UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE RASTOS NUCLEARES EM POLÍMEROS

Adriana de Oliveira Delgado

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Física para a obtenção
do título de Mestre em Ciências

Orientadora
Profa. Dra. Márcia de Almeida Rizzutto

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Márcia de Almeida Rizzutto (IFUSP)
Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim (IFUSP)
Prof. Dr. Ricardo Meurer Papaléo (PUC/RS)

São Paulo
2007

Agradecimentos

Aos meus pais, Narciso e Isabel, que sempre me apoiaram e tornaram possíveis muitas etapas importantes na minha vida. E ao meu irmão Ademir que me ajudou no momento mais crítico, antes do término dessa dissertação.

À minha orientadora, Márcia Rizzutto, que me acompanhou ao longo desse trabalho, me ajudando e aguçando meu gosto pela física experimental, desde as minhas primeiras aulas de laboratório.

Aos professores Manfredo e Nemitala, e aos meus colegas de pesquisa Marco, Adrianinha, Francisco e Priscila, que muito enriqueceram meu conhecimento e me ajudaram nesse trabalho com idéias, discussões, críticas e opiniões.

Ao prof. D. Fink, por ter nos recebido em Berlim com tanta atenção e pela oportunidade que me deu de partilhar com ele alguns dias de trabalho em um importante laboratório internacional, como é o HMI.

Aos técnicos de laboratório, que tornaram possíveis as análises aqui desenvolvidas: Marcel, Marquinhos, Roseli, Antônio Carlos, Rita e Fernanda.

Aos professores que contribuíram com este trabalho: professora Elisabeth Yoshimura, pelo uso do microscópio do Departamento de Dosimetria; professor J.F.D. Chubaci, pelo uso do Lacifid; professora Márcia Fantini, pelo uso do Laboratório de Cristalografia, professores E. W. Kitajima e Maria Cecília Salvadori pelo uso dos microscópios eletrônicos de varredura do NAP/MEPA e do LFF; professora Euzy, pelas enriquecedoras discussões.

Ao Almy, pela paciência em me ensinar a utilização do microscópio óptico.

À Márcia e ao Manfredo, pelos incríveis momentos que passamos juntos durante a viagem para irradiação das amostras em Berlim.

Ao meu professor de física, J. C. Piva, que me mostrou as primeiras equações de movimento e foi o primeiro a acreditar no meu potencial para seguir nesta carreira.

À Pró-Reitoria de Pesquisa da USP, pelo financiamento da viagem para irradiação das amostras.

À Fapesp, pelo suporte financeiro.

Resumo

O campo da modificação de materiais, através da implantação iônica, vem crescendo amplamente, impulsionado pelas aplicações tecnológicas na biologia, medicina, eletrônica, e outras áreas. Um dos aspectos relacionados ao entendimento desses novos materiais é a identificação e caracterização dos danos produzidos, após a irradiação. Nesse trabalho, foi proposto estudar as modificações microscópicas, após irradiação com feixe de íons de alta energia, em três diferentes polímeros: o *policarbonato* (Makrofol KG), com espessura de 8 μm ; o *polialil diglicol carbonato PADC* (CR39), espessura 900 μm ; e o *nitrato de celulose* (LR115), espessura 12 μm . As amostras foram irradiadas com feixe de Au de 350 MeV no acelerador Cíclotron do Hahn-Meitner Institut (HMI) em Berlim. As amostras de Makrofol KG foram dispostas em superposição de 6 folhas posicionadas perpendicularmente à direção do feixe e foram irradiadas com fluências de 10^8 , 10^9 e 10^{11} íons/ cm^2 . As amostras de CR39 e LR115 foram irradiadas com fluência de 10^9 íons/ cm^2 , sem superposição das amostras. O estudo comparativo dos danos estruturais nas amostras, antes e após a irradiação, foi realizado através de técnicas analíticas como *Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)*, *Difração de Raios X (XRD)*, *Análise com Detecção de Recuo Elástico (ERDA)*, e *Corrosão Química*, para visualização e caracterização dos poros através do microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura. A análise FTIR das amostras mostrou haver diminuição do número de ligações simples, em favor do aumento do número de ligações duplas e triplas, após irradiação das amostras. Além disso, observou-se que a intensidade dos danos observados aumenta com o poder de freamento médio dos íons de Au durante a penetração nas amostras. A análise XRD, por sua vez, permitiu verificar um decréscimo da cristalinidade do Makrofol KG irradiado, enquanto observou-se indicações de variação da densidade do CR39, após irradiação, e inexistência de variação no LR115. A metodologia proposta para análise das amostras através da técnica ERDA não se mostrou eficiente para determinar a variação no teor de H das mesmas após a irradiação, não sendo possível obter resultados conclusivos para as amostras. Na análise dos poros, após corrosão química, observou-se diferentes comportamentos. As amostras de CR39 apresentaram uma evolução de superfície porosa para superfície pontiaguda com o aumento do tempo de corrosão, e obteve-se o valor $V_a = 1,213 (17) \mu\text{m/h}$ para a velocidade de abertura do poros. Por outro lado, as diferentes folhas de Makrofol KG

mantiveram a topografia porosa, sendo que a velocidade de abertura dos poros apresentou dependência com o poder de freamento dos íons na irradiação. Comparando amostras com valores semelhantes do poder de freamento, o resultado de V_a obtido para o Makrofol é cerca de três vezes maior que o obtido para o CR39.

Abstract

The research in the field of material modification with ion implantation has greatly improved, stimulated by technological applications in biology, medicine, electronics and other related areas. One of the correlated aspects in understanding these new materials is the identification and characterization of the damage produced by ion beam irradiation. In this work, we propose to identify the microscopic modification in polymers, after their irradiation with a high energy beam. Three polymers have been used: *polycarbonate* foils (Makrofol KG), 8 μm thick; *polyalyl diglycol carbonate* PADC (CR39) 900 μm thick and *cellulose nitrate* (LR115) 12 μm thick. The samples were irradiated with 350 MeV Au beam from the Cyclotron accelerator at Hahn-Meitner Institut (HMI) in Berlin. The Makrofol samples were placed in a 6-foil stack positioned in normal direction relative to the incident beam, in order to stop the projectiles. The irradiations were performed with ion fluences of 10^8 , 10^9 e 10^{11} ions/ cm^2 . The CR39 and LR115 samples, thicker than the range, were irradiated with the fluency of 10^9 ions/ cm^2 . The investigation of structural damage in the samples, after irradiation, was performed through analytical techniques such as: *Fourier Transform Infrared Absorption Spectroscopy (FTIR)*, *X Ray Diffraction (XRD)*, *Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)*, and *Etching*, followed by pore characterization using an optical and a scanning electron microscopes. The FTIR analysis of the samples showed a decrease in the number of simple bonds and an increase in the number of double and triple bonds, after irradiation. Moreover, it was observed that the damage intensity increases with the mean stopping power of Au. The XRD analysis allowed the observation of crystallinity decrease in Makrofol, and gave indications about a possible deviation in CR39 density, after sample irradiation, and no variation in LR115 samples. The methodology proposed using ERDA technique was not efficient to determine the H atoms teor in the polymers after irradiation, so, it was not possible to get conclusive results from the data. In the pore analysis, after etching, different behaviors were observed. The CR39 samples showed an evolution from a porous surface to a sharply peaked surface and a pore opening rate $V_a = 1,213$ (17) $\mu\text{m}/\text{h}$ was obtained. On the contrary, different Makrofol KG foils preserved the porous topography for different etching times. The pore opening rate showed dependence with ion stopping power in the irradiation. Comparing samples with similar values of stopping power, the result is that Makrofol V_a is three times greater than the obtained to CR39.

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iv
Sumário	v
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	x
1 Introdução	1
2 Interação de íons com a matéria	4
2.1 Perda de Energia na Matéria	4
2.2 Formação do Rasto Latente	7
3 Polímeros	10
3.1 Policarbonato PC	10
3.2 Polialil diglicol carbonato PADC	11
3.3 Nitrato de Celulose CN	12
4 Técnicas Analíticas	13
4.1 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier . .	14
4.2 Difração de Raios X	17
4.3 Análise com Detecção de Recuo Elástico	18
4.4 Corrosão Química	20
4.5 Microscópio Óptico	21
4.6 Microscópio Eletrônico de Varredura	23
4.7 Métodos de Simulação	25
5 Procedimento Experimental	26
5.1 Produção de danos	26
5.1.1 Irradiação das Amostras	26
5.1.2 Simulações de Alcance e Poder de Freamento dos íons	28
5.2 Análises dos danos - espectroscopia	33

5.2.1	FT-IR	33
5.2.2	XRD	34
5.2.3	ERDA	36
5.3	Análise dos rastros - “Etching”	37
5.3.1	Corrosão Química	37
5.3.2	Microscopia Ótica	38
5.3.3	Microscopia Eletrônica	39
6	Resultados e Análise	41
6.1	Polycarbonato	41
6.1.1	FTIR	41
6.1.2	XRD	51
6.1.3	ERDA	54
6.1.4	Corrosão Química	59
6.2	CR39	68
6.3	LR115	79
7	Conclusão	87
	Referências Bibliográficas	90

Lista de Figuras

3.1	Fórmula estrutural do <i>policarbonato</i>	10
3.2	Fórmula estrutural do <i>polialil diglicol carbonato</i>	11
3.3	Fórmula estrutural do <i>nitrato de celulose</i>	12
4.1	Diagrama dos modos vibracionais moleculares.	15
4.2	Diagrama simplificado do sistema óptico de um espectrômetro FTIR.	16
4.3	Difração de Raios X por um cristal.	17
4.4	Geometria de um arranjo experimental ERDA.	19
4.5	Parâmetros descritivos do processo de abertura dos poros.	21
4.6	Microscópio óptico e seus componentes.	22
4.7	Diagrama de um microscópio eletrônico de varredura e seus componentes.	24
5.1	Porta amostras posicionado na câmara de irradiação aberta.	27
5.2	Disposição das folhas de Makrofol KG para irradiação.	27
5.3	Trajetória e “ <i>straggling</i> ” lateral dos íons de Au de 350 MeV nos diferentes polímeros irradiados - simulação TRIM.	28
5.4	Poder de freamento eletrônico S_e , nuclear S_n e total S_t dos íons de Au em policarbonato, em função da energia E do íon - simulação TRIM.	29
5.5	Poder de freamento eletrônico S_e , nuclear S_n e total S_t dos íons de Au, com energia inicial de 350 MeV, em função da penetração x em policarbonato - simulação TRIM.	29
5.6	Perda relativa da energia por unidade de comprimento dos íons de Au, com energia inicial de 350 MeV, em função da penetração x em policarbonato - simulação TRIM.	30
5.7	Energia total dos íons de Au, com energia inicial de 350 MeV, em função da penetração x em policarbonato - simulação TRIM.	30
5.8	Poder de freamento eletrônico S_e , nuclear S_n e total S_t dos íons de Au em CR39, em função da energia E do íon - simulação TRIM.	31
5.9	Poder de freamento eletrônico S_e , nuclear S_n e total S_t dos íons de Au, com energia inicial de 350 MeV, em função da penetração x em CR39 - simulação TRIM.	31
5.10	Poder de freamento eletrônico S_e , nuclear S_n e total S_t dos íons de Au em LR115, em função da energia E do íon - simulação TRIM.	32
5.11	Poder de freamento eletrônico S_e , nuclear S_n e total S_t dos íons de Au, com energia inicial de 350 MeV, em função da penetração x em LR115 - simulação TRIM.	32

5.12	Espectrômetro <i>Spectrum GX</i> utilizado para análise FT-IR no LACIFID - IFUSP.	33
5.13	Detalhe do porta amostras do espectrômetro <i>Spectrum GX</i> .	33
5.14	Diagrama esquemático do difratômetro <i>Rigaku</i> com geometria θ - θ .	34
5.15	Difratômetro <i>Rigaku</i> utilizado para análise XRD no LCr - IFUSP.	35
5.16	Detalhe do porta amostras do difratômetro <i>Rigaku</i> .	35
5.17	Vista superior da estação de análise multiuso do LAMFI, onde foram efetuadas as medidas ERDA.	36
5.18	Detalhe da vista interna da estação de análise multiuso do LAMFI.	36
5.19	Desenho esquemático do banho térmico, utilizado para corrosão das amostras.	37
5.20	Arranjo experimental utilizado para corrosão das amostras.	37
5.21	Microscópio ótico do Laboratório de Dosimetria do IFUSP.	38
5.22	Microscópio eletrônico Zeiss, do NAP/MEPA, Esalq.	39
5.23	Microscópio eletrônico Jeol, do LFF, IFUSP.	39
6.1	Espectro de transmissão de infravermelho do Makrofol KG.	42
6.2	Espectro de transmissão de infravermelho do Makrofol KG, não irradiado, em três orientações distintas.	43
6.3	Espectro de transmissão de infravermelho de diferentes amostras de Makrofol KG, não irradiado.	43
6.4	Ajuste cossenoidal ao espectro de transmissão de IR do Makrofol KG.	45
6.5	Espectro de transmissão de infravermelho da folha 1 do Makrofol KG, destacando as bandas com aumento de intensidade após irradiação.	48
6.6	Intensidade normalizada de absorção da radiação IR, das bandas correspondentes às ligações C = C e CO.	49
6.7	Intensidade normalizada de absorção da radiação IR, em função do poder de freamento total médio nas folhas.	51
6.8	Espectro XRD do Makrofol KG.	52
6.9	Intensidade normalizada do pico de difração do Makrofol em função da fluência de irradiação dos íons.	53
6.10	Intensidade normalizada do pico de difração do Makrofol em função do poder de freamento total médio nas folhas.	53
6.11	Espectro ERDA das folhas de Makrofol KG irradiadas com diferentes fluências dos íons de Au e analisadas com feixe de He sob diferentes cargas.	55
6.12	Espectro ERDA de uma folha de Makrofol não irradiada, analisada com feixe de He sob diferentes cargas.	56
6.13	Integral dos espectros ERDA, não normalizados, das folhas de Makrofol KG.	57
6.14	Intensidade normalizada das contagens de H de recuo em função da fluência de irradiação nas amostras.	58
6.15	Imagens obtidas, no microscópio eletrônico, dos poros gerados na folha 1 do Makrofol KG.	60
6.16	Imagens obtidas, no microscópio óptico, dos poros gerados na folha 2 do Makrofol KG.	60
6.17	Ajuste linear aos valores de diâmetro médio dos poros em Makrofol.	61
6.18	Valores de V_a obtidos em função do poder de freamento médio dos íons de Au em Makrofol KG.	63
6.19	Imagens das folhas de Makrofol KG, corroídas em solução NaOH 6M à 70 °C.	64

6.20	Imagens das folhas de Makrofol KG, corroídas em solução NaOH 6M à 70 °C durante 40 min.	65
6.21	Imagens das folhas de Makrofol KG, corroídas em solução NaOH 6M à 70 °C durante 2 min.	65
6.22	Vista lateral da folha 2 de Makrofol KG, corroída em solução NaOH 6M à 70 °C durante 15 min.	66
6.23	Imagens da folha 2 de Makrofol KG, corroída em solução NaOH 6M à 70 °C durante 2 min, 5 min e 15 min.	67
6.24	Imagem da folha 1 de Makrofol KG, irradiada com Au de 350 MeV, sob fluência de 10^9 íons/cm ² , corroída em solução NaOH 6M à 70 °C, durante 2 min. . . .	68
6.25	Espectro de transmissão de infravermelho do CR39.	69
6.26	Espectro de difração de raios X do CR39.	71
6.27	Espectro ERDA das amostras de CR39 analisadas com feixe de He de sob diferentes cargas.	72
6.28	Integral dos espectros ERDA, não normalizados, do CR39 analisado com feixe de He sob diferentes cargas.	73
6.29	Vista superficial das amostras de CR39, corroídas em solução NaOH 6M à 70 °C.	74
6.30	Vista superficial das amostras de CR39, corroídas em solução NaOH 6M à 70 °C, com maiores ampliações.	74
6.31	Ajuste linear aos valores de diâmetro médio dos poros em CR39.	75
6.32	Desenho esquemático da evolução temporal dos poros em CR39.	76
6.33	Vista lateral das amostras de CR39, corroídas em solução NaOH 6M à 70 °C com ampliação 4.000x.	78
6.34	Vista lateral das amostras de CR39, corroídas em solução NaOH 6M à 70 °C com maior ampliação.	78
6.35	Espectro de transmissão de infravermelho do LR115.	79
6.36	Espectro XRD do LR115.	81
6.37	Espectro ERDA da amostra de LR115, analisada com feixe de He de sob diferentes cargas.	83
6.38	Integral dos espectros ERDA do LR115 analisado com feixe de He de sob diferentes cargas.	84
6.39	Vista superficial da amostra de LR115, irradiada com Au de 350 MeV, corroída em solução NaOH 6M à 70.	84

Lista de Tabelas

5.1	Características das amostras irradiadas.	26
5.2	Correntes de feixe e dose total de irradiação das amostras.	27
5.3	Alcances R , “ <i>straggling</i> ” longitudinal e “ <i>straggling</i> ” lateral dos íons de Au em diferentes polímeros, calculados com programa TRIM 98.	28
5.4	Variação da energia ΔE e perda média de energia por unidade de comprimento S_t^{medio} nas folhas de policarbonato irradiadas com íons de Au com energia inicial de 350 MeV.	31
5.5	Correntes de produção de raios X, intervalo angular, passo de variação angular e tempo de aquisição de cada ponto do espectro XRD adquirido das amostras.	35
5.6	Condições experimentais utilizadas nas evaporadoras e nos microscópios eletrônicos do NAP/MEP e do LFF, para análise das amostras corroídas.	40
6.1	Bandas de absorção de radiação infravermelha em policarbonato.	46
6.2	Valores dos coeficientes angulares das retas ajustadas aos valores de diâmetro médio dos poros em função do tempo de corrosão.	62
6.3	Bandas de absorção de radiação infravermelha em CR39.	69
6.4	Bandas de absorção de radiação infravermelha em LR115.	80

Capítulo 1

Introdução

A implantação iônica vêm sendo utilizada há décadas como uma forma de modificação de materiais, inclusive de polímeros. Ao penetrar em um meio polimérico, o íon implantado altera as propriedades da superfície e do interior do material, como resultado das mudanças na estrutura química do mesmo [1, 2]. A espessura do material que sofre modificação, que corresponde ao alcance do íon no meio, depende do íon implantado e da energia que este possui inicialmente. Em geral, os íons implantados possuem energia da ordem de dezenas a centenas de keV, podendo penetrar espessuras de centenas de nm nos materiais, que muitas vezes não são suficientes para modificar todo o interior do polímero.

Uma forma de aumentar o alcance dos íons é lhes dar mais energia, o que garante, além da maior penetração, a obtenção de efeitos que não seriam obtidos sob irradiação com baixa energia, já que esta define o tipo de interação entre os íons do feixe e os átomos do alvo. No regime de energia abaixo de 1 MeV, aproximadamente, o fenômeno dominante é o *poder de freamento nuclear*, que corresponde às interações coulombianas entre os campos parcialmente blindados dos núcleos dos íons incidentes e dos átomos do material. Em menor quantidade ocorrem as ionizações e excitações dos átomos, geradas nas interações entre os íons incidentes e os elétrons do alvo, que correspondem ao *poder de freamento eletrônico*. No regime de energia acima de 1 MeV, essas excitações e ionizações têm papel predominante no processo de transferência de energia ao material irradiado [3].

Os processos de interação de íons energéticos com os materiais podem levar uma série de modificações químicas estruturais como: quebra das cadeias e de ligações simples (“*scissioning*”), recombinação das ligações pendentes após as quebras (“*cross-linking*”), liberação de elementos voláteis da amostra e ejeção de partículas, como elétrons ou átomos do material [1, 4, 5]. Além desses, nas situações de irradiação com íons rápidos e pesados, a formação de ligações duplas e triplas nas cadeias do material é favorecida [5]. O grau de modificação, bem como a ocorrência de um ou outro processo preferencialmente, depende das características do feixe como energia específica, poder de freamento e fluência dos íons, e do material, como o tipo de ligação molecular e grupos químicos funcionais existentes nas cadeias.

As modificações geradas nos materiais podem originar um enorme número de aplicações em diferentes áreas como eletrônica, óptica, médica, alimentícia, entre outras [6, 7, 8, 9]. Essas aplicações vão desde a produção de microfiltros para separação de moléculas de DNA [10] até a fabricação de filmes antibactericidas para conservação de alimentos [11].

O uso dos materiais modificados em cada uma das diferentes áreas é determinado pelas alterações em suas propriedades macroscópicas e microscópicas após a irradiação com íons. Essas propriedades como absorção óptica, condutividade elétrica, configuração química estrutural, dureza, porosidade, ponto de fusão, etc, são estudadas por diferentes técnicas analíticas, cujos resultados são complementares e capazes de identificar as alterações obtidas e caracterizar o novo material para uso posterior na área de interesse específico.

