)	981	1,1x10 ⁻¹
(d)	885	5,2x10 ⁻²
(e)	776	1,1x10 ⁻¹

FIGURA 18: Fração liberada de Hélio de amostras de Ouro, com 18 μm de espessura, durante recozimentos isotérmicos.

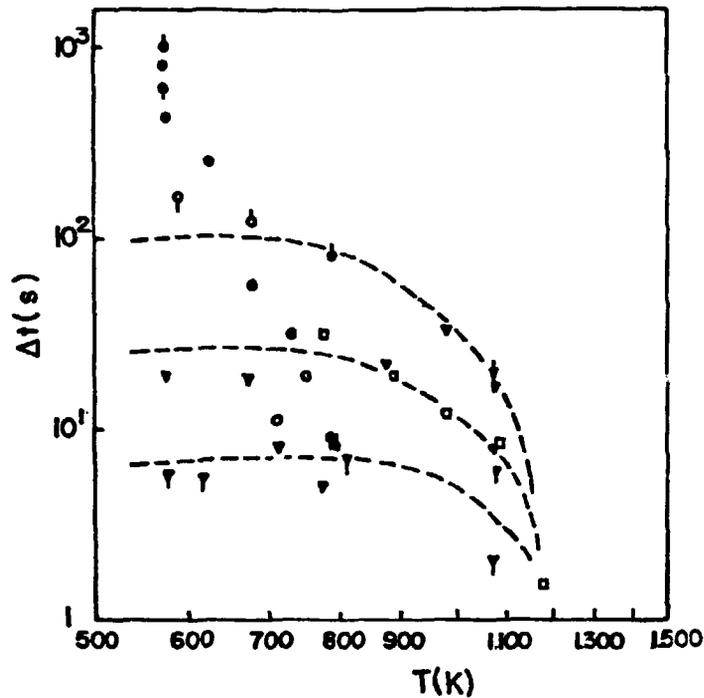


FIGURA 19: Valores de correção do eixo t , nos experimentos de liberação durante os recozimentos isotérmicos, utilizados para o Ouro (\square), Prata (∇) e Alumínio (\circ). Os símbolos cheios indicam que o cadinho de Molibdênio foi introduzido no forno. As barras abaixo dos símbolos significam amostras com $d \approx 5 \mu\text{m}$, e as barras acima, com $d \geq 50 \mu\text{m}$. Símbolos sem barras indicam amostras com $13 < d < 18 \mu\text{m}$. Os valores de Δt nestes três regimes de espessura se ajustam aproximadamente nas linhas tracejadas, exceto os valores para o Alumínio em baixas temperaturas.

pos pequenos (instantes iniciais). Da figura 19 constam também os valores Δt para a Prata e para o Alumínio.

Como a lei- \sqrt{t} nos experimentos de liberação isotérmicos é obedecida por um tempo muito maior que Δt , a incerteza introduzida pela escolha de Δt é tolerável. Este é o caso para as amostras de Ouro, com alguma extensão para as de Prata, mas não é o caso para as amostras de Alumínio, em temperaturas baixas. As linhas tracejadas na figura 19 representam, tentativamente, valores médios de Δt para amostras de cerca de 5, 18 e 54 μm de espessura, respectivamente. Os valores praticamente constantes de Δt para baixas temperaturas e os valores decrescentes de Δt para altas temperaturas indicam que a condução térmica e aquecimento por radiação são os mecanismos de transferência de calor predominantes, respectivamente. É bom frizar novamente que, os dados obtidos com amostras de Alumínio em baixas temperaturas não se enquadram neste esquema. Nota-se, da figura 19, que o cadinho de Molibdênio colocado dentro do forno, no sentido de melhorar a troca térmica entre o forno e a amostra, não tem efeito perceptível.

As constantes de difusão em função da temperatura, calculadas a partir das curvas das figuras 14 e 18, pela aplicação da equação (22), são mostradas na figura 20. Os resultados obtidos para a difusão dos átomos de Hélio no Ouro, a partir dos recozimentos isotérmicos concordam, dentro do erro experimental, com os obtidos a partir dos recozimentos lineares, dando em média um comportamento tipo Arrhenius para as constantes de difusão:

$$D\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right) = 10^{-1,0 \pm 0,4} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{(1,70 \pm 0,13) \text{ eV}}{kT}\right) \quad (23)$$

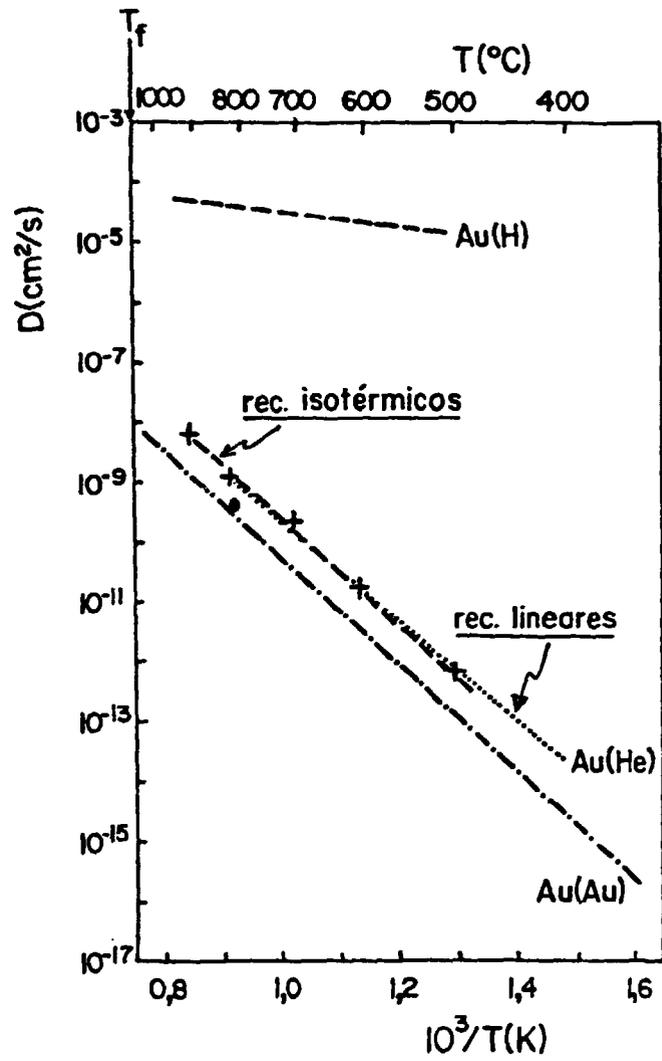


FIGURA 20: Constantes de difusão dos átomos de Hélio em Ouro, calculadas a partir dos recozimentos isotérmicos e lineares, juntamente com os resultados da auto-difusão⁽⁵⁸⁾, difusão do Hidrogênio no Ouro⁽⁶¹⁾ e um valor (●), da ref. 24, para a difusão do Hélio no Ouro.

O valor de D , citado na literatura⁽²⁴⁾, constante da figura 20, está de acordo com os resultados ora obtidos.

V.2 PRATA

Devido à forte tendência de aglomeração dos átomos de Hélio na Prata, não foi possível, a partir dos recozimentos lineares, a determinação da região limite difusão livre-aglomeração, pois as concentrações iniciais de Hélio deveriam ser menores e/ou as espessuras deveriam ser menores, excedendo assim o limite de detecção do espectrômetro de massa. Porém, os resultados obtidos anteriormente com as amostras de Ouro mostraram que é possível, a partir dos recozimentos isotérmicos, obter informações relativas à difusão livre, mesmo que as amostras possuam valores $d.C_0^2$ acima do limite previsto para a difusão livre.

A figura 21 mostra curvas da liberação de Hélio de amostras de Prata, de 13 μm de espessura, contendo cerca de 2×10^{-2} ppm de Hélio, durante recozimentos isotérmicos. Novamente as linhas tracejadas indicam as previstas pela teoria da difusão, de acordo com a equação (22).

Apesar das amostras possuírem espessuras e concentrações iniciais de Hélio menores do que as empregadas nos recozimentos isotérmicos nas amostras de Ouro (figura 18), os desvios do comportamento \sqrt{t} ocorre para valores menores de $(C_0 - C)/C_0$, indicando uma forte tendência de aglomeração.

A dependência da espessura da amostra sobre a fração liberada pode ser vista na figura 22. De acordo com a equação (22), a fração liberada deve ser inversamente proporcional à espessura. Na figura são mostradas curvas da liberação de Hélio de amostras de Prata, de diferentes espessuras, durante recozimentos isotérmicos

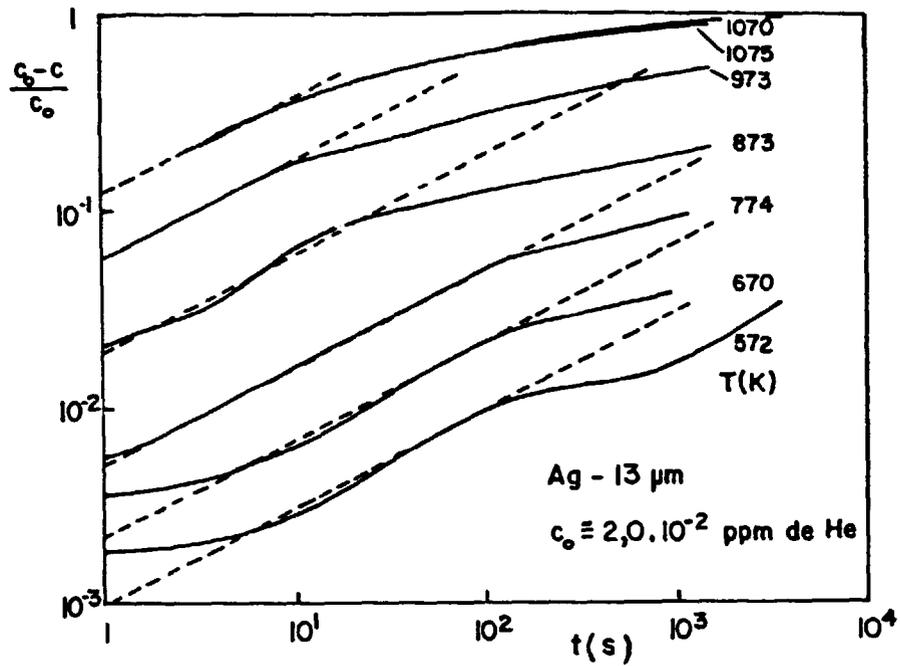


FIGURA 21: Fração liberada de Hélio de amostras de Prata, de $13 \mu\text{m}$ de espessura, contendo cerca de $2,0 \times 10^{-2}$ ppm de Hélio, durante recozimentos isotérmicos.

