

ESTUDO DE DANOS DE RADIAÇÃO EM UM ACO INOXIDÁVEL
AUSTENÍTICO TIPO AISI 321 COM ADIÇÕES DE Nb, SUBMETIDO
A TRATAMENTOS TÉRMICOS, MECÂNICOS E IRRADIAÇÕES
COM NÉUTRONS RÁPIDOS

Marcos Uhirajara de Carvalho e Camargo

DISSERTAÇÃO E TESE - IPEN 10
IPEN - DT - 10

MAIO/1980

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Dr. Luiz Cintra do Prado – Presidente

Dr. Edgardo Azevedo Soares Júnior – Vice-Presidente

CONSELHEIROS

Dr. Hélcio Modesto da Costa

Dr. Ivano Humbert Marchesi

Dr. Admar Cervellini

Dr. Waldyr Muniz Oliva

REPRESENTANTES

Dr. Jacob Cnarcot Pereira Rios

Dr. Paolo Enrico Maria Zaghen

SUPERINTENDENTE

Hernani Augusto Lopes de Amorim

**ESTUDO DE DANOS DE RADIAÇÃO EM UM AÇO INOXIDÁVEL
AUSTENÍTICO TIPO AISI 321 COM ADIÇÕES DE Nb, SUBMETIDO
A TRATAMENTOS TÉRMICOS, MECÂNICOS E IRRADIAÇÕES
COM NÉUTRONS RÁPIDOS**

Marcos Ubirajara de Carvalho e Camargo

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em
Área Tecnologia Nuclear" – Orientador Dr. Georg
Lucki. Apresentada e defendida em 12 de Setembro de
1979, no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO – BRASIL**

Série DISSERTAÇÃO E TESE IPEN

INIS Categories and Descriptors

B25

Stainless steel-321

Niobium additions

Physical properties

Physical radiation effects

SUMÁRIO

Página

CAPÍTULO I

REVISÃO TEÓRICO-EXPERIMENTAL	1
1.1 – Elementos Básicos da Estrutura dos Aços	2
1.1.1 – Superfícies e Redes de Segregação de Contornos	3
1.1.2 – Processos de Nucleação e Crescimento	3
1.1.3 – Carbonetos nos Aços Ligados	7
1.1.3.1 – Carbonetos Binários	7
1.1.3.2 – Carbonetos Ternários	9
1.1.3.3 – Precipitação de Carbonetos Durante Irradiação Neutrônica	9
1.2 – Aspectos Fundamentais da Evolução e Transformação de Fase em Metais e Ligas sob Irradiação	10
1.2.1 – Discussão sobre o Efeito do Fluxo Instantâneo na Precipitação Induzida por Irradiações.	11
– A Instabilidade da Solução Sólida sob Irradiação	12
– A Morfologia da Precipitação Induzida pela Irradiação	13
– Síntese	13
1.3 – Supersaturação de Lacunas, Cavidades e Inchaço em Aços Inoxidáveis	14
1.3.1 – Características Observadas das Cavidades	15
– A Função de Distribuição de Cavidades	15
– Tamanho e Densidade de Cavidades	16
– Inchaço	16

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL	19
II.1 – Descrição do Equipamento	19
II.1.1 – Equipamento para Tratamentos Térmicos	19
II.1.2 – Equipamento de Trabalhos Mecânicos	19
II.1.3 – Equipamento de Medidas	19
II.2 – Procedimento Experimental	28

CAPÍTULO III

EXPOSIÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	31
--------------------------------------------	----

	Página
III.1 – Metalografia	31
III.2 – Medidas de Microdureza	31
III.3 – Estudo de Envelhecimento	31
III.3.1 – Metalografia das Amostras Envelhecidas	31
III.3.2 – Microdureza das Amostras Envelhecidas	37
III.4 – Medidas de Resistividade Elétrica	37
III.4.1 – Exposição dos Resultados	37
III.4.2 – Discussão das Medidas de Resistividade Elétrica	40
III.4.2.1 – Concentração Estável de Defeitos Puntiformes num Sólido Irradiado	63
III.4.2.2 – Confronto dos Resultados	65
 CAPÍTULO IV	
 CONCLUSÕES	 70
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 72

ESTUDO DE DANOS DE RADIAÇÃO EM UM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO TIPO AISI 321 COM ADIÇÕES DE Nb, SUBMETIDO A TRATAMENTOS TÉRMICOS, MECÂNICOS E IRRADIAÇÕES COM NÊUTRONS RÁPIDOS

Marcos Ubirajara de Carvalho e Camargo

RESUMO

Os mecanismos de endurecimento, aumento da resistência a corrosão e ao inchaço sob irradiação dos aços inoxidáveis austeníticos Ni-Fe-Cr por adições de Nb, são propriedades de interesse na Tecnologia Nuclear. Para este trabalho, adições de Nb foram feitas num aço inoxidável tipo AISI 321, para estudos de metalografia, microdureza, resistividade elétrica e danos de radiação. Neste trabalho, mostram-se resultados de medidas experimentais, onde se analisou o efeito das adições de Nb como elemento microligante, e dos processos térmicos e mecânicos (trabalho a frio em particular), na microestrutura, propriedades de microdureza e de resistividade elétrica da liga austenítica 11%Ni-70%Fe-17%Cr estudada.

O estudo destas propriedades antes, durante e após irradiações com nêutrons rápidos, permitiram estudar e prever restrições ao uso de três composições do material acima, determinando-se que:

- a composição original do aço inoxidável tipo 321, tem um pico de dano em torno dos 495°C;
- a composição com adição de 0,05% de Nb em peso, tem um pico de dano em torno dos 500°C;
- a composição com adição de 0,1% de Nb em peso, tem um pico de dano em torno de 565°C.

Resultados da supersaturação de lacunas também são apresentados, uma vez que, a concentração de cavidades induzidas por irradiação, que resultará no inchaço do material, é proporcional a supersaturação lacunar.

INTRODUÇÃO

Nos aços inoxidáveis a base Ni-Fe-Cr, sabemos ser a austenita uma fase que se decompõe após seguidos tratamentos térmicos, mecânicos ou irradiações. Em temperaturas críticas entre 450 e 650°C, a decomposição da austenita se dá preferencialmente nos contornos de grão, possibilitando a corrosão intergranular que prossegue como processo eletroquímico nas interfaces entre a austenita e a nova fase precipitada.

São numerosos os trabalhos sobre aplicações destes aços em temperaturas elevadas (usinas elétricas, reatores de potência, etc.), contudo, pouco se fala de mudanças microestruturais e consequentes alterações nas propriedades mecânicas destes materiais⁽¹⁹⁾.

Após a fusão, o C e demais impurezas presentes no material, vão para os contornos de grão do Fe- δ , estrutura que se forma imediatamente abaixo do ponto de fusão no processo de resfriamento. A

Aprovada para publicação em Abril/1979.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do Autor.

não ser que a velocidade de resfriamento seja muito pequena, a difusão a longa distância no estado sólido é insignificante e, portanto, uma estrutura de átomos de impurezas se forma nas regiões onde originalmente estavam os contornos de grão do Fe- δ ⁽¹⁸⁾. A austenita terá assim, tal como o Fe- δ , uma distribuição intergranular de impurezas.

Sendo o Nb um forte formador de carbonetos, suas adições nestes tipos de aço podem representar uma melhora de propriedades de dureza, resistência à corrosão, resistência ao inchaço (sob irradiação) e outras propriedades mecânicas. Tal como o Ti, Mo e Cr, o Nb tende a concentrar-se na cementita (composto Fe₃C), substituindo o Fe que sairia da matriz austenítica. Todavia, a influência do Nb nas propriedades mecânicas é função da composição química e do processamento termo-mecânico do aço, sendo sua temperatura de solubilidade na austenita fortemente dependente dos teores de C e N⁽¹¹⁾.

Com este trabalho, estamos visando o desenvolvimento de técnicas de fabricação e caracterização de aços especiais microligados com Nb por estudos de metalografia, propriedades de microdureza e resistividade elétrica; propriedades estas, sensíveis às mudanças microestruturais decorrentes de pré-tratamentos térmicos, mecânicos e irradiações. Nos aços inoxidáveis, as variações de composição que resultam no decréscimo do inchaço durante a irradiação neutrônica, são aquelas que tendem a produzir precipitados dispersos tais como NbC ou TiC. Comparações de vários aços inoxidáveis mostraram que maior resistência ao inchaço se desenvolveu nos tipos 347 e 321, ambos contendo precipitados, do que nos tipos 316 e 304. O tipo 304 estabilizado com Ti incha menos que o não estabilizado e, o tipo FV548 incha menos que o tipo M316, sendo o principal motivo da diferença, um alto teor de Nb. Uma redução no inchaço devida aos precipitados NbC no aço tipo 348 também foi notada. Nem todos os precipitados são benéficos, contudo, quando os M₂₃C₆ estão presentes, cavidades tendem a ser formadas em associação a estes^(28,29).

Os resultados finais serão discutidos no sentido de contribuir ao estudo de danos de radiações em metais e ligas (especialmente aços inoxidáveis austeníticos) durante irradiações com partículas de alta energia no IEAR-1.

CAPÍTULO I

REVISÃO TEÓRICO-EXPERIMENTAL

1.1 – Elementos Básicos da Estrutura dos Aços

Os aços são definidos como ligas impuras de Fe-C ou de baixo teor de C, sendo: aços-carbono aqueles em que as proporções de elementos além de Fe e C são pequenas; aços com alta porcentagem de elementos adicionais, chamados ligados ou especiais. Recentemente o termo aço foi estendido, incluindo-se as ligas com baixíssimos teores de C; é o caso de alguns aços inoxidáveis austeníticos que são essencialmente ligas de Fe-Ni-Cr-Al-Ti, nas quais o C é indesejável. Classifica-se ainda os aços como hipoeutetóides ou hipereutetóides segundo conteúdos menores ou maiores de C, respectivamente, em relação àquele correspondente ao ponto eutetóide, isto é, C \cong 0,8%.

O aquecimento dos aços até faixas de temperaturas da fase γ , para transformar a estrutura em FCC ou Austenítica, serve para muitas finalidades e o processo é chamado austenitização. O termo homogeneização pode ser usado como sinônimo de austenitização, mas geralmente refere-se a um tratamento térmico a temperaturas muito mais altas (ou por tempos maiores) visando-se obter distribuição inteiramente homogênea dos constituintes. Um aço que sofreu austenitização e em seguida foi resfriado ao ar é chamado normalizado; sob estas condições, a superfície e o interior do lingote

resfriam-se com velocidades diferentes e podem ter estruturas diferentes. O aço que foi austenizado e depois resfriado dentro do forno é dito recozido; um lingote nestas condições tem estruturas mais homogêneas.

1.1.1 – Superfícies e Redes de Segregação de Contornos

Quando um aço é solidificado, as condições quase sempre são tais que ocorre um super-resfriamento e os primeiros cristais são do tipo dendríticos. As últimas porções de líquido ocupam os espaços entre os ramos das dendritas e, finalmente, o último líquido contendo alta porcentagem de impurezas e C, solidifica-se nos contornos de grão. No "ferro ARMCO", o teor de C (0,01% a 0,03%) é tão baixo que a maior parte do líquido solidifica-se dando cristais de Fe- δ . Estes, durante o resfriamento até a temperatura ambiente, sofrem as transformações A_4 (δ para γ) e A_3 (γ para α); em cada uma delas forma-se um novo conjunto de contornos de grão. A menos que as velocidades de resfriamento sejam muito baixas, a difusão a longa distância é insignificante no estado sólido. Deste modo, resta uma estrutura de átomos de impurezas nas regiões onde originalmente estavam os contornos do Fe- δ ; estes podem ser revelados por meio de ataque químico, se o mesmo for feito com cuidado.

1.1.2 – Processos de Nucleação e Crescimento

Muitas estruturas dos aços dependem do fato de que, durante o resfriamento a partir do líquido, ou como resultado de um tratamento térmico, o corpo de prova sofre resfriamento a partir da fase austenítica para uma temperatura mais baixa. Uma solução sólida como a austenita, conforme a sua composição, quando resfriada a uma temperatura em que se torna supersaturada, precipita uma fase (por exemplo, ferrita ou Fe- α , ou cementita-Fe₃C) ou decompõe-se em duas novas (por exemplo, decomposição eutetóide). Na maioria dos casos, tais transformações iniciam-se em embriões cujo número aumenta com o tempo. Os embriões de material transformado crescem e, mais tarde, o processo complica-se quando começa a ocorrer interferência das partículas em crescimento (vide Figura 1.1 abaixo). O andamento da reação de transformação depende assim, da velocidade de nucleação e da velocidade de crescimento. O termo nucleação homogênea aplica-se aos casos em que a nucleação ocorre ao acaso pelo material; a nucleação heterogênea implica um processo em que a nucleação ocorre predominantemente em certas regiões, como contornos de grão, discordâncias ou inclusões. Pode-se imaginar que, como indica a Figura 1.2, uma liga de composição X à temperatura T1, é uma solução sólida homogênea de B em A; à temperatura T2, o limite de solubilidade fica ultrapassado e o estado estável é uma mistura da solução sólida de composição α e da fase precipitada de composição C. A liga X, quando aquecida a T1, até o equilíbrio é macroscopicamente homogênea, mas tem flutuações estatísticas de composição ao nível atômico, algumas das quais constituem embriões que podem crescer até chegar a núcleos da fase que está precipitando. No caso em questão, a formação de um embrião envolve flutuações de composição e mudança de estrutura; numa transformação que não implica em mudança de composição só ocorrem flutuações estruturais. Sendo n_g/n a relação entre o número de embriões contendo a átomos e o número total de embriões, a curva cheia da Figura 1.3 mostra como varia n_g/n em função de a . Desta curva, nota-se que a probabilidade de existência de um embrião cai rapidamente quando seu tamanho aumenta. Suponha-se agora que a liga X é resfriada rapidamente de T1 a T2 (vide Figura 1.2). Na temperatura T2 haverá novamente uma distribuição estatística em equilíbrio de embriões de tamanhos diferentes; isto está representado na linha pontilhada da Figura 1.3. A mudança de uma distribuição para outra envolve movimento de átomos no reticulado e deve, portanto, decorrer certo tempo relacionado com as constantes de difusão da liga, antes que se estabeleça a nova distribuição de embriões. Contrastando com o comportamento a T1, a liga a T2 tenderá a começar a precipitar o composto C e deve-se considerar quais os embriões que tem condições de continuar a crescer.

Por simplicidade, pode-se primeiro seguir o processo clássico e admitir:

- a) que o embrião é uma esfera de raio r ,

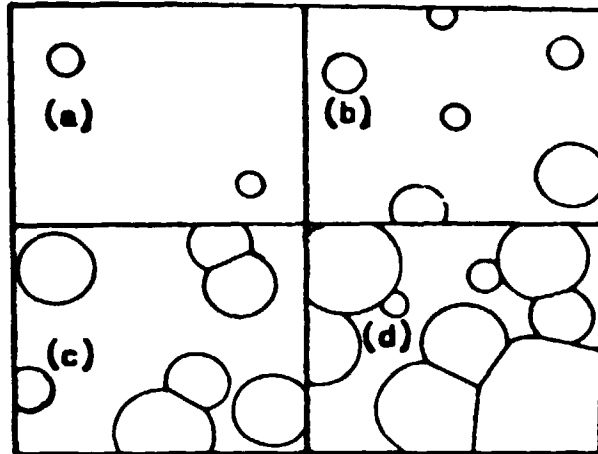


Figura 1.1 – Ilustração de um processo de nucleação e crescimento de fases precipitadas⁽¹⁸⁾

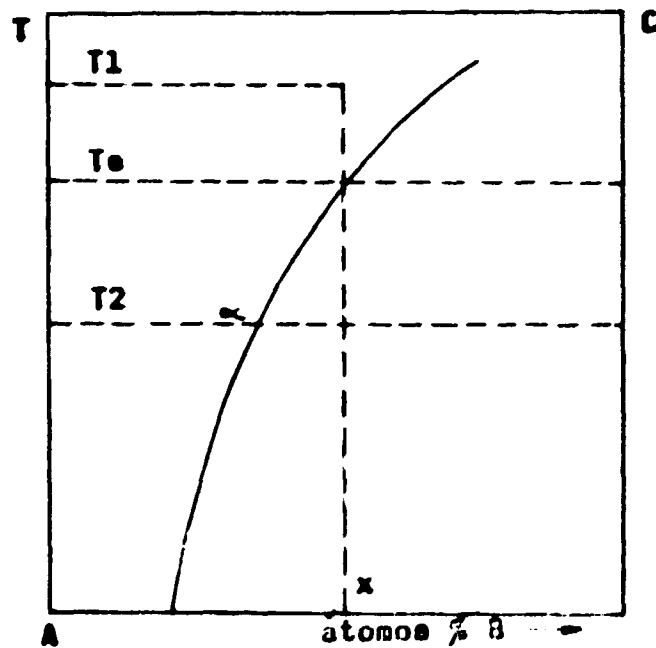


Figura 1.2 – Diagrama da solução sólida de B em A⁽¹⁸⁾

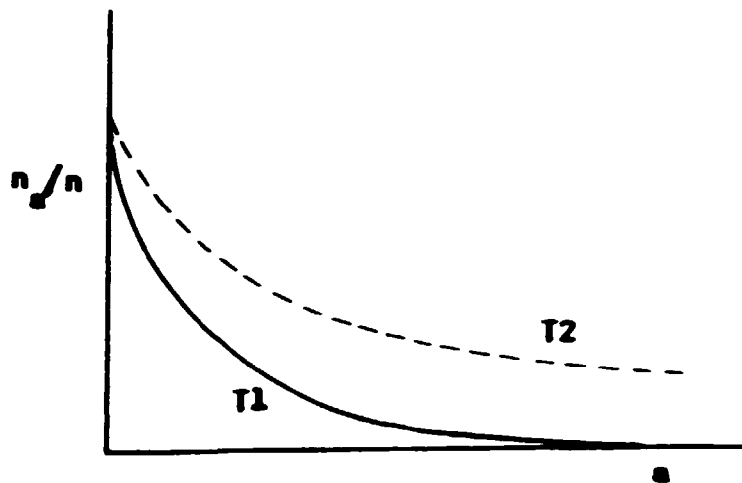


Figura 1.3 – Distribuição estatística de embriões em função do tamanho⁽¹⁸⁾

- b) que o embrião está separado da matriz por uma superfície cuja tensão superficial σ é a mesma que aquela entre a matriz e uma grande porção da fase que está em nucleação e,
- c) que a energia livre de formação por unidade de volume ΔG_v para o embrião é a mesma que para grandes volumes da nova fase.

A energia livre de formação do embrião pode assim ser expressa por:

$$G = 4/3 \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma + 4/3 \pi r^3 \epsilon \quad (1.1)$$

Na equação acima, (1.1), o primeiro termo é negativo e dá a diminuição da energia livre resultante da formação do embrião. O segundo termo é positivo e representa a energia associada à superfície entre o embrião e a matriz; o terceiro termo, também positivo, representa a energia de deformação resultante da formação do embrião. Se este não for esférico, mantém-se a forma geral da expressão, mas os fatores numéricos são diferentes. Este tipo de equação dá uma relação entre G e r da forma da Figura 1.4 abaixo.

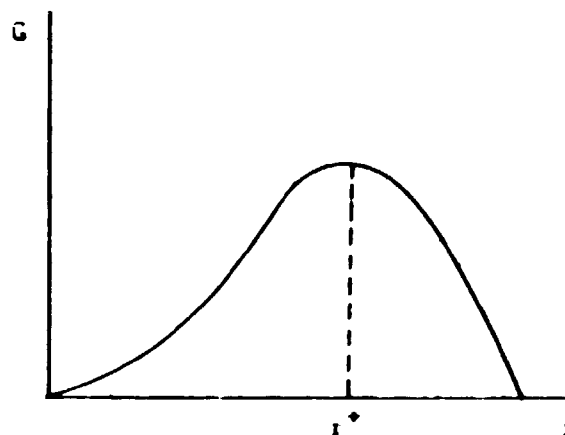


Figura 1.4 Relação entre a energia livre G de formação de um embrião e o seu raio⁽¹⁸⁾

Os embriões com raios menores que r^* , são instáveis porque seu crescimento implica em aumento da energia livre; atingindo, porém, o raio crítico r^* , torna-se possível o crescimento espontâneo porque este é acompanhado pela diminuição da energia livre. O raio crítico é dado por:

$$r^* = \frac{2\sigma}{-\Delta G_p - \epsilon} \quad (1.2)$$

isto é,

$$dG/dr = 4/3 \times 3\pi r^2 \Delta G_p + 4\pi \times 2r\sigma + 4/3\pi r^2 \times 3\epsilon = 0$$

$$2\sigma = \frac{-4\pi r^2 \Delta G_p - 4\pi r^2 \epsilon}{4\pi r} \Rightarrow r^* = \frac{2\sigma}{-\Delta G_p - \epsilon}$$

Assim, a energia de ativação A^* , ou seja, a energia livre de formação de um embrião de tamanho crítico, será dada por:

$$\begin{aligned} G(r^*) = A^* &= 4/3 \pi r^{*3} \Delta G_p + 4 \pi r^{*2} \sigma + 4/3 \pi r^{*3} \epsilon = \\ &= \frac{-4\pi}{3} \times \frac{8\sigma^3}{(\Delta G_p + \epsilon)^3} \times (\Delta G_p + \epsilon) + 4\pi \times \frac{4\sigma^2 \times \sigma}{(\Delta G_p + \epsilon)^2} \\ &= 16 \pi/3 \frac{\sigma^3}{(\Delta G_p + \epsilon)^2} \end{aligned} \quad (1.3)$$

Para núcleos de outras formas aplicam-se equações similares com constantes numéricas diferentes. Se a liga de composição X for resfriada até a temperatura T_e sobre a curva de solubilidade, o valor ΔG_p é zero e o tamanho crítico é infinito. A medida que a temperatura cai e a solução sólida de composição X se torna supersaturada, ΔG_p cresce (isto é, ΔG_p torna-se cada vez mais negativo) e tanto r^* como A^* diminuem. Esta teoria simples foi proposta por Volmer e Weber e por Becker e Doering, originalmente, sendo chamada V.W.B.D.(8).

Fazendo-se um exame crítico, a teoria elementar de nucleação apresentada acima revela-se sujeita a muitas objeções. Quando o embrião é muito pequeno, não se justifica considerá-lo como possuidor das mesmas propriedades de grandes volumes do mesmo material, ou como sendo separado da matriz por uma superfície definida cuja energia é a mesma que a tensão superficial associada a interfaces entre grandes porções das duas fases. Um exame detalhado mostra que a composição de um embrião muito pequeno varia com a distância ao centro, o que torna o problema ainda mais complexo. A formação de embriões durante a condensação de um líquido a partir do vapor já foi estudada pormenorizadamente, levando-se em conta o fato de que tanto a energia livre de formação por átomo, como a tensão superficial de um pequeno embrião, variam com seu tamanho. Estes estudos indicam que em muitos casos a teoria V.W.B.D. dá resultados de natureza geral correta, do que se pode concluir que, por razões ainda desconhecidas, os vários fatores desprezados em primeira aproximação tendem a cancelar-se mutuamente seus efeitos.

Na aplicação da teoria simples às reações no estado sólido, as objeções mencionadas continuam valendo, somadas às complicações adicionais resultantes de que os termos referentes à energia de superfície e à energia de deformação podem variar com o tamanho, a forma e orientação do cristal embrião. Estes detalhes significam que, embora se tenha muitas vezes uma idéia geral do que se passa, não existe até hoje uma teoria quantitativa satisfatória da formação de um núcleo de tamanho crítico.

1.1.3 – Carbonetos nos Aços Ligados

1.1.3.1 – Carbonetos Binários

Os aços ligados, exceto os puramente austeníticos, contêm carbonetos de um ou mais dos metais constituintes e faz-se necessário conhecer os diferentes tipos envolvidos⁽¹⁸⁾. Para isto, classifica-se aqui os carbonetos dos elementos de transição segundo uma modificação de um esquema proposto por Goldschmidt. Esta classificação pode ser entendida na Figura 1.5, que segue, que resume os tipos de carbonetos formados por alguns dos metais de transição.

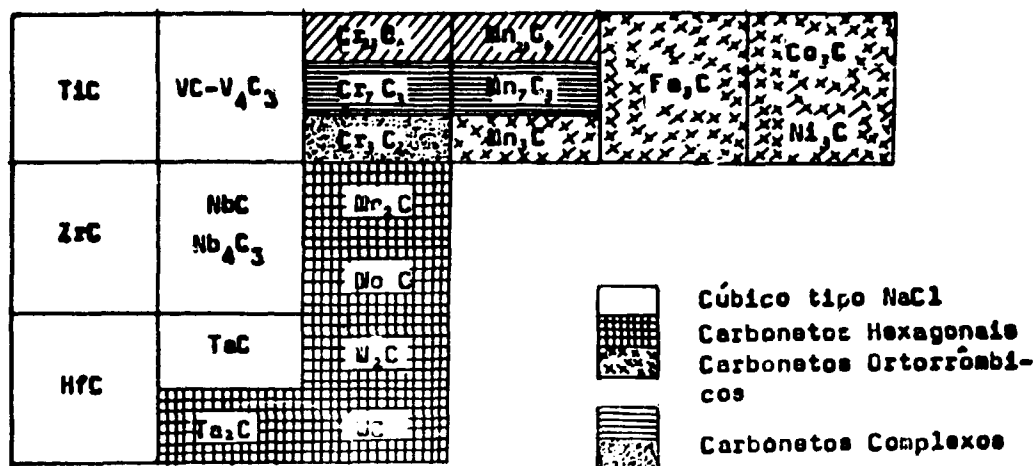


Figura 1.5 – Classificação dos carbonetos metálicos⁽¹⁸⁾

Os carbonetos do tipo NaCl são equiatômicos, muito estáveis e geralmente apresentam variação de composição pela perda de alguns dos átomos de C intersticiais (por exemplo, VC-V₄C₃). Estes carbonetos muito estáveis não se dissolvem no Fe, mas apresentam faixas completas de solubilidade sólida de um em outro, quando o fator tamanho é favorável (por exemplo, TiC-TaC). Ainda sob a condição tamanho favorável, eles são capazes de dissolver certa quantidade de W. Estes carbonetos tem uma série correspondente de nitretos intersticiais equiatômicos como, por exemplo, TiN. Frequentemente o carboneto e o nitreto de um mesmo metal formam soluções sólidas entre si (por exemplo, TiC e TiN) que são chamadas em geral, de carbonitretos ou cianonitretos.

No quadro de classificação acima (Figura 1.5) aparecem também os elementos de fim da primeira série de transição (Fe,Co,Ni) que formam ligas com C para as quais o sistema estável é sempre (Metal-Grafita). Nestes sistemas porém, formam-se compostos ortorrômbicos metaestáveis, isomorfos como a cementita (Fe₃C). A estabilidade destes carbonetos decresce na ordem Fe₃C > Co₃C > Ni₃C, sendo os dois últimos de difícil preparo no estado puro (já se obteve Ni₃C também com estrutura hexagonal), embora possam ser estabilizados pela presença de impurezas. Conhecem-se outros carbonetos de Co e Ni, que não precisam, porém, ser considerados em relação aos aços.

Os dois grupos mencionados acima contém, respectivamente, os tipos de carbonetos mais e menos estáveis encontrados nos aços. Entre estes extremos existem os carbonetos dos elementos das segunda e terceira séries de transição, que tem grande importância. Os carbonetos Mo₂C e W₂C são isomorfos e apresentam estruturas nas quais os átomos do metal ocupam um reticulado hexagonal compacto com planos de átomos de carbono em camadas alternadas de interstícios octaédricos conforme Figura 1.6 abaixo. Esta estrutura estende-se até o Ta, no terceiro período longo. Os carbonetos MoC e WC também são isomorfos, tendo estrutura hexagonal com camadas alternadas de átomos de metal e C, cada um formando um reticulado hexagonal simples conforme Figura 1.6. Estes compostos são muito estáveis e não se dissolvem apreciavelmente no Fe, mas, como se explica adiante, nos sistemas Fe-Mo-C e Fe-W-C existem carbonetos genuinamente ternários, diferentes daqueles dos sistemas binários.

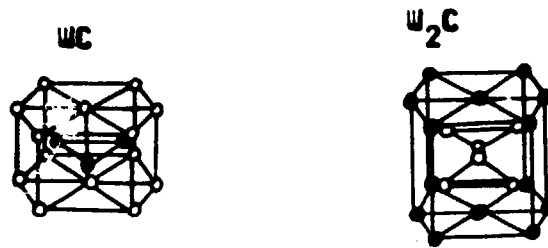


Figura 1.6 – Estrutura dos carbonetos WC e W_2C ⁽¹⁸⁾

Como se vê pela descrição acima, há três tipos principais de carbonetos: cúbicos (tipo NaCl), hexagonais e ortorrômbicos. Na primeira série de transição, o Cr não forma carbonetos hexagonais análogos a Mo_2C ou MoC . Ele forma um carboneto característico, $Cr_{23}C_6$, com uma estrutura cúbica complicada, cuja célula unitária contém 92 átomos metálicos. Esta grande célula pode ser dividida em 8 pequenas células, cujo arranjo atômico é mostrado na Figura 1.7 abaixo. Os vértices destas pequenas

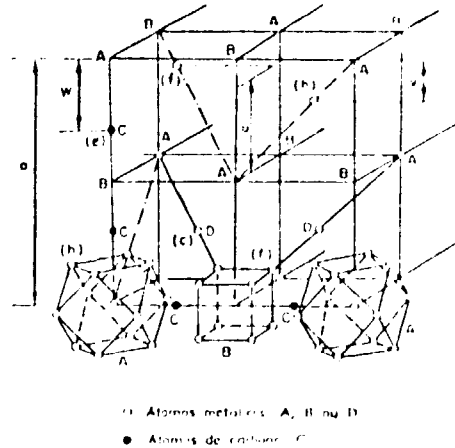


Figura 1.7 – Estrutura do carboneto $M_{23}C_6$ ⁽¹⁸⁾

células estão rodeados por átomos de Cr que formam, alternadamente, cubos e cuboetaedros. Esta divisão visa apenas descrição geométrica, não implicando na existência de grupamentos moleculares. Há ainda átomos de Cr adicionais no centro de cada cubo (posição D na Figura) e são estes que podem ser substituídos por átomos de W. A solubilidade do W nos carbonetos $Cr_{23}C_6$ é, portanto, limitada e quando excede a 6 átomos por 92 de Cr, ocorre uma mudança de fase para a estrutura do tipo M_6C , mencionada adiante.