Nesse trabalho, para caracterizar os danos devido à interação de íons de Au de 350 MeV (1,8 MeV/uma) em polímeros, utilizou-se as técnicas de *Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)*, *Difração de Raios X (XRD)*, *Análise com Detecção de Recuo Elástico (ERDA)* e *Corrosão Química*, seguida da caracterização dos poros através do microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura. A técnica FTIR mede a absorção da radiação no infravermelho pelo material e permite determinar e quantificar as moléculas que foram quebradas ou geradas na passagem do íon. Por outro lado, a técnica XRD é útil para verificar se houve amorfização do material irradiado, ou seja, diminuição do grau de cristalinidade da amostra. A técnica ERDA avalia a modificação do material após a

irradiação, através da análise da concentração dos elementos leves, pois as quebras poliméricas podem gerar liberação de elementos voláteis do material e consequente diminuição da concentração de alguns elementos nas amostras. Finalmente, a técnica de corrosão química permite determinar, através da visualização com microscópios ópticos ou eletrônicos de varredura, a densidade de danos gerados (em poros/cm²), o alcance dos íons no material, através do comprimento dos poros corroídos e raio do rasto iônico (dano gerado), que se relaciona com o raio dos poros corroídos. A grande desvantagem da corrosão química sobre as demais técnicas é que após efetuada, não é possível repetir outras análises dos danos, pois uma vez que o poro tenha sido corroído, as informações de quebra estrutural são “perdidas”. Por outro lado, esta técnica tem a vantagem de permitir a observação do dano causado por cada íon, visto que é possível analisar cada um dos poros, e para diferentes profundidades, através do perfil lateral do poro, enquanto o FTIR, XRD e ERDA fornecem o resultado de um comportamento médio tanto em área quanto em profundidade.

Todo esse estudo, embora seja de grande interesse na física aplicada e na tecnologia, ainda é de muita importância na física básica, visto que após a passagem do íon, algumas quantidades como o tempo de neutralização de cargas, o alcance das forças interatômicas, os processos de recombinação e a difusão de radicais livres ainda são de interesse e muitas vezes desconhecidos, podendo ser medidos apenas experimentalmente [4].

Capítulo 2

Interação de íons com a matéria

2.1 Perda de Energia na Matéria

Partículas energeticamente carregadas, ao atravessarem um meio material, interagem com os constituintes atômicos do meio, transferindo-lhes energia. Diferentes processos de perda de energia podem ocorrer nessa interação. Entre os principais é possível destacar [12]:

- Interação entre o íon incidente e os elétrons do alvo, que ocorre predominantemente para velocidades do íon da ordem ou maiores que a velocidade de Bohr v_0 ¹;
- Interação entre o íon incidente e os átomos do alvo, que ocorre predominantemente para velocidades do íon muito menores que a velocidade de Bohr;
- Interação entre os campos coulombianos das cargas nucleares do íon incidente e dos átomos do alvo, denominado *Espalhamento Rutherford*;
- Interação entre os campos nucleares do projétil e do alvo, que ocorre quando a energia dos íons é alta o suficiente para que seja vencida a barreira de potencial coulombiana e o comecem a atuar os campos nucleares;
- Emissão de radiação de freamento.

Dentre as interações descritas acima, são de efetiva importância no estudo do freamento iônico as interações entre o íon incidente e os átomos ou elétrons do alvo, chamadas respectivamente de *freamento nuclear* e *freamento eletrônico*.

¹ $v_0 = e^2/\hbar = 25keV/uma$

A contribuição dessas interações à perda de energia do íon é expressa em termos da energia depositada pelo íon por unidade de comprimento $S = -dE/dx$ ¹, chamada *poder de freamento* (ou “*stopping power*”, do inglês). Essa grandeza é uma função da energia E do íon, dada em *MeV* e dos números atômicos Z_1 e Z_2 do íon e do meio material². As contribuições *nuclear* e *eletrônica* se somam para compor o *poder de freamento total*.

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_n + \left(\frac{dE}{dx} \right)_e \quad (2.1)$$

O *poder de freamento nuclear* S_n está relacionado à energia cinética transferida do íon incidente para os átomos do alvo. Ocorre como fenômeno predominante no intervalo de energia entre dezenas de eV e centenas de keV e apresenta dependência inversamente proporcional à energia do íon na região de velocidades $0,1v_0 < v < Z_1^{2/3}v_0$, denominada região de Linhard-Scharf-Schiótt (LSS).

$$S_n \propto \frac{1}{E} \quad (2.2)$$

Essa interação pode ser entendida como uma sequência de colisões elásticas binárias repulsivas entre os campos dos íon e dos átomos do alvo, parcialmente blindados pela eletrosfera de ambos, onde o momento transferido pelos elétrons do íon aos átomos do alvo é muito pequeno, devido à reduzida massa dos elétrons [5]. Cada uma dessas colisões envolve uma grande transferência de energia e uma considerável deflexão angular do projétil. Além disso, as colisões podem gerar deslocamentos atômicos no material e, conseqüentemente, desordem na sua rede cristalina [12].

O *poder de freamento eletrônico* S_e refere-se às interações do íon com os elétrons do alvo. Esse processo é dominante para energias superiores a centenas de keV, onde os principais fenômenos observados são as excitações e ionizações dos átomos do alvo. A dependência energética do íon no regime de freamento eletrônico, na região LSS, é dada por:

¹A energia depositada é definida com o sinal negativo, uma vez que a taxa dE/dx resulta sempre em uma grandeza negativa, pois a energia do íon sempre diminui com a penetração no material.

²O índice 1 indica características do íon incidente e o índice 2, as características do alvo.

$$S_e \propto E^{1/2} \quad (2.3)$$

Nesse regime, o íon praticamente não é desviado de sua trajetória inicial durante a penetração no material, entretanto os elétrons secundários produzidos, emergem na direção aproximadamente perpendicular à trajetória do projétil. A seção de choque de excitação eletrônica é máxima quando a velocidade do íon é da ordem da velocidade dos elétrons nas camadas orbitais e decresce com o aumento da velocidade do íon, uma vez que seu tempo de passagem na vizinhança de cada átomo diminui.

Conhecido o poder de freamento do íon na matéria, é possível calcular o seu alcance R , sabendo que durante a penetração no material a energia do íon varia do valor inicial E_0 até o valor final zero, que corresponde a posição em que o íon fica implantado no material.

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{1}{S} dE \quad (2.4)$$

Frequentemente, na área de modificação de materiais, o alcance do íon é a grandeza de interesse, que permite determinar o limite de ação de determinada radiação iônica incidente.

Além do alcance R , outra grandeza de interesse na análise de materiais é a seção de choque de freamento ε [3], dada por:

$$\varepsilon = -\frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad (2.5)$$

onde N é a densidade atômica do material.

Embora também possam ocorrer durante a passagem do íon através do material, os fenômenos de espalhamento Rutherford, interação nuclear e emissão de radiação de freamento são de pouca relevância no contexto deste trabalho, pois suas seções de choque são muito pequenas em relação a seção de choque de freamento nuclear e eletrônico, nos intervalos de energia em questão.

2.2 Formação do Rasto Latente

Durante a passagem de íons através de um material isolante, é formada uma trilha de moléculas modificadas. Essa trilha consiste em uma região altamente desorganizada, devido às interações entre o íon incidente e os átomos e elétrons do meio material (alvo).

Durante a penetração do projétil, uma nuvem de íons é formada como resultado das primeiras ionizações ao longo da sua trajetória. Os elétrons correspondentes são emitidos a longas distâncias, originando uma cascata eletrônica, processo em que a energia eletrostática de repulsão, armazenada na nuvem iônica, expande explosivamente gerando uma cascata de colisões atômicas. Este modelo, que trata a interação entre os íons e o alvo em termos da repulsão coulombiana, é denominado “Explosão de Coulomb” [13] e, segundo ele, os elétrons emitidos na cascata eletrônica não voltam para se recombinar com os íons porque ficam presos em armadilhas eletrônicas. A região ativada pela nuvem iônica é denominada “*track core*” e aquela ativada pela nuvem eletrônica “*track halo*”.

A trilha de defeitos atômicos e eletrônicos recebe o nome de *rasto iônico* ou *rasto nuclear*, visto que os principais responsáveis pelas interações são os prótons do núcleo do projétil. Toda região que foi ativada, e poderá ser revelada quimicamente, é chamada *latente*.

A energia mínima para um átomo ser deslocado da sua posição original é denominada “*displacement energy*”. Sua magnitude, da ordem de 10 eV, determina o tamanho da cascata de colisões atômicas. Quanto maior seu valor, menos átomos são removidos e, consequentemente, quanto mais duro o cristal, mais difícil será formar um rasto latente.

A cascata iônica deposita toda sua energia numa região muito próxima à trajetória do íon. Esse depósito de energia pode ser descrito pelo modelo “*Thermal Spike*”. Segundo esse modelo, ocorre um aumento abrupto de temperatura em um volume cilíndrico infinitesimal em volta da trajetória do íon, no tempo de passagem $t = 0$. Após a passagem do projétil ($t > 0$), a energia térmica se difunde a partir da sua trajetória, gerando uma região ativada até aproximadamente 10 nm de diâmetro. Os defeitos produzidos termicamente permanecem ativos e imóveis devido ao rápido resfriamento da amostra.

Tipicamente, as excitações e ionizações dos átomos da matéria ocorrem nos primeiros 10^{-14} s após a passagem do projétil. No intervalo de 10^{-14} a 10^{-10} s, a maior parte da energia transformou-se em energia vibracional e ocorrem as reações químicas rápidas intramoleculares (locais) e a dissipação de energia na vizinhança. Para tempos maiores que 10^{-12} s, reações químicas intermoleculares são dominantes. Após 10^{-10} s o equilíbrio térmico é atingido, mas não o equilíbrio químico. Processos de difusão controlada dos radicais gerados marcam o início do estágio que pode alterar o padrão da estrutura inicial do rasto latente criado [5].

Enquanto os defeitos atômicos situam-se em uma região de aproximadamente 10 nm de diâmetro, os defeitos gerados pela cascata eletrônica, que dependem da velocidade do projétil, podem espalhar-se em uma região de até 1 μm de diâmetro. Contudo, a deposição da maior parte da energia eletrônica também se dá numa região muito próxima à passagem do íon. Inicialmente, os elétrons arrancados dos íons originam uma cascata de elétrons secundários (raios δ). Essa cascata pode ser descrita em termos de uma distribuição suave de deposição de energia, onde a energia se propaga até ser totalmente absorvida. Essa absorção ocorre em elementos infinitesimais do material denominados *grãos*. Um grão será revelável quimicamente se a energia depositada nessa região infinitesimal for suficiente para ativá-lo, caso contrário, ele não será revelável. A energia mínima necessária para ativação dos grãos varia de acordo com a composição química estrutural dos materiais.

O raio do rasto latente é uma função da *energia específica* do íon, que corresponde a energia por nucleon que ele possui, em MeV/uma . Essa dependência se deve ao fato de que diferentes íons com mesma energia específica possuem a mesma velocidade. Uma vez que o alcance das cascatas geradas na interação entre projétil e alvo depende apenas da velocidade do projétil [5], conclui-se que diferentes íons possuindo a mesma energia específica, produzem rastos de mesmo diâmetro, independentemente do número atômico do íon incidente. Contudo, a densidade de energia depositada no rasto aumenta com o aumento do poder de freamento dos íons, que é maior quanto maior for o número atômico.

Na formação do rasto latente, devido à transferência de energia do íon, podem ser gerados dois tipos de danos às cadeias moleculares do material: a quebra de cadeias (*“scissioning”*)

e a reticulação das ligações quebradas (“*cross-linking*”). No caso de quebra, a principal consequência é a redução do peso molecular das cadeias e a degradação do material irradiado, tornando-o pouco resistente ao longo da trilha criada pelo íon, se sujeito à ataque químico. Além disso, compostos ou elementos voláteis, como H_2 , O_2 , NH_3 , etc, se difundem na zona irradiada e se degasificam, podendo ser liberados do material. Quando a densidade de energia depositada é alta, levando a uma alta concentração de radicais primários, as ligações abertas pela quebra começam a reagir umas com as outras, em um processo de recombinação ou de formação de novas ligações, através de “*cross-linking*” ou “*end-linking*”, que são responsáveis por modificações composicionais e estruturais do material irradiado. Outro processo possível é a criação de ligações duplas ou triplas em moléculas do tipo $C = C$, $C = O$ e $C \equiv C$, sendo a última dependente da temperatura do plasma gerado na passagem do projétil. Aumentando o poder de freamento eletrônico do projétil no meio, a eficiência de criação de alguns grupos passa a aumentar, como no caso dos grupos vinil, alcino e aleno, por exemplo [14].

Capítulo 3

Polímeros

3.1 Policarbonato PC

O *policarbonato* é um polímero pertencente a classe dos *poliésteres*, de composição química $C_{16}H_{14}O_3$, como se observa na fórmula estrutural, apresentada na figura 3.1. Pode-se dizer que esse polímero possui considerável flexibilidade em sua cadeia, pois embora seja naturalmente amorfo, ele pode lentamente adquirir certo grau de cristalinidade, quando mantido em torno da temperatura de transição vítrea T_g [5].

Figura 3.1: Fórmula estrutural do *policarbonato* [15].

O policarbonato vem sendo utilizado há décadas como detector de rastros em física nuclear, devido à sua eficiência na diferenciação entre íons leves e pesados e na identificação de íons pesados, mesmo a baixa energia [16]. Mais recentemente, esse material tem sido utilizado para produção de membranas porosas, pois sua alta sensibilidade torna possível a produção de poros com diâmetros menores que $0,01\ \mu\text{m}$, o que torna essas membranas potencialmente

interessantes para um grande número de aplicações.

Comparado a outros polímeros suas desvantagens se encontram no fato de apresentar baixa resistência a solventes orgânicos e baixa hidrofilicidade [17].

3.2 Polialil diglicol carbonato PADC

O PADC, comercializado sob o nome CR39, possui composição química $C_{12}H_{18}O_7$. Assim como o policarbonato, esse polímero é da classe dos poliésteres. Sua estrutura, como se observa na figura 3.2, é composta de várias cadeias de polialil interligadas por compostos do tipo carbonato de dietileno glicol. Tanto as cadeias polialil quanto as ligações do dietileno carbonato podem ser danificadas durante a irradiação.

Figura 3.2: Fórmula estrutural do *polialil diglicol carbonato* [18].

A estrutura desse material é bastante estável. Devido a isso, soluções alcalinas têm dificuldade em decompô-lo, o que se reflete no seu baixo valor de V_T^1 , quando em comparação a outros detectores. Além disso, o PADC apresenta flexibilidade, transparência óptica e sensibilidade 100 vezes maior que PC, o que o torna bastante utilizado atualmente na detecção de rastos nucleares. Outra vantagem é sua baixa sensibilidade à radiação gama, beta ou ultravioleta.

Como desvantagem, é possível citar o fato de tratar-se de um composto com uma cadeia longa e frágil, dificultando a manufatura de filmes muito finos. Por essa razão, a espessura típica dos detectores comercializados é da ordem de décimos de mm [5, 17].

¹A velocidade de corrosão ao longo do rasto iônico V_T é uma característica que cada material apresenta durante a corrosão química para revelação dos rastos iônicos. Ver seção 4.4

3.3 Nitrato de Celulose CN

A celulose, polímero da classe dos *poliéteres*, consiste em uma série de moléculas de glucose planas ligadas entre si através de pontes de oxigênio. Esse material pode facilmente ser transformado em *nitrato de celulose* através da nitretação com ácido nítrico HNO_3 . Diferentes materiais podem ser formados a partir desse processo, sendo que a diferença em suas características é devida aos diferentes graus de nitretação. O grau de nitretação é dado geralmente como a porcentagem de átomos de nitrogênio por resíduo de glucose na molécula.

O nitrato de celulose, comercializado sob o nome LR115, possui composição química $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_9$, com estrutura ilustrada na figura 3.3. É um termoplástico rígido, que perde a rigidez sob calor moderado e é inflamável [19]. Embora existam inúmeros trabalhos no estudo de velocidade de corrosão desse material, pouco estudou-se sobre os danos gerados em LR115 sob irradiação com íons [20].

Assim como o CR39, o LR115 não é sensível à radiação gama, beta e ultravioleta, e apresenta pequena dependência com as condições de temperatura e umidade. É um plástico flexível e de coloração avermelhada [21].

Figura 3.3: Fórmula estrutural do *nitrato de celulose* [19].

Capítulo 4

Técnicas Analíticas

A análise dos danos criados nos materiais isolantes, após irradiação, pode ser realizada através de um grande número de técnicas capazes de investigar diferentes aspectos desses danos.

A técnica FTIR “*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*”, por exemplo, baseia-se na absorção da radiação infravermelha pelo material, para determinar e quantificar as ligações químicas que foram quebradas ou geradas na passagem do íon. Por outro lado, a técnica XRD “*X - Ray Diffraction*”, usa a difração dos raios X para verificar se houve amorfização do material irradiado, ou seja, diminuição do grau de ordenação dos átomos e moléculas da amostra. Além destas, a técnica ERDA “*Elastic Recoil Detection Analysis*” também avalia a modificação do material após a irradiação, através da análise da concentração dos elementos leves nesses materiais, visto que, quebras poliméricas podem gerar liberação de elementos voláteis do material e consequente diminuição da concentração de alguns elementos nas amostras. Finalmente, a técnica de corrosão química “*Etching*”, permite determinar, com o auxílio de microscópios óptico ou eletrônico de varredura, a densidade de danos gerados (em poros/cm²), o alcance dos íons no material, através do comprimento dos poros corroídos e o raio do rasto iônico (dano gerado), que se relaciona com o raio dos poros.

Para entender os princípios físicos e o funcionamento destas técnicas, elas serão explicadas com mais detalhes, a seguir.

4.1 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier

Os átomos que constituem as moléculas estão em constante movimento de rotação e vibração. Cada um desses modos rotacionais e vibracionais corresponde a uma energia característica das moléculas. Quando os átomos da molécula recebem determinada quantidade de energia, essa pode ser absorvida e os átomos podem ser promovidos a um nível energético excitado.

Assim como na transição entre os níveis quânticos, as transições entre os níveis rotacionais e vibracionais só ocorrem para quantidades específicas de energia, que correspondem à diferença de energia entre os níveis fundamental e excitado. Ao submeter as substâncias à radiação na faixa do infravermelho, observa-se absorção devido à transição nos níveis vibracionais ($\sim 0,2$ eV). Contudo, o mesmo não é observado para os níveis rotacionais, pois estes apresentam separação muito menor entre os níveis ($\sim 10^{-4}$ eV).

As vibrações moleculares são classificadas em vibrações de *deformação axial*, chamadas “*stretching*” e de *deformação angular*. As vibrações axiais são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos e as deformações angulares correspondem a mudanças dos ângulos na molécula. As deformações angulares podem ser no plano, onde os ângulos entre as ligações é alterado, ou fora do plano, onde modifica-se o ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência [22]. Elas ainda podem ser classificadas em *simétricas* e *antissimétricas* de acordo com o modo de oscilação, como pode ser observado na figura 4.1.

A espectroscopia por absorção de infravermelho consiste na análise das *bandas* (intervalos de comprimento de onda) de absorção de energia da radiação incidente, na região do infravermelho, pelo material estudado¹. Como os níveis de energia são característicos das ligações químicas é possível determinar a existência de alguns compostos conhecendo as bandas de absorção de uma dada amostra.

¹Outras técnicas, como *Absorção UV*, estudam a absorção da radiação pelos materiais, em outras regiões de comprimento de onda.

Figura 4.1: Diagrama dos modos vibracionais moleculares.

Sendo assim, a análise da amostra deve ser realizada, variando-se o comprimento de onda da radiação incidente. A variação do comprimento de onda pode ser obtida através do uso de um prisma (ou monocromador) ou através de um interferômetro. No caso do interferômetro, radiação branca é aplicada ao material e todos os comprimentos de onda são processados separadamente, porém simultaneamente, através de uma transformada de Fourier¹. O processamento do espectro por transformada de Fourier apresenta uma série de vantagens operacionais sobre a técnica tradicional de absorção, como diminuição do custo do equipamento (espectrômetro), visto que a construção de um interferômetro é mais simples que a fabricação de um monocromador e diminuição do tempo de aquisição do espectro, dado que todas as frequências são coletadas simultaneamente.

Um espectrômetro FTIR consiste basicamente em duas partes: um sistema óptico com um

¹A *Transformada de Fourier* é uma transformada integral que representa a soma de uma série de formas de onda senoidais com diferentes amplitudes, fases e frequências. Ela é a aplicação da descoberta de Jean-Baptiste J. Fourier, no século XVII, de que qualquer sinal complexo pode ser decomposto em sinais senoidais com fases e amplitudes determinadas [23]. No caso das análises FTIR, o sinal complexo a ser descoberto é o espectro de absorção IR.

interferômetro e um bom computador. O computador controla os componentes ópticos, coleta e armazena os dados e exibe os espectros. Entretanto, a grande vantagem desse espectrômetro consiste no uso do interferômetro ao invés do prisma.