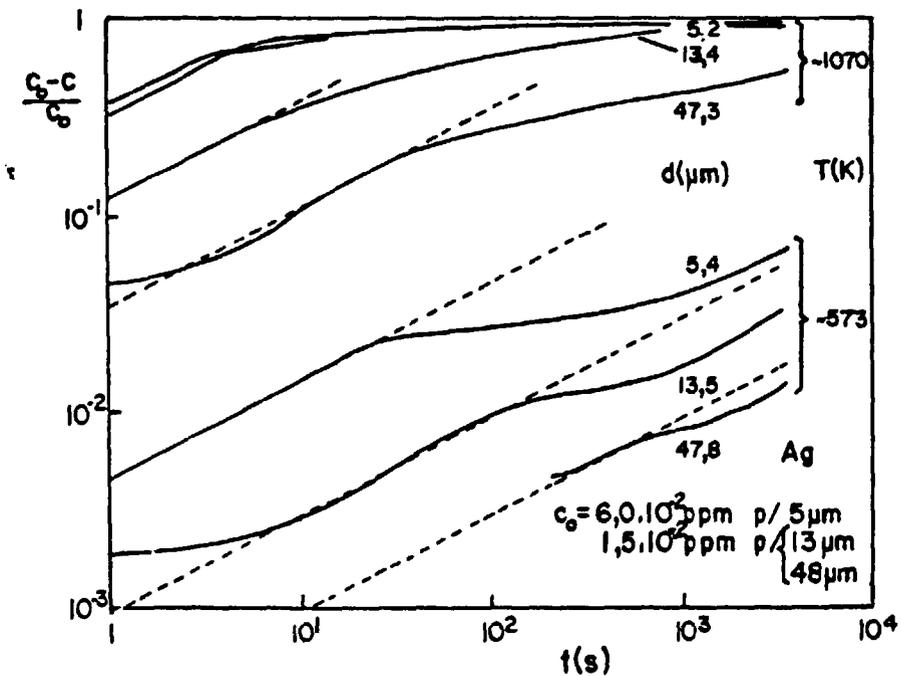


FIGURA 22: Fração liberada de Hélio de amostras de Prata, de diferentes espessuras, durante recozimentos isotérmicos em duas temperaturas.

em duas temperaturas fixas. As concentrações iniciais foram de $\sim 6,0 \times 10^{-2}$ ppm de He para as amostras de 5 μm e $\sim 1,5 \times 10^{-2}$ ppm de He para as amostras de 13 e 48 μm . O eixo t foi individualmente corrigido, para cada curva, por valores constantes, dados na figura 19. Assim, as amostras de Prata de 13 μm necessitam em média de cerca de duas vezes mais tempo do que as amostras de 5 μm para alcançar a temperatura do forno.

As curvas obedecem à equação (22): são proporcionais à raiz quadrada do tempo e inversamente proporcionais à espessura, exceto para a amostra com 5 μm de espessura, na temperatura de 573 K, que desvia do comportamento d^{-1} .

A figura 23 mostra um gráfico das constantes de difusão dos átomos de Hélio na Prata, calculadas a partir dos experimentos de liberação de Hélio durante recozimentos isotérmicos, em função da temperatura.

Para temperaturas acima de 500°C, os resultados obtidos para a difusão do Hélio na Prata mostram uma dependência da temperatura similar aos da auto-difusão. Para temperaturas menores, nota-se uma variação muito menor do coeficiente de difusão com a temperatura. Neste intervalo, verificou-se que a dependência da espessura sobre a fração liberada se desvia da prevista pela expressão (22), pelo menos para a amostra de 5 μm no recozimento a 573 K. Portanto, para o presente trabalho, somente os dados em altas temperaturas ($T > 500^\circ\text{C}$) podem ser considerados como confiáveis e podem ser atribuídos à difusão livre de átomos de Hélio sobre distâncias macroscópicas, sendo descrita por:

$$D\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right) = 10^{-1,2 \pm 0,5} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{(1,51 \pm 0,12) \text{ eV}}{kT}\right) \quad (24)$$

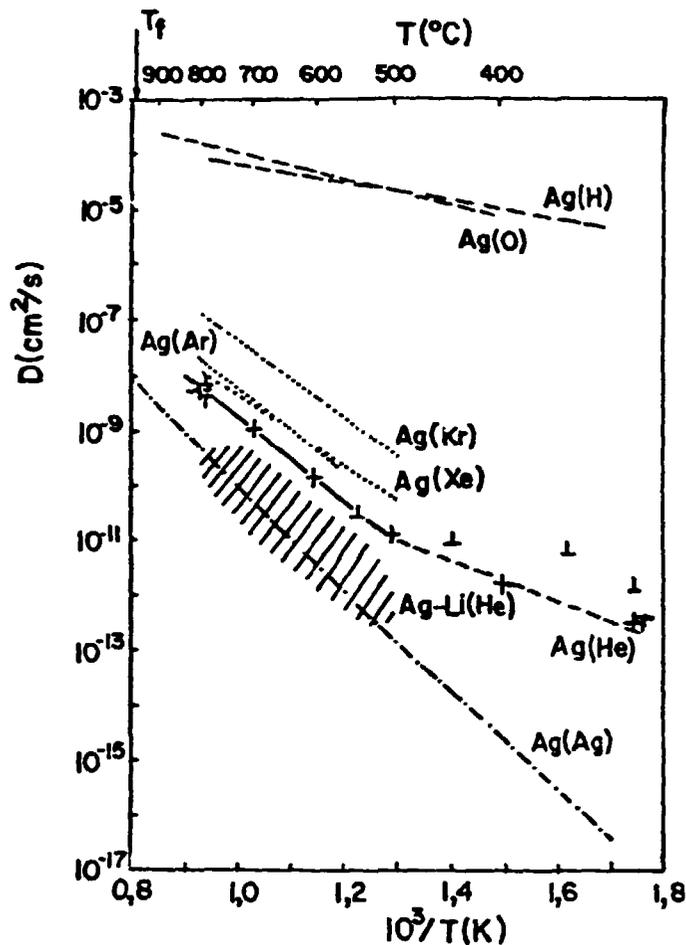


FIGURA23: Constantes de difusão dos átomos de Hélio na Prata, calculadas a partir dos experimentos de liberação de Hélio durante recozimentos isotérmicos, pela aplicação da equação (22), para amostras com espessuras $5 \mu\text{m}$ (\perp), $13 \mu\text{m}$ (+) e $47 \mu\text{m}$ (τ). São mostradas também: a difusão de Argônio⁽⁶²⁾, Xenônio⁽⁶³⁾, Kriptônio⁽⁶⁴⁾, Oxigênio⁽⁶⁶⁾, Hidrogênio⁽⁶⁷⁾ na Prata; a difusão do Hélio na liga Ag-Li⁽⁶⁵⁾ (área demarcada) e auto-difusão⁽⁵⁸⁾.

Na figura 23 são igualmente mostrados os resultados obtidos por outros autores para a difusão do Argônio⁽⁶²⁾, Xenônio⁽⁶³⁾ e Kriptônio⁽⁶⁴⁾ na Prata. Consta da figura a difusão do Hélio na liga Ag-Li⁽⁶⁵⁾, localizada um pouco abaixo dos resultados apresentados pelo presente trabalho. Bem acima, está a difusão do Oxigênio⁽⁶⁶⁾ e do Hidrogênio⁽⁶⁷⁾ na Prata.

V.3 ALUMÍNIO

A figura 24 mostra curvas da liberação de Hélio de amostras de Alumínio, de 6 e 18 μm de espessura, contendo uma concentração inicial de $2,7 \times 10^{-2}$ e $2,1 \times 10^{-2}$ ppm de He, respectivamente, obtidas a partir de recozimentos lineares, com uma taxa de aquecimento de 50 K/min.

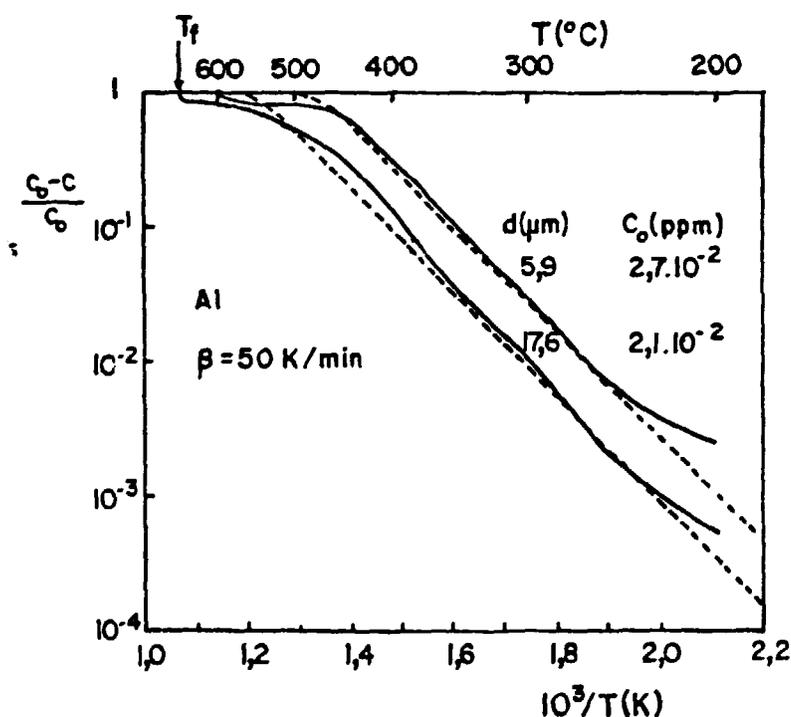


FIGURA 24: Curvas da fração liberada de Hélio de amostras de Alumínio, de 6 e 18 μm de espessura, durante recozimentos lineares, em função do inverso da temperatura.

