UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Juliana Fortunato

FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS CrO_x EM AÇO AISI 316L POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior
Co-orientador: Prof. Dr. Paulo F. P. Fichtner

Maringá
Dezembro de 2020

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Juliana Fortunato

FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS CrO_x EM AÇO AISI 316L POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior
Co-orientador: Prof. Dr. Paulo F. P. Fichtner

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Física.

Maringá
Dezembro de 2020

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

F331f

Fortunato, Juliana

Formação de precipitados CrOx em aço AISI 316L por implantação iônica / Juliana Fortunato. -- Maringá, PR, 2020.

115 f.: il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior .

Coorientador: Prof. Dr. Paulo Fernando Papaleo Fichtner.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2020.

1. Microscopia eletrônica de transmissão. 2. Implantação iônica. 3. Formação de precipitados óxidos. 4. Aços reforçados por dispersão de óxidos. I. Paesano Júnior , Andrea, orient. II. Fichtner, Paulo Fernando Papaleo, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 23.ed. 530.412

Márcia Regina Paiva de Brito - CRB-9/1267

JULIANA FORTUNATO

FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS CrOx EM AÇO AISI 316L POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor.

Aprovado em: Maringá, 10 de dezembro de 2020.

BANCA EXAMINADORA

_____
Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior
Universidade Estadual de Maringá – UEM

_____
Prof.ª Dr.ª Cristiani Campos Plá Cid
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

_____
Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

_____
Prof. Dr. Paulo Fernando Papaléo Fichtner
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

_____
Prof. Dr. Antônio Carlos Saraiva da Costa
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Lista de ilustrações

Figura 1- Esquema de classificação para materiais metálicos 19
Figura 2- Aços inoxidáveis austeníticos da série 300. 20
Figura 3 - Microestrutura do aço austenítico 304 austenítico, solubilizado por 5 min a 1065°C e resfriado ao ar. Ampliação de 250x 22
Figura 4- Taxas de precipitação para $Cr_{23}C_6$ em função do teor de carbono. 22
Figura 5- Diagrama TTT para o aço 316L solubilizado. 25
Figura 6- Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos. 29
Figura 7 – Micrografia MET mostrando a dispersão uniforme de dispersóides de Y_2O3 na liga INCONEL MA754. 33
Figura 8 - Micrografia óptica de INCONEL MA754 mostrando a estrutura de grão alongada na direção longitudinal 34
Figura 9 – Diagrama de fase Fe-Cr. 35
Figura 10 - Imagens de MET de (a) um único feixe de íons, (b) dois feixes de íons do aço K3-ODS irradiado; (c) um feixe de íons, (d) íons duplos do aço JLF-1 irradiado. 37
Figura 11 - Inchaço versus dano por deslocamento (dpa) para os aços K3-ODS e JLF-1. 38
Figura 12 - Imagens de cavidade tiradas da área irradiada com 62 dpa de PM1000e. 40
Figura 13- (a)-(c) As micrografias de MET obtidas na profundidade de 500 nm na fase ferrita após a irradiação de picos de 100, 300, 800 dpa, respectivamente, e (d)-(f) micrografias de MET obtidas na profundidade de 500 nm em fase de martensita revenida após irradiação de pico de pico de 100, 400, 800 dpa, respectivamente, com setas destacando algumas das nano-cavidades e (g, h, i) as distribuições de tamanho de nano-cavidades na fase martensita revenida após irradiação correspondente a (d, e, f)..... 41
Figura 14- a) Perfil de profundidade de íons de 70 keV de Al^+ implantados no Fe. b) Perfil de profundidade de íons de 37 keV de O^+ implantados no Fe.. 46
Figura 15 – Imagens de MET de campo claro (BF) de uma amostra de filme fino: a) material Fe-10%Cr como recebido, b) após implantação com feixes de Al^+ e O^+ (os nanoprecipitados estão circundados). c) Imagem de MET de campo escuro (DF) mostrando a distribuição dos precipitados em função da espessura da amostra. 47
Figura 16 - Caracterização por MET de energia filtrada de nanoprecipitados típicos em uma liga de Fe-10%Cr de alta pureza. Os painéis mostram mapas de elementos de três janelas de borda Fe-$L_{2,3}$ (a), borda Cr-$L_{2,3}$ (b), borda Al-K (c); e borda O-K (d). As cores indicam os elementos marcados na legenda..... 47

Figura 17 - Micrografias de MET que mostram a aglomeração de nanopartículas em grande parte das linhas de discordâncias: (a) micrografia de campo claro em que algumas linhas de discordâncias são claramente visíveis; (b) micrografia de campo escuro correspondente; (c) vista detalhada das nanopartículas.. 49
Figura 18 - a) Micrografia de campo claro da amostra como-implantada; (b) Micrografia de campo escuro correspondente; (c) Micrografia de campo claro da amostra recozida (3 h a 500 °C); (d) Micrografia de campo escuro correspondente; os painéis (e) e (f) mostram histogramas das distribuições de tamanho para nanopartículas identificadas a partir das imagens (b) e (d), respectivamente 50
Figura 19 - Microscopia óptica de amostra de AISI 316L. Em (a) após polimento com lixa 1200, e em (b) após polimentro com pasta de diamante com granulometria de ¼ μm. 53
Figura 20 - Microscopia óptica de amostra de AISI 316, solubilizada a 1100ºC por 2 horas (Ampliação 50x). 54
Figura 21- Simulação no software SRIM para as implantações Al^{+}/O^{+}. 55
Figura 22- Simulação no software SRIM para as implantações O^{+} no aço AISI 316L. 56
Figura 23- Perfil da amostra antes (a) e depois (b) do processo de *dimpling*. 58
Figura 24- Microscopia óptica da amostra preparada para microscopia eletrônica de transmissão. 59
Figura 25- Micrografias da amostra solubilizada. 61
Figura 26- Micrografias da amostra solubilizada e posteriormente recozida a 700 ºC por 2h. 62
Figura 27- Micrografias da amostra solubilizada, posteriormente recozida a 700 °C por 2h. (a) Padrão SAD. (b) Micrografia obtida na condição de CC. (c) Micrografia obtida na condição de CE com abertura localizada na posição O1. 62
Figura 28- Micrografias da amostra Al/O-550 °C. (a) Micrografia na condição de CC. (b) Padrão de difração com reflexões γ-Fe 113 e demais distâncias recíprocas. (c) Micrografia em condição de CE da mesma região em (a) adquirida com abertura objetiva na posição O1. (d) Micrografia na condição de CE com abertura objetiva O2, adquirida na mesma região da amostra em (a). 64
Figura 29 – Amostra Al/O-550 °C. (a) acima - imagem em CC de uma região que contém um precipitado, em (a) abaixo – região correspondente em CE mostrando o contraste do precipitado. (b) Distribuição em tamanho. 65
Figura 30- Micrografias da amostra Al/O- 600 °C. (a) Micrografia na condição de CC. (b) Micrografias na condição de CE, com a posição da abertura objetiva B apresentada na figura (c). (c) Padrões de difração. 66

Figura 31- Amostra Al/O-600 °C. (a) acima - imagem em CC; (a) abaixo – região correspondente em CE mostrando o contraste do precipitado. (b) Distribuição em tamanho. 66
Figura 32- Micrografias na condição de CC em diferentes espessuras da amostra Al/O-700°C. (b) Respectivas distribuições em tamanho para as regiões mostradas em (a)..... 67
Figura 33- Amostra Al/O-700 °C. (a) Recorte na imagem em CC mostrando um precipitado característico. (b) Distribuição em tamanho..... 68
Figura 34- Imagens adquiridas em condição de CC. (a) *Over-focus*. (b) *Underfocus*. 68
Figura 35- Micrografias da amostra O/BF-550 °C. Imagens adquiridas na mesma posição da amostra nas condições (a) BF (a) e (b) DF. (c) Padrão de difração com γ-Fe [011] e demais distâncias recíprocas. 69
Figura 36- Micrografias da amostra O/BF-550 °C. (a) Padrão de difração com γ-Fe [011] e demais distâncias recíprocas. Recortes nas imagens adquiridas na mesma posição da amostra nas condições (b) CC (a) e (c) CE. 70
Figura 37- Amostra O/BF-550 °C. (a) Recorte na imagem em CE mostrando um precipitado característico. (b) Distribuição em tamanho..... 70
Figura 38 - Amostra O/BF-700 °C. (a) Recorte do padrão SAD. (b) Imagens CC e CE identificados pela presença de contrastes de Moiré. (c) Imagem CC onde é a possível observar campos de tensão junto aos nanoprecipitados. 71
Figura 39- Amostra O/BF-700 °C. (a) Recorte na imagem em CC mostrando um precipitado característico. (b) Distribuição em tamanho..... 72
Figura 40 – Imagens na condição em CC para a amostra O/BF-800°C. Em (b) e (c) zoom das regiões da amostra demarcadas pelos quadrados em (a), mostrando a presença de precitados facetados e arredondados. 72
Figura 41- Amostra O/BF-800°C (a) Micrografia em CC. (b) Padrão SAD com aberturas objetivas representadas por círculos e respectivas cores referentes as imagens em CE apresentadas em (c), (d) e (e). 73
Figura 42- Amostra O/BF-800 °C. (a) Recorte na imagem em CC mostrando um precipitado característico. (b) Distribuição em tamanho..... 74
Figura 43- (a) Recorte no padrão SAD sinalizando a distância recíproca d_{hkl} = 4,79 nm^{-1}. Regiões correspondentes da amostra nas condições de CC em (b) e CE em (c)..... 75
Figura 44- Amostra O/AF-550 °C. (a) Recorte na imagem em CC mostrando um precipitado característico. (b) Distribuição em tamanho..... 75
Figura 45- Amostra O/AF-700 °C – (a) Padrão SAD e respectivas distâncias recíprocas. (b) Imagem em CC mostrando a presença de fases precipitadas facetadas..... 76

Figura 46- Amostra O/AF-700 °C. (a) Recorte na imagem em CC mostrando um precipitado característico. (b) Distribuição em tamanho..... 77
Figura 47- Micrografias em CC. (a) Fases precipitadas com aspecto esferoidal. (b) Campos de tensão associados a discordâncias entre as partículas..... 77
Figura 48- Amostra O/AF-800 °C. (a) Recorte na imagem em CC mostrando um precipitado característico. (b) Distribuição em tamanho..... 78
Figura 49- Distribuições de tamanho normalizadas. (a) para os recozimentos a 550 °C, (b) para 700 °C. Comparação das distribuições em função dos recozimentos para as amostras (c) O/BF e (d) O/AF. 79
Figura 50- Dimensão característica <D> em função da temperatura de recozimento..... 80
Figura 51- Precipitação do carboneto $Cr_{23}C_6$ no aço 304, para diferentes teores carbono..... 81
Figura 52- Diagrama TTT para o aço 316L solubilizado. Região para recozimento a 700 ºC 82
Figura 53- Microestrutura e medida EDS da amostra implantada com Al, O e He, recozida a 700 ºC 86
Figura 54- A variação de ΔG com r para um núcleo homogêneo. Existe uma barreira de energia de ativação ΔG*..... 88
Figura 55- Micrografia da amostra O/BF-700 °C. Campos de tensão associados às nanopartículas de óxido. Um grande precipitado no círculo tracejado..... 93

Lista de tabelas

Tabela 1- Composição química (% em massa) de acordo com as especificações da NBR 5601:201. 23
Tabela 2- Propriedades térmicas para o aço 316L. 24
Tabela 3- Propriedades físicas para o 316L. 24
Tabela 4- Estrutura dos dispersóides de várias ligas ODS. Adaptado de [43]. 34
Tabela 5- Composição química e condições de tratamento térmico. Adaptado de [7]. 37
Tabela 6- Composição química para o aço AISI 316 fornecido pela Stripsteel. 52
Tabela 7- Parâmetros experimentais 57
Tabela 8- Dimensão característica <D> e o erro padrão da média das amostras implantadas. 78
Tabela 9- Dados cristalográficos das fases consideradas 82
Tabela 10- Distâncias recíprocas medidas em comparação com os valores obtidos das fases $CrO_{0,87}$ e CrO obtidos do ICSD. 84

Lista de abreviaturas e siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AF	Alta Fluênciaa
BF	Baixa Fluência
BF	do inglês Bright-Field, Campo Claro
CC	Campo Claro
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CCD	do inglês *Charge-Coupled Device*, Dispositivo de Carga Acoplada
CE	Campo Escuro
CFC	Cúbica de Face Centrada
CMC	Compósitos de Matriz Cerâmica
CMM	Centro de Microscopia e Microanálise
DAI	Difusão Auxiliada por Irradiação
DF	do inglês Dark-field, Campo Escuro
dpa	deslocamentos por átomo
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energias
EDX	Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia
GAR	do inglês *Grain Aspect Ratio,* Razão de Aspecto do Grão
IBS	do inglês *Ion Beam Synthesis,* Síntese por Feixe de Íons
ICSD	do inglês *Inorganic Crystal Structure Database*, Base de Dados de Estruturas Cristalinas
LAMEF	Laboratório do Metalurgia Física
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MMC	Compósitos de Matriz Metálica
ODS	do inglês O*xide Dispersion Strengthened,* Reforçado com Dispersão de Óxidos
PIPS	do inglês, *Precision Ion Polishing System*, Sistema de Precisão de Polimento de Íons

PMC	Compósitos de Matriz Polimérica
SAD	do inglês *Select Area Diffraction*, Difração de Área Selecionada
SAP	do inglês *Sintered Aluminium Powder*, Pó de Alumínio Sinterizado
SRIM	do inglês *Stopping and Range of Ions in Matter,* Parada e Intervalo de Íons na Matéria
TD-Nickel	Níquel Toriado
TTT	Tempo-Temperatura-Transformação

Aos meus pais, Ubirajara e Lisiane Fortunato.

Aos meus irmãos, Meire e Cassio Fortunato.

Agradecimentos

O desenvolvimento deste trabalho somente foi possível devido a colaboração das seguintes pessoas e instituições:

- Ao meu orientador Andrea Paesano Júnior por me incentivar a percorrer o caminho da pesquisa científica desde a graduação e pela sua dedicação e paciência durante o projeto. Seus conhecimentos fizeram grande diferença no resultado final deste trabalho.

- Ao meu co-orientador, professor Paulo F. P. Fichtner, por ter proporcionado as condições para realização dos experimentos apresentados nesse trabalho, pelas valiosas contribuições dadas durante todo o processo e pelo privilégio da convivência durante o doutorado.

- Ao amigo e colega Zacarias Eduardo Fabrim, pelo estímulo e grande amizade demonstrada durante a elaboração deste trabalho, na discussão das análises e resultados. Obrigada por sempre ajudar, principalmente nas horas mais difíceis.

A todos os amigos que Porto Alegre me concedeu, em especial minhas grandes amigas Karine Caetano e Zane Richter. Aos amigos e colegas que a UFRGS adicionou ao meu círculo de amizades, em especial Mariana, Ítalo, Gabriel, Bárbara, Franciele, Francine, Alessandra, Mateus, Rodolfo que sempre estiveram perto.

- Ao Grupo de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS pela realização dos experimentos de implantação e pela utilização do forno para os tratamentos térmicos.

- Ao Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS e ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, por permitir a utilização de laboratórios e equipamentos.

- A coordenação da Pós-Graduação em Física da UEM, pelo apoio à pesquisa.

- À CAPES, pelo apoio financeiro.

- E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Lâminas de um aço comercial AISI 316L foram implantadas em temperatura ambiente com íons de Al^+, 70 keV, para a fluência 2 $x10^{16}$ cm^{-2}, seguida da implantação de íons de O^+, 40 keV, para a fluência 3 $x10^{16}$ cm^{-2}. Foi também realizada a implantação de apenas íons de O^+, 40 keV, em duas fluências, 3 $x10^{16}$ cm^{-2} e 6,0 $x10^{16}$ cm^{-2}. Após implantação, amostras foram recozidas por 2 horas na faixa de temperaturas 550-800°C, e preparadas para observação em microscópios eletrônicos. A microestrutura dos sistemas implantados foi investigada com aplicação de técnicas de difração de área selecionada e por micrografias obtidas na condição de campo claro e campo escuro. Os resultados mostram a formação de precipitados cristalinos que tendem assumir geometrias facetadas e orientação com os planos 002 e 022 da estrutura γ-Fe da matriz. Estas fases ocorrem independentemente da implantação do Al. Os parâmetros de rede medidos são consistentes com as distâncias recíprocas de fases cúbicas CrO_x, onde x = 0,87 ou 1. A nucleação ocorreu devido a diminuição da densidade de defeitos (vacâncias) gerados durante a implantação, isto porque as fases CrO possuem maior volume atômico em relação a matriz, atuando como pontos de aniquilação de vacâncias. Os recozimentos das amostras implantadas com O^+ promovem crescimento em tamanho dos precipitados, independentemente da fluência implantada, o que indica uma maior taxa de nucleação e, consequentemente, uma maior densidade de núcleos precipitados.

Palavras-chave: Implantação Iônica; Formação de Precipitados Óxidos, Aços Reforçados por Dispersão de Óxidos; Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Abstract

Thin foils of AISI 316L commercial steel were implanted at room temperature with Al^+, 70 keV, for the 2 $x10^{16}$ cm^{-2} fluence followed by implantation of O^+ ions, 40 keV, for the 3 $x10^{16}$ cm^{-2} fluence. Implantation of only O^+ ions, 40 keV, was also performed at two fluences 3 $x10^{16}$ cm^{-2} and 6,0 $x10^{16}$ cm^{-2}. After implantation, samples were annealed for 2 hours in the temperature range 550-800°C, and prepared for observation in electron microscopes. The microstructure of the implanted systems was investigated by applying selected area diffraction techniques and by micrographs obtained in the brightfield and darkfield condition. The results show the formation of crystalline precipitates that tend to assume faceted geometries and orientation with the 002 and 022 planes of the γ-Fe structure of the matrix. These phases occur independently of Al implantation. The measured lattice parameters are consistent with the reciprocal distances of CrO_x cubic phases, where x = 0.87 or 1. Nucleation occurred due to the decreased density of defects (vacancies) generated during implantation. This is due to the CrO phases having a larger atomic volume relative to the matrix, acting as vacancy annihilation points. The annealing of the samples implanted with O^+ promotes growth in size of the precipitates, regardless of the implanted fluence, which indicates a higher nucleation rate and, consequently, a higher density of precipitated nuclei.

Keywords: Ion Implantation; Oxide Precipitate Formation; Oxide Dispersion Reinforced Steels; Transmission Electron Microscopy.

Sumário

Introdução 15

Revisão Bibliográfica 18

Capítulo 1 -Materiais metálicos 18

1.1 Introdução 18

1.2 Aços Inoxidáveis 19

1.3 Aços Inoxidáveis Austeníticos 20

1.4 Aços Inoxidáveis Austeníticos 316/316L 23

1.5 Fases formadas durante envelhecimento térmico 24

1.6 Aplicações do aço AISI 316L 25

Capítulo 2- Materiais Compósitos 27

2.1 Definição 27

2.2 Matrizes e reforço 27

2.3 Compósitos reforçados por dispersão 29

2.4 Ligas reforçadas por dispersão de óxidos 31

2. 5 Microestruturas das ligas ODS 32

2.6 Composições das ligas ODS 35

2.7 Aplicação dos aços ODS como materiais resistentes à radiação 36

Capítulo 3 –Implantação Iônica 43

3.1 Introdução 43

3.2 Aços ODS produzidos por Implantação Iônica 44

Capítulo 4 - Técnicas e Procedimentos Experimentais 52

4.1 Material utilizado 52

4.2 Preparação das amostras para Implantação Iônica 52

4.3 Processo de solubilização 53

4.4 Implantações de íons de Alumínio/Oxigênio ou Oxigênio 55

4.5 Recozimento 56

4.6 Polimentos 57

4.7 Caracterização das amostras por Microscopia Eletrônica de Transmissão 59

Capítulo 5 - Resultados 61

5.1 Matriz solubilizada com implantação de íons de Al^{+} e O^{+} 63

5.2 Matriz solubilizada com implantação de O – Baixa Fluência 69

5.3 Matriz solubilizada com implantação de O –Alta Fluência 74

5.4 Evolução térmica dos precipitados 78
Capítulo 6 - Discussões 81
6.1 Amostras não-implantadas 81
6.2 Amostras implantadas 83
6.3 Caracterização da fase precipitada 84
6.4 Nucleação da fase precipitada 87
6.5 Efeito da Implantação do Alumínio 91
6.6 Amostras implantadas com O^+ 92
Capítulo 7 - Conclusões 95
Referências Bibliográficas 96
Apêndice A- Análise elementar do material 102
Apêndice B - Implantação iônica convencional 104
Apêndice C - Noções básicas sobre MET 113

A tecnologia moderna impôs grandes demandas de materiais. Uma maneira de se alcançar a qualidade exigida é combinar dois ou mais materiais elementares para formar materiais compósitos, a fim de obter propriedades não alcançáveis por nenhum dos materiais elementares agindo sozinho. Estes materiais podem ser adaptados para várias propriedades, escolhendo apropriadamente seus componentes, proporções, distribuições, morfologias, graus de cristalinidade, bem como a estrutura e composição da interface entre os componentes [1].

Devido a essa forte adaptabilidade, os materiais compósitos podem ser projetados para satisfazer as necessidades de tecnologias relacionadas às indústrias aeroespacial, automotiva, eletrônica, construção, energia, biomédica e outras. Entre todos os tipos de compósitos, os compósitos de matrizes metálicas, como as ligas reforçadas com dispersão de partículas ou reforçadas com fibras, têm sido de interesse por causa de sua alta resistência, alta ductilidade, alto ponto de fusão e alta condutividade [1,2].

A resistência mecânica de uma liga metálica pode ser aumentada por vários mecanismos, denominados mecanismos de endurecimento. Estudos mostram que a adição de dispersões de partículas duras e coerentes incorporadas a uma matriz metálica irá dificultar a mobilidade de discordâncias, aumentando substancialmente a dureza do material [3]. Os nanoprecipitados também desempenham um papel importante para estabilizar a microestrutura dos aços, inibindo o crescimento do grão e suprimindo a recristalização. Adicionalmente, a tensão de escoamento e a ductilidade resultante dependem muito do tamanho, número e estrutura cristalina dos precipitados. Assim, uma alta densidade de partículas finas é preferida para obter melhor resistência [4].

Em aços austeníticos, por exemplo, dispersões de partículas finas de óxidos com uma interface matriz/partícula coerente, introduzem campos de deformação elástica que atuam como barreiras, dificultando ou até impedindo o deslizamento de discordâncias, aumentando os efeitos de endurecimento [5]. O principal método de produção dessas dispersões é a mecanossíntese (*Mechanical Alloying*). O mecanismo de formação dos aços reforçados por dispersões decorre da moagem intensiva, que produz repetidamente soldagem, fratura e ressoldagem de partículas de pó misturadas em um moinho de bolas de alta energia para produzir um material homogêneo [6]. O material compósito resultante constitui uma classe de materiais, denominada aços reforçados por dispersão de óxidos (ODS). Os aços ODS têm sido

estudados como materiais estruturais para reatores de fusão, motivados principalmente pela superior resistência à fluência e melhor estabilidade sob altas doses de irradiação [7,8,9].

Uma abordagem alternativa para sintetizar nanopartículas de óxidos dispersas em matrizes metálicas é a síntese por feixe de íons (*Ion Beam Synthesis*- IBS) [10,11,12]. A técnica de síntese por feixe de íons envolve a implantação direta de íons dos elementos desejados em um alvo sólido, seguida por tratamento térmico pós-implantação, a fim de forçar a precipitação de nanopartículas. Na implantação iônica, átomos e defeitos são introduzidos a-termicamente com um bom controle, para que novos materiais metaestáveis possam ser sintetizados, incluindo fases que não podem ser observadas na natureza. A IBS fornece um bom controle de composições de superfície e taxas de defeitos, portanto, é um método conveniente para explorar a cinética e o equilíbrio da precipitação de fases em ligas metálicas [13,14]. Além disso, ajustar as propriedades de superfície de ligas metálicas e aços independentemente do fenômeno *bulk* pode ser interessante para aplicações especializadas, em áreas industriais, tecnológicas e médicas para a formação de compósitos, filmes finos e nanoestruturas em microeletrônica [15].

Dispersões de óxido em aços produzidas por IBS foram primeiro reportadas por Sakuma e colaboradores (2004) [11]. Os íons Y^+ e O^+ foram implantados simultaneamente em ligas ferríticas à temperatura ambiente, produzindo distribuições de precipitados de óxidos mais finas do que as obtidas por mecanossíntese. Em um estudo mais recente, Zheng et. al (2014) [12] demonstraram a formação de precipitados de nano-óxido através da implantação de íons Al^+ e O^+ em uma liga de Fe-Cr de alta pureza. Os autores relataram a formação de uma rede cúbica incomum com a estrutura de sal iônico, composta por Al, Cr e O.

Neste contexto, no presente trabalho foi desenvolvido o estudo dos efeitos da implantação íons de Al^+ e/ou O^+ em uma matriz de um aço comercial AISI 316L. As implantações foram realizadas à temperatura ambiente e as amostras como-implantadas foram submetidas a diferentes condições de recozimento. A caracterização microestrutural das amostras implantadas foi avaliada por técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). O objetivo principal deste trabalho foi a caracterização da fase precipitada, no que tange sua microestrutura e a evolução térmica de dispersões produzidas por implantação de íons.

Um dos resultados mais interessantes deste trabalho foi verificar viabilidade da formação de precipitados utilizando apenas a implantação de íons de oxigênio. Os resultados mostraram a formação de precipitados dispersos na matriz cuja densidade dependeu da fluência. Na literatura não foram encontrados trabalhos que investigam a microestrutura de aços austeníticos implantados com apenas oxigênio, sendo que as poucas referências que tratam do assunto [16,17,18] reportam apenas propriedades tribológicas decorrentes da implantação.

A presente tese está organizada como segue. Os três primeiros capítulos apresentam uma revisão bibliográfica. No capítulo 1, aborda-se o assunto de maneira mais geral, partindo do conceito de materiais metálicos, focando em aços inoxidáveis, em particular o aço AISI 316L. O capítulo 2 trata de materiais compósitos, suas diferentes classificações de acordos com matrizes que os constituem e tipos de reforço. Ainda neste capítulo, discutiremos os aspectos microestruturais e composição das ligas reforçadas por dispersão de óxidos (ODS), assim como aplicações destes materiais resistentes à radiação. O capítulo 3 inclui uma breve seção sobre a técnica de implantação iônica, que surge como uma alternativa para produção destes materiais e algumas referências disponíveis na literatura sobre a aplicação da técnica para produção de ODS. As técnicas experimentais de preparação de amostras e de análise são apresentadas no capítulo 4, enquanto que os resultados experimentais estão no capítulo 5. No capítulo 6 os resultados são discutidos para cada caso estudado. Finalmente, o capítulo 7 traz de forma objetiva as conclusões gerais do trabalho.

Capítulo 1 -Materiais metálicos

1.1 Introdução

Ciência e engenharia de materiais são campos interdisciplinares que estudam e manipulam a composição e a estrutura de materiais utilizando escalas de proporção, a fim de controlar as propriedades dos materiais através da síntese e do processamento. A composição indica a constituição química de um material, e a estrutura representa a descrição detalhada do arranjo atômico. Por outro lado, o termo síntese refere-se à maneira como os materiais são feitos, a partir de quais substâncias químicas naturais ou produzidas pelo homem, enquanto o processamento diz respeito ao modo como os materiais são transformados em componentes úteis e com propriedades adequadas. Portanto, a ciência de materiais concentra-se na base científica da correlação entre síntese e processamento, microestrutura e propriedades dos materiais. A engenharia de materiais, por sua vez, desenvolve modos de converter ou transformar materiais em dispositivos ou estruturas úteis [19].

Por questões de conveniência, a maioria dos materiais para engenharia é dividida em três categorias principais: materiais metálicos, poliméricos e cerâmicos. Além disso, são consideradas também duas categorias segundo o processamento e a aplicação, a dos materiais compósitos e a dos materiais eletrônicos [20].

Os materiais metálicos são substâncias inorgânicas compostas por um ou mais elementos metálicos, podendo também conter alguns elementos não metálicos. Elementos não metálicos como carbono, nitrogênio e oxigênio também podem estar presentes em materiais metálicos. Os metais possuem uma estrutura cristalina na qual os átomos estão dispostos de maneira ordenada. São em geral bons condutores térmicos e elétricos [20].

Embora metais puros raramente sejam usados, combinações de metais – as chamadas ligas – permitem melhorar uma propriedade específica desejada ou obter uma melhor combinação de propriedades.

Os metais e ligas são comumente divididos em duas classes: as ligas e materiais ferrosos (por exemplo, aços e ferros fundidos) e as ligas e metais não ferrosos (sem ferro ou em pequena quantidade) [21]. Um esquema de classificação para os materiais metálicos é mostrado na Figura 1Figura 1- Esquema de classificação para materiais metálicos .

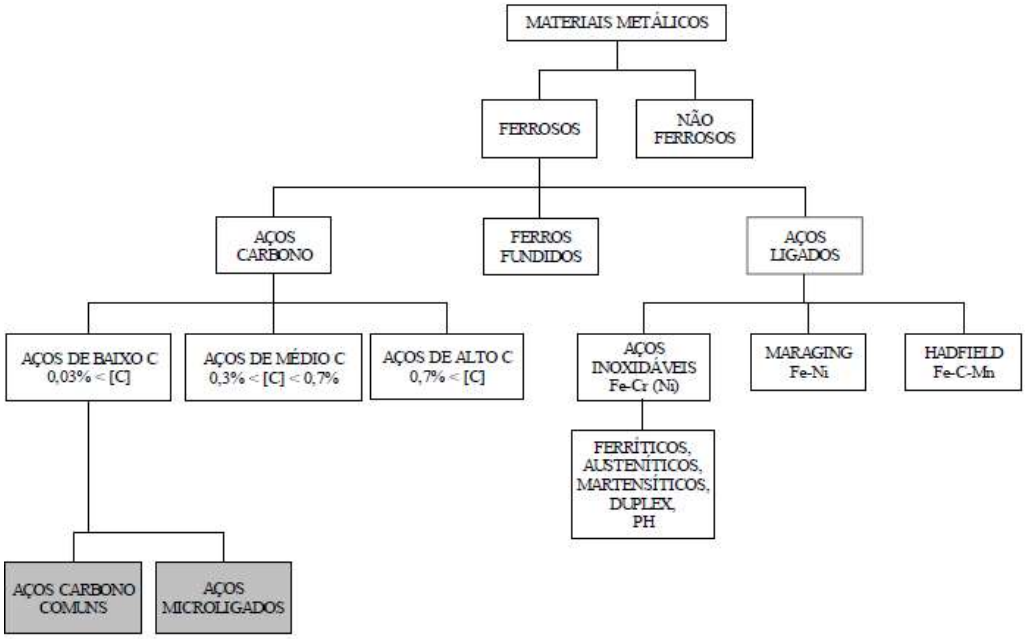

Figura 1- Esquema de classificação para materiais metálicos [21].

Os aços são definidos principalmente pela composição química, ou seja, pelo fato de serem ligas compostas por ferro e outros elementos. Para os aços estruturais e termicamente tratáveis , o carbono é um elemento de liga essencial; assim, o aço pode ser definido como uma liga de ferro e pequenas quantidades de carbono e outros elementos. Nestas condições, podemos definir o aço como sendo uma liga Ferro-Carbono, contendo geralmente de 0,008% até aproximadamente 2,11% de carbono, além de certos elementos secundários (como Silício, Manganês, Fósforo e Enxofre), presentes devido aos processos de fabricação [22].

A definição de aço proposta acima permite uma distinção entre os aços carbono comuns e os aços ligados. Sendo que os aços-carbono podem ser subdivididos de acordo com o teor de carbono em sua composição. Já os aços ligados apresentam a adição de algum elemento químico acima da quantidade de carbono encontrados no aço-carbono comum (até 2,11% de carbono, a qual acima desta quantidade deixaria de ser aço e seria Ferro Fundido). Além disso, podem ser subdivididos em aços inoxidáveis, Maraging e Hadfield.

1.2 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro, carbono e cromo, com um teor mínimo de 10,50% de Cr. A adição de outros elementos permite formar um extenso conjunto de materiais. Nestes

aços, dois elementos se destacam: o cromo, por seu importante papel na resistência à corrosão, e o níquel, devido a sua contribuição na melhoria das propriedades mecânicas [23].

Os aços inoxidáveis podem ser divididos em: austeníticos, duplex, ferríticos, martensíticos e endurecidos por precipitação. Sendo classificados de acordo com sua estrutura cristalográfica, em que cada família apresenta propriedades mecânicas diferentes [24].

O descobrimento dos aços inoxidáveis significou um grande avanço no desenvolvimento de materiais resistentes à corrosão e à oxidação, sendo desenvolvidos com propriedades mais específicas para cada necessidade da indústria [25]. Neste capítulo será abordado apenas o grupo dos aços austeníticos, mais especificamente do tipo AISI 316L, o qual foi utilizado neste trabalho.

1.3 Aços Inoxidáveis Austeníticos

Nos aços inoxidáveis austeníticos o teor de níquel varia entre 8% e 30%. Possuem estrutura cristalina cúbica de face centrada. Em virtude disso, não possuem propriedades magnéticas, favorecendo a ductilidade e a tenacidade. Em alguns destes aços, por questão de custo, parte do níquel de sua composição é substituída por manganês ou nitrogênio, que são elementos austenitizantes. Estes materiais são designados pelo sistema AISI-SAE como aços inoxidáveis da série 3XX. Alguns exemplos de aços dessa família estão apresentados na Figura 2 [24].

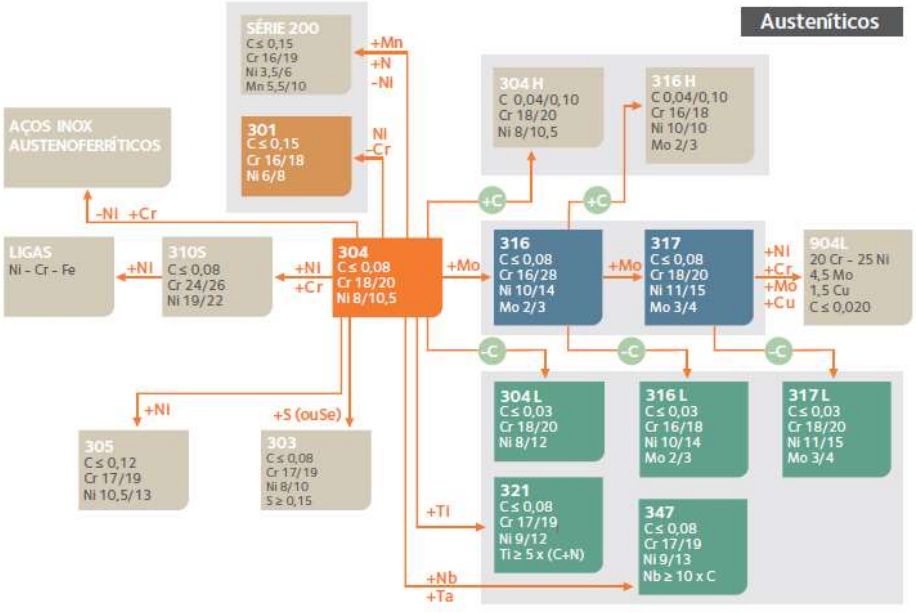

Figura 2- Aços inoxidáveis austeníticos da série 300 [23].

O carbono está sempre presente nos aços inoxidáveis. Como este elemento possui grande afinidade com o cromo, há sempre a tendência de formação de carbonetos como o $M_{23}C_6$ (M=Cr, Fe, Mo).

A precipitação dos carbonetos ocorre preferencialmente nos contornos de grão do material, causando um empobrecimento de cromo nas regiões adjacentes dos mesmos. Este fenômeno é conhecido como corrosão intergranular [25].

A sensitização é um fenômeno que pode ocorrer em certos tipos de aços inoxidáveis austeníticos. Ao serem aquecidos e mantidos na faixa de temperatura de 550-850°C, ou sob resfriamento lento, precipitados frágeis e finos de um carboneto rico em cromo nucleiam e, posteriormente, precipitam nos contornos de grãos.

Durante a precipitação deste carboneto, contendo de 70-80% de Cr, a matriz adjacente aos contornos de grãos torna-se empobrecida em cromo e os teores de cromo nessas regiões caem abaixo de 12%, concentração necessária na solução sólida para conferir resistência à corrosão [26].

Os materiais sensitizados quando estão em contato com determinados meios, em particular meios ácidos, sofrerão corrosão [23,24]. Quando o aço é aquecido na faixa temperatura entre 400 °C e 900 °C, ainda que por poucos minutos ou mesmo segundos, pode sofrer uma quase completa desintegração após exposição em alguma em solução corrosiva [27].