Um diagrama esquemático dos componentes principais do espectrômetro FTIR é dado na figura 4.2. A radiação da fonte infravermelha (IR) é colimada e enviada para o “*beam splitter*” do interferômetro. O feixe é dividido, com uma parte se dirigindo ao espelho móvel e outra ao espelho fixo. Ao retornar, os feixes se recombinaem no “*beam splitter*” sob interferência. O feixe reconstruído é, então, dirigido à amostra e focado no detector 2, da figura. O movimento do espelho, com velocidade V_e resulta em um sinal no detector 2 que, para dado comprimento de onda λ , varia senoidalmente com $\omega = V_e/\lambda$. O feixe laser funciona como referência da posição do espelho durante a varredura, enviando os sinais de posição para o detector 1, da figura, que controla o início da aquisição de dados. Os dados são digitalizados e armazenados na memória do computador na forma de um interferograma. O equipamento repete essa varredura várias vezes. Um interferograma médio é calculado pelo computador e uma transformada de Fourier dos dados é efetuada para obtenção do espectro de absorção [24].

Figura 4.2: Diagrama simplificado do sistema óptico de um espectrômetro FTIR [24].

Dentre as vantagens analíticas da técnica FTIR, sob a técnica tradicional IR, é possível destacar a alta razão sinal-ruído, alta acurácia no valor da frequência, mesmo para espectros abrangendo um largo intervalo de frequências, e eliminação do efeito da matrix (solventes) para amostras em solução.

4.2 Difração de Raios X

A difração de raios X (XRD) é uma técnica poderosa e não destrutiva, para análise da estrutura de materiais sólidos cristalinos [25]. Ela consiste na aplicação de radiação de comprimento de onda conhecido sob o material a ser estudado. Por meio de um difratômetro, um detector de radiação analisa os ângulos em torno da amostra, verificando em quais destes ocorreu interferência construtiva e, conseqüentemente, houve feixe difratado. Conhecidos os ângulos de difração, é possível determinar as distâncias interplanares d e a estrutura do material.

Quando raios X incidem em um material, cada átomo do mesmo atua como um centro capaz de espalhar a radiação em todas as direções possíveis. Esse espalhamento só ocorre porque o comprimento de onda da radiação na faixa de frequência dos raios X é da ordem da distância interatômica nos materiais [26].

A radiação total espalhada em uma determinada direção é dada pela soma dos raios provenientes de cada centro espalhador. Como essa radiação consiste em ondas eletromagnéticas, a soma de várias componentes irá originar uma interferência construtiva, para o caso em que todas as componentes estão em fase, ou destrutiva, para o caso em que as mesmas estão fora de fase. Nas direções em que ocorre interferência construtiva, os raios formados são denominados *difratados*.

Figura 4.3: Difração de Raios X por um cristal [27].

Bragg¹ demonstrou que a interferência construtiva só irá ocorrer para as direções que satisfazem a seguinte relação:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (4.1)$$

Na equação 4.1, conhecida como *Lei de Bragg*, λ é o comprimento de onda da radiação, d é a distância interatômica dos átomos do material e θ é o ângulo do raio difratado em relação ao plano da superfície do material; n é chamado ordem da difração e assume valores inteiros maiores ou iguais a 1. A figura 4.3 ilustra de forma esquemática o fenômeno de difração da radiação pelos planos atômicos.

4.3 Análise com Detecção de Recuo Elástico

Quando um íon penetra em um meio material, ele perde energia ao longo de sua trajetória, devido aos fenômenos de freamento nuclear e eletrônico². Além dessa perda, se o íon penetrar no campo elétrico de um átomo do alvo com baixo parâmetro de impacto b ³, ele pode possuir energia suficiente para vencer a barreira gerada pela sua eletrosfera e pela eletrosfera do átomo alvo, de modo que a interação entre projétil e alvo se constitui apenas na repulsão coulombiana entre os prótons dos núcleos em questão. Em outras palavras, os núcleos do projétil e do alvo sofrem uma colisão elástica.

Nessa colisão, o íon incidente de massa M_1 pode ser espalhado em ângulo traseiro, caso M_1 seja menor que M_2 (massa do átomo do alvo), ou em ângulo dianteiro, caso M_1 seja maior que M_2 . Na primeira situação emprega-se a técnica de análise RBS – *Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford*, enquanto na segunda é possível utilizar a técnica de *Análise com Detecção de Recuo Elástico ERDA*, onde se detecta o átomo ejetado do material (alvo) após a colisão, chamado átomo de recuo [12]. Na figura 4.4 é possível observar a geometria do arranjo experimental na análise ERDA.

¹W. L. Bragg, filho de W. H. Bragg, apenas um estudante na época, conseguiu, em 1912, expressar em uma fórmula matemática simples a condição para a ocorrência da difração de Raios X [26].

²Para uma descrição mais completa dos mecanismos de perda de energia ver seção 2.1

³O parâmetro de impacto b é definido como a distância entre a direção do movimento do íon incidente e a reta paralela que passa pelo centro do átomo alvo.

Figura 4.4: Geometria de um arranjo experimental ERDA [28].

Como o íon incidente apresenta massa mais alta que o átomo do material, em muitos casos é necessário determinar experimentalmente a seção de choque da ejeção de átomos de recuo, pois devido à penetração nos campos nucleares de curto alcance, os resultados experimentais podem apresentar grande desvio em relação ao modelo de espalhamento de Rutherford [29].

Uma função ajustada experimentalmente para a seção de choque de recuo de hidrogênio H com feixe incidente de He^+ , foi apresentada por Baglin et al [29]:

$$\ln \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_H = aE + b + cE^{-1} + dE^{-2} \quad (4.2)$$

onde os coeficientes a , b , c e d são parâmetros que variam em função do ângulo de recuo ϕ .

Definindo a seção de choque diferencial média σ^1 :

$$\sigma \equiv (1/\Omega) \int_{\Omega} (d\sigma/d\Omega) d\Omega \quad (4.3)$$

Em um espectro ERDA de hidrogênio de recuo, com feixe incidente de He^+ , o número de contagens H_i em um canal com largura $\Delta E = G$ e energia dada por $E_i = N_H \cdot x / (\cos \varphi \cdot \epsilon_{He})$ será dado por [28]:

$$H_i(E) = \sigma(E) \cdot \Omega \left(\frac{G}{[\epsilon]_H^{meio}} \right) \left(\frac{q}{e} \right) \quad (4.4)$$

onde $N_H \cdot x$ é a concentração de hidrogênio na amostra (em átomos/unidade de área), ϵ_{He} é a seção de choque de freamento do He^{+2} , (q/e) é o número de projéteis de He^+ incidentes na

¹Para pequenos valores de ângulo sólido Ω , a grandeza média σ é aproximadamente igual a seção de choque diferencial $d\sigma/d\Omega$ [3]

²Para definição de ϵ ver seção 2.1

amostra e $[\varepsilon]_H^{meio}$ é a seção de choque de freamento do H^+ no meio, definida como:

$$[\varepsilon]_H^{meio} = \frac{K_H \varepsilon_{He}(E)}{\cos \varphi} + \frac{\varepsilon_H(K_H E)}{\cos \alpha} \quad (4.5)$$

sendo ε_H a seção de choque de freamento para o H^+ .

O parâmetro K é chamado fator cinemático [3] e para análises de átomos de recuo é definido como:

$$K_2 = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \varphi \quad (4.6)$$

onde M_1 e M_2 são as massas dos átomos incidente e espalhado, respectivamente.

4.4 Corrosão Química

Os rastros latentes criados nos materiais podem ser revelados e aumentados para serem observados em microscópios ópticos ou eletrônicos. Em alguns materiais estes rastros podem tornar-se visíveis através de um processo de revelação com soluções ácidas ou básicas, técnica utilizada de longa data como forma de detecção de partículas [30].

O processo de abertura do poro nos polímeros irradiados é descrito por dois parâmetros característicos: “*track etch rate*” V_T e “*bulk etch rate*” V_B , os quais são aqui denominados *velocidade de corrosão ao longo do rasto* e *velocidade de corrosão volumétrica*, respectivamente. A velocidade de corrosão volumétrica depende do polímero utilizado, da solução de corrosão e da temperatura de corrosão. Já a velocidade de corrosão ao longo do rasto depende de um grande número de parâmetros como: sensibilidade do polímero, tipo do íon e energia de irradiação, além de condições de pós-irradiação e corrosão [17].

A figura 4.5 mostra de forma simplificada como se comportam as velocidades de corrosão para formação do poro no local onde foi gerado o rasto latente.

Como se observa, V_B atua igualmente em todas as direções e em toda superfície do plástico. Essa atuação leva à diminuição da espessura da amostra irradiada. V_T , por sua vez atua apenas na direção do rasto formado na irradiação. O poro só é formado no material irradiado se

$V_T > V_B$, na situação de irradiação normal à superfície. Já na situação de incidência oblíqua, só haverá formação dos poros se o ângulo de incidência α for maior que um ângulo crítico $\alpha_{crit} = \arcsin(V_B/V_T)$ [30].

Figura 4.5: Parâmetros descritivos do processo de abertura dos poros [30].

A forma do poro gerado após a corrosão depende da razão entre os coeficientes V_B e V_T . Assim, poros cônicos apresentam $V_T > V_B$, enquanto poros cilíndricos apresentam $V_T \gg V_B$. Na situação em que $V_T \approx V_B$ os poros possuem forma aproximadamente esférica.

4.5 Microscópio Óptico

Microscópios são sistemas de lentes de aumento que permitem estender a capacidade visual humana. Nos microscópios de luz são utilizadas lentes de vidro para obter-se o aumento desejado de determinado objeto, enquanto que nos microscópios eletrônicos utilizam-se lentes eletromagnéticas que são capazes de focar um feixe de elétrons [31].

Um microscópio óptico pode ser dividido em uma parte mecânica e uma parte óptica.

A parte mecânica tem a função de sustentar a parte óptica e permitir a disposição e movimentação da amostra a ser estudada.

A *base* e a *coluna* do microscópio são responsáveis pela sustentação dos demais elementos e se situam na parte inferior do mesmo. O *tubo* ou *canhão* é o elemento que suporta a lente ocular, na extremidade superior do equipamento, enquanto o *revólver* é a peça giratória, que sustenta as lentes objetivas de diferentes ampliações.

Para disposição da amostra, utiliza-se a *platina*, que possui uma janela por onde passam

os raios luminosos. A movimentação da platina é determinada pelos *parafusos macrométrico* e *micrométrico*, responsáveis pelos movimentos verticais rápidos e lentos, respectivamente, e pelo “*charriot*”, elemento que movimenta a lâmina no plano de observação.

A parte óptica é a responsável pela visualização da amostra analisada e aumento da imagem obtida. É composta inicialmente por uma *fonte luminosa*, geralmente de intensidade regulável e um *diafragma*, constituído por palhetas que permitem regular a intensidade da luz que incide no campo de visão do microscópio.

Para formação da imagem são utilizados três tipos de lentes: *condensador*, conjunto de lentes convergentes que espalham a luz da fonte luminosa no campo de visão do microscópio; *objetivas*, que permitem ampliar a imagem do objeto; e *oculares*, que permitem ampliar a imagem real formada pela objetiva, transformando-a em imagem virtual [32].

Na figura 4.6 é possível observar os elementos mecânicos e ópticos que compõem um microscópio óptico.

Figura 4.6: Microscópio óptico e seus componentes [33].

A ampliação total de um microscópio óptico é dada pelo produto do aumento da lente objetiva pelo aumento da lente ocular.

4.6 Microscópio Eletrônico de Varredura

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) é composto por: coluna principal, sistemas de varredura e processamento do sinal detectado, sistema de observação e registro da imagem e sistema de vácuo.

A *coluna* do MEV consiste em um tubo, onde localizam-se o canhão emissor do feixe de elétrons, as lentes eletromagnéticas, as bobinas de varredura, a câmara da amostra e os detectores de sinal.

O *canhão emissor* é o responsável pela extração de elétrons de um metal. Ele é composto por um cátodo (fonte), uma grade polarizadora e o ânodo. Entre o cátodo e a grade polarizadora é aplicada uma diferença de potencial de 1 a 30kV, suficiente para acelerar os elétrons na direção do ânodo. A geometria dos dispositivos favorece a focalização do feixe.

Em seguida, o feixe atravessa as *lentes eletromagnéticas*, que definem o diâmetro da sonda que vai varrer a amostra. A sonda passa, então, pela *lente objetiva*, que abriga as bobinas defletoras do feixe e o astigmador, e é a responsável pela focalização da sonda na amostra. A distância entre a superfície inferior da lente objetiva e a amostra é conhecida como *distância de trabalho WD* (ou do inglês *work distance*).

Quando o feixe de elétrons atinge e interage com a amostra vários sinais podem ser emitidos: elétrons secundários, elétrons primários retro-espalhados, elétrons Auger, catodo luminescência e raios X característicos. Cada um desses sinais pode ser adquirido, desde que usado o coletor adequado. Em geral coleta-se os elétrons secundários, pois estes são emitidos a diferentes profundidades da amostra e podem ser coletados simultaneamente. Os elétrons secundários são acelerados por um potencial positivo e coletados por um detector cintilador acoplado a uma fotomultiplicadora, que é conectada ao sistema de aquisição de imagem. A cada ponto que o feixe incide na amostra, existe um ponto correspondente, com uma determinada quantidade de elétrons secundários detectados, para formação da imagem.

Na figura 4.7 é possível identificar os componentes de um microscópio eletrônico de varredura.

Figura 4.7: Diagrama de um microscópio eletrônico de varredura e seus componentes [34].

Diferenças na topografia e composição elementar da amostra geram diferentes formas de emissão de elétrons secundários e, conseqüentemente, diferentes intensidades e características para cada ponto da imagem.

Embora o microscópio eletrônico de varredura possua um poder de ampliação cerca de 100 vezes maior que o microscópio óptico, sua utilização exige, em alguns casos, tratamento prévio da amostra. No caso de amostras não condutoras, como fragmentos biológicos e compostos poliméricos, por exemplo, é necessário o recobrimento das amostras com uma fina camada de ouro, que permite o escoamento dos elétrons da amostras e evita os efeitos de carregamento eletrônico que podem gerar distorções na imagem obtida.

Além do maior poder de aumento, a microscopia eletrônica facilita as medidas de alcance dos íons nos materiais, visto que a visualização lateral das amostras é realizada de forma mais simples do que na microscopia ótica.

4.7 Métodos de Simulação

A comparação dos resultados teóricos e experimentais da interação dos íons com a matéria é possível através do uso de programas de simulação. Uma vez que o cálculo do poder de freamento S nos materiais exige o conhecimento da interação do íon incidente com cada elemento que compõe a amostra irradiada, torna-se necessário o uso de softwares que contêm as bases de dados existentes.

Uma das rotinas mais poderosas para cálculo de poder de freamento S e alcance R é o programa TRIM, “*The Transport of Ions in Matter*”. Esse programa faz parte de um grupo de programas chamados SRIM, “*The Stopping and Range of Ions in Matter*”, que utiliza o tratamento da mecânica quântica nas colisões íon - átomo até energias de 2 GeV/uma [35]. Os programas utilizam algoritmos estatísticos, que analisam as colisões coulombianas e as interações eletrônicas, e calculam a sobreposição dos dois fenômenos. Para o cálculo das interações do íon com os elétrons do alvo, onde ocorrem excitações e ionizações, inclui-se uma descrição de uma estrutura eletrônica coletiva do alvo e estrutura de ligação interatômica (com valores tabelados). O estado de carga do íon no átomo é descrito pelo conceito de carga efetiva, segundo o qual este parâmetro é dependente da velocidade de penetração do íon.

SRIM é o resultado do trabalho de J. P. Biersack na área de algoritmos de alcance de íons e J. F. Ziegler na teoria de freamento iônico [36]. Os programas do pacote SRIM possuem uma biblioteca interna com os compostos mais comuns utilizados como alvo. Além dos compostos da biblioteca, eles aceitam entradas a partir da composição elementar dos alvos, com a qual calculam a perda de energia utilizando a média estequiométrica do composto.

A configuração do programa TRIM permite a entrada de alvos complexos multielementares e compostos por várias camadas. Ele calcula a distribuição 3D final dos íons e os fenômenos associados à perda de energia: “*sputtering*”¹, ionização e produção de fônons. As cascatas atômicas geradas na passagem do íon, também podem ser visualizadas.

¹O fenômeno “*sputtering*” consiste na ejeção de átomos (ou íons) da amostra irradiada, gerada pelas colisões entre o íon incidente, de baixa energia, e os átomos do material.

Capítulo 5

Procedimento Experimental

5.1 Produção de danos

5.1.1 Irradiação das Amostras

As características dos polímeros irradiados são apresentados na tabela 5.1. Os valores de espessura e densidade foram fornecidos pelo fabricante [37, 38, 39].

Tabela 5.1: Características das amostras irradiadas.

Polímero	Nome comercial	Fabricante	Espessura (μm)	Densidade (g/cm^3)
Polycarbonato	Makrofol KG	Bayer S/A	8	1,20
PADC	Radtrack CR-39	Landauer Inc	900	1,28
Nitrato de Celulose	LR115	Kodak-Pathé France	12*	1,67

*O LR115 é comercializado pela Dosirad - France, sobre uma camada transparente de poliéster, de 100 μm de espessura.

Os polímeros foram irradiados no acelerador Cíclotron do laboratório ISL do Hahn-Meitner Institut (HMI) em Berlim (Alemanha), em setembro de 2006. A experiência ocorreu em colaboração com o prof. D. Fink, durante minha visita ao laboratório.

Na irradiação, utilizou-se feixe de Au^{26+} de 350 MeV (1,78 MeV/uma), com incidência normal nas amostras.

O tempo de irradiação variou de acordo com a fluência desejada. As amostras CR39 e LR115 foram irradiadas apenas com um valor de fluência enquanto o Makrofol foi irradiado

com três diferentes valores. As correntes de feixe e a fluência dos íons sobre as amostras são apresentados na tabela 5.2.

Tabela 5.2: Correntes de feixe e dose total de irradiação das amostras.

Amostra	$i_{\text{feixe}}(\text{nA})$	Fluência(cm^{-2})
Makrofol KG	2,5	$1,3 \times 10^8$
	23	$1,2 \times 10^9$
	23	1×10^{11}
CR39	5,7	1×10^9
LR115	5,7	1×10^9

O porta amostras possuía dimensões de aproximadamente $30 \times 30 \text{ cm}^2$, onde era possível dispor um grande número de amostras de diferentes dimensões. O suporte para o porta amostras, na câmara de irradiação, possuía 4 graus de liberdade: x, y, z e rotação ao longo do eixo axial da câmara, conforme figura 5.1.

As folhas de Makrofol KG foram dispostas no porta amostras formando uma superposição de 6 folhas posicionadas perpendicularmente ao feixe, conforme figura 5.2. O objetivo dessa forma de disposição foi obter amostras com diferentes valores de poder de freamento eletrônico e, conseqüentemente, diferentes valores de energia total depositada em cada folha, para posteriormente verificar a existência de dependência desses parâmetros com os danos gerados.

Após a irradiação, todas as amostras foram armazenadas em ambiente seco.

Figura 5.1: Porta amostras posicionado na câmara de irradiação aberta.

Figura 5.2: Disposição das folhas de Makrofol KG para irradiação.

5.1.2 Simulações de Alcance e Poder de Freamento dos íons

Com o programa TRIM 98, foi possível simular o alcance R , e o “straggling”¹ longitudinal e lateral dos íons de Au com 350 MeV, nos polímeros estudados. O “straggling” longitudinal dá uma idéia do “straggling” energético dos íons, pois a variação no alcance é consequência da variação na energia do íon. A tabela 5.3 apresenta os valores obtidos para os diferentes materiais, utilizando-se a simulação de 10000 íons incidentes na amostra.

Tabela 5.3: Alcances R , “straggling” longitudinal e “straggling” lateral dos íons de Au em diferentes polímeros, calculados com programa TRIM 98.

Amostra	R_{Au} (μm)	“Straggling” longitudinal(μm)	“Straggling” lateral(μm)
Makrofol KG	39,25	0,71	0,49
CR39	36,14	0,67	0,76
LR115	31,11	0,63	0,44

Como se observa da tabela, o “straggling” lateral e longitudinal são pequenos, comparados ao alcance dos íons. A figura da trajetória dos íons, figura 5.3, fornecida pelo programa, ilustra melhor essa característica.

Figura 5.3: Trajetória e “straggling” lateral dos íons de Au de 350 MeV nos diferentes polímeros irradiados - simulação TRIM.