As linhas tracejadas são as curvas calculadas para a difusão livre, aplicando-se a equação (22), com um fator pré-exponencial $D_0 = 12 \text{ cm}^2/\text{s}$ e uma energia de ativação $\Delta H = 1,45 \text{ eV}$. Os desvios próximos de 500°C podem ser atribuídos à aglomeração dos átomos de Hélio.

A figura 25 mostra curvas da liberação de Hélio de amostra de Alumínio, de $18 \mu\text{m}$ de espessura, contendo cerca de $1,5 \times 10^{-2}$ ppm de He, durante recozimentos isotérmicos. As linhas tracejadas indicam as previstas pela teoria da difusão. Para as curvas correspondentes às três temperaturas menores (570, 573, e 621 K), as correções Δt sobre o eixo do tempo, necessárias para ajustar ao comportamento \sqrt{t} , excedem 100 segundos, conforme pode ser visto na figura 19. Estes valores Δt excessivamente altos e os desvios significantes da lei \sqrt{t} para tempos pequenos, tornam este procedimento questionável para estas temperaturas.

Este fato pode ser percebido, analisando-se a dependência da espessura da amostra sobre a fração liberada durante recozimentos isotérmicos (figura 26). De acordo com a equação (22), a fração liberada deve variar com d^{-1} . Neste caso, para baixas temperaturas, além dos valores de Δt (que foram corrigidos individualmente para cada curva, de acordo com a figura 19) serem grandes e os desvios do comportamento \sqrt{t} serem significativos para tempos pequenos, a dependência d^{-1} não é observada, como visto para a amostra com $6 \mu\text{m}$ de espessura no recozimento a 570 K. Portanto, como no caso das amostras de Prata, a difusão livre será somente suposta ocorrer em temperaturas acima de 650 K.

Na figura 27 são mostradas as constantes de difusão dos átomos de Hélio no Alumínio, calculadas a partir dos experimentos de liberação de Hélio durante os recozimentos isotérmicos, pela aplicação da equação (22). Os resultados obtidos no presente traba-

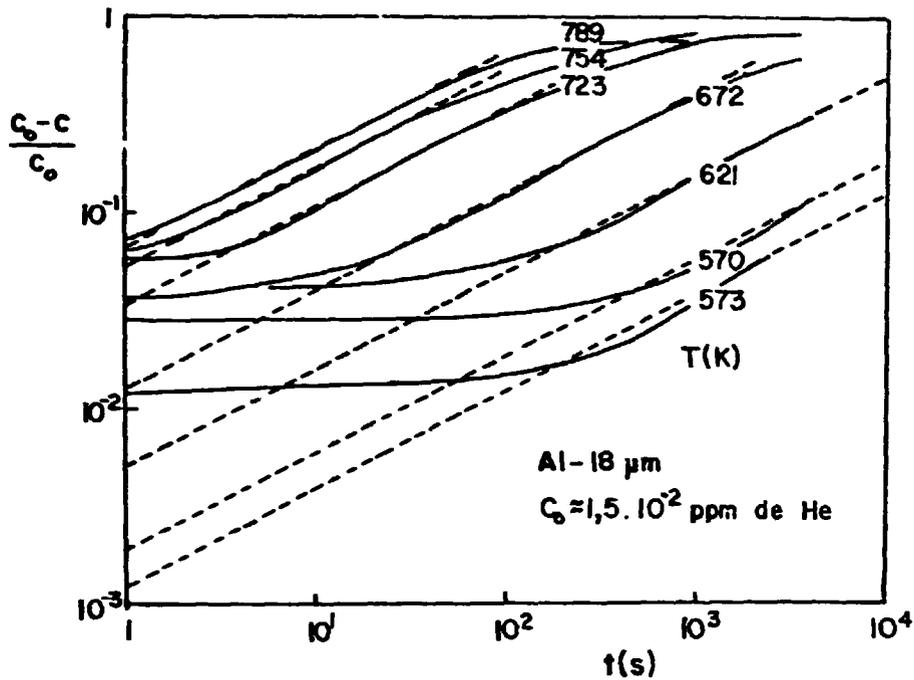


FIGURA 25: Fração liberada de Hélio de amostras de Alumínio, de 18 μ m de espessura, contendo cerca de $1,5 \times 10^{-2}$ ppm de Hélio, durante recozimentos isotérmicos.

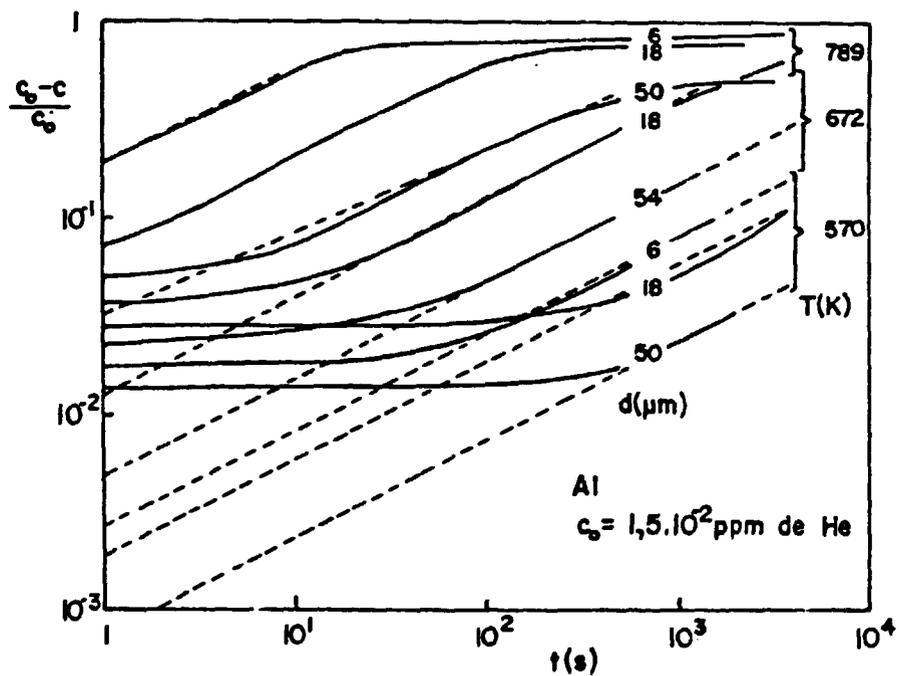


FIGURA 26: Fração liberada de Hélio de amostras de Alumínio, de diferentes espessuras, durante recozimentos isotérmicos em três temperaturas.

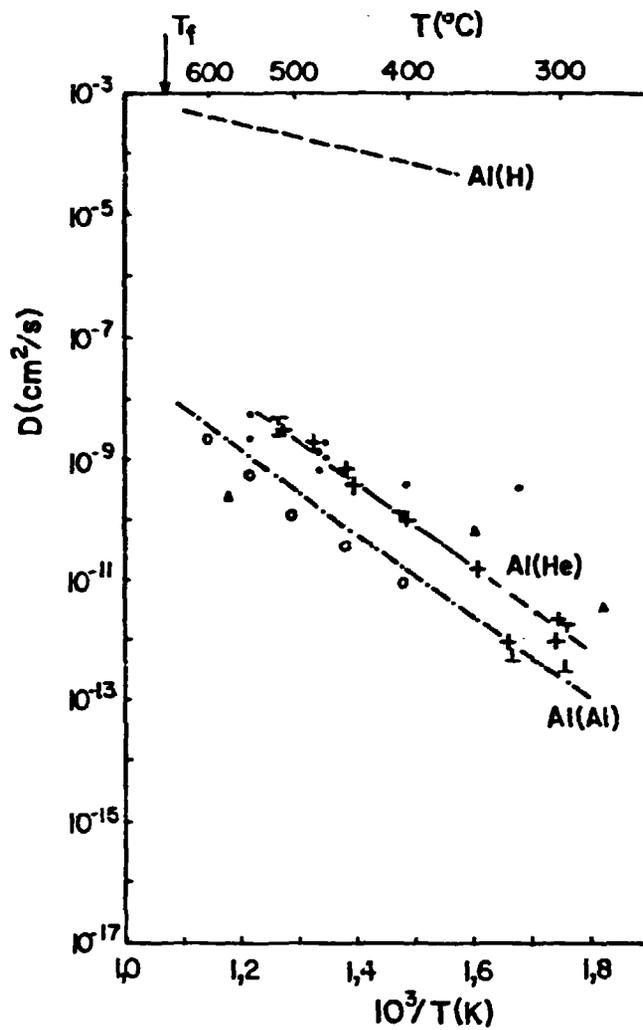


FIGURA 27: Constante de difusão dos átomos de Hélio no Alumínio, calculadas a partir dos experimentos de liberação de Hélio durante recozimentos isotérmicos, pela aplicação da equação (22), para amostras com espessuras de 6 μm (\perp), 18 μm (+) e 50 μm (τ). São mostrados resultados da difusão do Hélio no Alumínio (\bullet)⁽¹¹⁾ e (\circ)⁽¹²⁾, na liga Al-Li (\blacktriangle)⁽¹¹⁾, auto-difusão⁽⁵⁸⁾ e difusão do Hidrogênio no Alumínio^(68,69).

lho concordam com os de G.T. Murray⁽¹¹⁾ no intervalo de temperatura entre 720 e 820 K. Abaixo deste intervalo, em ambos os casos, existe uma grande dispersão nos valores encontrados para os coeficientes de difusão. Os resultados obtidos por H.R. Glyde e K.J. Mayne⁽¹²⁾ situam-se abaixo da auto-difusão⁽⁵⁸⁾.