O Cr também forma carbonetos Cr_7C_3 , que apresentam estrutura complicada com simetria hexagonal e, Cr_3C_2 com estrutura cúbica complexa. No Cr_7C_3 , metade do Cr pode ser substituída por Fe; no Cr_3C_2 a solubilidade do Fe é mais restrita.

Com relação à formação de carbonetos, o Mn é semelhante ao Cr e também muito parecido com o Fe, embora o sistema estável Mn-C envolva carbonetos e não grafita. Existe um carboneto Mn_3C , ortorrômbico, com estrutura da cementita; é estável acima de $950^\circ C$ e existe, a altas temperaturas, uma série completa de soluções sólidas entre Fe_3C e Mn_3C . A temperaturas mais baixas, o Mn_3C sofre decomposição, resultando uma mistura de Mn_7C_2 e Mn_5C_2 . O Mn é ainda muito solúvel na cementita. Existem também carbonetos $Mn_{23}C_6$ e Mn_7C_6 , estáveis até altas temperaturas, que são análogos aos carbonetos correspondentes do Cr. Estes não são encontrados nos aços-manganês, mas a sua existência indica que, se o Mn está presente num aço contendo fase $Cr_{23}C_6$ ou Cr_7C_3 , esta provavelmente terá manganês em solução.

1.1.3.2 – Carbonetos Ternários

Nas ligas de Fe, existem carbonetos genuinamente ternários (isto é, carbonetos que são soluções sólidas naqueles encontrados em um dos sistemas binários) nos sistemas Fe-Mo-C e Fe-W-C, que tem grande importância com relação às estruturas de alguns aços rápidos. Estes carbonetos tem uma faixa de composição que se estende aproximadamente entre $Fe_3(Mo,W)_3C$ e $Fe_4(Mo,W)_2C$ e são comumente chamados carbonetos η ou M_6C . Suas estruturas são complexas, com simetria cúbica e uma grande célula unitária contendo 95 átomos metálicos. Esta pode ser dividida em 8 cubos menores como mostra a Figura 1.8. Os átomos metálicos podem ser considerados dispostos de modo a formar, alternadamente, grupamentos octaédricos e tetraédricos nos vértices e nos centros dos cubos menores. Cada átomo de C tem 6 átomos metálicos vizinhos nos vértices de um antiprisma trigonal.

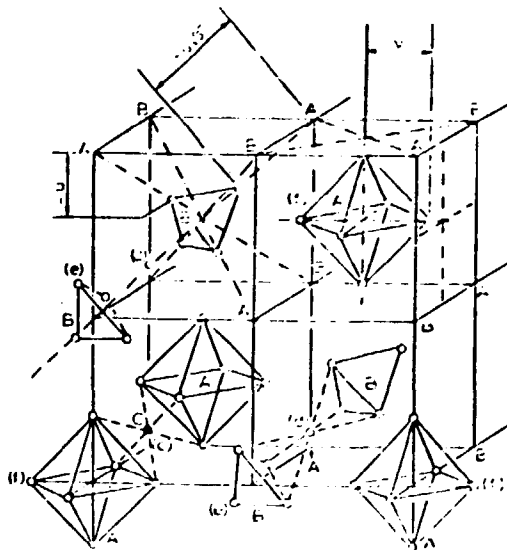
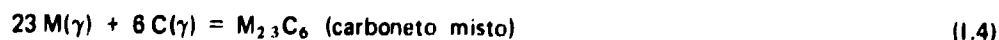


Figura 1.8 – Estrutura do carboneto M_6C ⁽¹⁸⁾

Em alguns sistemas ternários mais complexos, há ainda carbonetos ternários $(FeMo)_23C_6$ ou $(FeW)_23C_6$ que podem ser considerados derivados do $Cr_{23}C_6$ com o Cr substituído. Estes são geralmente chamados carbonetos $M_{23}C_6$.

1.1.3.3 – Precipitação de Carbonetos Durante Irradiação Neutrônica

Em metais puros, somente cavidades e anéis de deslocações são produzidos por irradiações a temperaturas intermediárias. Num material complexo como o aço inoxidável, todavia, a irradiação neutrônica causa também a precipitação de diferentes fases sólidas⁽³¹⁾. O C é adicionado no aço no estado fundido, onde a solubilidade do C é alta. A solubilidade do C tanto no estado sólido como no líquido, decresce rapidamente com a queda de temperatura. Portanto, quando o aço é rapidamente resfriado do ponto de fusão, a cinética de precipitação do C é lenta para acompanhar o rápido decréscimo na mobilidade das espécies atômicas no sólido. Consequentemente, a porcentagem de C presente no aço (aqui, aços de baixo teor de C) é mantida na forma atômica como uma solução supersaturada. Quando o aço é aquecido a temperaturas para as quais a supersaturação persiste mas a mobilidade atômica é apreciável, o C pode ser expelido da solução e formar uma segunda fase no metal (isto é, a solução sólida supersaturada se decompõe). Quando o aço é envelhecido (isto é, aquecido por longos períodos de tempo a temperaturas elevadas), o C dissolvido reage com os elementos da matriz (Fe e Cr) para formar compostos como por exemplo do tipo $M_{23}C_6$ (M = Cr e Fe) que é insolúvel na austenita ou fase- γ . Estes carbonetos são formados pela reação



onde “ γ ” denota a fase austenítica. O carboneto formado é uma mistura de Fe_{23}C_6 e Cr_{23}C_6 . Uma vez que o Cr é um elemento forte formador de carbonetos, o carboneto misto constitui-se basicamente de Cr_{23}C_6 . O Ni, também constituinte dos aços inoxidáveis, não forma carbonetos estáveis.

A irradiação neutrônica acelera os processos de difusão que controlam a mobilidade das espécies atômicas na rede e, portanto, a cinética que precede a reação de precipitação. A precipitação de carbonetos ocorre para temperaturas muito menores e muito menores intervalos de tempo que aqueles necessários para envelhecimento na ausência de irradiação, desta forma. A irradiação acelera a velocidade da reação de precipitação quando tais processos são termodinamicamente favorecidos. Se a temperatura de irradiação estiver acima daquela para a qual o limite de solubilidade do C é igual ao conteúdo de C no aço (isto é, todo o C presente está dissolvido), a irradiação não pode causar precipitação. Para um aço tipo 316 contendo 0,06% de C, por exemplo⁽³¹⁾, a precipitação de carbonetos é termodinamicamente desfavorecida a temperaturas superiores a 900°C (em outras palavras, deste limite pode-se tirar a temperatura de recozimento necessária para apagar uma precipitação presente). Para temperaturas menores que 400°C, os processos de difusão são demasiados lentos (até mesmo quando acelerados por irradiação) para causar uma precipitação observável num tempo de irradiação razoável. Entre 400° e 900°C, todavia, exposições de aços inoxidáveis austeníticos a fluências de nêutrons rápidos entre 10^{21} e 10^{22} nêutrons/cm² produz precipitação de carbonetos além de formação de cavidades. As partículas de carbonetos serão encontradas tanto dentro dos grãos da fase austenítica como nos contornos. A presença de precipitados nos contornos de grão afetará também o limite de fluência da liga⁽³¹⁾.

1.2 – Aspectos Fundamentais da Evolução e Transformação de Fase em Metais e Ligas sob Irradiação⁽²⁵⁾

A relevância tecnológica dos efeitos de irradiação coloca duas questões que são tanto de interesse prático como de interesse fundamental:

- É possível prever os efeitos de uma irradiação em dadas condições?
- Como se pode extrapolar os resultados obtidos sob dadas condições de irradiação (por exemplo, irradiação por partículas carregadas ou nêutrons rápidos com fluências muito menores) para outras condições (por exemplo, aquelas num reator de potência durante o ciclo útil do mesmo)?

Nenhuma resposta razoável para estas questões pode ser obtida sem uma boa compreensão dos mecanismos de formação, propagação e de aglomeração dos defeitos puntiformes produzidos por irradiações.

A produção de defeitos puntiformes por irradiação é satisfatoriamente bem descrita por simulação em computadores⁽³⁴⁾. Apesar disso, várias questões importantes permanecem sob estudos teóricos e experimentais.

A compreensão dos mecanismos de migração e aglomeração de defeitos puntiformes tem sido objeto de numerosos estudos e, recentemente, pela comparação dos comportamentos ao inchaço do Cu sob irradiações com nêutrons, elétrons e íons, Glowinski e Fichtel⁽¹⁵⁾ puderam mostrar o seguinte: as cavidades resultam da co-precipitação de átomos de gás (He da reação n, α) com lacunas que no caso de irradiação com íons, desprenderam-se da cascata de deslocamentos (a partícula de alta energia, no choque primário, desloca um átomo da rede transferindo-lhe energia muito maior que a energia de limiar; o átomo deslocado, por sua vez, cria novos deslocamentos por colisões secundárias e terciárias, criando uma avalanche de deslocamentos e dando origem ao fenômeno conhecido como colisão em cascata cuja zona central é chamada zona diluída). Anéis de lacunas, por sua vez, são formados pela aglomeração de lacunas na zona central da cascata.

Estas experiências e a simulação de Monte Carlo (computacional) que tem sido desenvolvida⁽¹⁶⁾, mostram que na região de baixa temperatura do pico do inchaço (que é uma consequência da formação de cavidades em materiais irradiados), tanto maior o fluxo instantâneo, mais numerosos os anéis de lacunas. Para fluxos instantâneos suficientemente altos, não mais cavidades são encontradas e somente anéis de lacunas permanecem. Isto prova a existência de um limiar de fluxo instantâneo para a formação de cavidades. Tal limite foi observado em vários metais. A Figura 1.9 sintetiza os dados experimentais que aparecem na literatura concernente a irradiações com nêutrons e íons de Ni⁽²⁵⁾.

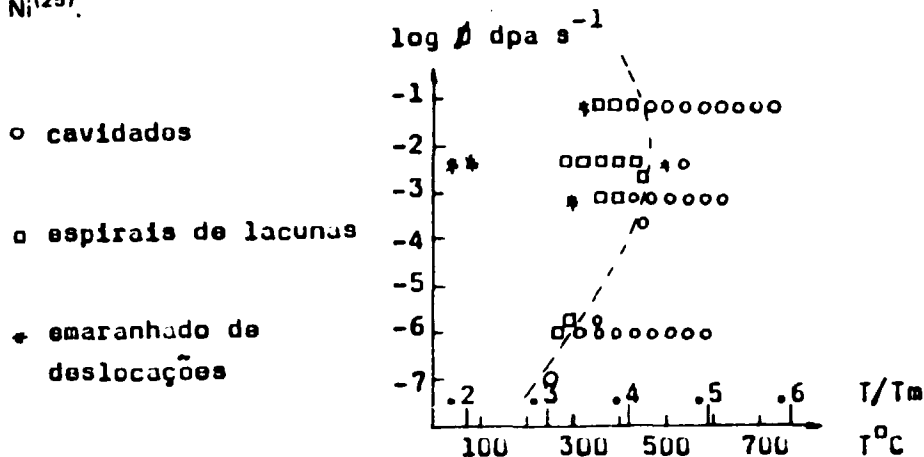


Figura 1.9 — Limiar do fluxo instantâneo para a formação de cavidades no Ni irradiado por nêutrons ou íons de Ni⁽²⁵⁾

No caso de soluções sólidas, Adda, Beyeler e Brebec⁽¹⁾ sugeriram que, dependendo do fluxo instantâneo e da temperatura, a irradiação pode resultar em efeitos qualitativamente diferentes: mera aceleração da difusão para baixos fluxos instantâneos e altas temperaturas, ou variações nas estabilidades respectivas de várias fases para maiores fluxos instantâneos e menores temperaturas. Todavia, não seria lícito concluir que o tipo de dano de irradiação a ser observado, meramente depende dos efeitos do fluxo instantâneo. Experiências⁽²⁵⁾ mostraram que o que é observado a nível macroscópico depende de dois tipos de efeitos que podem ou não ser aliados:

- efeitos relacionados à estrutura central da cascata de deslocamentos (formação de anéis de lacunas, por exemplo, em temperaturas onde as lacunas tem pouca mobilidade); para tais efeitos, o tamanho e forma da cascata são de fundamental importância e, portanto, o tipo e energia da partícula;
- efeitos que envolvem a migração de defeitos puntiformes periféricos ao centro da cascata de deslocamentos; tais efeitos (como a formação de cavidades e inchaço) resultam da competição entre processos de criação de defeitos por irradiação e de recozimentos, podendo-se, portanto, esperar-se efeitos de radiações qualitativamente diferentes quando o fluxo instantâneo e a temperatura são variados.

1.2.1 — Discussão sobre o Efeito do Fluxo Instantâneo na Precipitação Induzida por Irradiações

Em meio aos vários possíveis efeitos da irradiação na precipitação⁽¹⁷⁾, a precipitação induzida por irradiação está recebendo crescente interesse. Um caso de irradiação e precipitação induzida em soluções sólidas não saturadas será lembrado aqui:

- Precipitação induzida de Ni₃Si no NiSi por irradiações com nêutrons⁽³⁶⁾, íons de Ni⁽²⁾ e elétrons de 1 MeV⁽⁴⁾.

Ligas de solução sólida de NiSi contendo 2, 4, 6 e 8% at de Si foram irradiadas com íons de 500 KeV a duas densidades de corrente médias: 0,2 e 0,02 A/cm². Isto corresponde a fluxos instantâneos médios de $2,08 \times 10^{-3}$ e $2,08 \times 10^{-4}$ dpa/s respectivamente, tomando-se uma energia de limiar de deslocamento de 40 eV⁽¹⁴⁾. A fluência variou de 1 a 10 dpa. Amostras finas extraídas da mesma liga foram irradiadas com elétrons de 1 MeV num microscópio eletrônico de alta voltagem (MEAV). O fluxo eletrônico variou de $1,2 \times 10^{20}$ a $3,7 \times 10^{18}$ elétrons/cm².s, que corresponde a fluxos instantâneos de $1,48 \times 10^{-3}$ a $8,7 \times 10^{-5}$ dpa/s⁽³⁰⁾. A fluência variou de 1,0 a 0,1 dpa.

A Instabilidade da Solução Sólida sob Irradiação

A decomposição da solução sólida de NiSi foi observada para uma ampla variedade de condições de irradiação. Todavia, a precipitação γ' somente ocorreu num campo bem definido do diagrama do fluxo instantâneo vs. temperatura. A Figura 1.10 mostra este campo no caso de irradiações com elétrons de 1 MeV para duas composições diferentes. Para irradiações com íons, existe um diagrama similar com uma forma levemente diferente⁽³⁾.

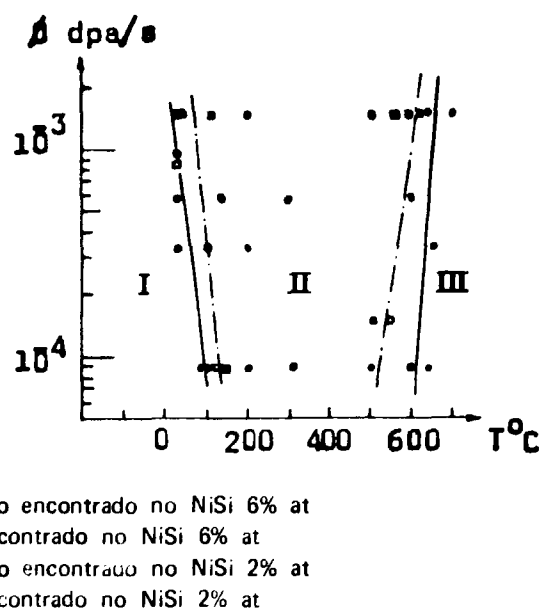


Figura 1.10 – Diagrama da temperatura vs. fluxo instantâneo para a precipitação na solução sólida de NiSi sob irradiação eletrônica de 1 MeV⁽²⁵⁾

Como mostrado na Figura 1.10 acima, três regimes existem para a solução sólida NiSi sob irradiação eletrônica. Para temperaturas de irradiação baixas e baixos fluxos instantâneos (domínio I), uma muito alta densidade de deslocamentos se desenvolve, mas nenhuma evidência de precipitação γ' é encontrada. Para um fluxo instantâneo maior, precipitados γ' aparecem (domínio II). Na faixa de alta temperatura, a precipitação é observada para altos fluxos instantâneos, mas não para baixos fluxos (domínio III).

Isto claramente estabelece a existência de um limiar do fluxo instantâneo para a precipitação induzida por irradiação. Estes limiares são dependentes da temperatura e também da composição: quanto mais diluída a liga, maiores estes limiares. Assim, para dadas condições de irradiação (isto é, fluxo instantâneo e temperatura) uma liga de alto conteúdo dissolvido deverá decompor-se enquanto uma de menor conteúdo não. Isto define o limite de solubilidade sob irradiação. Este limite é dependente da temperatura e do fluxo instantâneo (no Capítulo III o assunto será discutido para as condições de Nb feitas no presente trabalho). A Figura 1.11 é uma tentativa de representação esquemática da superfície de coexistência para a liga de solução sólida NiSi sob irradiação⁽²⁵⁾.

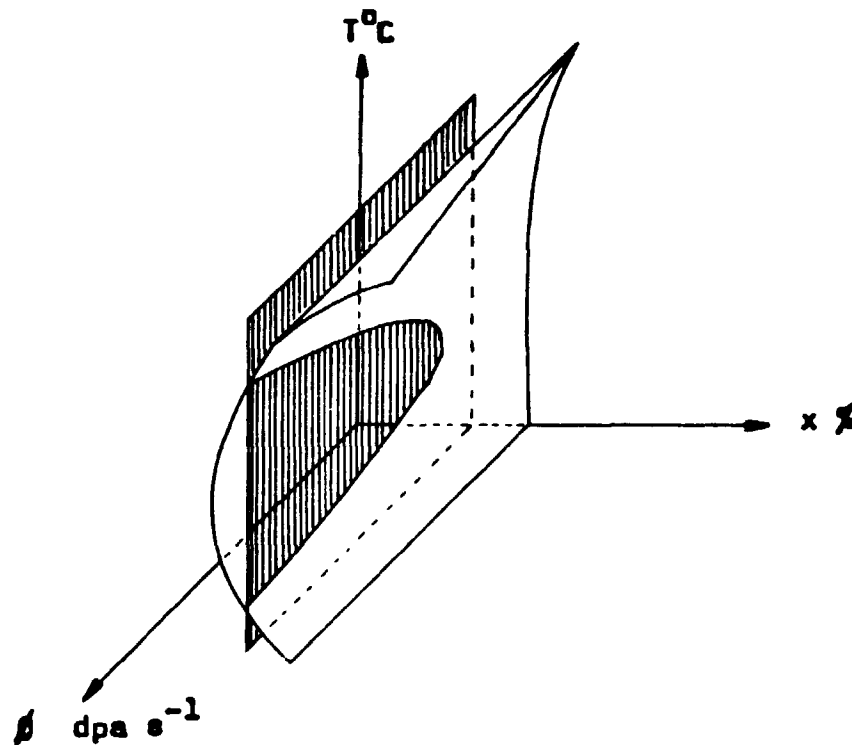


Figura 1.11 – Representação esquemática da superfície de coexistência das soluções sólidas de NiSi e Ni₃Si sob irradiação⁽²⁵⁾

A Morfologia da Precipitação Induzida pela Irradiação

Antes de tudo, o fato de que os precipitados γ' estão fora do equilíbrio na ausência de irradiação foi confirmado em algumas amostras pela observação da dissolução do precipitado durante recozimentos após a irradiação, à temperatura de irradiação.

Dependendo das condições de irradiação, várias morfologias dos precipitados são observadas: os precipitados γ' estão ou associados com anéis de deslocações, ou com a superfície de amostras finas, ou formam estruturas moduladas, caso em que não se observam anéis de deslocações. Na região de alta temperatura do domínio II (Figura 1.10), a estrutura das amostras irradiadas tanto com elétrons como com íons consiste de anéis de deslocações do tipo intersticial, com os planos (111) habitados. Observou-se que pequenos anéis são imperfeitos, ao mesmo tempo que os grandes são na sua maioria perfeitos. Neste regime, os precipitados γ' estarão localizados ao longo da linha de deslocação; estes, portanto, assumem uma forma toroidal. Outras vezes, todavia, o precipitado deverá ocupar o centro do anel tomando a forma de um disco descontínuo.

Síntese

Certamente, o potencial para decomposição de fase é fornecido pela produção contínua de defeitos puntiformes no sólido. Parte da energia que é injetada dessa forma na solução sólida é dissipada (recombinação de pares de Frenkel); a parcela restante é armazenada (aglomeração de defeitos puntiformes)⁽⁶⁾. Logicamente, a formação de precipitados de não equilíbrio sob irradiação é um mecanismo a mais para armazenamento de energia no cristal⁽²⁶⁾, porém, deve-se reconhecer que nenhuma regra geral simples permite conhecer a priori, quais dos vários mecanismos de armazenamento de energia operarão sob dadas condições de irradiação.

1.3 – Supersaturação de Lacunas, Cavidades e Inchaço em Aços Inoxidáveis

O crescimento de uma cavidade exige três condições, a saber:⁽²⁸⁾

a) **existência de supersaturação de lacunas**

Para isto, devemos ter uma temperatura suficientemente baixa para que a concentração de lacunas criadas termicamente seja menor que a concentração de lacunas produzidas pela irradiação;

b) **que as lacunas migrem para as cavidades antes dos intersticiais**

Isto implica em uma temperatura suficientemente alta para que as lacunas tenham mobilidade apreciável. Dessas duas condições pode-se notar que a formação de cavidades ocorre em um intervalo limitado de temperatura. Para a irradiação neutrônica em aços inoxidáveis, esse intervalo está compreendido entre 360° e 650°C;

c) **que mais lacunas que intersticiais alcancem o núcleo da cavidade**

Isto exige a presença de sorvedouros seletivos para os defeitos puntiformes, absorvendo mais intersticiais que lacunas, resultando assim num fluxo maior de lacunas do que intersticiais para a cavidade. Existem evidências de que deslocações e precipitados dispersos desempenham este papel seletivo na absorção de defeitos puntiformes.

Usando microscopia de transmissão, Cawthorne e Fulton⁽¹⁰⁾ demonstraram haver inchaço devido à formação de pequenas cavidades dentro dos grãos do metal. Estas cavidades, que não contém gás suficiente (senão nenhum) para serem classificadas como bolhas, variavam dos menores tamanhos observáveis a tamanhos maiores que 1000 Å. Pesquisas posteriores mostraram que as cavidades formam-se em aços inoxidáveis somente a temperaturas entre aproximadamente 360° e 650°C. Coincidentemente, este intervalo cai dentro da faixa de temperatura de operação de reatores de potência de alta temperatura como, por exemplo, os LMFBR (liquid-metal-cooled fast breeder reactor) e HTGR (high temperature gas cooled reactor).

O fenômeno da formação de cavidades não é exclusivo dos aços inoxidáveis; na realidade, o aço inoxidável é uma das ligas mais resistentes a este fenômeno. Quase todos os metais incham por este mecanismo, sobre uma faixa de temperatura que vai de 0,3 a 0,55 da temperatura de fusão absoluta. A intensidade do inchaço em metais sob irradiação depende também da exposição (fluxo integrado) a nêutrons rápidos e, em muito menor grau, do fluxo instantâneo de nêutrons rápidos. Parece haver um período de incubação até uma fluência de $\sim 10^{22}$ nêutrons/cm², no qual não ocorre um inchaço observável no aço. Dali em diante, o inchaço dado por $\Delta V/V$ (variação relativa do volume) aumenta com $(\phi_r)^n$, onde (ϕ_r) é a fluência (fluxo integrado) e n é maior que a unidade. É de interesse especial o conhecimento da fluência para a qual se possa aplicar a lei de potência $\Delta V/V \propto (\phi_r)^n$ e, se existir, a fluência para a qual o inchaço alcança saturação. O patamar da curva de inchaço não foi ainda observado em aços irradiados em reatores, mas bombardeamentos com íons de alta energia mostraram que o inchaço dos aços inoxidáveis satura a fluência da ordem de 10^{24} nêutrons/cm²⁽³¹⁾.

As origens do crescimento de cavidades dos metais são qualitativamente compreendidas. Colisões de nêutrons rápidos com átomos da rede produzem grande número de pares lacuna-intersticial. Uma fração destes defeitos puntiformes eventualmente se recombina ou migra para sorvedouros no sólido, onde os defeitos puntiformes perdem a sua identidade. Os sorvedouros mais efetivos são as deslocações; ou aquelas introduzidas mecanicamente, ou anéis de deslocações criados pela aglomeração de intersticiais produzidos por irradiação. Precipitados e contornos de grão também atuam na remoção de defeitos puntiformes do meio. O balanço dinâmico entre os processos de criação, remoção e aniquilação de defeitos puntiformes durante a irradiação mantém concentrações de lacunas e intersticiais muito maiores que as do equilíbrio térmico.

I.3.1 – Características Observadas das Cavidades

Dar-se-á aqui, ênfase a cavidades formadas em aços inoxidáveis irradiados com nêutrons. O volume de informações que se tem sobre a formação de cavidades em metais tem sido obtido por microscopia eletrônica de transmissão. Esta técnica permite medir a função de distribuição de cavidades $N(R)dR = \text{número de cavidades/cm}^3$ com raio entre R e $R+dR$. Frequentemente, somente a densidade do número de cavidade.

$$N = \int_0^{\infty} N(R) dR; \quad (1.5)$$

o tamanho médio

$$\bar{R} = 1/N \int_0^{\infty} R N(R) dR; \quad (1.6)$$

ou o inchaço

$$\Delta V/V = 4/3 \pi \int_0^{\infty} R^3 N(R) dR \quad (1.7)$$

são reportados. Se a distribuição de cavidades é estreita, o inchaço pode ser expresso por:

$$\Delta V/V = (4/3 \pi \bar{R}^3 N) \quad (1.8)$$

A Função de Distribuição de Cavidades

A Figura 1.12 dá as distribuições dos tamanhos de cavidades para um aço inoxidável irradiado a diferentes temperaturas, mas para a mesma fluência. As distribuições a baixas temperaturas são

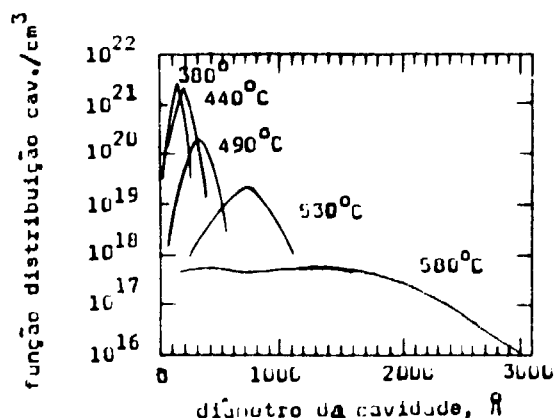


Figura 1.12 -- Distribuição dos tamanhos de cavidades $N(R)$ no aço inoxidável tipo 316 irradiado a fluências de 6×10^{22} n/cm^2 a várias temperaturas⁽⁷⁾

aproximadamente gaussianas, com o pico deslocando-se para cavidades de tamanhos maiores no sentido crescente da temperatura. A muito estreita distribuição para baixas temperaturas indica que, embora a

nucleação de cavidades tenha ocorrido, a baixa taxa de crescimento impede que as cavidades atinjam grandes tamanhos no tempo de irradiação dado. Para altas temperaturas, a função de distribuição é muito larga e contém algumas cavidades muito grandes e uma pequena proporção de pequenas cavidades. Este tipo de distribuição sugere que a nucleação cessou e uma densidade constante de cavidades está no processo de crescimento⁽³¹⁾.

Tamanho e Densidade de Cavidades

O momento inicial e os primeiros momentos da função de distribuição que representa a densidade do número de cavidades e o tamanho médio, respectivamente, são mostrados na representação tridimensional da Figura 1.13. A Figura 1.13(a) indica um rápido crescimento no tamanho da cavidade a baixas temperaturas e uma pequena taxa de crescimento para altas temperaturas. Similar comportamento não linear é visto ao longo do eixo de fluência. A Figura 1.13(b) mostra que a densidade de cavidades decresce com o aumento de temperatura e aumenta com a fluência. Observou-se densidades de cavidades na faixa de 10^{13} a 10^{16} cav/cm³⁽³¹⁾.