Uma vez que material tenha sido sensitizado, a eliminação dos carbonetos $M_{23}C_6$ pode ser feita por meio de um tratamento de austenitização ou recozimento para solubilização. Este consiste na redissolução destes carbonetos na austenita, aquecendo-se o material na faixa de 1040 °C e 1150 °C, seguido de um resfriamento rápido. O aquecimento serve para dissolução dos carbonetos, sendo que o resfriamento rápido evita a sua precipitação ao passar pela faixa crítica de formação. Geralmente este resfriamento é feito em água, porém para peças delgadas, um resfriamento a ar pode ser suficiente [27].

A Figura 3 apresenta a microestrutura de um aço inoxidável do tipo 304, solubilizado a 1065 °C e resfriado ao ar. Segundo Smith e Hashemi (2006) são observadas maclas de recozimento, e verificou-se que não há carbonetos visíveis em sua microestrutura, que consistiu em grãos de austenita equiaxiais [28].

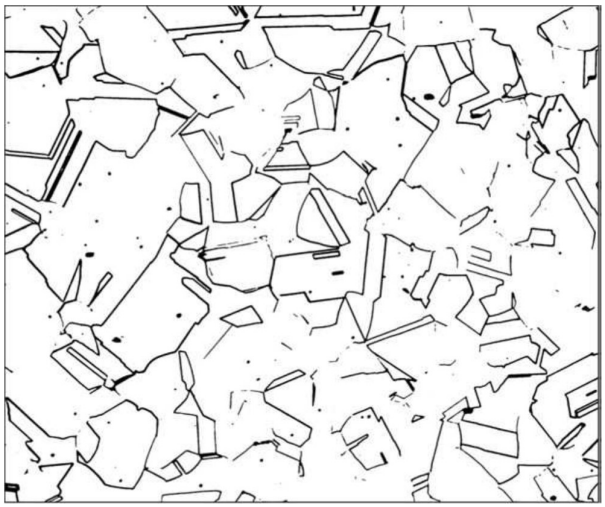

Figura 3 - Microestrutura do aço austenítico 304, solubilizado por 5 min a 1065°C e resfriado ao ar. Ampliação de 250x [28].

Para evitar problemas de corrosão associados à sensitização do material, pode-se reduzir o teor de carbono nos materiais, como é o caso dos aços inoxidáveis 304L, 316L e 317L, que apresentam um máximo de 0,03% (em massa) de carbono em sua composição.

A Figura 4 mostra a curva temperatura-tempo-sensitização para os aços 304 com diferentes conteúdos de carbono. Observa-se que as taxas de precipitação variam com a temperatura e o nível de carbono. A medida que a quantidade de carbono é diminuída é necessário mais tempo, em uma determinada temperatura crítica, para provocar sensitização.

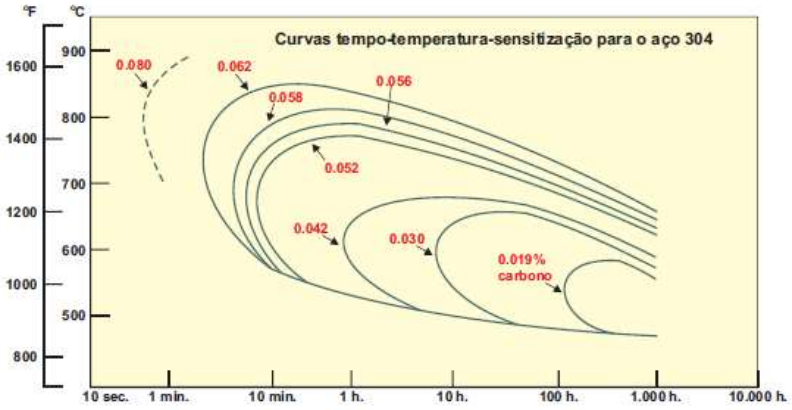

Figura 4- Taxas de precipitação para $Cr_{23}C_6$ em função do teor de carbono [23].

Há também a possibilidade de adicionar na composição das ligas elementos estabilizadores, como titânio e nióbio. Por apresentarem maior afinidade química com o

carbono, carbonetos destes metais serão precipitados, ao invés da formação de carbonetos de cromo. Exemplos destes tipos de aço são o 321, 347, e 316Ti [23].

1.4 Aços Inoxidáveis Austeníticos 316/316L

Os aços inoxidáveis austeníticos 316/316L são ligas de cromo-níquel molibdênio, não-temperáveis e não-magnéticas. A presença de molibdênio na composição destes aços, eleva sua resistência mecânica, além de aumentar a resistência ao ataque corrosivo em meios clorados e não oxidantes.

A norma NBR 5601:201 padroniza diferentes tipos de aços inoxidáveis em função da composição química dos mesmos [29]. A Tabela 1 apresenta a composição química para os aços 316 e 316L, que difere apenas no teor de carbono de ambos. Sendo o 316L utilizado na fabricação de equipamentos que trabalham com meios capazes de provocar corrosão em materiais sensitizados.

Tabela 1- Composição química (% em massa) de acordo com as especificações da NBR 5601:201.

ABNT	C máx.	Mn máx.	Si máx.	P máx.	S máx.	Cr máx.	Ni máx.	Mo máx.
316	0,08	2,00	1,00	0,045	0,030	16,00 18,00	10,00 14,00	2,00/3,00
316L	0,03	2,00	1,00	0,045	0,030	16,00 18,00	10,00 14,00	2,00/3,00

Entre os aços inoxidáveis austeníticos, o 304 (18%Cr-8%Ni) é o mais comum. Possui grandes possibilidades em suas aplicações. Podemos encontrá-lo em utensílios domésticos (por exemplo talheres, panelas e fornos elétricos), na construção civil (usado em elevadores ou no revestimento de edifícios), e também na indústria aeronáutica, ferroviária, naval, petroquímica (tubos, tanques, reatores, colunas de destilação, trocadores de calor). O aço 316/316L tem aplicação no mesmo tipo de indústrias em que são usados o 304 e o 304L.

Entretanto, um dos problemas enfrentado pelo 304, é o da ação corrosiva pelo ânion cloreto. Em determinados meios, dependendo da concentração de cloretos, da temperatura e do pH, pode ocorrer a corrosão por pites, frestas e/ou sob tensão. A adição de molibdênio (cerca de 2%) transforma o 304 no aço inoxidável 316, um material muito mais resistente à corrosão por pites e por frestas [23].

A presença do Ni em concentrações que variam de 10% à 14% em peso nos aços AISI 316L tem como função estabilizar a fase austenítica. Este elemento mantém a estabilização da estrutura cúbica de face centrada do γ-Fe, caracterizando assim a fase "austenita". A combinação de Cr e Ni em determinadas quantidades propicia uma liga totalmente austenítica desde temperaturas abaixo da ambiente até temperaturas próximas da fusão [30].

Algumas propriedades físicas do aço inoxidável 316L são apresentadas nas Tabelas 2 e 3. Este material possui densidade de 8000 $kg.m^{-3}$ em temperatura ambiente; ponto de fusão um pouco acima de 1400 °C; e módulo de elasticidade de 193 GPa. Os aços inoxidáveis da série 300 apresentam maior expansão térmica do que os aços martensíticos/ferríticos ou superligas a base de Ni. Na temperatura de 100 °C, o coeficiente de dilatação para o 316L é de 15,9 x 10^{-6} $°C^{-1}$, sendo praticamente o dobro do apresentado pelo aço ferrítico do tipo 410 [31].

Tabela 2- Propriedades térmicas para o aço 316L.

Propriedade	Temperatura	Valor
Coeficiente de expansão térmica	0-100 °C	15,9 x 10^{-6} $°C^{-1}$
	0-315 °C	16,2 x 10^{-6} $°C^{-1}$
	0-538 °C	17,5 x 10^{-6} $°C^{-1}$
Condutividade térmica	0-1000 °C	19,5 x 10^{-6} $°C^{-1}$
	em 100 °C	16,3 $W.m.K^{-1}$
	em 500 °C	21,5 $W.m.K^{-1}$
Capacidade térmica	0-100 °C	500 J.Kg. $°C^{-1}$

Tabela 3- Propriedades físicas para o 316L.

Propriedade	Valor
Densidade	8000 $kg.m^{-3}$
Temperatura de fusão	1390-1440 °C
Módulo de elasticidade	193 GPa

1.5 Fases formadas durante envelhecimento térmico

Geralmente os aços inoxidáveis austeníticos apresentam fase austenítica estável da temperatura ambiente até cerca de 400 °C, temperatura na qual a matriz pode começar a sofrer alterações devido ao envelhecimento térmico por longos períodos. Quando expostos a

temperaturas na faixa de 500-900 °C apresentam formação de fase intermetálicas e carbonetos [25].

As transformações de fases durante o envelhecimento podem ser convenientemente representadas por um diagrama de Tempo-Temperatura-Transformação (TTT). Na Figura 5 é apresentado o diagrama TTT para o aço 316L.

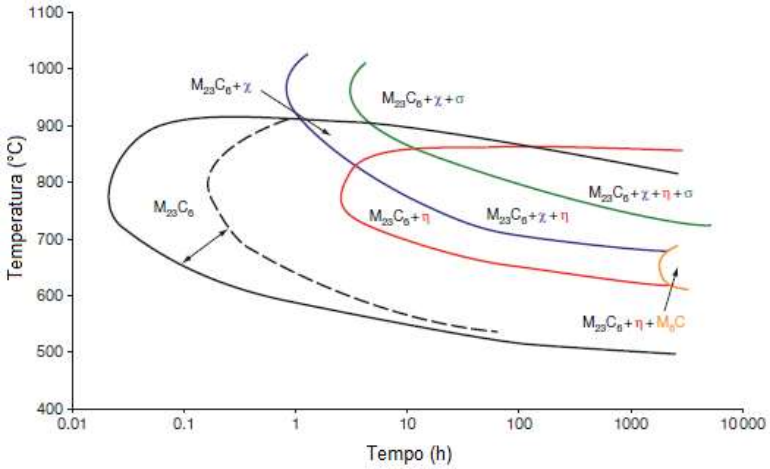

Figura 5- Diagrama TTT para o aço 316L solubilizado [31].

Como indicado na Figura 5, o envelhecimento prolongado de aço 316L a 550 °C e a temperaturas superiores tende a produzir a precipitação do carboneto $M_{23}C_6$ na matriz e ao longo das fronteiras de grão. Além disso, a exposição do material entre 600-750 °C, por tempos superiores a 100 horas, causa a precipitação do carboneto M_6C, fase de Laves (η) e fase sigma (FeCr). Em temperaturas superiores a 900-950 °C, não ocorre a precipitação das fases mencionadas. As linhas tracejadas representam uma temperatura de recozimento de solução mais baixa (1090 °C *vs* 1260 °C).

Para início da precipitação de uma fase metálica podem ser necessárias exposições de centenas de horas. Normalmente, determinam-se apenas as curvas de início de precipitação. As frações volumétricas das fases formadas são normalmente pequenas. Somente em casos muito especiais a fração volumétrica de uma fase atinge 10% [25].

1.6 Aplicações do aço AISI 316L

O aço inoxidável austenítico 316L é largamente utilizado em vários setores, sendo principalmente empregados nas indústrias de gás e petróleo, em aplicações estruturais e indústria automobilística devido à sua excelente resistência à corrosão sob tensão e corrosão localizada, particularmente em muitos ambientes corrosivos com natureza ácida. Os tipos de

aço inoxidável austenítico como 316L, 304L e ligas com nitrogênio são amplamente utilizados em inúmeras aplicações industriais onde a operação em alta temperatura é necessária [32].

Estes materiais também possuem relevância para a indústria médica. Entre os vários materiais metálicos usados para dispositivos ortopédicos, o aço inoxidável 316L é um dos mais comumente usados. Os metais são usados principalmente para fins ortopédicos em humanos; assim, sua degradação pelo desgaste e corrosão deve ser desprezível para que possam ser usados em várias aplicações práticas. Os dispositivos protéticos biomédicos são usados no corpo humano para realizar funções que não podem mais ser desempenhadas pelas partes humanas originais. Sendo assim, o ASIS 316L é frequentemente usado para dispositivos temporários em cirurgia ortopédica devido às suas propriedades, ao seu baixo custo e biocompatibilidade aceitável [33].

Além disso, as classes de aço comerciais relevantes para aplicações de reatores nucleares incluem os tipos 304, 316, 321 e 347. Eles podem ser moldados em uma ampla gama de componentes grossos ou finos por laminação a quente ou a frio, forjamento ou extrusão. Todos esses aços têm boas combinações de resistência e ductilidade em altas e baixas temperaturas, com excelente resistência à fadiga, e são mais frequentemente usados na condição de solubilização, com os elementos de liga totalmente dissolvidos na fase austenítica com pouca ou nenhuma precipitação. Os aços com adição de Mo (316) ou estabilizados com Ti (321) ou Nb (347) também têm resistência à temperatura elevada e boa resistência à fluência. Adições de nitrogênio (ou seja, 316LN ou 316N) fornecem maior resistência e estabilidade da fase austenítica aos efeitos de fragilização pela da formação de martensita induzida por deformação térmica e permite que este tipo de aço seja usado em temperaturas criogênicas.

2.1 Definição

De modo geral, pode-se considerar um compósito como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades. As melhores combinações de propriedades são criadas através de uma combinação de dois ou mais materiais distintos, podendo também serem feitos intercâmbios de propriedades.

A maioria dos compósitos é criada para melhorar conjuntos de características mecânicas, tais como a rigidez, tenacidade e resistência nas condições ambientes e a altas temperaturas. Então, no presente contexto, um compósito é um material multifásico, feito artificialmente, onde as fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e devem estar separadas por uma interface distinta. Muitos materiais compósitos são constituídos por apenas duas fases; uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase (fase dispersa). Em vista disso, as propriedades destes materiais são uma função das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa [34].

Os compósitos podem ser de vários tipos, dentre os quais predominam os materiais fibrosos (compostos de fibras em uma matriz) e os particulados (compostos de partículas em uma matriz). Muitas combinações diferentes de materiais de reforço e da matriz são usadas para se fabricar compósitos. Por exemplo, o material da matriz pode ser metal, cerâmica ou polímero [20].

2.2 Matrizes e reforço

Os termos de matriz e reforço são muito utilizados quando se trata de compósitos. A matriz é uma fase relativamente “macia” com propriedades físicas e mecânicas específicas, tais como: ductilidade, estampabilidade e condutividade térmica. Na matriz, reforços duros com alta resistência, alta rigidez e baixa expansão térmica são incorporados. A fase de reforço é, portanto, uma segunda fase (ou fases), geralmente mais forte e mais rígida do que a matriz, que serve como o principal componente de transporte da carga aplicada ao compósito. Por exemplo, em alguns compósitos, é possível combinar a tenacidade de metais com a alta resistência

intrínseca de fases de reforço, tais como cerâmicas. Portanto, a matriz é a fase primária com um caráter contínuo que contém a fase de reforço, em que ambas ditam o desempenho do compósito [35].

Com base na matriz, os compósitos são classificados em:

- compósitos de matriz polimérica (PMC) - compostos de uma matriz termofixa ou termoplástica, onde são incorporadas fases de reforço dispersas, tais como carbono, vidro, metal e fibras de Kevlar;
- compósitos de matriz cerâmica (CMC) – geralmente consistem em fibras contínuas ou descontínuas, tais como SiC, Al_2O_3, SiN, incorporadas em uma matriz cerâmica.
- compósitos de matriz metálica (MMC) – são um grupo de materiais (metais, ligas ou compostos intermetálicos) incorporados com várias fases de reforço, como partículas ou fibras [35].

Nos compósitos de matriz metálica a fase de reforço que pode ser cerâmica dispersa (i.e., óxidos, carbonetos) ou fases metálicas (i.e., tungstênio, molibdênio, chumbo) que constituem desde uma pequena fração até cerca de 50% do volume total do material. O objetivo do desenvolvimento dos MMCs é combinar as propriedades desejáveis dos materiais metálicos e da fase de reforço [35].

Além disso, estes materiais são promissores para uma série de aplicações específicas nas indústrias aeroespacial, esportiva, marítima e automotiva. Os MMCs preenchidos com fibras não metálicas, partículas ou uísqueres podem ter excelentes propriedades mecânicas e tribológicas. Sendo assim, devem ser capazes de suportar cargas pesadas sem distorção, deformação ou fratura durante o desempenho e manter um bom comportamento tribológico por longos períodos sem danos graves causados na superfície [36].

As principais vantagens dos compósitos de matriz metálica em relação aos outros compósitos são: maior condutividade térmica e elétrica, baixo coeficiente de expansão térmica, boa resistência ao desgaste, fadiga e corrosão, alta ductilidade, melhor resistência à radiação, e melhor capacidade de processamento [2].

Outra classificação de materiais compósitos é baseada na morfologia do reforço introduzido na matriz. Callister e Rethwich (2009) [34] elaboraram um esquema para a classificação dos materiais compósitos, mostrado na Figura 6, que consiste em: compósitos reforçados com partículas (partículas grandes e partículas reforçadas por dispersão); compósitos reforçados com fibras (contínuo e descontínuo); e os compósitos estruturais (laminados e sanduíches).

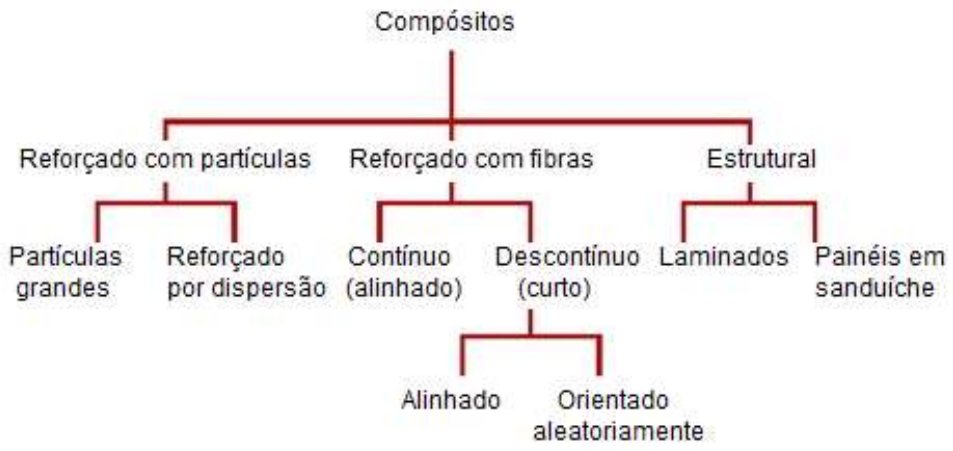

Figura 6- Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos. Adaptado de [34].

Como observado na Figura 6, os compósitos com partículas grandes e os compósitos reforçados por dispersão são as duas subclassificações dos compósitos reforçados com partículas. A distinção entre eles está baseada no mecanismo de reforço ou aumento da resistência. O termo *grande* é usado para indicar que as interações partícula-matriz não podem ser tratadas ao nível atômico ou molecular; em vez disso, a mecânica do contínuo é empregada. Para a maioria desses compósitos, a fase partícula é mais dura e mais rígida que a matriz. Essas partículas de reforço tendem a restringir o movimento da fase matriz na vizinhança de cada partícula.

Para os compósitos reforçados por dispersão, as partículas são, em geral, muito menores, com diâmetros entre 0,001 μm e 0,1 μm. As interações partícula-matriz que levam ao aumento da resistência ocorrem no nível atômico ou molecular. O mecanismo de aumento da resistência é semelhante ao mecanismo de endurecimento por precipitação. Enquanto a matriz suporta a maior parte da carga aplicada, as pequenas partículas dispersas impedem ou dificultam o movimento das discordâncias. Dessa forma, a deformação plástica fica restrita de modo tal que os limites de escoamento e resistência à tração, assim como a dureza, são melhorados [34].

2.3 Compósitos reforçados por dispersão

Diferentes porcentagens volumétricas de partículas finas de um material inerte e muito duro podem reforçar e endurecer, por dispersão uniforme, metais e ligas metálicas. A fase dispersa pode ser metálica ou não metálica, sendo que os óxidos são frequentemente usados. O efeito do aumento da resistência por dispersão não é tão pronunciado quanto o do

endurecimento por precipitação. Entretanto, o aumento da resistência é mantido em temperaturas elevadas e por períodos de tempo prolongados, pois as partículas dispersas são escolhidas para não serem reativas com a fase matriz.

O reforço por dispersão de óxido baseia-se na incoerência das partículas de óxido dentro da rede do material. A resistência de metais e ligas pode ser aumentada dispersando partículas finas, pequenas, duras e inertes em uma matriz dúctil. Essas partículas agem como obstáculos ao movimento de discordâncias dentro do material e minimizam a fluência. As partículas dispersas não são tão eficazes no aumento da resistência dos materiais se comparadas com precipitados (isto é, no endurecimento por precipitação), uma vez que o seu tamanho é normalmente maior do que 10 nm e geralmente são incoerentes com a matriz. Contudo, a principal vantagem, é que estas partículas dispersas geralmente não se dissolvem a altas temperaturas. Assim, os materiais endurecidos por dispersão mantêm a sua resistência mesmo em altas temperaturas. As partículas em questão podem consistir em óxidos tais como em ligas endurecidas por dispersão de óxido [37,38].

Nas ligas de níquel, a resistência a altas temperaturas pode ser melhorada significativamente pela adição de aproximadamente 3% v. de tória (ThO_2) na forma de partículas finamente dispersas; esse material é conhecido como níquel TD (níquel com tória). No sistema alumínio-óxido de alumínio o mesmo efeito é produzido por um revestimento muito fino e aderente de alumina, sobre a superfície de flocos de alumínio extremamente pequenos (0,1 μm a 0,2 μm), os quais são dispersos em uma matriz de alumínio metálico. Esse material é denominado *SAP – sintered aluminium powder* [34].

As ligas metálicas de alto desempenho podem ser reforçadas através de três mecanismos principais: endurecimento por solução sólida, endurecimento por precipitação e reforço por dispersão. Embora os três mecanismos possam estar presentes na mesma liga, geralmente existe um deles que é dominante. Esta informação é importante para o projetista dos componentes, pois o mecanismo de endurecimento desempenha um papel importante nas capacidades de temperatura/tensão, nos métodos de fabricação e no custo global do componente. A melhoria adicional das propriedades mecânicas, tal como a resistência à fluência ou tensão de ruptura, é permitida pelo controle da estrutura do grão, ou pela eliminação completa dos contornos de grão em superligas de monocristais [38].

2.4 Ligas reforçadas por dispersão de óxidos

Há muito tempo foi reconhecido que, em princípio, uma dispersão de partículas numa matriz metálica, aumentaria a resistência mecânica e a resistência ao calor dos materiais. Com o advento da mecanossíntese, tornou-se possível colocar esta proposta em prática, por meio da incorporação bem sucedida de partículas muito finas em matrizes razoavelmente uniformes, dentro de matrizes de metais resistentes à oxidação e à corrosão.

A mecanossíntese é uma técnica de processamento de pó seco, na composição desejada, executada em um moinho de bolas de alta energia, ocorrendo em condições onde as taxas de soldagem e fratura estão em equilíbrio, e o tamanho médio de partícula do pó permanece relativamente grosso [39,40,41].

O mecanismo de formação de ligas decorre da moagem intensiva, que produz repetidamente soldagem, fratura e ressoldagem de uma mistura de partículas de pó. Durante cada colisão com as esferas de moagem, as partículas são deformadas plasticamente, na medida em que os óxidos superficiais são quebrados, expondo superfícies metálicas limpas. Em impactos subsequentes, as superfícies limpas são soldadas. Este processo de soldagem a frio aumenta o tamanho das partículas, ao mesmo tempo, impactos adicionais estão fraturando as partículas e reduzindo seu tamanho. À medida que o processo continua, a microestrutura das partículas é continuamente refinada [39,40].

A utilização de adições inertes para melhorar as propriedades mecânicas de metais a temperaturas elevadas foi explorada primeiramente em 1910 pela *WD Coolidge* no tungstênio dúctil. Assim, o fato de outras pequenas adições ou "dopantes" poderem também aumentar a resistência à fluência foi logo descoberto [42].

O primeiro material reforçado com dispersão projetado como um sistema de suporte de carga estrutural foi o *SAP,* desenvolvido em 1946, por um grupo de pesquisadores suíços. Uma dispersão de flocos de óxido de alumínio no alumínio conferiu resistência neste sistema até o ponto de fusão da matriz de alumínio. Estudos mostraram que a resistência deste material aumentou com o aumento da fração volumétrica do óxido e com a diminuição do espaçamento entre as partículas. O ponto de fusão relativamente baixo do alumínio, no entanto, representa uma severa limitação para utilização a temperaturas elevadas. Isto levou a tentativas de aplicar o reforço por dispersão objetivando um de ponto de fusão mais elevado, tais como cobre e níquel [6,43].

A eficácia do *SAP* teve grande impacto na compreensão dos mecanismos de fortalecimento por dispersão de óxido. Houve também inúmeras tentativas, embora por vezes

infrutíferas, de aplicar a mesma rota de processamento para outros sistemas de liga. Então, mais de dez anos depois, desenvolveu-se outra abordagem para obter materiais reforçados por dispersão de óxidos. O resultado foi o desenvolvimento do Níquel Toriado (*TD-Nickel*) em 1958; onde foi entendido que tanto os dispersóides finos, quanto o fino espaçamento interpartícula, são requisitos necessários para obterem-se boas propriedades mecânicas a temperatura elevada [43].

A metodologia seguida na produção do *TD-Nickel* foi obter um pó de óxido tão fino quanto possível, e misturá-lo com um pó de matriz, também muito fino; com a esperança de que as condições geométricas corretas para o fortalecimento por dispersão fossem cumpridas. Este objetivo foi realizado, apesar de limitações, pois apenas alguns elementos da liga poderiam ser adicionados. Em vista disso, em 1970, a mecanossíntese foi anunciada como um processo inovador; tornando-se um processo de grande importância, pois possibilitava a produção de qualquer nova liga reforçada com a dispersão de óxidos, superando o problema da metalurgia das partículas finas. Permitindo assim a produção de pós compósitos consideravelmente grosseiros a partir de pós de partida bastante grosseiros, mas com um dispersóide finamente distribuído [43].

2. 5 Microestruturas das ligas ODS

Essencialmente, as ligas reforçadas com dispersão de óxido (*oxide dispersion strengthened* -ODS) são distinguidas das superligas convencionais pela dispersão de partículas finas de óxido e por uma forma de grão alongada, que se desenvolve durante um tratamento térmico de recristalização [6].

As ligas ODS consistem tipicamente de uma matriz metálica de alta temperatura - tais como alumineto de ferro, ferro-cromo, ferro-cromo-alumínio, níquel-cromo ou alumineto de níquel - com pequenas partículas (5-50nm) de óxido de alumínio (Al_2O_3) ou óxido de ítrio (Y_2O_3) dispersas dentro dela [43,6,42]. Uma imagem obtida a partir do microscópio eletrônico de transmissão da liga INCONEL MA 754, reforçada com uma dispersão de óxido por mecanossíntese, é mostrada na Figura 7. As partículas de óxido, presentes como uma fina dispersão de partículas esféricas, são incoerentes com a matriz.

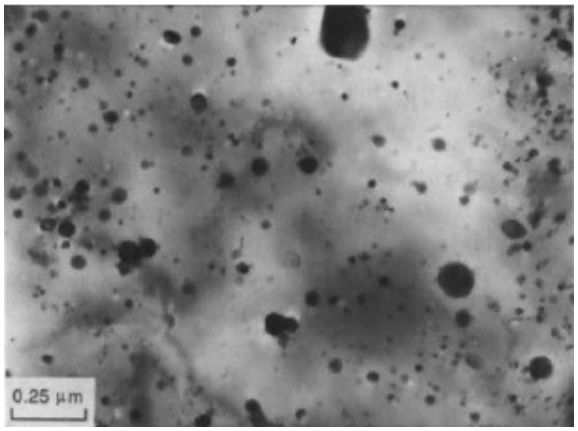

Figura 7 – Micrografia MET mostrando a dispersão uniforme de dispersóides de Y_2O3 na liga INCONEL MA754 [42].

Uma vantagem principal dos materiais ODS é que o óxido é efetivamente estável na matriz acima de temperaturas nas quais a fase do reforço intermetálico típico das superligas se tornaria mais grosseira e seria ineficaz, tais como pontos de fixação fortes ou barreiras para o movimento de discordâncias.

Para que os materiais reforçados com dispersão mantenham resistências elevadas a frações relativamente grandes das suas temperaturas de fusão, o dispersóide deve possuir certas características. Estes fatores importantes incluem a estabilidade química, cristalográfica e microestrutural a altas temperaturas. Também o dispersóide deve possuir uma temperatura de fusão elevada, baixa solubilidade na matriz, baixas taxas de difusão de átomos dispersóides na matriz e um elevado calor de formação negativo.

Tien e Jacobs (1989) [42] resumiram alguns destes requisitos para os óxidos usados no reforço por dispersão a alta temperatura. O ponto de fusão do óxido deve ser maior do que 1300°C, e a energia livre de formação do dispersóide deve ser maior que 90.000 cal/mole e maior num sentido negativo do que a dos óxidos de matriz. Baseado diretamente em argumentos de reforço de Orowan, os requisitos típicos para a fração volumétrica do dispersóide, o espaçamento entre as partículas e o tamanho de dispersóide são de 0,002 a 0,10, 50-300 nm e 10-100 nm, respectivamente. Em geral, quanto mais finas forem as partículas e/ou maior a fração volumétrica, menor será o espaçamento entre as partículas e maior será a resistência a qualquer temperatura ou taxa de deformação. Partículas finas e distribuições uniformes também garantem os menores problemas em termos de perda de tenacidade e diminuição da resistência para início da trinca desencadeada por partículas e para o crescimento subcrítico da trinca.

A Tabela 4 apresenta dados sumarizados por Singer e Gessinger (1984) [43] de diâmetros e espaçamentos de dispersóides para algumas ligas de ODS. Os diâmetros dos dispersóides variam principalmente de 15 a 30 nm e o espaçamento é tipicamente de cerca de 100 nm.

Tabela 4- Estrutura dos dispersóides de várias ligas ODS. Adaptado de [43].

Designação da liga	Base	Fração volumétrica nominal do dispersóide (%)	Diâmetro (nm)	Espaçamento (nm)
MA600	Ni	2,5	30	110
MA 754	Ni	1,0	15	90
MA 956	Fe	3,0	30	100
MA 753	Ni	2,25	1-100	-

Verifica-se que as propriedades mecânicas de alta temperatura melhoradas são obtidas quando a estrutura do grão do material é grosseira e altamente alongada na direção do eixo de tensão principal aplicado, dando assim razões de aspecto dos grãos (*grain aspect ratio -GAR*) de dez ou mais. Um exemplo típico da estrutura de grão alongada é mostrado na Figura 8. As microestruturas de grãos alongados tendem a minimizar o deslizamento de contornos de grão e outras deformações relacionadas, e eventos de nucleação de vazios (trinca). Estas são obtidas pelas técnicas de processamento termomecânicas apropriadas, que inclui a consolidação dos pós por extrusão a quente, seguida por recristalização direcional através do recozimento da zona para dar uma estrutura de grão alongada grosseira.

Figura 8 - Micrografia óptica de INCONEL MA754 mostrando a estrutura de grão alongada na direção longitudinal [42].

Em geral, são desenvolvidas texturas fortes durante a recristalização de ligas reforçadas com dispersão. A formação da textura, é claro, depende das texturas e os grandes grãos alongados são típicos das ligas de ODS. Um estudo realizado por Hotzler e Glasgow (1980) [44], sobre as características de recristalização de ligas ODS com base de níquel, concluiu que grandes microestruturas alongadas se desenvolveram durante a recristalização secundária. Contudo, os fatores que influenciaram a recristalização secundária variaram entre as ligas. Para ligas livres de precipitados γ' ou de baixo γ' (<15 vol.%), a recristalização secundária dependia unicamente do histórico termomecânico das ligas. Este foi o caso do INCONEL MA754. Por

outro lado, a recristalização secundária em ligas com elevado γ' (≥50% em volume) como INCONEL MA6000 foi desencadeada pela dissolução de γ', e, portanto, o solvus γ' parece ser uma temperatura de transformação crítica nestas ligas. No entanto, o mecanismo exato pelo qual a textura é formada não é bem conhecido.

2.6 Composições das ligas ODS

Nos aços, o cromo é um elemento estabilizador de ferrita. De acordo com o diagrama de fase Fe-Cr, há um *"loop"* γ (Figura 9). Aproximadamente acima de 13% de cromo, as ligas binárias de Fe-Cr são ferríticas em toda a faixa de temperatura. Em cerca de 9% de cromo, existe uma extensa região austenítica de 820 a 1200°C e a região de duas fases da austenita e ferrita tem uma faixa de temperatura muito estreita. É possível produzir uma microestrutura totalmente martensítica com quantidades mínimas da fase de ferrita, que geralmente é considerada prejudicial para propriedades de resistência a altas temperaturas. Assim, pensou-se que a concentração de cromo otimizada do ponto de vista da resistência à fluência e da dureza para aços de resistência ao calor seria a de 9% [45].

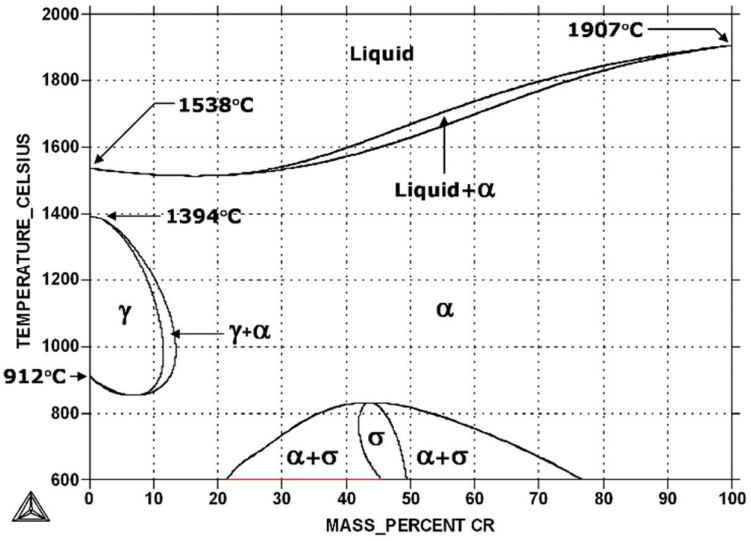

Figura 9 – Diagrama de fase Fe-Cr [46].

Entretanto, nas ligas ODS usadas como materiais estruturais nucleares, é importante levar em consideração a propriedade de resistência à radiação. As ligas ferríticas cúbicas de corpo centrado (CCC) exibem uma melhor resistência à radiação do que as ligas austeníticas cúbicas de face centradas (CFC). Aumentar o conteúdo de cromo pode aumentar a resistência ao inchaço induzido por irradiação e melhorar a resistência à corrosão-oxidação. Assim, ambos

os aços ODS, com 9% de cromo e mais de 12% de cromo foram desenvolvidos nos últimos anos.

2.7 Aplicação dos aços ODS como materiais resistentes à radiação

Uma maneira importante de melhorar a resistência mecânica à fluência térmica e a resistência à radiação é por meio da adição de partículas de óxido finas para formar os chamados aços reforçados por dispersão de óxidos. Então os aços ODS seriam materiais candidatos promissores para aplicações nucleares a altas temperaturas, pois exibem não apenas uma boa resistência à radiação, mas também uma excelente resistência à fluência.

Quando um material é irradiado, os nêutrons podem deslocar os átomos do metal das suas posições de rede normais, resultando na formação de vacâncias. Os nêutrons também podem reagir com os átomos do material irradiado, produzindo novas espécies por transmutação e átomos de gás de hidrogênio e/ou hélio dentro da matriz. Os defeitos primários podem migrar por difusão para formar aglomerados, como anéis de discordâncias, cavidades, bolhas e precipitados [47]. Essas evoluções microestruturais resultam em mudanças nas propriedades e dimensões mecânicas. Assim, quaisquer características microestruturais que podem retardar o movimento dos defeitos primários podem suprimir a acumulação de aglomerados de defeitos e aumentar a resistência à radiação. As partículas de óxido nos aços ODS são uma dessas características microestruturais.

Há uma grande quantidade de artigos sobre aços ODS irradiados em diferentes ambientes, incluindo feixes de íons, elétrons e nêutrons. Este grande número de estudos indica que as partículas de óxido são estáveis sob irradiação. Tais estudos não podem ser citados de forma abrangente, em vez disso, um número mínimo de referências será incluído, relacionando pontos-chave, especialmente sobre o papel do comportamento de inchaço, formação de bolhas de He e resistência à fluência nesses materiais.