Para $T > 650$ K, os coeficientes de difusão (figura 27) obedecem a:

$$D\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right) = 10^{0,5 \pm 0,4} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{(1,40 \pm 0,11) \text{ eV}}{kT}\right) \quad (25)$$

que pode ser considerado como um compromisso entre os recozimentos isotérmicos e lineares. Como comparação, a tabela 1 resume estes resultados encontrados para a difusão do Hélio no Alumínio.

TABELA 1: Comparação dos fatores pré-exponenciais, D_{He}^0 , e das energias de ativação, ΔE_{He} , para a difusão do Hélio no Alumínio.

$D_{\text{He}}^0 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right)$	$\Delta E_{\text{He}} \text{ (eV)}$	referência
$10^{-4,3}$	0,69	(11)
$10^{0,48}$	1,58	(12)
$10^{(0,5 \pm 0,4)}$	$(1,40 \pm 0,11)$	presente trabalho

Estão incluídos na figura 27 os resultados da auto-difusão⁽⁵⁸⁾, e da difusão do Hidrogênio no Alumínio^(68,69).

V.4 NÍQUEL

Para efeito de comparação com os três metais estudados, serão mostrados os resultados obtidos por V. Philipps⁽⁶⁰⁾, para a difusão do Hélio no Níquel, que é um metal de estrutura cúbica de face centrada.

Neste experimento, o Hélio foi implantado pelo bombardeamento com partículas alfa em amostras de Níquel mono e policristalinas no intervalo de temperatura entre 1.070 e 1.520K, com profundidades de implantação de 18, 48 e 82 μm . A liberação do Hélio da amostra foi medida simultaneamente, durante recozimentos isotérmicos, em função do tempo decorrido após o feixe de íons incidir na amostra ou freá-lo completamente, com um anteparo. De medições da dependência deste tempo como função da temperatura de implantação, foram determinadas as constantes de difusão do Hélio no Níquel:

$$D\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right) = 10^{-2,2 \pm 0,3} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{(0,81 \pm 0,04) \text{ eV}}{kT}\right) \quad (26)$$

Na figura 28 são mostrados estes resultados, juntamente com os dados da auto-difusão⁽⁵⁸⁾.

Pode-se notar que, os resultados obtidos no presente trabalho para a difusão dos átomos de Hélio no Ouro, Prata e Alumínio situam-se ligeiramente acima da auto-difusão (figuras 20, 23 e 27), com energias de ativação próximas, ao contrário dos obtidos por V. Philipps, para a difusão do Hélio no Níquel, que se situam bem acima da auto-difusão, com uma energia de ativação menor que a da auto-difusão.

Esta discrepância é um indício experimental de que os mecanismos de difusão são diferentes nos dois casos. Eles serão discutidos em detalhe no próximo capítulo.

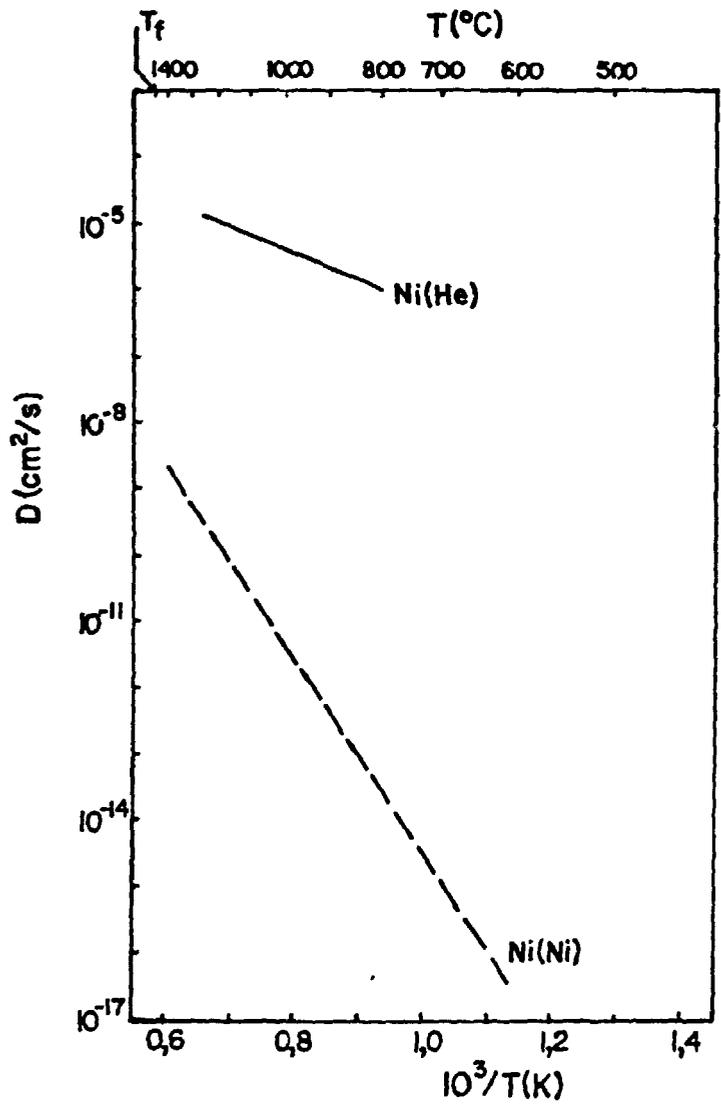


FIGURA 28: Constantes de difusão dos átomos de Hélio no Níquel, obtidas por V. Philipps⁽⁶⁰⁾. São mostrados os resultados para a auto-difusão⁽⁵⁸⁾.

CAPÍTULO VI

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

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.

A figura 29 mostra, de maneira esquemática, as posições e as energias correspondentes a um átomo de Hélio em uma rede cristalina e introduz a notação utilizada a seguir.

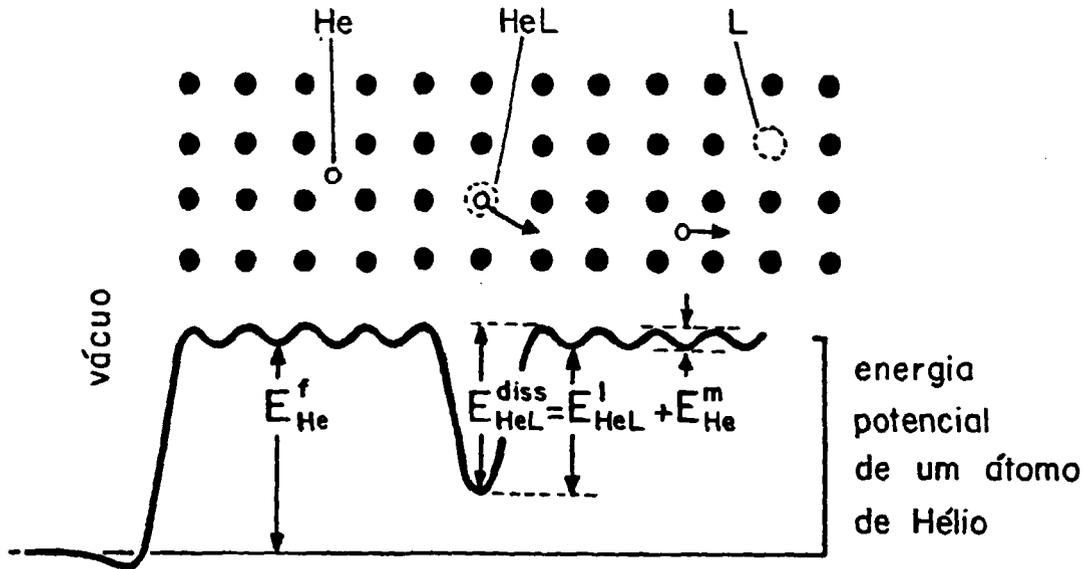
Em uma rede cristalina, o átomo de Hélio pode estar localizado em uma posição intersticial ou substitucional, designada por He ou HeL, respectivamente. O Hélio substitucional, HeL, isto é, um complexo He-lacuna, pode ser imaginado como o aprisionamento de um átomo de Hélio por uma lacuna, possuindo uma energia de ligação E_{HeL}^l . A energia de ativação para a dissociação de um átomo de Hélio de uma lacuna, $E_{\text{HeL}}^{\text{diss}}$, é dada por:

$$E_{\text{HeL}}^{\text{diss}} = E_{\text{HeL}}^l + E_{\text{He}}^m \quad (27)$$

onde E_{He}^m é a energia de ativação para a migração de um átomo de Hélio intersticial.

E_{He}^f é a energia de formação do Hélio intersticial, ou seja, a energia necessária para introduzir um átomo de Hélio em uma posição intersticial na matriz cristalina.

Na discussão a seguir será dada ênfase à ocupação das po



He : átomo de Hélio em uma posição intersticial

HeL : átomo de Hélio em uma posição substitucional

L : lacuna

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

$E_{\text{HeL}}^{\text{diss}}$: 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_{He}^m : energia de migração do Hélio intersticial

FIGURA 29: Visão esquemática das posições e energias correspondentes a um átomo de Hélio em uma rede cristalina.

sições na rede e aos mecanismos de difusão do Hélio em altas temperaturas. Em baixas temperaturas, onde existe a supersaturação de lacunas provenientes dos processos de deslocamentos atômicos nos experimentos de implantação, cada átomo de Hélio encontra uma lacuna que o aprisiona, terminando assim em uma posição substitucional⁽⁹⁾.