Inchaço

De acordo com a equação 1.8, a dependência do inchaço do volume com a temperatura e fluência poderia ser construída multiplicando-se o cubo da altura da superfície da Figura 1.13(a) pela altura da superfície na Figura 1.13(b). Cortes através desta representação tridimensional do inchaço do volume são mostrados nas Figuras 1.14 e 1.15. A Figura 1.14 mostra a restrição ao inchaço para a faixa de temperatura de 350° a 600°C com o pico de inchaço ocorrendo a ~ 500°C. A Figura 1.15 indica uma lei de potência do acréscimo do inchaço com a fluência de nêutrons. A dependência da fluência é da forma:

$$\Delta V/V \propto (\phi_t)^n \quad (1.9)$$

onde o expoente n é em torno da unidade a 400°C e aumenta para em torno de 2(dois) a altas temperaturas. Outra forma funcional foi sugerida para a dependência da fluência do inchaço. Em virtude da dispersão dos dados, o inchaço pode igualmente ser bem descrito por uma equação linear com uma fluência de incubação durante a qual as cavidades estão ausentes⁽⁷⁾.

$$\Delta V/V \propto \phi_t - (\phi_t)_0 \quad (1.10)$$

A fluência de incubação $(\phi_t)_0$, é da ordem de 10^{22} nêutrons/cm² e é compreendida ser a fluência de nêutrons necessária para produzir He suficiente (da reação n, α) para que se proceda a nucleação de cavidades. O período de incubação também é necessário para produzir uma densidade suficiente de anéis de intersticiais para permitir que a absorção preferencial de intersticiais por anéis de deslocamentos favoreça a aglomeração de lacunas em cavidades.

Nem uma nem outra das formulações empíricas acima da dependência da fluência do inchaço indica, no entanto, saturação (isto é, um patamar) deste fenômeno.

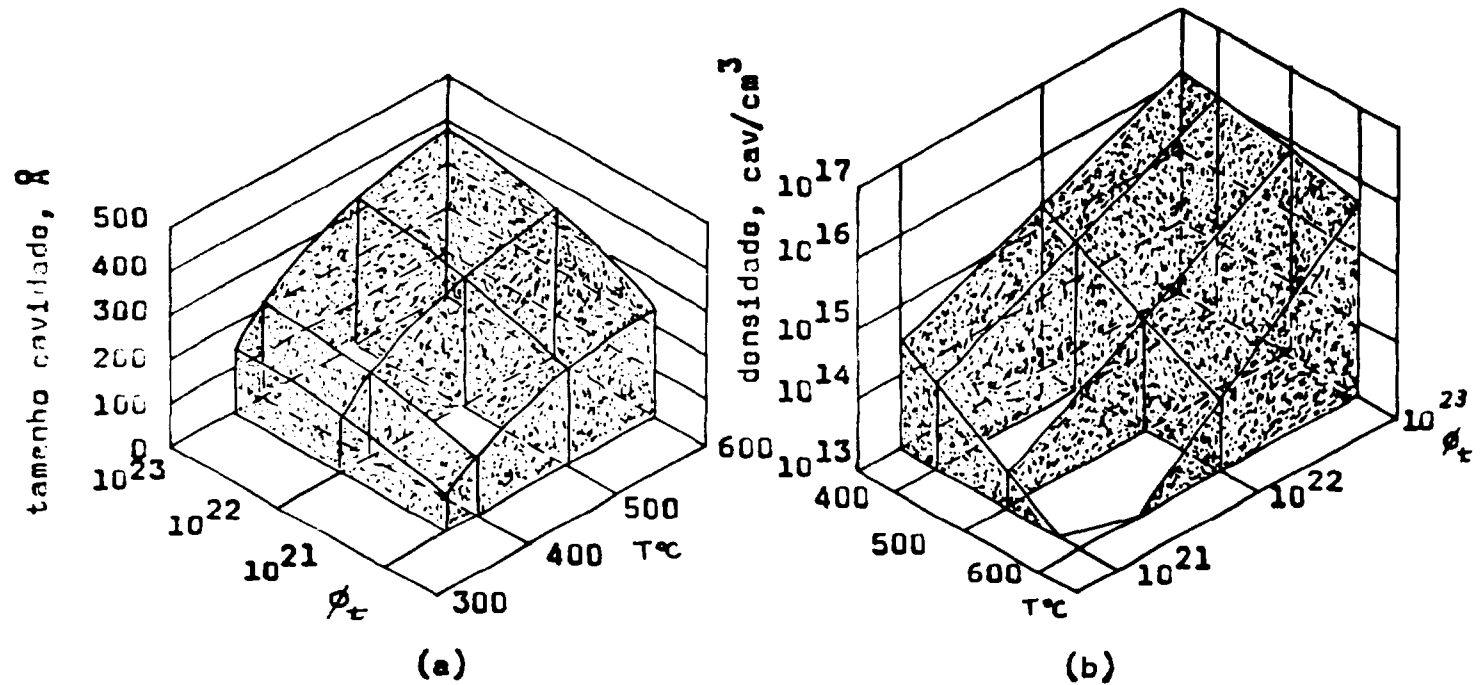


Figura 1.13 – Tamanho (a) e densidade (b) de cavidades num aço inoxidável austenítico irradiado em reator como função da fluência de nêutrons e temperatura de irradiação⁽³¹⁾

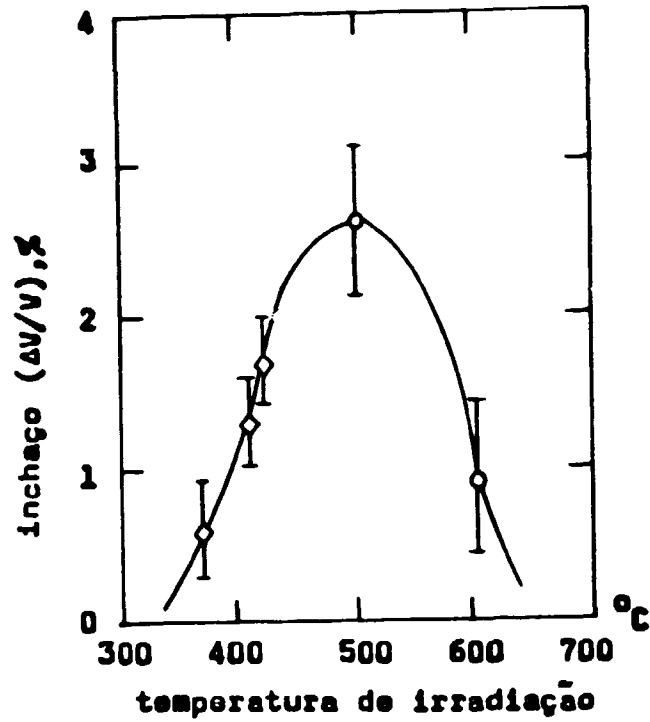


Figura 1.14 – Efeito da temperatura de irradiação no inchaço de um aço inox. tipo 304 a fluência de 5×10^{22} nêutrons/cm²(31)

- medida por microscopia eletrônica de transmissão
- ◇ medida por imersão

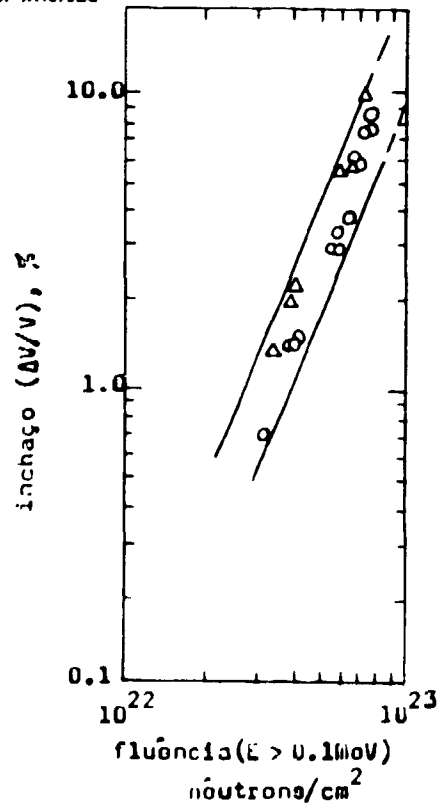


Figura 1.15 – Efeito da fluência nos aços inoxidáveis tipos 316 (○) e 347 (△). As temperaturas de irradiação foram entre 470°C e 540°C(31)

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1 – Descrição do Equipamento

II.1.1 – Equipamento para Tratamentos Térmicos (Preparo de Amostras)

Toda uma infra-estrutura experimental foi desenvolvida com vistas ao preparo de ligas metálicas em forno de indução. Superadas várias dificuldades, acabou-se por construir e testar com sucesso, cadinhos metálicos refrigerados a água corrente conforme mostrado na Figura 2.1. Os referidos cadinhos foram construídos nos laboratórios do CARREI-ADR⁽¹⁾, a partir de chapas de latão repuxadas a martelo, dobradas e soldadas. Confinados em tubos de quartzo e mantidos sob atmosfera inerte corrente (montagem conforme Figura 2.2), estes cadinhos permitiram a fusão, tratamentos térmicos e controle óptico da temperatura das amostras, eliminando-se completamente os problemas de contaminação das mesmas.

Para melhor aproveitamento do forno de indução no tratamento de pequenas massas de material, foram construídas bobinas de indução, novos cadinhos (Figura 2.3) e flanges adequadas a tubos de quartzo de diâmetros reduzidos, para melhora do acoplamento indutivo entre o forno (bobina de indução) e a carga (amostra). A montagem do conjunto completo do cadinho se fez como ilustrado na Figura 2.4. Ainda melhorando o sistema, a partir do mostrado na Figura 2.4, montou-se o sistema final com armadilha para purificação de gás e controle de temperatura por fio termopar conforme Figura 2.5.

Os tratamentos térmicos das amostras em forma de fios de secção quadrada de 1 mm², atendidas as normas ASTM B 70-56 e B 63-49, foram realizados num sistema conforme mostrado na Figura 2.6.

Foi ainda utilizada uma mufla de 3 kW – Forlabo – dos laboratórios do CARREI, nos tratamentos térmicos prolongados de amostras encapsuladas a vácuo, para estudos de envelhecimento.

II.1.2 – Equipamento de Trabalhos Mecânicos (Preparo de Amostras)

Dos lingotes preparados no forno de indução, foram cortados discos para estudos de metalografia, microdureza e envelhecimento, numa serra automática Isomet 11-1180-Low Speed Saw-Buehler. Ainda neste mesmo equipamento, cortaram-se pequenos tarugos dos lingotes para a trefilação feita num Laminador-Trefilador Eletrauri, no preparo de fios para as medidas de resistividade elétrica. Também a laminação de alguns discos foi feita no equipamento acima.

II.1.3 – Equipamento de Medidas

A microscopia óptica, metalografia e microdureza foram realizadas num Fotomicroscópio Zeiss modelo III com equipamento para medidas de microdureza Vickers do laboratório do CARREI-ADR.

Para as medidas de resistividade elétrica, utilizou-se o método dos quatro fios esquematizado na Figura 2.7, tendo-se como equipamento básico o seguinte:

- a) Forno cilíndrico com atmosfera controlada ilustrado na Figura 2.8

(1) Centro de Aplicação de Radiações e Radioisótopos na Engenharia e Indústria -- Área de Danos de Radiações -- IPEN -- São Paulo.