¹O “straggling” espacial dá a informação sobre a variação da posição final do íon nas direções longitudinal e transversal a sua direção de incidência. Além deste, existe o “straggling” energético, que dá informação sobre a variação do valor da energia dos íons, após atravessarem determinada espessura do material irradiado. Como os íons ficaram implantados no material, não será possível analisar o “straggling” energético.

Também foi possível simular os valores de poder de freamento eletrônico S_e e nuclear S_n dos íons durante sua interação com o material do alvo. Na figura 5.4 é possível verificar o comportamento da curva de poder de freamento dos íons de Au em policarbonato, em função da energia E do íon.

Figura 5.4: Poder de freamento eletrônico S_e , nuclear S_n e total S_t dos íons de Au em policarbonato, em função da energia E do íon - simulação TRIM.

Figura 5.5: Poder de freamento eletrônico S_e , nuclear S_n e total S_t dos íons de Au, com energia inicial de 350 MeV, em função da penetração x em policarbonato - simulação TRIM.

Observa-se que para energias menores ou da ordem de 1 MeV, o poder de freamento nuclear é mais intenso que o eletrônico, enquanto que para energias maiores o segundo domina. O fato do poder de freamento eletrônico ser dominante para altas energias é uma característica geral da teoria de perda de energia dos íons nos materiais. Por outro lado, o valor de energia abaixo do qual o poder de freamento nuclear predomina sobre o eletrônico é uma característica da combinação feixe e alvo.

É interessante também verificar o perfil do poder de freamento durante a penetração em um alvo. A figura 5.5 apresenta as curvas de poder de freamento dos íons de Au, com energia inicial de 350 MeV, penetrando em policarbonato.

Da figura 5.5, percebe-se que, ao longo de grande parte do comprimento de penetração, a perda de energia dos íons se deve principalmente ao poder de freamento eletrônico. Somente no último μm , o poder de freamento nuclear passa a atuar como fenômeno predominante. Isso pode ser entendido como um efeito de perda relativa da energia. Quando o íon encontra-se no

regime de poder de freamento eletrônico, ele possui alta energia e a sua perda de energia por unidade de comprimento, devido às ionizações e excitações, é pequena comparada a sua energia total. Por outro lado, na situação de menor energia, onde prevalece o poder de freamento nuclear, as interações entre os íons do feixe e os átomos do material se comportam como colisões entre partículas clássicas, onde a perda de energia depende essencialmente da relação entre as massas dos átomos. Logo, uma grande parte da energia total remanescente do íon é transferida a um átomo do alvo em cada colisão, o que leva a rápida perda relativa da energia por unidade de comprimento. Esse comportamento pode ser entendido mais facilmente, construindo a curva do poder de freamento total $S_t = -dE/dx$ dividido pela energia E do íon em função da posição x de penetração. Essa curva, figura 5.6, corresponde a perda relativa da energia do íon por unidade de comprimento, conforme discutido no parágrafo anterior. Através do gráfico, é possível observar de forma mais clara, o rápido aumento da perda relativa da energia por unidade de comprimento no final da trajetória do íon.

Além do perfil da taxa de perda de energia por unidade de comprimento, também é importante conhecer os valores de energia total dos íons ao longo da penetração no material, que estão ilustrados na figura 5.7, para penetração de Au em polycarbonato e foram calculados efetuando-se numericamente a integral da curva do poder de freamento total, figura 5.5.

Figura 5.6: Perda relativa da energia por unidade de comprimento dos íons de Au, com energia inicial de 350 MeV, em função da penetração x em polycarbonato - simulação TRIM.

Figura 5.7: Energia total dos íons de Au, com energia inicial de 350 MeV, em função da penetração x em polycarbonato - simulação TRIM.

Da figura 5.7, obteve-se a variação da energia dos íons de Au na sua passagem através de cada uma das 6 folhas superpostas durante a irradiação. Dividindo a variação total de energia pela espessura da folha atravessada ($8 \mu\text{m}$), foi possível determinar a perda média de energia por unidade de comprimento em cada folha irradiada, conforme apresentado na tabela 5.4. Nas folhas em que houve maior deposição de energia por unidade de comprimento, 1 e 2, espera-se que o feixe de Au tenha causado mais danos à estrutura do polímero. Além disso, de acordo com a simulação de alcance, os íons de Au não devem ter penetrado na última folha, ficando implantados na 5ª folha.

Tabela 5.4: Variação da energia ΔE e perda média de energia por unidade de comprimento S_t^{medio} nas folhas de policarbonato irradiadas com íons de Au com energia inicial de 350 MeV.

Folha	ΔE (MeV)	S_t^{medio} (MeV/ μm)
1	114,1	14,26
2	104,9	13,11
3	77,4	9,67
4	36,2	4,53
5	17,4	2,17

Da mesma forma, utilizou-se o programa TRIM para simular os valores de poder de freamento eletrônico S_e e nuclear S_n dos íons de Au em função da sua energia E , e da penetração x no CR39, figuras 5.8 e 5.9, respectivamente.

Figura 5.8: Poder de freamento eletrônico S_e , nuclear S_n e total S_t dos íons de Au em CR39, em função da energia E do íon - simulação TRIM.

Figura 5.9: Poder de freamento eletrônico S_e , nuclear S_n e total S_t dos íons de Au, com energia inicial de 350 MeV, em função da penetração x em CR39 - simulação TRIM.

Das figuras observa-se que o poder de freamento nuclear é dominante para energias menores que 1 MeV, aproximadamente, enquanto o eletrônico se torna mais intenso para energias mais altas. Esse comportamento é muito semelhante ao encontrado para o Makrofol KG, seção 5.1.2, sendo observado um pequeno aumento no valor máximo do poder de freamento do CR39, em relação ao Makrofol, para energias mais altas, o que se reflete no menor valor de alcance dos íons ao penetrar nesse material.

Finalmente, o mesmo procedimento foi efetuado para o LR115, tendo sido calculadas as curvas dos poderes de freamento eletrônico S_e , nuclear S_n e total S_t dos íons de Au de 350 MeV nesse material, em função da energia E e da distância de penetração x no material, figuras 5.10 e 5.11, respectivamente.

Figura 5.10: Poder de freamento eletrônico S_e , nuclear S_n e total S_t dos íons de Au em LR115, em função da energia E do íon - simulação TRIM.

Figura 5.11: Poder de freamento eletrônico S_e , nuclear S_n e total S_t dos íons de Au, com energia inicial de 350 MeV, em função da penetração x em LR115 - simulação TRIM. A linha vertical representa a espessura da região ativa da amostra de LR115.

A área sensível do LR115 possui espessura de 12 μm , sobre uma base de poliéster de 100 μm . Dessa forma, a curva apresentada na figura 5.11 indica que os íons de Au atravessaram a espessura ativa da amostra e implantaram-se no substrato de poliéster. Da figura também verifica-se que a máxima deposição de energia ocorre na região ativa da amostra. Ao integrar a curva do poder de freamento total de 0 a 12 μm , e dividir pela espessura de 12 μm , obteve-se o valor do poder de freamento total médio na espessura ativa do LR115:

$$S_t^{\text{medio}} = 17,28 \text{ MeV}/\mu\text{m} \quad (5.1)$$

5.2 Análises dos danos - espectroscopia

5.2.1 FT-IR

As amostras foram analisadas através da técnica FT-IR no espectrômetro *Espectrum GX* da *Perkin Elmer*, no laboratório LACIFID do IFUSP, figuras 5.12 e 5.13. A região de exposição da amostra foi de 1 cm².

A comprimento de onda do feixe utilizado variou na região de número de onda ν de 400 a 4000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹, sendo $\nu = 1/\lambda$. O software de aquisição de dados efetuava a média de 32 medidas para cálculo da transformada de Fourier.

Para aquisição dos espectros utilizou-se a função de supressão do espectro de água e de CO₂. Além disso, o espectro de fundo, adquirido antes dos demais, foi automaticamente subtraído dos espectros armazenados pelo sistema.

Figura 5.12: Espectrômetro *Espectrum GX* utilizado para análise FT-IR no LACIFID - IFUSP.

Figura 5.13: Detalhe do porta amostras do espectrômetro *Espectrum GX*.

5.2.2 XRD

As amostras foram analisadas pela técnica XRD em um difratômetro *Rigaku*, modelo *Ultima +*, com geometria “*theta-theta*”, no Laboratório de Cristalografia (LCr) do IFUSP. Na geometria utilizada, tanto o detector quanto o tubo de raios X variam sua posição angular durante a medida, como pode ser visto no diagrama esquemático, figura 5.14, e na foto do equipamento, figura 5.15.

Os raios X eram produzidos em um gerador de 3 kW, com ânodo de Cu, sob tensão de 40 kV e correntes de 30 ou 20 mA. Após a produção, os raios X atravessavam um colimador de abertura angular 1° e, em seguida, uma fenda de abertura 10 mm (S1 na figura 5.14). Após incidência na amostra, o feixe difratado atravessava um colimador de abertura angular 1° e uma fenda de abertura 0,3 mm (S2 na figura 5.14), de onde seguia em direção ao monocromador. Finalmente, após atravessar uma terceira fenda, de abertura 0,6 mm, posicionada em frente ao detector, o feixe era coletado.

Figura 5.14: Diagrama esquemático do difratômetro *Rigaku* com geometria *theta - theta*. A: Foco do raio X, B: Centro do goniômetro, C: Centro da fenda receptora, (1): Fenda de divergência, (2): Fenda receptora, (3): Fenda espalhadora, S1: Braço da fenda de divergência, S2: Braço da fenda receptora, R: Raio do goniômetro (185 mm), α : Ângulo de abertura do feixe, γ : Ângulo de divergência horizontal, θ : Ângulo de Bragg [40].

Cada amostra foi esticada sobre uma lâmina de vidro, com auxílio de uma fina camada de graxa de silicone. Em seguida, foi disposta no porta amostras do equipamento, figura 5.16, o qual foi rotacionado durante todo o tempo de medida, para evitar efeitos de anisotropia na aderência da amostra à lâmina de vidro.

Figura 5.15: Difratorômetro *Rigaku* utilizado para análise XRD no LCr - IFUSP.

Figura 5.16: Detalhe do porta amostras do difratorômetro *Rigaku*.

A corrente de produção de raios X, o intervalo angular estudado, os passos de variação angular e o tempo de aquisição de cada ponto do espectro são apresentados na tabela 5.5.

Tabela 5.5: Correntes de produção de raios X, intervalo angular, passo de variação angular e tempo de aquisição de cada ponto do espectro XRD adquirido das amostras.

Amostra	$i_{Cu}(mA)$	Intervalo angular	Passo	$t_{aquisicao}(s)$
Makrofol KG	30	$10^{\circ} - 35^{\circ}$	$0,05^{\circ}$	5
CR39	30	$10^{\circ} - 60^{\circ}$	$0,08^{\circ}$	5
LR115 (frente)	20	$10^{\circ} - 80^{\circ}$	$0,05^{\circ}$	20
LR115 (verso)	20	$10^{\circ} - 35^{\circ}$	$0,08^{\circ}$	2
LR115 (verso)	20	$35^{\circ} - 60^{\circ}$	$0,05^{\circ}$	5

A amostra de LR115 foi analisada dos dois lados, por possuir o substrato de poliéster. Procurou-se verificar se os picos observados eram característicos do LR115 ou do substrato. Além disso, para análises de LR115 utilizou-se um valor mais baixo de corrente no ânodo de Cu, devido à grande intensidade das linhas observadas no espectro de difração de raios X da amostra. Variações nos valores do passo angular e do tempo de aquisição de cada ponto, foram

definidas visando otimizar a estatística e o tempo de aquisição total do espectro.

Tomou-se o cuidado de subtrair o espectro XRD, correspondente ao substrato (vidro + graxa), dos espectros medidos.

5.2.3 ERDA

As amostras irradiadas também foram analisadas pela técnica ERDA, na estação de análise multi-uso, figura 5.17, do Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos LAMFI. Na figuras 5.18 é possível observar detalhes da vista interna da câmara de irradiação e do porta amostras, onde era possível posicionar 3 amostras simultaneamente.

Figura 5.17: Vista superior da estação de análise multiuso do LAMFI, onde foram efetuadas as medidas ERDA.

Figura 5.18: Detalhe da vista interna da estação de análise multiuso do LAMFI.

Nas medidas, utilizou-se feixe incidente de He^+ de energia 2,2 MeV e corrente 10 nA, com ângulo de incidência $\varphi = 80^\circ$ em relação à direção normal à superfície da amostra, visando medir os átomos de H de recuo. O detector frontal foi posicionado na direção $\phi = 15^\circ$, tendo sido disposta em sua frente, uma folha de Al de $2,61 \text{ mg/cm}^2$ de espessura, para impedir a detecção de outros elementos, além do hidrogênio.

Embora a técnica de análise ERDA permita fazer uma medida eficiente do teor de átomos de hidrogênio, ela leva à modificação desse teor com o aumento do tempo de análise, visto que para medir os átomos H, estes precisam ser ejetados da amostra, o que faz variar o número

de átomos de H na amostra ao longo do tempo de aquisição do espectro. Para obter um valor mais acurado na medida do H, foram adquiridos 5 espectros para cada amostra, com carga de $2 \mu\text{C}$ cada. A partir desses espectros será possível extrapolar o valor do teor de H, para a condição ideal, na qual nenhum átomo de H teria sido ejetado da amostra.

5.3 Análise dos rastos - “Etching”

5.3.1 Corrosão Química

A corrosão química foi efetuada após a análise espectroscópica dos danos, uma vez que após ter sido efetuada, perde-se a informação dos danos gerados, restando apenas a etapa de análise morfológica dos poros formados.

A corrosão dos rastos, formados nos polímeros durante a irradiação, foi efetuada em solução de NaOH, de concentração 6M e à temperatura de 70°C . A solução foi mantida a temperatura constante, com o uso de um banho térmico de glicerina, aquecido por uma resistência elétrica e controlado por um termostato de precisão 1°C . Um agitador mecânico foi utilizado na glicerina para garantir a uniformidade da temperatura. Nas figuras 5.19 e 5.20 é possível observar, respectivamente, a figura esquemática e a foto do aparato experimental usado.

Figura 5.19: Desenho esquemático do banho térmico, utilizado para corrosão das amostras.

Figura 5.20: Arranjo experimental utilizado para corrosão das amostras.

Antes da corrosão, cada amostra foi dividida em várias réplicas, que foram submetidas a solução de NaOH durante intervalos de tempo variando entre 2 e 40 min. Optou-se pela corro-

são em diferentes intervalos de tempo, para determinar os coeficientes de corrosão volumétrica V_B dos polímeros.

Após serem retiradas da solução de NaOH, todas as amostras foram imediatamente lavadas em água destilada, para interromper o processo químico.

5.3.2 Microscopia Ótica

Os poros corroídos foram analisados no Laboratório de Dosimetria do IFUSP, com o microscópio ótico *Leitz Diaplan*, acoplado a uma câmara de vídeo *CCD color JVC TK-C1380* e a uma placa digitalizadora *Leica Meteor II Image Driver*, que podem ser visualizados na figura 5.21. O microscópio possui lentes objetivas de aumento de 4x, 10x, 20x, 40x e 63x e uma lente binocular de aumento 10x.

Figura 5.21: Microscópio ótico do Laboratório de Dosimetria do IFUSP.

O software *Leica QWin* [21, 41], desenvolvido para o sistema operacional Windows, foi utilizado para aquisição e análise das imagens. Esse software faz a detecção automática de rastros nas imagens digitalizadas, através do contraste de cores da imagem. Em seguida à detecção, o programa faz a contagem dos rastros, determinando suas características como área, diâmetro, excentricidade, etc [41, 42].

O sistema ainda permite ao usuário utilizar filtros nas características dos poros, visando diferenciar os rastros característicos de uma amostra das pequenas imperfeições da superfície

ou de rastros de radiação ambiental¹.

Antes das medidas foi efetuada a calibração do sistema, para cada lente, através de uma escala calibrada da *Graticules Pyser SGI Ltda* contendo 100 divisões em 1 mm. Os valores obtidos na calibração de pixels para μm , foram inseridos como parâmetros no programa *Leica*, para que as medidas de densidade, área e diâmetro fossem obtidas diretamente em unidades métricas.

5.3.3 Microscopia Eletrônica

Para as análises das amostras com maior densidade de poros e para visualização lateral dos filmes corroídos, utilizou-se os microscópios eletrônicos *Zeiss DSM 940A* do NAP/MEPA² no Centro de Microscopia Eletrônica da Esalq³, e *Jeol 6460LV* do Laboratório de Filmes Finos LFF do IFUSP, figuras 5.22 e 5.23, respectivamente.

Figura 5.22: Microscópio eletrônico Zeiss, do NAP/MEPA, Esalq.

Figura 5.23: Microscópio eletrônico Jeol, do LFF, IFUSP.

Antes da análise, as amostras foram recobertas com uma camada de ouro, para facilitar o escoamento dos elétrons na amostra e evitar efeitos de carregamento. Como as análises foram

¹Rastos gerados por radiação ambiental possuem diâmetro, densidade e forma diferentes dos rastros provenientes da radiação com feixes iônicos.

²Núcleo de Apoio a Pesquisa em Microscopia Eletrônica Aplicada a Pesquisa Agropecuária

³Escola Superior Agricultura Luiz de Queirós

efetuadas em microscópios com características diferentes, as condições de recobrimento e de operação desses microscópios variaram. A tabela 5.6 apresenta as condições experimentais utilizadas para a evaporação do ouro nas amostras e para as medidas, nos microscópios *Zeiss* e *Jeol*.

Tabela 5.6: Condições experimentais utilizadas nas evaporadoras e nos microscópios eletrônicos do NAP/MEP e do LFF, para análise das amostras corroídas.

Condição experimental	NAP/MEPA	LFF
Evaporadora	<i>Bal-Tec SCD050</i>	<i>Denton Vacuum – Desk II</i>
corrente (mA)	50	10
tempo (s)	150	120
MEV	<i>Zeiss DSM 940A</i>	<i>Jeol 6460LV</i>
corrente de filamento (μA)	80	116
tensão aceleradora (kV)	10	20
distância de trabalho (mm)	11, 12	22, 23

As imagens das amostras foram adquiridas com diferentes ampliações para determinação de parâmetros como densidade, diâmetro e comprimento dos poros, além do dano à superfície do material após a corrosão química.

Os dois microscópios utilizados eram conectados a microcomputadores, que permitiam a digitalização das imagens obtidas.

Capítulo 6

Resultados e Análise

Como o policarbonato foi irradiado sob diferentes doses e energias¹, sua análise será subdividida de acordo com cada técnica utilizada. No caso do CR39 e LR115, os resultados serão apresentados sem subdivisão, por questão de simplicidade, já que apenas uma amostra de cada um desses materiais foi irradiada.

6.1 Policarbonato

6.1.1 FTIR

A figura 6.1 apresenta os espectros obtidos para transmissão da radiação infravermelha nas folhas 1 a 6 de Makrofol KG para as diferentes doses de radiação aplicadas.

Cada pico de absorção (vale de transmitância) observado nos espectros corresponde a uma determinada ligação do composto em um específico estado de vibração.

É possível observar nos espectros obtidos que nas regiões de $2000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ e $3200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, indicadas na figura 6.1 por RA, não existe nenhuma banda de absorção nítida (exceto em $\nu = 2239 \text{ cm}^{-1}$, que é pouco intensa). Apesar disso, o valor da transmitância nessa região apresenta variações na sua intensidade, com máximos e mínimos.

¹A superposição das folhas, utilizada durante a irradiação, faz com que cada folha receba uma deposição diferente de energia, como foi discutido na seção 5.1.2.

Figura 6.1: Espectro de transmissão de infravermelho do Makrofol KG: a)folha 1, b)folha 2, c)folha 3, d)folha 4, e)folha 5, f)folha 6.

Os comprimentos de onda, correspondentes aos máximos e mínimos, são coincidentes para diferentes doses de irradiação, mas não para diferentes folhas. Verificando que as folhas 1, 5 e

6 não estão em coincidência com a folha não irradiada, não foi possível associar as variações observadas às posições das folhas durante a irradiação. Em consequência, foi possível concluir que esse resultado não se deve à irradiação das amostras, mas a alguma característica específica do filme, que varia de uma amostra para outra. Para explicar o efeito, duas hipóteses foram levantadas: existência de direção preferencial do filme (polarização das moléculas do material) ou não-uniformidade do filme devido ao processo de laminação deste.

Para verificar a possível existência de polarização, foram adquiridos os espectros de transmissão da radiação IR para uma mesma amostra de Makrofol KG, não irradiada, em três orientações diferentes: vertical, horizontal e à 45° . Como é possível observar na figura 6.2 os espectros têm formas similares, não apresentando variações significativas em nenhum intervalo de comprimento de onda, inclusive na região RA. Logo, foi possível inferir que a variação de intensidade observada nos espectros das folhas irradiadas não se deve às variações na orientação molecular das folhas.