Em altas temperaturas, em equilíbrio térmico, a fração entre os átomos de Hélio em posições intersticiais e substitucionais, C_{He}/C_{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. Em outras palavras, a concentração de átomos de Hélio em posições substitucionais, C_{HeL} , é proporcional à concentração de lacunas, C_L , à concentração de átomos de Hélio em posições intersticiais, C_{He} , e à energia livre de ligação de um átomo de Hélio a uma lacuna, G_{HeL}^1 , isto é:

$$C_{HeL} = C_{He} C_L \exp \left(\frac{G_{HeL}^1}{kT} \right)$$

Desta maneira, a fração C_{He}/C_{HeL} se escreve:

$$\frac{C_{He}}{C_{HeL}} = \exp \left(\frac{S_{HeL}^1 - S_L^f}{k} \right) \exp \left(- \frac{E_{HeL}^1 - E_L^f}{kT} \right) \quad (28)$$

onde: S_{HeL}^1 : entropia de ligação do complexo He-lacuna, dada por $S_{HeL}^1 = S_{He}^f - S_{HeL}^f$, isto é, a diferença entre as entropias de formação para os átomos de Hélio em posições intersticiais e substitucionais,

S_{He}^f : entropia de formação de uma lacuna,

E_{HeL}^1 : diferença da energia de um átomo de Hélio entre uma posição substitucional e intersticial e

E_L^f : energia de formação de uma lacuna.

Para metais de estrutura cúbica de face centrada, o fator de entropia na equação (28) é da ordem de 1. Desse modo, em altas temperaturas, a probabilidade de que os átomos de Hélio ocupem posições intersticiais ou substitucionais depende da diferença entre a energia de formação de uma lacuna e a energia de ligação de um átomo de Hélio a uma lacuna. Em geral para metais de estrutura cúbica de face centrada, $E_{\text{HeL}}^l > E_L^f$, favorecendo uma ocupação substitucional.

Por outro lado, para ocupação predominantemente intersticial, espera-se constantes de difusão grandes, com energias de ativação E_{He}^m pequenas, devido à grande mobilidade dos átomos de Hélio intersticiais. As energias de ativação encontradas são muito maiores do que E_{He}^m (valores de E_{He}^m podem ser vistos em III.2.1), dando uma evidência adicional da ocupação substitucional.

Além disso, em III.2.1 foi visto que, à temperatura ambiente, os átomos de Hélio em posições intersticiais eram móveis, conforme determinado para o Alumínio⁽²⁸⁾, Ouro⁽³⁷⁾, Níquel⁽⁵⁰⁾, Tungstênio⁽⁵²⁾ e Molibdênio⁽⁵⁴⁾, não sendo retidos na amostra quando eram introduzidos por técnicas que não provocavam deslocamentos atômicos. O fato constitui em uma prova experimental para uma ocupação substitucional.

Desta maneira, pode-se supor que depois da implantação, à temperatura ambiente, todos os átomos de Hélio estão aprisionados em lacunas, o que significa em posições substitucionais. Existem dois mecanismos de difusão possíveis:

VI.1 MECANISMO DISSOCIATIVO COM MIGRAÇÃO VIA INTERSTICIAL

Este é um possível mecanismo para a difusão do Hélio substitucional em altas temperaturas. Ele pode ser visto, de maneir

ra esquemática, na figura 30.

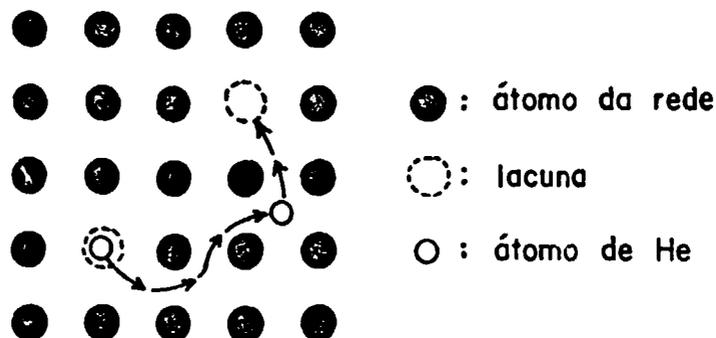


FIGURA 30: Mecanismo dissociativo com migração via intersticial.

Este mecanismo foi proposto para explicar a difusão muito rápida de impurezas substitucionais, como é o caso da difusão do Ouro no Chumbo. Neste caso, 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_{He}^{O} , vezes a fração de átomos de Hélio em posições intersticiais^(15,70), ou seja:

$$D_{\text{He}}^{\text{D}} = D_{\text{He}} \frac{C_{\text{He}}}{C_{\text{He}} + C_{\text{HeL}}} = D_{\text{He}}^{\text{O}} \exp\left(-\frac{E_{\text{He}}^{\text{m}}}{kT}\right) \frac{C_{\text{He}}}{C_{\text{He}} + C_{\text{HeL}}} =$$

$$= D_{\text{He}}^{\text{O,D}} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{He}}^{\text{D}}}{kT}\right) \quad (29)$$

onde: D_{He}^{O} : fator pré-exponencial para a migração do átomo de Hélio intersticial,

- E_{He}^m : energia de migração de um átomo de Hélio intersticial,
 C_{He} : concentração de átomos de Hélio em posições intersticiais,
 C_{HeL} : concentração de átomos de Hélio de posições substitucionais,
 $D_{\text{He}}^{o,D}$: fator pré-exponencial para a difusão do Hélio pelo mecanismo dissociativo e
 ΔH^D : energia de ativação para a difusão do Hélio pelo mecanismo dissociativo.

Para $C_{\text{He}} \ll C_{\text{HeL}}$, a equação (29) pode ser escrita, com o auxílio da equação (28), como:

$$D_{\text{He}}^D = D_{\text{He}}^o \exp \left(\frac{S_{\text{HeL}}^l - S_L^f}{k} \right) \exp \left[- \left(\frac{E_{\text{HeL}}^l + E_{\text{He}}^m - E_L^f}{kT} \right) \right] \quad (30)$$

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

$$\Delta H_{\text{He}}^D = E_{\text{HeL}}^l + E_{\text{He}}^m - E_{\text{He}}^f = E_{\text{He}}^{\text{diss}} - E_L^f \quad (31)$$

A diferença na equação (31), $E_{\text{He}}^{\text{diss}} - E_L^f$, pode ser entendida da seguinte maneira: com o aumento da temperatura, a taxa de dissociação do par He-lacuna aumenta, mas, ao mesmo tempo, por causa do aumento na população de lacunas térmicas, o número de saltos de um átomo de Hélio como intersticial diminui.

A tabela 2 mostra uma comparação das energias de ativação, obtidas experimentalmente, para a difusão do Hélio no Ouro, Prata e Alumínio e as energias de ativação previstas teoricamente, pelo mecanismo dissociativo (equação 31).

Pode ser notado que as energias de ativação medidas experimentalmente são maiores, para os três metais estudados, que as

TABELA 2: Comparação das energias de ativação, obtidas experimentalmente, para a difusão do Hélio no Au, Ag e Al e as previstas pelo mecanismo dissociativo (E_{HeL}^l , E_{He}^m (10); E_L^f (70)).

Metal	ΔH_{He}^D (eV) equação 31	ΔH_{He} (eV) experimental
Au	1,35	(1,70±0,13)
Ag	0,84	(1,51±0,12)
Al	0,88	(1,40±0,11)

previstos por este modelo, significando que a difusão do Hélio nestes metais deve ser explicada por outro mecanismo.

No caso da difusão do Hélio no Níquel⁽¹⁵⁾, considerando a energia de ativação medida, de 0,81 eV, e a energia de formação de uma lacuna de $E_L^f = 1,6$ eV⁽⁴⁶⁾, 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⁽⁷¹⁾, indicando que um mecanismo dissociativo para a difusão do Hélio no Níquel é o atuante.

VI.2 MECANISMO DE DIFUSÃO VIA LACUNAS

Supõe-se que este mecanismo de difusão atue na maioria das ligas substitucionais, com uma energia de ativação da ordem de grandeza da energia da auto-difusão. Tal mecanismo pode ser visto, de maneira esquemática, na figura 31.

Se a difusão ocorre via lacunas, pode-se relacionar to-

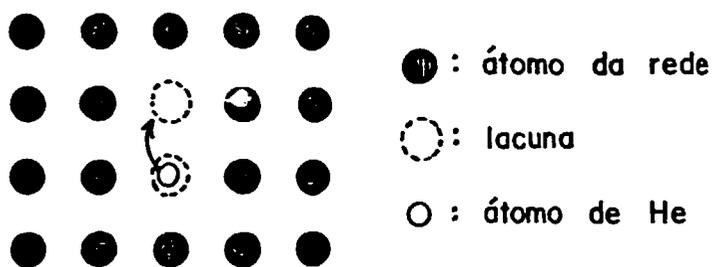


FIGURA 31: Mecanismo de difusão via lacunas.

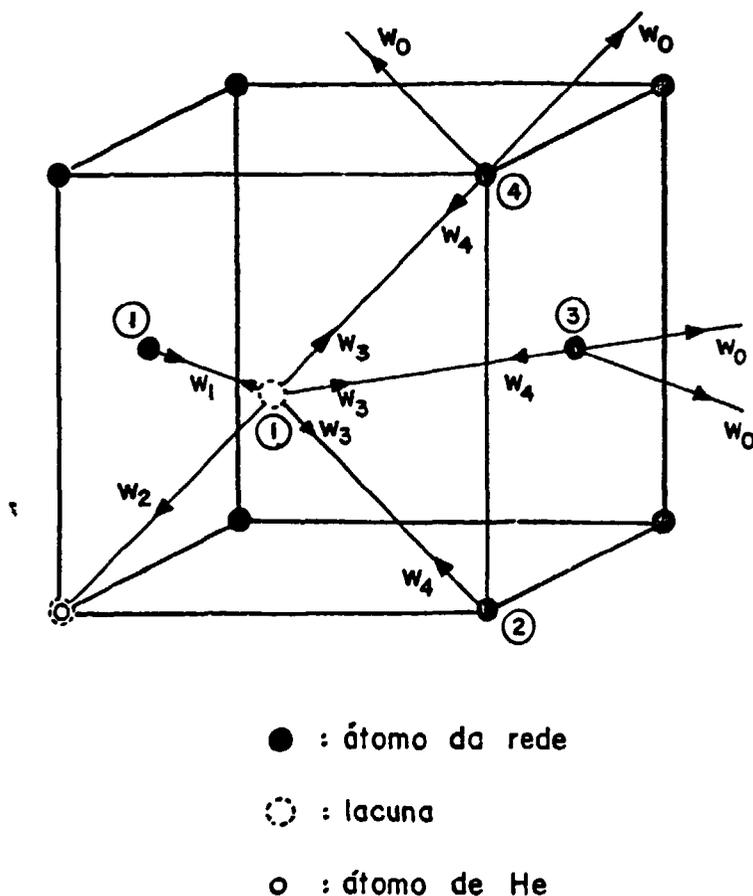


FIGURA 32: Freqüências w_i para saltos lacuna-átomo em cristais de estrutura cúbica de face centrada. As setas indicam as direções de movimento das lacunas. Os números em círculos indicam a distância dos vizinhos em relação ao átomo de Hélio na origem.

das as quantidades em termos da concentração de lacunas e das frequências de salto das lacunas. A figura 32 mostra o chamado modelo das cinco frequências, geralmente empregado para discutir a difusão em ligas de estrutura cúbica de face centrada diluídas⁽⁷²⁾.