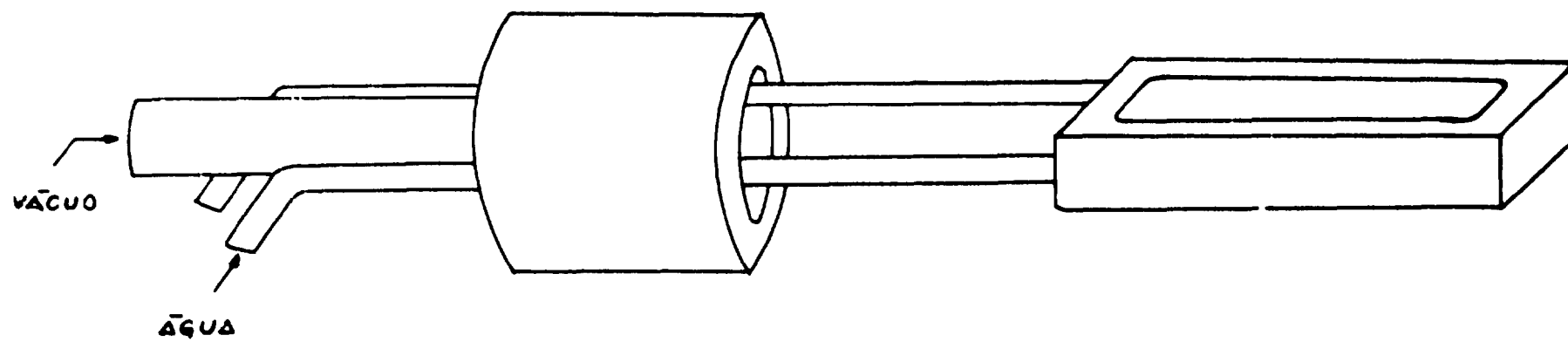


Figura 2.1 – Cadinhos refrigerados a água

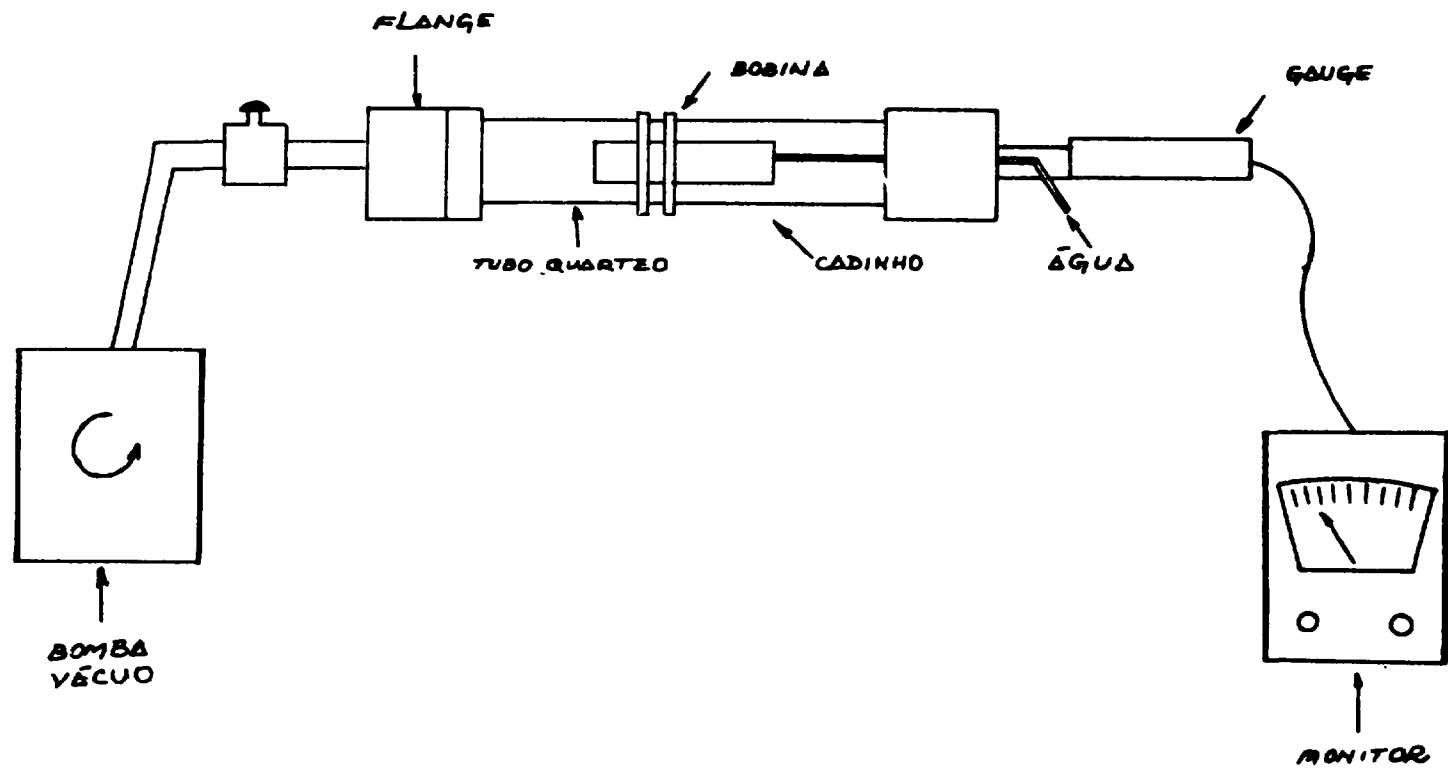


Figura 2.2 – Sistema básico

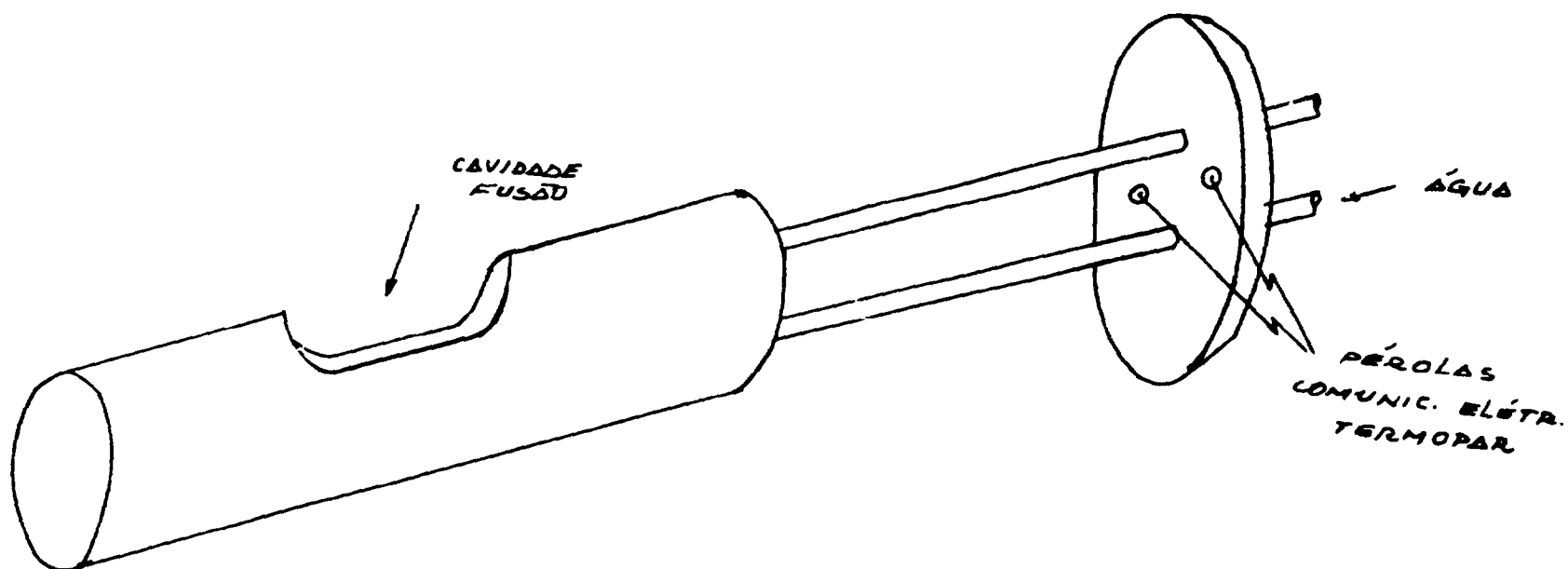


Figura 2.3 – Cadinho ϕ tubo quartzo 40 mm

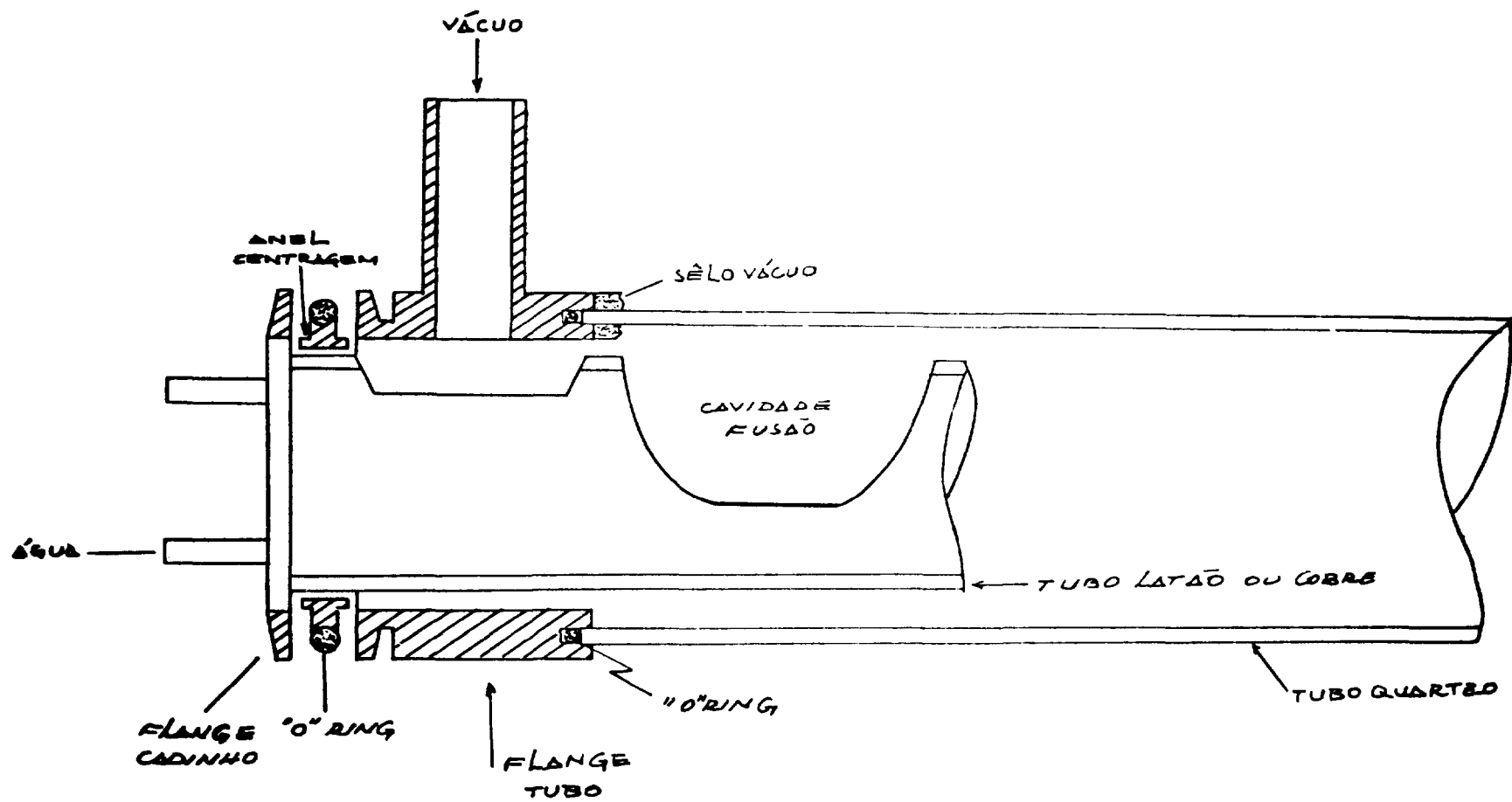


Figura 2.4 - Cadinho conjunto

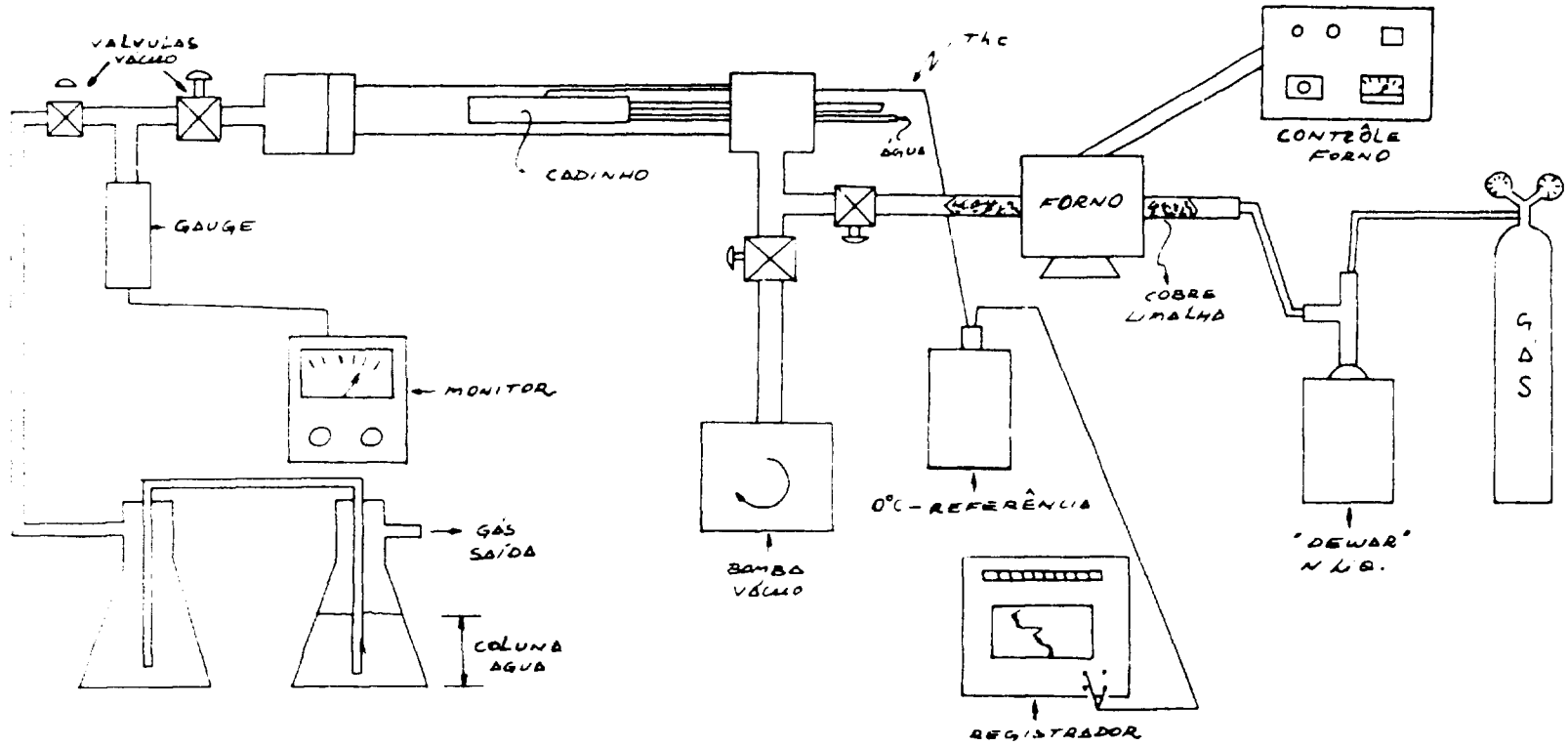


Figura 2.5 – Sistema final

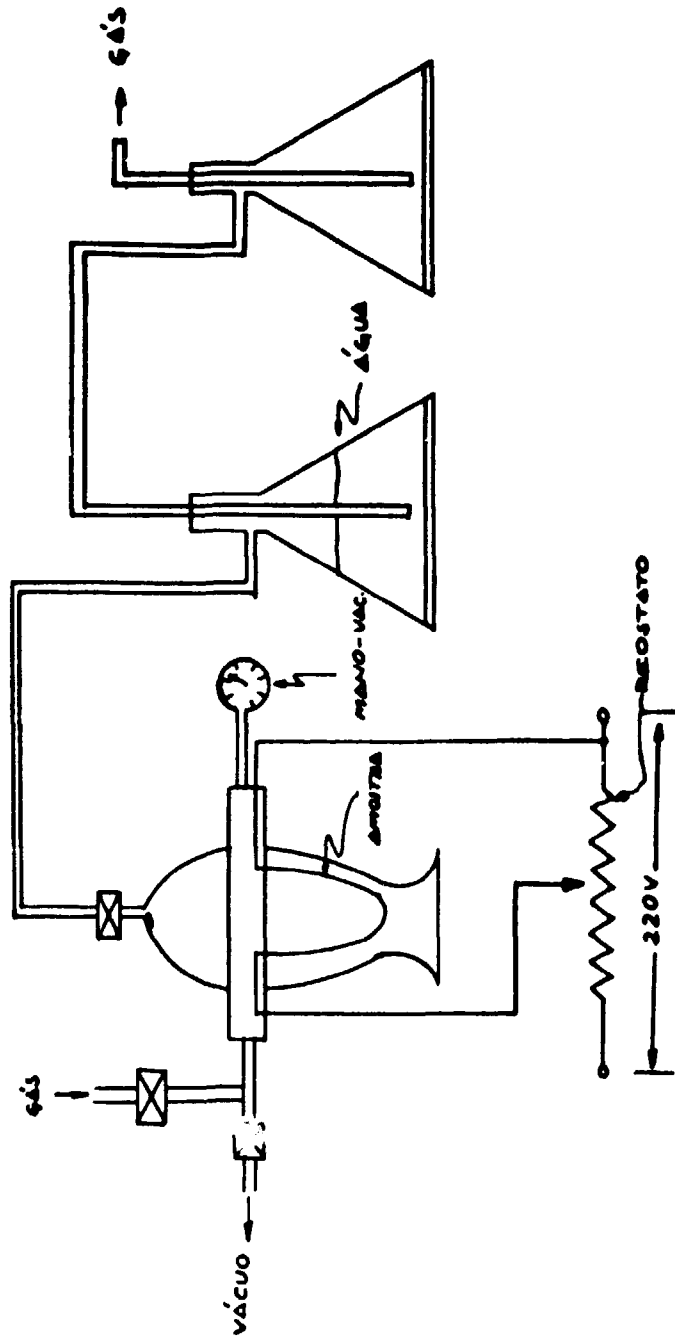


Figura 2.6 - Sistema tratamento térmico fós

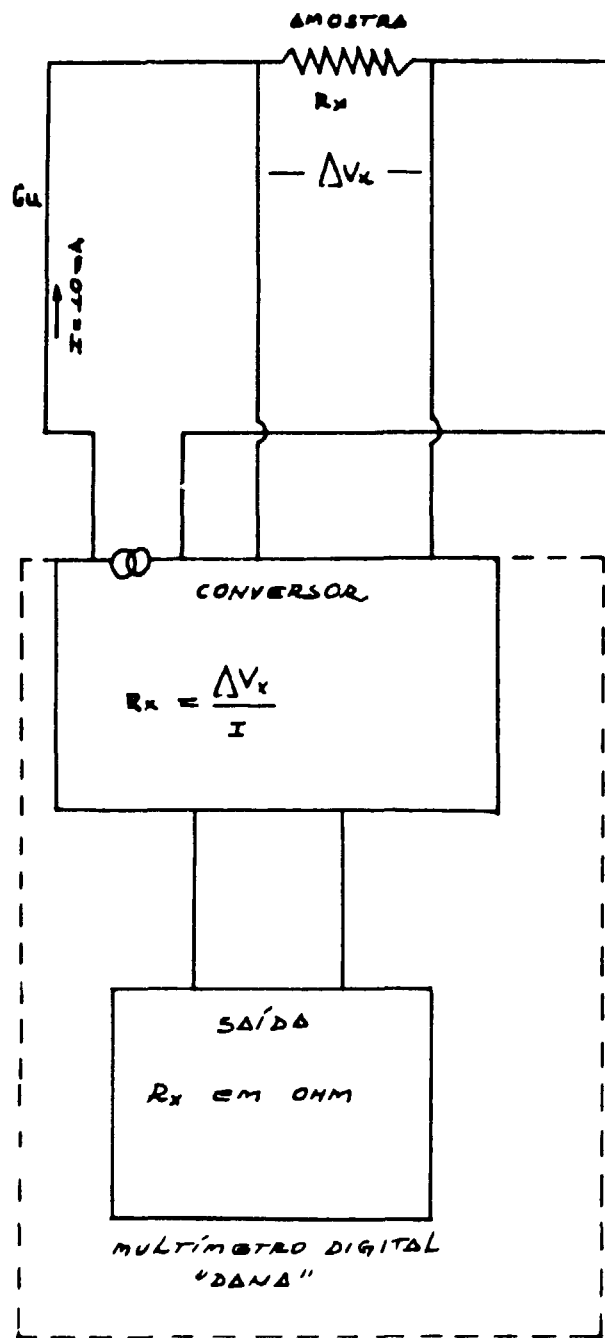


Figura 2.7 – Circuito medida

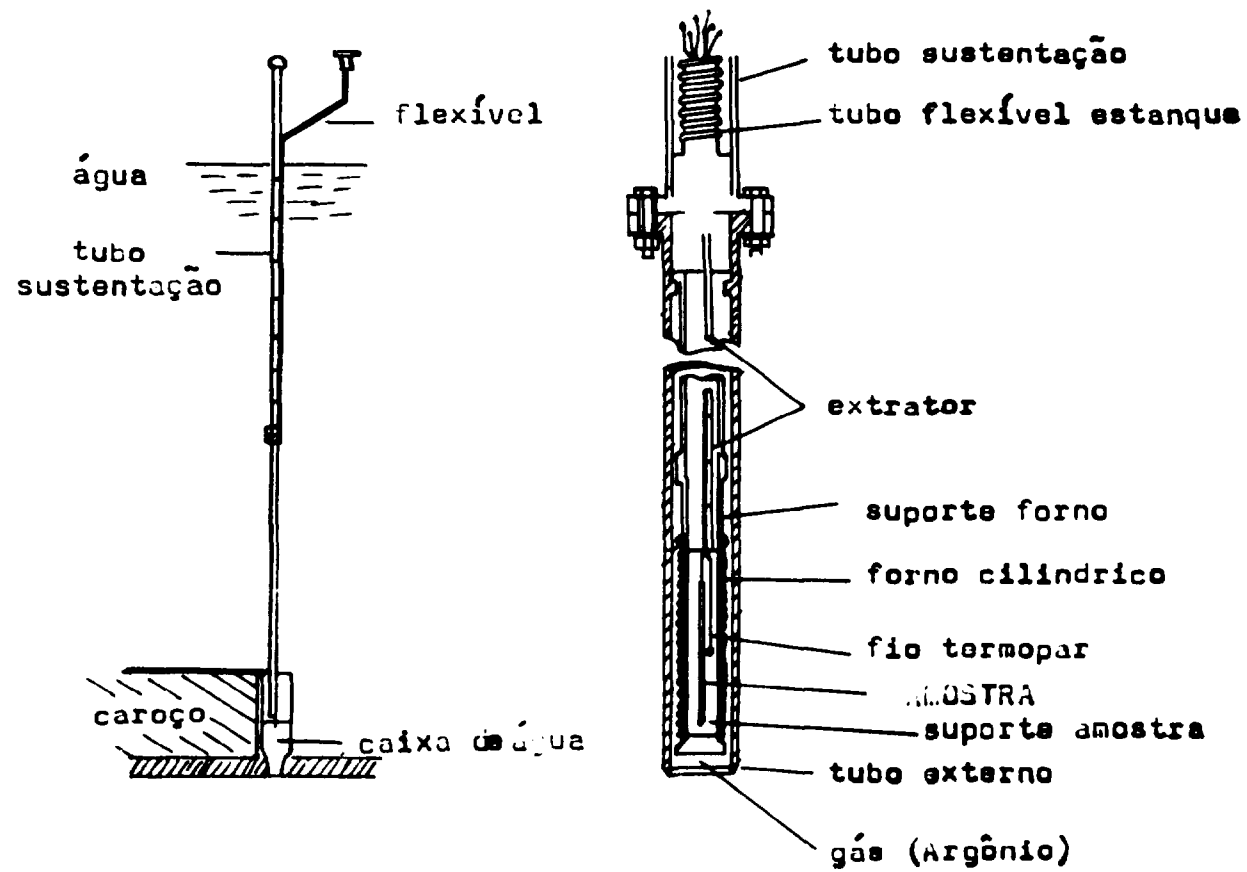


Figura 2.8 – Esquema do dispositivo para irradiação

- b) Regulador de temperatura
- c) Registrador "Graphispot" de 1 canal para registro de temperatura da amostra
- d) Multímetro digital "Dana" mod 5800 A
- e) Dispositivo de irradiação com atmosfera e temperatura controladas conforme Figura 2.8
- f) Fontes de tensão estabilizada (para alimentação do equipamento e para referência do regulador de temperatura eletro-mecânico utilizado)
- g) Acessórios: chave inversora, referência a 0°C para o termopar e cilindros de gás.

O aparato experimental para as medidas de resistividade elétrica encontrava-se em operação nos laboratórios do CARREI-ADR (23,24,25).

II.2 – Procedimento Experimental

Usou-se para o presente estudo, um aço inoxidável austenítico tipo AISI 321 de procedência nacional, de composição seguinte:

Cr 17,88% – Ni 11,02% – Ti 0,39% – C 0,08%

O Nióbio, também de origem nacional, foi recebido com as seguintes características:

- a) Reação Alumino-Térmica de Óxido de Nb (Nb_2O_5) – CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
- b) 6 (seis) fusões em forno de feixe eletrônico com vácuo de 10^{-5} torr na última fusão
- c) Análise

Ag	3ppm	Al	40ppm	Pb	5ppm	Mo	35ppm
Si	35ppm	B	5ppm	Fe	10ppm	S	4ppm
W	50ppm	Co	40ppm	Ti	5ppm	H ₂	8ppm
Ni	10ppm	Ta	800ppm	O ₂	105ppm	Mg	3ppm
Sn	3ppm	C	80ppm				

Este material, com as características acima, foi gentilmente fornecido pelo Prof. Dr. D. G. Pinatti da UNICAMP – São Paulo.

Todas as amostras passaram por um tratamento inicial a 1300°C durante 3 horas em atmosfera de argônio, entendendo-se como tratamento de solubilização para aqueles lotes que tiveram adições de Nb e equalização de condições iniciais para aqueles lotes do material original. Após o tratamento acima, as amostras destinadas a medidas de microdureza foram submetidas a tratamentos térmicos de 1100°C durante 2 horas em atmosfera de argônio, (aqui ditas normalizadas). As amostras laminadas, após a normalização acima, foram reaquecidas a 1000°C por 2 horas e resfriadas nas mesmas condições dos tratamentos anteriores, ou seja, em atmosfera corrente de argônio.

Para o estudo de envelhecimento, os corpos de prova (laminados ou não) após o tratamento inicial a 1300°C por 3 horas, foram encapsulados em ampolas de quartzo a vácuo e recozidos durante 207 horas a 700°C.

Para a microscopia óptica, metalografia e medidas de microdureza, as amostras foram embutidas e polidas por abrasão nos laboratórios do Centro de Metalurgia Nuclear – CMN, tendo sido posteriormente atacadas quimicamente com o reativo água régia diluída de composição seguinte:

15 ml	HCl
5 ml	HNO ₃
100 ml	H ₂ O destilada

As cinéticas de resistividade elétrica foram realizadas subindo-se rapidamente a temperatura a partir da ambiente (a partir do aquecimento γ nas cinéticas realizadas sob irradiação), estabilizando-a então, na temperatura da cinética. Durante estes recozimentos isotérmicos, mediu-se a relaxação do parâmetro resistividade elétrica.

Com a lei de Ohm dada pela relação:

$$R_x = V/i$$

com

- a) R_x = resistência elétrica da amostra,
- b) V = queda de potencial na amostra,
- c) i = corrente elétrica através da amostra;

efetuaram-se medidas da resistência elétrica das amostras durante recozimentos isotérmicos. Da relação entre a resistência e a resistividade elétrica dada pela segunda lei de Ohm

$$\rho = R_x \cdot S/l$$

onde

- a) S = área da secção transversal reta da amostra em cm²
- b) l = comprimento da amostra em cm;

calcularam-se facilmente os valores da resistividade elétrica multiplicando-se R_x medido pela constante S/l em cm.

A montagem das amostras para as medidas de resistividade elétrica, fez-se segundo ilustração da Figura 2.9.

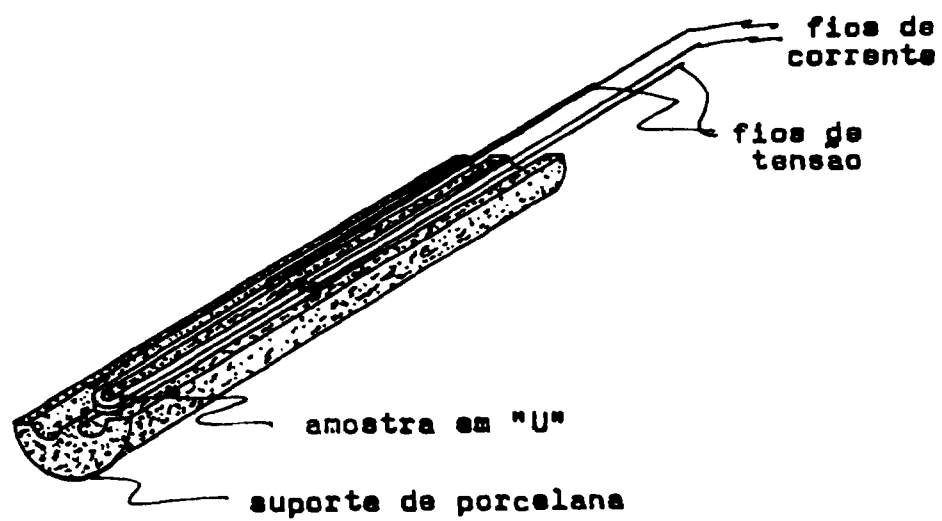


Figura 2.9 – Montagem da amostra em "U" no suporte

CAPÍTULO III

EXPOSIÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Segue-se a exposição dos resultados experimentais obtidos no presente trabalho.

III.1 – Metalografia

Após o tratamento de solubilização e homogeneização a 1300°C, seguido de resfriamento lento ($\cong 100^\circ\text{C}/\text{min}$), as amostras assim tratadas mostraram claramente a transformação da fase austenítica acompanhada de precipitação intergranular de compostos de Cr, Ti e C em certas regiões dos corpos de prova. Estas primeiras amostras foram em seguida, laminadas a frio e, com a deformação, a estrutura aparentemente homogênea que se desenvolveu nas regiões intergranulares de austenita, revelou um aspecto lamelar típico da perlita; isto é, um arranjo lamelar de novas fases do Fe e compostos Metal-C precipitados (vide Figuras 3.1 e 3.2). Examinadas numa microsonda eletrônica, constatou-se a presença de Cr e Ti nestas regiões. Não foi possível, todavia, detetar-se o Nb por tratar-se de adições muito pequenas e C em virtude do equipamento não ser adequado para tal.

A nucleação e crescimento de precipitados foi estudada com diferentes tratamentos térmicos, velocidades e condições de resfriamento. Pode-se fotografar em algumas amostras, conforme se observa nas Figuras 3.3 e 3.4, diferentes fases, embriões em crescimento e regiões fronteiriças de transformação devidas a diferentes velocidades de resfriamento impostas aos lingotes. Já o desenvolvimento da perlita mostrado na Figura 3.5, verificou-se em alguns poucos centros distribuídos ao acaso pela amostra. Percebe-se pelas micrografias que a estrutura se origina nos contornos de grão da fase austenítica, progredindo para seu interior, pois, os compostos (fases) ali precipitados, crescem em detrimento da matriz austenítica.

III.2 – Medidas de Microdureza

Para estas medidas, todas as amostras foram polidas e atacadas quimicamente para observação da microestrutura a ser examinada. A primeira etapa de medidas se constituiu da aplicação de carga uniforme (25g) em toda a extensão das amostras, para avaliação da homogeneidade destas. Os resultados obtidos mostraram regularidade, o que permitiu passar-se para a etapa seguinte de medidas que consistiu na aplicação de cargas de 10 a 100g em pontos quaisquer das amostras. Nas Figuras 3.6 e 3.7 que se seguem, tem-se as linhas de dureza das amostras estudadas, onde se pode observar a variação da microdureza com a adição de Nb e tratamentos térmicos e mecânicos. Observa-se nas figuras o aumento da microdureza das amostras contendo Nb, notadamente a amostra laminada e recozida. Vale salientar que as amostras ditas normalizadas (tratamento térmico inicial imposto a todas) sofreram recozimento de austenitização a 1100°C enquanto aquelas laminadas, após a normalização, sofreram recozimento a 1000°C, sempre seguidos de resfriamento ao fluxo de argônio. Note-se o aumento da variação da microdureza nas amostras laminadas em relação às outras; pois, as deslocacões introduzidas mecanicamente aliadas a processos térmicos, através da recristalização, promovem condições favoráveis para a precipitação de partículas de Nb que, como obstáculos, retardam o crescimento dos grãos da fase austenítica, resultando em refino e conseqüente endurecimento^(17,20).

III.3 – Envelhecimento a 700°C

III.3.1 – Metalografia das Amostras Envelhecidas

Figura 3.1 – Região de transformação de fase e precipitação intergranular de carbonetos na amostra recozida a 1300°C e resfriada lentamente. Amostra com adição de 0,1% de Nb em peso, aumento de 500X

Figura 3.2 – Região observada na Figura 3.1 acima, num corpo de prova laminado a frio. Amostra com adição de 0,1% de Nb em peso, ataque de água régia e reativo Murakami, aumento 200X



Figura 3.3 – Nucleação e crescimento das novas fases observada nos contornos de grão da austenita, preferencialmente. Amostra contendo 0,1% de Nb em peso, aumento 100X



Figura 3.4 – Região fronteira em que as novas fases avançam para a estrutura austenítica numa amostra heterogeneamente resfriada. Amostra contendo 0,1% de Nb em peso, aumento 100X



Figura 35 - Centro de desenvolvimento da estrutura perlítica intergranularmente a austenita. Amostra do material original após recozimento de equalização a 1300°C, aumento de 100X

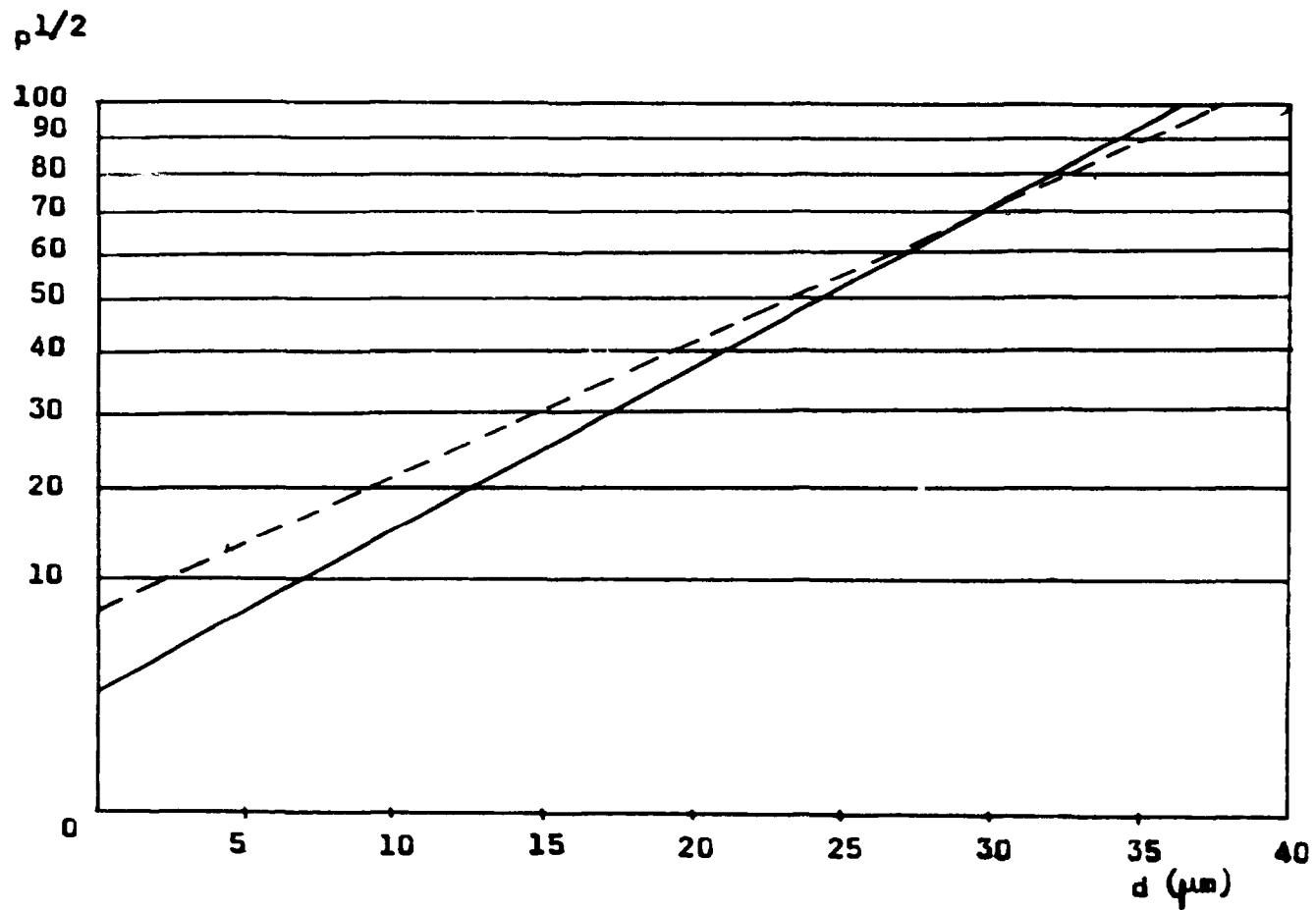


Figura 3.6 – Linha de dureza do aço tipo 321 normalizado com e sem adição de Nb
 - - - - - Linha do material original HV = 76,2 Kg/mm²
 ———— Linha do material original + 0,1% Nb HV = 100,4 Kg/mm²

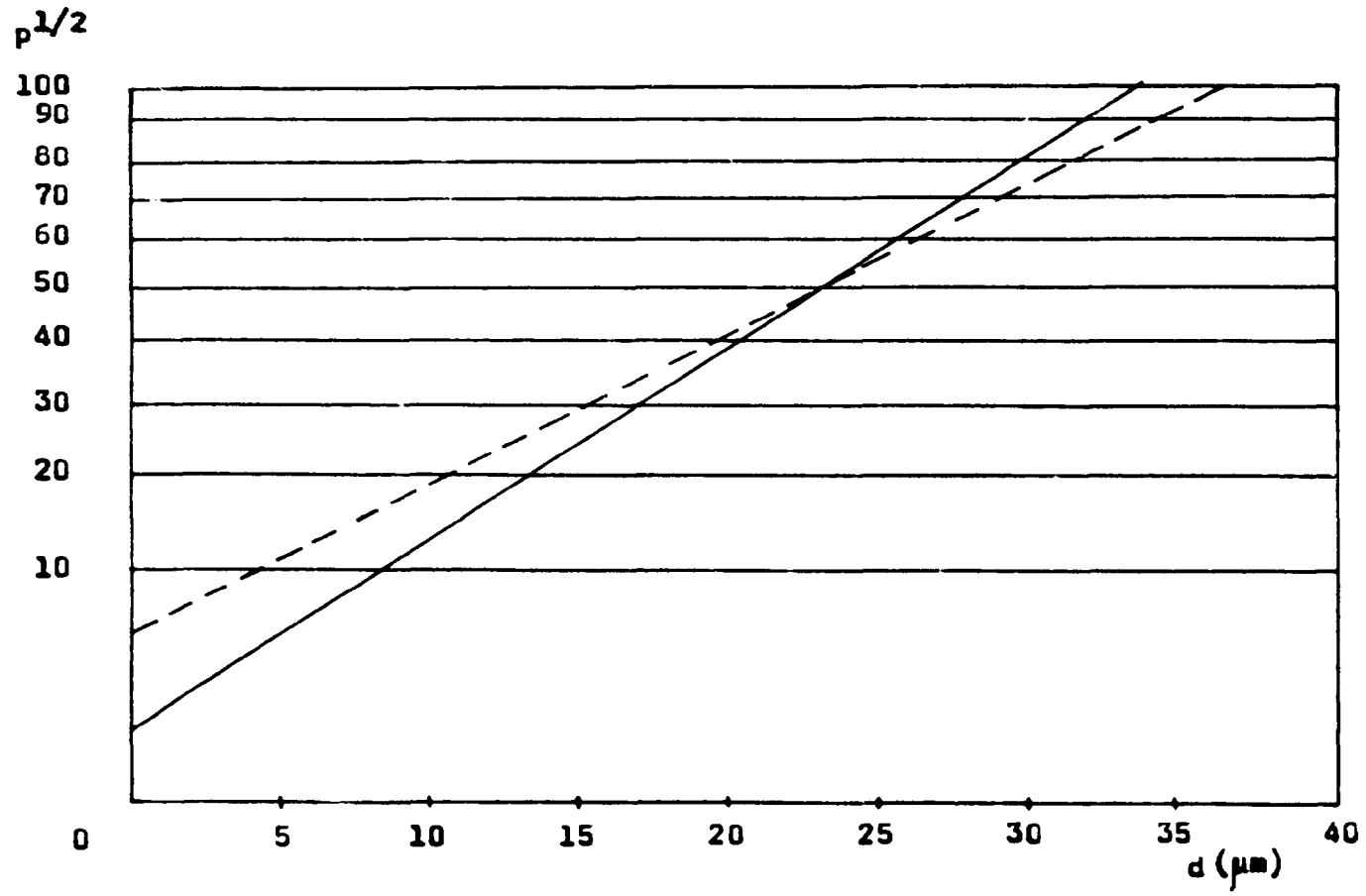


Figura 3.7 — Linhas de Jureza de amostras do aço tipo 321, laminadas 20% a frio após normalização e recozidas a 1000°C com e sem adição de Nb

-----	Linha do material original	HV = 88,8 Kg/mm ²
—————	Linha do material original + 0,1% Nb	HV = 128,5 Kg/mm ²

Os corpos de prova submetidos ao tratamento de envelhecimento a 700°C, foram encapsulados em vácuo e recozidos durante 207 horas. Nestes corpos de prova, observou-se uma distribuição preferencialmente intergranular de precipitados, evidenciando uma decomposição da austenita nesta região conforme se depreende da Figura 3.8 que segue.

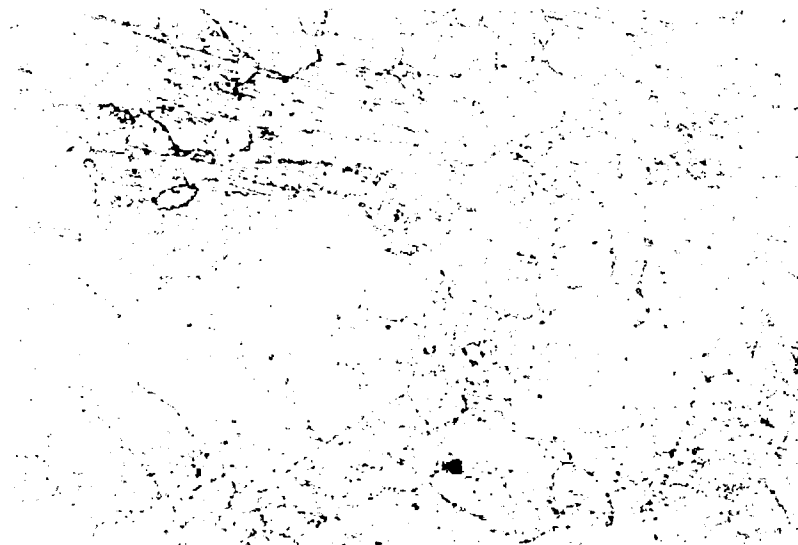


Figura 3.8 – A austenita em decomposição na amostra do aço inoxidável tipo 321 com adição de 0,1% de Nb, trabalhado a frio 20% e recozido a 700°C durante 207 horas. Aumento 500X

Procurou-se com a laminação, introduzir outros centros de nucleação no interior dos grãos de austenita. O motivo da criação destes centros é uma possível melhora das propriedades do material na presença de compostos precipitados, pois, os precipitados intergranulares podem agir como obstáculos ao movimento das deslocamentos durante uma deformação subsequente⁽¹⁹⁾.

III.3.2 – Microdureza das Amostras Envelhecidas

As medidas de microdureza das amostras envelhecidas, mais uma vez vem confirmar que, uma vez dissolvidos os elementos microligantes, os efeitos destes passam a ser regidos por processos térmicos e mecânicos. Não obstante – no caso destas amostras – o grande responsável pela acentuada variação da microdureza seja a transformação microestrutural generalizada, já que as amostras sem Nb e envelhecidas mostraram maiores valores de microdureza que aquelas austenizadas com e sem adição de Nb; ainda assim, pode-se depreender das Figuras 3.9 e 3.10 que: a recristalização dos elementos maiores constituintes junto às tensões mecânicas introduzidas predominam na variação do parâmetro microdureza, mas, não mascaram as propriedades desenvolvidas pelas partículas de elementos microligantes precipitadas. Mais uma vez evidencia-se que as condições favoráveis para a precipitação das partículas, através da recristalização, são promovidas por processos mecânicos e térmicos aliados.