Para verificar a segunda hipótese levantada, adquiriu-se o espectro de transmissão IR de cinco amostras de Makrofol KG não irradiadas, de área 1 cm^2 , aproximadamente, recortadas de diferentes regiões da mesma folha. Nos espectros obtidos na figura 6.3, percebe-se a mesma variação de intensidade na região RA, observada na figura 6.1, para as folhas 1, 5 e 6. Logo, conclui-se que essas variações ocorrem devido a algum tipo de não-uniformidade do filme.

Figura 6.2: Espectro de transmissão de infravermelho do Makrofol KG, não irradiado, em três orientações distintas.

Figura 6.3: Espectro de transmissão de infravermelho de diferentes amostras de Makrofol KG, não irradiado.

Para entender quais características do filme podem levar aos resultados obtidos, iniciou-se o estudo da propagação de ondas eletromagnéticas em filmes finos.

Quando uma onda eletromagnética incide na superfície da interface entre dois meios com índices de refração diferentes, parte da intensidade incidente é transmitida enquanto outra parte é refletida. Quando a onda incide em uma lâmina de espessura d e índice de refração n , a transmissão e a reflexão podem ocorrer em cada uma das interfaces entre o material e o meio (no caso do ar, $n_0 = 1$). Em especial, podem ocorrer sucessivas reflexões, de parte da onda incidente, dentro da lâmina, antes que haja transmissão total¹. Nesse caso, a onda refletida sucessivas vezes deverá se compor com a onda transmitida para formar a onda resultante. Ao utilizar o tratamento ondulatório, verifica-se que a onda resultante é dada pela interferência entre as ondas incidente e refletida nas paredes do filme, cuja equação básica é [43]:

$$2nd = m\lambda \quad (6.1)$$

onde m é inteiro para interferência construtiva e semi-inteiro para interferência destrutiva.

No caso em que o produto nd é uma constante do material (espessura e índice refração definidos e constantes), os máximos e mínimos vão ocorrer para determinados valores de comprimento de onda λ . Neste ponto dois fatos devem ser discutidos. O primeiro é que as interferências devem refletir no espectro de transmissão um padrão oscilatório, do tipo *seno* ou *coseno*, pois provém da forma ondulatória da radiação eletromagnética². O segundo ponto é que toda região do filme que sofre incidência da radiação deve apresentar o mesmo valor do produto nd , para que se observe padrões de interferência, uma vez que ao haver variação no valor de nd , cada ponto do filme terá interferência construtiva para um comprimento de onda diferente, resultando em uma interferência total destrutiva na área observada.

Logo, para verificar se as variações da intensidade observadas se devem ao fenômeno de interferência, foram ajustadas funções cossenoidais à região RA de dois espectros de diferentes

¹A transmissão total (100 %) só irá ocorrer se o material possuir coeficiente de absorção nulo. Caso contrário, entenda-se por transmissão total, a transmissão de toda parte da onda que não foi absorvida.

²Embora deva apresentar uma forma oscilatória, a dependência da transmitância com o comprimento de onda é uma função complicada, com termos em *seno* e *coseno* de $\varphi = 4\pi nd/\lambda$. O desenvolvimento completo da expressão teórica de $T = T(\lambda)$ pode ser encontrado em [43].

folhas de PC, figura 6.4. Para facilitar o ajuste, foram extraídos os pontos experimentais no intervalo de comprimento de onda de $2800 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, por se tratar de uma intensa banda de absorção.

Figura 6.4: Ajuste cossenoidal ao espectro de transmissão de IR do Makrofol KG a) não irradiado, b) folha 6.

Das figuras, observa-se que a função *cosseno* se ajusta muito bem aos pontos experimentais, embora haja variação na amplitude das oscilações experimentais¹. Esse resultado, além de confirmar que as variações da transmitância são interferências construtivas e destrutivas, indica que o valor do produto nd é muito bem definido na região analisada de uma amostra ($\approx 1 \text{ cm}^2$). Por outro lado, o fato das oscilações apresentarem máximos e mínimos diferentes de uma folha para outra, sugere que a longas distâncias ($\approx 10 \text{ cm}$), ou seja, de uma amostra para outra, esse valor não é uniforme.

Métodos interativos, baseados na determinação dos valores de transmitância máxima e mínima foram desenvolvidos, por outros autores, para determinar separadamente os valores de n e d . Porém, tais métodos, exigem o uso de códigos bastante complexos. Além disso, o policarbonato possui muitas linhas de absorção na região do infravermelho, sendo possível observar apenas algumas oscilações, e dificultando uma possível determinação dos valores de n e d , a partir do espectro de transmissão da radiação².

¹A amplitude das oscilações diminui com a diminuição do comprimento de onda λ (ou aumento do recíproco do comprimento de onda ν), de acordo com uma função que envolve o coeficiente de absorção do material [43].

²O método de caracterização de filmes a partir das oscilações da transmitância é aplicado com sucesso à análise de filmes não orgânicos (como metais ou semi-condutores), pois estes não apresentam linhas de absorção na região da radiação IR. Alguns resultados podem ser encontrados em [44, 45].

Após interpretar as regiões oscilatórias do espectro de absorção, serão analisadas, agora, as bandas de absorção. Na tabela 6.1 é apresentada a indexação das bandas de absorção, observadas para o Makrofol KG.

Tabela 6.1: Bandas de absorção de radiação infravermelha em policarbonato, obtidos das referências [46] a [52].

Banda (cm^{-1})	Estrutura (modo de vibração) AA = anel aromático
490	– O – CO – O – (“ <i>stretching</i> ”)
563	= CH (deformação)
632	C $\equiv$ CH (deformação)
708	– O – CO – O – (“ <i>stretching</i> ”)
735	CH (AA - deform. fora do plano)
770	CH (AA - deform. fora do plano)
832	C = CH (AA - deform. fora do plano)
888	C – O – C (“ <i>stretching</i> ” simétrico)
919	OH (deform. fora do plano)
944	OH (deform. fora do plano)
960	CH = CH (AA deform. no plano)
1016	C = CH (AA deform. no plano)
1082	C = CH (AA deform. no plano)
1103	C – O (“ <i>stretching</i> ”)
1110	C – O (“ <i>stretching</i> ”)
1164	C – O (“ <i>stretching</i> ”)
1205	C – O (AA “ <i>stretching</i> ”)
1240	C – O – C (“ <i>stretching</i> ” assimétrico)
1290	C – O (“ <i>stretching</i> ”)
1370	C – CH ₃ (deform. simétrica)
1387	C – (CH ₃) ₂ (deform. simétrica)
1410	CH (AA - deform. no plano)
1450	C – CH ₃ (deform. assimétrica)
1465	OH (deform. fora no plano)
1506	AA “ <i>breathing</i> ” ¹
1602	C = C (AA “ <i>stretching</i> ”)
1773	C = O (“ <i>stretching</i> ” assimétrico)
1898	C = O (“ <i>stretching</i> ” simétrico)
2239	C $\equiv$ C (“ <i>stretching</i> ”)
2873	CH ₃ (“ <i>stretching</i> ” simétrico)
2936	CH ₃ (“ <i>stretching</i> ”)
2970	CH ₃ (“ <i>stretching</i> ” assimétrico)
3041	= CH (AA - “ <i>stretching</i> ”)
3059	= CH (AA - “ <i>stretching</i> ”)

Conhecendo a estrutura química do material e tendo indentificado as ligações correspondentes aos picos de absorção, foi possível estudar os tipos de danos gerados em policarbonato devido à irradiação.

Como se observa da tabela, as bandas encontradas correspondem a ligações do tipo CH, CC, CO e OH. Ao comparar cuidadosamente as ligações apresentadas na tabela com os espectros experimentais, figura 6.1, observa-se que os picos de absorção correspondentes a ligações do tipo CH ($\nu = 735, 770, 1370$ a $1450, 2873$ a 2970 cm^{-1}) e CO ($\nu = 490, 708, 888, 1103, 1110, 1290 \text{ cm}^{-1}$) têm intensidade diminuída com o aumento da dose de radiação aplicada à amostra. Por outro lado, ligações do tipo OH ($\nu = 919, 944 \text{ cm}^{-1}$) e $\text{C}\equiv\text{C}$ ($\nu = 632, 2239 \text{ cm}^{-1}$), que são pouco intensas, tem sua intensidade aumentada com o acréscimo da fluência de radiação. Além disso, a intensidade de absorção no intervalo de comprimento de onda de 1164 a 1240 cm^{-1} , encontra-se saturada, o que impede a análise de variação da absorção nessa região do espectro. Como a absorção nessa região corresponde a ligações químicas do tipo CO, que também são encontradas nas regiões acima descritas, essa saturação não irá prejudicar a análise.

Esse resultado se deve aos diferentes tipos de efeitos que a passagem do íon pode causar ao material. Durante sua passagem, o projétil, inicialmente, provoca um grande número de ionizações e excitações, que correspondem a quebras moleculares das cadeias poliméricas do material. Ao provocar tais quebras, o íon promove diminuição do número de compostos e ligações químicas da estrutura original do polímero, além de diminuir seu peso molecular. Ligações do tipo CH são facilmente quebradas, deixando um C com uma ligação pendente e um H livre. Esse H pode se combinar com outro H livre e ser liberado do material na forma de gás H_2 [53], ou pode se combinar com algum O que esteja com uma ligação pendente devido uma quebra em uma ligação CO, aumentando o número de ligações OH. O aumento do número de ligações OH pode ser observado na figura 6.5a), por exemplo, através do decréscimo da transmitância da amostra na região de comprimento de onda $\nu = 944 \text{ cm}^{-1}$. Enquanto isso, o C que ficou com uma ligação pendente se recombina com outro C ou um O vizinho, formando ligações duplas, do tipo $\text{C}=\text{O}$ ou $\text{C}=\text{C}$. Como, simultaneamente a essa recombinação

continuam ocorrendo as quebras moleculares, pois os íons continuam incidindo no material, os átomos de C, que fazem ligação dupla, podem ficar com uma terceira ligação pendente, originando então ligações triplas $C\equiv C$. Por essa razão, é difícil interpretar a variação do número de compostos com ligação dupla, uma vez que seria necessário estudar o equilíbrio entre a degradação dos compostos duplos, como precursores da formação de ligações triplas, e a formação dos compostos duplos, como consequência da degradação das ligações simples [54]. Com a recombinação das ligações pendentes, o número de compostos $C\equiv C$ aumenta com a dose de irradiação, figura 6.5b).

Figura 6.5: Espectro de transmissão de infravermelho da folha 1 do Makrofol KG, destacando as bandas com aumento de intensidade após irradiação a) ligação OH, b) ligação $C\equiv C$.

Embora seja possível observar, nos espectros de absorção IR obtidos neste trabalho, o aumento da intensidade dos picos correspondentes às ligações triplas e OH, tais picos ainda são pouco intensos, o que dificulta a análise do crescimento do número dos grupos funcionais correspondentes. Alguns trabalhos estabelecem relação entre a intensidade normalizada dos picos de absorção e a dose de irradiação aplicada ao polímero, porém nesses trabalhos, foram utilizadas doses de radiação maiores que 10^{11} íons/cm² [46, 47, 48, 54]. Como no presente trabalho a dose máxima foi 10^{11} íons/cm², os efeitos descritos e observados no espectros foram de pequena intensidade, não sendo possível estabelecer uma relação funcional entre as intensidades observadas e as doses de radiação.

Mesmo sendo de pequena intensidade, a formação do grupo alcino $C\equiv C$ é um resultado geral da irradiação com SHI¹(íons rápidos e pesados). Sua formação só é observada após irradiações com SHI porque exige que o plasma gerado na passagem do íon incidente atinja temperaturas maiores que 1000 K, implicando em uma energia eletrônica depositada maior que $2,6 \text{ MeV}/\mu\text{m}$ [5].

Além do aumento de ligações triplas, em geral, na análise de irradiação de diferentes polímeros por feixes iônicos é observado um aumento do número de ligações $C=C$ (alceno e dieno) [47] e uma diminuição de $C=O$, indicando degradação dos compostos monóxido e dióxido de carbono [46, 49, 55].

No caso da diminuição de intensidade dos picos correspondentes às ligações degradadas, foram contruídos os gráficos da intensidade A , normalizada pela intensidade A_0 dos picos da amostra não irradiada, em função da dose de radiação aplicada ao polímero. A figura 6.6 apresenta os resultados para ligações do tipo $C=C$ e CO . A intensidade A foi determinada como a área da curva gaussiana ajustada aos dados, na região da absorção específica, dos espectros da figura 6.1.

Figura 6.6: Intensidade normalizada de absorção da radiação IR, das bandas correspondentes às ligações a) $C = C$ b) CO .

¹São considerados SHI, “*swift heavy ions*”, íons com energia específica entre alguns MeV/uma e $100 \text{ MeV}/\text{uma}$, e velocidades da ordem de dezenas de $\text{MeV}/\mu\text{m}$ [56].

Verifica-se nos gráficos alguns pontos com elevados valores de incerteza, certamente associados à dificuldade na determinação da área do pico, visto que outros picos próximos, mesmo de pouca intensidade, dificultam o ajuste gaussiano.

Da figura 6.6a) é possível observar que a variação de intensidade dos picos não tem um comportamento definido como função do aumento da dose de irradiação, tendo diminuído em alguns casos ou variado ao redor de 1 em outros. Esse resultado é explicado pela composição entre os fenômenos de degradação das ligações duplas através da quebras moleculares na passagem dos íons e a formação de novas ligações duplas, a partir das ligações pendentes de moléculas que foram quebradas, conforme discutido anteriormente. No caso dos resultados da figura 6.6b), verifica-se que as ligações do tipo $O - C - O$, $\nu = 887 \text{ cm}^{-1}$, tem um comportamento de intensidade decrescente dos picos de absorção com o aumento da dose de irradiação, evidenciando a degradação das ligações simples do tipo $C - O$. Em contrapartida, as ligações do tipo $C=O$, $\nu = 1770 \text{ cm}^{-1}$, apresentam uma intensidade normalizada que varia em torno de 1, assim como apresentado pelas ligações do tipo $C=C$, da figura 6.6a).

Além de estudar a intensidade de absorção em função da fluência da irradiação nos polímeros, foi possível estudar essa intensidade em função do poder de freamento total médio S_t^{medio} nas folhas. A figura 6.7 apresenta o gráfico da intensidade dos picos de absorção das diferentes folhas normalizada pela intensidade dos picos da amostra não irradiada.

Do gráfico, é possível observar que nas quatro primeira folhas a intensidade dos picos apresenta uma pequena diminuição e que nas duas últimas o valor de intensidade normalizada é compatível com 1 dentro das barras de erro. Como foi visto na tabela 5.4, seção 5.1.2, nas duas primeiras folhas posicionadas em frente ao feixe de íons foi depositada a maior quantidade de energia média por unidade de comprimento. Nas folhas seguintes, uma quantidade menor foi sendo depositada até que na última folha nenhuma energia foi depositada, de acordo com a simulação de penetração dos íons no programa TRIM. Embora não seja possível extrair dos resultados experimentais uma relação entre a intensidade normalizada e o poder de freamento médio S_t^{medio} , os dados obtidos correspondem ao comportamento qualitativo esperado a partir da simulação pois mais quantidade de energia depositada deve gerar mais dano ao polímero.

Figura 6.7: Intensidade normalizada de absorção da radiação IR, em função do poder de freamento total médio nas folhas. Os índices numéricos nos pontos experimentais indicam a posição da folha durante a irradiação sendo 1 aquela posicionada no primeiro plano de irradiação e assim sucessivamente.

6.1.2 XRD

A figura 6.8 apresenta os espectros de difração de raios X obtidos na análise do Makrofol KG para as folhas 1 a 5, respectivamente, para as diferentes fluências de irradiação dos íons.

Em todos os espectros é possível observar o pico de difração no ângulo $2\theta = 17,3^\circ$, correspondendo a uma distância interplanar de $5,1 \text{ \AA}$ ¹, cuja intensidade foi diminuindo de acordo com o aumento da fluência dos íons na irradiação. Esse resultado indica que ocorreu amorfização do material, ou seja, o efeito da radiação gerou danos na região de estrutura cristalina do policarbonato, levando à diminuição do grau de ordenação das moléculas do material.

A partir de um ajuste gaussiano aos espectros da figura 6.8, construiu-se os gráficos da intensidade normalizada dos picos de difração das diferentes folhas, em função da dose de irradiação e em função do poder de freamento no Makrofol, figuras 6.9 e 6.10, respectivamente.

Do gráfico 6.9 observa-se que para diferentes valores de poder de freamento médio (diferentes folhas), sistematicamente, a área normalizada do pico diminui com o aumento da fluência dos íons na irradiação. Por outro lado, ao analisar a área normalizada em função do poder de

¹Conhecendo o valor do comprimento de onda do raio X difratado, neste caso K_α do Cu, calcula-se a distância interplanar através da Lei de Bragg, conforme descrito na seção 4.2.

freamento verifica-se um comportamento diferente do esperado.

Figura 6.8: Espectro XRD do Makrofol KG: a)folha 1, b)folha 2, c)folha 3, d)folha 4, e)folha 5.

Figura 6.9: Intensidade normalizada do pico de difração do Makrofol em função da fluência de irradiação dos íons.

Figura 6.10: Intensidade normalizada do pico de difração do Makrofol em função do poder de freamento total médio nas folhas. Os índices numéricos nas linhas pontilhadas indicam a posição da folha durante a irradiação.

A primeira observação é que a intensidade normalizada apresenta um valor mínimo para o poder de freamento correspondente a folha 3, o que se esperava que ocorresse para a folha 1, visto que esta recebeu a maior deposição de energia por unidade de comprimento. Além disso, a diferença entre os valores de intensidade normalizada da folha 3 e das demais folhas aumenta com a fluência dos íons. Uma possível explicação para esse resultado é a competição entre os fenômenos de quebra e recristalização. Conforme discutido na seção 2.2, o íon incidente gera uma trilha de plasma de alta temperatura em seu caminho através do alvo. A temperatura desse plasma de alta energia é dissipada, através de difusão, no material, e pode ser alta o suficiente para promover a recombinação das redes cristalinas danificadas. Portanto, durante a passagem do íon, os fenômenos de quebra e recristalização ocorrem simultaneamente, com uma intensidade dependente da energia do íon e da temperatura do plasma gerado, pois quanto mais energético o íon mais quebras devem ocorrer, porém maior será a temperatura deste plasma e conseqüentemente maior será a recristalização. Uma possível explicação para a intensidade máxima de quebras observada na 3ª folha é a possibilidade de que durante a penetração no Makrofol, a eficiência máxima de quebra ocorra para energia dos íons da ordem

de 100 MeV¹, que corresponde à energia que ele possui ao longo da 3ª folha.

Um fator que dificulta a análise dos danos é a pequena fluência de irradiação, comparada a outros trabalhos da literatura. No trabalho de Sun et al [48], por exemplo, para a fluência de $0,5 \times 10^{11}$ ions/cm², a intensidade normalizada é menor para um poder de freamento menor. Porém, ao aumentar a fluência (até 3×10^{12} ions/cm²) observa-se que este resultado é apenas um efeito de flutuação estatística, e obtendo-se menores intensidades normalizada quanto maior o poder de freamento na amostra. Além disso, trabalhos que apresentam dados com maior fluência dos íons conseguem gerar amorfização total da amostra, com desaparecimento do pico de difração [48], mesmo com íons de menor energia [57], o que não foi possível observar nos resultados deste trabalho.

Outro fato a ser levado em conta é que o efeito de amorfização depende não apenas da quebra das moléculas, mas também da desorganização dos átomos que compõe essas moléculas. Portanto, não é possível comparar diretamente os resultados obtidos por FTIR, onde se analisa apenas a diminuição de determinados compostos, com aqueles obtidos por difração XRD, onde o número de ligações químicas não precisa diminuir, basta que estas não apresentem simetria de translação.

6.1.3 ERDA

As figuras 6.11 e 6.12 apresentam os espectros, normalizados pela carga, energia e ângulo sólido obtidos na medida de hidrogênio de recuo das amostras irradiadas com Au de 350 MeV e não irradiada, respectivamente, utilizando feixe de He.

Para se determinar o teor de H nas amostras, cada uma delas foi analisada com carga 2 μ C do feixe de He. Foram realizadas cinco análises para a mesma amostra, gerando na amostra uma carga total, de íons de He, de 2, 4, 6, 8 e 10 μ C, após terminar a primeira, segunda, terceira, quarta e quinta análise, respectivamente.

¹De acordo com a simulação do TRIM, os íons de Au de energia inicial 350 MeV, tem aproximadamente 100 MeV após 20 μ m de penetração, conforme apresentado na seção 5.1.2.

Figura 6.11: Espectro ERDA das folhas de Makrofol KG irradiadas com diferentes fluências dos íons de Au e analisadas com feixe de He sob diferentes cargas: a) folha 1, 10^8 íons/ cm^2 ; b) folha 1, 10^9 íons/ cm^2 ; c) folha 1, 10^{11} íons/ cm^2 ; d) folha 3, 10^8 íons/ cm^2 ; e) folha 3, 10^9 íons/ cm^2 ; f) folha 3, 10^{11} íons/ cm^2 ; g) folha 5, 10^8 íons/ cm^2 ; h) folha 5, 10^9 íons/ cm^2 ; i) folha 5, 10^{11} íons/ cm^2 .