Yutanie colaboradores (2007) [7] investigaram os efeitos da irradiação de íons sobre o comportamento de inchaço para um aço ferrítico ODS com alto teor de cromo (K3) e um aço ferrítico de ativação reduzida (JLF-1) utilizando técnicas de irradiação com um único feixe de íons e com dois feixes de íons. As composições químicas e as condições de tratamento térmico das amostras estudadas são fornecidas na Tabela 5.

Tabela 5- Composição química e condições de tratamento térmico. Adaptado de [7].

(% em peso)													
ID.	C	Cr	W	Al	Ti	V	Ta	Si	P	S	Mn	N	Y_2O_3
K3[a]	0,08	16,00	1,83	4,59	0,28	-	-	0,033	<0,005	0,002	0,06	0,006	0,368
JLF-1[b]	0,0097	9,04	1,97	0,003	-	0,19	0,07	<0,1	0,003	0,002	0,46	0,0237	-

[a] Extrusão a quente a 1423 K após a mecanosíntese e revenido a 1323 K x 3,6 ks seguido de arrefecimento a ar.
[b] Normalizado a 1323 K x 3,6 ks seguido de arrefecimento por ar e revenido a 1053 K x 3,6 ks seguido de arrefecimento por ar.

A irradiação dupla foi executada simultaneamente com íons de Fe^{+3} com energia de 6,4 Mev e íons de He^{+} com energia de 1,0 MeV; enquanto que na irradiação com um único feixe de íons foram empregados íons de Fe^{+3} com 6,4 Mev, sendo a temperatura de irradiação controlada em aproximadamente 773K com dano nominal de 60 dpa.

A fim de investigar a microestrutura as amostras foram preparadas para estudos de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Na Figura 10 são mostradas imagens típicas de MET de (a) um único feixe de íons, (b) dois feixes de íons do aço K3-ODS irradiado; (c) um único íon, (d) íons duplos do aço JLF-1 irradiado, respectivamente, em regiões irradiadas em até 60 dpa com 900 papm (partes atômicas por milhão) de hélio implantado.

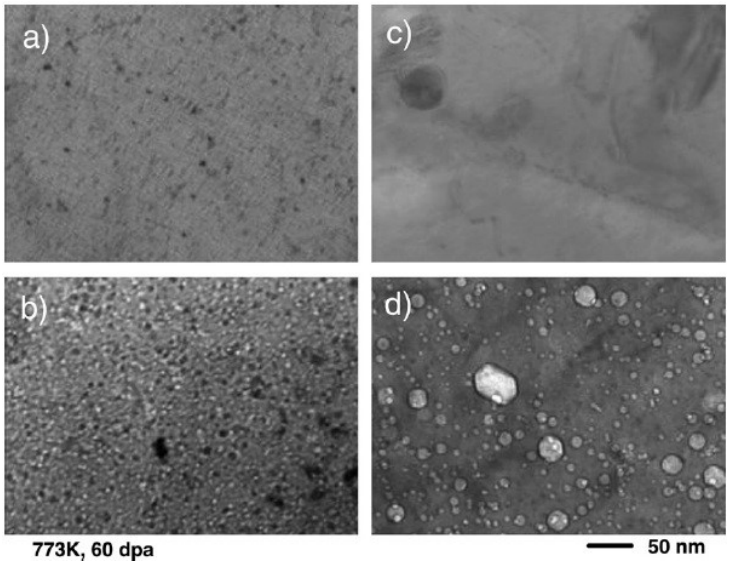

Figura 10 - Imagens de MET de (a) um único feixe de íons, (b) dois feixes de íons do aço K3-ODS irradiado; (c) um feixe de íons, (d) íons duplos do aço JLF-1 irradiado [7].

Como pode ser observado nas Figuras 10 (a) e (c), a irradiação de um único feixe de íons não tem efeitos visíveis na microestrutura dos aços K3-ODS e JLF-1. Em contraste, a irradiação com dois feixes de íons no aço K3-ODS, Figuras 10 (b) e (d), deu origem à formação de uma concentração muito alta de pequenas cavidades (Fig. 10 (b)), que os autores acreditam

serem bolhas de hélio devido a sua forma esférica. Para o aço JLF-1 irradiado com dois feixes de íons, também foi observada uma mudança significativa na microestrutura, como mostrado na Figura 10 (d). As cavidades formadas no aço JLF-1 são muito maiores do que no aço K3-ODS irradiado na mesma condição. Além disso, algumas das grandes cavidades do aço JLF-1 apresentam formas facetadas.

As observações microestruturais realizadas pelos pesquisadores apontaram que o tamanho médio e a densidade numérica de cavidades formadas nos aços ODS possuem a metade do tamanho e o dobro da densidade daquelas cavidades encontradas no aço JLF-1, indicando que os aços ODS possuem resistência superior ao inchaço. Foi observada uma distribuição bimodal no aço JLF-1, que consiste em cavidades grandes e pequenas bolhas.

A Figura 11 mostra o comportamento de inchaço versus dano por deslocamento (dpa), calculado a partir do diâmetro das cavidades e da densidade numérica estimada para um determinado volume de área observada. A quantidade de inchaço do aço K3-ODS é significativamente inferior à do aço JLF-1 até a região de dose mais alta (cerca de 150 dpa). Enquanto o valor de inchaço do aço JLF-1 aumenta com o dpa, no aço K3-ODS o valor de inchaço permanece constante.

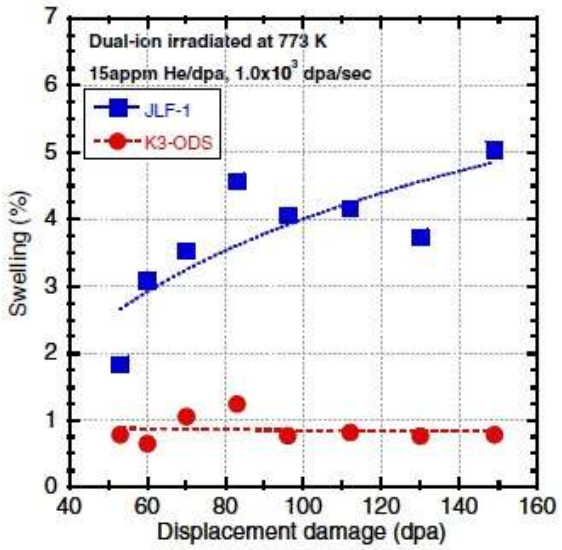

Figura 11 - Inchaço versus dano por deslocamento (dpa) para os aços K3-ODS e JLF-1 [7].

Os resultados experimentais obtidos neste estudo demonstraram que o aço K3-ODS possui resistência superior ao inchaço sob irradiação; comportamento que pode ser atribuído à presença de uma maior densidade numérica e menor tamanho de cavidades. Mesmo na região de dose mais baixa, a densidade numérica das cavidades é alta, sugerindo que o aço K3-ODS tem locais de captura específicos para átomos de hélio e vacâncias, que provavelmente

aceleraram a nucleação de bolhas e impedem que os vazios cresçam, sendo estes locais partículas de óxido nanométricas dispersas nos grãos finos do aço K3-ODS.

Diversos estudos apontam que a alta densidade numérica e a escala nanométrica das partículas de óxido nos aços ODS são armadilhas efetivas para átomos de hélio e/ou vacâncias, oferecendo um grande número de locais de aprisionamento, acelerando a nucleação de bolhas e impedindo que os vazios cresçam, resultando em resistência superior ao inchaço [45]. Esse comportamento foi observado no estudo realizado por Oono e colaboradores (2015) [8].

O efeito do hélio durante a irradiação em ligas de ODS à base de níquel foi investigado utilizando uma técnica de simulação (irradiação com feixe de íons duplos Fe/He). Foram aplicadas duas composições de espécimes: PM1000e (Ni-0,3Al-20Cr-3Fe-0,5Ti-0,6Y_2O_3), a uma liga ODS desenvolvida pelos pesquisadores onde o elemento Háfnio foi adicionado para dispersar densamente as partículas mais finas de óxido de Y-Hf ; de composição PM1000e +0,5Hf. As ligas foram fabricadas pela técnica de mecanossíntese e consolidados por sinterização por plasma.

O experimento de irradiação foi realizado utilizando íons Fe^{3+} de 6,4 MeV e íons de He^{+} de 1,0 MeV simultaneamente, com temperatura de irradiação controlada a 600°C, pico da dose foi estimado em aproximadamente 101 dpa a uma profundidade de 1,45 μm da superfície irradiada, e a quantidade de hélio injetado foi de 740 papm.

Os espécimes irradiados foram avaliados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Observou-se que as ligas PM1000e e PM1000e+0,5Hf apresentaram a mesma tendência sobre a distribuição de cavidades. Os dados obtidos sobre as distribuições de tamanho das partículas de óxido analisadas para PM1000e e PM1000e+0,5Hf nas áreas irradiadas com 101 dpa revelaram que as partículas de óxido tornam-se um pouco menores do que aquelas em áreas não irradiadas; no entanto, as distâncias de dispersão indicam que as partículas de óxido ainda são densamente distribuídas após irradiação.

A Figura 12 mostra imagens de cavidades tiradas da área irradiada com 62 dpa de PM1000e, onde as partículas de óxido também aparecem como pequenos círculos pretos nas imagens. Na mesma figura, na imagem à esquerda, muitas cavidades nas interfaces partículas de óxido/matriz (apontadas por setas vermelhas) podem ser vistas, enquanto na imagem à direita da Figura 12, os contornos de grãos estão marcados pela linha tracejada vermelha.

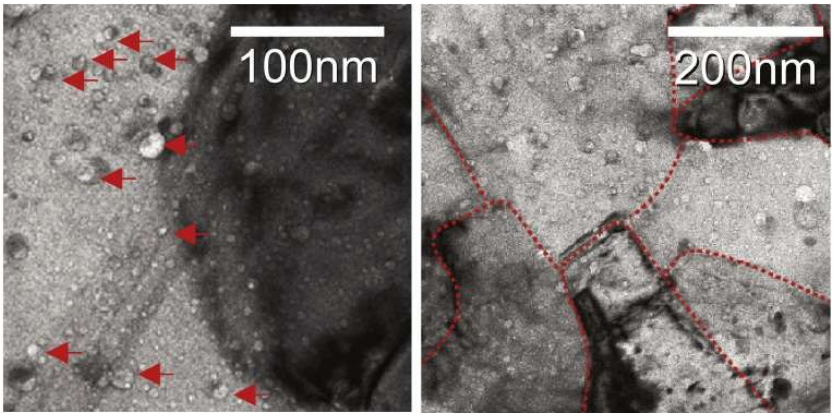

Figura 12 - Imagens de cavidade tiradas da área irradiada com 62 dpa de PM1000e. [8]

Os autores verificaram que densidades numéricas das cavidades na interface da partícula de óxido/matriz são aproximadamente as mesmas das partículas de óxido; isto é, cada partícula de óxido captura uma cavidade, o que pode suportar a confiabilidade do cálculo. Tanto os espécimes PM1000e quanto PM1000e+0,5Hf reduziram o inchaço para 0,45% e 0,25%, respectivamente, na dose de 101 dpa. Em todas as profundidades, mais de 80% das cavidades foram distribuídas nas interfaces partículas de óxido/matriz e menos de 10% das cavidades distribuídas nas fronteiras de grãos. Este resultado sugere que as partículas de óxido efetivamente estabilizam os átomos de hélio injetados.

A análise microestrutural das amostras revelou que a área de interface de partículas de óxido/matriz é mais do que três vezes maior do que a da fronteira de grãos. Além disso, a distância de dispersão das partículas de óxido em PM1000e e PM1000e 0.5Hf é mais do que cinco vezes mais próxima do tamanho do grão. Portanto, pode-se concluir que átomos de hélio e vacâncias são presos na interface de partículas de óxido/matriz, em vez das fronteiras de grão, e consequentemente reduzem o acúmulo de cavidades nas fronteiras de grãos.

Em outro trabalho, a microestrutura de uma liga ODS 12Cr de fase dupla F/M, preparada por mecanossíntese, foi estudada por Chent, T. e colaboradores (2015) [9], antes e depois da irradiação, controlada em 475°C, com íons de Fe^{2+} para valores de dpa muito altos. Esta liga de fase dupla apresenta uma maioria de fase de martensita revenida e uma minoria de ferrita, na proporção de aproximadamente 4:1.

A caracterização de espécimes não irradiados e irradiados foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão. Nas amostras não irradiadas os autores observaram claras diferenças no tamanho do grão: na fase ferrita os grãos foram significantemente maiores (até ~1 μm), já na fase martensita revenida foram observados grãos de ~ 200 nm. Em relação à distribuição de dispersóides, estes estavam originalmente presentes em ambas as fases. A ferrita apresentou

dispersóides de tamanho mais uniforme e distribuídos de forma mais homogênea. Em contraste, nos dispersóides da fase de martensita revenida, foi observada uma gama de tamanho ampla dentro dos grãos, sendo estes mais grosseiros em comparação com a fase ferrita.

Em comparação com a região não irradiada, os pesquisadores observaram que, em geral, os tamanhos de dispersóides dentro da região irradiada são reduzidos, aproximando-se de um tamanho de equilíbrio em torno de 2-2,5 nm, que pareceu ser independente das diferentes taxas de dpa. Além disso, os dispersóides nos grãos de martensita revenida sofreram um encolhimento dramático, após a irradiação. Em ambas as fases, a maioria, senão todos, os dispersóides maiores que 5 nm foram removidos por irradiação. Na fase de ferrita, enquanto houve uma mudança de tamanho pouco visível nos dispersóides finos, a densidade de dispersóides caiu ~ 20%. Ainda, por meio de análises estatísticas sobre tamanho dos grãos, os autores concluíram que estes foram mantidos dentro do desvio padrão estatístico; não foram observadas alterações de tamanho de grão tanto para a fase de ferrita quanto para a martensita revenida em regiões irradiadas. Em suma, os autores concluíram que a morfologia de grão encontrou-se estável sob irradiação.

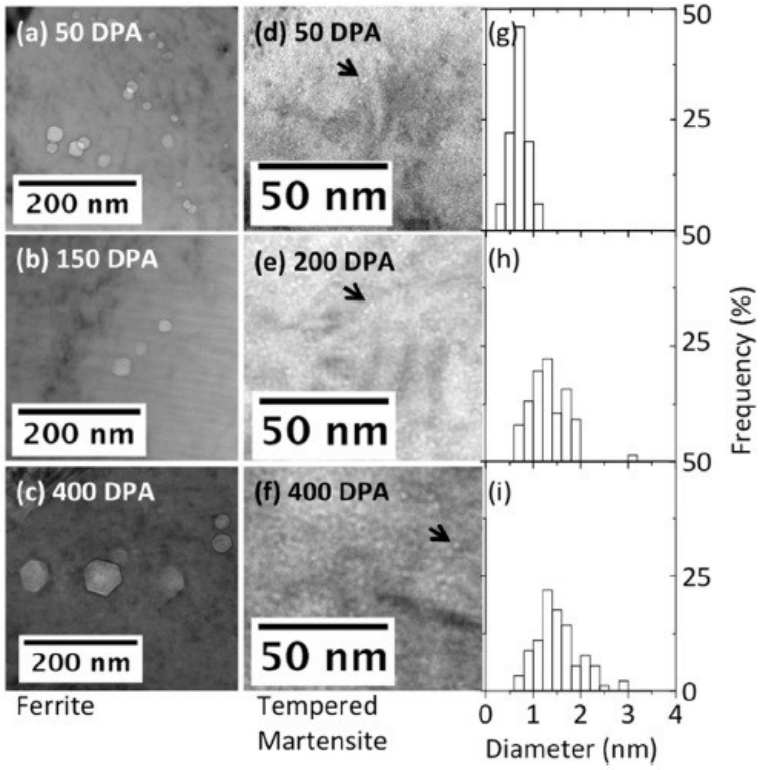

Figura 13- (a)-(c) As micrografias de MET obtidas na profundidade de 500 nm na fase ferrita após a irradiação de picos de 100, 300, 800 dpa, respectivamente, e (d)-(f) micrografias de MET obtidas na profundidade de 500 nm em fase de martensita revenida após irradiação de pico de pico de 100, 400, 800 dpa, respectivamente, com setas destacando algumas das nano-cavidades e (g, h, i) as distribuições de tamanho de nano-cavidades na fase martensita revenida após irradiação correspondente a (d, e, f). Adaptado de [9].

Em relação ao inchaço na liga estudada, foi observado que as fases de ferrita e martensita revenida exibem diferentes comportamentos sob irradiação. As Figuras 13a-c mostram formação de vazio na fase ferrita, enquanto as Figuras 13d-f mostram formação de vazio nas fases de martensita revenida em função da dose. Foram observados vazios facetados na fase de ferrita em doses tão baixas quanto 50 dpa. O tamanho do vazio aumenta com o aumento dos valores de dpa. Em comparação, apenas foram observadas nano-cavidades na fase de martensita revenida. Uma vez que os números vazios na fase de ferrita foram bastante limitados, os autores realizam uma na análise estatística de vazios somente na fase de martensita e concluíram que os tamanhos de vazio aumentam gradualmente com o aumento dos valores de dpa, mas ainda são limitados a alguns nanômetros.

Finalmente, os autores concluíram que a liga ODS de fase dupla 12Cr parece ter uma resistência ao inchaço muito boa sob as condições de irradiação de íons de alto dpa empregadas neste estudo. Em comparação com outras ligas ferríticas-martensíticas, o inchaço induzido por íons desta liga é bastante baixo, decorrente da resistência ao inchaço associada tanto à martensita revenida quanto aos dispersóides em ambas as fases. O inchaço na martensita revenida é uma ordem de grandeza inferior à da fase da ferrita. A forte resistência ao inchaço vazio provavelmente surge de uma combinação de fatores, como a presença de estruturas de grãos finos com alta área de contornos que é pensada para fornecer locais de captura e aniquilação de defeitos, maiores densidades de contornos internos característicos da martensita revenida podem ser críticas para a resistência ao inchaço. A estabilidade da estrutura de grãos observada neste estudo sugere que tanto a resistência ao inchaço quanto a dureza podem persistir a uma irradiação muito alta, possivelmente como consequência do bloqueio de dispersóides e estabilização de paredes de grãos.

Capítulo 3 –Implantação Iônica

3.1 Introdução

O comportamento de um componente de engenharia é uma consequência extremamente dependente da superfície do material, da área de contato nesta superfície e do ambiente sob o qual o material é solicitado, já que este trabalha em ambientes complexos que apresentam cargas elevadas, velocidades elevadas, atrito elevado, elevadas temperaturas e atmosferas agressivas. Muitas vezes esta superfície pode requerer algum tratamento para melhoria de características superficiais. Sendo que o tratamento das regiões da superfície e próximas à superfície de um material pode permitir que a mesma execute as funções que são inerentes àquelas exigidas para o material. Portanto, as propriedades ou características desejadas para os materiais tratados superficialmente incluem melhorias quanto à resistência à corrosão, resistência ao desgaste, à fadiga, ao isolamento térmico e elétrico e ao aspecto visual [48].

As características superficiais dos materiais de engenharia têm um efeito significativo na aplicabilidade e na vida útil de um componente. Por sua vez, os componentes devem executar suas funções completamente e eficazmente, sob várias circunstâncias em ambientes agressivos, os quais são normalmente complexos, combinando esforços de carregamentos com degradação química e física à superfície do componente.

Existe um interesse considerável na modificação de camadas superficiais utilizando feixes de íons e de elétrons. As superfícies desempenham um papel vital em muitas tecnologias, variando das mais sofisticadas, como a fabricação de circuitos integrados, até revestimentos de superfície em larga escala. A técnica de modificação de superfície mais bem-sucedida e difundida na tecnologia de semicondutores é a implantação iônica [14].

As aplicações atuais da implantação iônica estendem-se desde estudos em laboratório de pesquisas sobre a formação de fases metaestáveis até fabricação em linha de produção de circuitos integrados. Esta aplicação generalizada da implantação iônica decorre de várias vantagens do processo. O número de íons implantados na superfície pode ser controlado. Além disso, a profundidade de penetração pode ser controlada independentemente da carga implantada, variando a energia do feixe incidente. Assim, a composição em função da profundidade pode ser adaptada numa vasta gama. Finalmente, feixes puros de qualquer número atômico podem ser implantados em praticamente qualquer sólido, abrindo uma gama quase

infinita de combinações de materiais que podem ser exploradas. Estas vantagens levam a um controle extremo e versatilidade do processo [13].

A dopagem controlada, em profundidades controladas, é uma característica essencial da implantação, podendo ser usada para melhorar a resistência à corrosão, endurecer superfícies, reduzir o desgaste e melhorar outras propriedades dos materiais [49].

A maioria dos circuitos integrados é fabricada utilizando a implantação iônica. Os dopantes elétricos são introduzidos diretamente em uma camada superficial semicondutora, bombardeando-a com íons energéticos. Visto que a implantação iônica permite excelente controle sobre o número e a distribuição de átomos que podem ser injetados, essa característica tornou o processo uma parte indispensável para a tecnologia de semicondutores [14].

Além disso, a introdução controlada de elementos e defeitos fornece também, um método para explorar a cinética e o equilíbrio em reações de ligação metálica, para investigar a formação de novas fases e para simular efeitos de radiação relevantes para ambientes de reatores nucleares, sendo a implantação iônica, uma ferramenta valiosa de pesquisa geral [13].

Nesse contexto, a implantação iônica surge como uma alternativa na produção de ODS em camadas superficiais de aços, pois utiliza técnicas de nucleação de partículas com controle completo sobre as concentrações dos átomos precipitados e o regime de processamento das amostras, sendo possível melhorar as propriedades da superfície de ligas metálicas e aços.

Embora o crescimento de partículas de óxido em aços viabilizado por implantação iônica pareça ser uma alternativa promissora para a modificação de camadas superficiais de materiais, na literatura foram encontrados poucos trabalhos onde houve êxito do método.

3.2 Aços ODS produzidos por Implantação Iônica

Aços ODS produzidos por implantação iônica foram primeiro reportados por Sakuma e colaboradores (2004) [11]. A implantação dupla de íons de Y^+ (energia 400 keV; fluência 1,0 × $10^{16}/cm^2$) e O^+ (energia 83 keV; fluência 1,0 × $10^{16}/cm^2$) foi realizada em aços ferríticos em temperatura ambiente. Foram realizados o recozimento in situ num microscópio eletrônico em amostras finas, em temperaturas entre de 573-873 K, e o recozimento convencional para amostras "*bulk*" foi realizado a 873-1273 K durante 15 min.

Nos experimentos realizados em in situ, em amostras finas, foi observada a presença de uma pequena quantidade de partículas antes do recozimento. Isto significa que a precipitação destas partículas ocorreu em função da implantação dupla. Além disso, foram observadas partículas adicionais que nuclearam e cresceram devido ao recozimento. Para as amostras *bulk*

foram observadas partículas nanométricas com distribuição homogênea em todas as amostras recozidas. No entanto, o tamanho e densidade não mudaram muito à medida que em função das temperaturas de recozimento, o que, segundo os autores, sugere que a nucleação e crescimento das partículas começa abaixo de 873K.

A análise de EDS foi aplicada às partículas e confirmou-se a presença de Y em ambos os experimentos. Os autores concluíram que nanopartículas de Y_2O_3 precipitaram durante o recozimento e que a temperatura onde iniciam-se a nucleação e o crescimento depende dos métodos de recozimento. Além disso, acreditam que a implantação iônica dupla, comparada com a convencional mecanossíntese, pode produzir distribuições muito mais finas de óxidos em nanoescala.

Em outro estudo, Owusu-Mensah *et. al* (2019) [10], realizaram a implantação de íons de Ti^+ (energia 100 keV; fluência $2{,}0 \times 10^{16}/cm^2$) e O^+ (energia 37 keV; fluência $4{,}0 \times 10^{16}/cm^2$) a temperatura ambiente em uma liga de Fe-10% em peso de Cr, submetida a posterior recozimento térmico. A caracterização das amostras foi realizada durante e após os experimentos de recozimento, sendo utilizadas técnicas convencionais de microscopia eletrônica de transmissão.

No estudo em questão, não foram observadas nanopartículas nas amostras como-implantadas e os padrões de difração das amostras mostraram apenas reflexões relativas à matriz Fe-Cr. Após o recozimento in situ no MET a 500 e 600 °C, foram observadas pequenas partículas de óxido com diâmetro da ordem de 5 nm, bem como grandes ilhas de óxido de aproximadamente 200 nm de tamanho formadas na superfície da amostra. Sendo a composição e estrutura dessas partículas compatível como um espinélio composto de ferro e cromo. As características observadas após o recozimento convencional a 800°C também foram identificadas como óxido de ferro-cromo, mas com certo enriquecimento de titânio. Desta forma, os autores sugerem que o titânio não desempenha nenhum papel importante nos estágios iniciais da precipitação do óxido.

Zheng, C. e colaboradores (2014) [12] também relataram a viabilidade da formação de nanoprecipitados de óxidos por síntese de implantação iônica. Em seu trabalho, íons de Al^+ e O^+ foram implantados em uma liga de Fe-Cr de alta pureza (9,86% em peso de cromo) em temperatura ambiente. Os materiais foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão e por tomografia de sonda atômica (APT).

Inicialmente, o material foi mecanicamente polido e cortado numa série de discos de 3mm de diâmetro, com menos de 100μm de espessura. As amostras foram consecutivamente implantadas com íons de 70 keV de Al^+ e fluência de $2x10^{16}$ cm^{-2}, e íons de 37 keV de O^+ e

fluência de $3x10^{16}$ cm^{-2}; mantidas em vácuo por aproximadamente 3h de intervalo entre as implantações.

As distribuições de profundidades dos íons implantados (Figura 14) foram simuladas utilizando o código de Monte Carlo para o alcance de íons na matéria (SRIM). É possível verificar que, para ambos os íons, os picos de distribuição de profundidade são de aproximadamente 50 nm da superfície da amostra. As concentrações nominais dos picos são de 3,5at. % para átomos de alumínio e 6,4at. % para átomos de oxigênio; e os números calculados de deslocamentos atômicos estão em torno de 780 por íon de Al^+ incidente e 320 por íon de O^+. A presença de ambos os átomos no material como-implantado foi confirmada por Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDX). Por meio desta análise os autores observaram que o teor estimado de alumínio estava em boa concordância com o número implantado de íons Al^+. Contudo, a quantificação da quantidade de oxigênio foi impossível porque o pico de oxigênio estava fortemente sobreposto com um pico de cromo próximo no espectro de EDX.

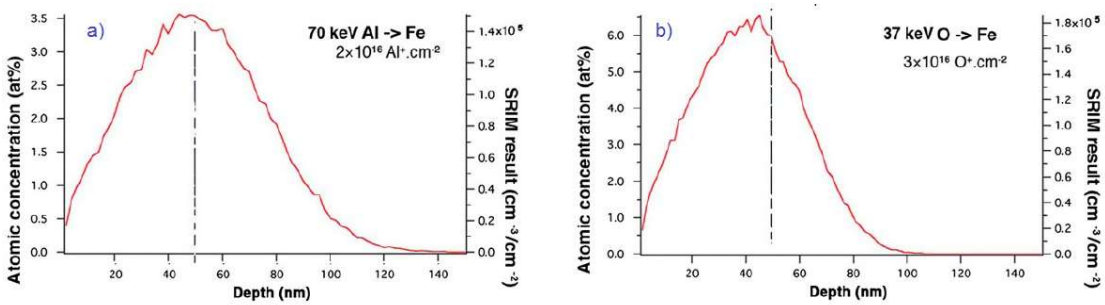

Figura 14- a) Perfil de profundidade de íons de 70 keV de Al^+ implantados no Fe. b) Perfil de profundidade de íons de 37 keV de O^+ implantados no Fe-α. Adaptado de [12].

A análise microestrutural dos materiais, realizada por MET – Figura 15 – revelou um contraste nas microscopias eletrônicas do material como-implantado, que não é observado no material como-recebido. Este contraste se dá devido aos precipitados formados pela implantação. A implantação sequencial de alumínio e oxigênio, em temperatura ambiente, resultou na formação de óxidos de tamanho manométrico, precipitados com diâmetros na gama de 3-30 nm. Na Figura 15-c é possível verificar que a distribuição espacial dos precipitados é heterogênea e depende da espessura da amostra. A maioria dos precipitados formam uma banda localizada na região de amostra com a espessura de 40-60 nm, enquanto que não se observaram precipitados evidentes nas partes mais espessas.

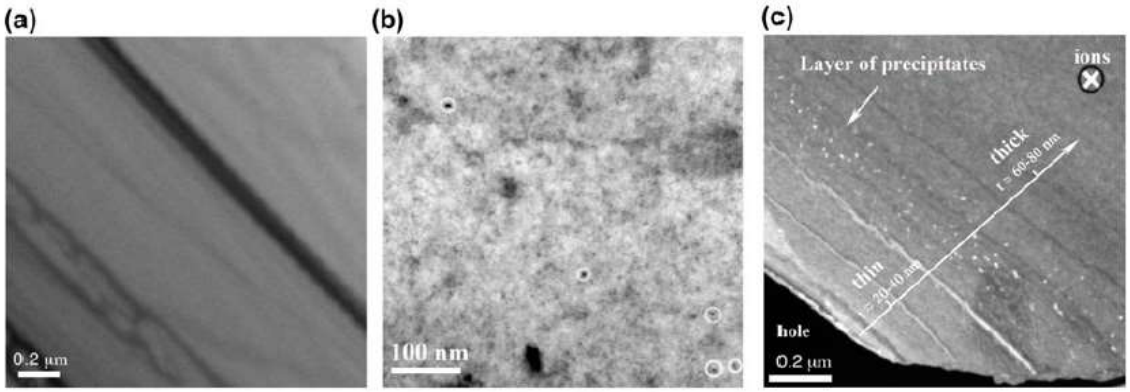

Figura 15 – Imagens de MET de campo claro (BF) de uma amostra de filme fino: a) material Fe-10%Cr como recebido, b) após implantação com feixes de Al^+ e O^+ (os nanoprecipitados estão circundados). c) Imagem de MET de campo escuro (DF) mostrando a distribuição dos precipitados em função da espessura da amostra. Adaptado de [12].

A fim de identificar a composição química das partículas, foram realizadas análises de MET de energia filtrada, aplicada em duas partículas situadas na zona onde a espessura da lâmina era de aproximadamente 44 nm. As imagens de energia filtradas resultantes estão apresentadas na Figura 16(a)-(d). Os contrastes escuros no mapa de elementos de Fe-$L_{2,3}$ (Figura 16 (a)) e o mapa de elementos de Cr-$L_{2,3}$ (Figura 16 (b)) indicam a depleção local de ferro e cromo em duas posições que corresponderiam aos aglomerados precipitados. Por outro lado, os contrastes claros no mapa de elementos de Al-K (Figura 16 (c)) e no mapa de elementos de O-K (Figura 16 (d)) mostram um local de enriquecimento de alumínio e oxigênio nas mesmas posições. Sendo assim, os autores concluíram que as partículas mostradas na Figura 16 são devido à precipitação de ambos, alumínio e oxigênio, mesmo se a sua composição química exata não foi determinada.

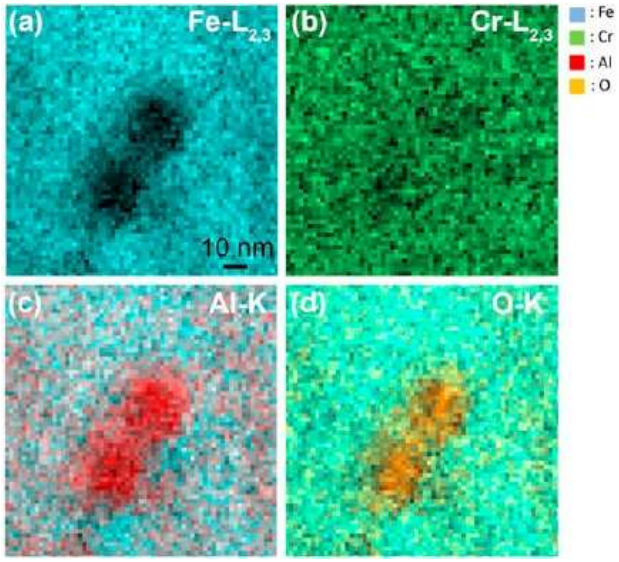

Figura 16 - Caracterização por MET de energia filtrada de nanoprecipitados típicos em uma liga de Fe-10%Cr de alta pureza. Os painéis mostram mapas de elementos de três janelas de borda Fe-$L_{2,3}$ (a), borda Cr-$L_{2,3}$ (b), borda Al-K (c); e borda O-K (d). As cores indicam os elementos marcados na legenda. Adaptado de [12].

Os pesquisadores concluíram que na investigação pós-implantação que a rede cristalina dos precipitados corresponde a alguma forma de óxido de alumínio e que as partículas precipitadas possuíam nucleação através da aglomeração de átomos de oxigênio e alumínio na parte superior da estrutura da liga de Fe-Cr. Além disso, a análise de dados por ATP indicou a presença de zonas locais enriquecidas em alumínio e oxigênio, mesmo nas áreas das amostras implantadas onde não havia aglomerados visíveis por MET. Assim, o principal resultado do estudo é a clara demonstração da viabilidade da precipitação de aglomerados de tamanho nanométrico de (Al,O) na liga de Fe-Cr através da introdução de íons Al^+ e O^+ por meio de implantação iônica.

Em um trabalho mais recente, Zheng, C. *et. al* (2017) [50], relataram novos resultados do estudo sobre o desenvolvimento do conjunto de nanopartículas de óxido à base de alumínio, formado por implantação consecutiva com íons de alumínio e oxigênio na liga de Fe-10Cr, em temperatura ambiente. Além disso, também descreveram os efeitos do recozimento térmico subsequente ao estágio de implantação iônica. Os resultados foram obtidos utilizando técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e experiências de tomografia de sonda atômica. A metodologia de preparação das amostras e os parâmetros de implantação foram especificados anteriormente no trabalho desenvolvido em 2014. Incluindo-se neste trabalho, o recozimento térmico, mantido em 500°C, por até 3h, após a implantação iônica.

Inicialmente, são descritos novos resultados provenientes da inspeção mais completa de amostras como-implantadas. Um estudo mais detalhado, por meio da caracterização por MET de energia filtrada, confirmou a presença de segregação induzida por radiação em diferentes contornos de grãos. Os mapas dos elementos obtidos de três janelas de Fe, Cr e Al mostraram uma correlação entre a depleção de ferro no contorno de grão e o enriquecimento de cromo e alumínio num mesmo contorno de grão. Nos mapas dos elementos de três janelas de Fe, Al e O, em outro contorno de grão, houve a deficiência local de ferro correlacionada com o enriquecimento de alumínio e oxigênio. Então foi presumido que os aglomerados ricos em alumínio nos contornos de grãos convertem-se em partículas de óxido após a implantação.

Observações convencionais de MET foram aplicadas em linhas e anéis de discordâncias, possibilitando verificar que os precipitados se encontravam novamente localizados nas linhas de discordâncias. Os diâmetros destes variam de 3 a 15 nm, com o tamanho médio de 5,5 nm. Na Figura 17(a) é mostrada uma microscopia de campo claro onde grandes porções das linhas de discordâncias são visíveis; em 17(b) a micrografia de campo escuro correspondente onde os precipitados com o contraste claro são visíveis; em 17(c) um zoom da imagem anterior.

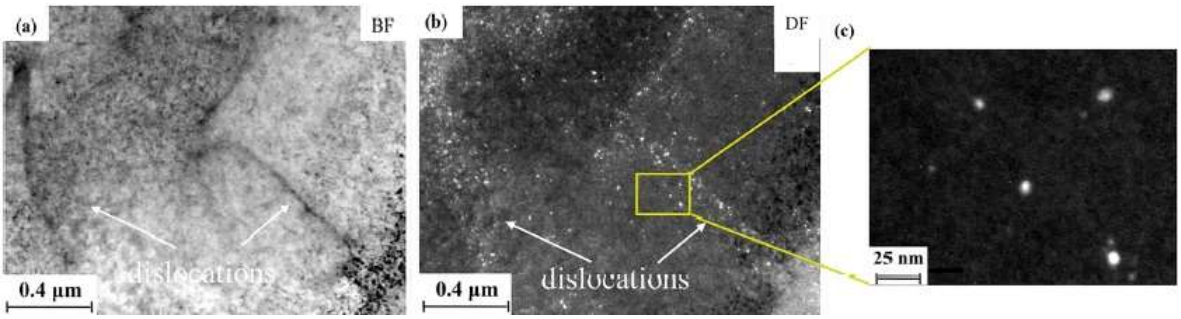

Figura 17 - Micrografias de MET que mostram a aglomeração de nanopartículas em grande parte das linhas de discordâncias: (a) micrografia de campo claro em que algumas linhas de discordâncias são claramente visíveis; (b) micrografia de campo escuro correspondente; (c) vista detalhada das nanopartículas. Adaptado de [50].