III.4 – Medidas de Resistividade Elétrica

III.4.1 – Exposição dos Resultados

Para as medidas de resistividade elétrica, as amostras foram trefiladas a fios de secção quadrada de 1 mm², obedecendo as normas da ASTM citadas no Capítulo II, e recozidas a 1000°C durante 2 horas para austenitização em atmosfera de argônio. Estas amostras foram separadas em 3 lotes a saber:

LOTE 1 – Aço Inoxidável 321 (composição original)

LOTE 2 – Aço Inoxidável 321 com adição de 0,1% de Nb

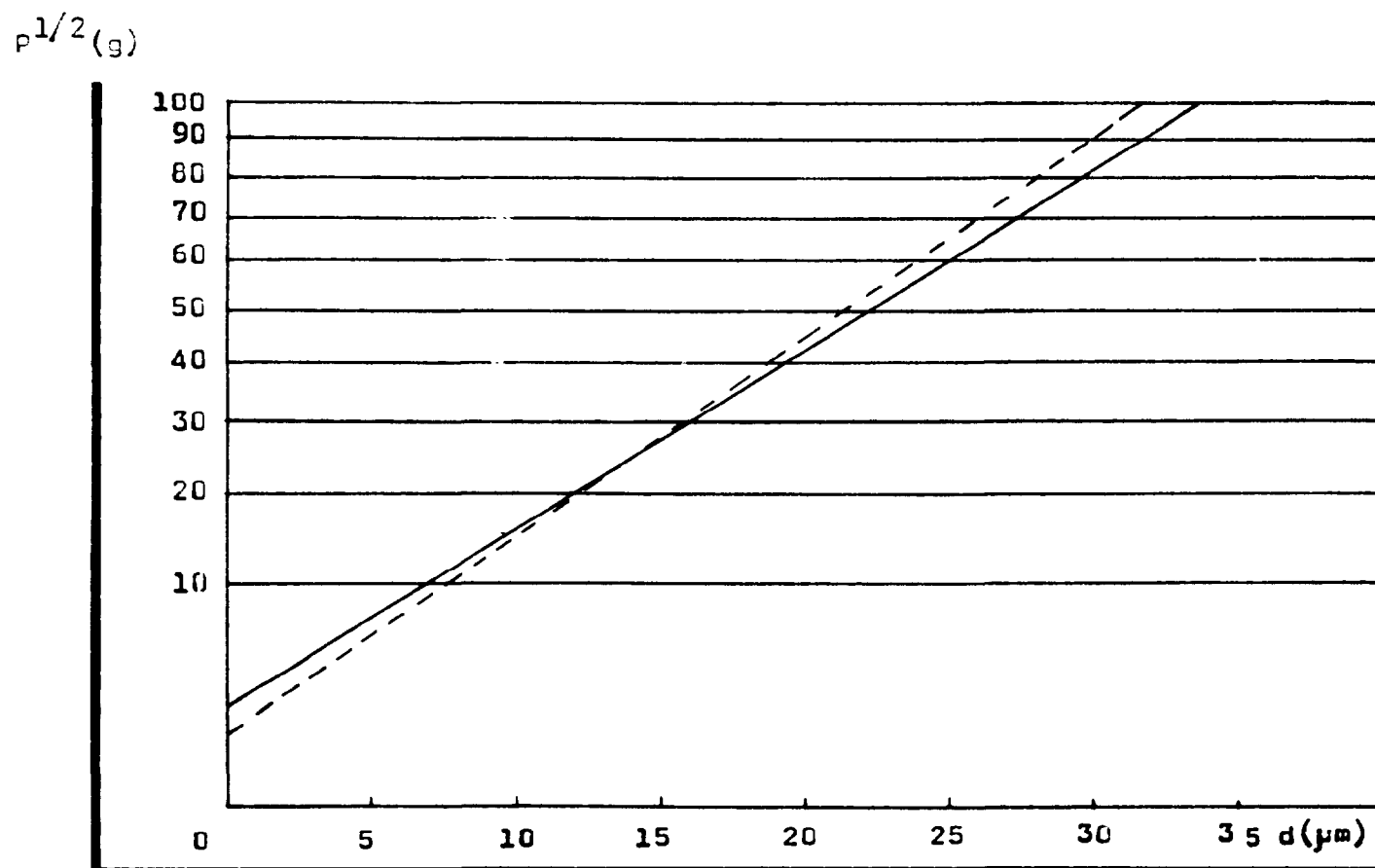


Figura 3.9 – Linha de dureza do aço tipo 321 apenas recozido a 700°C por 207 horas

—	Material original	HV = 121,0 Kg/mm ²
- - -	Material original + 0,1% Nb	HV = 157,6 Kg/mm ²

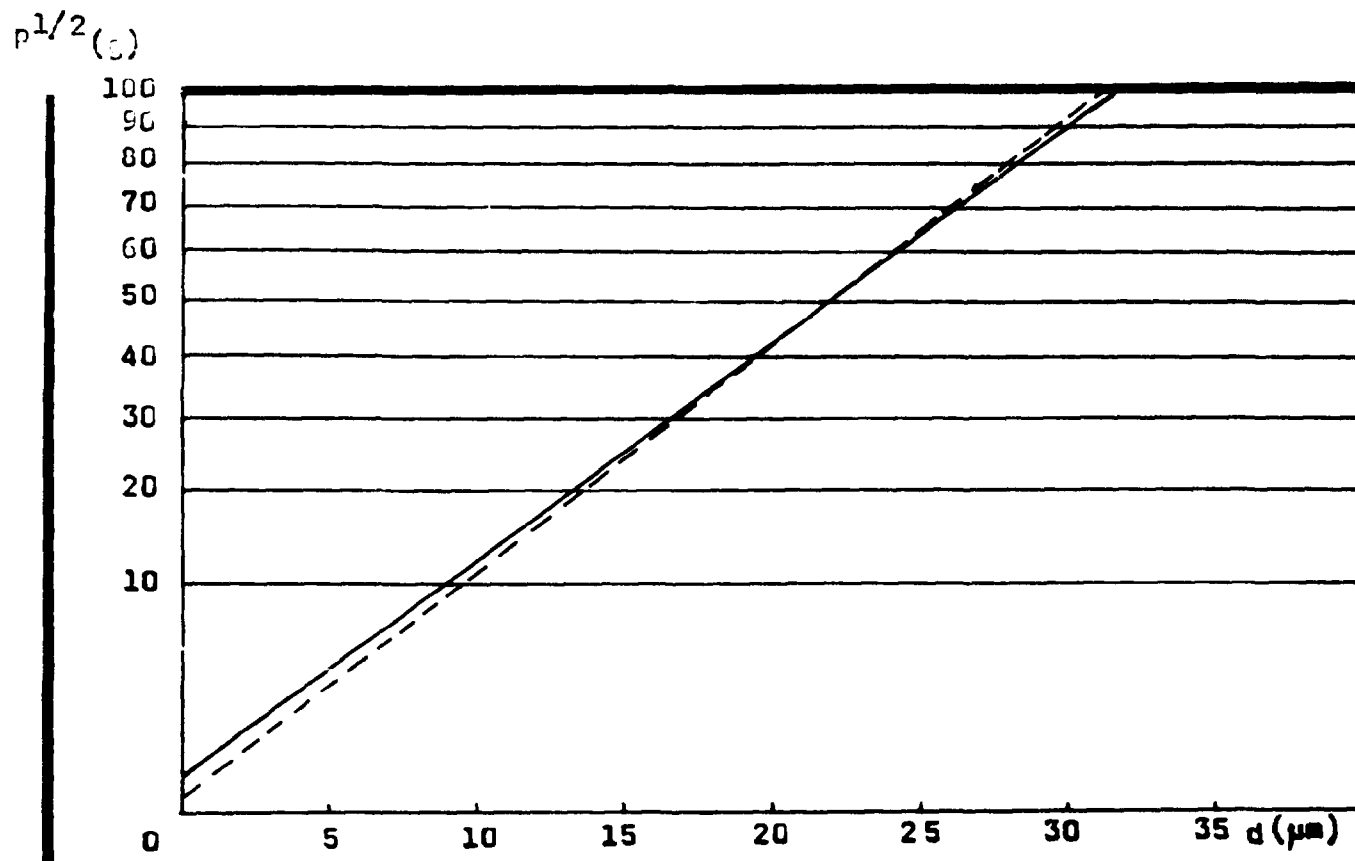


Figura 3.10 - Linha de dureza do aço tipo 321, laminado 20% e recozido a 700°C por 207 horas

— Material original HV = 174,6 Kg/mm²
 - - - Material original + 0,1% Nb HV = 201,2 Kg/mm²

LOTE 3 – Aço Inoxidável 321 com adição de 0,05% de Nb

Embora não seja objetivo deste trabalho o estudo metalográfico das amostras de resistividade elétrica (destinadas a irradiações), algumas micrografias serão mostradas aqui como dados complementares. Note-se a variação do tamanho médio dos grãos austeníticos com as adições de Nb. Como se propôs anteriormente em III.2, uma vez favorecida a precipitação de partículas de Nb, estas, agindo como obstáculos, retardam o crescimento dos grãos da austenita, resultando em refinamento do material (Figuras 3.11-14).

Conforme procedimento citado em II.2, foram realizadas cinéticas isotérmicas de resistividade elétrica, registrando-se a relaxação do parâmetro.

A Tabela III.1 mostra os tempos e temperaturas de recozimento das amostras antes-At, durante-Dt e após-Ap irradiações com nêutrons rápidos.

Dos recozimentos relacionados na Tabela III.1, obteve-se as curvas de relaxação representadas nas figuras que seguem, tendo já normalizados os valores da resistividade elétrica $\rho(t)$ em relação ao valor inicial ρ_0 .

Pelo método dos mínimos quadrados, fez-se o ajuste dos pontos experimentais de cada cinética, por funções exponenciais do tipo

$$\rho(t)/\rho_0 = [1 - \rho(\infty)/\rho_0]e^{-t/\tau} + \rho(\infty)/\rho_0 \quad (III.1)$$

onde ρ_0 é o valor inicial da resistividade elétrica e $\rho(\infty)$ o seu valor final (vide Figuras de 3.15 a 3.21). Na equação III.1 acima, τ é o tempo de relaxação calculado de cada cinética, cujos valores são exibidos na Tabela III.2.

Nas Figuras 3.22 a 3.25, tem-se a variação dos tempos de relaxação vs. temperatura para cada lote de amostras, antes durante e após irradiações. A variação do quociente dos tempos de relaxação após e durante a irradiação vs. temperatura de recozimento, respectivamente, é mostrada na Figura 3.26, tendo sido todos os tempos obtidos dentro de um fluxo total (fluência) da ordem de 10^{16} nêutrons/cm².

A Figura 3.27 mostra a supersaturação de lacunas, isto é τ_{At}/τ_{Dt} ⁽²⁴⁾, calculada para amostras do Lote 3.

III.4.2 – Discussão das Medidas de Resistividade Elétrica

A relaxação do parâmetro resistividade elétrica medida sob irradiação neutrônica, é resultante da competição de dois processos principais, encontrados na faixa de temperatura compreendida entre 400°C e 600°C, a saber;

- a) O processo de produção de dano propriamente dito

Este processo engloba a produção de pares lacuna-intersticial, que são os defeitos mais simples no caso de irradiações que deslocam átomos; formação de estruturas de deslocamentos; bem como a precipitação e eventual crescimento de novas fases no material, em caso de condições favoráveis, dada a aceleração da difusão proporcionada pela irradiação. Como resultado, ter-se-á além da decomposição da fase austenítica (no caso particular de aços inoxidáveis austeníticos) que é metaestável, uma possível migração e aglomeração de defeitos puntiformes que, no caso de lacunas, resultam na formação de cavidades e conseqüente inchaco, caso se caracterize a supersaturação lacunar.



Figura 3.11 – Fio para medida de resistividade elétrica normalizado do Lote 1, estado inicial. Aumento 500X



Figura 3.12 – Fio para medida de resistividade elétrica normalizado do Lote 2, estado inicial. Aumento 500X

Figura 3.13 – Fio para medida de resistividade elétrica normalizado do Lote 3, estado inicial. Aumento 500X

Figura 3.14 – Fio para medida de resistividade elétrica, amostra 5 do Lote 3, após cinética sob irradiação seguida de recozimento na temperatura de irradiação (vide Tabela III.1). Aumento 500X

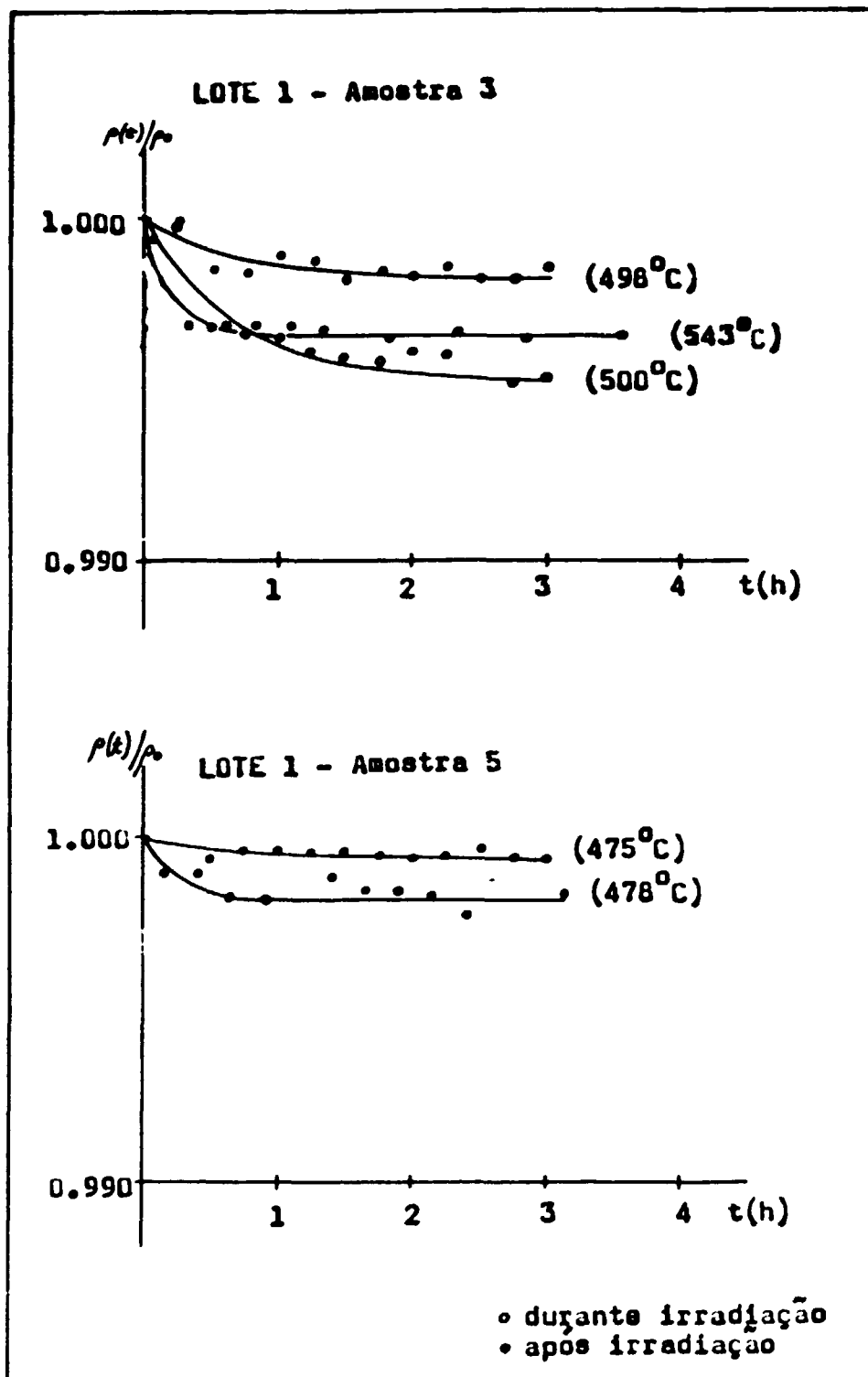


Figura 3.15 - Cinéticas das amostras do Lote 1, durante e após irradiações

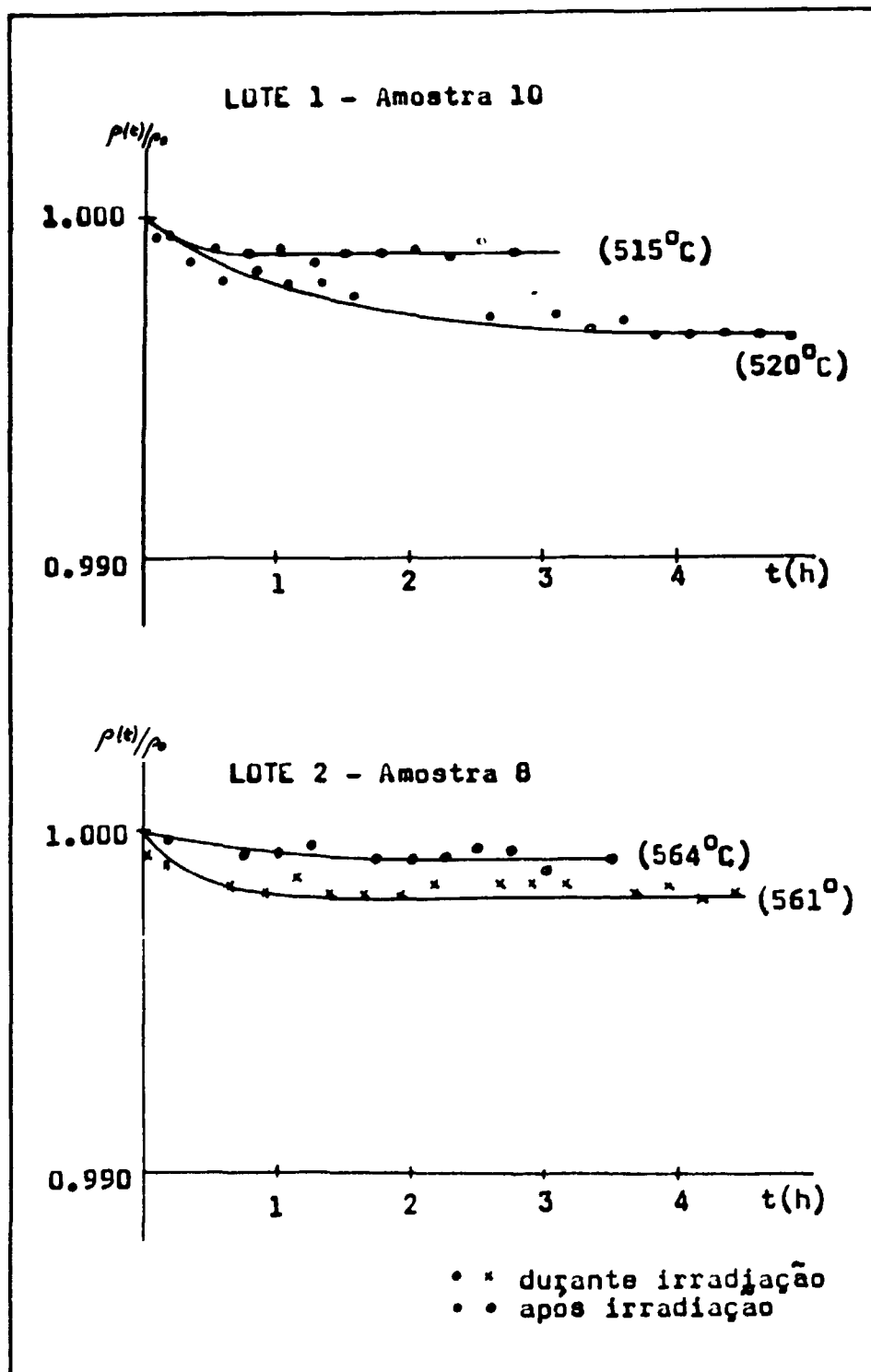


Figura 3.16 - Cinéticas das amostras dos Lotes 1 e 2, durante e após irradiações

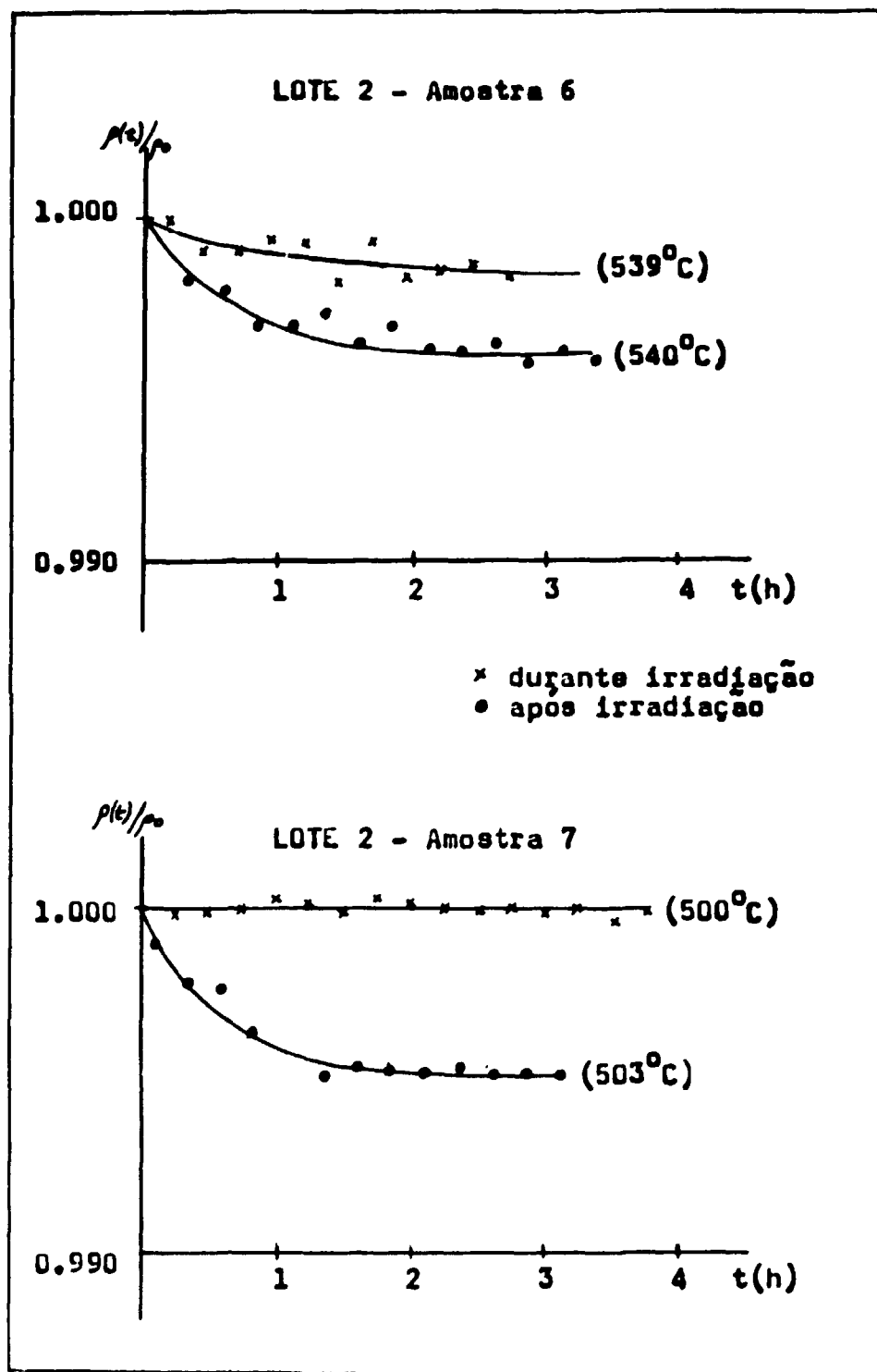


Figura 3.17 - Cinéticas das amostras do Lote 2, durante e após irradiações

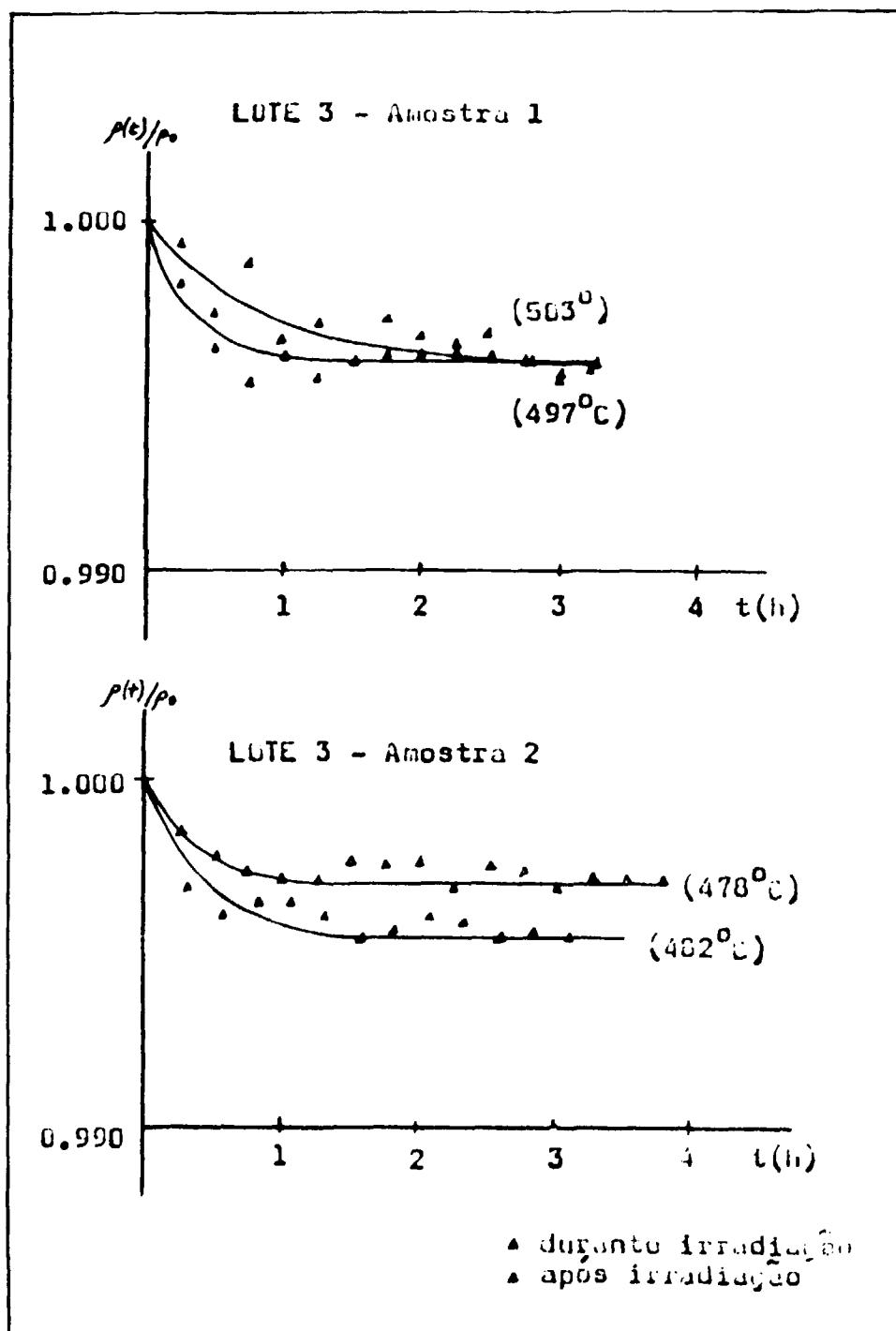


Figura 3.18 - Cinéticas das amostras do Lote 3, durante e após irradiação.