Figura 6.12: Espectro ERDA de uma folha de Makrofol não irradiada, analisada com feixe de He sob diferentes cargas.

É possível observar nos espectros que há, sistematicamente, uma diminuição da altura do patamar da curva de H de recuo. Isso indica que há perda de H da amostra durante a irradiação com feixe de He de 2,4 MeV. O problema a ser investigado, porém, é se houve perda de H durante a irradiação com feixe de Au de 350 MeV. Para tentar resolver esse problema, integrou-se as contagens dos espectros da figura 6.11, sendo possível obter a quantidade de eventos detectados devido aos hidrogênios de recuo. Os valores das integrais, não normalizadas¹, foram graficados em função da carga de He utilizada na análise ERDA, para as diferentes folhas irradiadas sob diferentes fluências, figura 6.13.

As linhas ajustadas aos valores obtidos das integrais, correspondem a funções de decaimento exponencial $y = y_0 + y_1 e^{-x}$. Os parâmetros do ajuste foram utilizados para determinar o valor $A = y_0 + y_1$ da curva ajustada no ponto de carga nula. O valor obtido é a melhor estimativa do número de contagens devido aos H contidos na amostra, pois corresponde ao resultado que deveria ser obtido antes de se extrair qualquer átomo de H da amostra.

Tendo o valor de A para as folhas irradiadas em diferentes posições e sob diferentes fluências, da figura 6.13b), c) e d), construiu-se o gráfico de A/A_0 para cada folha em função da fluência

¹Como foram utilizadas a mesma carga, energia e ângulo sólido nas análises das diferentes amostras, o fator de normalização é o mesmo para todas as amostras, e será cancelado ao efetuar a razão entre os resultados obtidos.

de irradiação, sendo A_0 , o valor obtido da curva ajustada aos dados da folha não irradiada, figura 6.13a).

Figura 6.13: Integral dos espectros ERDA, não normalizados, das folhas de Makrofol KG não irradiadas e irradiadas com diferentes fluências dos íons de Au e analisadas com feixe de He sob diferentes cargas: a) não irradiada, b) folha 1, c) folha 3, d) folha 5. As incertezas são menores que os pontos.

Da figura observa-se que valores de intensidade normalizada das folhas 3 e 5, sob a fluência de 10^8 íons/cm², são menores que os demais pontos experimentais. Os baixos valores obtidos são consequência dos baixos valores da área dos espectros ERDA, correspondentes à carga de 2 μC , nas folhas 3 e 5, conforme visto na figura 6.13. Como foi ajustada uma função exponencial aos dados experimentais, a variação nos valores de menor carga gera uma grande variação na forma da curva e, consequentemente, nos valores extrapolados.

Figura 6.14: Intensidade normalizada das contagens de H de recuo em função da fluência de irradiação nas amostras.

Como esse resultado não é sistemático para uma determinada folha, assim como não é sistemático para uma determinada fluência dos íons, não é possível afirmar que se deve à diminuição do teor de H nas respectivas amostras. Além disso, esperava-se obter uma diminuição maior desse teor nas amostras irradiadas com maior fluência de feixe, o que não foi observado. Por outro lado, embora não se saiba exatamente os fatores que levaram ao resultado obtido, vale a pena ressaltar que o menor valor de intensidade normalizada, na figura 6.14, foi obtido para a folha 3, que também apresentou menor intensidade no caso da análise XRD. A repetição desse resultado pode indicar que realmente ocorre algum efeito ou interação mais intensa na folha 3 e que não está sendo considerado neste trabalho. O fato desse efeito ser perceptível apenas para fluência de 10^8 íons/cm² pode ser devido à taxa de irradiação, associada a corrente do feixe de Au, que variou para as diferentes fluências dos íons. Conforme apresentado na tabela 5.2, seção 5.1.1, utilizou-se uma corrente de feixe dez vezes menor nas amostras irradiadas com 10^8 íons/cm², do que naquelas irradiadas com 10^9 e 10^{11} íons/cm². Isso significa que as amostras irradiadas sob menor fluência estiveram sujeitas a uma potência dez vezes menor, consequentemente menor temperatura e, portanto, menor recombinação dos danos.

Para verificar essa hipótese seria necessário analisar mais amostras, iniciando, por exemplo, com as folhas 2 e 4¹. Além disso, a medida ERDA deveria ser repetida para uma outra região da amostra², para verificar a reprodutibilidade da medida efetuada.

Uma forma de aumentar a confiabilidade e diminuir as fontes de incerteza dos resultados é realizar a medida ERDA simultaneamente à irradiação das amostras. Nesse caso, não seria usado feixe de He, uma vez que o próprio feixe de Au seria responsável pela emissão de átomos de H de recuo. Diversos trabalhos realizados com diferentes alvos, íons e energias de feixe, indicam que há diminuição no teor de H, O e C ³ após irradiação das amostras com íons [58]-[61]. Porém, essas medidas permitem apenas determinar a quantidade de H emitidos como átomos de recuo das colisões elásticas, que ocorrem principalmente no regime de freamento nuclear dos átomos do feixe. Sabe-se que no regime de freamento eletrônico dos íons durante penetração nos polímeros as ligações CH e OH são quebradas devido às ionizações, podendo haver recombinação dos H livres, que poderiam ser liberados para o ambiente na forma de H₂ [53]. Tais H, liberados na forma de gás, não seriam contabilizados através da metodologia proposta.

6.1.4 Corrosão Química

Após ter analisado os danos no Makrofol devido à passagem dos íons de Au, com técnicas não destrutivas, foi efetuada a corrosão química das amostras, gerando poros no material. Esses poros foram analisados através de um microscópio óptico e um microscópio eletrônico de varredura.

Nas figuras 6.15 e 6.16 é possível visualizar os poros gerados nas folhas 1 e 2, respectivamente, com diferentes tempos de corrosão química.

¹As amostras 2 e 4 não foram analisadas devido a inviabilidade de tempo diante do grande número de amostras que foram irradiadas.

²A área analisada pela técnica ERDA corresponde à área do feixe de He, que é de alguns mm².

³Apenas alguns trabalhos mostram diminuição do teor de C, outros afirmam que sua variação é desprezível em comparação com a variação do teor dos outros elementos leves.

Figura 6.15: Imagens obtidas, no microscópio eletrônico, dos poros gerados na folha 1 do Makrofol KG, irradiada com Au de 350 MeV, após corrosão química em solução NaOH 6M à 70 °C a) 5 min, b) 10 min, c) 20 min, d) 25 min, e) 30 min e f) 40 min de corrosão.

Figura 6.16: Imagens obtidas, no microscópio óptico, dos poros gerados na folha 2 do Makrofol KG, irradiada com Au de 350 MeV, após corrosão química em solução NaOH 6M à 70 °C a) 5 min, b) 10 min, c) 15 min, d) 20 min, e) 25 min e f) 40 min de corrosão.

Das figuras, observa-se que o diâmetro dos poros aumenta com o tempo de corrosão. Esse aumento se deve à velocidade de corrosão volumétrica V_B , que é responsável pela corrosão do material em todas as direções. Segundo o modelo proposto em [62], a corrosão volumétrica ocorre de maneira uniforme durante o tempo de exposição do material à solução química, sendo possível escrever :

$$D = 2V_B \cdot t \quad (6.2)$$

onde D é o diâmetro médio dos poros e t é o tempo de corrosão.

Portanto, para determinar a velocidade de corrosão volumétrica, no Makrofol, efetuou-se o ajuste dos valores do diâmetro médio dos poros em função do tempo de corrosão, para as cinco folhas irradiadas com feixe de Au sob fluência de 10^8 íons/cm², figura 6.17. Os valores dos diâmetros dos poros na folha 1, foram obtidos da calibração do microscópio eletrônico e, nas demais folhas, foram obtidos diretamente do programa de aquisição e análise de dados *Leica QWin*, utilizando as imagens do microscópio óptico. As incertezas dos dados experimentais correspondem ao desvio padrão da média dos valores de diâmetro dos poros e são da ordem do tamanho dos pontos na figura 6.17.

Figura 6.17: Ajuste linear aos valores de diâmetro médio dos poros em Makrofol a) medidos com microscópio eletrônico b) medidos com microscópio óptico; para as diferentes folhas irradiadas sob fluência de 10^8 íons/cm² e corroídas com solução NaOH 6M à 70 °C.

Não foram observados poros na folha 6. Isso era esperado, já que de acordo com as simulações de alcance do program TRIM 98, seção 5.1.2, os íon de Au não penetram na folha 6 e ficam implantados na folha 5.

Na tabela 6.2 são apresentados os valores obtidos para os coeficientes angulares a^1 das retas ajustadas na figura 6.17.

Tabela 6.2: Valores dos coeficientes angulares das retas ajustadas aos valores de diâmetro médio dos poros em função do tempo de corrosão, nas diferentes folhas de Makrofol KG, corroídas com solução NaOH 6M à 70 °C.

Folha	a ($\mu\text{m/h}$)
1	8,75(12)
2	7,71(11)
3	3,98(11)
4	2,74(12)
5	0,30(19)

Dos resultados apresentados na tabela 6.2, observa-se que os valores dos coeficientes angulares das retas aumentam com o poder de freamento dos íons de Au no material, o que não era esperado de acordo com o modelo adotado. Segundo Apel et al. [17], a velocidade de corrosão volumétrica V_B , que é a responsável por um desgaste constante em todas as direções, depende apenas do material irradiado e da composição e temperatura da solução de corrosão. Diante dessa definição e dos resultados obtidos conclui-se que o processo de corrosão ainda não atingiu o estágio em que apenas V_B atua no material. Dessa maneira, a evolução temporal do diâmetro dos poros deve ser descrita em termos de uma velocidade V_a de abertura dos poros.

A partir dos valores dos coeficientes angulares apresentados na tabela 6.2, foi possível calcular a velocidade de abertura dos poros V_a através da relação $V_a = a/2$. Os valores de V_a , obtidos para as diferentes folhas, são mostrados em função do poder de freamento médio dos íons de Au nas folhas, figura 6.18.

Um modelo mais adequado para descrever os resultados obtidos é assumir para a velocidade V_a de abertura dos poros, uma relação do tipo:

$$V_a = V_B + f(S) \quad (6.3)$$

onde $f(S)$ é uma função crescente do poder de freamento dos íons utilizados na irradiação do material.

¹Não são discutidos os valores dos coeficientes lineares das retas, pois o modelo linear não se aplica para a região de pequenos tempos de corrosão, onde o diâmetro do poro tende a zero [63, 64].

Figura 6.18: Valores de V_a obtidos em função do poder de freamento médio dos íons de Au em Makrofol KG. Os índices numéricos indicam as posições das folhas durante a irradiação. Os pontos incluem as incertezas experimentais e a linha que liga os pontos é apenas um guia visual.

A dependência da velocidade V_a com o poder de freamento se deve ao alcance radial dos danos gerados na passagem dos íons. Nas situações de maior poder de freamento, onde a energia total depositada é maior, as cascatas iônica e eletrônica podem atingir maiores valores de distância à trajetória do projétil e, portanto, sensibilizar uma região cilíndrica de maior raio em torno do rasto latente.

Para verificação do novo modelo proposto, são necessários muitos resultados experimentais com diferentes íons, incidindo em diferentes materiais, que serão corroídos sob várias soluções corrosivas, de concentração e temperaturas diversas, permitindo a confirmação da hipótese, com determinação da função $f(S)$, ou a refutação da mesma. Além disso, é conveniente irradiar folhas mais finas, para obtenção de um número maior de dados experimentais correspondentes a diferentes valores de poder de freamento médio dos íons.

Uma observação importante da figura 6.18 é a mudança de tendência do crescimento de V_B entre os pontos experimentais das folhas 3 e 4 do Makrofol. Essa alteração indica que a partir de um determinado valor de poder de freamento e energia total depositada, outros tipos de danos, que não ocorriam com baixa densidade de energia depositada, passam a ocorrer

na interação entre os íons incidentes e os átomos do material. Essa alteração deve ser a responsável pelos efeitos inesperados, observados para a folha 3 nas análises XRD e ERDA.

Diante dos resultados, a determinação de V_B deve ser efetuada apenas do ajuste de espessura da amostra, que apresenta diminuição em função do tempo de corrosão. Essa diminuição é o resultado da atuação da solução corrosiva em inúmeros pontos espalhados uniformemente sobre a superfície do material, desgastando-os em todas as direções¹. No caso em que a superfície do material apresenta certo grau de rugosidade é possível observar pequenas calotas esféricas geradas após a corrosão química da amostra, como observa-se na figura 6.19.

Figura 6.19: Imagens das folhas de Makrofol KG, corroídas em solução NaOH 6M à 70 °C a)folha não irradiada, 30 min de corrosão; b)folha 1 irradiada com Au de 350 MeV, 40 min de corrosão.

A dependência do diâmetro do poro com o poder de freamento dos íons, discutida anteriormente, também pode ser observada na figura 6.20, onde apresenta-se o diâmetro dos poros obtidos nas diferentes folhas, para o mesmo tempo de corrosão das amostras de Makrofol KG.

Outro fator a ser considerado ao mensurar o diâmetro dos poros é a resolução do equipamento de medida. Como se observa na figura 6.21, não foi possível observar os poros gerados nas amostras de Makrofol KG expostas a solução por apenas 2 min.

¹A figura 4.5 apresentada na seção 4.4 ilustra muito bem o modelo que assume corrosão em todas as direções e consequente diminuição da espessura.

Figura 6.20: Imagens das folhas de Makrofol KG, irradiadas com Au de 350 MeV, corroídas em solução NaOH 6M à 70 °C durante 40 min a)folha 2, b)folha 3, c)folha 4 d)folha 5, e) folha 6.

Figura 6.21: Imagens das folhas de Makrofol KG, irradiadas com Au de 350 MeV, corroídas em solução NaOH 6M à 70 °C durante 2 min a)folha 2, b)folha 3, c)folha 4, d)folha 5.

Além da velocidade de corrosão volumétrica V_B , a forma do poro é definida pela velocidade de corrosão ao longo do rasto iônico V_T . Para determinar essa velocidade, os poros devem ser observados lateralmente, situação na qual também é possível visualizar seu perfil ao longo da espessura do material.

Para visualizar a seção lateral dos poros, utilizou-se a técnica de fratura do polímero, após gelá-lo em nitrogênio líquido. Porém, no caso de amostras finas, é muito difícil efetuar adequadamente essa fratura. Na figura 6.22 é possível observar uma amostra de Makrofol KG, que embora possua poros na superfície, não permite análise lateral devido a uma inadequada preparação para microscopia.

Figura 6.22: Vista lateral da folha 2 de Makrofol KG, irradiadas com Au de 350 MeV, corroída em solução NaOH 6M à 70 °C durante 15 min.

Na verdade, não obteve-se sucesso na fratura de nenhuma amostra de Makrofol KG, pois mesmo sob baixa temperatura, as folhas não ficaram rígidas o suficiente para que a quebra gerasse uma superfície lateral lisa e definida. A dificuldade de fratura não ocorreu apenas no caso do Makrofol, mas em outros polímeros com espessuras de alguns μm . Alguns autores apontam uma alternativa para obtenção de uma vista lateral “limpa” e sem efeitos de estiramento ou franjas na borda, que prejudicam a determinação da forma real dos poros [65]. A técnica proposta consiste em degradar o polímero por foto-oxidação com luz ultra-violeta e posteriormente submetê-lo a temperatura -260 °C, utilizando um dispositivo especial para fraturar as amostras. A foto-oxidação altera as propriedades mecânicas do material e favorece uma fratura adequada, sob baixa temperatura. Porém, o procedimento proposto exige o uso

de um sistema de resfriamento capaz de atingir uma temperatura extremamente baixa e um equipamento próprio para fratura.

Embora não tenha sido possível observar a lateral das membranas de Makrofol, as figuras 6.23b) e 6.23c) mostram que os poros possuem forma cilíndrica de baixa razão de aspecto¹.

Figura 6.23: Imagens da folha 2 de Makrofol KG, irradiadas com Au de 350 MeV, corroída em solução NaOH 6M à 70 °C durante a) 2 min, b) 5 min, c) 15 min de corrosão.

A figura 6.23a) apresenta a folha 2 do Makrofol com 2 min de corrosão, cuja estrutura visualizada pode ser um poro, mas como o tempo de corrosão é extremamente pequeno e não foram observadas outras estruturas similares, não é possível afirmar que se trata de um poro.

Toda discussão sobre a formação dos poros foi baseada na análise das amostras de Makrofol irradiadas com fluência de 10^8 íons/cm². Esse procedimento foi adotado devido à dificuldade em analisar amostras com alta densidade de poros. Ao corroer as amostras irradiadas com 10^9 íons/cm², utilizando a solução de NaOH 6M à 70 °C, as mesmas acabaram sendo totalmente destruídas pela solução, após 5 min de corrosão, devido à intensa sobreposição dos poros. Uma forma de diminuir essa sobreposição é utilizar soluções com concentrações menores e temperaturas mais baixas. Porém, essas condições levam a formação de poros extremamente estreitos, com diâmetros da ordem da resolução do microscópio eletrônico de varredura, o que impede a caracterização das membranas. Intervalos curtos de tempo de corrosão também impedem uma intensa sobreposição, conforme observa-se na figura 6.24.

É interessante notar que para mais alta fluência dos íons, foi possível observar alguns poros na amostra corroída durante 2 min, o que não havia acontecido no caso das amostras irradiadas

¹A *razão de aspecto* é definida como a razão entre a altura do cilindro e seu diâmetro.

com 10^8 íons/cm². Esse fato sugere que a eficiência de corrosão dos rastos latentes gerados em policarbonato depende da fluência dos íons durante a irradiação da amostra.

Figura 6.24: Imagem da folha 1 de Makrofol KG, irradiada com Au de 350 MeV, sob fluência de 10^9 íons/cm², corroída em solução NaOH 6M à 70 °C, durante 2 min, com diferentes ampliações a) 630x b)20.000x, c)100.000x.

6.2 CR39

Visando otimização do tempo de operação do acelerador, utilizou-se apenas um valor de fluência dos íons durante a irradiação do CR39. Além disso, devido à elevada espessura da amostra, não foi possível usar sobreposição, para obter diferentes valores de poder de freamento no material¹. Deste modo, não será possível analisar os efeitos da fluência dos íons e do poder de freamento nos danos observados, assim como foi efetuado para o Makrofol. Porém, os resultados obtidos serão explorados em comparação com resultados existentes na literatura, para o mesmo material.

A primeira etapa da caracterização dos danos gerados nas amostras CR39, após irradiação, consistiu na análise do espectro de absorção da radiação infravermelha, figura 6.25.

As características gerais do espectro de absorção IR obtido são similares aos resultados encontrados por Phukan et al.[66], podendo-se identificar as bandas de absorção apresentadas na tabela 6.3.

¹As amostras de CR39 utilizadas na experiência possuíam espessura de 900 µm, ver seção 5.1.1, o que inviabilizou o uso de várias amostras com diferentes poderes de freamento, já que o alcance do íon, aproximadamente 36 µm era muito menor que o valor da espessura. Em geral amostras de CR39 apresentam elevada espessura, devido às características de suas cadeias, ver seção 3.2.

Figura 6.25: Espectro de transmissão de infravermelho do CR39, na região de comprimento de onda a) 400 a 4000 cm^{-1} , b) 1800 a 2800 cm^{-1} , com ampliação.

Tabela 6.3: Bandas de absorção de radiação infravermelha em CR39, obtidas das referências [52, 66, 67].

Banda (cm^{-1})	Estrutura
600 - 800	$\text{CH} = \text{CH}_2$
1960	$\text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$
2213	$\text{C} - \text{O}$
2378	$\text{O} - \text{C} - \text{O}$
2515	$\text{CH} - \text{O}$
3087	$\text{CH} = \text{CH}_2$
3200 - 3500	OH ligado
3700 - 3800	OH livre

Observa-se nos espectros que a transmitância do CR39 é muito baixa, característica decorrente da elevada espessura do material (900 μm). Essa baixa transmitância dificulta a análise IR, uma vez que várias bandas de absorção não podem ser estudadas devido à saturação do espectro. Trabalhos efetuados com amostras de CR39 de menor espessura permitem a identificação de bandas na região de comprimento de onda entre 800 e 2000 cm^{-1} , correspondentes às ligações do tipo $\text{C} - \text{O}$, $\text{O} - \text{C} - \text{O}$ e $\text{C} = \text{O}$ [68, 69], as quais não foi possível observar neste trabalho. Não sendo possível observar as linhas principais do espectro IR, torna-se necessário o estudo das bandas de absorção de menor intensidade, que não se apresentam saturadas, e tornam menos precisa a análise da variação da intensidade dos picos. Além disso, como o alcance dos íons é muito menor que a espessura da amostra, as quebras ou recombinações das

cadeias após a passagem dos íons geram somente pequenas variações de intensidade no espectro, já que correspondem a modificações em uma pequena fração de espessura da amostra, como se observa na figura 6.25b). Nessa figura é possível observar variação de intensidade da absorção na região RD, aproximadamente em 2300 cm^{-1} , a qual não é possível visualizar através do gráfico que abrange todo intervalo de comprimento de onda analisado, figura 6.25a). O aumento de intensidade observado indica o aumento de compostos CO_2 , com origem na quebra das cadeias poliméricas.