A análise química dos precipitados foi realizada usando imagens de MET de energia filtrada. O mapa de elementos mostrou a depleção local de ferro, enquanto ocorreu o enriquecimento em alumínio e cromo nas mesmas áreas. Há um papel substancialmente diferente do ferro e do cromo na precipitação do óxido. O cromo, em contraste com o ferro, não é removido do volume de precipitados pela acumulação de átomos de alumínio e oxigênio, permanecendo um constituinte dos precipitados recém-formados. Em resumo, os autores acreditam que os precipitados formados nas amostras como-implantadas são óxidos ricos em (Al,Cr), com uma relação Al/Cr variável, em vez de óxidos de alumínio puro.

Na segunda etapa deste mesmo trabalho, Zheng e demais pesquisadores, realizaram um recozimento a 500°C das amostras de liga de Fe-10Cr, após o estágio de implantação dos íons, e constataram que o recozimento térmico modificou a nanoestrutura das partículas de óxido.

Uma consequência do aumento da temperatura é a aceleração da difusão de alumínio e oxigênio, levando a um alargamento dos perfis de profundidade de íons implantados. Esse alargamento foi realmente detectado pela análise de sonda atômica nas amostras recozidas. Então, concluiu-se que o alargamento dos perfis indica que, após o estágio de implantação, uma grande parcela dos átomos de alumínio e oxigênio implantados permanece dissolvida na matriz, em vez de consumida por precipitados formados no estágio de implantação iônica. Estes átomos dissolvidos estão livres para promover o crescimento das partículas existentes e a nucleação de novos grupos de óxidos no estágio de recozimento. Tendo em conta dependências de profundidade, foi sugerido que a propagação do oxigênio na amostra seja controlada preferencialmente pela captura de oxigênio nos complexos de vacâncias de alumínio e ou vacâncias de cromo, que podem se desenvolver em nanoaglomerados de óxido.

Neste trabalho também foi notado que o recozimento térmico leva a maturação dos precipitados de óxidos formados no estágio de implantação iônica, como pode ser observado na Figura 18. Os histogramas apresentados nas Figuras 18(e)-(f) destacam as alterações da

distribuição do tamanho do precipitado após 1 e 3 h de recozimento, respectivamente, em comparação com a distribuição do tamanho da partícula na amostra como-implantada. O diâmetro médio de precipitado, na amostra como-implantada, foi medido em torno de 4,3 nm; nas amostras recozidas após 1h ~6,5 nm e após 3 h ~7,7 nm, indicando a desaceleração do crescimento de partículas com o tempo de recozimento. Ainda, segundo os autores, em contraste com o tamanho do precipitado, a densidade numérica dos precipitados nas áreas onde os precipitados foram observados nas amostras como-implantadas muda pouco durante o recozimento. Observou-se também, uma tendência de que os precipitados de óxidos sejam associados aos coletores de defeitos pontuais.

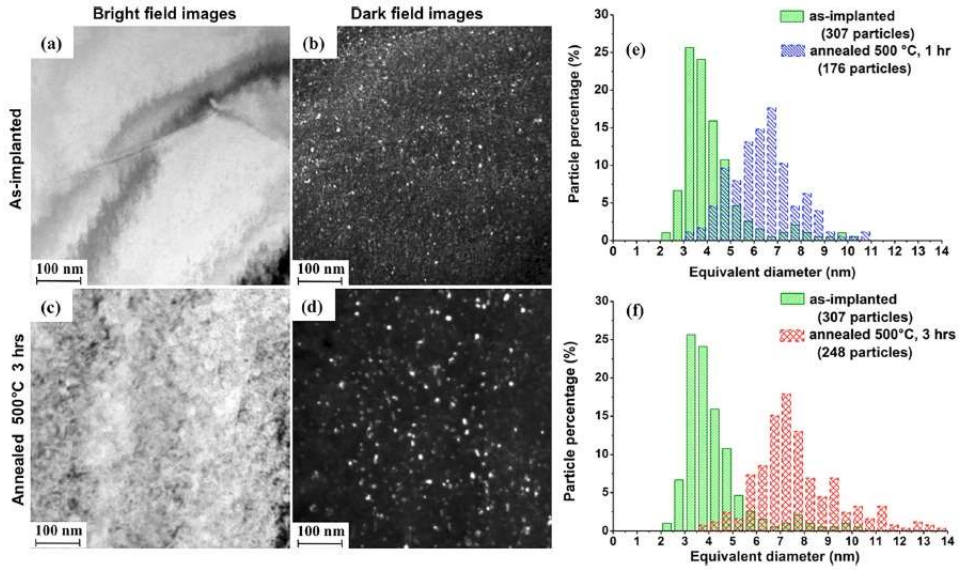

Figura 18 - a) Micrografia de campo claro da amostra como-implantada; (b) Micrografia de campo escuro correspondente; (c) Micrografia de campo claro da amostra recozida (3 h a 500 °C); (d) Micrografia de campo escuro correspondente; os painéis (e) e (f) mostram histogramas das distribuições de tamanho para nanopartículas identificadas a partir das imagens (b) e (d), respectivamente [50].

A fim de esclarecer as possíveis variações de composição associadas ao crescimento da partícula durante o recozimento térmico, a investigação MET de energia filtrada foi aplicada a um precipitado relativamente grande (d~20nm). Os mapas dos elementos adquiridos revelaram uma correlação entre a depleção de ferro e o enriquecimento de Al-Cr-O, e foi sugerido nas observações destes mapas que os precipitados permanecem óxidos de (Al, Cr) após o recozimento térmico. Também foram feitas análises da Tomografia de Sonda Atômica, e os resultados indicam que os pequenos aglomerados formados no estágio de recozimento são ricos em Al, Cr e O, que é consistente com os resultados obtidos em folhas finas recozidas pela MET de energia filtrada.

Finalmente, Zheng, C. *et. al,* concluíram que: *(i)* o esquema de implantação foi realizado em dois estágios, onde os átomos de Al foram implantados primeiro, iniciando a formação dos

aglomerados. O fato de a precipitação começar já no primeiro estágio de implantação seria a chave para entender por que a precipitação é preferencialmente observada nas discordâncias e contornos de grãos. A difusão aumentada por radiação pode promover a segregação de impurezas para os sumidouros de defeitos pontuais, especialmente para os contornos dos grãos. O enriquecimento local de alumínio em defeitos estendidos neste estudo foi observado e confirmado pela MET de energia filtrada. Este enriquecimento pareceu ser suficiente para promover a precipitação da fase enriquecida com alumínio nestes sumidouros de defeitos pontuais; *(ii)* correspondentemente, a distribuição de partículas de óxido ao longo de discordâncias e contornos de grãos implica que o oxigênio implantado no segundo estágio é capturado preferencialmente por aglomerados enriquecidos já formados; *(iii)* a aplicação do recozimento pós-implantação em 500 °C levou ao notável desenvolvimento do sistema de precipitação de óxido, os precipitados formados no estágio de implantação iônica crescem principalmente, enquanto os novos precipitados de óxido nucleiam. Esta nucleação é atribuída à difusão térmica de átomos de alumínio e oxigênio. Verificou-se que os aglomerados são óxidos (Cr, Al) com diferentes proporções de conteúdo de alumínio e cromo.

Capítulo 4

Técnicas e Procedimentos Experimentais

Este capítulo tem como objetivo descrever os procedimentos experimentais utilizados para a síntese e caracterização das amostras estudadas neste trabalho. Será apresentada a metodologia de preparação das amostras para a implantação iônica, assim como o processo de preparação das amostras para caracterização microscopia eletrônica de transmissão (MET).

4.1 Material utilizado

Para realização dos experimentos e confecção das amostras, foi utilizada uma chapa de aço inoxidável austenítico AISI 316L (espessura de 0,25 mm). Este material foi produzido pela empresa Stripsteel, especializada no segmento de aços. A composição química fornecida pelo fabricante consta na tabela abaixo.

Tabela 6- Composição química para o aço AISI 316 fornecido pela Stripsteel.

Elemento químico	C	Mn	Si	P	S	Al	Cr	Ni	Mo	Fe
(% em massa)	0,029	1,25	0,220	0,019	0,003	N/A	18,40	10,30	2,15	67,629

Com o propósito de obter uma inspeção e garantir a qualidade do aço 316 utilizado neste estudo, foi realizada uma análise química do material por espectroscopia de emissão óptica, apresentada no Apêndice A.

4.2 Preparação das amostras para Implantação Iônica

Inicialmente, as amostras do aço foram cortadas em formato de discos de 3 mm de diâmetro, que corresponde ao padrão de tamanho das amostras utilizadas no MET. Em seguida, realizou-se um polimento mecânico, visando tornar a superfície o mais livre de rugosidades possível, pois é nesta superfície que será realizada a implantação iônica. Considerando-se a profundidade da camada implantada, em uma amostra muito rugosa a caracterização por MET seria dificultada, pois haveria possibilidade de variações na espessura de observação.

Para realização do polimento, as amostras foram coladas com resina em um suporte cilíndrico (*stub*). O *stub* foi alocado em uma ferramenta para desbaste com avanço micrométrico (*grinder*), que permite a remoção controlada do material com o uso de uma politriz.

Foram realizados dois processos de polimento. Primeiramente, foram utilizadas lixas metalográficas das classes 1200, 2400 e 4000, sequencialmente. No segundo processo, aplicou-se mais dois polimentos utilizando pastas de diamante, primeiro com granulometria de 1 μm e depois ¼ μm. As pastas de diamante foram depositadas em um feltro umedecido com água filtrada ou etileno glicol.

Objetivando um polimento satisfatório, e também para evitar contaminação dos feltros, anteriormente a cada etapa, as amostras foram lavadas com água filtrada corrente por alguns minutos.

Ao fim do processo de polimento, verificou-se que a superfície da amostra ficou completamente lisa, praticamente sem ranhuras visíveis no microscópio óptico. Assim, obteve-se amostras MET com uma boa homogeneidade na espessura.

A Figura 19 apresenta duas microscopias ópticas (ampliação de 50X). Em (a) está a amostra após utilização da lixa de 1200, e, em (b), mesma amostra após o último polimento (com a pasta de diamante de ¼ μm). É possível perceber uma diferença considerável entre os dois resultados. Após o uso da pasta de diamante a amostra apresenta superfície suficientemente polida.

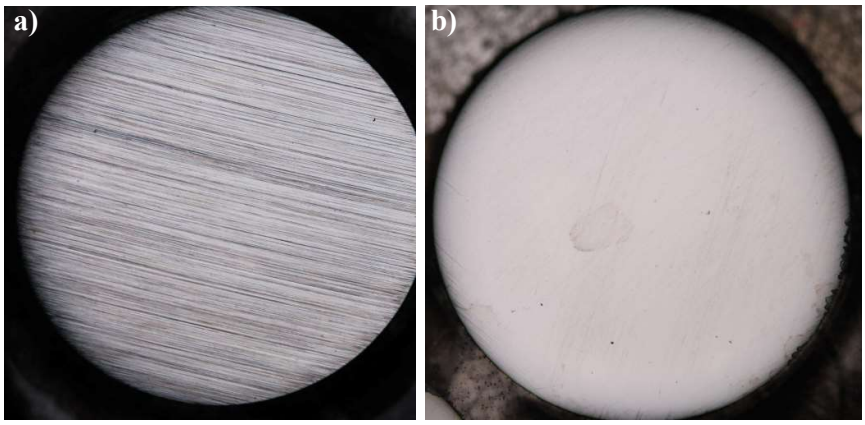

Figura 19 - Microscopia óptica de amostra de AISI 316L. Em (a) após polimento com lixa 1200, e em (b) após polimentro com pasta de diamante com granulometria de ¼ μm.

.

4.3 Processo de solubilização

Após o polimento, todas as amostras passaram pelo processo de solubilização. Este tratamento foi realizado em um forno convencional, na temperatura de 1100°C, por 2 horas.

O tratamento térmico de solubilização é empregado para aliviar a matriz de tensões mecânicas internas que podem ter sido causadas pelo processo de polimento, e também para dissolução de carbonetos, mantendo os elementos de liga em solução sólida na matriz austenítica.

Inicialmente, as amostras foram alocadas em um suporte, que é inserido em um tubo de quartzo para aplicação de alto vácuo. O tratamento térmico só é realizado após atingida pressão inferior a $2x10^{-6}$ mbar. Esta pressão é baixa o suficiente para evitar oxidação e contaminação da superfície da amostra.

Após o término do tratamento as amostras foram retiradas do forno, aguardando-se 5 minutos para resfriamento em vácuo, após esta espera, o tubo é ventilado e as amostras resfriadas à temperatura ambiente, o que gera uma taxa de resfriamento suficientemente rápida para evitar nucleação e crescimento de fases precipitadas.

Observou-se que após a solubilização ocorreu o crescimento de grãos, que atingem tamanhos de dezenas de micrometros, como mostrado na Figura 20.

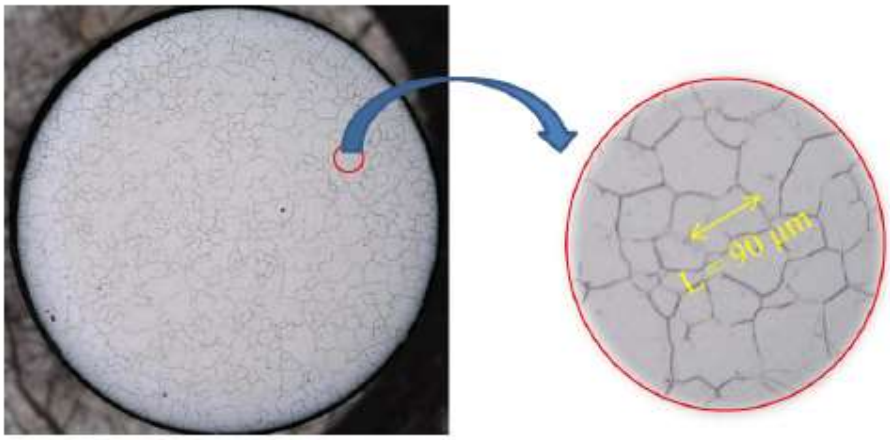

Figura 20 - Microscopia óptica de amostra de AISI 316, solubilizada a 1100ºC por 2 horas (Ampliação 50x).

Após o polimento e tratamento térmico de solubilização, as amostras encontram-se prontas para a próxima etapa experimental, a implantação iônica.

Os processos de implantação de íons foram realizados em um acelerador HVEE500 (500 keV) do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS (LII – UFRGS), do tipo representado no Apêndice A, onde foi incluída uma breve seção sobre a técnica de implantação iônica.

4.4 Implantações de íons de Alumínio/Oxigênio ou Oxigênio

Neste trabalho, as implantações foram realizadas sem aquecimento do porta amostras e com diferentes parâmetros de implantação. As energias foram definidas utilizando-se simulações numéricas com base nas distribuições de profundidade dos íons Al^+ e O^+ implantados.

Para a simulação dos perfis de implantação, geralmente utiliza-se o software SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) [51]. O SRIM baseia-se no método de Monte Carlo para estimar valores de perda de energia por meio dos freamentos nuclear e eletrônico. Também permite estimar o número de deslocamentos por átomo implantado, pulverização, aquecimento, dentre outros processos decorrentes da implantação iônica.

A primeira série de amostras foi submetida à implantações sequenciais com íons de Al^+ (70 keV, $2x10^{16}$ átomos/cm^2) e O^+ (40 keV, $3x10^{16}$ átomos/cm^2), sendo mantidas em temperatura ambiente para ambas as implantações. A simulação para o íon de O^+ foi realizada com energia adequada para que tenha distribuição na mesma região onde os íons Al^+ serão implantados. Na Figura 21 temos os resultados obtidos pelo SRIM para concentração *versus* profundidade dos íons que serão retidos na matriz austenítica.

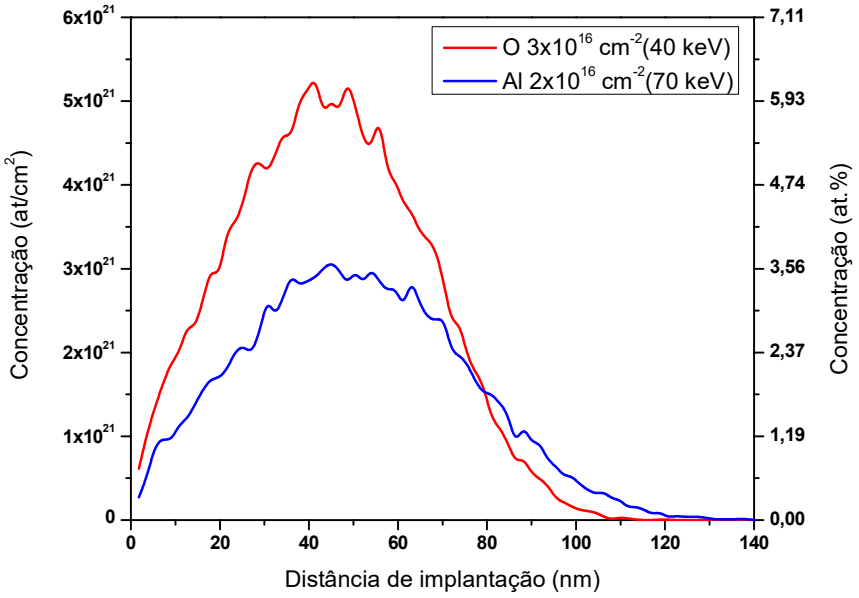

Figura 21- Simulação no software SRIM para as implantações Al^+/O^+.

A Figura 21 mostra que, para ambos íons de Al^+ e O^+, os picos de distribuição de profundidade são em aproximadamente 50 nm da superfície da amostra de frente para o feixe. Os picos de concentrações nominais são 3,5% at% para o alumínio e 6,4 at% para o oxigênio.

Os cálculos obtidos no SRIM mostram que para cada íon de O^+ implantado a 40 keV são geradas ~570 vacâncias, para o Al^+ a 70 keV são produzidas aproximadamente 1300 vacâncias por íon implantado.

A segunda e terceira série de amostras analisadas neste trabalho foram implantadas apenas com íons oxigênio, com energia de 40 keV. As implantações foram realizadas em temperatura ambiente. Para a segunda série de amostras, o fluxo iônico foi de $3x10^{16}$ átomos/cm^2 (baixa fluência – BF) enquanto que na terceira série de amostras, considerou-se duplicar a dose de oxigênio implantado, $6x10^{16}$ átomos/cm^2 (alta fluência – AF), afim de verificar sua influência na formação dos precipitados.

Na Figura 22 são apresentadas as condições de implantação de O^+ simulados no SRIM mostrando a concentração *versus* distância de implantação.

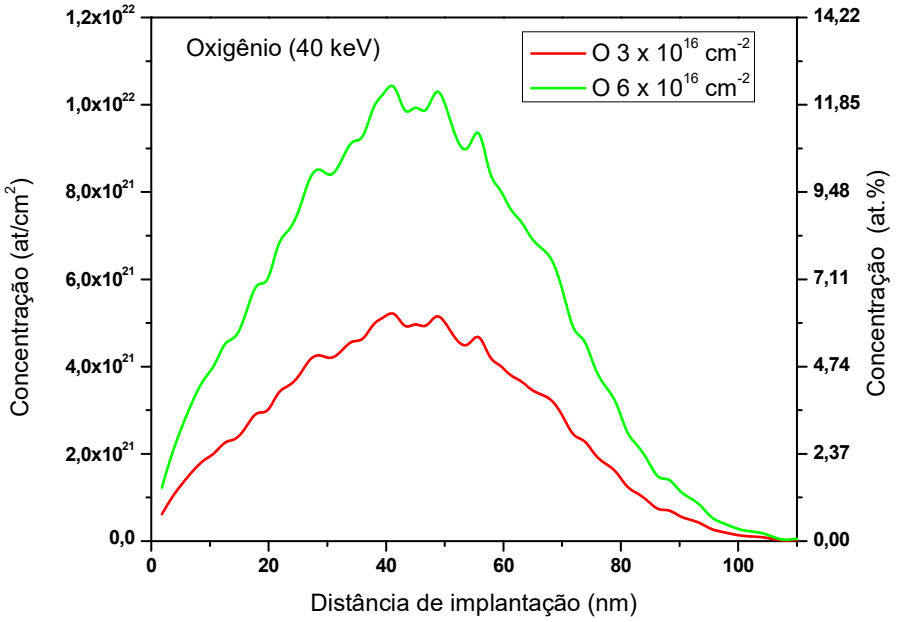

Figura 22- Simulação no software SRIM para as implantações O^+ no aço AISI 316L.

4.5 Recozimento

Após o procedimento de implantação as três séries de amostras foram submetidas a um novo tratamento térmico. Foram escolhidas três diferentes temperaturas. Sendo estes tratamentos realizados em um forno, em condições de alto vácuo, por 2 horas.

As temperaturas usadas estão de acordo com outros experimentos já realizados pelo grupo, mantendo um padrão metodológico da pesquisa além de que estas faixas de temperaturas (550 ºC à 800 ºC) estão dentro da faixa de operação dos novos modelos de reatores nucleares

de geração III e IV. Os parâmetros de implantação e respectivos tratamentos térmicos para os experimentos realizados estão sumarizados na Tabela 7.

Tabela 7- Parâmetros experimentais

Íon		Energia (keV)		Fluência (at cm^{-2})		Recozimento 2h (ºC)	Denominação
Al	O	70	40	2×10^{16}	3×10^{16}	550	Al/O-550
						600	Al/O-600
						700	Al/O-700
O		40		3×10^{16}		550	O/BF-550
						700	O/BF-700
						800	O/BF-800
O		40		3×10^{16}		550	O/AF-550
						700	O/AF- 700
						800	O/AF-800

4.6 Polimentos

Após a implantação e tratamentos térmicos, a próxima etapa foi a de preparação das amostras para a análise por microscopia eletrônica de transmissão. Assim, procedeu-se uma série de polimentos visando a obtenção de uma amostra fina o suficiente para transmissão dos elétrons, principalmente para evitar espalhamentos duplos e espalhamentos inelásticos, de modo que represente o máximo o material em estudo. Na maioria dos casos, deseja-se que a amostra seja uniformemente fina, estável sob o feixe de elétrons, condutora e não magnética.

(i) Polimento mecânico

No polimento mecânico, as amostras foram coladas em um *stub* de acrílico, com a face de interesse virada para baixo. O *stub* foi fixado em um suporte (*grinder*) e levado para uma politriz, onde a amostra foi desbastada até chegar a uma espessura de aproximadamente 60 μm. O desbaste foi realizado no lado oposto da face implantada.

(ii) Polimento micrométrico

Após essa etapa foi realizado o desbaste micrométrico, utilizando-se um *Dimpler*, modelo 656 da Gatan. Este equipamento realiza um desbaste por atrito mecânico, e para tanto a amostra foi presa em uma mesa giratória sobre a qual são alocados diferentes discos, conforme a sequencia de polimento, um disco de cobre e discos de feltro. Estes discos giram sobre a amostra com eixo alinhado perpendicularmente à mesa. Entre o disco e amostra foram

depositadas pastas de diamante com diferentes granulometrias. É o atrito entre as partículas de diamante e a amostra que efetua a remoção do material.

No polimento micrométrico, o primeiro passo foi utilizar um disco de polimento de cobre e uma pasta de diamante com granulometria de 3 μm. Esta etapa é necessária para remover o material do centro da amostra, fazendo que a superfície plana fique côncava. Esta etapa é encerrada quando a região mais fina, no centro da amostra, atingir uma espessura entre 35 e 40 μm, que é possível de ser observada com o auxílio de um micrômetro acoplado ao Dimpler. Em seguida, foi feito um polimento fino com feltro e pasta de diamante de 1 μm até que a região fina, no centro da amostra atinja uma espessura de aproximadamente 10 μm, como mostrado na Figura 23. Logo após, foi realizado um novo polimento com pasta de diamante de ¼ μm para remover riscos; no final a superfície da região deve te aparência espelhada. Os riscos são inspecionados com auxílio de um microscópio ótico.

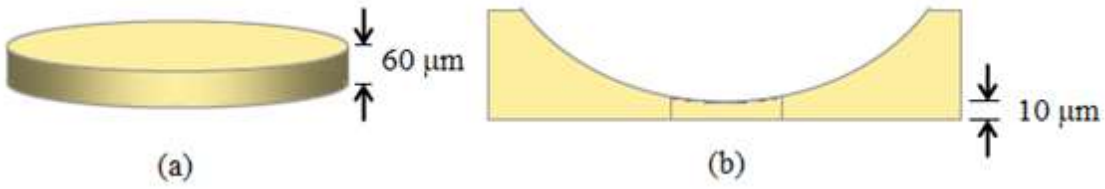

Figura 23- Perfil da amostra antes (a) e depois (b) do processo de *dimpling*.

(iii) Polimento iônico

Após o polimento micrométrico foi realizado o polimento iônico (*ion milling*). Os sistemas de polimento iônico são denominados *Ion Beam Milling System*. O equipamento utilizado neste trabalho foi o *Precision Ion Polishing System* - PIPS da marca Gatan.

O PIPS permite que íons de Argônio sejam acelerados na direção da amostra em energias que variam de 5keV a 0.1 keV, com corrente de feixe na ordem de μA. A colisão balística dos íons Ar^+ causa a pulverização das camadas atômicas afinando com precisão nanométrica a região de observação. O PIPS possui dois canhões defasados 45º, sendo que é possível mudar manualmente tanto a energia de aceleração do Ar^+, quanto o ângulo de incidência do feixe.

Após calibração do sistema, os canhões são configurados no ângulo de 5º com energia de 4 keV. Neste caso, as correntes obtidas são da ordem 45 microAmperes. Esta configuração é mantida até que a amostra é furada, o que é feito com algum cuidado para evitar que os furos

fiquem muito grandes, pois as regiões da borda do(s) furo(s) serão as regiões de interesse na análise por MET.

O *ion milling* é o último polimento antes da observação no microscópio, logo é importante que após este procedimento obtenha-se regiões extremamente finas (<100 nm) e principalmente sem camada amorfa. Assim, se faz necessário, após furar a amostra, mudar o ângulo para 3º e alterar a energia do feixe de 4 até 0.5 keV, com o objetivo de melhorar a uniformidade da superfície da região da borda do furo e evitar a camada amorfa. Se tratando de metais, é pouco provável a formação de uma camada amorfa, mas este procedimento se mostrou eficaz para obtenção de uma boa região de observação no microscópio, principalmente devido à redução de danos na região de interesse da amostra. As últimas energias utilizadas são baixas o suficiente para evitar, principalmente, a implantação dos Ar^+. A superfície final da amostra pode ser vista na Figura 24.

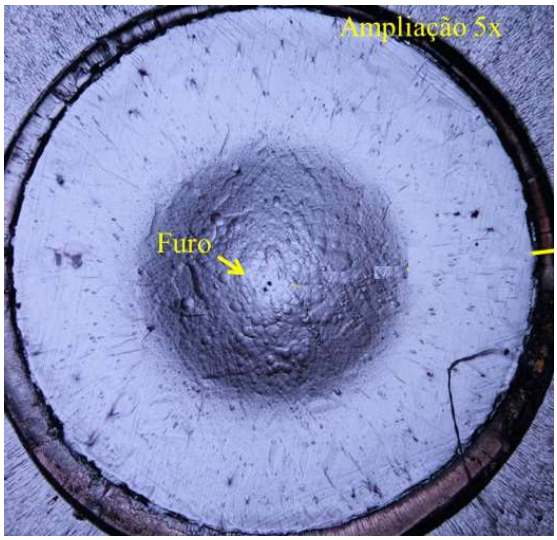

Figura 24- Microscopia óptica da amostra preparada para microscopia eletrônica de transmissão.

4.7 Caracterização das amostras por Microscopia Eletrônica de Transmissão

Uma vez preparadas, as amostras foram analisadas nos microscópios JEM-2010 da JEOL, com filamento LaB_6 operando a 200 kV, instalado no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS; no microscópio JEM-2100, também operado a 200 kV, e, no JEM-1011, operado a 100 kV com filamento de tungstênio, ambos instalados no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

A microestrutura das amostras foi avaliada por difração de área selecionada (Select Area Diffraction -SAD), usando técnicas convencionais de imagem de campo claro (bright-field - BF) e campo escuro (dark-field - DF), que foram explicadas de maneira breve no Apêndice B. Além disso, as amostras foram preparadas para análise em geometria de visão planar possibilitando o estudo da distribuição e densidade de nanopartículas da região estudada.

Capítulo 5
Resultados

Neste capítulo, incialmente serão apresentados os resultados das amostras não-implantadas nas condições de solubilização e solubilização seguida de recozimento a 700 ºC por 2 horas. Em seguida serão apresentadas as micrografias das amostras implantadas conforme os parâmetros apresentados na Tabela 7.

Os resultados obtidos através das técnicas de MET serão apresentados separadamente para cada íon implantado, considerando as respectivas energias, fluências de implantação e temperaturas de recozimento. As micrografias adquiridas nas configurações de CC e CE foram analisadas no sentido de identificar a microestrutura pela medida as distâncias recíprocas de determinados planos de difração visando identificar a possível fase nucleada e pelas contagens em tamanho dos precipitados. Os resultados serão discutidos de acordo com as diferentes condições experimentais às quais as amostras foram submetidas. Um resumo sobre noções básicas de MET encontra-se no Apêndice C.

5.1 Matriz Austenítica solubilizada (γ-Fe) – Não implantada

A Figura 25 mostra duas micrografias representativas de uma amostra apenas solubilizada. De um modo geral, não foram observados contrastes de fases precipitadas, somente contrastes de difração devido a curvatura e contrastes de espessura.

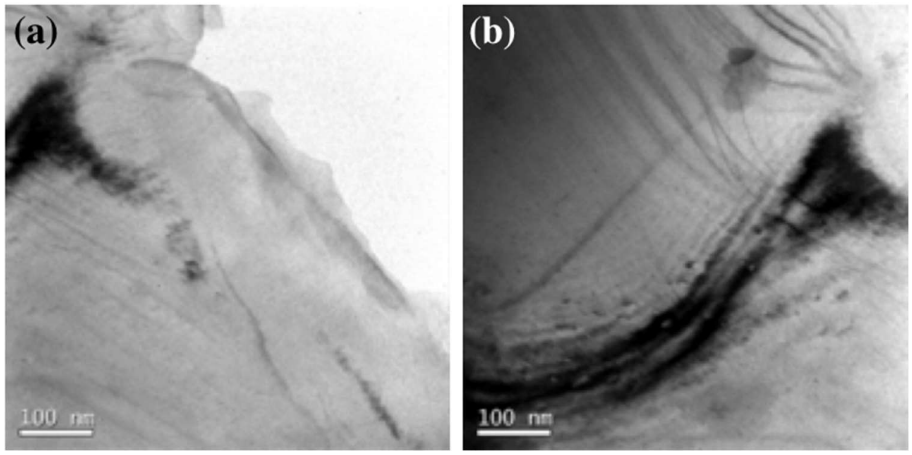

Figura 25- Micrografias da amostra solubilizada.

Quando as amostras solubilizadas são submetidas ao recozimento a 700 °C por 2h ocorre a formação de fases precipitadas, como observado na Figura 26 pelos contrastes escuros em forma de pontos (a) e lamelas (b).

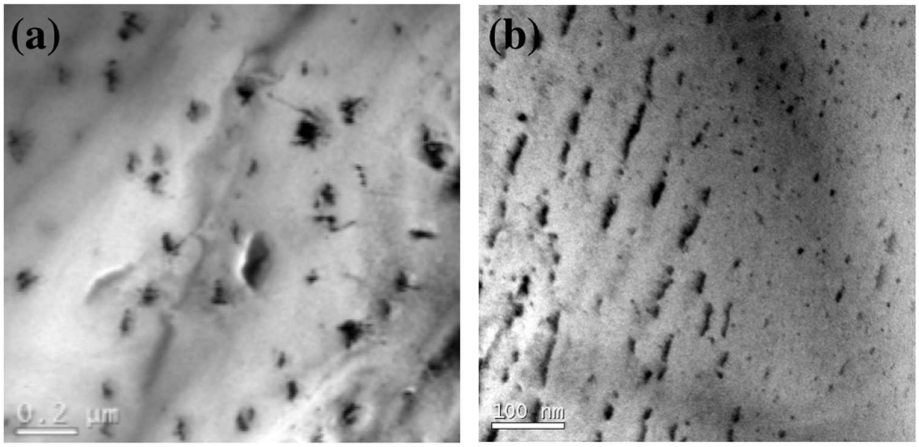

Figura 26- Micrografias da amostra solubilizada e posteriormente recozida a 700 ºC por 2h.

O padrão de difração de área selecionada (*Selected Area Diffraction* – SAD) da Figura 27 (a) foi adquirido próximo ao eixo de zona γ-Fe [1-1-2]. Além das difrações correspondentes à matriz austenítica são observadas difrações secundárias com d_{hkl} = 4,19; 6,87 e 8,42 nm^{-1}. As figuras apresentadas em (b) e (c) foram adquirias na mesma posição da amostra e correspondem às imagens nas condições campo claro (CC) e campo escuro (CE), respectivamente. A imagem na condição de CE foi adquirida alocando-se a abertura objetiva junto ao *spot* de difração equivalente à distância recíproca d_{-2-20} $^{\gamma\text{-Fe}}$ e d_{hkl}=6,87 nm^{-1}. Logo, as setas em vermelho destacam contrastes de fases precipitadas que correspondem à distância recíproca d_{hkl}=6,87 nm^{-1}.

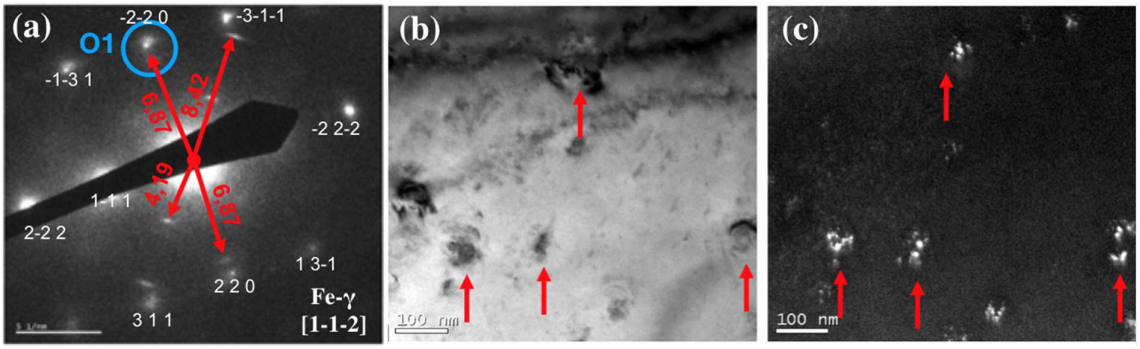

Figura 27- Micrografias da amostra solubilizada, posteriormente recozida a 700 °C por 2h. (a) Padrão SAD. (b) Micrografia obtida na condição de CC. (c) Micrografia obtida na condição de CE com abertura localizada na posição O1 (círculo em azul).

5.2 Matriz solubilizada com implantação de íons de Al^+ e O^+

Amostra Al/O - 550 °C

A imagem na Figura 28(a), obtida em CC, apresenta contrastes de fases precipitadas sinalizados por setas. Aplicando-se a técnica de CE, foi alocada a abertura objetiva nas posições O1 e O2 do padrão SAD na Figura 28 (b), resultando nas imagens em CE apresentadas na Figura 28 (c) e (d), respectivamente. Os contrastes em claro nestas imagens correspondem às mesmas posições dos contrastes escuros na Figura 28 (a), logo correspondem aos mesmos precipitados. As aberturas O1 e O2 foram alocadas em posições com alta intensidade de difração, sendo que a abertura O1 intercepta as distâncias recíprocas d_{hkl}= 7,52 nm^{-1} e 6,65 nm^{-1} e a abertura O2 intercepta a distância d_{hkl}= 4,78 nm^{-1}. A distância d_{hkl}= 7,52 nm^{-1} se aproxima às distâncias d_{213}^{Laves} = 7,497 nm^{-1} ou d_{800}^{M23C6} = 7,505 nm^{-1}, Tabela 9. A distância d_{hkl}= 6,65 nm^{-1} aproxima-se com a distância d_{022}^{CrO} = 6,799 nm^{-1} e d_{hkl}= 4,78 nm^{-1} a d_{002}^{CrO} = 4,808 nm^{-1}, Tabela 10. É interessante observar que a SAD apresenta padrão em anéis, característico em difrações de precipitados aleatoriamente orientados em relação à matriz. O ângulo 31,48° entre γ-Fe 113 e um ponto de alta intensidade difratada correspondente à distância d_{hkl}= 6,65 nm^{-1} corresponde ao ângulo entre os planos {113} e {022} em redes cúbicas. Além disso, é possível observar entre os sinais mais intensos, correspondentes a d_{hkl}= 4,78 nm^{-1} e 6,65 nm^{-1} um ângulo de 90°.