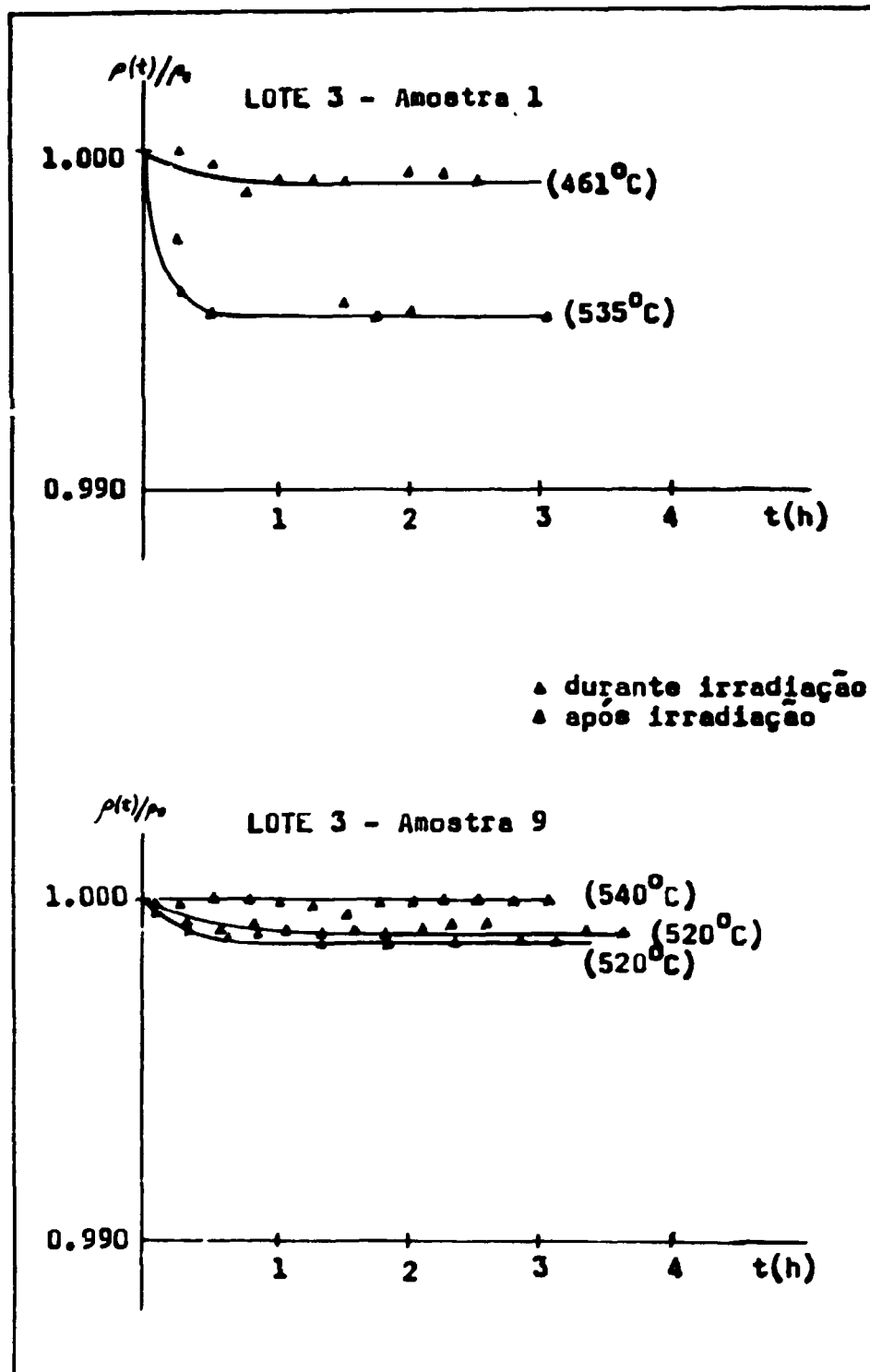


Figura 3.19 - Cinéticas das amostras do Lote 3, durante e após irradiações

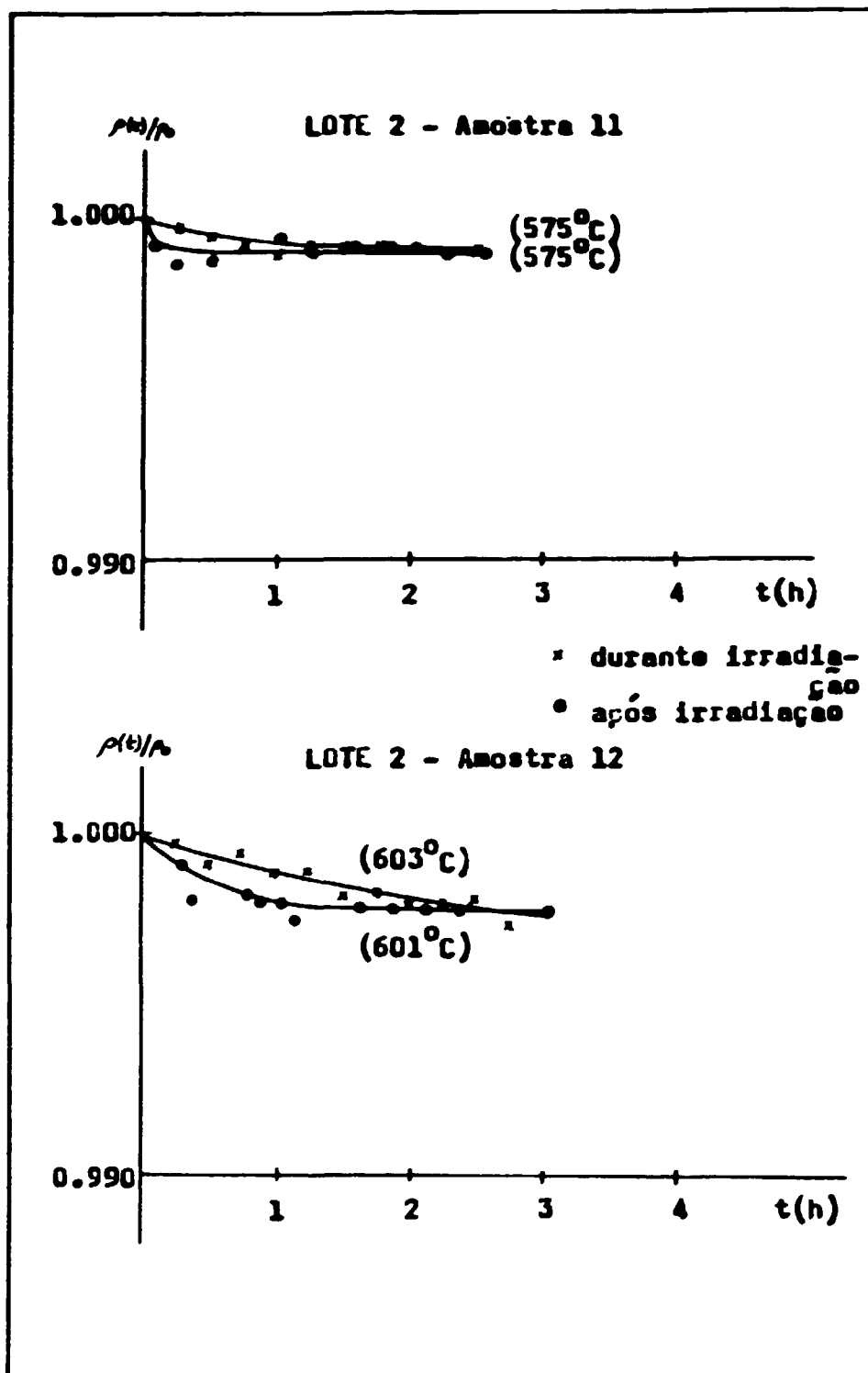


Figura 3.20 - Cinéticas das amostras do Lote 2, durante e após irradiações

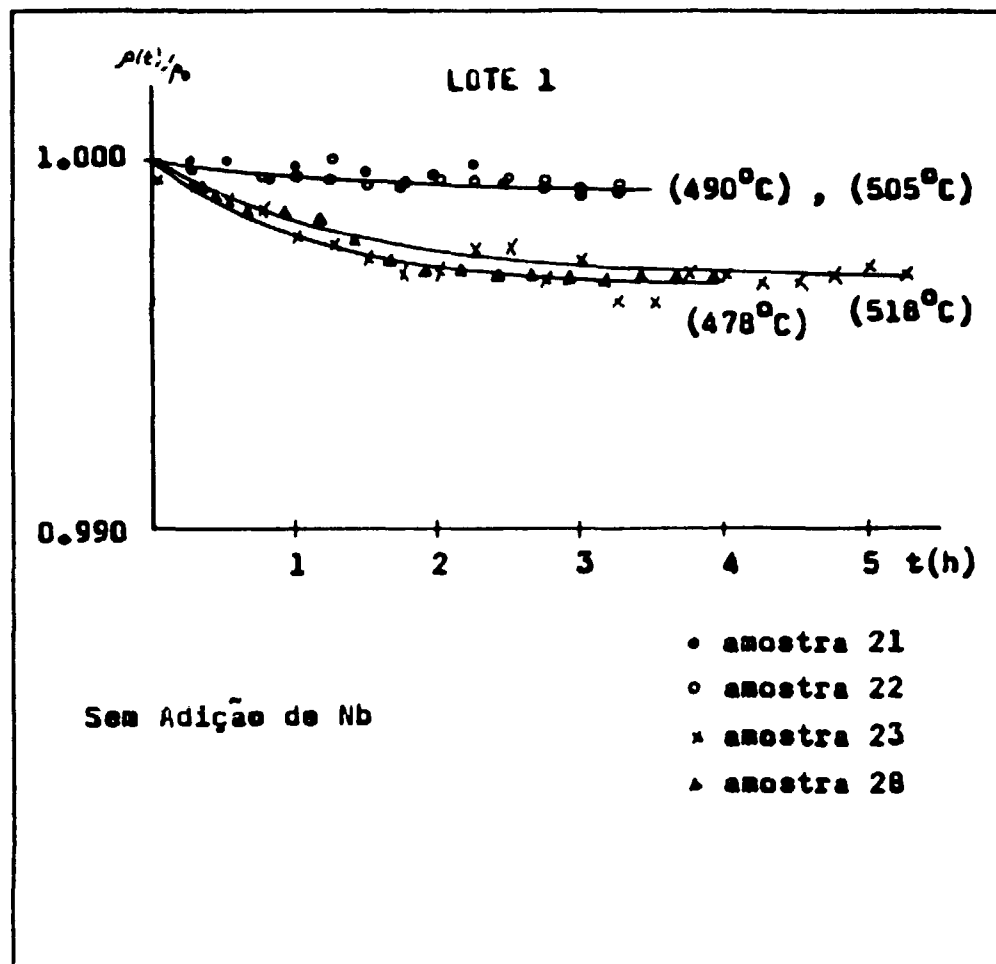


Figura 3.21a – Cinéticas de amostras do Lote 1, antes de irradiações

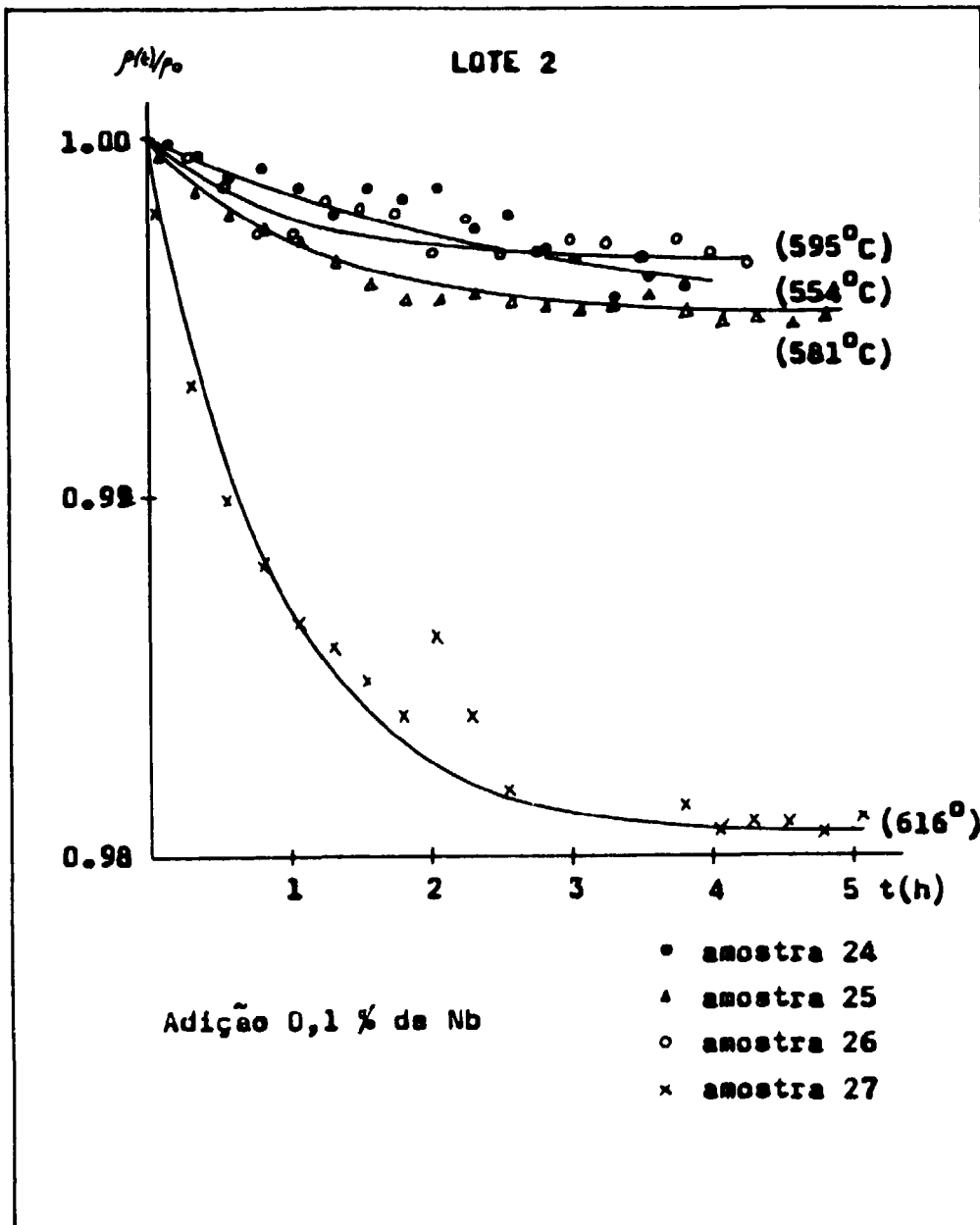


Figura 3.21b – Cinéticas das amostras do Lote 2, antes de irradiações

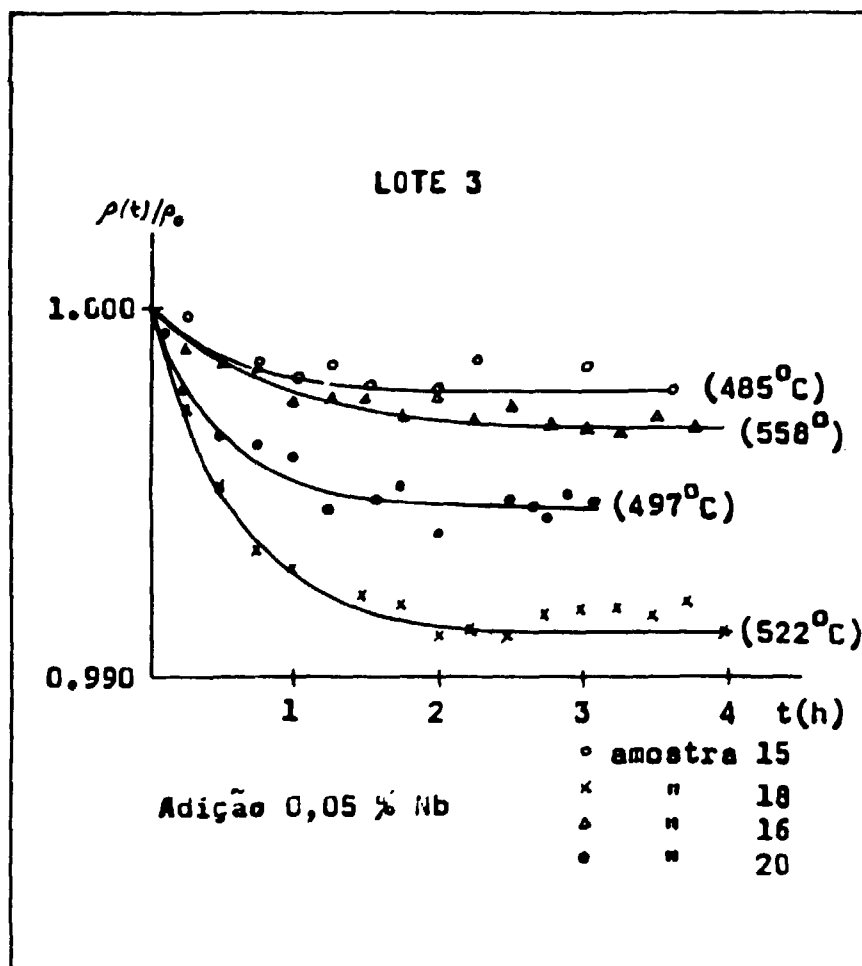


Figura 3.21c --- Cinéticas das amostras do Lote 3 antes de irradiações

Tabela III.1

Tempos e Temperaturas de Recozimento por Amostra, Antes-At, Durante-Dt e Após-Ap Irradiações.

Amostra Número	Lote 1		Tempo Recoz.	Lote 2		Tempo Recoz.	Lote 3		Tempo Recoz.
	Ord	Temp. (°C)		Ord	Temp. (°C)		Ord	Temp. (°C)	
01							1º	497 °C-Dt	8:00h
							2º	461 °C-Dt	12:00h
							3º	523 °C-Dt	17:00h
							1º	503 °C-Ap	3:15h
							2º	535 °C-Ap	3:15h
02							1º	478 °C-Dt	5:15h
							1º	482 °C-Ap	3:00h
03	1º	500 °C-Dt	6:45h						
	1º	498 °C-Ap	3:00h						
	2º	543 °C-Ap	3:00h						
04	1º	305 °C-Dt	6:15h						
05	1º	475 °C-Dt	5:00h						
	1º	478 °C-Ap	3:15h						
06				1º	539 °C-Dt	4:15h			
				1º	540 °C-Ap	3:15h			
07				1º	500 °C-Dt	7:45h			
				1º	503 °C-Ap	3:15h			
08				1º	561 °C-Dt	4:30h			
				1º	564 °C-Ap	3:00h			
09							1º	540 °C-Dt	3:00h
							2º	520 °C-Dt	6:00h
							1º	521 °C-Ap	3:00h
10	1º	520 °C-Dt	5:00h						
	1º	515 °C-Ap	2:45h						
11				1º	575 °C-Dt	3:00h			
				1º	575 °C-Ap	3:15h			
12				1º	603 °C-Dt	3:00h			
				1º	601 °C-Ap	2:40h			
15							1º	485 °C-At	3:00h
16							1º	558 °C-At	4:00h

(Continua)

(Continuação da Tabela III.1)

Amostra Número	Lote 1		Tempo Recoz.	Lote 2		Tempo Recoz.	Lote 3		Tempo Recoz.
	Ord	Temp. (°C)		Ord	Temp. (°C)		Ord	Temp. (°C)	
18						1º	522°C-Ar	4:00h	
20						1º	497°C-Ar	3:00h	
21	1º	505°C-Ar	3:30h						
22	1º	490°C-Ar	3:15h						
23	1º	518°C-Ar	6:00h						
24				1º	554°C-Ar	4:00h			
25				1º	581°C-Ar	5:30h			
26				1º	595°C-Ar	1:15h			
27				1º	616°C-Ar	6:00h			
28	1º	478°C-Ar	4:00h						

Tabela III.2

Tempos de Relaxação Calculados

Amostra Número	Temp. Recoz. (°C)	(t) Tempo Relax. (min.)
01	497 - Dt	18,89
	461 - Dt	26,10
	503 - Ap	54,08
	535 - Ap	7,70
02	478 - Dt	22,11
	482 - Ap	24,93
03	500 - Dt	38,99
	498 - Ap	39,76
	543 - Ap	11,24
05	475 - Dt	54,66
	478 - Ap	15,15
06	539 - Dt	63,33
	540 - Ap	41,58
07	500 - Dt	> 180,00
	503 - Ap	33,62
08	561 - Dt	22,70
	564 - Ap	50,03
09	540 - Dt	> 180,00
	520 - Dt	36,30
	521 - Ap	18,82
10	520 - Dt	74,97
	515 - Ap	13,20
11	575 - Dt	33,92
	575 - Ap	6,54
12	603 - Dt	128,06
	601 - Ap	28,93
15	485 - At	33,60
16	558 - At	58,25
18	522 - At	35,17
20	497 - At	31,57
21	505 - At	73,73
22	490 - At	55,00
23	518 - At	94,17
24	554 - At	178,57
25	581 - At	68,60
26	595 - At	58,30
27	616 - At	52,80
28	478 - At	68,30

Dt - Durante Irradiação

Ap - Após Irradiação

At - Antes Irradiação

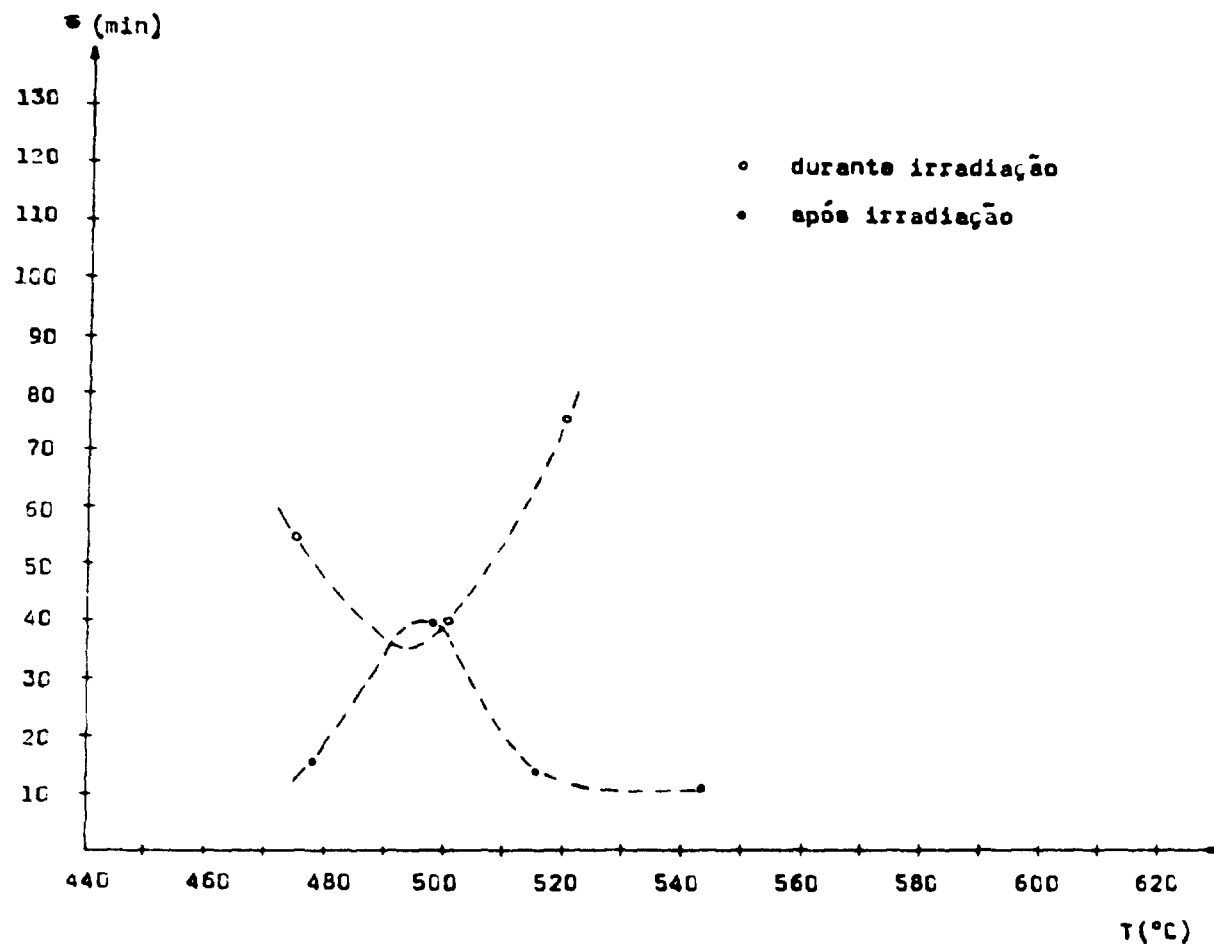


Figura 3.22 - Variação dos tempos de relaxação vs. temperatura de irradiação para amostras do Lote 1

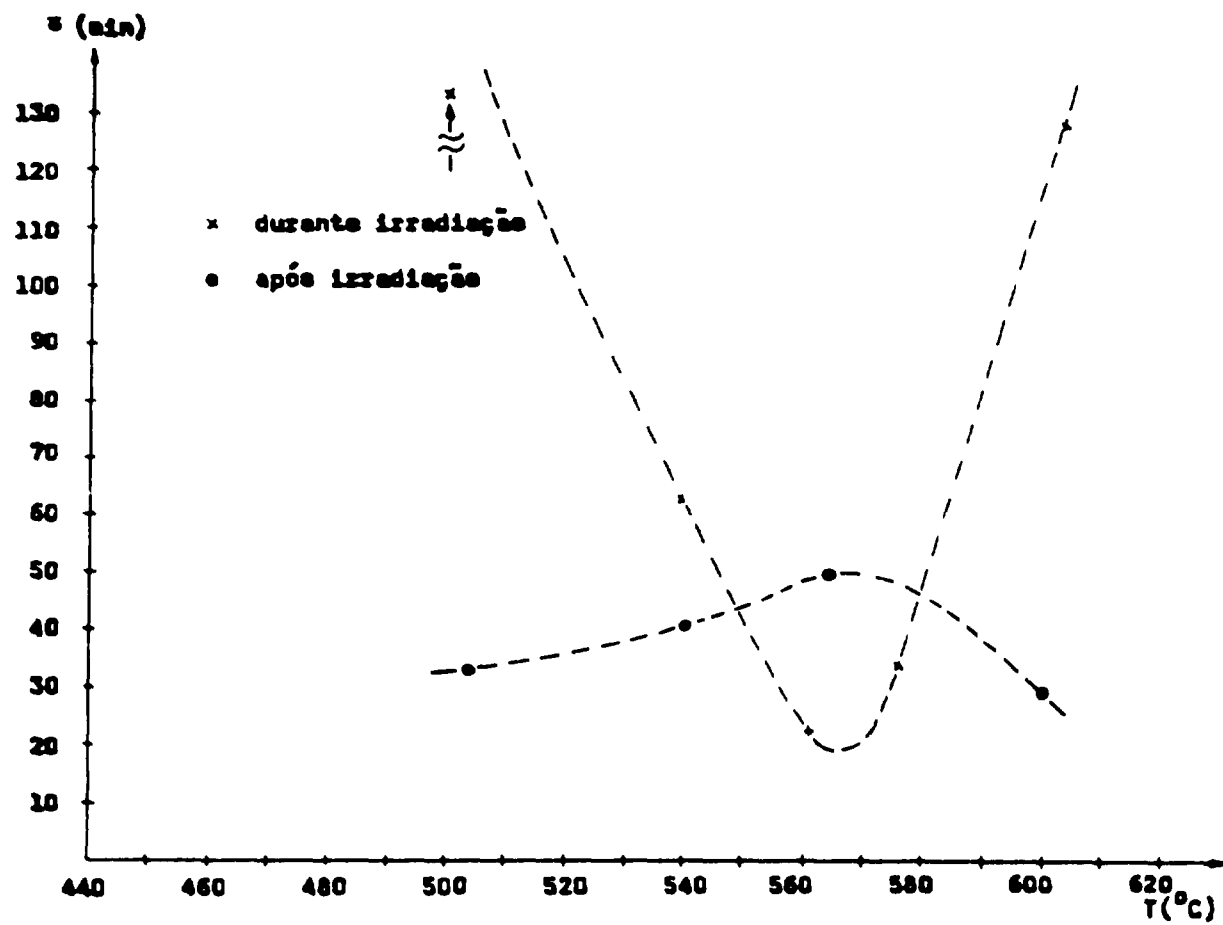


Figura 3.23 - Variação dos tempos de relaxação vs. temperatura de irradiação para amostras do Lote 2

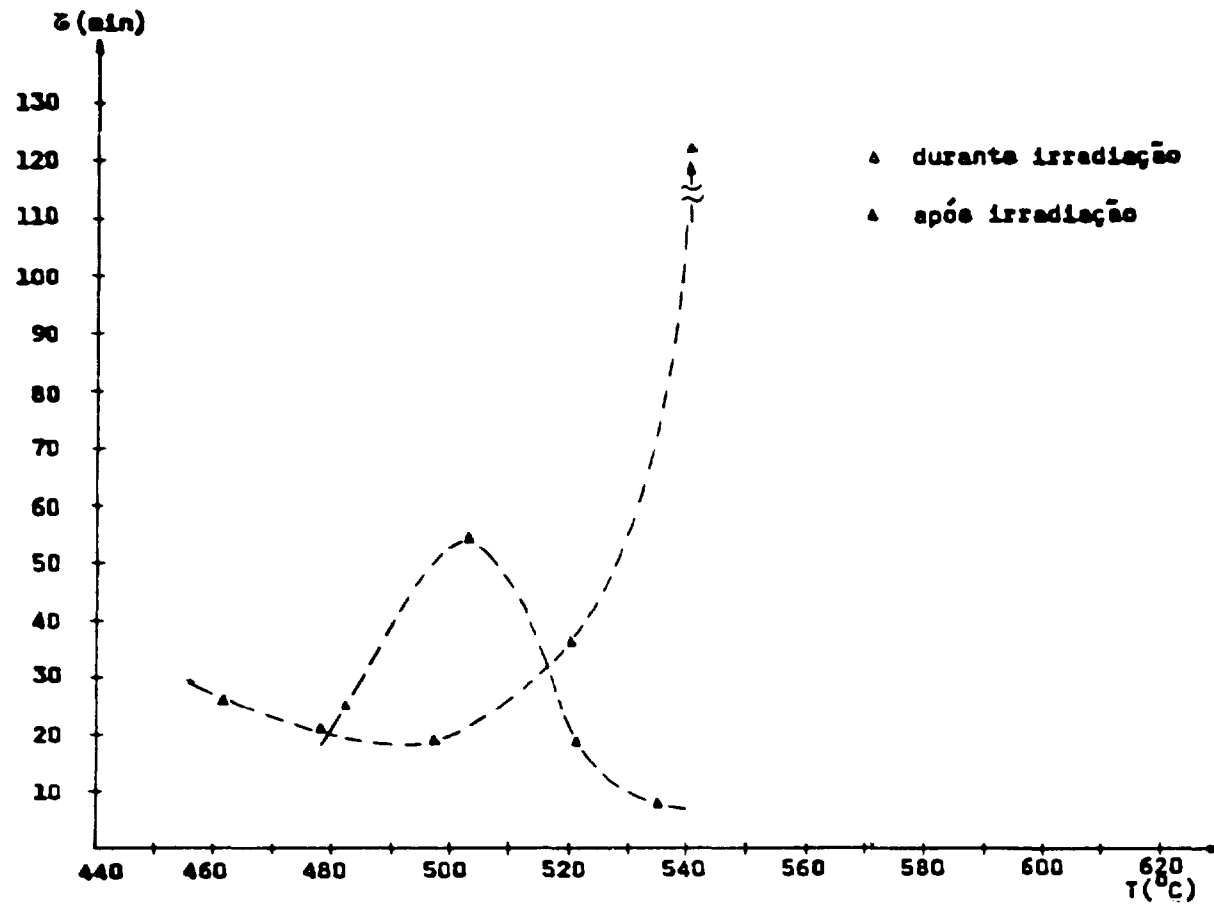


Figura 3.24 - Variação dos tempos de relaxação vs. temperatura de irradiação para amostras do Lote 3