Na região não saturada no espectro, observa-se o surgimento de uma banda de absorção na região RB, entre 3200 e 3300 cm^{-1} , após a irradiação. A absorção nessa região corresponde ao estado de vibração das ligações poliméricas do OH [51]. Essa verificação indica o aumento no número de OH ligados, provenientes da quebra da ligação $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2$, e a recombinação do O contendo uma ligação pendente com o H, na forma do grupo hidroxila. Outra possibilidade é a formação de pontes do tipo OH, conectando a extremidade da cadeia contendo O (após quebra pela passagem do íon) e H ligados na cadeia de grupos CH ou CH_2 [52].

A região de comprimento de onda RC, entre 3700 e 3800 cm^{-1} , também apresentou variação de intensidade entre os espectros da amostra irradiada e não irradiada. Essa região corresponde a ligações OH livres [52], cuja quantidade de compostos aumentou, com a irradiação da amostra, refletindo no aumento da absorção IR, como é possível observar na figura 6.25. Os compostos OH livres podem ser formados a partir da quebra das ligações entre C e O, liberando O no meio e quebra das ligações CH ou CH_2 , liberando H que se combina com o O livre. A análise das bandas principais de absorção na região de 1000 e 2000 cm^{-1} (que não são observadas neste trabalho), provavelmente possibilitaria a determinação do grau de degradação das ligações C – O e C = O, indicando qual destas ligações têm número maior de quebras, gerando a liberação de O livre.

Outra modificação observada no espectro, após a irradiação, foi a variação da transmitância na região RA, 600 a 800 cm^{-1} , que corresponde à vibração assimétrica fora do plano, do radical $-\text{C} = \text{CH}_2$, indicando aumento de ligações C = C.

Para um estudo mais específico das outras bandas de absorção do CR39 seria necessária a

utilização de amostras menos espessas. Tais amostras não são disponíveis comercialmente, o que dificulta o trabalho experimental.

Além da absorção IR, utilizou-se a técnica XRD para analisar as modificações geradas no CR39. A figura 6.26 apresenta o espectro de difração de raios X obtido.

Figura 6.26: Espectro de difração de raios X do CR39.

Da figura é possível observar que o CR39 apresenta uma banda de difração mais intensa no ângulo $2\theta = 21^\circ$ e outra menos intensa, no ângulo $2\theta = 43^\circ$, que correspondem a distâncias interplanares de $4,3 \text{ \AA}$ e $2,1 \text{ \AA}$, respectivamente. Observa-se também que os picos de difração da amostra irradiada com Au de 350 MeV apresentam maiores valores de intensidade do que aqueles da amostra não irradiada. Essa variação pode estar associada a um caminho mais longo sendo percorrido pelos raios X analisadores nas amostras que foram irradiadas, pois quanto maior o caminho percorrido pelos raios X, maior a intensidade do pico de difração. Uma possível explicação para que haja aumento de intensidade nos picos de difração das amostras irradiadas é a possibilidade de diminuição da densidade do material após a passagem dos íons de Au através do mesmo¹, devido às quebras geradas na estrutura do material durante a passagem dos íons do feixe. Além disso, é interessante observar que o aumento de intensidade do espectro não é constante para todos os ângulos estudados, o que pode indicar o surgimento de uma banda larga com pico em torno de $2\theta = 35^\circ$. Essa banda pode estar associada a uma região com certo grau de desordem, onde há repetição da distância de primeiros vizinhos, como

¹A densidade do material é um parâmetro utilizado no cálculo de penetração dos raios X.

por exemplo, a região onde os íons de Au ficaram implantados no material. É importante destacar que o alcance dos raios X analisadores é da ordem de $300 \mu\text{m}^1$ ao penetrar nas amostras de CR39, enquanto o alcance dos íons de Au de 350 MeV é de aproximadamente $36 \mu\text{m}$, o que demonstra que os raios X penetram a região onde os íons ficaram implantados.

A etapa seguinte consistiu em analisar através da técnica ERDA, os H de recuo das amostras de CR39. A figura 6.27 apresenta os espectros, normalizados pela carga, energia e ângulo sólido, obtidos na medida de hidrogênio de recuo das amostras não irradiada e irradiada com fluência 10^9 íons/ cm^2 de Au 350 MeV.

Figura 6.27: Espectro ERDA das amostras de CR39 analisadas com feixe de He sob diferentes cargas a) não irradiada b) irradiada 10^9 íons/ cm^2 .

Como se observa, os espectros são semelhantes àqueles obtidos para as amostras de Makrofol, sendo que a área abaixo da curva do número de H detectados diminui com o aumento da carga do feixe de He, utilizada para análise da amostra. Através do gráfico da integral do espectro ERDA em função da carga do feixe de He, figura 6.28, é possível observar esse comportamento de forma mais evidente. A função exponencial, ajustada aos pontos experimentais, permite determinar a extrapolação dos dados experimentais para a situação de carga nula, correspondendo à situação inicial da amostra, ou seja, antes de qualquer átomo de H ser ejetado do material.

¹O alcance dos raios X é calculado a partir da densidade do material e do coeficiente de absorção mássico de cada átomo que compõe a estrutura do material

Figura 6.28: Integral dos espectros ERDA, não normalizados, do CR39 analisado com feixe de He sob diferentes cargas.

Da figura 6.28, é possível perceber que as amostras irradiada e não irradiada apresentaram comportamento muito semelhante quanto a quantidade de H de recuo detectados em função da carga do feixe de He. Dos parâmetros das funções exponenciais ajustadas, foi possível obter o valor correspondente aos H que seriam obtidos sob carga nula de He para amostra irradiada A e não irradiada A_0 . Ao calcular a razão desses valores, obteve-se:

$$A/A_0 = 1,00(3) \quad (6.4)$$

Esse resultado indica que não é possível detectar variação no teor de H das amostras antes e após a irradiação através do método adotado.

Em seguida à análise ERDA, as amostras de CR39 foram corroídas para caracterização dos poros gerados. As figuras 6.29 e 6.30 apresentam as imagens da vista superficial dos poros obtidos, após diferentes tempos de corrosão, sob diferentes ampliações.

Na figura 6.30, observa-se que o diâmetro dos poros aumenta com o tempo de corrosão, assim como observado para o Makrofol. Entretanto a forma destes poros é diferente da forma observada anteriormente. Enquanto os poros em Makrofol eram cilíndricos, com baixa razão de aspecto, os poros formados em CR 39 são aproximadamente cônicos.

Figura 6.29: Vista superficial das amostras de CR39, irradiadas com Au de 350 MeV, corroídas em solução NaOH 6M à 70 °C com a) ampliação 630x, 5 min corrosão e ampliação 2.000 x b) 5min, c) 10 min, d)20 min, e)40 min e f)60 min de corrosão.

Figura 6.30: Vista superficial das amostras de CR39, irradiadas com Au de 350 MeV, corroídas em solução NaOH 6M à 70 °C com a) 5 min, 60.000x; b) 10 min, 40.000x; c)20 min, 30.000x; d)40 min, 20.000x e e)60 min, 20.000x, para o tempo de corrosão e ampliação das imagens, respectivamente.

Na figura 6.30, é possível perceber a forma cônica devido aos pontos centrais de coloração mais escura, em cada poro observado, que correspondem ao fundo do cone, porém a vista lateral dos poros, mostrada a seguir, permitirá uma visão muito mais clara da estrutura criada. Em outros trabalhos de caracterização de poros em CR39, irradiados com outros íons, também obteve-se poros cônicos ao submeter as amostras à solução corrosiva NaOH de alta concentração [62, 70, 71].

Para estudar a ação da solução de corrosão na abertura dos poros, efetuou-se um ajuste linear aos pontos experimentais de diâmetro médio em função do tempo de exposição à solução utilizada, figura 6.31. Os valores de diâmetro foram medidos das imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura utilizando-se a escala de ampliação do mesmo.

Figura 6.31: Ajuste linear aos valores de diâmetro médio dos poros em CR39, irradiado sob fluência de 10^9 íons/cm² e corroído com solução NaOH 6M à 70 °C.

Da figura, observa-se que o diâmetro médio dos poros aumentou linearmente com o tempo de corrosão, até atingir o valor de 1 μm . A partir desse ponto, seu valor manteve-se aproximadamente constante ao redor de 1 μm . Isso se deve à sobreposição dos poros, que ocorre por causa da alta fluência dos íons durante irradiação do material. A evolução temporal da forma dos poros no CR39 é apresentada esquematicamente na figura 6.32.

Figura 6.32: Desenho esquemático da evolução temporal dos poros em CR39, com $t_1 < t_2 < t_3$, na situação de irradiação da amostra com alta fluência. A linha horizontal tracejada representa a superfície original do CR39.

Da figura, verifica-se que nos tempos de corrosão t_1 e t_2 , o diâmetro dos poros pode ser facilmente medido através do microscópio óptico ou eletrônico. Por outro lado, no tempo de corrosão t_3 , onde há sobreposição dos poros, o diâmetro medido D_m não coincide com o diâmetro do poro D_p , que seria obtido caso a fluência na irradiação fosse mais baixa, gerando uma separação maior entre os rastos latentes.

Considerando a região linear dos dados experimentais, obteve-se para o coeficiente angular da reta ajustada, o valor $a = 2,43 (3) \mu\text{m}/h$. Desse valor, determinou-se o valor da velocidade de abertura dos poros V_a :

$$V_a = 1,213(17)\mu\text{m}/h \quad (6.5)$$

Esse valor deve ser interpretado como a velocidade de abertura dos poros da superfície de CR39, irradiada com íons de Au de poder de freamento $15,2 \text{ MeV}/\mu\text{m}$, que corresponde ao poder de freamento médio dos íons durante a penetração nos primeiros $5 \mu\text{m}$ da espessura da amostra. Esse valor só tem significado ao longo da espessura inicial de penetração porque observou-se na análise das folhas de Makrofol KG, que há variação no valor da velocidade

de abertura dos poros, em função do poder de freamento médio dos íons, indicando que essa velocidade pode adquirir valores diferentes do valor da velocidade de corrosão volumétrica, que é a responsável pelo desgaste da superfície do material irradiado.

Ao comparar o valor obtido de V_a no CR39, com o valor obtido para a folha 1 de Makrofol KG ($V_a = 4,38(6) \mu\text{m/h}$), já que ambas possuem valores próximos de poder de freamento médio, conclui-se que o CR39 é muito mais resistente à solução de NaOH, pois possui um valor de velocidade de abertura dos poros que é mais de 3 vezes menor que o valor encontrado para o Makrofol.

O efeito da alta fluência dos íons, gerando a sobreposição dos poros fica mais evidente ao visualizar as imagens da vista lateral das amostras de CR39 em função do tempo de corrosão, figuras 6.33 e 6.34.

Nas figuras, observa-se que, para tempos curtos de corrosão, as amostras apresentam topografia similar a de uma esponja altamente porosa. Ao aumentar o tempo de exposição à solução, a maior parte do material da superfície é removido, gerando uma topografia composta por estruturas pontiagudas, constituídas pela parte do material que não foi removida pela solução.

Membranas possuindo elevado grau de dano na superfície, após corrosão química, como foi obtido para o CR39, podem ser largamente utilizadas para aplicações. Akapiev et al [72], por exemplo, estudaram a utilização de membranas com extensa superfície de contato na forma de dispositivos para transferência de calor entre meios.

Uma outra característica observada na figura 6.34d) é a grande uniformidade no comprimento de penetração dos íons, que se reflete na profundidade uniforme das estruturas. Das medidas de altura dessas estruturas, apresentadas na figura, verifica-se que a solução corrosiva ainda não penetrou todo o comprimento do rasto latente, pois segundo as simulações de alcance, com o programa TRIM, os íons de Au devem ter alcançado a profundidade de aproximadamente $36 \mu\text{m}$. Porém, a corrosão de amostras de CR39, visando atingir comprimentos dos poros da ordem do alcance dos íons, exige o uso de fluências mais baixas durante irradiação, para a superfície não seja totalmente deteriorada.

Figura 6.33: Vista lateral das amostras de CR39, irradiadas com Au de 350 MeV, corroídas em solução NaOH 6M à 70 °C com ampliação 4.000x a) 10 min, b) 20 min de corrosão e ampliação 2.000x c) 40 min, d) 60 min de corrosão.

Figura 6.34: Vista lateral das amostras de CR39, irradiadas com Au de 350 MeV, corroídas em solução NaOH 6M à 70 °C com a) 5 min, 30.000x; b) 10 min, 20.000x; c) 20 min, 20.000x; d) 60 min, 2.000x, para o tempo de corrosão e ampliação das imagens, respectivamente.

6.3 LR115

A existência do substrato de poliéster na amostra de LR115, exige uma análise de danos mais cuidadosa, pois é necessário verificar se algum efeito observado pode ser devido a modificações do substrato e não do nitrato de celulose.

A figura 6.35 apresenta o espectro de absorção da radiação infravermelha das amostras de LR115 não irradiada e irradiada com dose de 10^9 íons/cm².

Figura 6.35: Espectro de transmissão de infravermelho do LR115, na região de comprimento de onda a) 400 a 4000 cm⁻¹, b) 1400 a 1700 cm⁻¹, com ampliação.

O espectro obtido é muito semelhante ao apresentado por Tse et al. [73]. As bandas de absorção IR observadas na figura 6.35a) estão indexadas na tabela 6.4, com os respectivos compostos que as originam. Para visualizar a variação de intensidade no espectro, ampliou-se a região de comprimentos de onda de 1400 a 1700 cm⁻¹, figura 6.35b).

Da figura 6.35b) observa-se variação de intensidade, entre os espectros de absorção das amostras irradiada e não irradiada, na região RB, ao redor de 1550 cm⁻¹. Essa região corresponde à vibração do grupo NH [52] e seu aumento de absorção indica a formação da ligação N – H na cadeia do LR115. Essa ligação é formada a partir da recombinação das ligações pendentes geradas nos átomos de N e H, após a quebra dos grupos N – O, C – H e C – O, existentes na cadeia do nitrato de celulose. A quebra dos grupos NO pode ser visualizada, na figura 6.35b), através da verificação de uma pequena diminuição da absorção nas regiões RA e RC do espectro, correspondentes às ligações NO₂.

Tabela 6.4: Bandas de absorção de radiação infravermelha em LR115 obtidas das referências [51], [52], [73] - [75]. (*) indica compostos existentes na base de poliéster.

Banda (cm^{-1})	Estrutura (modo de vibração)
436	C – O – C *(deformação no plano)
506	NO ₂ (deformação rotação no plano)
633	OH (deformação fora do plano)
680	NO ₂ (deformação fora do plano)
729	NO ₂ (deformação tesoura no plano)
795	NO ₂ (deformação fora do plano)
850	N – O (“ <i>stretching</i> ” simétrico)
899	C – C – O (“ <i>stretching</i> ”)
975	CH *(deformação fora do plano)
1020 - 1180	C – O – C *(“ <i>stretching</i> ”)
1210 - 1420	NO ₂ (“ <i>stretching</i> ” assimétrico)
1455	CH ₂ * (deformação no plano)
1524	N – O (“ <i>stretching</i> ” assimétrico)
1579	ONO ₂ (“ <i>stretching</i> ”)
1598	ONO ₂ (“ <i>stretching</i> ”)
1615	ONO ₂ (“ <i>stretching</i> ”)
1650 - 1750	NO ₂ (“ <i>stretching</i> ” simétrico)
1960	C = O *(“ <i>stretching</i> ”)
2108	NH (“ <i>stretching</i> ”)
2270	NH (“ <i>stretching</i> ”)
2377	NH (“ <i>stretching</i> ”)
2547	OH (“ <i>stretching</i> ”)
2886	CH ₂ * (“ <i>stretching</i> ” simétrico)
2908	CH ₂ * (“ <i>stretching</i> ” assimétrico)
2967	CH *(“ <i>stretching</i> ” assimétrico)
3056	CH *(“ <i>stretching</i> ”)
3336	OH intermolecular (“ <i>stretching</i> ”)
3430	C = O *(“ <i>stretching</i> ”)
3548	OH intramolecular (“ <i>stretching</i> ”)
3631	OH (“ <i>stretching</i> ”)

H. Salah et al. reportam em seu trabalho [15] a observação da quebra das ligações N – O e a formação do grupo N – H, após a irradiação com íons, mesmo na situação de baixa fluência. Ele ainda discute a formação de moléculas de CO₂, que são observadas através do aumento da absorção no comprimento de onda 1450 cm^{-1} . Como o espectro de absorção apresentado na figura 6.35 encontra-se saturado nessa região, não é possível confirmar esse aumento no caso da irradiação com os íons de Au. Além disso, a baixa fluência dos íons durante a irradiação das amostras é um fator limitante na variação de intensidade da absorção IR. Irradiação de

amostras com maior fluência dos íons (da ordem de 10^{13} íons/cm²), geram sensível variação nos espectros das amostras de LR115 na região específica dos compostos com N [20, 75].

As demais regiões do espectro não apresentaram variações de intensidade após a irradiação com os íons de Au. Espera-se que aumentando a fluência dos íons seja possível identificar outras modificações no nitrato de celulose. É interessante ressaltar que a análise dessa amostra é mais complexa que a do Makrofol KG e a do CR39 devido sua base de poliéster. Os compostos existentes no substrato de poliéster foram identificados na tabela 6.4, sendo que alguns desses, como ligações do tipo CH₂, por exemplo, também existem na região ativa da amostra de LR115, dificultando a análise dos efeitos da irradiação sobre esse determinado composto, uma vez que a mesma ligação encontra-se em duas estruturas químicas diferentes, que não podem ser analisadas separadamente.

Para análise XRD, foi extraído o espectro de difração de raios X, figura 6.36, da frente (CN) e do verso (poliéster) da amostra. O procedimento de analisar os dois lados da amostra foi adotado para verificar quais efeitos, observados no espectro, seriam devidos apenas aos danos na camada de nitrato de celulose.

Figura 6.36: Espectro XRD do LR115.

Da figura verifica-se que o LR115 apresenta bandas de difração nos ângulos 2θ iguais a 12°, 17,5°, 23°, 26°, 46,5° e 53,5°. Também verifica-se que a intensidade dos picos não variou com a irradiação da amostra, indicando não haver qualquer variação no grau de cristalinidade do material.

Uma diferença observada entre os espectros obtidos é a inexistência do pico de difração em $2\theta = 12^\circ$, ao analisar a base de poliéster da amostra. Isso indica que esse pico corresponde a difração dos raios X na região ativa do LR115, ou seja, na região de composição de nitrato de celulose. Já os demais picos provavelmente correspondem a difração de raios X na base de poliéster. No caso do pico em $2\theta = 17,5^\circ$, por exemplo, é possível afirmar a sua existência devido à difração na base da amostra, pois sua posição coincide com o pico observado para o Makrofol KG. Como o Makrofol KG é do grupo *éster*, assim como o poliéster¹, eles devem possuir características químicas estruturais semelhantes.

Uma outra característica interessante do espectro de difração obtido para o LR115, é a elevada intensidade do pico situado em $2\theta = 26^\circ$, que corresponde a distância interplanar de 3,4 Å e apresenta aproximadamente 60000 contagens no ponto máximo. Esse valor de intensidade indica um grau de cristalinidade no LR115 muito maior do que o observado nos demais materiais. Porém, a impossibilidade de analisar o nitrato de celulose sem substrato prejudica a análise da amostra, conforme já discutido, pois os picos devidos à camada de poliéster podem sobrepor-se aos picos do CN ou até mesmo mascará-los.

Após a análise XRD, as amostras de LR115 não irradiada e irradiada foram analisadas através da técnica ERDA, conforme figura 6.37.

Os espectros apresentados são ligeiramente diferentes dos obtidos para o Makrofol e CR39, pois apresentam uma variação suave na região de máxima intensidade do espectro, ao contrário de uma queda abrupta após o valor máximo, como foi obtido para os outros dois polímeros. Essa variação provavelmente se deve a existência de dois materiais diferentes na amostra: o CN e a base de poliéster. Quando um íon incidente é espalhado por um átomo do material, sua energia depende da profundidade em que o espalhamento ocorreu. Além disso, a intensidade do número de íons espalhados, em uma determinada direção, depende da composição do material responsável pelo espalhamento². Como o espectro ERDA é dado em função da energia do íon

¹Na verdade, *poliéster* é o nome popular dado ao *polietileno tereftalato (PET)*, por ser um dos polímeros mais conhecidos e utilizados dentre os polímeros pertencente ao grupo éster. O PET e o PC (Makrofol) tem em comum, além da ligação do grupo éster, $-\text{CO}-\text{O}$, a existência de anel aromático.