Na figura 32, w_2 é a frequência de salto para a troca átomo de Hélio-lacuna, única quando a solução é muito diluída. Perito do átomo de Hélio (soluto), os átomos da matriz (solvente) possuem frequências de salto que são diferentes do valor w_0 , característico do metal puro, sem a presença do Hélio: w_1 é a frequência de salto para a troca átomo da matriz-lacuna entre posições de primeiros vizinhos do átomo de Hélio. Somente estes saltos conservam o complexo átomo de Hélio substitucional-lacuna. w_3 são os saltos da lacuna (primeiro vizinho do átomo de Hélio) para posições mais distantes (segundo, terceiro ou quarto vizinho). Estes saltos são chamados de saltos dissociativos, pois aniquilam o par átomo de Hélio substitucional-lacuna. w_4 é o inverso de w_3 , e é chamado de salto associativo, criando o complexo átomo de Hélio substitucional-lacuna.

O coeficiente de difusão do Hélio para a difusão via lacunas, D_{He}^L , é dado por:

$$D_{He}^L = \frac{d^2}{6} Z w_2 C_{HeL,L}^L f_{He}(w_i) = D_{He}^{O,L} \exp\left(-\frac{\Delta H_{He}^L}{kT}\right) \quad (32)$$

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

Z : número de coordenação,

$C_{HeL,L}^L$: concentração de lacunas que são as primeiras vizinhas dos átomos de Hélio, ou seja, concentração de pares átomo de Hélio substitucional-lacuna,

$f_{He}(w_i)$: fator de correlação,

$D_{He}^{O,L}$: fator pré-exponencial para a difusão do Hélio pelo

mecanismo via lacunas e

ΔH_{He}^L : energia de ativação para a difusão do Hélio pelo mecanismo via lacunas.

A concentração de pares átomo de Hélio substitucional-lacuna, $C_{HeL,L}^L$, é dada por:

$$C_{HeL,L}^L = \exp\left(\frac{S_L^f}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_L^f}{kT}\right) \exp\left(\frac{S_{HeL,L}^l}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{HeL,L}^l}{kT}\right) \quad (33)$$

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

E_L^f : energia de formação de uma lacuna,

$S_{HeL,L}^l$: entropia de ligação de um átomo de Hélio substitucional e uma lacuna e

$E_{HeL,L}^l$: energia de ligação entre um átomo de Hélio substitucional e uma lacuna.

Na equação (33), o termo $\exp\left[-(E_L^f - E_{HeL,L}^l)/kT\right]$ representa a probabilidade de existir uma lacuna em posição de primeiro vizinho de um átomo de Hélio substitucional. A diferença $(E_L^f - E_{HeL,L}^l)$ é a energia necessária para remover um átomo da rede, vizinho mais próximo de um átomo de Hélio, para a superfície.

A frequência de salto w_2 , correspondente à troca átomo de Hélio-lacuna, pode ser escrita como:

$$w_2 = w_2^0 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) \quad (34)$$

onde: w_2^0 : fator de frequência e

E_2 : energia de ativação para o salto w_2 .

Em geral, se escreve: $w_i = w_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$.

Na equação (34), a energia de ativação para o salto w_2 , E_2 , é diferente da energia de migração de uma lacuna, E_L^m .

O fator de correlação, $f_{He}(w_i)$, neste caso, não é deter-

minado geometricamente, como no caso da auto-difusão, mas depende das relações de todas as frequências w_i . Para metais de estrutura cúbica de face centrada, este fator é dado por:

$$f_{\text{He}} \cong \frac{w_1 + \frac{7}{2} w_3}{w_1 + w_2 + \frac{7}{2} w_3} \quad (35)$$

Este fator de correlação pode ser avaliado em dois casos limites:

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

Neste caso, a lacuna e o átomo de Hélio trocam rapidamente de posição, sem difusão do átomo de Hélio, sendo o fator de correlação avaliado como:

$$f_{\text{He}} \cong \frac{w_1 + \frac{7}{2} w_3}{w_1 + w_2 + \frac{7}{2} w_3} \rightarrow 0 \quad (36)$$

Tem-se, portanto:

$$w_2 f_{\text{He}} \cong w_1 \quad (37)$$

Considerando-se as equações (32), (33) e (37), a energia de ativação, ΔH_{He}^L , pode ser escrita como:

$$\Delta H_{\text{He}}^L = E_L^f - E_{\text{HeL,L}}^1 + E_1 \quad (37)$$

onde E_1 é a energia de ativação para o salto E_1 , sendo, neste caso, o coeficiente de difusão independente de w_2 .

Pode-se fazer uma avaliação da energia de ativação dada por (37), substituindo-se o átomo de Hélio substitucional por uma lacuna, considerando-se uma bilacuna. A energia de ligação de uma bilacuna, E_{2L}^1 , é uma superestimativa para $E_{\text{HeL,L}}^1$, enquanto que a energia de migração, E_{2L}^m , é um limite inferior para E_1 . Neste ca-

so, um limite inferior para a energia de ativação do Hélio, ΔH_{2L}^L , é dado por:

$$\Delta H_{2L}^L = E_L^f - E_{2L}^l + E_{2L}^m = (2E_L^f - E_{2L}^l + E_{2L}^m) - E_L^f \quad (38)$$

Como a energia de formação de uma bilacuna é $(2E_L^f - E_{2L}^l)$, a equação (38) pode ser escrita como:

$$\Delta H_{2L}^L = (E_{2L}^f + E_{2L}^m) - E_L^f = Q_{2L} - E_L^f \quad (39)$$

onde Q_{2L} é a energia de auto-difusão de bilacunas.

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

Neste segundo caso, o fator de correlação se torna:

$$f_{He} \cong \frac{w_1 + \frac{7}{2} w_3}{w_1 + w_2 + \frac{7}{2} w_3} \rightarrow 1 \quad (40)$$

Tem-se portanto:

$$w_2 f_{He} \cong w_2 \quad (41)$$

A energia de ativação pode ser escrita, observando-se as equações (32), (33), (34) e (41), como:

$$\Delta H_{He}^L = E_L^f - E_{HeL,L}^l + E_2 \quad (42)$$

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

$$\Delta H_L^L = E_L^f - 0 + E_L^m = Q_L \quad (43)$$

onde Q_L é a energia de auto-difusão pelo mecanismo via lacunas.

Desta maneira, considerando-se as equações (39) e (43), a energia de ativação medida experimentalmente, ΔH_{He} , deve estar compreendida no seguinte intervalo:

$$Q_{2L} - E_L^f < \Delta H_{He} < Q_L \quad (44)$$

Na tabela 3 são comparados os valores obtidos experimentalmente para a difusão do Hélio no Ouro, Prata e Alumínio com os previstos teoricamente, pelo mecanismo via lacunas.

TABELA 3: Comparação das energias de ativação, ΔH_{He} , obtidas experimentalmente, com os valores calculados para o mecanismo via lacunas, segundo a equação 44. Os valores de Q_L e Q_{2L} foram retirados da ref. 58 e o valor de E_L^f foi retirado da ref. 70.

Metal	mecanismo via lacunas		valores experimentais
	$Q_{2L} - E_L^f$ (eV)	Q_L (eV)	ΔH_{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, nos três casos, pela comparação das energias de ativação, que um mecanismo via lacunas atua na difusão do Hélio no Ouro, Prata e Alumínio.

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 (os valores de ΔH_{He} estão mais próximos do limite superior, Q_L).

Os resultados estão em razoável concordância com os previstos por R. Kelly e C. Jech⁽⁵⁶⁾ 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, ΔH_{He} , e a energia de auto-difusão, Q_L , é $\Delta H_{He} = (0,80 \pm 0,10) Q_L$.

No caso da difusão de impurezas (Hélio) via lacunas⁽⁷²⁾, a relação entre estas duas energias está compreendida no seguinte intervalo: $0,75 < \Delta H_{He}/Q_L < 1,25$. Da tabela 3, pode-se notar que esta relação é obedecida, sendo de 0,96 para o Ouro, 0,85 para a Prata e 1,09 para o Alumínio. Também, os coeficientes de difusão do Hélio e os da auto-difusão diferem cerca de uma ordem de grandeza, no ponto de fusão, conforme previsto pela difusão de impurezas via lacunas⁽⁷²⁾. Este fato pode ser visto nas figuras 20, 23 e 27.

Já no caso do Níquel, a energia de 0,81 eV está bem abaixo do previsto pela equação (44) para um mecanismo de difusão via lacunas, entre 2,12 e 2,88 eV, excluindo tal mecanismo neste metal.

Da discussão acima, pode-se concluir que, a difusão do Hélio em Ouro, Prata e Alumínio pode ser explicada em termos de um mecanismo via lacunas e a difusão do Hélio no Níquel por um mecanismo dissociativo.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

Um dos efeitos destrutivos dos danos de radiação em componentes estruturais, observados macroscopicamente, é a degeneração de suas propriedades mecânicas, que se manifesta na falha preatura do material, ocasionado pela presença do gás Hélio. Embora o assunto seja de vital importância para o desempenho dos materiais utilizados como componentes estruturais, pouca ênfase tem sido dedicada ao estudo das propriedades básicas do Hélio em metais, que é a infra-estrutura para qualquer esforço no desenvolvimento de ligas mais resistentes aos efeitos destrutivos devidos à presença do Hélio.