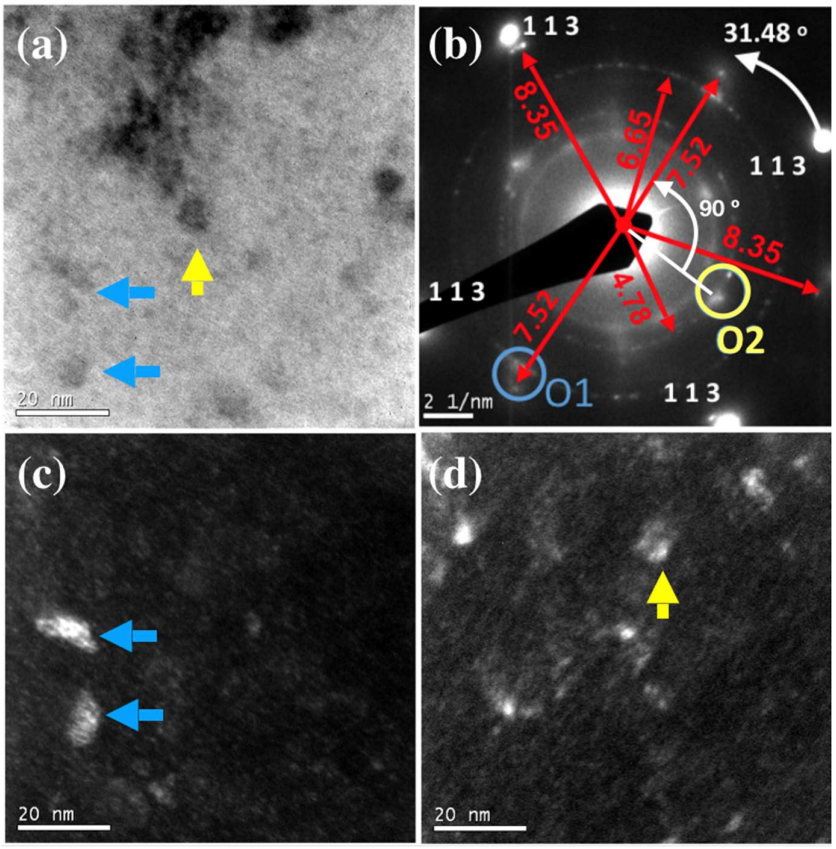

Figura 28- Micrografias da amostra Al/O-550 °C. (a) Micrografia na condição de CC. (b) Padrão de difração com reflexões γ-Fe 113 e demais distâncias recíprocas. (c) Micrografia em condição de CE da mesma região em (a) adquirida com abertura objetiva na posição O1. (d) Micrografia na condição de CE com abertura objetiva O2, adquirida na mesma região da amostra em (a).

De um modo geral, devido à coerência com a matriz, os precipitados são melhor observados nas imagens em CE, que foram utilizadas para as contagens em tamanho. Para estimar o tamanho cristalino dos precipitados duas dimensões foram medidas, conforme apresentado na Figura 29 (a), onde observa-se que o precipitado não é visível na imagem em CC. A dimensão característica **D** foi determinada pela média das dimensões medidas $\mathbf{D_1}$ e **D2**. O histograma obtido das contagens de tamanho, Figura 29 (b), mostra que existe um intervalo no qual se concentra grande parte dos precipitados investigados. A distribuição em tamanho da amostra Al/O-550 foi obtida pela contagem de 140 precipitados apresentando o valor médio <D> = 7,87 nm.

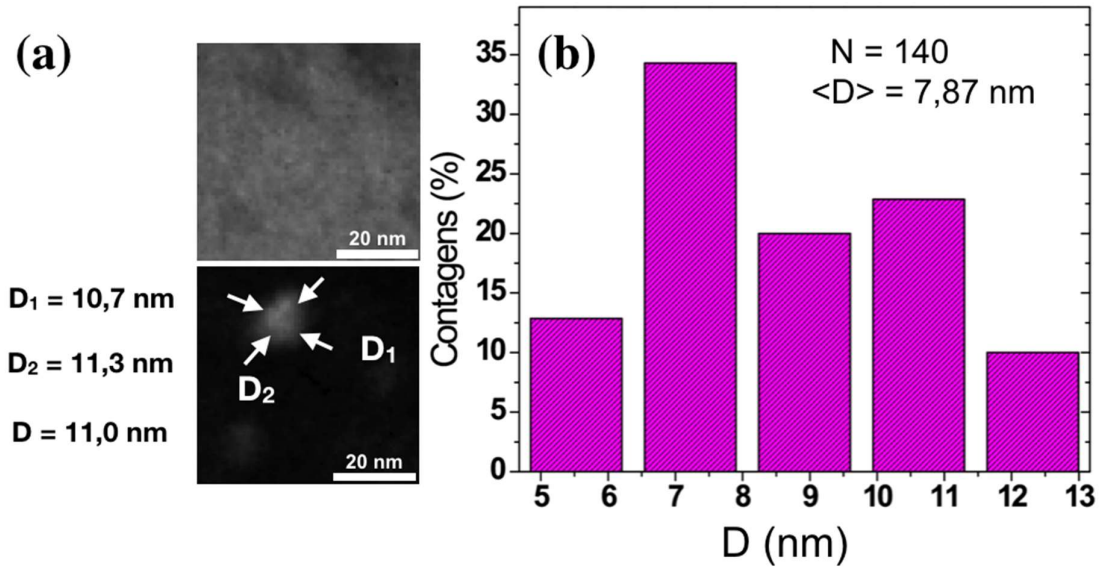

Figura 29 – Amostra Al/O-550 °C. (a) acima - imagem em CC de uma região que contém um precipitado, em (a) abaixo – região correspondente em CE mostrando o contraste do precipitado. (b) Distribuição em tamanho.

Amostra Al/O - 600 °C

A imagem na condição de CC, Figura 30 (a), mostra contrastes escuros típicos de aglomerados cristalinos. Contudo, a imagem em CE em (b), obtida alocando-se a abertura na posição apresentada na Figura 30 (c) mostra contrastes típicos de fases precipitadas. Em (c) a SAD foi adquirida na zona do eixo γ-Fe [0 0 1] e a abertura objetiva (círculo em azul) foi alocada junto às distâncias recíprocas $d_{020}^{\gamma\text{-Fe}}$, um sinal intenso em d_{hkl} = 4,79 nm^{-1} e outros dois sinais menos intensos. A distância recíproca d_{hkl} = 4,79 nm^{-1} é similar à distância observada no padrão SAD da amostra recozida a 550 ºC: d_{hkl}= 4,78 nm^{-1}, Figura 28 (b), também similar à d_{002}^{CrO} = 4,808 nm^{-1}, Tabela 10. Ainda no padrão de difração é apontada outra distância recíproca d_{hkl}= 6,77 nm^{-1} que aproxima-se com a distância d_{022}^{CrO} = 6,799 nm^{-1}. No caso da amostra Al/O-600 °C as difrações de alta intensidade são colineares às difrações γ-Fe (-200) e (-220).

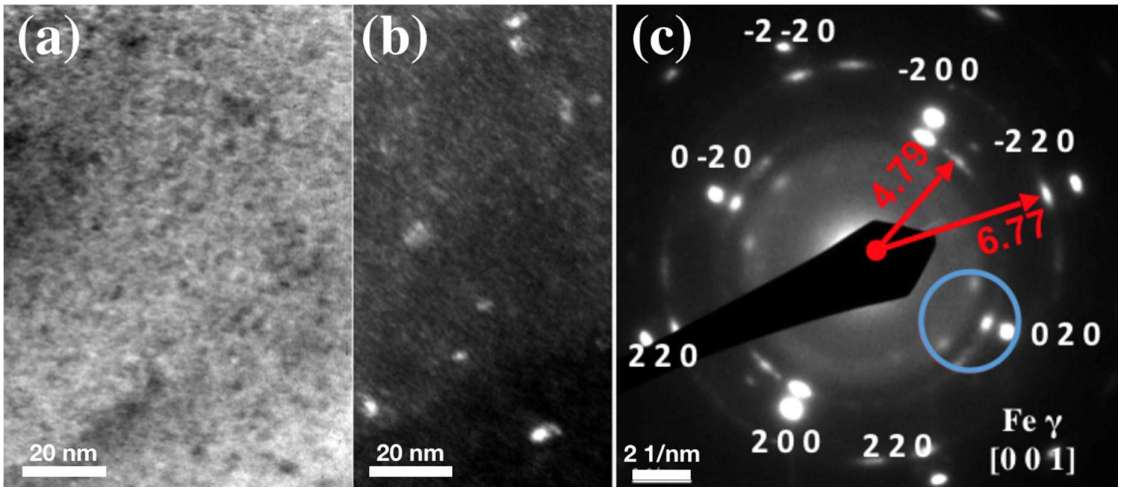

Figura 30- Micrografias da amostra Al/O- 600 °C. (a) Micrografia na condição de CC. (b) Micrografias na condição de CE, com a posição da abertura objetiva B apresentada na figura (c). (c) Padrões de difração.

Em comparação ao observado na amostra Al/O-550 °C, as reflexões no padrão SAD da amostra Al/O-600 °C indicam maior parcela de precipitados coerentes com a matriz. As contagens em tamanho foram realizadas em diversas imagens adquiridas no modo CE, com duas dimensões características conforme ilustradas na Figura 31 (a). A contagem de 81 precipitados resultou em um valor médio <D> = 2,31 nm.

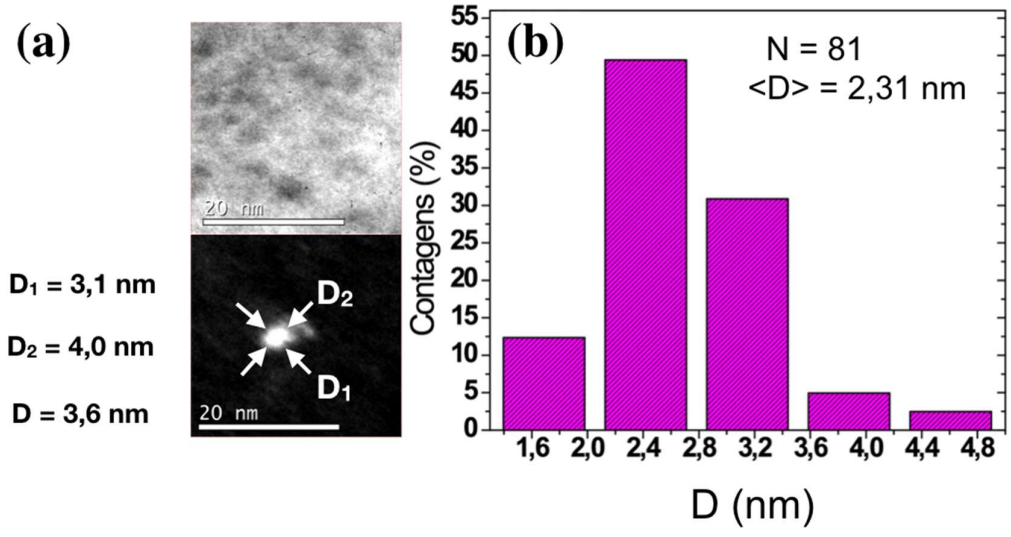

Figura 31- Amostra Al/O-600 °C. (a) acima - imagem em CC; (a) abaixo – região correspondente em CE mostrando o contraste do precipitado. (b) Distribuição em tamanho.

Amostra Al/O-700 °C

Uma visão geral da distribuição dos precipitados é apresentada na Figura 32(a). Três micrografias em diferentes espessuras foram montadas de modo a caracterizar sequencialmente 450 nm na amostra. São observadas estruturas facetadas, com variação de densidade para as regiões mais espessas. As distribuições em tamanho de cada micrografia constam na Figura 32(b) e foram determinadas conforme ilustrado na Figura 33(a).

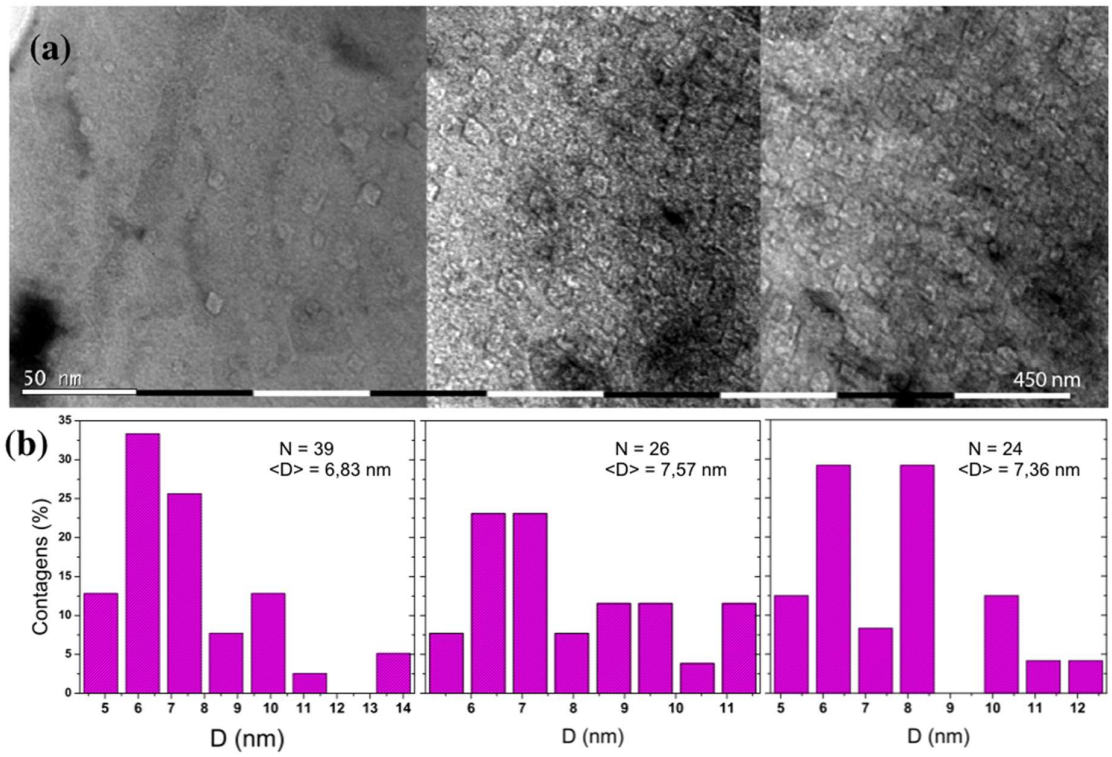

Figura 32- Micrografias na condição de CC em diferentes espessuras da amostra Al/O-700°C. (b) Respectivas distribuições em tamanho para as regiões mostradas em (a).

A distribuição em tamanho dos precipitados da amostra Al/O-700 °C foi realizada em diversas micrografias com diferentes regiões. O resultando da contagem de 116 precipitados foi um valor médio <D> = 7,46 nm, conforme indicado na Figura 33(b). A Figura 33(a) apresenta um recorte de uma micrografia na condição de CC, onde é observado um precipitado característico, ilustrando as duas dimensões medidas, resultando em <D>= 9,80 nm.

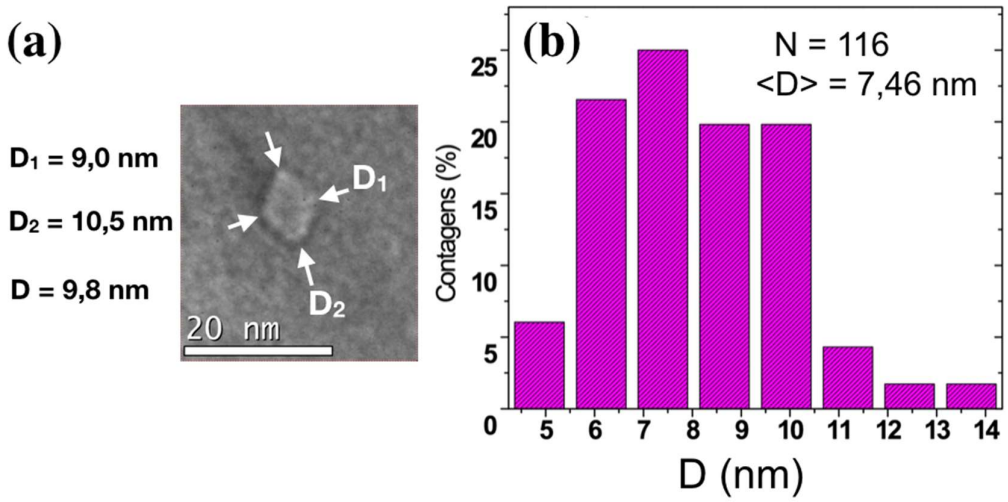

Figura 33- Amostra Al/O-700 °C. (a) Recorte na imagem em CC mostrando um precipitado característico. (b) Distribuição em tamanho.

Na Figura 34 constam duas micrografias da amostra Al/O-700 °C obtidas na mesma posição da amostra. A imagem em (a) foi adquirida na condição *overfocus*, e, em (b) *underfocus*, sendo que duas regiões foram demarcadas com círculos, a título de comparação. Considerando que os contrastes facetados são de fases precipitadas, a inversão de contrastes entre as Fig. 34 (a) e Fig. 34 (b) caracteriza fases com menor densidade de massa em relação à matriz.

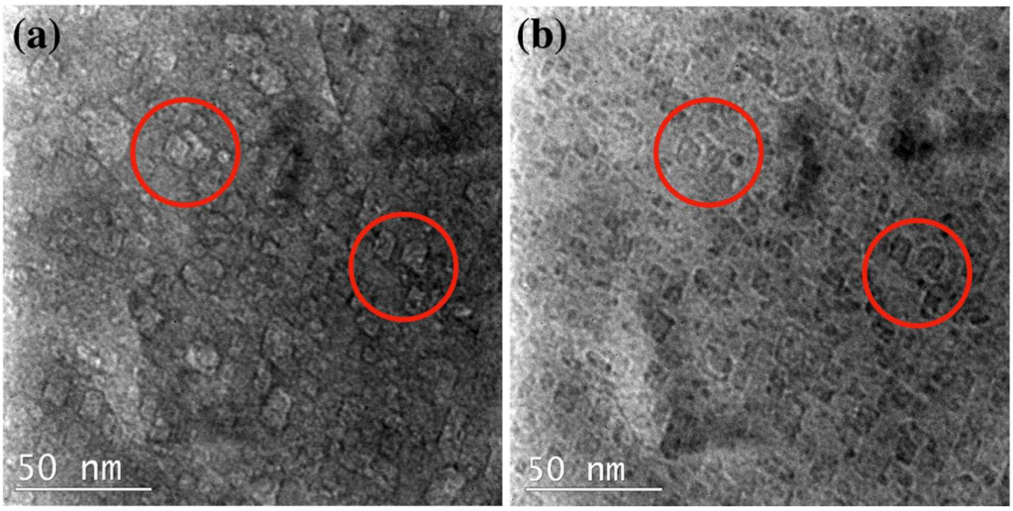

Figura 34- Imagens adquiridas em condição de CC. (a) *Over-focus*. (b) *Underfocus*.

5.3 Matriz solubilizada com implantação de O – Baixa Fluência

Amostra O/BF-550 °C

A amostra implantada unicamente O^+, em baixa fluência, também apresenta formação de fases precipitadas, identificadas aplicando-se técnicas de CC e CE As Figura 35(a) e (b) mostram imagens em CC e CE adquiridas na mesma região da amostra. As setas em vermelho demarcam as mesmas posições em ambas imagens, e apontam os mesmos precipitados, identificados pelo contraste escuro na condição CC, Figura 35(a), e contraste claro na imagem CE, Figura 35(b). Além disso, a micrografia adquirida em CC também mostra contrastes de campos de tensão e discordâncias junto aos precipitados. A imagem em CE foi adquirida na região delimitada no padrão SAD em (c), que circunscreve os valores recíprocos $d_{-200}^{\gamma\text{-Fe}}$ e d_{hkl}=4,76 nm^{-1}, semelhante a distância d_{002}^{CrO} = 4,808 nm^{-1} (Tabela 10).

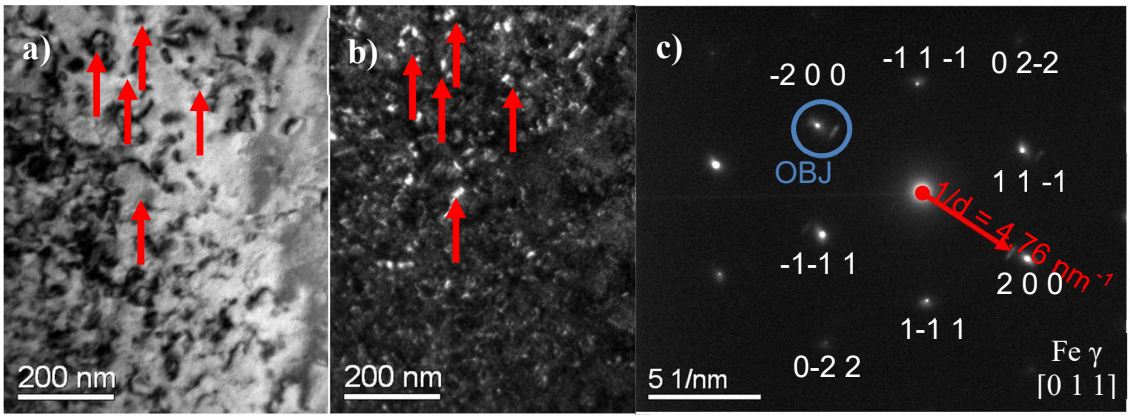

Figura 35- Micrografias da amostra O/BF-550 °C. Imagens adquiridas na mesma posição da amostra nas condições (a) BF (a) e (b) DF. (c) Padrão de difração com γ-Fe [011] e demais distâncias recíprocas.

Na Figura 36 são apresentadas imagens de outra região da amostra. De modo semelhante ao apresentado na Figura 35, o padrão SAD da Figura 36(a), revela sinais de difração mais coerentes com a matriz austenítica. Ou seja, as difrações da amostra O/BF- 550 °C não apresentaram padrões em anéis, como foi observado nas difrações da amostra Al/O-550 °C. A imagem em CE da Figura 36(c) foi adquirida com abertura objetiva próxima à distância recíproca $d_{-200}^{\gamma\text{-Fe}}$, como sinalizado na imagem, sobre as difrações mais intensas dos nanocristais, representadas por um círculo. A medida da distância recíproca foi d_{hkl} = 4,93 nm^{-1}, que é semelhante a $d_{002}^{CrO0,87}$ = 4,95 nm^{-1} (Tabela 10). Além disso, há algum sinal de difração junto a $d_{1\text{-}11}^{\gamma\text{-Fe}}$, com distância recíproca também similar a $d_{002}^{CrO0,87}$.

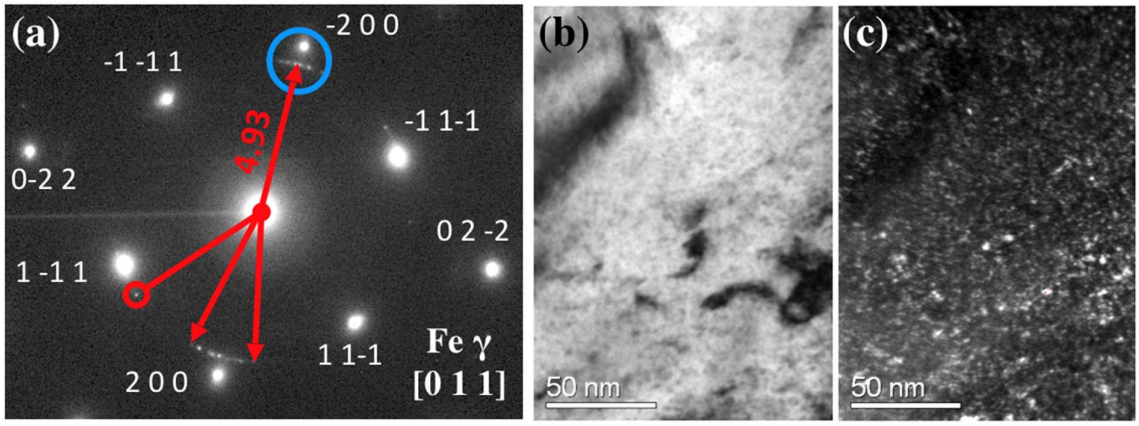

Figura 36- Micrografias da amostra O/BF-550 °C. (a) Padrão de difração com γ-Fe [011] e demais distâncias recíprocas. Recortes nas imagens adquiridas na mesma posição da amostra nas condições (b) CC (a) e (c) CE.

Neste caso as contagens dos precipitados foram feitas no modo CE, pois devido a alguma coerência com a rede da matriz não é possível observá-los claramente no modo CC. Foram contadas 76 nanopartículas, o que resultou num valor médio <D> = 1,79 nm, Figura 37(b).

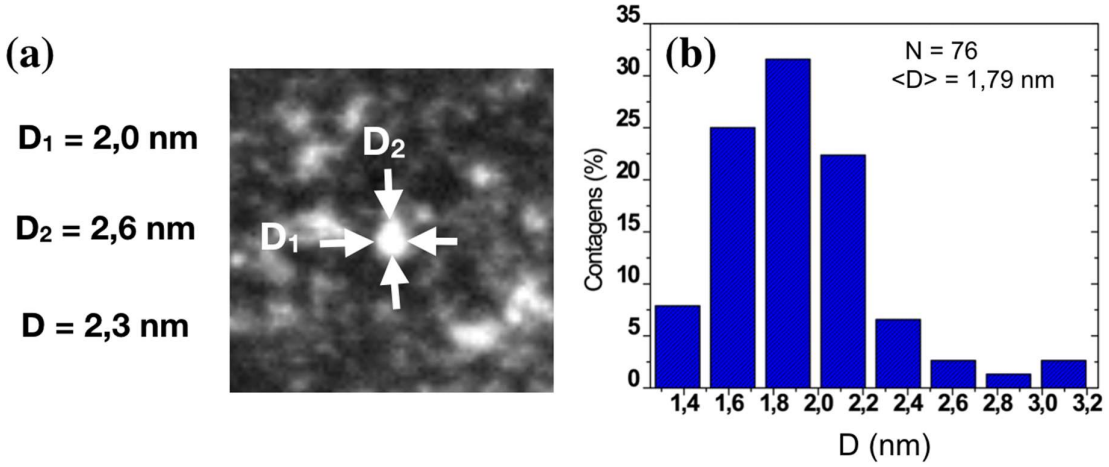

Figura 37- Amostra O/BF-550 °C. (a) Recorte na imagem em CE mostrando um precipitado característico. (b) Distribuição em tamanho.

Amostra O/BF-700 °C

Na Figura 38(a), o recorte do padrão SAD mostra a difração das fases precipitadas com distância recíproca $d_{hkl} = 4{,}96\ nm^{-1}$, também semelhante a $d_{002}^{CrO0.87}$. As imagens de CC e CE mostram nanocristais facetados, identificados pela presença de contrastes de Moiré. A imagem de CE em (b) foi adquirida com a abertura objetiva na posição representada por um círculo azul. Uma característica dos contrastes de Moiré é a inversão da intensidade das franjas, o que é observado no precipitado em detalhe na Figura 38(b). É interessante observar na imagem em (c) a presença de campos de tensão junto aos nanoprecipitados.

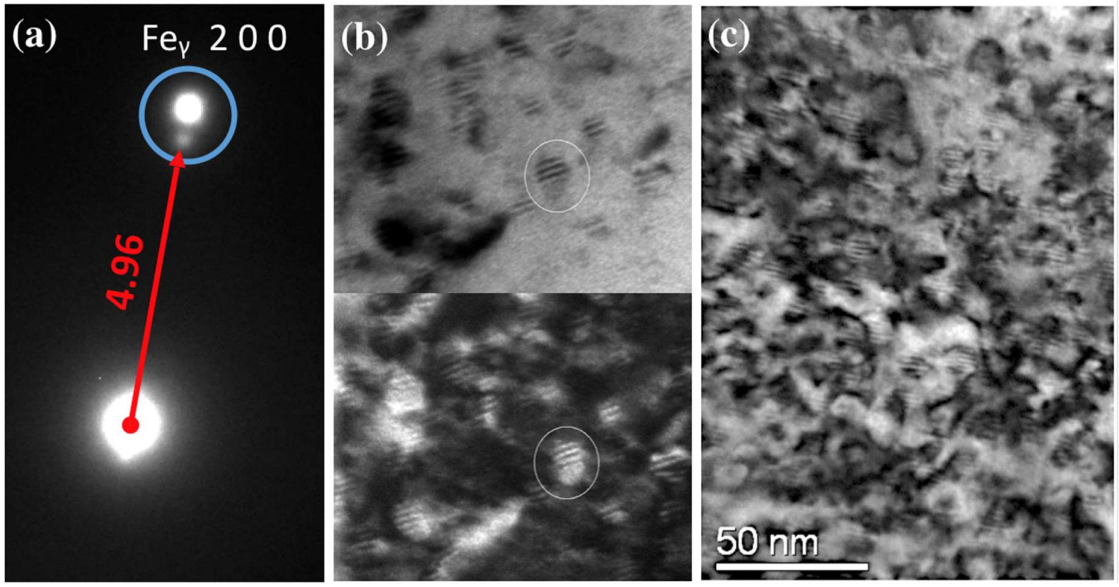

Figura 38 - Amostra O/BF-700 °C. (a) Recorte do padrão SAD. (b) Imagens CC e CE identificados pela presença de contrastes de Moiré. (c) Imagem CC onde é a possível observar campos de tensão junto aos nanoprecipitados.

As contagens para a distribuição em tamanho foram realizadas com a amostra fora de um eixo de zona da matriz, e neste caso os precipitados apresentam contraste conforme a Figura 39(a), que é semelhante ao observado na amostra Al/O-700 °C (Figura 32 e Figura 33). Além disso, o recozimento a 700 ºC promoveu crescimento dos precipitados. Foram medidos 493 precipitados em diversas regiões da amostra, de acordo com o modelo apresentado na Figura 39(a), gerando o histograma apresentado em (b). O valor médio obtido pelas contagens foi <D> = 9,41 nm.

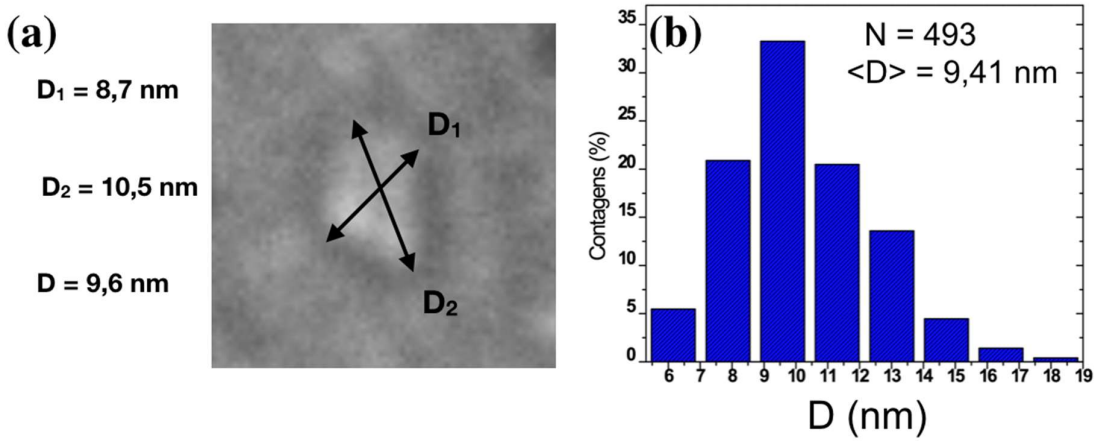

Figura 39- Amostra O/BF-700 °C. (a) Recorte na imagem em CC mostrando um precipitado característico. (b) Distribuição em tamanho.

Amostra O/BF-800 °C

Uma micrografia característica em CC para a amostra recozida a 800 ºC é apresentada na figura abaixo.

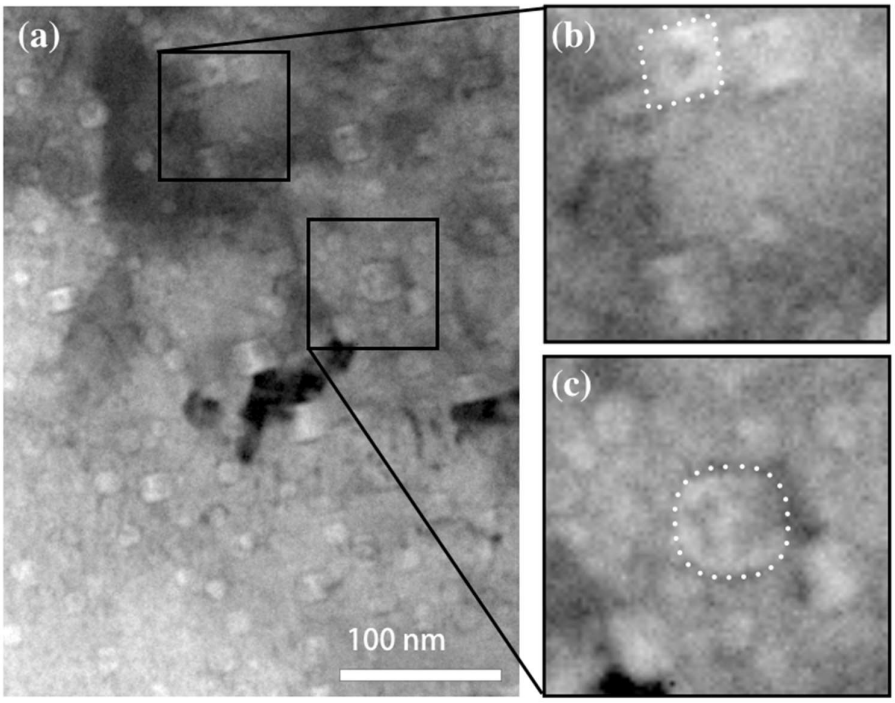

Figura 40 – Imagens na condição em CC para a amostra O/BF-800°C. Em (b) e (c) zoom das regiões da amostra demarcadas pelos quadrados em (a), mostrando a presença de precitados facetados e arredondados.

Na Figura 40 é possível observar a presença de precipitados facetados e arredondados. Estes são vistos em detalhe nas imagens em (b) e (c). Em comparação com a amostra O/BF-700 °C, na Figura 38(c), há menos campos de tensão em torno dos precipitados.

As micrografias de outras regiões desta mesma amostra são apresentadas na Figura 41.

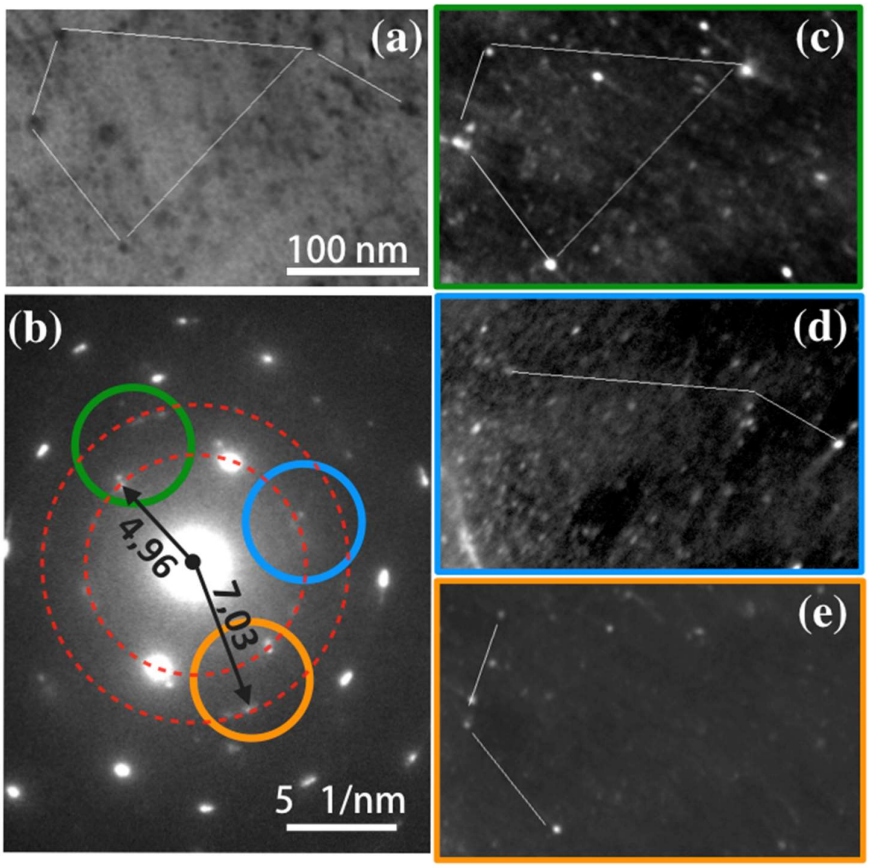

Figura 41- Amostra O/BF-800°C (a) Micrografia em CC. (b) Padrão SAD com aberturas objetivas representadas por círculos e respectivas cores referentes as imagens em CE apresentadas em (c), (d) e (e).