²A expressão do número de contagens em um canal do espectro em função das condições experimentais e do poder de freamento no meio é apresentada na seção 4.3.

detectado, os diferentes canais, que correspondem a diferentes energias, estão mostrando como ocorreu o espalhamento em cada profundidade da amostra. As diferentes intensidades estão mostrando a diferença entre as seções de choque de espalhamento do CN e do poliéster.

Figura 6.37: Espectro ERDA da amostra de LR115, analisada com feixe de He de sob diferentes cargas a) não irradiada, b) irradiada 10^9 íons/cm².

Quanto à intensidade dos espectros, de maneira geral, a área abaixo da curva diminui com o aumento da carga do feixe de He, utilizada para análise da amostra. Assim como efetuado anteriormente, construiu-se o gráfico da integral do espectro ERDA em função da carga do feixe de He, figura 6.38, onde ajustou-se uma função exponencial aos pontos experimentais, para determinar a extrapolação dos dados experimentais para a situação de carga nula.

Da figura, é possível inferir que as amostras irradiada e não irradiada apresentaram comportamentos semelhantes, exceto pelo área do espectro de carga $2 \mu\text{C}$, da amostra irradiada. A função exponencial, apresentada no gráfico, foi ajustada sem considerar esse ponto experimental, obtendo-se a razão A/A_0 :

$$A/A_0 = 0,99(9) \quad (6.6)$$

Embora o valor obtido indique não ser possível diferenciar o teor de H das amostras irradiada e não irradiada, deve-se lembrar que esse resultado foi obtido excluindo o ponto de carga de He $2 \mu\text{C}$.

Figura 6.38: Integral dos espectros ERDA do LR115 analisado com feixe de He de sob diferentes cargas. Os pontos incluem as incertezas experimentais.

Para eliminar a possibilidade de erro grosseiro, verificou-se o valor de carga do feixe, não tendo sido encontrado nenhum problema. Uma outra forma de confirmar o resultado é repetir a medida para outra região da amostra, que não foi analisada. Caso não seja encontrado nenhum problema experimental, uma hipótese que pode ser levantada para explicar esse resultado é que os íons de He geram recombinações e novas quebras no material, “apagando” as marcas deixadas pelos íons de Au. Essas marcas seriam perceptíveis apenas nas análises iniciais com He, onde a carga total do feixe na amostra, ainda não é suficiente para mascarar os danos gerados pelo Au. O uso de feixe de He de 1 nA de corrente e aquisição de espectros após 1 μC de irradiação, podem favorecer a visualização dos danos gerados pelo Au.

Finalmente, efetuou-se a análise do LR115, após corrosão com solução de NaOH. Na figura 6.39 é possível observar a condição da superfície do material após 5 min de corrosão.

Figura 6.39: Vista superficial da amostra de LR115, irradiada com Au de 350 MeV, corroída em solução NaOH 6M à 70 °C durante 5 min a) região altamente danificada b) região pouco danificada.

Na figura são observadas duas regiões da amostra irradiada, estando a primeira altamente deteriorada em relação a segunda. Da análise das imagens verifica-se que o nitrato de celulose é muito sensível a solução NaOH, o que leva a remoção quase total da camada ativa do polímero, como fica claro, na figura 6.39a). Observando atentamente essa figura, ainda é possível observar marcas escuras na região da base de poliéster, que correspondem aos poros originados pela incidência dos íons nessa camada e que se encontram em estágio inicial de abertura, visto que o poliéster é um material com baixa velocidade de corrosão volumétrica, sendo muito resistente as soluções padrões utilizadas¹ [5].

Na figura 6.39b) observa-se uma região da amostra menos danificada pela solução de NaOH. Mesmo assim, não é possível observar estruturas definidas de poros nessa região.

Além da alta concentração da solução utilizada, a alta temperatura também foi responsável pela rápida remoção da camada ativa do LR115. Segundo Tse et al. [73], a velocidade de corrosão volumétrica varia com a temperatura T da solução de acordo com a relação:

$$V_B = A \exp \left(\frac{E_a}{kT} \right) \quad (6.7)$$

onde a energia de ativação E_a é a energia mínima necessária para iniciar a remoção de uma camada de material, k é a constante de Boltzman e A é uma constante de normalização.

Da equação 6.8, conclui-se que um pequeno aumento da temperatura da solução gera um grande acréscimo no valor da velocidade de corrosão. A concentração c da solução, por sua vez, embora gere menor variação no valor de V_B , é um parâmetro que também deve ser considerado. De acordo com Hermsdorf et al. [76], tanto a energia de ativação E_a , quanto a constante de normalização A , possuem dependência funcional com a concentração da solução, não tendo sido obtida ainda uma expressão matemática que descreva essas dependências. Hermsdorf et al. ainda afirmam que a separação da dependência em c e T pode não ser a alternativa mais apropriada para descrever os resultados obtidos para a velocidade de corrosão do LR115, submetido à solução NaOH.

¹Sua alta resistência à solução corrosiva é a razão para escolha do poliéster como base do detector de nitrato de celulose, visto que ele não deverá ser atacado ao efetuar a corrosão química do LR115.

Em outro trabalho, na mesma linha de pesquisa, Nikezic et al. [77] citam a solução NaOH de concentração 2,5 M e temperatura 60 °C como a condição ideal de corrosão para o LR115, gerando uma velocidade de corrosão volumétrica $V_B = 3,27 (8) \mu\text{m/h}$.

Capítulo 7

Conclusão

Diante do interesse crescente no estudo das propriedades dos materiais poliméricos e de suas aplicações em diferentes áreas, o presente trabalho objetivou determinar as modificações microscópicas de amostras de Makrofol KG, CR39 e LR115 submetidas à irradiação com feixe de Au, de 350 MeV.

Para análise das modificações induzidas optou-se por utilizar várias técnicas analíticas, capazes de identificar variações nas diferentes propriedades das amostras.

Apesar dos diferentes polímeros estudados possuírem curvas de poder de freamento semelhantes, segundo as simulações do programa TRIM, as mudanças na absorção óptica foram específicas para cada um dos materiais. As análises com FTIR, mostraram que o Makrofol e o CR39 apresentam aumento no número de grupos OH, após irradiação. O aumento observado provavelmente se deve aos processos de “*cross-linking*” e “*end-linking*” que geram recombinação das ligações, intra e intermolecular, respectivamente, entre os átomos O e H, provenientes das quebras nas ligações CH e CO, geradas na passagem do íon. Tais quebras foram evidenciadas pela diminuição da intensidade de absorção no comprimento de onda das respectivas bandas. No caso do LR115 observou-se decréscimo nas ligações NO, como resultado da quebra desse grupo, em favor da formação do grupo NH, cujo o aumento foi observado no espectro de absorção, e que possivelmente indica decréscimo nas ligações OH, uma vez que o H proveniente dessa quebra provavelmente é responsável pela formação do grupo NH. Outro efeito observado,

após a irradiação, foi o surgimento do grupo alcino $C\equiv C$, que é característico da irradiação com íons energéticos.

Outra característica investigada foi a modificação da cristalinidade das amostras. Para o Makrofol KG observou-se, através da técnica XRD, que a intensidade do pico de difração, situado em $2\theta = 17,5^\circ$, diminuiu com a fluência dos íons durante a irradiação. Por outro lado, a intensidade do pico em função do poder de freamento apresentou um valor mínimo para a folha na posição 3 na irradiação. Uma hipótese para explicar esse resultado é que ocorre máxima eficiência de quebra de cadeias na energia correspondente a penetração na folha 3, já que os danos no material são resultantes da competição entre os fenômenos de quebra e recristalização que dependem da energia do íon e da temperatura do plasma gerado ao longo do seu caminho. Os resultados da difração no CR39 indicam uma possível diminuição no valor da densidade do material após a irradiação, que pode ser devida às quebras geradas pela passagem dos íons. A cristalinidade das amostras de LR115 não variou.

A variação no teor de H das amostras após a irradiação, foi determinada através da técnica ERDA. Os resultados obtidos para o LR115 e para as folhas 3 e 5 de Makrofol, irradiadas com fluência 10^8 ions/cm², indicam menor quantidade de átomos de H nas amostras irradiadas. Esse efeito só foi observado nas análises onde as amostras estudadas foram submetidas a uma baixa carga total do feixe de He. Esse resultado sugere que os danos gerados na incidência dos íons de Au podem ser “apagados” no material, após a passagem dos íons de He, que geram recombinação e novas quebras na sua passagem.

Finalmente, na análise dos poros produzidos nos polímeros, após corrosão química, verificou-se que as amostras de CR39 apresentaram uma evolução de superfície porosa para pontiaguda com o aumento do tempo de corrosão, obtendo-se o valor $V_a = 1,213 (17) \mu\text{m/h}$ para a velocidade de abertura dos poros. Além disso, o diâmetro dos poros evoluiu até saturar em torno do valor $1 \mu\text{m}$, devido à elevada fluência dos íons na irradiação. Em contrapartida, as diferentes folhas de Makrofol KG, irradiadas sob menor fluência, mantiveram a topografia porosa. A análise da evolução do diâmetro com o tempo de corrosão, indicou que a velocidade V_a de abertura dos poros possui dependência crescente com o poder de freamento dos íons,

o que não era esperado de acordo com o modelo adotado inicialmente. Um novo modelo foi proposto, onde V_a é dada pela soma entre o termo constante V_B , que só depende das condições de corrosão, e uma função $f(S)$, que define a dependência entre a velocidade de abertura e o poder de freamento. A análise do LR115 indicou que uma escolha adequada da solução de corrosão é fundamental para uma boa visualização e caracterização dos poros gerados, pois devido à alta concentração e temperatura da solução utilizada, observou-se, em poucos minutos, a destruição total da camada ativa da amostra.

Foi possível, portanto, determinar e caracterizar as modificações microscópicas geradas nos materiais. Além disso, verificou-se que para caracterização dos danos através de técnicas espectroscópicas é mais conveniente o uso de maior fluência de irradiação, da ordem de 10^{11} a 10^{14} ions/cm², de acordo com os resultados obtidos e as referências bibliográficas. Por outro lado, a caracterização através de corrosão química e microscopia exige o uso de baixa fluência, 10^5 a 10^8 ions/cm², facilitando a observação dos poros e retardando a sobreposição dos mesmos.

Embora não tenha sido possível interpretar todos os resultados apresentados, pretende-se futuramente investigar e confirmar os efeitos observados através de novas irradiações e análises. O modelo proposto para abertura dos poros durante corrosão química e o estudo da influência da temperatura nos processos de difusão e recombinação de radicais são o ponto de partida para trabalhos futuros.

Referências Bibliográficas

- [1] R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker *Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications*, University of California (1975).
- [2] J.S. Lee, B.Y. Kim, J.H. Lee *Journal of the Korean Physical Society*, 47 (2005) 79-83.
- [3] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet *Backscattering Spectrometry*, Ed. Academic Press (1978).
- [4] G. Schiwietz, E. Luderer, P.L. Grande *Applied Surface Science*, 182 (2001) 286-292.
- [5] D. Fink, *Fundamentals of Ion - Irradiated Polymers*, Ed. Springer (2004).
- [6] C.R. Martin, *Science*, 226 (1994) 1961-1966.
- [7] H. Homeyer, *Nuclear Instruments and Methods B*, 139 (1998) 58-64.
- [8] E. Ferain, R. Legras, *Nuclear Instruments and Methods B*, 208 (2003) 115-122.
- [9] D. Fink, P.S. Alegaonkar, A. Petrov, A. S. Berdinsky, V. Rao, M. Müller, K.K. Dwivedi, L.T. Chadderton, *Radiation Measurements*, 36 (2003) 605-609.
- [10] B. Schiedt, K. Healy, A.P. Morrison, R. Neumann, Z. Siwy, *Nuclear Instruments and Methods B*, 236 (2005) 109-116.
- [11] D. Fink, J.Rojas-Chapana, A. Petrov, H. Tributsch, D. Friedrich, U. Küppers, M. Wilhelm, P.Yu. Apel, A. Zrineh, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (2006) 1458-1470.
- [12] M. Nastasi, J.M. Mayer, J.K. Hirvonen *Ion Solid Interactions - Fundamentals and Applications*, Ed. Vieweg & Sohns (1990).
- [13] R. Spohr, *Ion Tracks and Microtechnology - Principles and Applications*, Ed. Vieweg & Sohns (1990).
- [14] M. Melôt, Y. Ngono-Ravache, E. Balanzat, *Nucl. Instrum. Meth B*, 209 (2003) 205-211.
- [15] H. Salah and B. Touchrift, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 159 (2004) 181-194.
- [16] Z.Todorovic, *Nuclear Tracks Radiation Measurements*, 17 (1990) 23-26.
- [17] P.Yu. Apel, *Radiation Measurements*, 34 (2001) 559-566.
- [18] <http://chemfinder.cambridgesoft.com>, consultado em 30/01/2007.

- [19] <http://aic.stanford.edu/jaic/articles/jaic30-02-003.html>, consultado em 30/01/2007.
- [20] R. Barillon, *Radiation Measurements*, 40 (2005) 214-217.
- [21] A. A. R. Da Silva, *Radônio e Filhos em Residências da Cidade de São Paulo*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo (2005).
- [22] <http://www.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm>, consultado em 05/02/2007.
- [23] <http://members.tripod.com/caraipora/fourier.htm>, consultado em 28/09/2007.
- [24] J. R. Ferraro, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Ed. Academic Press, Vol 1 (1978).
- [25] <http://fcs.itc.it/labs/indexXRD.asp>, consultado em 20/08/2007.
- [26] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Ed. Addison-Wesley Publishing Company, INC (1956).
- [27] <http://www.cas.muohio.edu/~marcumsd/p293/lab3/lab3.htm>, consultado em 20/08/2007.
- [28] M.H. Tabacniks, *Os Elementos na Matéria - Tese de Livre Docência*, Instituto de Física, USP, São Paulo, (2005).
- [29] J.E.E. Baglin, A.J. Kellock, M.A. Crockett, A.H. Shih *Nuclear Instruments and Methods B*, 64 (1992) 469-474.
- [30] G. F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, Ed. John Wiley & Sohns, 2nd Edition (1989).
- [31] M. A. P. V. S. Santos, *Notas de Aula FGE 423*, Instituto de Física, USP, São Paulo, (2005).
- [32] http://pt.wikipedia.org/wiki/Microsc%C3%B3pio_%C3%B3ptico, consultado em 30/10/2007.
- [33] <http://campus.fortunecity.com/yale/757/Microscopia.htm>, consultado em 30/10/2007.
- [34] <http://bh.knu.ac.kr/~minkyee/morphology/gyum/chapt1.htm>, consultado em 20/08/2007.
- [35] <http://www.srim.org/SRIM>, consultado em 20/08/2007.
- [36] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Ed. Pergamon Press (2003).
- [37] <http://www.bayer.com.br>, consultado em 02/02/2007.
- [38] <http://www.landauerinc.com/>, consultado em 30/08/2007.
- [39] <http://perso.orange.fr/dosirad/Notice%20LR115-A.htm>, consultado em 02/02/2007.
- [40] Rigaku Corporation, *Instruction Manual*, Catalogo 2185C101, Manual ME12029A05.
- [41] A. A. R. Da Silva, E.M. Yoshimura *Radiation Measurements*, 39 (2005) 621-625.

- [42] A. A. R Da Silva, *Programa Leica Q-Win: Manual Resumido*, IFUSP.
- [43] R. Swanepoel, *J. Physics E: Sci. Instrum.*, 16 (1983) 1214-1222.
- [44] L. Vriens, W. Rippens, *Applied Optics*, 22 (1983) 4105-4110.
- [45] E.C.F. da Silva, *Caracterização de filmes finos - Relatório de Afastamento*, Instituto de Física, USP, São Paulo, (2005).
- [46] Z. Zhu, C. Liu, J. Liu, Y. Jin, *Nuclear Instruments and Methods B*, 193 (2002) 271-277.
- [47] Y. Sun, Z. Zhu, Z. Wang, Y. Jin, J. Liu, M. Hou, Q. Zhang, *Nuclear Instruments and Methods B*, 209 (2003) 188-193.
- [48] Y. Sun, Z. Zhu, Z. Wang, J. Liu, Y. Jin, M. Hou, Y. Wang, J. Duan *Nuclear Instruments and Methods B*, 212 (2003) 211-215.
- [49] N. L. Singh, N. Shah, K. P. Singh, *Bull. Mater. Sci.*, 28 (2005) 599-602.
- [50] H.A. Szymanski, *Interpreted Infrared Spectra*, Ed. Plenum Press (1964).
- [51] L.J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Ed. Chapman and Hall (1975).
- [52] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Ed. John Wiley & Sons (1980).
- [53] A. Chapiro, *Nuclear Instruments and Methods B*, 32 (1988) 111-114.
- [54] C. Trautmann, K. Schwartz, T. Steckenreiter, *Nuclear Instruments and Methods B*, 156 (1999) 162-169.
- [55] R. Kumar, H.S. Virk, K.C. Verma, Udayan De, A. Saha, R. Prasad, *Nuclear Instruments and Methods B*, 251 (2006) 163-166.
- [56] E. Balanzat, N. Betz, S. Bouffard, *Nuclear Instruments and Methods B*, 105 (1995) 46-54.
- [57] M.R. Rizzatti, R.M. Papaléo, R.P. Livi, *Nuclear Instruments and Methods B*, 91 (1994) 442-446.
- [58] J. Tirira, P. Trocellier, M. Mosbah, N. Metrich, *Nuclear Instruments and Methods B*, 56 (1991) 839-842.
- [59] R. Behrisch, V.M. Prozesky, H. Huber, W. Assmann, *Nuclear Instruments and Methods B*, 118 (1996) 262-267.
- [60] S.R. Walker, J.A. Davies, J.S. Forster, S.G. Wallace, A.C. Kockelkoren, *Nuclear Instruments and Methods B*, 138 (1998) 707-712.
- [61] A. Macková, V. Havránek, V. Svorčík, N. Djourellov, T. Suzuki, *Nuclear Instruments and Methods B*, 240 (2005) 245-249.
- [62] B. Dorschel, D. Hermsdorf, K. Kadner, *Radiation Measurements*, 35 (2002) 177-182.

- [63] P. Yu. Apel, I.V. Blonskaya, V.R. Oganessian, O. L. Orelovitch, C. Trautmann, *Nuclear Instruments and Methods B*, 185 (2001) 216-221.
- [64] P. Yu. Apel, A. Schulz, R. Spohr, C. Trautmann, V. Vutsadakis, *Nuclear Instruments and Methods B*, 146 (1998) 468-474.
- [65] O.L. Orelovitch, P. Yu. Apel, B. Sartowska, *Materials Chemistry and Physics*, 81 (2003) 349-351.
- [66] T. Phukan, D. Kanjilalb, T.D. Goswamia, H.L. Dasa, *Radiation Measurements*, 36 (2003) 611-614.
- [67] L. Singh, K. S. Samra, R. Singh, *Nuclear Instruments and Methods B*, 255 (2007) 350-356.
- [68] Z. Lounis-Mokrani, M. Fromm, R. Barillon, A. Chambaudet, M. Allab, *Radiation Measurements*, 36 (2003) 615-620.
- [69] C. Darraud, B. Bennamane, C. Gagnadre, J.L. Decossas, J.C. Vareille, *Polymer*, 35 (1994) 2447-2451.
- [70] A.O. Delgado, M.A. Rizzutto, A.R. Lima, A.A.R. Da Silva, M.A.P. Carmignotto, M.H. Tabacniks, N. Added, *Nuclear Instruments and Methods B*, 257 (2007) 536-540.
- [71] B. Dorschel, D. Hermsdorf, S. Stark, *Radiation Measurements*, 37 (2003) 583-587.
- [72] G.N. ASkapiev, S.N. Dimitriev, B.Erler, V.V. Shirkova, A.Schulz, H. Pietsch, *Nuclear Instruments and Methods B*, 208 (2003) 133-136.
- [73] K.C.C. Tse, F.M.F. Ng, D. Nikezic, K.N. Yu, *Nuclear Instruments and Methods B*, 263 (2007) 294-299.
- [74] F.M.F. Ng, C.W.Y. Yip, J.P.Y. Ho, D. Nikezic, K.N. Yu *Radiation Measurements*, 38 (2004) 1-3.
- [75] J.W. Mitchell, A. Addagada *Radiation Physics and Chemistry*, 76 (2007) 691-698.
- [76] D. Hermsdorf, M. Hunger, S. Starke, F. Weickert *Radiation Measurements*, 42 (2007) 1-7.
- [77] D. Nikezic, A. Janicijevic, *Applied Radiation and Isotopes*, 42 (2007) 1-7.