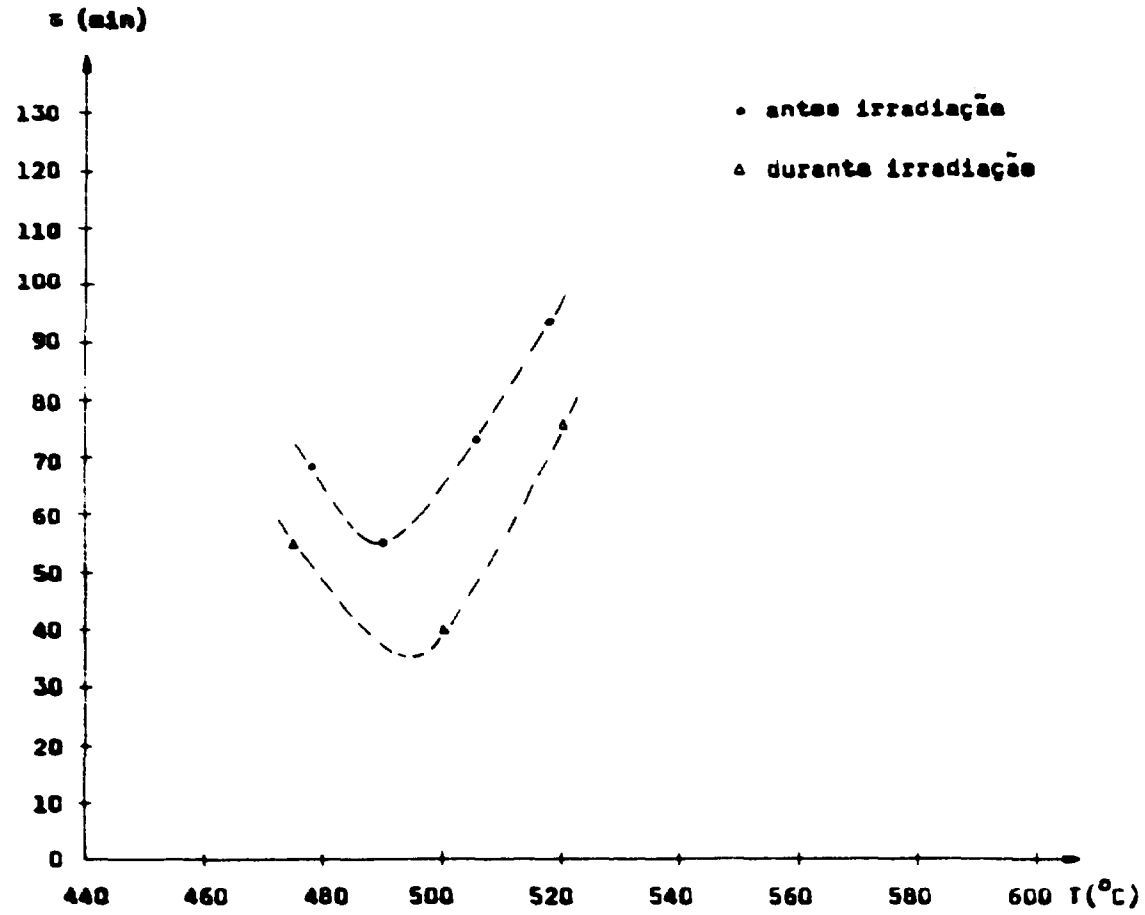


Figura 3.25a — Variação dos tempos de relaxação vs. temperatura, antes e durante a irradiação para amostras do Lote 1

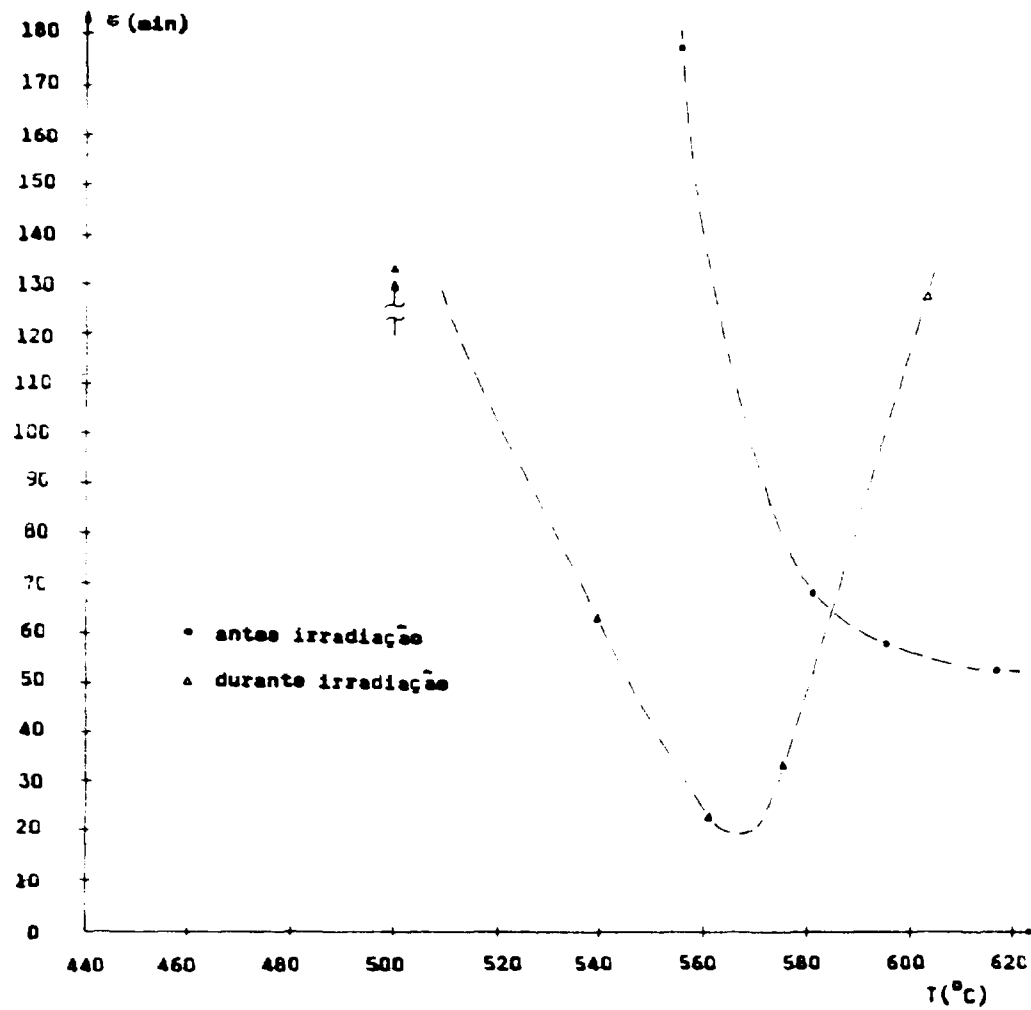


Figura 3.25b - Variação dos tempos de relaxação vs. temperatura, antes e durante a irradiação para amostras do Lote 2

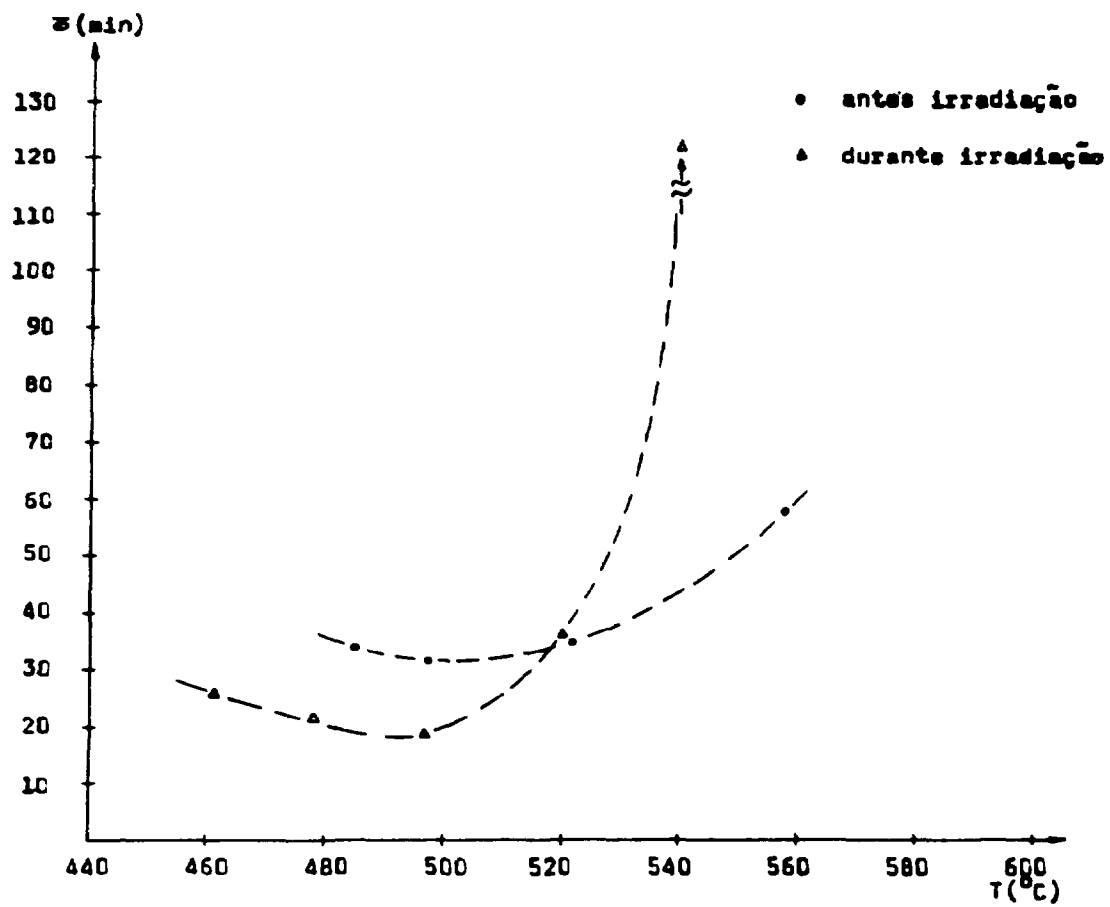


Figura 3.25c – Variação dos tempos de relaxação vs. temperatura antes e durante a irradiação para amostras do Lote 3

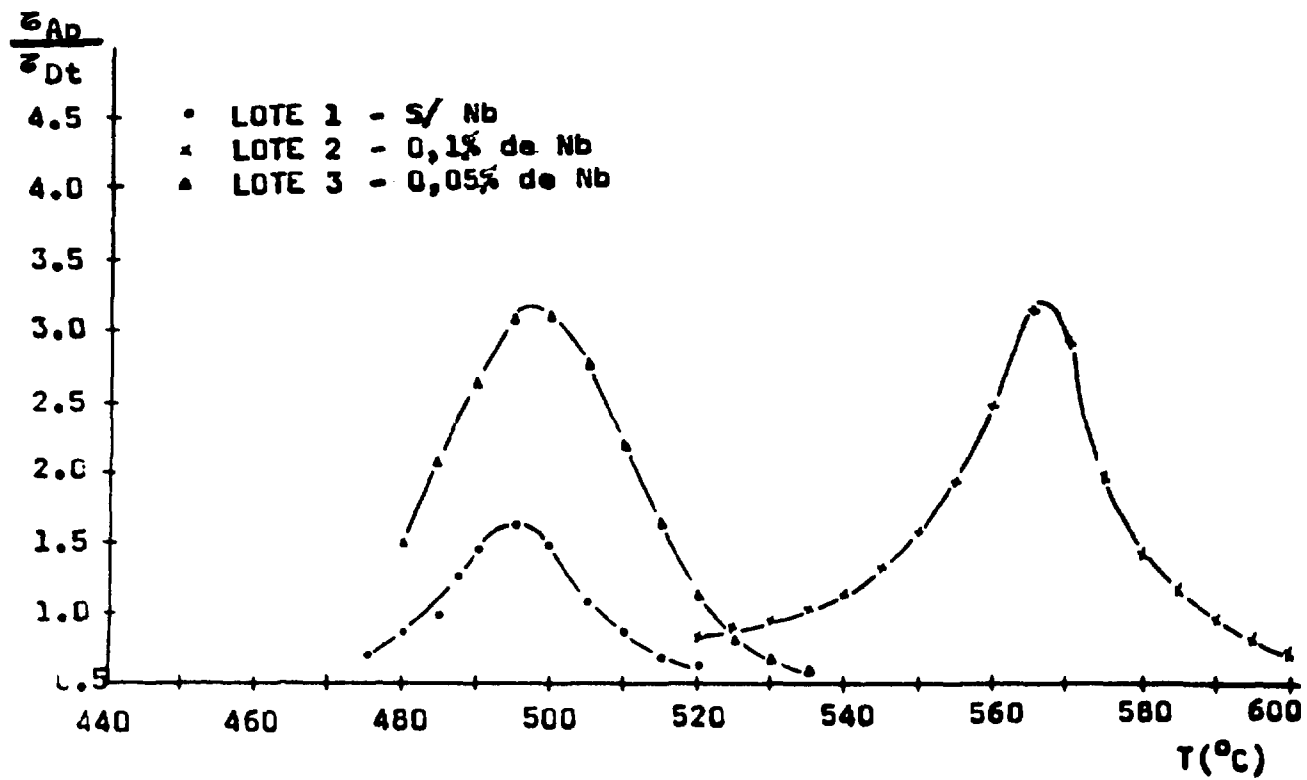


Figura 3.26 -- Variação do quociente entre os tempos de relaxação após e durante a irradiação, respectivamente, com a temperatura de irradiação

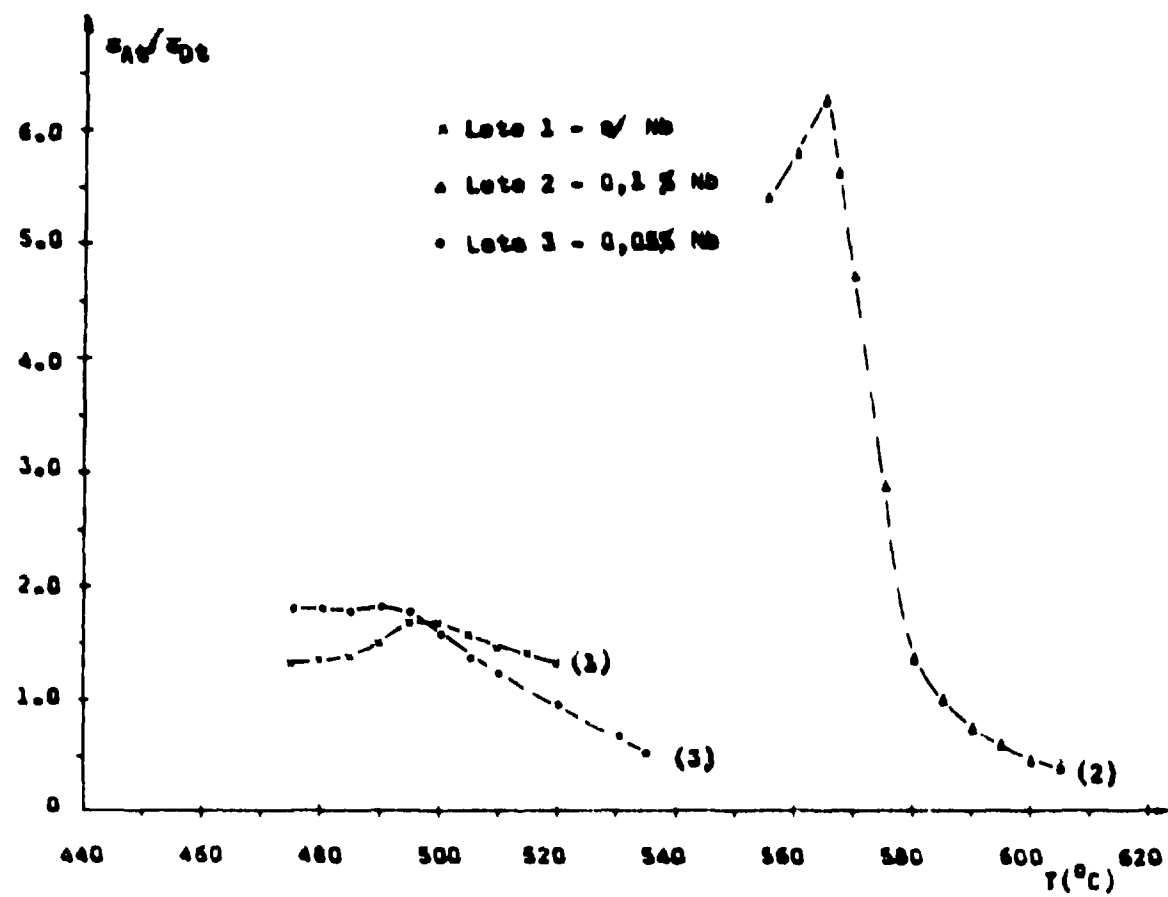


Figura 3.27 - Variação da supersaturação de lacunas com a temperatura de irradiação e composição

b) O processo de recozimento de defeitos induzidos pela irradiação

O excesso de lacunas induzido pela irradiação neutrônica, tende a ser recozido, isto é, os pares lacuna-intersticial tendem a se recombinar. Também a estrutura de deslocamentos, aglomerados e precipitados induzidos em estado termodinâmico de não equilíbrio, tendem a ser recozidos, devolvendo seus átomos constituintes para o meio. Estes mecanismos em conjunto, irão representar um processo de restauração da liga, mas não necessariamente um processo de restauração da fase austenítica que é metaestável na faixa de temperatura supra mencionada; portanto, pode o processo contribuir para a decomposição da fase austenítica que, por sua vez, aqui foi dada como um processo de dano.

Torna-se possível a separação destes processos básicos, fazendo-se irradiações seguidas de recozimento à temperatura de irradiação.

III.4.2.1 – Concentração Estável de Defeitos Puntiformes num Sólido Irradiado

A Figura 3.28 que segue, mostra que a concentração de lacunas induzidas por irradiação é alta para baixas temperaturas, onde estas tem pouca mobilidade. Nesta região de temperatura, a recombinação lacuna-intersticial é também alta devido à grande mobilidade dos intersticiais mesmo a baixas temperaturas (vide Figura 3.29)⁽²⁸⁾. No equilíbrio dinâmico, com a grande concentração de lacunas, ter-se-á como resultado um processo de relaxação lento durante a irradiação, que seria regido pelos mecanismos de difusão (migração, recombinação, restauração) responsáveis pela aceleração da cinética de transformação de fase e, portanto, pela relaxação do parâmetro resistividade elétrica. Por outro lado, a rápida aniquilação de lacunas nos recozimentos após a irradiação, proporcionará um processo rápido de relaxação na região de baixa temperatura, conforme se observa nas Figuras 3.22, 23 e 24.

Conforme a temperatura é aumentada, a difusão (migração) contribuindo para a recombinação (é, portanto, para a relaxação) e a captura por deslocamentos contribuindo para a remoção de defeitos, tornam-se mais rápidas e a concentração de lacunas em equilíbrio cai⁽²⁸⁾, resultando em valores menores para as constantes de tempo de relaxação durante a irradiação e maiores valores após a irradiação neutrônica.

A concentração de lacunas começa a crescer novamente para altas temperaturas, em virtude do crescimento rápido da taxa de produção térmica de defeitos puntiformes. Na região de alta temperatura, a supersaturação de lacunas é aumentada pela alta taxa de produção e baixa eficiência dos sorvedouros fixos (estruturas de deslocamentos, precipitados e aglomerados induzidos pela irradiação) e, se aproxima da linha de equilíbrio térmico a temperaturas suficientemente altas (conforme ilustrado na Figura 3.28 abaixo), qualquer que seja a fluência ou microestrutura do sólido⁽²⁸⁾, resultando em relaxação lenta da resistividade elétrica durante a irradiação. Lembrando que em todos os casos a descida de temperatura foi feita sob irradiação, em altas temperaturas, o recozimento das estruturas de deslocamentos, dos defeitos aprisionados nas mesmas, dos aglomerados e da maior concentração de lacunas, tende a ser rápido após a irradiação. Levou-se em conta no caso, a agitação térmica e a não estabilidade dos referidos defeitos.

Pelo exposto acima, ter-se-á então:

a) Antes da Irradiação

A curva da variação dos tempos de relaxação antes da irradiação, como era de se esperar, acompanha a forma genérica de um diagrama de transformação isotérmica da austenita em conglomerados de ferrita-cementita⁽⁴⁰⁾. A curva representativa deste tipo de transformação se confina numa faixa de temperatura, onde 3 pontos tem fundamental importância:

- 1) o limite inferior é a temperatura para a qual o processo de difusão, que controla a transformação, dá mobilidade suficiente para as espécies atômicas na solução sólida supersaturada, para que estas precipitem em fases de equilíbrio termodinâmico,

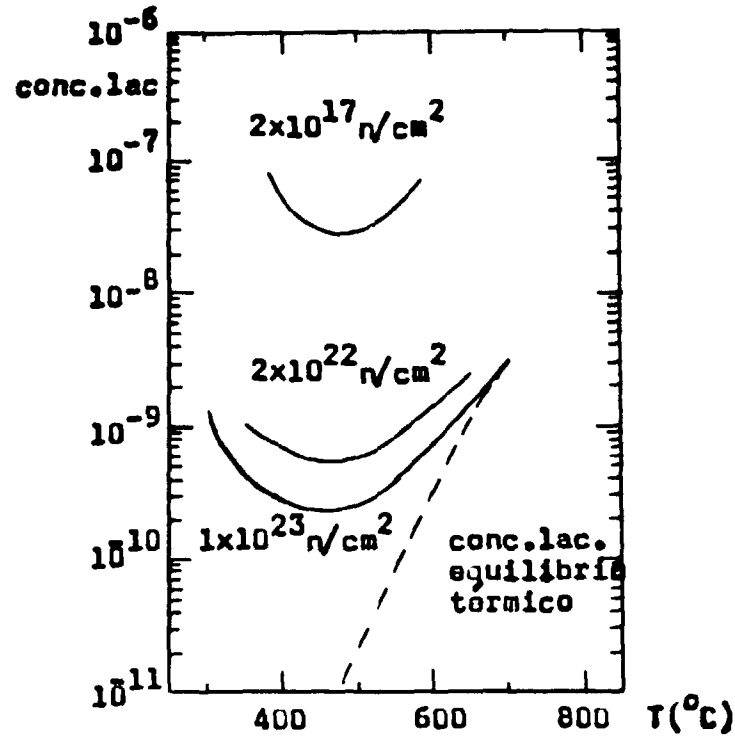


Figura 3.28 – Efeitos previstos da temperatura de irradiação e fluência de nêutrons na concentração de lacunas em equilíbrio dinâmico no aço inoxidável tipo 304⁽²⁸⁾

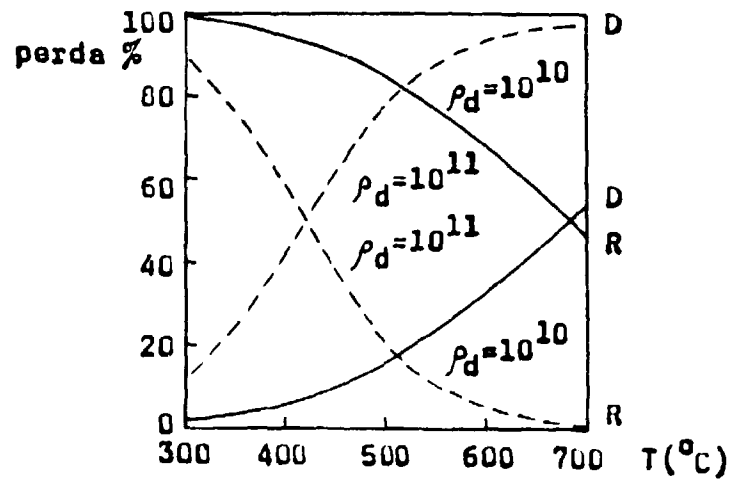


Figura 3.29 – Porcentagem inicial calculada da perda de defeitos pontiformes para deslocações D e por recombinação R como função da temperatura no Ni, para duas diferentes densidades de deslocações⁽²⁸⁾

- 2) o limite superior é a temperatura de equilíbrio de fases, em torno da qual, por valores inferiores, os embriões não alcançando o raio crítico, tendem a crescer e dissolver-se continuamente, não tendo sequência a cinética de transformação. Isto resultará em grandes tempos de relaxação;
- 3) a própria definição dos limites acima, infere a existência de um ponto dentro da faixa de temperatura delimitada, onde a transformação seja mais rápida, definindo-se assim, uma temperatura crítica de transformação; é o que se denota da Figura 3.25a, b e c.

b) Durante a Irradiação

Ter-se-á uma região de temperatura limitada inferiormente por uma temperatura suficientemente alta, para a qual as lacunas pela irradiação neutrônica tenham mobilidade e, superiormente, por uma temperatura suficientemente baixa, para a qual a concentração de lacunas induzidas pela irradiação neutrônica seja muito maior que a concentração de lacunas produzidas termicamente. Caracteriza-se então, uma região de temperatura onde a supersaturação de lacunas e os mecanismos de transformação de fase e remoção de defeitos proporcionam um pico (mínimo) de relaxação, resultante destes processos aliados (vide Figuras 3.22, 23, 24 e 25a, b e c).

c) Após a Irradiação

Desta feita, as regiões de baixa e alta temperaturas, deverão delimitar inferior e superiormente, uma faixa de temperatura onde os defeitos induzidos tenham um máximo de estabilidade, isto é, onde o processo relaxe por um tempo de relaxação máximo (conforme Figuras 3.22, 23 e 24).

Pode-se agora estabelecer uma relação entre os tempos de relaxação, τ_{Ap}/τ_{Dt} , exprimindo um balanço dinâmico do processo de dano em função da temperatura de irradiação. Este quociente deverá passar por um ponto que traduza a relação de um mínimo contra um máximo relativos dos processos de recozimento (após a irradiação e, portanto, um tempo de relaxação máximo do processo) e recozimento vs. produção de defeitos (durante a irradiação e, portanto, um tempo de relaxação mínimo do processo). Consequentemente, deverá existir um pico de dano conforme mostra a Figura 3.26.

Em alguns estudos realizados em aços inoxidáveis sobre a formação de cavidades e inchaço, comprovou-se a não singularidade dos picos de inchaço. Todavia, apesar da multiplicidade dos picos, foram observadas temperaturas para as quais estes são mais pronunciados. Propôs-se que os picos duplos seriam consequência do comportamento do inchaço para baixas fluências^(28,39). Nos demais estudos constantes da bibliografia sobre a formação de cavidades e inchaço em aços inoxidáveis, tem-se picos de inchaço singulares resultantes de exposições sempre a fluências superiores a 10^{22} nêutrons/cm², que é a fluência mínima necessária para a nucleação e crescimento de cavidades observáveis nestes materiais. O fluxo total (fluência) de 10^{22} nêutrons/cm² é chamado fluxo ou período de incubação de cavidades, entendido como o fluxo total mínimo para a produção de He (da reação n, α) suficiente para o crescimento de cavidades, resultantes da co-precipitação de lacunas e átomos de gás⁽¹⁵⁾. No entanto, pouco ou quase nada se tem na bibliografia sobre o que ocorre na região de incubação de cavidades, dentro da qual o presente estudo se realizou.

III.4.2.2 – Confronto dos Resultados

Passar-se-á agora, à comparação dos resultados obtidos neste trabalho, com alguns dados da bibliografia. A Figura 3.30 que segue, traz um confronto entre dados da restrição ao inchaço de vários aços inoxidáveis por vários autores, e as curvas de restrição ao dano na região de incubação levantadas neste trabalho.

A seguir, na Tabela III.3, tem-se as composições e demais detalhes dos aços inoxidáveis envolvidos na Figura 3.30.

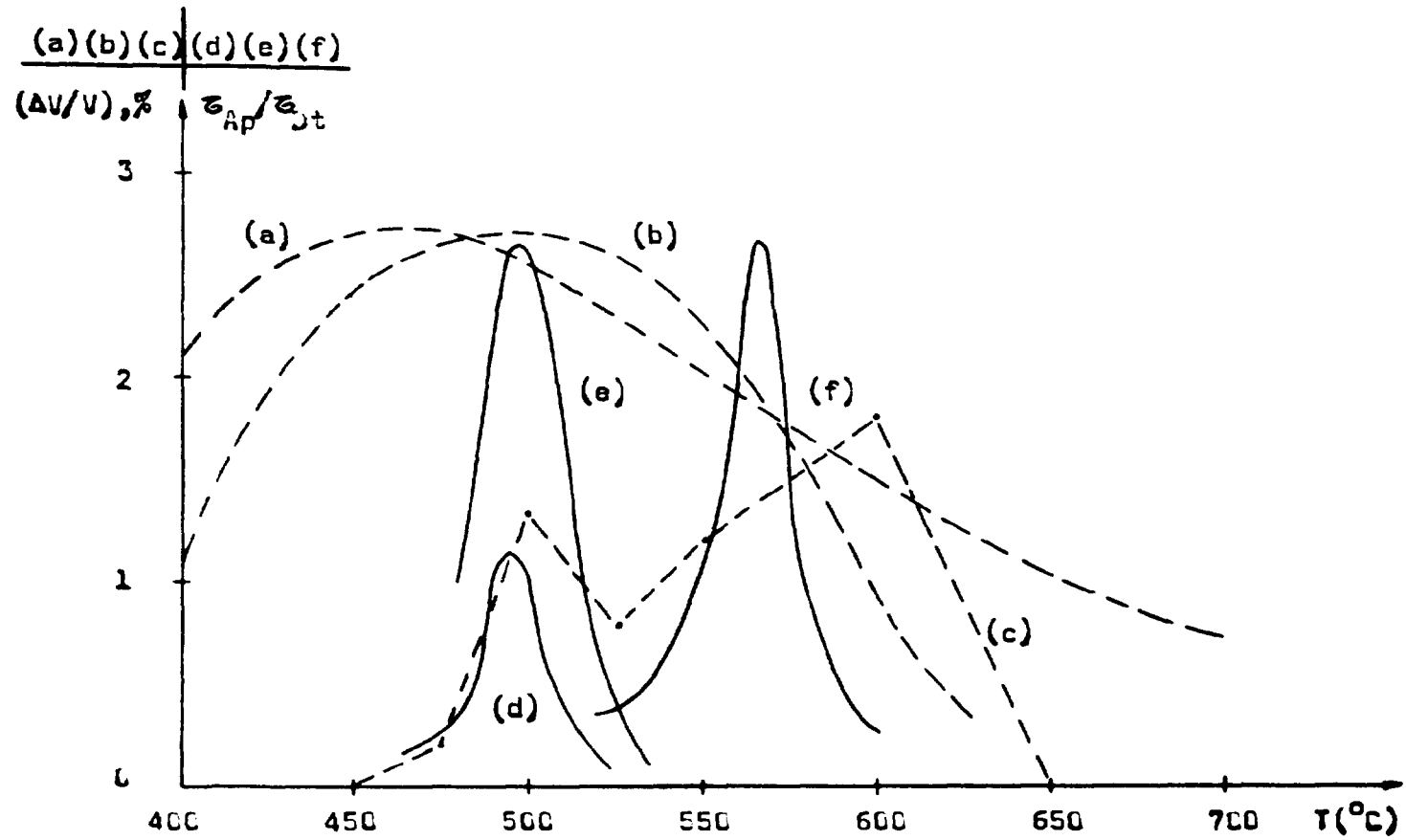


Figura 3.30 – Curvas de restrição ao dano de vários aços inoxidáveis por vários pesquisadores (vide Tabela III.3), comparadas com as deste trabalho

Tabela III.3

Composições Básicas dos Aços Inoxidáveis Tomados para
Comparação e deste Trabalho

Elem. % Peso	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	Nb	N	B	Ti
Aço Inox												
316(a)	,08	—	—	—	—	12,0	17,0	2,5	—	—	—	—
304 (b)	,08	—	—	—	—	9,5	19,0	—	—	—	—	—
FV548 (c)	,11	1,14	,009	,006	,35	11,8	16,5	1,44	,92	,024	,002	
321 (d)	,08	—	—	—	—	11,02	17,88	—	—	—	—	,39
321 (e)	,08	—	—	—	—	11,02	17,88	—	+0,05	—	—	,39
321 (f)	,08	—	—	—	—	11,02	17,88	—	+1	—	—	,39

(a) 316 Tratado – Fluência de 5×10^{22} nêutrons/cm² (31)

(b) 304 – Fluência de 5×10^{22} nêutrons/cm² (31)

(c) FV548 – Tratado a 1150°C, irradiado a fluência de 20dpa com íons de 22MeV de C²⁺, após pré-injeção de 10ppm de He⁽³⁹⁾.