Em (a) observa-se uma micrografia em CC com 5 precipitados conectados por linhas. Estes precipitados constam em diferentes imagens em campo escuro: Fig. 41 (c), com borda verde; Fig. 41 (d), borda azul e Fig. 41 (e), laranja. Cada imagem em CE foi adquirida com abertura objetiva alocada em diferentes posições no padrão SAD da Fig. 41 (b), sendo representadas por círculos com as respectivas cores de borda. Embora possuam diferentes posições angulares, todas as aberturas contêm as distâncias recíprocas d_{hkl} = 4,96 nm^{-1} e 7,03 nm^{-1}. Estas distâncias foram medidas nos sinais de difração apontados pelas setas na Fig. 41 (b) e determinam os raios dos círculos com linhas tracejadas em vermelho. É interessante observar que os valores d_{hkl} medidos são próximos aos valores $d_{002}^{CrO0.87}$ = 4,950 nm^{-1} e $d_{022}^{CrO0.87}$= 7,001 nm^{-1} (Tabela 10). Os diferentes pontos conectados por linhas nas imagens em campo escuro

representam intensidades correspondentes aos planos com mesmo parâmetro de rede (d_{hkl} = 4,96 nm^{-1} e 7,03 nm^{-1}). Porém, devido as diferentes posições angulares das aberturas, correspondem às diferentes orientações em relação à matriz.

Ademais, neste sistema foram contadas 151 nanopartículas em imagens em CC, apresentando um tamanho médio <D> = 14,41 nm, conforme a Figura 42.

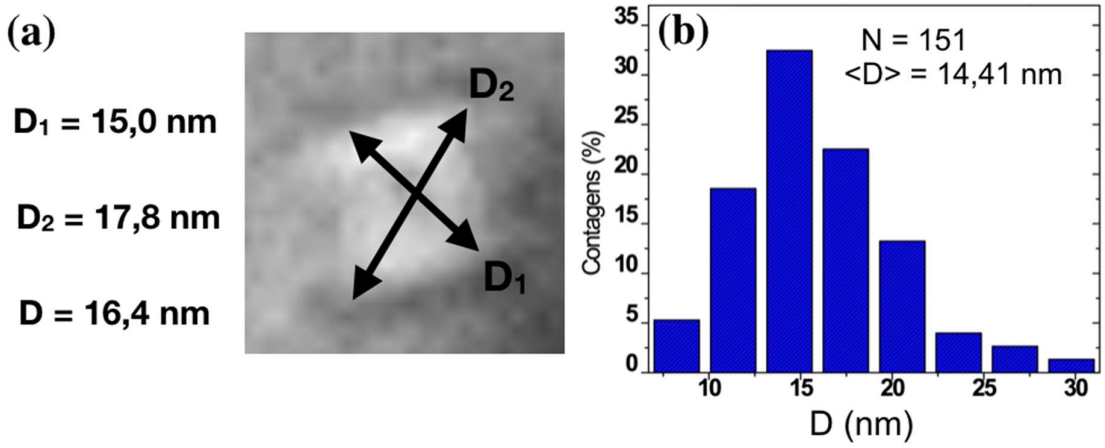

Figura 42- Amostra O/BF-800 °C. (a) Recorte na imagem em CC mostrando um precipitado característico. (b) Distribuição em tamanho.

5.4 Matriz solubilizada com implantação de O –Alta Fluência

Amostra O/AF-550 °C

Um recorte do padrão SAD para a amostra O/AF-550 °C é apresentado na Figura 43(a). As imagens nas condições de CC e CE foram realizadas na mesma posição da amostra. Para a imagem em CE, a abertura objetiva foi posicionada junto a distância recíproca d_{hkl} = 4,79 nm^{-1}, semelhante a d_{002}^{CrO} = 4,808 nm^{-1} (Tabela 10).

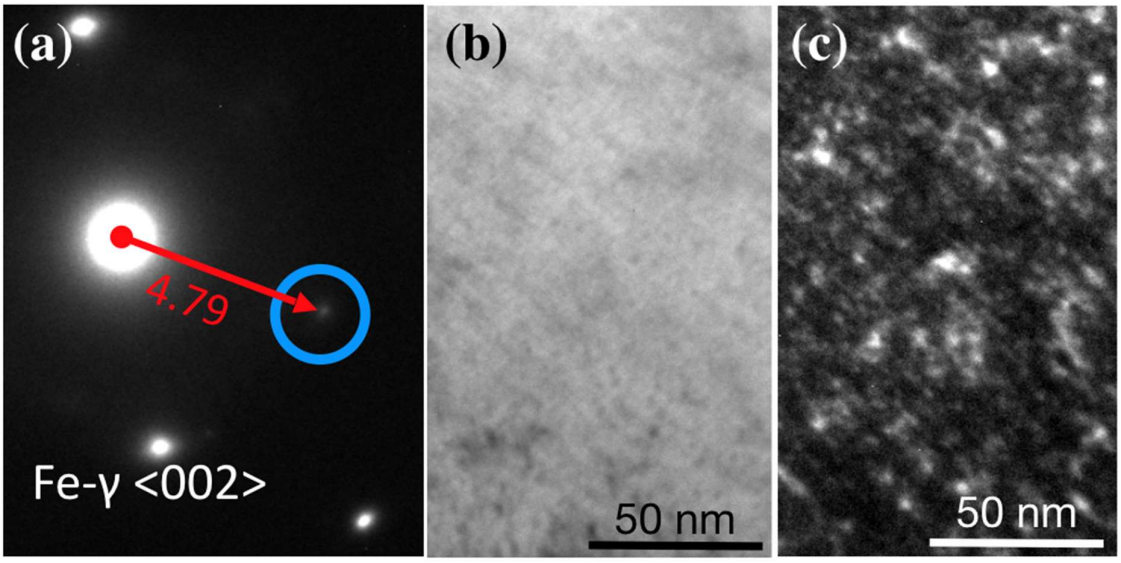

Figura 43- (a) Recorte no padrão SAD sinalizando a distância recíproca d_{hkl} = 4,79 nm^{-1}. Regiões correspondentes da amostra nas condições de CC em (b) e CE em (c).

Nesse sistema foram contados 230 precipitados em imagens adquiridas em CC, sendo que o valor médio obtido foi <D> = 1,76 nm, conforme apresentado na Figura 44.

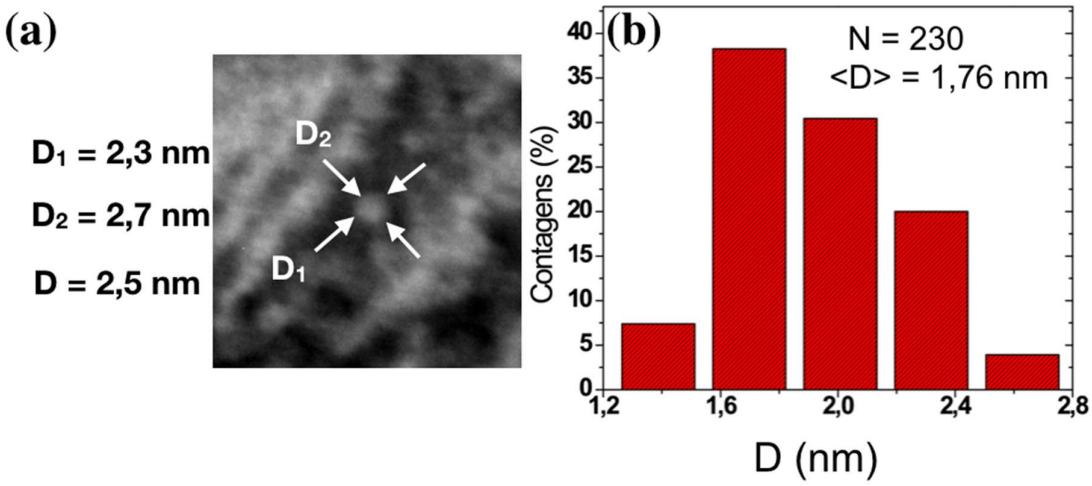

Figura 44- Amostra O/AF-550 °C. (a) Recorte na imagem em CC mostrando um precipitado característico. (b) Distribuição em tamanho.

Amostra O/AF-700 °C

Na Figura 45(a) o padrão SAD mostra uma distância recíproca d_{hkl} = 6,80 nm^{-1}, que possui valor semelhante a d_{022}^{CrO} = 6,799 nm^{-1} e também foi apontada a reflexão $d_{111}^{\gamma\text{-}Fe}$ = 4,806 nm^{-1} (Tabela 10). Além disso, a imagem também mostra a distância d_{hkl} = 7,65 nm^{-1}, que se aproxima d_{733}^{M23C6} = 7,679 nm^{-1}(Tabela 9), as demais distâncias d_{hkl} = 8,98, 8,25 e 4,70 nm^{-1} não foram identificadas. A distribuição de partículas apresentada na Fig. 45 (b) mostra contraste mais claro que a matriz, como também foi observado nas Figura 33 e Figura 42, para as amostras Al/O-700 °C e O/BF-800 °C, respectivamente. Ressalta-se que a imagem foi adquirida fora de um eixo de zona preferencial da matriz. Se comparadas ao sistema O/BF-700 °C, Figura 38, as nanopartículas observadas na imagem em CC, Figura 45(b), parecem menos facetadas.

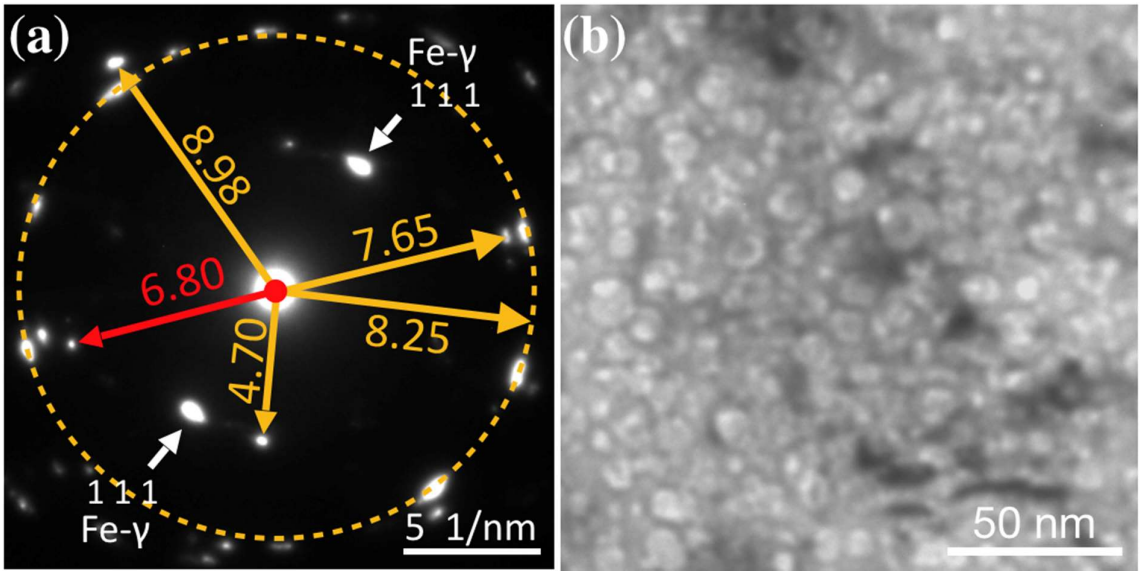

Figura 45- Amostra O/AF-700 °C – (a) Padrão SAD e respectivas distâncias recíprocas. (b) Imagem em CC mostrando a presença de fases precipitadas facetadas.

As distribuições de tamanho para este sistema foram obtidas pela contagem de 380 precipitados em imagens adquiridas em CC, sendo que o valor médio obtido foi <D> = 8,77 nm, conforme apresentado na Figura 46.

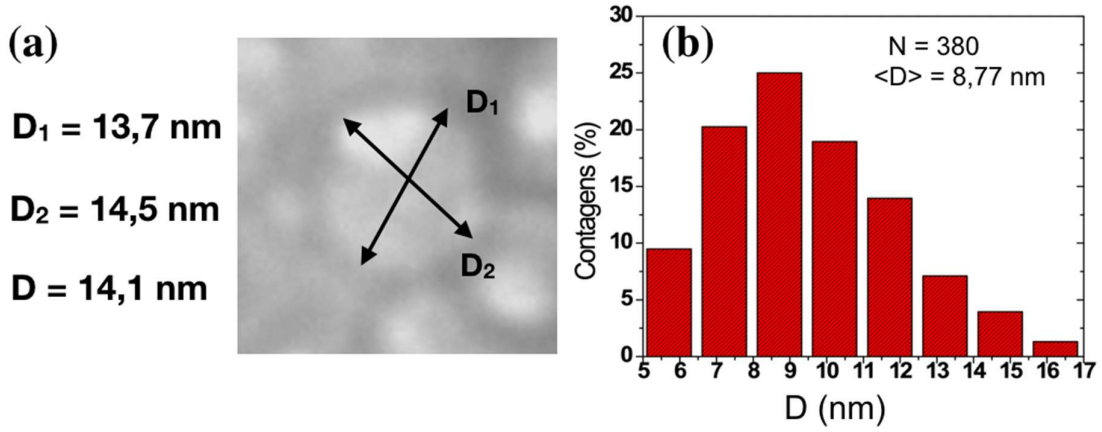

Figura 46- Amostra O/AF-700 °C. (a) Recorte na imagem em CC mostrando um precipitado característico. (b) Distribuição em tamanho

Amostra O/AF-800 °C

Na Figura 47 são apresentadas duas micrografias em diferentes regiões da amostra na condição de campo claro. Em (a) os contrastes claros representam fases precipitadas com aspecto esferoidal. Em (b) é possível observar campos de tensão associados a discordâncias entre as partículas.

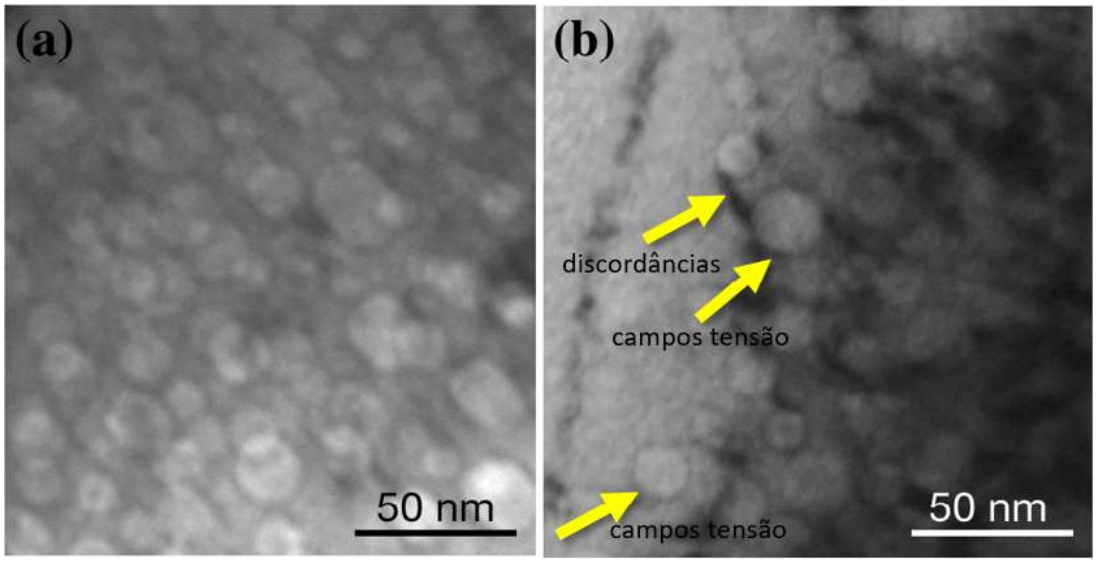

Figura 47- Micrografias em CC. (a) Fases precipitadas com aspecto esferoidal. (b) Campos de tensão associados a discordâncias entre as partículas.

Neste sistema foram contados 269 precipitados em imagens em CC, resultando em um valor médio <D> = 15,68 nm, conforme na Figura 48.

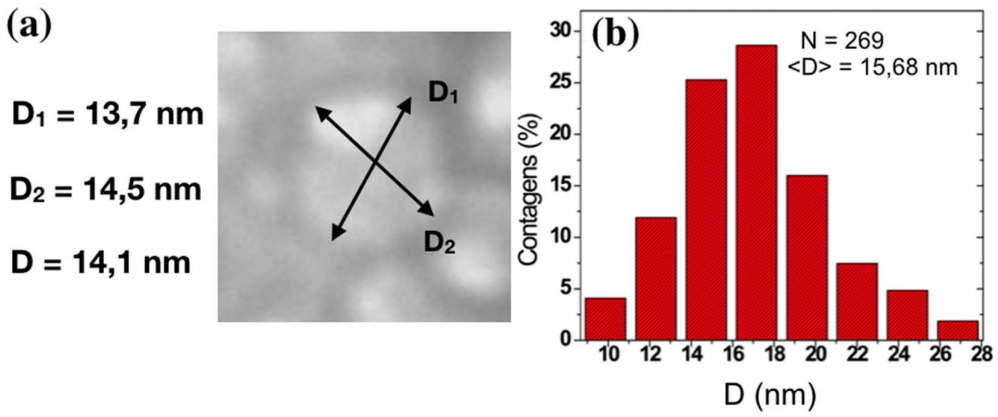

Figura 48- Amostra O/AF-800 °C. (a) Recorte na imagem em CC mostrando um precipitado característico. (b) Distribuição em tamanho.

5.5 Evolução térmica dos precipitados

O tamanho dos precipitados, eventualmente mostrados nas imagens de CC e CE, das amostras recozidas foi medido considerando duas direções (D1 e D2), a fim de obter melhor caracterização em diferentes razões de aspecto. A dimensão característica <D> foi determinada pela média das dimensões medidas D1 e D2. As contagens de tamanho foram realizadas considerando-se um número de precipitados variando entre 100 e 500 precipitados em cada amostra. O erro da medida foi estimado em 0,4 nm, e o erro padrão da média foi calculado por $\sigma_D = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ nm (sendo σ o desvio padrão das medidas e N o número de partículas consideradas na contagem). Os resultados obtidos para cada amostra em diferentes fluências e temperaturas foram resumidos na Tabela 8.

Tabela 8- Dimensão característica <D> e o erro padrão da média das amostras implantadas.

Amostras implantadas	Temperatura (°C)	<D> (nm)	σ_D (nm)
Al/O	550	7,9	0,18
	650	2,3	0,10
	700	7,5	0,18
O/BF	550	1,8	0,04
	700	9,4	0,10
	800	14,4	0,27
O/AF	550	1,8	0,02
	700	8.8	0.15
	800	15,7	0.21

A título de comparação os histogramas apresentados separadamente foram normalizados, dividindo cada valor medido D_i pelo tamanho médio <D>, tal que $\rho = D_i / \langle D \rangle$. As distribuições em tamanho normalizadas são comparadas em função da temperatura em (a) e (b). Em (c) e (d) são apresentados os resultados para implantações de O. As curvas apresentam alguma semelhança indicando um processo de crescimento equivalente.

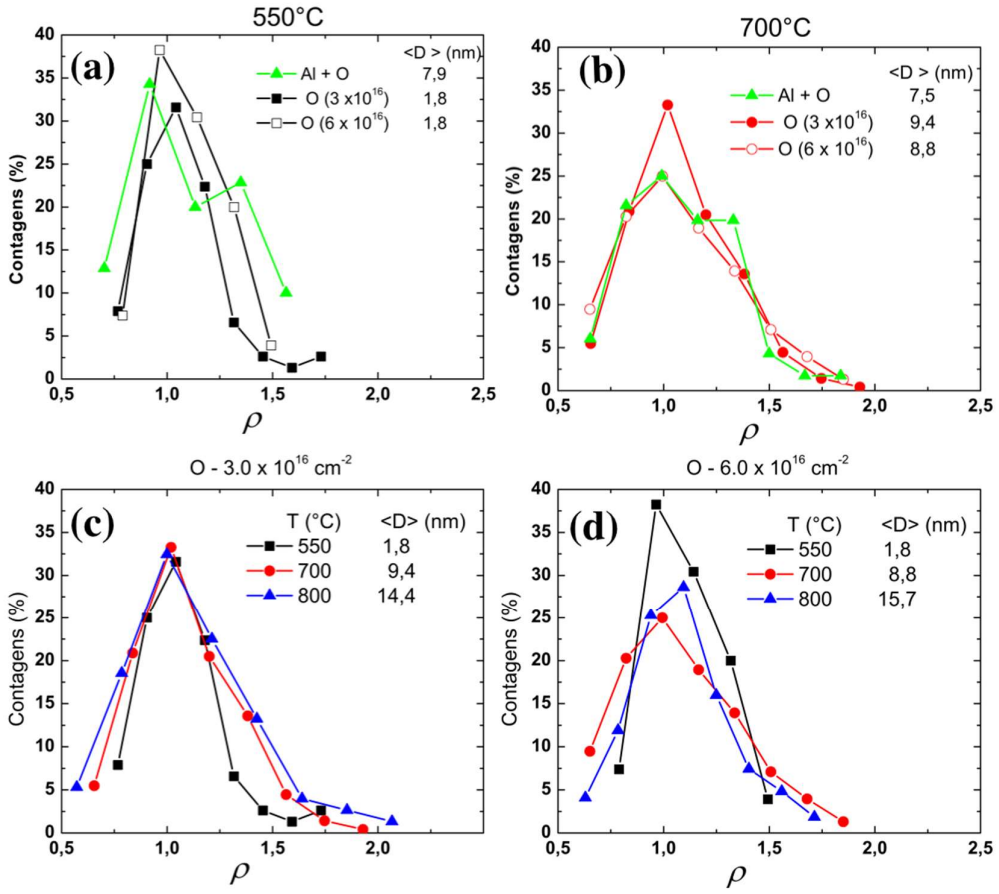

Figura 49- Distribuições de tamanho normalizadas. (a) para os recozimentos a 550 °C, (b) para 700 °C. Comparação das distribuições em função dos recozimentos para as amostras (c) O/BF e (d) O/AF.

Além disso, os valores <D> foram graficados em função da temperatura de recozimento, Figura 50. As barras de erro nesta figura correspondem ao erro de medição estimado em ± 0,4 nm, combinado com o erro padrão da média σ_D.

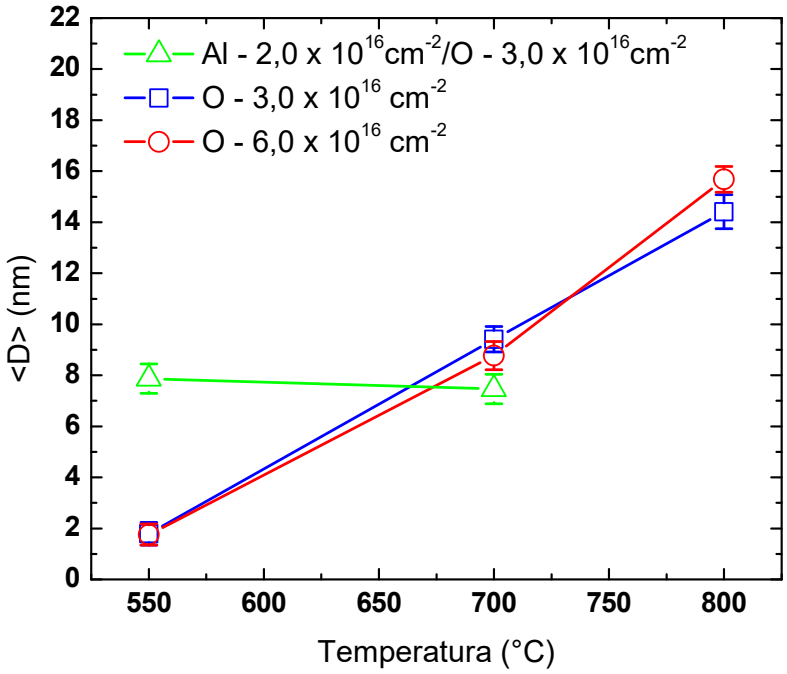

Figura 50- Dimensão característica <D> em função da temperatura de recozimento.

Para o caso Al/O, o valor <D> obtido para as amostras a 650°C foi omitido do gráfico. Considerou-se que as micrografias onde foram realizadas as contagens em tamanho não estão em condições para medições precisas. Nesse sistema, de acordo com as distribuições em tamanho, presume-se que a temperatura de recozimento aplicada não influencia no crescimento dos precipitados. Por outro lado, para o caso das amostras implantadas apenas com oxigênio observa-se que as distribuições de tamanho para as duas fluências de implantação têm aproximadamente o mesmo valor médio <D> para cada temperatura de recozimento. Esta característica indica uma grande fração de volume de precipitados nas amostras implantadas com oxigênio em alta fluência, uma característica que pode ser promissora para o endurecimento do AISI 316L.

Capítulo 6
Discussões

6.1 Amostras não-implantadas

Com objetivo de avaliar a microestrutura das amostras antes dos processos de implantação foram realizadas micrografias eletrônicas de transmissão em duas condições de tratamento térmico: amostra solubiliza e amostra solubilizada seguida de tratamento térmico a 700°C por 2h.

Conforme apresentado na Figura 25 a amostra solubilizada não apresenta a presença de fases precipitadas. Este resultado mostra que o resfriamento após solubilização foi suficientemente rápido para evitar a formação de carbonetos, conforme previsto no diagrama TTT do aço 316L, Figura 51. Entretanto, quando a amostra solubiliza foi recozida a 700°C por 2h foi observada a presença de fases precipitadas (Figura 26 e Figura 27).

Os aços inoxidáveis austeníticos de modo geral não apresentam fenômenos de precipitação a temperaturas inferiores a 500°C. Porém o recozimento a 700°C por 2h e percentual de carbono do aço AISI 316L (%[C]=0,029) pode ter possibilitado a formação do carboneto do tipo $Cr_{23}C_6$, como indicado no intervalo de precipitação sinalizado pelas linhas pontilhadas em azul na figura abaixo. Além disso, na micrografia apresentada na Figura 26(b) são observados contrastes escuros de fases precipitadas em forma de lamelas; morfologia caraterística do carboneto $Cr_{23}C_6$ [52].

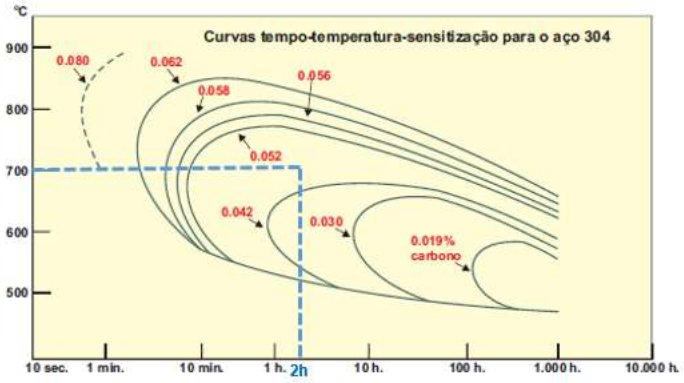

Figura 51- Precipitação do carboneto $Cr_{23}C_6$ no aço 304, para diferentes teores carbono. Adaptado de [23].

As fases de contraste escuro observadas nas micrografias apresentam sinais de difração com distâncias recíprocas d_{hkl} = 4,19; 6,87 e 8,42 nm^{-1}, conforme indicado na Figura 27(a).

Para avaliar as possíveis fases que poderiam ter precipitado durante o recozimento foi considerado o diagrama de Tempo-Temperatura-Transformação (diagrama TTT), apresentado na Figura 52.

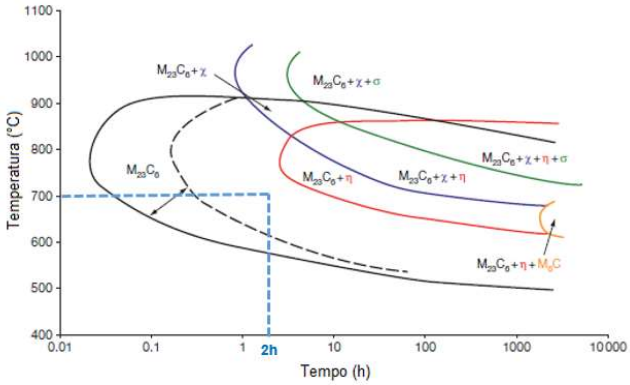

Figura 52- Diagrama TTT para o aço 316L solubilizado. Região para recozimento a 700 ºC, 2h. Adaptado de [31].

Os dados cristalográficos das possíveis fases precipitadas foram investigados na base de dados de estruturas cristalinas*: Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) e comparados com as distâncias medidas do spot no padrão de difração. A Tabela 9 apresenta alguns dados cristalográficos das fases consideradas.

Tabela 9- Dados cristalográficos das fases consideradas

Fase	h k l	1/d (nm^{-1}) ICSD	1/d (nm^{-1}) Medido
$M_{23}C_6$ [53]	4 2 0	4,195	4,19
Laves [54]	1 1 0	4,206	4,19
Laves [54]	1 0 5	6,880	6,87

Então de acordo com os dados do ICSD e diagrama TTT, o recozimento a 700ºC, por 2horas, pode ter possibilitado a formação de carboneto do tipo $M_{23}C_6$ (maior probabilidade) e da fase de Laves, pois estas fases encontram-se dentro da curva de transformação.

O aparecimento dos sinais de difração destas fases é esperado também nas amostras implantadas após seus respectivos recozimentos. Porém, o foco principal deste trabalho é avaliar a fase formada devido a implantação iônica.

6.2 Amostras implantadas

Os resultados mostram ser possível produzir fases precipitadas através da implantação iônica de Al^+/O^+ e O^+ em aços comerciais AISI 316L. Estas fases foram identificadas pelos sinais de difração dos padrões SAD, e pela aplicação de técnicas de CC e CE. O que foi observado em amostras recozidas por duas horas em diferentes temperaturas (550, 600, 700 e 800 °C). Os padrões SAD das amostras implantadas revelaram reflexões não existentes nas amostras não-implantadas, logo o processo de implantação de íons Al^+/O^+ ou O^+, seguido de tratamento térmico, gerou a nucleação e crescimento de fases, nunca observadas em aços AISI 316L, até onde é de nosso conhecimento.

Inicialmente as amostras foram implantadas com alumínio e oxigênio, seguindo a metodologia apresentada por Zheng e colaboradores [12,50]. Contudo, no presente trabalho, foi utilizada uma matriz austenítica e foram realizadas implantações de apenas oxigênio. Os resultados apresentados neste estudo mostram que as fases precipitadas através do processo de IBS apresentam algumas distâncias recíprocas similares, independentemente dos parâmetros de implantação (Al/O, O/BF, O/AF) e dos recozimentos. Seguem a principais características observadas através das imagens e técnicas de microscopia aqui aplicadas:

1) para todas as implantações (Al/O, O/BF, O/AF), os padrões SAD sinalizam orientações específicas em relação a matriz, normalmente foram observadas coerências com as distâncias recíproca γ-Fe 002, em alguns casos com a distância γ-Fe 022;

2) para a amostra implantada com Al/O e recozida a 550 °C o tamanho médio dos precipitados é maior em relação as amostras implantadas com apenas O quando recozidas na mesma temperatura. O tamanho médio da amostra Al/O 550°C é aproximadamente o mesmo do tamanho médio medido da amostra Al/O 700 °C;

3) em todos as implantações (Al/O, O/BF, O/AF), as amostras recozidas a 700 °C apresentam precipitados com geometria facetada;

4) dentro da faixa de temperatura (550-800 °C), as amostras implantadas com apenas oxigênio apresentam uma variação do tamanho médio <D> aproximadamente linear. Sendo que <D> foi o mesmo para O/BF e O/AF.

5) para as implantações de O, as amostras recozidas a 800 °C mostram precipitados menos facetados;

Os itens anteriormente descritos resumem os tópicos a serem discutidos, dado a pertinência quanto aos resultados apresentados. Na próxima sessão serão abordados e

discutidos alguns conceitos a respeito da nucleação e crescimento das fases precipitadas com base nos resultados experimentais obtidos.

6.3 Caracterização da fase precipitada

Considerando o item 1: para todas as implantações (Al/O, O/BF, O/AF), os padrões SAD sinalizam orientações específicas em relação a matriz, estas orientações foram observadas por direções coerentes com as distâncias correspondentes aos planos γ-Fe 002 e γ-Fe 022. As distâncias recíprocas nestas relações de coerência foram correlacionadas com a microestrutura dos precipitados através da aplicação de técnicas de CC e CE. Os valores medidos foram pesquisados no acervo de dados cristalográficos do ICSD. Isto foi realizado seguindo critérios de composição das amostras de AISI 316L após implantação e estrutura cristalina dos precipitados. Os experimentos que consistiram na implantação de apenas oxigênio apresentaram resultados semelhantes aos realizados com Al/O, porém observou-se que a implantação única foi suficiente para a formação de precipitados. Dentre os inúmeros casos tabelados no ICSD que poderiam corresponder com as distâncias reciprocas medidas, apenas duas fases se ajustaram bem os valores experimentais: CrO e $CrO_{0,87}$ [55,56]. A Tabela 10 apresenta uma comparação entre os valores medidos com os valores obtidos da base de dados do ICSD.

Tabela 10- Distâncias recíprocas medidas em comparação com os valores obtidos das fases $CrO_{0,87}$ e CrO obtidos do ICSD.

Fases	Índices de Miller ICSD - $1/d_{hkl}$ (nm^{-1})		
	002	022	Referência
γ-Fe	5,549	7,848	[57]
$CrO_{0,87}$	4,950	7,001	[55]
CrO_1	4,808	6,799	[56]
Experimentos	Índices de Miller medidos – $1/d_{hkl}$ (nm^{-1})		
	002	022	Referência
Al/O-550	4,780	6,650	Figura 28
Al/O-600	4,790	6,770	Figura 30
O-BF-550	4,930	-	Figura 36
O-BF-700	4,960	-	Figura 38
O-BF-800	4,960	7,030	Figura 41
O-AF-550	4,790	-	Figura 43
O-AF-700	-	6,800	Figura 45

A fase CrOx corresponde a uma fase com estrutura cúbica tipo sal iônico [55,56]. Serão apresentadas evidiências que indicam que as fases precipitadas são compostas por óxidos, sendo que alguns fatores indicam que estes óxidos sejam ricos em Cr. A hipótese de que as fases precipitadas são do tipo CrOx foi fundamentada em alguns argumentos que são discutidos a seguir.

Como mostrado na Tabela 10, as distâncias recíprocas medidas nos padrões de difrações de área selecionadas apresentam valores que concordam com o CrOx, sendo que para o os sistemas Al/O e O/AF as fases precipitadas apresentam similaridade com o CrO_1, e para o sistema O/BF assemelham-se mais ao $CrO_{0,87}$. Além disso, com base nas Ref. [55,56] é interessante observar que o $CrO_{0,87}$ tem um parâmetro de rede menor (4,04 Å) que o CrO_1 (4,16 Å).

Existem alguns trabalhos que sinalizam a formação desta fase. Khatibi e colaboradores (2011) [58] foram os primeiros a reportar a formação de óxidos ricos em Cr na presença de Al. Estes compostos foram produzidos em filmes finos, depositados por pulverização catódica reativa e caracterizados por Raio-X. Os autores identificaram a estrutura de sal iônico descrita pela fórmula $(Al_{(1-x)}Cr_x)_2O_3$, e as medidas mostraram o parâmetro de rede 4,04Å. Suzuki *et. al* (2015) [59] identificaram uma fase semelhante, $Cr_{0.67}O$, observada em filmes finos de preparados por deposição de laser pulsado sobre um monocristal de MgO(001) orientado. Usando a difração de elétrons, os autores obtiveram um parâmetro de rede 4,14 Å. Este mesmo valor foi relatado por Zheng e co-autores (2017) [50] em seu estudo sobre a formação de fases precipitadas após implantação sequencial de íons de Al e O na matriz ferrítica Fe-Cr-10%. Os autores observaram a presença de uma estrutura cúbica do tipo sal iônico, composta por Al, Cr e O, sendo que a indexação das distâncias recíprocas nas difrações das fases precipitas foi melhor ajustada para a fase CrO_1.