O presente trabalho estabelece uma metodologia capaz de evidenciar experimentalmente a difusão livre (difusão atômica) do Hélio em metais e sua distinção dos primeiros estágios de aglomeração, antes da formação de bolhas.

As principais conclusões que podem ser tiradas são descritas a seguir:

-) utilizando o dispositivo de implantação descrito, com um degradador de energia, pode-se implantar homogeneamente concentrações baixas de Hélio em amostras finas, para simular sua produção por reações nucleares,
-) o tempo de irradiação necessário para implantar uma determinada concentração de Hélio é muito menor que o tempo necessário para a sua produção através da reação (n, α) em um reator nuclear,
-) as reduzidas concentrações de Hélio e espessuras das amostras

- foram escolhidas com o intuito de reduzir a aglomeração dos átomos de Hélio, estrito naturalmente pelo limite de detecção do espectrômetro de massa. Para concentrações baixas é impossível o estudo por microscopia, sendo a técnica da liberação do Hélio (He-release) uma importantíssima ferramenta de trabalho,
- d) existe um limiar (compromisso entre a concentração e a espessura das amostras) para a aglomeração dos átomos de Hélio, conforme determinado para o Ouro. No caso da Prata, devido à forte tendência de aglomeração dos átomos de Hélio, não foi possível a determinação deste limiar, pois excedia aos limites de detecção do espectrômetro de massa,
 - e) abaixo deste limiar, verifica-se o comportamento da liberação do Hélio até o ponto de fusão por difusão livre (difusão atômica do Hélio), e acima, o processo de liberação é retardado até o ponto de fusão, por aglomeração dos átomos de Hélio,
 - f) em medições da liberação de Hélio das amostras em recozimentos isotérmicos e lineares como função do tempo (ou temperatura), espessura e concentração inicial de Hélio é possível determinar constantes de difusão de átomos de Hélio isoladamente no Ouro, Prata e Alumínio,
 - g) a comparação com previsões teóricas fornece um mecanismo via lacunas para a difusão do Hélio no Ouro, Prata e Alumínio e um mecanismo dissociativo no caso da difusão do Hélio no Níquel e
 - h) existe uma evidência experimental, no caso da Prata, para mudança de mecanismo com a temperatura.

Como prosseguimento do presente trabalho, são propostas algumas sugestões:

- a) estudar outros metais de estrutura cúbica de face centrada, bem como de outras estruturas, como por exemplo, cúbica de corpo centrado,

- b) fazer uma análise da mudança de mecanismo com a temperatura, no caso da Prata,
- c) uma vez estabelecidos os mecanismos de difusão para metais puros, ampliar os estudos para materiais de uso corrente em reatores, como por exemplo, aços inoxidáveis e
- d) estudar os processos de aglomeração dos átomos de Hélio e as suas conseqüências críticas (destrutivas), como a formação de cavidades e o inchaço.

APÊNDICE I

FRAÇÃO LIBERADA DE HÉLIO

O objetivo deste apêndice é relacionar a liberação de Hélio (He-release) com sua difusão, no caso particular de uma amostra metálica em forma de chapa.

Nos experimentos de liberação de gás, a grandeza frequentemente citada na literatura é a fração liberada, definida como sendo a razão entre a quantidade de gás liberada da amostra decorrido um tempo t , e a quantidade total de gás contida inicialmente. A quantidade total de gás pode ser determinada pela fusão da amostra, ou pela fusão de uma amostra idêntica à estudada. No presente trabalho ela foi determinada pela fusão da amostra.

A amostra possui a forma de uma chapa, de espessura d , com os átomos de Hélio distribuídos de maneira uniforme no instante inicial. Obtém-se uma expressão da fração liberada, calculando-se a concentração de Hélio na amostra como função da distância, x ($0 < x < d$) e do tempo t , $C(x, t)$, resolvendo-se o problema de difusão aplicado ao caso^(73,74).

Para tal, utiliza-se a segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right) \quad (45)$$

onde D é o coeficiente de difusão, dado em cm^2/s .

Um dos modos de se resolver a equação (45) é utilizar o método de separação de variáveis, onde se supõe existir soluções que são o produto de uma função somente da distância, $X(x)$, e uma

função somente do tempo, $T(t)$, isto é:

$$C(x,t) = X(x) \cdot T(t) \quad (46)$$

Colocando (46) em (45) e dividindo por $X(x) \cdot T(t)$, chega-se a:

$$\frac{1}{D \cdot T(t)} \frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{X(x)} \frac{d^2X(x)}{dx^2} \quad (47)$$

O lado esquerdo de (47) é uma função somente do tempo, e o lado direito somente da distância. Como x e t podem variar independentemente, a equação (47) é satisfeita quando ambos os lados forem iguais a uma constante, que será chamada de $-k^2$, onde k é um número real. Com isto, a solução de (47) é da forma:

$$C(x,t) = (A \operatorname{sen} kx + B \operatorname{cos} kx) e^{-k^2Dt} \quad (48)$$

onde A e B são constantes. A equação (48) deve ser válida para qualquer valor de k . De uma forma genérica, a solução pode ser escrita em termos de uma série infinita:

$$C(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} (A_n \operatorname{sen} k_n x + B_n \operatorname{cos} k_n x) e^{-k_n^2Dt} \quad (49)$$

Para a determinação das constantes A_n , B_n e k_n , deve-se fazer uso das condições de contorno. Inicialmente os átomos de Hélio estão distribuídos uniformemente. Para $t > 0$, a concentração nas faces é mantida igual a zero. Assim, as condições de contorno são:

$$\begin{aligned} t = 0: C(x,0) &= C_0 & \text{p/ } 0 < x < d \\ t > 0: C(x,t) &= 0 & \text{p/ } x = 0 \text{ e } x = d \end{aligned} \quad (50)$$

Aplicando estas condições de contorno na equação (49), obtém-se a solução da equação (45):

$$C(x,t) = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} \operatorname{sen} \frac{(2n+1)\pi x}{d} \exp - \frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{d^2} \quad (51)$$

Em experimentos da liberação de Hélio, a forma apresentada em (51) não é conveniente, em vista da dificuldade na determinação da concentração para os diversos valores de x . O que é determinado experimentalmente é a quantidade de gás que sai ou que permanece na amostra. Para este propósito é mais conveniente fazer uso da concentração média que permanece na amostra decorrido um tempo t , $C(t)$:

$$C(t) = \frac{1}{d} \int_0^d C(x,t) dx = \frac{8C_0}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp - \frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{d^2} \quad (52)$$

Assim, a fração liberada, $(C_0 - C(t))/C_0$, da concentração inicial C_0 , é dada por:

$$\frac{C_0 - C(t)}{C_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp - \frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{d^2} \quad (53)$$

A equação (53) mostra que o problema de difusão, relacionado com a liberação do Hélio de uma amostra em forma de chapa, pode ser resolvido analiticamente, e pode ser aproximado por duas expressões assintóticas:

$$p/ \frac{4Dt}{d^2} < 0,2 \text{ ou } \frac{C_0 - C(t)}{C_0} < 0,5 \Rightarrow \frac{C_0 - C(t)}{C_0} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{d^2}} \quad (54)$$

$$p/ \frac{4Dt}{d^2} > 0,2 \quad \frac{C_0 - C(t)}{C_0} > 0,5 \Rightarrow \frac{C_0 - C(t)}{C_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp - \frac{\pi^2 Dt}{d^2} \quad (55)$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ULLMAIER, H. Helium in metals. Rad. Eff., 78: 1-10, 1983.
2. DRIESCH, H.J. von den & JUNG, P. An investigation of the solubility of helium in nickel. High Temp.-High Press., 12: 635-41, 1980.
3. ROTHAUT, J.; SCHROEDER, H.; ULLMAIER, H. The growth of helium bubbles in stainless steel at high temperatures. Phil. Mag., 47: 781-95, 1983.
4. ROTHAUT, J. Wachstum von Heliumbläschen in Typ 316 Edelstahl. Universidade de Aachen, Aachen, República Federal da Alemanha, 1982. (Tese de Doutorado)
5. SCHROEDER, H. & BATFALSKY, P. The dependence of the high temperature mechanical properties of austenitic stainless steels on implanted helium. J. Nucl. Mater., 117: 287-94, 1983.
6. SCHROEDER, H. High temperature embrittlement of metals by helium. Rad. Eff., 78: 297-314, 1983.
7. 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.
8. FARRELL, K. Experimental effects of helium on cavity formation during irradiation-A review. Rad. Eff., 53: 175-94, 1980.

9. SCHILLING, W. Diffusion of helium in Metals. In: Takamura, J. I.; Doyama, M.; Kiritani, M. eds. Point defects and defects interactions in metals: proceedings of the Yamada conference V on ... held in Kyoto, Japan, 16-20 November, 1981, Tokio, 1982, p.303-8.
10. BASKES, M.I. & MELIUS, C.F. Pair Potentials for fcc metals. Phys. Rev. B, 20(8): 3197-3204, 1979.
11. MURRAY, G.T. Permeability of cladding materials to inert gases, New York, Materials Research Corporation, Nov. 1960. (USAEC-MRC-195).
12. GLYDE, H.R. & MAYNE, K.I. Helium diffusion in aluminium. Phil. Mag., 12(II): 997-1003, 1965.
13. GLYDE, H.R. & MAYNE, K.I. Helium and argon diffusion in magnesium. Phyl. Mag., 12(II): 917-39, 1965.
14. COST, J.R.; HICKMAN, R.G.; HOLT, J.B.; BORG, R.J. Helium release from type 304 stainless steel. In: WATSON, J.S. & WIFFEN, F.W. eds. Radiation effects and tritium technology for fusion reactors: proceedings of the international conference ... held in Gatlinburg, Tennessee, 1-3 October, 1975, v.2. Gatlinburg, 1976, p.234-49.(ERDA-CONF-750989).
15. PHILIPPS, V.; SONNENBERG, K.; WILLIAMS, J.M. Diffusion of helium in nickel. J. Nucl. Mater., 107: 271-9, 1982.
16. SCIANI, V. & LUCKI, G. Influência da irradiação nas propriedades magnéticas de metais e ligas. Anais do 4º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Camboriú -SC, 15-17 de dezembro, 1980, v.1, p.203-12.