(d) 321 Tratado – Fluência de 10^{16} nêutrons/cm² – Deste trabalho

(e) 321 com adição de 0,05% de Nb em peso – Tratado – Fluência de 10^{16} nêutrons/cm² – deste trabalho

(f) 321 com adição de 0,1% de Nb em peso – Tratado – Fluência de 10^{16} nêutrons/cm² – deste trabalho

Sabe-se da experiência que^(28,29), no caso de aços inoxidáveis, as variações de composição destes materiais que resultam em decréscimo do inchaço durante irradiações com nêutrons rápidos, são aquelas tendendo a produzir precipitados dispersos tais como TiC ou NbC. O que se observa na Figura 3.30, é um deslocamento dos picos de dano para a região de alta temperatura, naqueles materiais cujas composições diferem das composições básicas dos aços 304 e 316, pela presença de impurezas sólidas forte formadoras de carbonetos simples; isto é, materiais estabilizados.

No presente estudo, partiu-se de um aço inoxidável austenítico estabilizado ao Ti (tipo AISI 321) para duas diferentes adições de Nb. O que se pode observar com relação às curvas de restrição ao dano obtidas, é um discreto deslocamento do pico para a região de alta temperatura no caso da adição de 0,05% de Nb em peso (Lote 3) e, um já bem mais acentuado deslocamento do pico de dano para o Lote 2, contendo 0,1% de Nb em peso. A observação acima está em plena concordância com a curva (c) de restrição ao inchaço da Figura 3.30, obtida⁽³⁰⁾ para um aço inoxidável do tipo FV548 (vide composição na Tabela III.3), cujo pico mais pronunciado se encontrou em torno dos 600°C. Também muito boa concordância entre os referidos resultados se observa, quando lembrado o alto teor de Nb no

aço tipo FV548 (0,92% de Nb em peso) apesar do maior teor de C, justificando as posições relativas dos picos observados.

A suposição de que as partículas precipitadas de Nb teriam grande eficiência no processo de remoção de lacunas durante a irradiação, também vem de encontro ao observado no presente estudo pelo seguinte:

- 1) Criando sorvedouros fixos, a precipitação de partículas de Nb desempenharia papel de inibidora do inchaço, pois, manteria assim, concentrações menores de lacunas em equilíbrio dinâmico (lacunas térmicas + lacunas induzidas pela irradiação), menor supersaturação lacunar (lacunas induzidas), retardando o processo de dano. Relembrando que com o aumento da eficiência dos processos de remoção e aceleração da difusão (ambos acompanhando o aumento da temperatura) mediu-se decréscimos dos tempos de relaxação durante a irradiação e acréscimos dos mesmos após a irradiação; justificam-se agora as diferenças observadas nas alturas dos picos de restrição ao dano dados por τ_{Ap}/τ_{Dt} :
- 2) A perda da eficiência destes sorvedouros na região de alta temperatura, resultaria em novo acréscimo de lacunas em equilíbrio dinâmico, fazendo com que o pico de dano se desloque para esta região.

No entanto, em altas temperaturas, a alta taxa de produção de lacunas térmicas, faz com que as concentrações de lacunas sob irradiação tendam rapidamente a valores de equilíbrio térmico. Como resultado, tem-se a não formação de cavidades e o aumento da resistência ao inchaço observado por vários pesquisadores, em aços inoxidáveis com adições de Nb em particular.

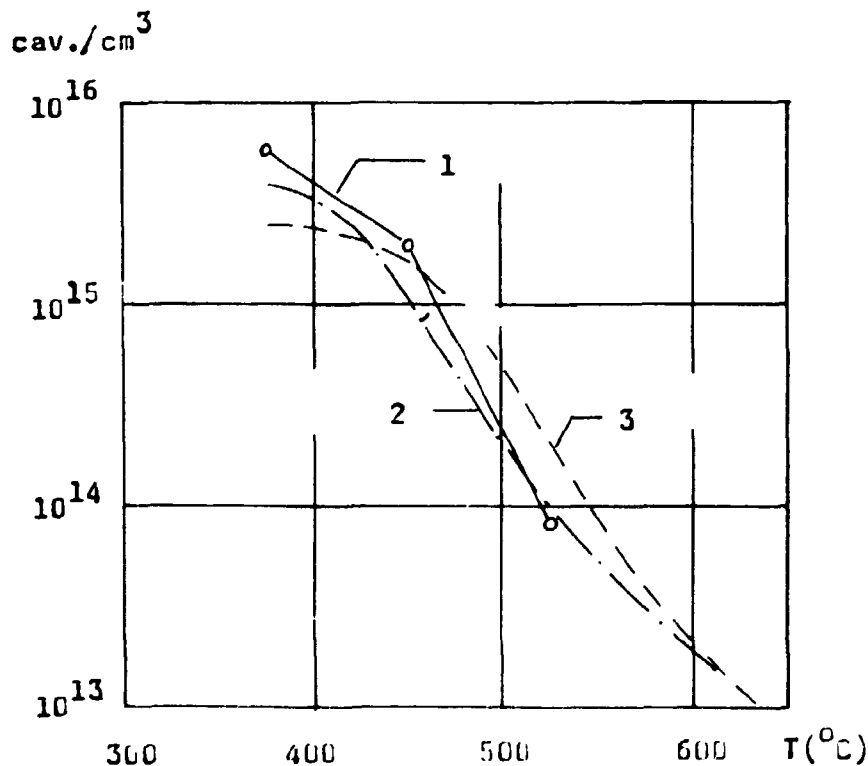


Figura 3.31 - Aço inox. tipo 1.4988 (0,08C e 0,87Nb/Ta). 1 - íons de C^{2+} a fluência de 3×10^{17} íons/cm²; 2 e 3 - nêutrons a fluência de 4×10^{22} n/cm² $E > 0,1$ MeV^(1,2)

A Supersaturação Lacunar

Sendo a supersaturação de lacunas, o excesso de defeitos produzidos pela irradiação e, portanto, a concentração de lacunas em estado termodinâmico de não equilíbrio, pelo exposto em III.4.2.1, espera-se que seus valores decresçam rapidamente para temperaturas superiores àquela em que se dá o pico de dano.

Os aços inoxidáveis austeníticos, são materiais comprovadamente bastante resistentes ao inchaço⁽³⁸⁾, isto é, são materiais cujo fenômeno crítico da formação de cavidades e inchaço observável, sob irradiações neutrônicas, se manifesta a fluências não menores que 10^{22} nêutrons/cm²⁽²⁹⁾. Desta forma, é de se esperar que os valores da supersaturação de lacunas encontrados em aços inoxidáveis, sejam muito menores que aqueles encontrados para outros materiais de menor resistência ao dano, como por exemplo, ligas a base de FeNi que tem sido estudadas por vários autores^(13,21-23,35).

Os valores da supersaturação lacunar, foram calculados para amostras dos lotes 1, 2, e 3 no presente trabalho e, como é coerente esperar-se uma proporcionalidade entre a supersaturação de lacunas e a concentração de cavidades, torna-se oportuno lembrar aqui, os resultados obtidos por Ehrlich e Gross⁽¹²⁾ para aços inoxidáveis com adições de Nb, mostrados na Figura 3.31, e compará-los com as curvas de supersaturação lacunar obtidas neste trabalho, mostradas na Figura 3.27.

Depreende-se da Figura 3.27, o seguinte:

Lembrando-se que devido à pouca mobilidade das lacunas em temperaturas baixas, tem-se altos valores da concentração de lacunas nesta região de temperatura, face à pouca produção de lacunas térmicas, espera-se que a supersaturação de lacunas, isto é, a concentração de lacunas induzidas pela irradiação, tenha seus maiores valores em baixas temperaturas, conforme Figura 3.28. No entanto, conforme se observa na Figura 3.29, a perda por recombinação (lacuna-intersticial) destes defeitos nas baixas temperaturas, é igualmente máxima, resultando no não desenvolvimento de dano, pois, requer-se para tal, determinada concentração e difusão de defeitos para que estes se aglomerem^(28,29).

No sentido crescente da temperatura, as lacunas passam a ter mobilidade apreciável, a eficiência do mecanismo de recombinação cai e, embora se tenha uma queda na concentração de defeitos (térmicos + defeitos induzidos pela irradiação), passam a existir as condições necessárias para a formação de cavidades enumeradas em I.3.

A competição entre os mecanismos de criação e aniquilação, cria uma região muito particular na curva de supersaturação lacunar. Nesta curva, observa-se uma espécie de patamar, na qual a supersaturação de lacunas permanece constante numa faixa de temperatura (neste trabalho, entre 475° e 500°C para os Lotes 1 e 3 estudados, conforme Figura 3.27) estreita, onde ocorre o pico de dano. Semelhante ocorrência se observa nas curvas obtidas por Ehrlich e Gross⁽¹²⁾ para a concentração de cavidades mostradas na Figura 3.31. Esta região, corresponderia à região de mínimos das curvas de concentração de lacunas vs. temperatura da Figura 3.28.

Ultrapassada esta região crítica, ainda no sentido crescente da temperatura, passam a predominar os mecanismos de criação de defeitos por agitação térmica e os mecanismos de remoção de defeitos por estruturas de deslocações desenvolvidas sob irradiação. Consequentemente, o que se tem como resultado, é a queda da concentração de lacunas induzidas pela irradiação para valores muito pequenos em relação à concentração em equilíbrio térmico.

Conforme já descrito no presente trabalho, a eficiência das partículas de Nb na criação de sorvedouros fixos, seria termicamente ativada, pois, em virtude de se tratar de um material super-resfriado a partir do campo de solubilidade dos microconstituintes^(9,8), necessário se torna dar mobilidade às espécies atômicas para que estas migrem, precipitem, e desempenhem seu papel de microligantes⁽⁵⁾.

Pressupõe-se também, a perda de eficiência destes sorvedouros em altas temperaturas, resultando num deslocamento de pico de dano para esta região. Com isso, tem-se uma faixa de temperatura delimitada, onde as adições de Nb poderão atuar como inibidoras do inchaço, conforme já comprovado em outras experiências^(28,29) e, portanto, como inibidoras da supersaturação de lacunas.

Observando-se o comportamento da supersaturação de lacunas na região do pico de dano, mostrado na Figura 3.27, nota-se que para o lote de amostras sem adição de Nb (Lote 1) e para aquele com menor adição (Lote 3 – 0,05% de Nb em peso), numa mesma faixa de temperatura, os valores da supersaturação de lacunas entram num patamar. Reexaminando-se agora a Figura 3.26, observa-se que o pico de dano tem ocorrência na mesma faixa de temperatura. No entanto, embora sejam comparáveis os valores da supersaturação lacunar para os Lotes 1 e 3 na região crítica de dano, diferentes tendências são mostradas no sentido crescente de temperatura, quando a supersaturação lacunar passa a cair novamente. A queda mais acentuada para o Lote 3, contendo pequena quantidade de Nb (0,05%), seria atribuída à ativação de mecanismos de remoção de defeitos, criados pela precipitação de partículas de Nb (carbonetos), em concordância com a previsão.

O exame da curva de supersaturação de lacunas para o Lote 2, aquele com maior conteúdo de Nb (0,1% de Nb em peso), mostra por sua vez, a existência de um limite superior de temperatura, acima do qual, os referidos mecanismos de remoção de defeitos perdem sua eficiência.

Atribuindo-se o deslocamento do fenômeno crítico sobre o eixo de temperatura à maior quantidade de Nb adicionada no Lote 2, observa-se que a uma dada temperatura, alta o suficiente, a perda de eficiência dos sorvedouros fixos devidos à precipitação de Nb na forma de carbonetos, corresponde a um incremento na concentração de defeitos na rede cristalina (Figura 3.27), resultando num pico de supersaturação superior em valores àqueles encontrados para as outras composições. A queda, no entanto, é muito mais acentuada para temperaturas superiores à região crítica, quando comparada aos outros lotes, confirmando a predominância dos defeitos criados termicamente nas altas temperaturas.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

O objetivo de se desenvolver técnicas de fabricação e métodos de caracterização de aços especiais inoxidáveis microligados com Nb, pode ser dado como alcançado, frente aos resultados obtidos neste trabalho. Embora não se possa diretamente observar o efeito das adições de Nb nas propriedades do material, conseguiu-se através dos estudos de propriedades como microdureza e resistividade elétrica, com o auxílio da microscopia e metalografia, melhor compreensão dos efeitos dos mecanismos de precipitação em amostras pré-tratadas térmica, mecanicamente e irradiadas com nêutrons rápidos.

Evidentemente, os resultados obtidos no presente trabalho, significariam uma pequena contribuição a um assunto bastante vasto, de grande interesse tecnológico e, portanto, muito pesquisado.

Procurar-se-á a seguir, levantar os tópicos dignos de menção, aos quais conduziu o presente estudo:

IV.1 - A adição de Nb em pequenas quantidades nas ligas austeníticas, aumenta a microdureza destas, notadamente nas amostras submetidas a tratamentos térmicos e mecânicos subsequentes,

IV.2 – As deslocções introduzidas mecanicamente aliadas a processos térmicos, através da recristalização, criam condições favoráveis para a precipitação de partículas de Nb na austenita, melhorando o desempenho da quantidade adicionada e seu efeito nas propriedades do material;

IV.3 – Dos resultados experimentais apresentados, observa-se que o aumento da microdureza é acompanhado por uma redução do coeficiente de relaxação elástica do material, que poderá implicar em perda de outras propriedades também desejáveis nestes materiais; portanto, sugere-se o estudo de adições em diferentes quantidades, em busca de otimização do uso do Nb como elemento microligante;

IV.4 – Não obstante ser o aço inoxidável tipo AISI 321 utilizado, um material já estabilizado com Ti, ainda assim, o Nb aparece como microligante eficiente, mesmo em quantidades muito pequenas em relação à quantidade de Ti presente, sugerindo que no uso exclusivo entre um e outro, iguais resultados se pode alcançar com quantidades de Nb reduzidas em relação ao Ti;

IV.5 – Durante a irradiação neutrônica, caracterizou-se uma região de temperatura onde a supersaturação lacunar e os mecanismos de transformação de fase e remoção de defeitos proporcionam um pico de relaxação do parâmetro resistividade elétrica, resultante destes processos aliados;

IV.6 – Após a irradiação neutrônica, as regiões de baixa e alta temperaturas, delimitam inferior e superiormente uma faixa de temperatura onde os defeitos induzidos por irradiação tem máxima estabilidade, isto é, onde o processo relaxa por um tempo de relaxação máximo;

IV.7 – A relação entre os tempos de relaxação τ_{Ap}/τ_{Dt} , exprime um balanço dinâmico do processo de dano em função da temperatura de irradiação, passando por um ponto que traduz um mínimo contra um máximo relativos entre o processo de recozimento e a resultante da competição recozimento vs. produção de defeitos e, portanto, um pico de dano;

IV.8 – Pode-se observar com relação às curvas de restrição ao dano obtidas neste trabalho, um discreto deslocamento do pico de dano para a região de altas temperaturas, no caso da adição de 0,05% de Nb em peso. Para a adição de 0,1% de Nb em peso, um bem mais acentuado deslocamento do pico de dano se observa;

IV.9 – Criando sorvedouros fixos (por exemplo, deslocções), a precipitação de partículas de Nb na austenita, desempenha papel de inibidora do inchaço, pois, mantém concentrações menores de lacunas, menor supersaturação lacunar, retardando assim, o processo de dano;

IV.10 – A perda de eficiência destes sorvedouros (IV.9) na região de alta temperatura, resulta em novo acréscimo na concentração de lacunas em equilíbrio dinâmico, fazendo com que o pico de dano se desloque para aquela região. No entanto, a temperaturas suficientemente altas, a alta taxa de produção de lacunas térmicas faz com que as concentrações de lacunas sob irradiação tendam rapidamente a valores das concentrações de equilíbrio térmico⁽²⁸⁾. Como resultado, tem-se a não formação de cavidades e o aumento da resistência ao inchaço observado por vários autores em aços inoxidáveis com adições de Nb em particular.

IV.11 – No aspecto global, teve-se como resultado, o desenvolvimento de toda uma infra-estrutura experimental para a fabricação de ligas metálicas de interesse à Tecnologia Nuclear, em escala de laboratório. Além disso, técnicas de seleção de materiais foram aprimoradas, sendo possível atualmente estudar e prever, com satisfatória confiabilidade, restrições ao uso de materiais de interesse, determinando-se as regiões de temperatura onde o dano por irradiações de nêutrons rápidos torna-se mais pronunciado.

ABSTRACT

The strengthening mechanisms and improved corrosion-and swelling resistance of austenitic Ni-Fe-Cr stainless steel by Nb additions are properties of interest in Nuclear Technology. In this work, Nb additions were made in type 321 stainless steel for metallography, microhardness, electrical resistivity and radiation damage studies. The samples were fabricated in induction furnace on water cooled melting-pot in argon atmosphere. This work presents the results of experimental measurements from which an attempt is made to analyse the effects of Nb additions acting as microalloying element and of thermal and mechanical processes (cold work in present work) on the microstructure, microhardness and electrical resistivity properties of the 11%Ni-70%Fe-17%Cr austenitic stainless steel.

The study from this properties, before, during and after irradiation with fast neutrons, showed:

- for the original composition of type 321 stainless steel the radiation damage peak is around 495°C;
- the radiation damage peak for the composition with 0.05 Wt.% of Nb addition is around 500°C;
- the radiation damage peak for the composition with 0.1 Wt.% of Nb addition is around 565°C.

Results of vacancies supersaturation are present in the sense to contribute to the void formation studies in metals during irradiation with high energy particles.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. ADDA, Y.; BEYELLER, M.; BREBEC, G. Radiation effects on solid state diffusion. *Thin Solid Films*; 25:107-56, 1975.
2. BARBU, A. & ARBELL, A. J. Irradiation induced precipitation in NiSi alloys. *Scr. Metall.*, 9:1233-7, 1975.
3. BARBU, A. & MARTIN, G. To be published apud MARTIN, G.; BOCQUET, J. L.; BARBU, A.; ADDA, Y. *Fundamental aspects of the evolution of and phase changes in, metals and alloys under irradiation.* sem local, Commissariat a L'Energie Atomique, jul. 1977. (Communication à: International conference "On radiation effects in Breeder reactor structural materials, 19-23 Juin, Scottsdale, Arizona).
4. BARBU A. & MARTIN, G. Radiation induced precipitation in NiSi solid solutions. II. Dose rate effects. *Scr. Met.*, in press apud MARTIN, G.; BOCQUET, J. L.; BARBU, A.; ADDA, Y. *Fundamental aspects of the evolution of and phase charges in, metals and alloys, under irradiation.* sem local, Commissariat a L'Energie Atomique, jul. 1977. (Communication à: International conference "On radiation effects in Breeder reactor structural materials 19-23 Juin, Scottsdale, Arizona).
5. BEATTLE JR., H. J. & VERSNYDER, F. L. Microconstituentes in high temperature alloys. *Trans. ASME*, 45:397-423, 1953.
6. BENOIST, P. & MARTIN, G. Stability of void lattices under irradiation: a kinetic model. In: ROBINSON, M. T. & YONG JR., F. W., editores. *Fundamental aspects of radiation damage in metals: proceedings of a international conference held at Gatimburg, Tenn., October 6-10 1975, V.1.* Oak Ridge, Tenn., U. S. Energy Research and Development Administration, 1975. p.1236-46. (CONF-751006-P1).

(*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IPEN foram revistas e enquadradas na NR 66 da ABNT.

7. BRAMMAN, J. I.; BAGLEY, K. Q.; CAWTHORNE, C.; FULTON, J. E. Void Formation in cladding and structural materials irradiated in DFR. In: CORBETT, J. W. & IANNIELLO, L. C., editores. *Radiation induced voids in methods: proceedings of the 1971 international conference held at Albany, New York, June 9-11, 1971*. Oak Ridge, Tenn., U. S. Atomic Energy Commission, Apr. 1972. p.127-41. (CONF-710601).
8. CAMARGO, M. U. de C. & LUCKY, G. Estudo da microestrutura e da variação da microdureza de uma liga austenítica Ni-Fe-Cr por adições de Nb. In: 3º CONGRESSO Brasileiro de engenharia e ciência dos materiais, Rio de Janeiro, dez. 1978. sem local, editor, data.
9. CAMARGO, M. U. de C. & LUCKY, G. Study of microstructure and microhardness properties changes of an austenitic alloy Ni-Fe-Cr by Nb additions. In: V INTERNATIONAL conference on materials technology, São Paulo, Brasil, Nov. 5-10, 1978. sem local, editor, data.
10. CAWTHORNE, C. & FULTON, E. J. Voids in irradiated stainless steel. *Nature (London)*, 216(5115):575-6, Nov. 1967.
11. CRYDERMAN, R. L.; COLDREN, A. P.; SMITH, Y. E. *The development of a high strenght hot rolled Mn-Mo-Cb steel*. sem local, Climax Molybdeum Comp., sem data apud NOLASCO, C. A.; BORDIGNON, P. J. P.; OLIVEIRA, E. Q. de Niocor: aço ARBL ao Nióbio com elevada resistência à corrosão. *Metalurgia (São Paulo)*, 32(229):817, dez. 1976.
12. EHRLICH, K. & GROSS, R. Temperature dependence of void formation in diferent stabilized stainless steels. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Fuel and fuel elements for fast reactors: proceedings of a symposium on ... held in Brussels, 2-6 July 1973, V.2*. Vienna, 1974. p.179-97. (Proceedings series).
13. FERREIRA, I. *Efeito magnético posterior na liga FeNi pura e dopada sob irradiação neutrônica*. São Paulo, 1974. (Dissertação de mestrado. Instituto de Física. Universidade de São Paulo).
14. FICHE, C. CEA internal report, 1972 apud MARTIN, G.; BOCQUET, J. L.; BARBU, A.; ADDA, Y. *Fundamental aspects of the evolution of and phase changes in, metals and alloys under irradiation*. sem local, Commissariat a L'Energie Atomique, jui. 1977. (Communication à: International conference "On radiation effects in Breeder reactor structural materials 10-23 Juin, Scottsdale, Arizona).
15. GLOWINSKI, L. D. & FICHE, C. Etude de la formation des cavités d'irradiation dans la cuivre. *J. nucl. Mater.*, 61:8-21, 1976.
16. GLOWINSKI, L. D.; LANORE, J. M.; FICHE, C.; ADDAL, Y., Etude des mécanismes. *J. nucl. Mater.*, 61:29-40, 1976.
17. HUDSON, J. A. Structural stability during irradiation. *J. Br. nucl. Energy Soc.*, 14:127-36, 1975.
18. HUME-ROTHERY, W. *Structures of alloys of iron*. Oxford, Pergamon, 1966.
19. KESTENBACH, H. J. Micro-estrutura em aço inoxidável de tipo 316 deformado e envelhecido. *Metalurgia (São Paulo)*, 30(202):623-9, set. 1974.
20. KRISHNADEV, M. R. & GALIBOIS, A. *Fe₂Nb precipitation and its effects on the aging characteristics of iron-1% Nb alloy*. Quebec, Naval University, sem data.
21. LUCKI, G. *Influência da irradiação com nêutrons rápidos sobre as propriedades magnéticas da liga FeNi pura e com impurezas de Si e Mn*. São Paulo, 1971. (Tese de doutoramento).

22. LUCKI, G.; OTERO, M. P.; SCIANI, V.; VEISSID, N.; CAMARGO, M. U. de C. Comportamento anisotrópico da resistividade e caracterização da liga NiCr(80-20%). *Ciênc. Cult.*, 29(7) (Suppl.):332-3, jul. 1977.
23. LUCKY, G.; VEISSID, N.; OTERO, M. P.; SCIANI, V.; CAMARGO, M. U. de C. Comportamento anômalo da permeabilidade magnética da liga FeNiCr em alta temperatura sob irradiação neutrônica. *Ciênc. Cult.*, 29(7) (Suppl.): 361-2, jul. 1977.
24. LUCKI, G.; VEISSID, N.; SCIANI, V.; OTERO, M. P. Supersaturação lacunar em ligas metálicas durante irradiação neutrônica como método de seleção de materiais nucleares. In: XXXI CONGRESSO anual ABM, Belo Horizonte, 4-9 jul. 1976. sem local, editor, data.
25. MARTIN, G.; BOCQUET, J. L.; BARBU, A.; ADDA, Y. *Fundamental aspects of the evolution of and phase changes in, metals and alloys under irradiation.* sem local, Commissariat a L'Energie Atomique, jul. 1977. (Communication à: International conference "On radiation effects in Breeder reactor structural materials, 19-23 Juin, Scottsdale, Arizona).
26. MAYDET, S. I. & RUSSEL, K. C. Precipitate stability under irradiation: point defect effects. *J. nucl. Mater.*, 64:101-14, 1977.
27. NOLASCO, C. A.; BORDIGNON, P. J. P.; OLIVEIRA, E. Q. de Niocor: aço ARBL ao Nióbio com elevada resistência à corrosão. *Meturgia (São Paulo)*, 32(229):817-24, dez. 1976.
28. NORRIS, D. I. R. Voids in irradiated metals. Part I. *Radiat. Eff.*, 14:1-37, 1972.
29. NORRIS, D. I. R. Voids in irradiated metals. Part II. *Radiat. Eff.*, 15:1-22, 1972.
30. OEN, O. S. *Cross sections for atomic displacements in solids by fast electrons.* Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Aug. 1973. (ORNL-4897).
31. OLANDER, D. R. *Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements.* sem local, Energy Research and Development Administration, 1976.
32. OTERO, M. P. *Estudo e caracterização das ligas de FeNi e NiCr (80-20%) em peso, durante e após irradiação neutrônica, pelo método da resistividade.* São Paulo, 1978. (Dissertação de Mestrado).
33. RECHENBERG, H. R. *Influência da irradiação com nêutrons sobre a cinética de transição ordem-desordem na liga Cu-Pd 60-40%.* São Paulo, 1968. (Dissertação de mestrado).
34. ROBINSON, M. T. & TORRENS, J. M. Computer simulation of atomic displacement cascades, *Phys. Rev.*, 89:5008-24, 1974.
35. SCIANI, V. *Estudos de danos de irradiação na liga FeNi pura e com impurezas, por meio de medidas magnéticas.* São Paulo, 1978. (Dissertação de mestrado).
36. SILVESTRE, G.; SILVENT, A.; REGNARD, C.; SAINFORT, G. Alliages de NiFe et NiSi III: gonflant pas sous irradiation aux neutrons rapides. In: EUROPEAN conference on irradiation behaviour of fuel cladding and core component materials. Karlsruhe, 3-5 Dec. 1974. sem local, editor, data.
37. SORDI, L. *Estudo da transição ordem-desordem em ligas de FeNi com impurezas.* São Paulo, 1969. (Dissertação de mestrado. Departamento de Física. Universidade de São Paulo).

38. SUSCZYNSKI, E. F. & CABRAL, U. O. Danos por irradiação provocados por protons de 5 MeV em aço inoxidável Austenítico AISi 316. *Metakurgia São Paulo*, 30(201):557-65, ago. 1974.
39. WILLIAMS, T. M.; ARKELL, D. R.; EYRE, B. L. The void-swelling behaviour of solution-treated FV548 stainless steel irradiated with 22 MeV C²⁺ and 46.5 MeV Ni⁶⁺ ions and the influence of heat-treatment. *J. nucl. Mater.*, 68:69-81, 1977.
40. ZAKHAROV, B. *Heat-treatment of metals*. 2.ed. sem local, editor, 1962.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal, 11 049 - Pinheiros
CEP 05508
01000 - São Paulo - SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico - IPENUCLEAR
Telex - (011) 23592 · IPEN · BR