Em um estudo recente, Santos (2019) [60] observou em amostras de AISI 316L implantadas com íons de Al, O e He, recozidas a 700 °C por 2 horas a presença de fases precipitadas semelhantes as identificadas neste trabalho. Segundo o autor, os precipitados formados possuem uma estrutura cúbica, com parâmetro de rede de 4,16 Å, correspondente ao CrO_1. As medidas de espectroscopia por dispersão de energias (EDS) destas amostras, Figura 53, mostram que os precipitados são ricos em Cr e O. É interessante observar que a medida EDS sobre o precipitado não apresentou sinal do Al.

A Figura 53 mostra um espectro de uma medida EDS, tendo como imagem de fundo uma micrografia onde são identificadas as regiões de medida. Observa-se que o espectro mostra a presença dos principais elementos que compõem o aço AISI 316L. A medida realizada sobre

o precipitado mostra um sinal mais intenso de Cr e O. espectro descrito pela linha preta representa uma medida em cima de um precipitado. O espectro representado pela linha vermelha corresponde a uma região da matriz ao lado do precipitado. Observa-se que os picos correspondentes ao O e ao Cr são mais intensos no precipitado (linha preta) e menos intenso nos picos correspondentes ao Ni e Fe. Isto significa que os precipitados são mais ricos em O e Cr e mais pobres em Fe e Ni quando comparados com a matriz. Ressalta-se, também, que apesar de ter sido implantada uma fluência relativamente alta de Al, não foi observado um sinal correspondente a este elemento [60].

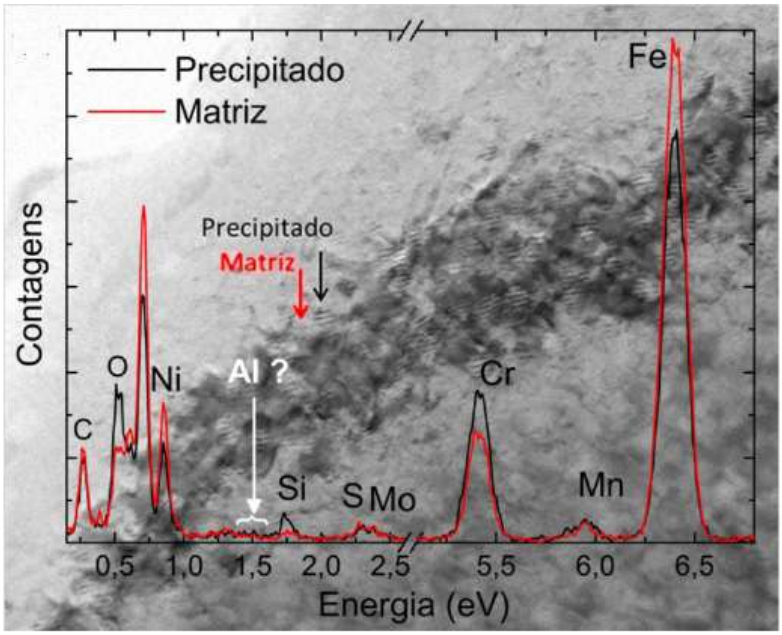

Figura 53- Microestrutura e medida EDS da amostra implantada com Al, O e He, recozida a 700 ºC [60].

O estudo feito por Santos (2019) é similar ao apresentado neste trabalho, trata-se de uma matriz AISI 316L, onde os íons de Al^+ e O^+ foram implantados com mesma energia e mesma fluência. Por outro lado, segundo o autor, os íons de He implantados não contribuem para a formação da fase precipitada. O efeito da presença do He é de formação de bolhas que causam inchaço e fragilizam o material, sendo aplicado para verificar a estabilidade da matriz após a formação da fase precipitada. O autor observou que o sistema de precipitados compete com o sistema de bolhas pela absorção de vacâncias, o que é um indicativo que a fase CrO necessita de um suprimento de vacâncias para seu crescimento.

Considerando estes fatos, é plausível supor que as fases precipitadas nos sistemas aqui estudados após implantação podem ser compostas por óxidos do tipo CrOx, independentemente da presença do Al. Estas hipóteses serão reforçadas considerando as energias necessárias para

formação do CrOx, que serão abordadas segundo os conceitos de nucleação e crescimento considerando modelos da termodinâmica clássica [61].

6.4 Nucleação da fase precipitada

O processo de implantação pode ser associado com a formação de uma fase supersaturada fora do equilíbrio termodinâmico. Neste caso, o melhor modelo para a nucleação de uma fase com estrutura e composição diferente da matriz pode ser descrito pelo modelo de nucleação heterogênea, Eq. (1):

$$N_{het} = \omega\, C_1 exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) . exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) núcleos\, m^{-3} s^{-1} \quad (1)$$

onde ω é um termo que descreve a frequência de vibração atômica e a área do núcleo crítico, C_1 é o número de sítios para nucleação por volume, ΔG_m é a barreira de energia para difusão e ΔG^* a barreira de energia para nucleação. No caso da difusão substitucional, ΔG_m é proporcional à concentração de vacâncias, que são produzidas em altas taxas durante a implantação.

Considerando um modelo simplificando, no processo de nucleação homogênea, o termo ΔG^* observado na Eq. (1) é descrito pela Eq. (2).

$$\Delta G = -V\Delta G_v + A\gamma + V\Delta G_s \quad (2)$$

onde $V\Delta G_v$ representa a redução na energia livre com a formação de um núcleo de volume V. O valor de ΔG_v pode ser aproximado com a entalpia de formação do composto, ΔH_f. O termo $A\gamma$ representa o acréscimo de energia para formação de uma interface com área A. O termo de energia de superfície γ depende do tipo de interface, sendo a soma de um termo químico γ_{ch}, que depende da energia de ligação entre os átomos situados na interface da fase nucleada e os átomos da matriz mais um termo estrutural γ_{st}, devido a distorções na interface causadas pelo desajuste, δ, Eq. (3) entre os parâmetros de rede da fase precipitada e da matriz [61].

$$\delta = \frac{d_{prec} - d_{\gamma-Fe}}{d_{\gamma-Fe}} \quad (3)$$

O desajuste (δ), Eq. (3), é dado pela razão entre as diferenças dos parâmetro de rede do precitado e da matriz, pelo parâmetro de rede da matriz. Para pequenos valores de δ, $\gamma \propto \delta$. O termo $V\Delta G_s$ (Eq. 2) representa o aumento na energia livre devido às deformações elásticas causadas pelas variações de volume que podem ocorrer quando a fase precipitada possui diferente densidade em relação a matriz, esta energia depende das constantes elásticas da fase precipitada e matriz, sendo diretamente proporcional ao quadrado do desajuste: $V\Delta {G_s}^S \propto \delta^2$ [62,61].

O processo de nucleação e crescimento de fases precipitadas exige deslocamentos atômicos e não ocorre de forma instantânea, precipitados são diluídos e novamente nucleados. A Figura 54 representa graficamente os valores de energia envolvidos para a nucleação de uma partícula esférica. Partículas com raio maior que r* diminuem a energia aumentando de tamanho, precipitados com valores menores que r* diminuem e são diluídos. Assim, haverá partículas cujo o balanço energético será propício à estabilidade. São núcleos que apresentam dimensões tais, cuja variação negativa da energia de volume exerce maior influência em relação a variação positiva das energias associadas às interfaces e deformações elásticas. Só então estarão aptas a nuclear e crescer, tornando-se estáveis na temperatura que o sistema é submetido [63].

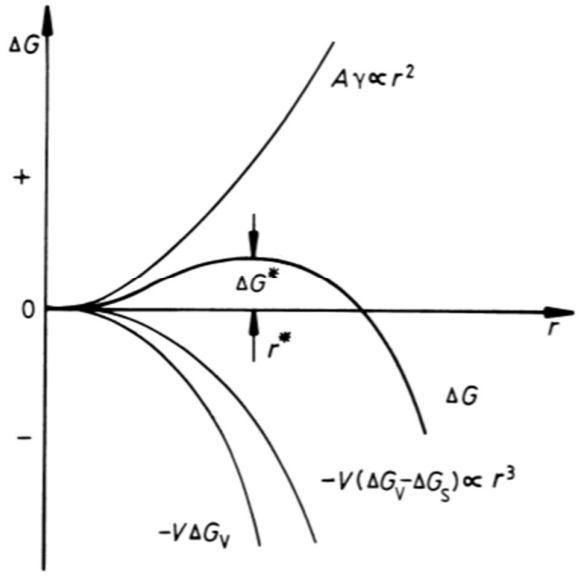

Figura 54- A variação de ΔG com r para um núcleo homogêneo. Existe uma barreira de energia de ativação ΔG* [61].

É importante salientar que no modelo de nucleação homogênea apenas o termo ΔG_v (Eq. 2) contribui para a diminuição da energia. Considerando a hipótese da formação de compostos CrOx, é sabido que óxidos de cromo com diferentes valências catiônicas (Cr^{2+}, $Cr^{3+,}$ Cr^{4+}, e Cr^{+6}) que possuem estruturas estáveis [59]. Entretanto, o CrOx tipo NaCl não é observado em condições ambientais [64]. Os valores de entalpia de formação (ΔH_f) observados por Chan *et. al* (2012) [65] e Chase (1988) [66] podem ser aproximados com ΔG_v (Eq. (2)); sendo = - 1049 kJ/mol para Cr_2O_3; -283,8 kJ/mol para o CrO_3; -81,3 kJ/mol para o CrO_2; e +198,3 kJ/mol para o CrO. Estes valores, além de atestarem a não observância do CrO na natureza, já que é o único composto a possuir entalpia de formação positiva, comprometem um processo de nucleação conforme descrito pela Eq. (2). Entre outras palavras, visto que todos os componentes de energia são positivos, não haveria possibilidade de nucleação de precipitados de CrO.

Contudo, os resultados dos padrões SAD não apresentam distâncias reciprocas que ajustam as demais fases compostas por óxido de cromo (Cr_2O_3, CrO_3, CrO_2), o mesmo vale para as amostras implantadas com Al no que concerne a formação Al_2O_3 e de um modo geral para óxidos de Fe. Este fato demonstra que a formação das fases $CrO_{0.87}$ e CrO deve se dar por um processo de nucleação heterogênea.

A nucleação de precipitados depende fortemente das características da matriz. Se a concentração de defeitos é baixa, a nucleação ocorre em qualquer ponto da matriz com igual probabilidade, resultando em uma distribuição uniforme de precipitados. Porém, na prática a matriz sempre apresenta regiões defeituosas como discordâncias, contornos de grão e interfaces (superfícies) [63]. Defeitos são graus de desordem no material, e durante a implantação há um aumento considerável no número de vacâncias, que aumentam a taxa de nucleação pelo termo ΔG_m na Eq. (1), mas também podem diminuir a energia livre pelo aniquilamento de defeitos, adicionando-se o termo ΔG_d ,conforme Eq. (4).

$$\Delta G_{het} = -V\Delta G_v + V\Delta G_v^s + \gamma A - \Delta G_d \qquad (4)$$

Considerando que a energia de formação do CrO é positiva, a cinética de recozimento de defeitos durante implantação e tratamento térmico parece ser a responsável pela nucleação e crescimento das fases. Os demais compostos Cr_2O_3, CrO_2, CrO_3, Al_2O_3 e óxidos de Fe, apesar de possuírem menor energia de volume, apresentam estrutura cristalina não cúbica e parâmetros de rede com valores elevados de desajuste δ. Já as fases CrOx, apresentam estrutura cúbica de sal iônico, sendo que o $CrO_{0.87}$ apresenta valor δ = 0.121, e o CrO_1, δ = 0.154, valores correspondentes à interfaces semi-coerentes [52], cuja energia de superfície em metais é em torno $200 < \gamma < 500$ mJ.m^{-2}, que são valores não tão elevados. Além disso, a dependência quadrática

de δ com a energia de deformação, associada com a simetria existente entre duas estruturas cubicas (CrOx e γ-Fe) favorece energeticamente a nucleação de fases coerentes com a matriz, como demonstrado nos padrões SAD (Fig. 28, 30, 36, 38, 41 e 43). O mesmo não é observado em trabalhos sobre a implantação de oxigênio por imersão em plasma [67,68], onde a fase mais estável é o Cr_2O_3. Neste caso a nucleação e crescimento estão sujeitos a diferentes barreiras de energia, pois se trata de crescimento sobre superfícies livres, onde os componentes de energia de superfície e desajuste cristalino apresentam menor barreira de energia. No presente trabalho o CrO é nucleado dentro da matriz γ-Fe. Assim, os requisitos de energia de interface e energia elástica parecem desempenhar um papel mais significativo do que a energia livre para a formação do volume.

Conforme mencionado anteriormente fases CrO com estrutura de sal iônico têm sido produzidas apenas em filmes finos, por métodos de epitaxiais. Suzuki (2015) [59], reportou que tais filmes possuem dureza excepcional, e até o presente momento não foi encontrado algum trabalho que reporte a formação de nanocristais com esta estrutura através da implantação de apenas O. Este resultado sugere a possibilidade de síntese destas fases utilizado métodos fora do equilíbrio termodinâmico.

Um mecanismo é proposto para justificar o papel do termo de energia ΔG_d . Tendo em vista que parâmetro de rede da CrOx é cerca de 15% maior que o parâmetro de rede da austenita, a nucleação e o crescimento do CrOx demandam um volume adicional dentro da matriz austenítica, que só poderia ser atingido por meio de vacâncias [64], o que está de acordo com o observado por Santos (2019) [60].

O processo de implantação iônica é caracterizado pela produção de uma alta concentração de vacâncias, fato que aumenta substancialmente a energia livre da matriz na região implantada [13]. Um modo de diminuir esta energia se dá pela aniquilação de vacâncias, que pode ser catalisada pela nucleação de fases com maior volume atômico em relação a matriz, como é o caso do CrO.

Simulações no software SRIM [51] para a matriz AISI 316L, estudada neste trabalho, mostram que para cada íon de O^+ implantado a 40 keV são geradas 570 vacâncias, para o Al^+ a 70 keV são produzidas mais de 1300 vacâncias por íon. O volume atômico do CrO ($1{,}8 \times 10^{-2}$ nm^3) é maior do que do γ-Fe ($1{,}2 \times 10^{-2}$ nm^3), logo a nucleação de precipitados de CrO atuará aniquilando vacâncias e diminuindo a energia livre na matriz.

Os trabalhos de Sakuma *et al* (2004) [11], Zheng *et al* (2014,2017) [12,50] e Santos (2019) [60] reportaram que a nucleação de fases óxidas começou durante o processo de implantação, o que sugere baixas barreiras de energia para esse processo. A implantação fornece energia

cinética por colisões balísticas e altera os potenciais químicos por interações eletrônicas causando Difusão Auxiliada por Irradiação (DAI). A DAI promove nucleação e crescimento em temperaturas inferiores as observadas nos processos térmicos. O principal mecanismo da DAI é o aumento da concentração de vacâncias [14].

6.5 Efeito da Implantação do Alumínio

Al e Cr são átomos substitucionais na matriz γ-Fe, logo o aumento da concentração de vacâncias aumentará o livre caminho médio e a probabilidade de reações com estes elementos. Contudo, complexo Al-vacâncias são energeticamente favoráveis na matriz α-Fe [50] enquanto que o O, por se tratar de uma impureza intersticial, possui altas taxas de difusão, embora o livre caminho médio pode ser menor quando há formação de pares O-vacâncias. Um aspecto importante é a concentração de impurezas na matriz, que aumenta o caráter heterogêneo da nucleação.

Considerando o item 2: o maior valor de tamanho médio <D> observado nas amostras implantadas com Al quando recozidas a 550 °C é um indicativo de um maior carácter de nucleação heterogênea. Os átomos de O tenderam a se ligar com o Al devido a maior afinidade química. Tal tipo de comportamento é relatado por Zheng *et al* (2017), onde a nucleação ocorre em regiões mais profundas da amostra apresentam predominância de precipitados de CrO devido a menor concentração de Al.

A maior geração de vacâncias nas amostras implantadas com Al não altera apenas as taxas de nucleação, mas também as orientações das fases precipitadas em relação à matriz, o que pode ser observado pela comparação entre os padrões SAD da amostra Al/O-550 °C, Figura 28(b), onde são observadas reflexões em forma de anéis. Já a amostra Al/O tratada a 600 °C, Figura 30(c) apresenta menor densidade de padrões em anéis, o que sinaliza a tendência de diminuição da energia livre pela formação de fases mais coerentes com a matriz quando fornecida maior energia térmica. Esta tendência se torna marcante na amostra Al/O tratada a 700 °C, Fig. 32-34, onde os precipitados são facetados e orientados em relação a matriz. Este comportamento é presumível se considerarmos as energias envolvidas no sistema, como descrito na Eq. (4).

As amostras implantadas com Al/O parecem sofrer maior influência do componente químico da energia de superfície (γ_{ch}), o que pode ser esperado se considerarmos fases do tipo $(Al(1-x)Crx)_2O_3$, como reportado por Khatibi e colaboradores (2011) [58]. O tratamento térmico a 700 °C não repercutiu em um aumento do tamanho médio (melhor observado no gráfico

traçado na Figura 50), apenas na minimização da energia de interface com a formação de fases coerentes e facetadas.

6.6 Amostras implantadas com O^+

Um dos resultados mais importantes deste trabalho foi mostrar que é viável a precipitação da fase CrOx sem a presença do alumínio, de modo a concluir que a formação dos precipitados está diretamente associada à implantação do oxigênio. Assim decidimos investigar esse sistema em duas fluências de implantação, seguidas dos mesmos tratamentos térmicos.

As amostras O/BF-550°C e O/AF-550°C apresentam diferenças significativas quando comparados com as amostras implantadas com Al nos recozimentos a 550°C. Parece evidente que para o caso da implantação única o processo de nucleação é distinto. Não apenas uma dispersão fina de precipitados é produzida, mas também é observada uma alta fração de precipitados com relação co-planar $CrO_{0.87}$ <200> || γ-Fe <200>.

Considerando os itens 4) e 2): as micrografias das amostras implantadas com apenas O^+ apresentam uma distribuição em tamanho homogênea e com valor médio <D> = 1.8 nm para ambas fluências implantadas, contrastando significativamente com o valor <D> = 7.9 nm para a amostras implantada com Al, Tab. 10.

Considerando os itens 1) e 3): para o caso da amostra O/BF-700 °C, após recozimento os precipitados apresentam-se facetados e são identificados pela presença de franjas de Moiré, Fig. 38(b-c). A presença das franjas de Moiré são uma assinatura da coerência das fases em relação a matriz, e são resultado da interferência da difração entre os planos $CrO_{0.87}$ <002> || γ-Feγ <002>. As contagens em tamanho foram realizadas em imagens adquiridas fora de algum eixo de zona principal da matriz, na condição *under-focus*, conforme exemplificado na Fig. 39(a). Nesta condição, os precipitados e a matriz apresentam contraste de massa. Os precipitados apresentam contraste mais claros, o que segundo a hipótese argumentada neste trabalho faz sentido visto a densidade do CrO (3,13 g cm^{-3}) ser menor que metade da densidade do γ-Fe (7,63 g cm^{-3}).

Considerando o item 5): a micrografia da amostra O/BF-700°C, Fig. 38(c), mostra uma alta densidade de campos de tensão entre as fases precipitadas. Estes campos parecem menos intensos quando a amostra O/BF e recozida 800°C, onde são observados precipitados com geometria menos facetada, Fig. 40.

Uma consequência importante da presença dos precipitados de CrOx na matriz é revelada na Figura 55. A coerência dos nanocristais introduz campos de tensão elástica na

matriz. Os campos de deformação têm um papel significativo, pois bloqueiam o deslizamento das discordâncias de no aço ODS, aumentando a resistência [5]. Normalmente, as dispersões de precipitados óxidos apresentam várias orientações respectivamente para a matriz, sendo que as nanopartículas menores exibem orientações específicas e as partículas maiores vão perdendo coerência na interface e tendendo a formas esféricas [69].

As mudanças morfológicas durante o recozimento são decididas pelo equilíbrio entre a energia de superfície e a deformação elástica. A orientação do cristal altera o desajuste e, consequentemente, a energia de superfície. Se a matriz e as dispersões de óxidos tiverem constantes elásticas diferentes, as partículas apresentarão transições de forma se ocorrer algum engrossamento. O equilíbrio pode alterar as partículas de esféricas para facetadas ou o contrário [62]. Esse tipo de processo poderia explicar a mudança na forma das partículas observada na nas amostras O/BF-800°C (Fig. 41), O/AF-700°C (Fig. 45), O/AF-800°C (Fig. 47). Assim, um processo de engrossamento poderia mudar a força motriz da energia de superfície para o controle da energia de deformação.

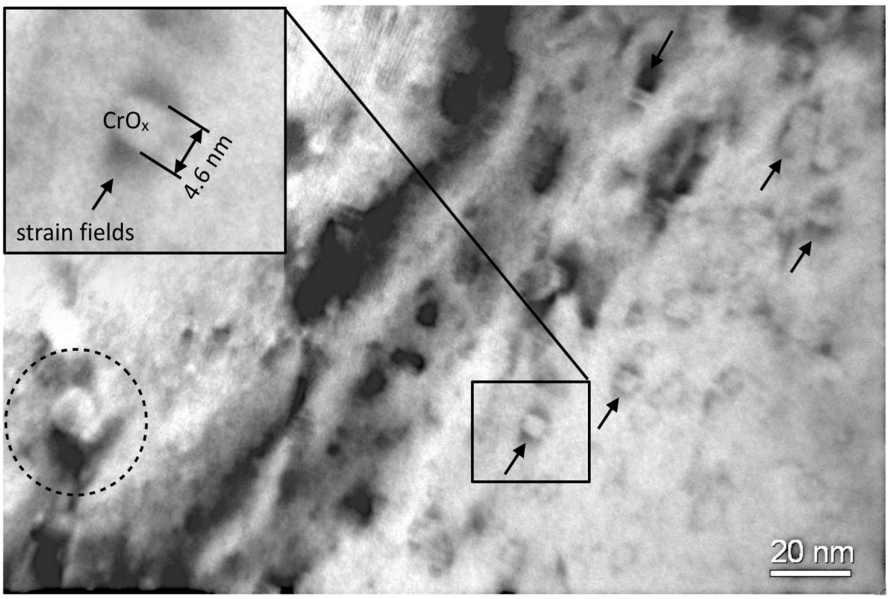

Figura 55- Micrografia da amostra O/BF-700 °C. Campos de tensão associados às nanopartículas de óxido. Um grande precipitado no círculo tracejado.

Outro aspecto muito interessante observado na implantação única de O^+ foi que as amostras apresentaram uma variação em tamanho aproximadamente linear em função da temperatura A variação do tamanho médio <D> é a mesma, independentemente da fluência de implantação (item 4).

Esse comportamento pode ser explicado considerando o modelo de nucleação heterogênea descrito pela Eq. (1). Se a frequência de vibração atômica (ω), as energias de

ativação de migração atômica (ΔGm) e a barreira de energia para nucleação (ΔG*) para o O e Cr não mudam em função da fluência implantada, a taxa de nucleação de precipitados (N) dependerá da concentração de O^+ implantado, temos:

$$N_O^{BF} = \omega C_O^{3\times10^{16}} \; exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

$$N_O^{AF} = \omega C_O^{6\times10^{16}} \; exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

$$\frac{N_O^{AF}}{N_O^{BF}} = \frac{C_O^{6\times10^{16}}}{C_O^{3\times10^{16}}} = 2$$

Levando em consideração que o tamanho médio dos precipitados <D> foi quase o mesmo em todas as temperaturas de recozimento (Tabela 8), podemos presumir que o sistema O/AF apresenta uma densidade maior de precipitados.

Assim, o maior volume atômico da fase CrOx, quando comparado ao da fase γ-Fe, poderá atuar como um sumidouro de vacâncias, exercendo assim uma força motriz para diminuir o aumento de volume devido à formação de cavidades (*void swelling*). Presumidamente, melhora a resistência estrutural dos aços austeníticos. Essa melhoria é particularmente desejável ao submeter-se aços à irradiação de nêutrons, como em ambientes de reatores nucleares [70].

Além disso, a presença de nanoprecipitados de CrOx, conforme mostrado nas amostras O/BF e O/AF podem ser interessantes para aplicações em aços que requerem melhores propriedades tribológicas. Existem evidências que apontam para um efetivo realce tribológico após implantação de O^+ em aços austeníticos. Oks e coautores (1997) [71], por exemplo, relataram que a co-implantação de Al e O no AISI 304L revelou melhor desgaste, decréscimo de atrito e aumento da microdureza quando comparada com as amostras não implantadas. Outro estudo, conduzido por Evans e colegas (2000) [16], demonstrou que a implantação de O^+ (70 keV, $1x10^{17}$ cm^{-2}) em AISI 304 mostrou que uma amostra implantada tinha menor coeficiente de atrito e desgaste reduzido em comparação com a amostra não implantada [33]. Por fim, vale mencionar o trabalho de Suzuki et al. [59], que relataram que o $Cr0._{67}O$ possui a maior dureza para um filme fino de óxido (44 GPa). Esta descoberta indica que a CrOx é uma fase muito dura, apesar de ser uma fase metaestável.

Resumindo, dispersões finas de nanocristais de CrOx são promissoras como indutoras de dureza em ligas metálicas, seja em bulk, superfícies ou filmes finos, e merecem ser melhor investigadas.

Capítulo 7
Conclusões

O objetivo principal deste trabalho foi a caracterização da fase precipitada, no que tange sua microestrutura e a evolução térmica de dispersões produzidas por implantação de íons. Assim, considerando os resultados apresentados e as discussões é possível concluir que:

1 – A implantação sequencial de Al^+ e O^+ ou implantação, apenas, de O^+ em um aço comercial AISI 316L, seguida de recozimentos por 2 horas na faixa de temperatura de 550 ºC a 800 ºC, produz a nucleação e crescimento de fases óxidas na matriz γ-Fe.

2 – As distâncias recíprocas obtidas através dos padrões SAD têm valores compatíveis com as distâncias recíprocas de fases CrOx, onde x = 0,87 ou 1.

3 - As fases precipitadas tendem assumir geometrias facetadas e orientação com os planos cristalinos 002 e 022 da matriz.

4 - A amostra implantada com Al^+ e O^+, quando recozida a 550 °C, apresentam um tamanho médio do precipitado maior comparativamente às amostras implantadas, apenas, com O e recozidas na mesma temperatura.

5 – As amostras implantadas apenas com O^+ mostram crescimento em tamanho em função da temperatura, o que não foi observado nas amostras implantadas com Al^+.

6 – As amostras implantadas com O^+ revelaram o crescimento em tamanho do precipitado em função da temperatura, o que não foi observado nas amostras implantadas com Al^+ e O^+.

7- O aumento da fluência nas amostras implantadas só com O^+ não altera o tamanho médio do precipitado nem a microestrutura no sistema, o que indica uma maior densidade de núcleos precipitados nas amostras implantadas com maior fluência e sugere um processo de crescimento controlado por reação na interface.

1. CHUNG, D. D. L. **Composite Materials:** Science and Applications. Springer-Verlag London, 2010.

2. CHAWLA, K. K. Metal Matrix Composites. In: **Composite Materials**. New York, NY: Springer, 1998. Cap. 6, p. 164-211.

3. ARDELL, A. J. Precipitation hardening. **Metallurgical Transactions A** , v. 16, p. 2131-2165, 1985.

4. KONG, H.; LIU, C. A Review on Nano-Scale Precipitation in Steels. **Technologies**, v. 6, p. 1-22, 2018.

5. OKA, H. et al. Morphology of oxide particles in ODS austenitic stainless steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 442, Issues 1–3, p. S164-S168, 2013.

6. BENJAMIN, J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. **Metallurgical and Materials Transactions B**, 1, 1970. 2943-2951.

7. YUTANI, K. et al. Evaluation of Helium effects on swelling behavior of oxide dispersion strengthened ferritic steels under ion irradiation. **Journal of Nuclear Materials**, v. 367–370 , p. 423–427, 2007.

8. OONO, N. et al. Irradiation effects in oxide dispersion strengthened (ODS) Ni-base alloys for Gen. IV nuclear reactors. **Journal of Nuclear Materials**, v. 465, p. 835-839, 2015.

9. CHEN, T. et al. Microstructural changes and void swelling of a 12Cr ODS ferritic-martensitic alloy after high-dpa self-ion irradiation. **Journal of Nuclear Materials**, v. 476, p. 42-49, 2015.

10. OWUSU-MENSAHA, M. et al. In situ TEM thermal annealing of high purity Fe10wt%Cr alloy thin foils implanted with Ti and O ions. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 461, p. 219-225, 2019.

11. SAKUMA, D. et al. Y2O3 nano-particle formation in ODS ferritic steels by Y and O dual ion-implantation. **Journal of Nuclear Materials**, 329–333, Part A, 2004. 392-396.

12. ZHENG, C. et al. The feasibility of Al-based oxide precipitation in Fe–10%Cr alloy by ion implantation. **Philosophical Magazine**, v. 94, p. 2937-2955, 2014. ISSN 25.

13. PICRAUX, S. T. Ion Implantation in Metals. **Annual Review of Materials Science**, 14, 1984. 335-372.

14. POATE, J. M.; WILLIAMS, J. S. Introduction to Implantation and Beam Processing. In: **Ion Implantation and Beam Processing**. Sydney : Academic Pres, 1984. Cap. 1, p. 1-13.

15. DEARNALEY, G. Applications of Ion Implantation in Metals. **Thin Solid Films**, v. 107, Issue 3, p. 315-326, 1983.

16. EVANS, P. J. et al. Tribological effects of oxygen ion implantation into stainless steel. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 168/1, p. 53-58, 2000.

17. WEI, R. et al. Tribological and microstructural studies of oxygen-implanted ferrite and austenite. **Surface and Coatings Technology**, v. 51, p. 133-138, 1992.

18. LANGGUTH, K.; KLUGEB, A.; RYSSELAB, H. Characterization and wear tests of steel surfaces implanted with oxygen, aluminum, and carbon dioxide. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 59–60 (2), p. 718-721, 1991.

19. ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. Introdução à ciência dos materiais. In: ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. Cengage Learning Editora, São Paulo, Brasil: Cengage Learning Editora, 2008. Cap. 1, p. 1-16.

20. SMITH, W. F.; HASHEMI, J. Introdução à Engenharia e Ciência dos Materiais. In: **Fundamentos de Engenharia e Ciências Dos Materiais**. 5. ed. [S.l.]: AMGH, 2012. Cap. 1, p. 1-15.

21. PANNONI, F. D. **Aços estruturais - Artigo técnico**. Gerdau Açominas.p. 1-7. 2005.

22. KRAUSS, G. **Steels:** Processing, Structure, and Performance. ASM International, 2015.

23. CARBÓ, H. M. **Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações**. ArcelorMittal Inox Brasil. São Paulo. 2008.

24. ALMEIDA, P. S. **Manutenção Mecânica Industrial – Conceitos Básicos e Tecnologia Aplicada**. São Paulo: Editora Érica Ltda, 2014.

25. GUEDES, L. C.; PADILHA, A. F. **Aços Inoxidáveis Austeníticos. Microestrutura e Propriedades**. São Paulo: Editora Hemus , 1994.

26. RAMANATHAN, L. V. Corrosão intergranular. In: RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e Seu Controle**. 3ª. ed. São Paulo: Editora Hemus, 1997. p. 90-92.

27. FREITAS, P. S. **Tratamento Térmico Dos Metais – Da Teoria À Prática**. São Paulo: SENAI-SP, 2018.

28. SMITH, W. F.; HASHEMI, J. Aceros inoxidables austeníticos. In:**Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales**. 4ª. ed. Santa Fe-Mexico: McGraw-Hill, 2006. Cap. 9.7.3, p. 428.

29. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5601 - Aços inoxidáveis - Classificação por composição química**. Rio de Janeiro. 2011.

30. YEN, Y.-W.; SU, J.-W.; HUANG, D.-P. Phase equilibria of the Fe–Cr–Ni ternary systems and interfacial reactions in Fe–Cr alloys with Ni substrate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 457, Issues 1–2, p. 270-278, 2008.

31. MAZIASZ, P. J.; BUSBY, J. T. Properties of Austenitic Steels for Nuclear Reactor Applications. In:**Comprehensive Nuclear Materials**. Elsevier Science, v. 2, 2012. Cap. 2.09, p. 267-283.

32. KANNAN, R. A.; SHANMUGAM, N. S. Some Studies on Mechanical Properties of AISI 316L Austenitic Stainless Steel Weldments by Cold Metal Transfer Process. **Advances in Additive Manufacturing and Joining**, p. 359-371, 2020.

33. FELLAH, M. et al. Tribological behaviour of AISI 316L stainless steel for biomedical applications. **Tribology - Materials, Surfaces & Interfaces**, v. 7 - Issue 3, p. 135-149 , 2013.

34. CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Composites. In:**Materials Science and Engineering:** An Introduction. 8. ed. New York: Wiley, 2009. Cap. 16, p. 626-672.

35. HAGHSHENAS, M. Metal–Matrix Composites. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, p. 1-28, 2016.

36. ROHATGI, P. K. et al. Tribology of Metal Matrix Composites. In: MENEZES, P., et al. **Tribology for Scientists and Engineers**. New York, NY: Springer, 2013. Cap. 8, p. 233-268.

37. HUMMEL, R. E. Alloys and Compounds. In:**Understanding Materials Science-History, Properties, Applications**. 2ª. ed. New York: Springer, 2004. Cap. 5, p. 74-101.

38. GEDDES, B.; LEON, H.; HUANG, X. Strengthening Mechanisms. In:**Superalloys - Alloying and Performance**. Materials Park, Ohio: ASM International, 2010. Cap. 3, p. 17-24.

39. CAMPBELL, F. C. Precipitation Hardening. In:**Elements of Metallurgy and Engineering Alloys**. Materials Park, Ohio: ASM International, 2008. Cap. 9, p. 135-151.

40. DAVIS, J. R. Stainless Steels and Heat-Resistant Alloys. In: **Alloying:** Understanding the Basics. 1. ed. Materials Park, Ohio: ASM International, 2001. p. 255-348.

41. GILMAN, P. S.; BENJAMIN, J. S. Mechanical Alloying. **Annual Review of Materials Science**, v. 13, p. 279-300, 1983.

42. TIEN, J. K.; JACOBS, E. C. Oxide Dispersion Strengthened Alloys. In: TIEN, J. K.; CAULFIELD, T. **Superalloys, Supercomposites and Superceramics**. New York : Academic Press, 1989. Cap. 9, p. 285-300.

43. SINGER, R. F.; GESSINGER, G. H. Oxide-dispersion-strengthened superalloys. In: GESSINGER, G. H. **Powder Metallurgy of Superalloys**. Cambridge: Cambridge University Press, 1984. Cap. 7, p. 231-292.

44. HOTZLER, R. K.; GLASGOW, T. K. **Recrystallization characteristics of oxide dispersion strengthened nickel-base alloys**. Fourth International Symposium on Superalloys. Ohio: ASM, Metals Park. 1980. p. 455-464.

45. MARUYAMA, K. et al. Development of Oxide Dispersion Strengthened Steels for High Temperature Nuclear Structural Applications. In: J., M., et al. **Engineering Asset Management and Infrastructure Sustainability**. London: Springer, 2012. p. 1147-1160.

46. CALCULATION of Phase Diagrams using the CALPHAD Method. **Computational Thermodynamics Inc.** Disponivel em: <http://www.calphad.com/iron-chromium.html>. Acesso em: jul. 2017.

47. LITTLE, E. A. Development of radiation resistant materials for advanced nuclear power plant. **Journal Materials Science and Technology** , v. 22(5), p. 491-518, 2006.

48. ASM HANDBOOK. **Surface Engineering**. Ohio, USA: ASM International, v. 5, 1994.

49. NASTASI, M.; MAYER, J. W. **Ion Implantation and Synthesis of Materials**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2006.

50. ZHENG, C. et al. Thermal annealing behavior of nano-size metal-oxide particles synthesized by ion implantation in Fe-Cr alloy. **Journal of Applied Physics**, v. 121, p. 174305, 2017.

51. ZIEGLER, J. F.; BIERSACK, J. P. Stopping and range of ions in matter: SRIM-2013. **http:** //www.srim.org/. Acesso em: maio 2017.

52. PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E.; SHERIF, M. Y. Diffusionless Transformations. In: **Phase Transformations in Metals and Alloys**. [S.l.]: CRC Press, 2013. Cap. 6, p. 419.