17. ULLMAIER, H. & SCHILLING, W. Radiation damage in metallic reactor materials. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY . Nuclear fusion research: proceedings of the seminars ...held in Vienna, 1-2 February, 1980, v.1, Vienna, 1980, p. 301-97. (IAEA-SMR-46/105).
18. ULLMAIER, H. The simulation of neutron induced mechanical properties changes by light ion bombardment. Trans. Indian Inst. Metals, 34: 324, 1981.
19. JUNG, P.; CHAPLIN, R.L; FENZL, H.J.; REICHEL, K.; WOMBACHER , P. Anisotropy of the threshold energy for production of Frenkel pairs in copper and platinum. Phys. Rev. B, 8(2): 553-61, 1973.
20. KINCHIN, G.H. & PEASE, R.S. The displacement of atoms in solids by irradiation. Rep. Progr. Phys., 18: 1-51, 1955.
21. NORGETT, M.J.; ROBINSON, M.T.; TORRENS, I.M. A proposed method of calculating displacement dose rates. Nucl. En. Des., 33: 50-4, 1975.
22. 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.240-57. (Jül-Conf-45).
23. BARNES, R.S. Embrittlement of stainless steels and nickel-based alloys at high-temperature induced by neutron radiation Nature, 206: 1307-10, 1965.
24. BACKBURN, R. Inert gases in metals. Met. Rev., 11: 159-76, 1966.

25. COST, J.R. & HICKMAN, R.G. Helium release from various metals. J. Vac. Sci. Tech., 12(1): 516-9, 1975.
26. THOMAS, G.J.; SWANSIGER, W.A.; BASKES, M.I. Low-temperature helium release in nickel. J. Appl. Phys., 50(11): 6942-7, 1979.
27. THOMAS, G.J., & SISSON, R. Tritium and helium-3 release from 304L and 21-6-9 stainless steels. Tritium technology in fission, fusion and isotopic applications: proceedings of the conference on ... held in Dayton, Ohio, 29 april - 01 May, p.85-90.
28. THOMAS, G.J. Experimental studies of helium in metals, Rad. Eff., 78: 37-51, 1983.
29. CHEN, C.G. ; BIRNBAUM, H.K.; JOHNSON, A.B. Resistivity studies of interstitial helium mobility in niobium. J. Nucl. Mater., 79: 128-34, 1979.
30. JUNG, P; SCHWAIGER, C.; ULLMAIER, H. Irradiation creep in deuteron-bombarded stainless steel. J. Nucl. Mater., 85/86: 867-71, 1979.
31. SCHWAIGER, C. Eine Apparatur zur Untersuchung des bestrahlungsinduzierten Kriechens, Universität Wien, 1979, (Tese de Doutoramento). (Jül-Spez-58, Oktober 1979).
32. WHITMELL, D.S. & NELSON, R.S. The thermal release of helium injected into nickel, stainless steels and nimonic PE 16. Rad Eff., 14: 249-55, 1972.
33. 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.

34. BATFALSKY, P. Versprödung von Metallen bei hohen Temperaturen ($T > 0,45 T_m$) durch Helium. Univ. Aachen, Rep. Federal da Alemanha, 1984. (PUBL-JÜL 1923).
35. KALETTA, D. The high energy dual-beam facility - A KfK contribution to the programme on radiation damage in fusion materials. Karlsruhe, Kernforschungszentrum, Juli 1984. (KfK 3766).
36. KORNELSEN, E.V. & GORKUN, A.A. van. A study of bubble nucleation in tungsten using thermal desorption spectroscopy: clusters of 2-100 helium atoms. J. Nucl. Mater., 92: 79-88, 1980.
37. THOMAS, G.J. & BASTASZ, R. Direct evidence for spontaneous precipitation of helium in metals. J. Appl. Phys., 52(10): 6426-8, 1981.
38. ULLMAIER, H. The influence of helium on the bulk properties of fusion reactor structural materials. Nucl. Fus., 24(8): 1039-83, 1984.
39. REED, D.J. A review of recent theoretical developments in the understanding of the migration of helium in metals and its interaction with lattice defects. Rad. Eff., 31: 129-47, 1977.
40. WILSON, W.D.; BASKES, M.I.; BISSON, C.L. Atomistics of helium bubble formation in a face-centered cubic metals. Phys. Rev.

- B, 13(6): 2470-8, 1976.
41. WILSON, W.D.; BISSON, C.L.; BASKES, M.I. Self trapping of helium in metals. Phys. Rev. B, 24(10): 5616-24, 1981.
42. 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.
43. WILSON, W.D. Theory of small clusters of helium in metals. Rad. Eff., 78: 11-24, 1983.
44. DRIESCH, H.J. von den. Untersuchung des Lösungsverhaltens von Helium in Druckbeugsten un Bestrahlten Nickel, Univ. Aachen, Rep. Federal da Alemanha, 1980. (Tese de Doutoramento). (Jül-1663, 1980).
45. GABER, A. Investigation of ccpper and nickel after high energy implantation of helium atoms. Univ. Aachen, Rep. Federal da Alemanha, 1983. (Tese de Doutorado). (jül 1860, 1983).
46. WYSLIK, W. & FELLER-KNIEPMEIER, M. Quenching experiments in high purity Ni. J. Nucl. Mater., 69/70: 616-9, 1978.
47. WILSON, W.D. & JOHNSON, R.A. Interaction potentials and the the simulation of lattice defects. apud ref. 2.
48. JÄGER, W.; MANZKE, R.; TRINKAUS, H.; ZELLER, R.; FINK, J.; CRECELIUS, G. The density and pressure of helium bubbles in metals. Rad. Eff., 78: 315-25, 1983.
49. GABRIEL, T.A.; AMBURGEY, J.D.; GREENE, N.M. Radiation-damage rates, and gas production rates. Nucl. Sci. Eng., 61: 21-32, 1976.

50. PHILIPPS, V & SONNENBERG, K. Interstitial diffusion of He in nickel. J. Nucl. Mater., 114: 95-7, 1983.
51. POKER, D.B. & WILLIAMS, J.M. Low-temperature release of ion-implanted helium from nickel. Appl. Phys. Lett., 40: 851-3, 1982.
52. WAGNER, A. & SEIDMAN, D.N. Range profiles of 300- and 475-eV $^4\text{He}^+$ ions and diffusivity of ^4He in Tungsten. Phys. Rev Lett. 42(8): 515-8, 1979.
53. WILSON, W.D. & BISSON, C.L. Atomistics of helium diffusion in copper and tungsten. Rad. Eff., 19:53-8, 1973.
54. 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).
55. CASPERS, L.M.; VEEN, A. van; GORKUM, A.A. van; BEUKEL, A. van; BAAL, C.M. van. Helium desorption from a (110) Mo crystal. Phys. Stat. Sol., 37: 371-83, 1976.
56. 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.
57. REED, D.J.; HARRIS, F.T.; ARMOUR, D.G.; CARTER, G. Thermal evolution spectrometry of low energy helium ions injected into stainless steel and nickel targets. Vacuum, 24(4): 179-86, 1974.
58. PETERSON, N.L. Self-diffusion in pure metals. J. Nucl. Mater. 69/70: 3-37, 1978.

59. NORTHCLIFFE, L.C. & SCHILLING, R.F. Range and stopping - power tables for heavy ions. Nuclear Data Tables, A1: 233-463, 1970.
60. PHILIPPS, V. Helium-Diffusion in Nickel bei hohen Temperaturen, Univ. Aachen, Rep. Federal da Alemanha, 1980. (Tese de Doutoramento). (Jül- 1679, 1980).
61. EICHENAUER, W. & LIEBSCHER, D. Messung der Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff in Gold. Z. Naturforschung, 17A: 355, 1962.
62. LE CLAIRE, A.D. & ROWE, A.H. Apud ref. 24, p. 169.
63. TOBIN, J.M. The diffusion of Xenon in Silver. Acta Met., 7: 701-5, 1959.
64. TOBIN, J.M. Radio-analysis of krypton and xenon and its use in diffusion experiments with silver. Acta Met., 5: 398-403, 1957.
65. GAUS, H; MIGGE, H; MIRUS, K.D. Isothermal diffusion and trapping of helium in a silver-lithium alloy after neutron irradiation. Z. Naturforschung, 29A: 1742-9, 1974.
66. EICHENAUER, W & MÜLLER, G. Diffusion und Löslichkeit von Sauerstoff in Silber. Z. Metallkunde, 53(5): 321-4, 1962.
67. EICHENAUER, W.; KUNZIG, H.; PEBLER, A. Diffusion und Löslichkeit von Wasserstoff in α -Eisen und Silber. Z. Metallkunde, 49: 220-5, 1958.
68. EICHENAUER, W.; HATTENBACH, K.; PEBLER, A. Die Löslichkeit von Wasserstoff in festem und flüssigem Aluminium.

- Z. Metallkunde, 52: 682-4, 1961.
69. EICHENAUER, W. Die Löslichkeit von leichtem und schwerem Wasserstoff in reinstem Aluminium zwischen 400 und 630°C.
Z. Metallkunde, 59: 613-6, 1968.
70. BALLUFFI, R.W. Vacancy defect mobilities and binding energies obtained from annealing studies. J. Nucl. Mater., 69/70: 240-63, 1978.
71. EDWARDS, D. & KORNELSEN, E.V. The kinetics of the desorption of helium implanted into a nickel (100) crystal. Surf. Sci., 44: 1-10, 1974.
72. LE CLAIRE, A. D. Solute diffusion in dilute alloys.
J. Nucl. Mater., 69/70: 70-96, 1978.
73. CRANK, J. The mathematics of diffusion. Oxford,arendon, 1966.
74. SHEWMON, P.G. Diffusion in solids. New York, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., (Series in Materials Science and Engineering).