53. YAKEL, H. L. Atom distributions in tau carbide phases: Fe and Cr distributions in (Cr23-x Fex) C6 with x=0, 0.74, 1.70, 4.13, distributions in (Cr23-x Fex) C6 with x=0, 0.74, 1.70, 4.13. **Acta Crystallographica, Section B: Structural Science**, v. 43, p. 230-238, 1987.

54. KAZUO, I.; YUKO, F.; KAZUO, K. Structural and magnetic properties of the pseudobinary system Zr1-x Mox Fe2. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 36 (4), p. 1024-1028, 1974.

55. DUFEK, V. . P. F. . B. V. Über Sauerstoff-haltige Verbindungen vom Strukturtyp B1 der ersten vier Übergangsmetalle. **Monatshefte für Chemie**, v. 98, p. 2424–2430, 1967.

56. LUX, H.; ILLMANN, G. Zur Kenntnis der Chrom(II)-Salze und des Chrom(II)-oxyds, I. **Chemische Berichte**, v. 91, p. 2143-2150, 1958.

57. BASINSKI, Z. S.; HUME-ROTHERY, W.; SUTTON, A. L. The lattice expansion of iron. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 229, p. 459-467, 1955.

58. KHATIBI, A. et al. Face-centered cubic (Al1−xCrx)2O3. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 2426–2429, 2011.

59. SUZUKI, K. et al. Nanotwin hardening in a cubic chromium oxide thin film. **APL Materials**, v. 3 Issue 9, 2015.

60. SANTOS, G. T. **Formação e estabilidade de nanoaglomerados óxidos no aço AISI 316L**. Dissertação de Mestrado (UFRGS). p. 1-66. 2019.

61. PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E.; SHERIF, M. Y. Diffusional Transformations in Solids. In:**Phase Transformations in Metals and Alloys**. CRC Press, 2013. Cap. 5, p. 261-381.

62. RIBIS, J.; CARLAN, Y. D. Interfacial strained structure and orientation relationships of the nanosized oxide particles deduced from elasticity-driven morphology in oxide dispersion strengthened materials. **Acta Materialia**, v. 60, p. 238-252, 2012.

63. SANTOS, R. G. D. Nucleação e Crescimento de Fases. In: **Transformações de Fases em Materiais Metálicos**. [S.l.]: Funcamp, 2017. Cap. 6, p. 195-222.

64. DU, X. S. et al. X-rays diffraction on a new chromium oxide single-crystal thin film prepared by molecular beam epitaxy. **Journal of Crystal Growth**, v. 293, Issue 1, p. 228-232, 2006.

65. CHAN, B. et al. Heats of Formation for CrO, CrO2, and CrO3: An Extreme Challenge for Black-Box Composite Procedures. **Journal of Chemical Theory and Computation 8(9):**, v. 8(9), p. 3159–3166, 2012.

66. CHASE, M. W. J. **NIST-JANAF Themochemical Tables, Fourth Edition**. J. Phys. Chem. Ref. Data, v. Monograph 9, 1988.

67. ANANDAN, C.; RAJAM, K. S. Composition, structure and morphology of oxide layers formed on austenitic stainless steel by oxygen plasma immersion ion implantation. **Applied Surface Science**, v. 253, Issue 16, p. 6854-6859, 2007.

68. LACOSTE, A. et al. Plasma-based ion implantation of oxygen in stainless steel: influence of ion energy and dose. **Surface and Coatings Technology**, v. 156, Issues 1–3, p. 225-228, 2002.

69. MIAO, Y. et al. The interfacial orientation relationship of oxide nanoparticles in a hafnium-containing oxide dispersion-strengthened austenitic stainless steel. **Materials Characterization** , v. 101, p. 136-143, 2015.

70. RAMAN, L.; GOTHANDAPANI, K.; MURTY, B. S. Austenitic oxide dispersion strengthened steels: A review. **Defence science journal** , v. 66, p. 316-322, 2016.

71. OKS, E. M. et al. Hybrid gas-metal co-implantation with a modified vacuum arc ion source. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, p. 782-786, 1997.

72. BRUKER CORPORATION. Disponivel em: <www.bruker.com/pt/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/optical-emission-spectrometry/q2-ion.html>. Acesso em: novembro 2019.

73. JAIN, I. P.; AGARWAL, G. Ion beam induced surface and interface engineering. **Surface Science Reports**, v. 66, n. 3-4, p. 77-172, 2011.

74. ECHEVERRIGARAY, F. G. **Estudo da ação antimicrobiana pela modificação de regiões próximas à superfície de aço inoxidável**. Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul. 2014.

75. POATE, J. M. Ion Implantation. In: BARNES, C. A., et al. **Treatise on Heavy-Ion Science:** Astrophysics, Chemistry, and Condensed Matter. Boston: Springer US, v. 6, 1985. Cap. 4, p. 133-168.

76. MÖRSCHBÄCHER, M. J. **Relaxação estrutural de camadas pseudomórficas de SiGe/Si(100) induzida pela implantação iônica de He ou Si e tratamento térmico**. UFRGS. Porto Alegre. 2005.

77. LOPES, J. M. J. **Nanoestruturas Luminescentes de Ge e Sn em Camadas de SiO2 Implantadas**. UFRGS. Porto Alegre. 2005.

78. FULTZ, B.; HOWE, J. M. **Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials**. Heidelberg: Springer, 2002.

79. WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy**. [S.l.]: Springer US, 2009.

80. UKAI, S. Materials Development Aiming at High Temperature Strengthening — Steels, Superalloys to ODS Alloys. In: KHANNA, A. S. **High Temperature Corrosion**. Bombay, India: World Scientific, 2016. Cap. 3, p. 57-86.

81. ZIEGLER, J. F.; BIERSACK, J. P. Stopping and range of ions in matter: SRIM-2013. **http:** //www.srim.org/, 2013. Acesso em: maio 2017.

82. PICRAUX, S. T. Equilibrium Phase Formation by Ion Implantation. In: A., P.; R, C. **Site Characterization and Aggregation of Implanted Atoms in Materials**. Boston, MA: Springer, v. 47, 1980. Cap. PART III, p. 307-323.

Apêndice A

Análise elementar do material

Com o propósito de obter uma inspeção abrangente e garantir a qualidade do aço 316 utilizado neste estudo, foi realizada uma análise química do material. Esta análise foi obtida por meio da técnica de espectroscopia de emissão óptica, com fonte de centelha, no espectrômetro da marca Bruker, modelo Q2 ION (Figura A1). As amostras foram analisadas no laboratório do Metalurgia Física (LAMEF), na Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

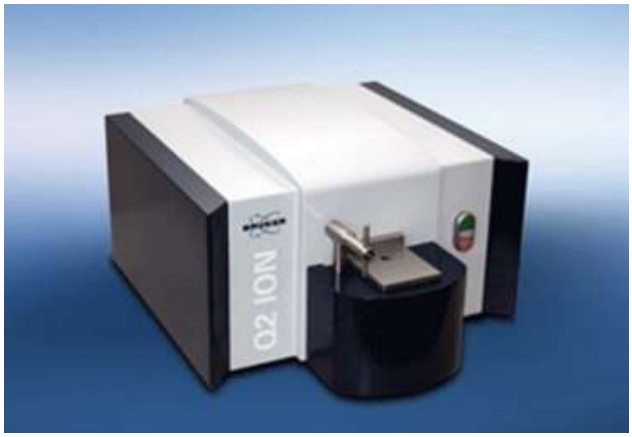

Figura A1- O espectrômetro de centelha Q2 ION.
Fonte: https://www.bruker.com [72]

O processo de análise é constituído pela queima da amostra sob uma corrente de gás inerte e posterior análise da radiação emitida por meio de sensores ópticos. O monitoramento da calibração é realizado com base em matrizes padrão de ferro (Fe), Alumínio (Al) e cobre (Cu) que acompanham o espectrômetro. O resultado apresentado por espectroscopia de emissão óptica é representativo para todas as amostras utilizadas neste estudo. Os valores obtidos são referentes a uma média de quatro análises, feitas em diferentes posições da amostra.

Tabela A1- Composição química do aço 316.

Elemento químico (% em massa)	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Fe
Espectroscopia de emissão ótica (UFGRS)	0,029	0,826	0,688	0,068	0,012	0,23	16,11	9,74	2,049	70,248
Fabricante Stripsteel	0,029	1,25	0,220	0,019	0,003	N/A	18,40	10,30	2,15	67,629

Conforme indicado na Tabela A1, observam-se variações nas composições químicas apresentadas. Verifica-se que os teores de Mn, Cr, Ni e Mo obtidos experimentalmente são menores do que o observado pelo certificado de qualidade fornecido pela Stripsteel. Para os demais elementos da liga, com exceção do carbono, os teores obtidos por espectroscopia são superiores. Os valores mais significativos em massa são para o cromo e o ferro.

Embora existam diferenças nas composições, os resultados obtidos experimentalmente estão de acordo com as especificações da norma técnica NBR 5601:2011, que classifica os diferentes tipos de aços inoxidáveis em função da composição química.

Apêndice B

Implantação iônica convencional

Introdução

A estrutura e as propriedades dos sólidos podem ser afetadas pela radiação. Existe um interesse considerável na modificação de camadas superficiais utilizando feixes de íons e de elétrons. As superfícies desempenham um papel vital em muitas tecnologias, variando das mais sofisticadas, como a fabricação de circuitos integrados, até revestimentos de superfície em larga escala. A técnica de modificação de superfície mais bem-sucedida e difundida na tecnologia de semicondutores é a implantação iônica [14].

As aplicações atuais da implantação iônica estendem-se desde estudos em laboratório de pesquisas sobre a formação de fases metaestáveis até fabricação em linha de produção de circuitos integrados. Esta aplicação generalizada da implantação iônica decorre de várias vantagens do processo. O número de íons implantados na superfície pode ser controlado. Além disso, a profundidade de penetração pode ser controlada independentemente da carga implantada, variando a energia do feixe incidente. Assim, a composição em função da profundidade pode ser adaptada numa vasta gama. Finalmente, feixes puros de qualquer número atômico podem ser implantados em praticamente qualquer sólido, abrindo uma gama quase infinita de combinações de materiais que podem ser exploradas. Estas vantagens levam a um controle extremo e versatilidade do processo [13].

A dopagem controlada, em profundidades controladas, é uma característica essencial da implantação, podendo ser usada para melhorar a resistência à corrosão, endurecer superfícies, reduzir o desgaste e melhorar outras propriedades dos materiais [49].

A maioria dos circuitos integrados é fabricada utilizando a implantação iônica. Os dopantes elétricos são introduzidos diretamente em uma camada superficial semicondutora, bombardeando-a com íons energéticos. Visto que implantação iônica permite excelente controle sobre o número e a distribuição de átomos que podem ser injetados, essa característica tornou o processo uma parte indispensável para a tecnologia de semicondutores [14].

Além disso, a introdução controlada de elementos e defeitos fornece também, um método para explorar a cinética e o equilíbrio em reações de ligação metálica, para investigar a formação de novas fases e para simular efeitos de radiação relevantes para ambientes de reatores nucleares, sendo a implantação iônica, uma ferramenta valiosa de pesquisa geral [13].

Dinâmica do processo

Em primeiro lugar, foi considerada a dinâmica do processo. A implantação iônica pertence a uma classe de processos de feixes iônicos onde átomos ou moléculas são ionizados, acelerados em um campo elétrico e implantados num material alvo.

Na implantação iônica convencional, os íons são acelerados a energias de 10 a 500 keV, com penetrações correspondentes que variam de 100 Å a 1μm, dependendo da estrutura cristalina do material do alvo e da energia dos íons incidentes. Os íons que colidem com o substrato possuem energias cinéticas de 4-5 ordens de grandeza maior do que a energia de ligação do sólido e formam uma liga com a superfície no momento do impacto. Os íons entram na rede cristalina, colidem com átomos, e gradualmente perdem energia, finalmente chegando ao repouso em algum local dentro da rede [73].

Quando um íon energético penetra em um sólido, ele sofre uma série de colisões com os átomos e elétrons do alvo. Nessas colisões, a partícula incidente perde energia, prevalecendo dois mecanismos diferentes de perda de energia: colisões eletrônicas e nucleares. Os íons são considerados implantados quando se neutralizam e transferem toda sua energia cinética aos átomos alvo, de forma a repousarem em sítios intersticiais ou substitucionais da rede cristalina do material [14,13].

Resumidamente, a implantação iônica é um processo em que os íons são gerados por meio da injeção de um gás ou evaporação de um material sólido dentro de uma fonte aquecida a altas temperaturas. A extração da fonte de alimentação ocorre pela aplicação de um potencial negativo (15-40 kV). Durante este percurso, um feixe energético de uma determinada espécie química é formado. Em seguida, os íons pré-acelerados pelo potencial de extração são injetados dentro de um eletroímã. Somente os íons com a relação massa/carga desejada serão defletidos no ângulo correto e selecionados por uma fenda. Os íons purificados são então acelerados a uma determinada velocidade através de um potencial uniformemente distribuído dentro de um tubo linear (campo elétrico), direcionados por lentes eletrostáticas em uma superfície alvo [74], como esquematizado na Figura B1.

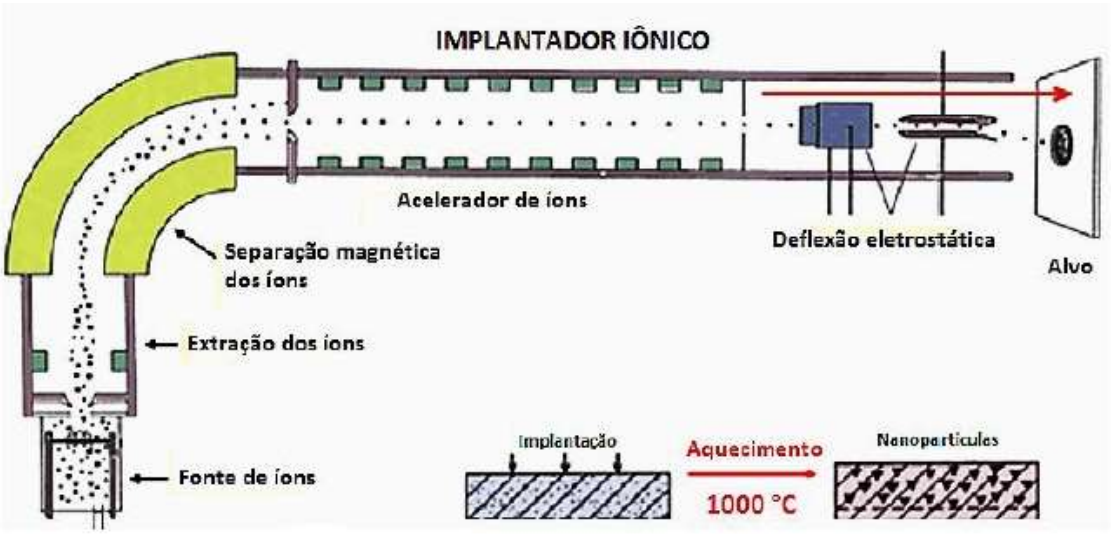

Figura B1- Esquema de um implantador iônico. Adaptado de [73].

Virtualmente qualquer elemento pode ser injetado numa zona próxima da superfície de qualquer substrato sólido. Substratos geralmente implantados incluem metais, cerâmicas e polímeros. Os metais mais comumente implantados incluem aço, ligas de titânio e alguns metais refratários.

Os átomos do sólido retornam ao seu equilíbrio ou configurações metaestáveis em aproximadamente 10^{-11} s após uma perturbação violenta inicial. Então, o estado ou posição no sítio da rede que o átomo implantado ocupa após este período é, talvez, o aspecto mais interessante e fundamental da implantação. O estado final do sólido após o bombardeamento depende claramente do seu estado inicial. Por exemplo, a resposta dos semicondutores à implantação pode ser muito diferente da resposta dos metais. Este comportamento é principalmente devido às diferenças na ligação química [75].

Alcance de danos

Dois aspectos da perda de energia são de interesse primário em estudos de implantação. Em primeiro lugar, existe um alcance do íon incidente, que é determinado pela taxa de perda de energia. A Figura B2 mostra os alcances projetados de arsênio (As) em silício (Si) e ouro (Au), como uma função da energia incidente. As áreas hachuradas representam os desvios padrão no alcance. A figura ilustra várias características da penetração de íons. Os alcances são bastante rasos sobre as energias atualmente acessíveis; na verdade os alcances coincidem bem com as espessuras de muitos dispositivos e estruturas de filme fino de interesse. Os desvios-padrão nos alcances são grandes porque, para a maioria das combinações de íons pesados-alvo,

o freamento nuclear predomina e a trajetória do íon através do sólido pode se assemelhar a um processo de caminhada aleatória [75].

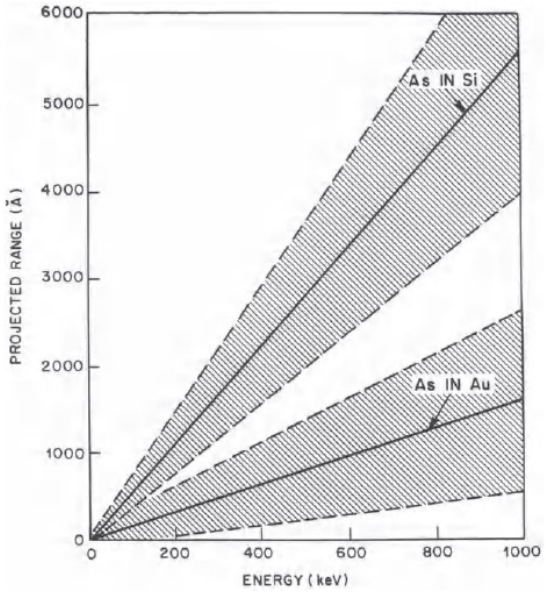

Figura B2 - Alcance e dispersão de As em Au e Si. As linhas contínuas são os alcances projetados e as áreas hachuradas são a dispersão [75].

Uma visão esquemática bidimensional da trajetória de um íon individual no processo de implantação quando o íon chega ao repouso no material pode ser vista na Figura B3. Como mostrado, o íon não viaja em uma trajetória linear para o seu lugar de repouso devido a colisões com átomos alvo. A distância integrada efetivamente percorrida pelo íon é chamada de alcance, R. A penetração líquida do íon no do material, medida ao longo do vetor da trajetória do íon incidente, que é perpendicular à superfície no presente exemplo, é chamada de alcance projetado, R_p.

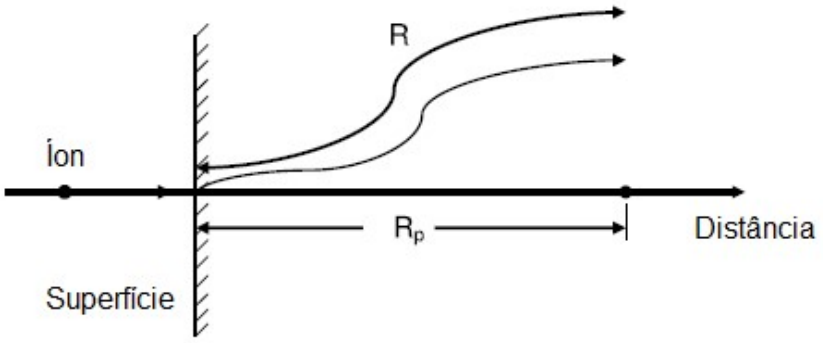

Figura B3 - Um íon incidente sobre um semicondutor penetra com um comprimento de percurso total R, o que fornece um alcance projetado, Rp, ao longo da direção paralela à do íon incidente. Adaptado de [73].

O feixe de íons perde energia por meio de interações nucleares e eletrônicas com os átomos de substrato. A interação nuclear consiste de colisões elásticas individuais entre os íons e os núcleos dos átomos alvo, enquanto as interações eletrônicas podem ser vistas mais como um fenômeno de arraste viscoso contínuo entre o íon injetado e o mar de elétrons em torno dos núcleos alvo. Para o regime de energia normalmente utilizado na implantação iônica pesada (isto é, entre 10-100 keV), a contribuição nuclear para o processo de freamento é normalmente dominante. Isso será refletido nas trajetórias de íons particulares e na maneira como o íon chega ao repouso dentro do sólido [73].

O segundo aspecto da perda de energia de importância para os estudos de implantação é a quantidade de energia depositada que, em última análise, acaba em dano ou desordem na rede. Para todos os sólidos que consideramos aqui, a perda de energia para os elétrons do sólido não resultará em qualquer dano estrutural. No entanto, os deslocamentos atômicos causados pelo freamento nuclear (ou atômico) podem resultar em muitas formas de dano [75].

Desordem de rede

A desordem de rede e os efeitos de dano por radiação são produzidos no substrato pelo íon incidente. À medida que um íon implantado desacelera e chega ao repouso, ele tem muitas colisões violentas com átomos de estrutura, deslocando-os de seus locais de rede. Estes átomos deslocados podem, por sua vez, deslocar outros, e o resultado líquido é a produção de uma região altamente desordenada em torno da trajetória do íon, como mostrado esquematicamente na Figura B4, para o caso de um átomo pesado implantado tipicamente a 10-100 keV.

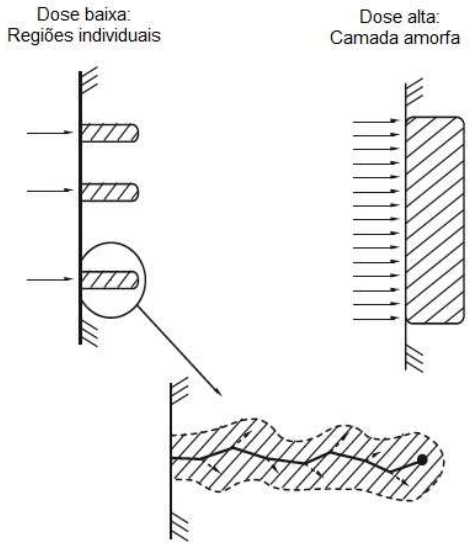

Figura B4 - Uma representação esquemática da desordem produzida em implantações em temperatura ambiente de íons pesados a energias de 10-100 keV [49].

A doses suficientemente elevadas, estas regiões desordenadas individuais podem se sobrepor, podendo formar uma camada cristalina amorfa ou metaestável. Em baixas doses, as regiões altamente desordenadas em torno das trajetórias dos íons estão espacialmente separadas uma da outra. O volume da região desordenada é determinado principalmente pelo ponto de freamento do íon e o alcance dos átomos da rede deslocados (setas tracejadas). Em doses elevadas, as regiões desordenadas podem sobrepor-se para formar uma camada amorfa.

Freamento de íons e o processo de perda de energia

Quando um íon energético penetra um sólido, ele sofre uma série de colisões com os átomos e elétrons no alvo. Nessas colisões, a partícula incidente perde energia a uma taxa dE/dx de alguns eV.nm^{-1} até 100 eV.nm^{-1}; dependendo da energia, massa e número atômico do íon, bem como da massa, número atômico e densidade do material de substrato. Os mecanismos de perda de energia serão discutidos futuramente. Agora, iremos focalizar na profundidade de penetração dos íons (alcance, R). Mostrado anteriormente na Fig. B3, o alcance é determinado pela taxa de perda de energia ao longo do percurso do íon:

$$R = \int_{E_0}^{0} \frac{1}{dE/dx} dE, \tag{A1}$$

onde E_0 é a energia incidente do íon quando penetra o sólido. Excluindo-se o efeito de orientação da rede cristalina, os principais parâmetros que regem o alcance ou a taxa de perda de energia são a energia, E_0, e número atômico do íon (Z_1) e o número atômico do substrato (Z_2). Conforme o íon incidente penetra o sólido, sofrendo colisões com átomos e elétrons, a distância percorrida entre as colisões e a quantidade de energia perdida por colisão são processos aleatórios. Portanto, todos os íons de um determinado tipo e energia incidente não têm o mesmo intervalo. Em vez disso, há uma ampla distribuição nas profundidades às quais os íons individuais penetram. Além disso, na implantação iônica não é a distância total R percorrida pelo íon que é de interesse, mas a projeção de R normal a superfície, isto é, a profundidade de penetração ou alcance projetado Rp (Fig. B3) [49,73].

Uma vez que um feixe de partículas energéticas atinge um material, começa imediatamente a transferência de energia para o sistema de destino. O processo de deposição de energia é normalmente descrito pelo poder de freamento (dE/dx), definido como a quantidade de energia perdida por unidade de comprimento, na sua trajetória de um íon.

É conveniente dividir o freamento da partícula em dois mecanismos básicos e dominantes de transferência de energia:

i) poder de freamento eletrônico, de natureza inelástica, que está relacionado com as interações do íon incidente com os elétrons do alvo. Aqui, o íon perde energia por meio de processos de excitação eletrônica, ionização, transferência e/ou troca de elétrons com o alvo, fônons, etc. Esse processo predomina no regime de altas energias;

ii) poder de freamento nuclear, de natureza elástica, que está relacionado com colisões atômicas onde predomina a interação Coulombiana entre o íon incidente e os átomos do alvo e as interações quânticas devido a interpenetração das nuvens eletrônicas do sistema íon-átomo alvo. Nesse processo, o íon transfere energia cinética para os átomos do alvo, sendo responsável pela produção de danos (deslocamentos de átomos da rede) [76].

O poder de freamento total é, então, a soma de ambos os componentes e pode ser expresso como

$$\frac{dE}{dx} = \left.\frac{dE}{dx}\right|_n + \left.\frac{dE}{dx}\right|_e , \tag{A2}$$

onde os índices *n* e *e* denotam colisões nucleares e eletrônicas, respectivamente.

As interações nucleares primárias promovem a transferência de energia cinética do íon para os átomos do alvo. Estes átomos podem se deslocar das suas posições originais se a energia transferida exceder a dependência da massa atômica e a dependência angular da energia de deslocamento do alvo. Então o átomo do alvo deixará a sua posição de equilíbrio na rede, que fica como um sítio vacante, e torna-se um átomo intersticial. O par vacância-intersticial formado é denominado de par de Frenkel. Se a energia do átomo intersticial criado for muito maior que a energia de deslocamento, esse átomo intersticial poderá colidir com outros átomos da matriz, produzindo assim uma avalanche de pares de Frenkel, denominada de cascatas de colisões [73,76].

Uma compreensão adequada dos mecanismos de perda de energia é importante não apenas no controle do perfil de profundidade dos átomos dopantes implantados, mas também na determinação da natureza do distúrbio da rede produzido durante a implantação iônica ou irradiação iônica.

Distribuições de alcance

Como o freamento de um íon é um processo estocástico, a sequência de colisão, a subsequente deflexão iônica e a posição repouso dos íons variam aleatoriamente de íon para íon. Como resultado, os íons com a mesma energia, incidentes com o mesmo ângulo na superfície da amostra, e no mesmo material, não necessariamente ficam em repouso no mesmo

lugar. Assim, todos os íons de um dado tipo e energia incidente não têm necessariamente o mesmo alcance. Em vez disso, observa-se uma distribuição estatisticamente ampla nas profundidades em que os íons penetram. Em uma aproximação de primeira ordem, o perfil de concentração de íons pode ser descrito por uma distribuição Gaussiana [49].

A distribuição de profundidade dos íons implantados, ***N(x)***, normalizada para uma dose de implantação (ou fluência de átomos por unidade de área) ϕ , é dada pela expressão

$$N(x) = \frac{\phi}{\Delta R_p (2\pi)^{1/2}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x - R_p}{\Delta R_p} \right)^2 \right], \qquad \text{(A3)}$$

onde *x* é a profundidade em relação a superfície, R_p é o alcance projetado (profundidade média da distribuição), e ΔR_p é o desvio padrão da distribuição [73].

O desvio padrão no alcance projetado (ΔR_p) é influenciado pela massa atômica do íon (M_1) e pela massa atômica do alvo (M_2) e pode ser esquematicamente ilustrado como na Figura B5. Verifica-se que as trajetórias das espécies mais leves num substrato mais pesado apresentam maiores desvios das suas trajetórias de implante do que em íons pesados em substratos relativamente mais leves.

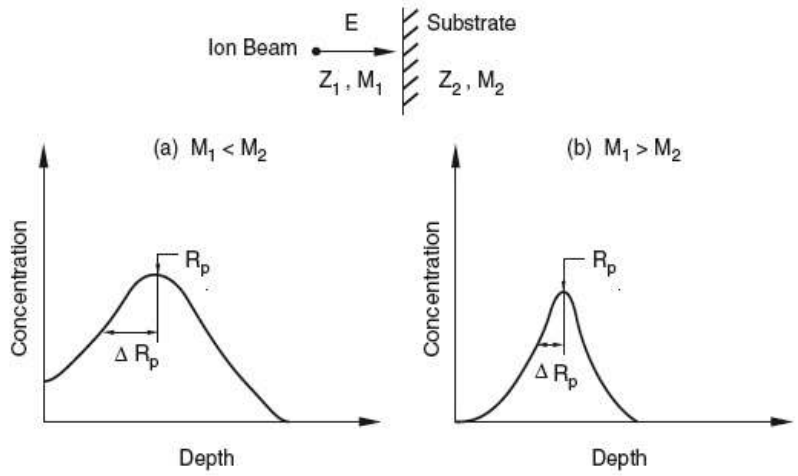

Figura B5- Distribuição de profundidade de átomos implantados num alvo amorfo para os casos em que a massa do íon é (a) menor que a massa dos átomos substrato ou (b) maior do que a massa dos átomos substrato [49].

Para a simulação de perfis de implantação, em geral utiliza-se o software SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) [51], que utiliza o método de Monte Carlo para estimar valores de perda de energia por meio dos freamentos nuclear e eletrônico, número de deslocamentos por átomo, R_p e ΔR_p. A Figura B6 ilustra a simulação do perfil de implantação

dos íons de Ge (120 keV) no interior das amostras SiO_2/Si, obtido através deste programa, na versão SRIM-2003.

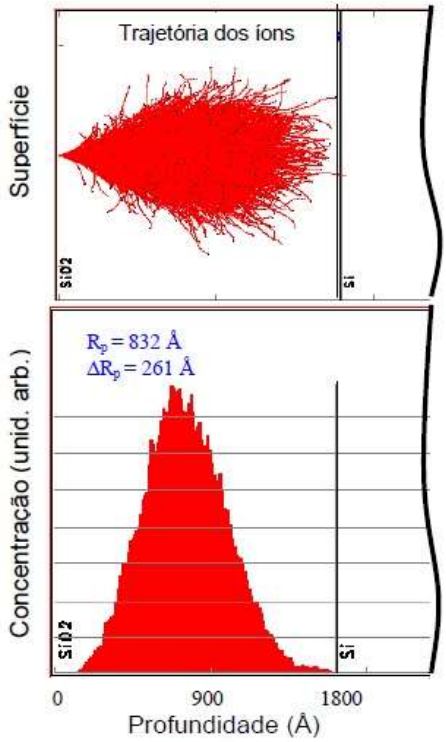

Figura B6 - Simulação do perfil de implantação do Ge utilizando o programa SRIM [77] .

Apêndice C

Noções básicas sobre MET

A caracterização microestrutural é indispensável na pesquisa e desenvolvimento de materiais, uma vez que forma a base para o entendimento das correlações microestrutura-propriedade. Uma técnica comumente utilizada na análise e caracterização da microestrutura e da morfologia de materiais sólidos é a MET.

O microscópio eletrônico de transmissão combina informações de objetos no espaço real em excelente resolução, com informações do mesmo objeto obtidas no espaço recíproco, ou seja, padrões de difração de elétrons podem ser registrados. Além disso, técnicas microanalíticas podem ser integradas no mesmo instrumento, tornando o microscópio eletrônico de transmissão uma das ferramentas mais versáteis e poderosas disponíveis para caracterização microestrutural.

A operação do microscópio eletrônico envolve a extração de feixes de elétrons emitindo um efeito de campo acelerando em direção ao alvo. Inicialmente, o feixe de elétrons passa por uma abertura que corrige a diferença entre as trajetórias de cada elétron para que sejam espacialmente coerentes. Nessa abertura, a energia dos elétrons também é corrigida para que sejam coerentes no tempo. Em seguida, o feixe de luz passa por um conjunto de lentes eletromagnéticas, chamadas lentes condensadoras, que controlam a área de iluminação e o ângulo em que o feixe de luz atinge a amostra [78].

A amostra é posicionada acima da lente objetiva, que focalizará os elétrons em pontos específicos no ponto focal inferior, formando assim a difração. Nesta área, uma abertura chamada abertura de lente pode ser inserida, o que permite a seleção do ponto focal inferior para a formação da imagem. No plano inferior, denominado de primeiro plano de imagem, as imagens da amostra são formadas. O próximo conjunto de lentes (lentes intermediárias) seleciona as informações geradas no ponto focal inferior ou as informações contidas no ponto de formação da imagem da lente objetiva para que, na sequência, as lentes projetoras ampliem essa informação na tela fluorescente ou câmara CCD. Na a Figura C1 é mostrada a estrutura básica do microscópio eletrônico de transmissão [78].

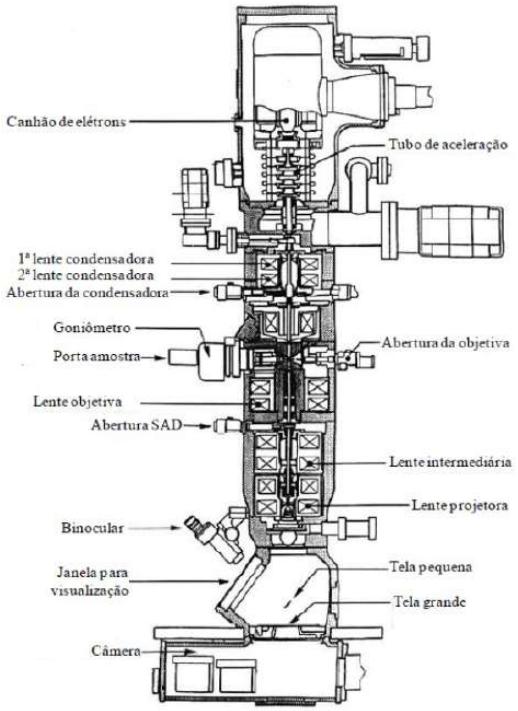

Figura C1- Imagem esquemática dos componentes de um MET. Adaptado de [78].

A formação da imagem por MET é o resultado de eventos de espalhamento que ocorrem quando os elétrons do feixe passam pela amostra, portanto, a preparação da amostra é uma parte importante da análise. Para que o feixe passe através da amostra deve ter espessura da ordem de 100 nm e deve ser obtido adequadamente por desbaste e polimento mecânico e iônico para manter suas características originais. [79].

As amostras preparadas para análise por MET possuem duas geometrias diferentes, visão planar (*plan view*) e seção transversal (*cross-section*). No caso da visão planar o feixe de elétrons incide perpendicularmente à superfície da amostra, já na seção transversal o feixe de elétrons incide em uma direção paralela à superfície.

Além disso, as imagens são obtidas devido às mudanças de amplitude e fase que o feixe de elétrons sofre ao atravessar o material e as informações detidas nessas imagens são determinadas a partir de certas condições de contraste que serão analisadas a seguir:

i. contraste de massa-espessura: diferencia os elementos presentes na amostra por meio do número atômico ou da combinação entre densidade e espessura da amostra, uma vez que quanto maior a densidade do material, maior o número de centros espalhadores por área. Para acentuar esse tipo de contraste, deve-se inserir a abertura da lente objetiva selecionando apenas os elétrons que não sofreram espalhamento, resultando em uma imagem mais escura nas regiões que possuem maior quantidade de centros

espalhadores, gerando um contraste entre regiões de maior e menor densidade ou de maior e menor espessura.

ii. contraste de difração: ocorre devido ao espalhamento elástico coerente dos elétrons, que interagem como ondas espalhadas simultaneamente por vários átomos em ângulos específicos determinados pela Lei de Bragg. Pode-se utilizar a abertura da objetiva para se obter imagens de campo escuro (*Dark Field* – DF) e campo claro (*Bright Field* – BF), uma vez que esta abertura permite barrar o feixe transmitido ou o feixe difratado. O contraste de difração pode distinguir áreas com defeitos estendidos e estruturas cristalinas na amostra. Com base no padrão de difração obtido, estruturas existentes na matriz, tais como precipitados, podem ser identificadas.

iii. contraste de fase (franjas de Fresnel): resulta da interferência de ondas espalhadas com diferença de fases. A diferença de fases ocorre quando a onda percorre regiões que possuem diferentes densidades ou espessuras, como em regiões que apresentem fronteiras de grãos, cavidades ou interfaces, entre outros. Quando a lente objetiva está sub-focada (*underfocus*) observam-se regiões mais claras circundadas por um anel escuro. Com a lente objetiva sobre focada (*overfocus*) observam-se regiões escuras circundadas por um anel claro [79].