ANGELO JOSÉ DE OLIVEIRA ZIMMERMANN

ENCRUAMENTO E RECRISTALIZAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS EUROFER E ODS-EUROFER PARA APLICAÇÃO EM REATORES DE FUSÃO NUCLEAR

ANGELO JOSÉ DE OLIVEIRA ZIMMERMANN

ENCRUAMENTO E RECRISTALIZAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS EUROFER E ODS-EUROFER PARA APLICAÇÃO EM REATORES DE FUSÃO NUCLEAR

Dissertação apresentada à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

São Paulo

2009

ANGELO JOSÉ DE OLIVEIRA ZIMMERMANN

ENCRUAMENTO E RECRISTALIZAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS EUROFER E ODS-EUROFER PARA APLICAÇÃO EM REATORES DE FUSÃO NUCLEAR

Dissertação apresentada à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de
Materiais

Orientador: Prof. Dr.
Angelo Fernando Padilha

São Paulo

2009

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, pela oportunidade em desenvolver este trabalho.

À Capes, pelo apoio financeiro sem o qual não seria possível a realização deste trabalho.

Ao *Forschungszentrum Karlsruhe* (FZK), pela disponibilidade das amostras das ligas estudadas.

Ao Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha, pela compreensão e paciência nos momentos decisivos, pelas discussões e pela orientação correta durante toda a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Hugo Ricardo Zschommler Sandim, pelos conselhos e pela gentileza na cessão de resultados complementares para este estudo.

Aos componentes da Banca que muito contribuíram com sugestões e críticas que engrandeceram este trabalho.

Aos colegas Maysa Terada e Denilson José Marcolino de Aguiar, pela atenção, pelos ensinamentos no laboratório de metalografia e pelo auxílio na análise de difração de raios X que tanto contribuíram para o êxito do trabalho.

Aos técnicos Rafael, Rubens e Vinícius pela grande ajuda nos laboratórios do Departamento.

À Gabriela, minha esposa querida e meu amor eterno, e também aos meus familiares pelas palavras de apoio e motivação.

E a todos que direta ou indiretamente estiveram presentes nesse período do Mestrado.

RESUMO

Este trabalho consiste em uma pesquisa sobre aços inoxidáveis ferrítico-martensíticos de ativação reduzida (RAFM): EUROFER (9Cr-1W) e ODS-EUROFER (9Cr-1W-0,3Y_2O_3), envolvendo o encruamento e a recristalização destas duas ligas com o objetivo de estudar a influência de uma dispersão de partículas nanométricas na recristalização de aços inoxidáveis. O conceito de materiais de ativação reduzida é discutido e é apresentada a aplicação destes aços tanto na estrutura de diversor do ITER quanto na primeira parede no módulo de câmara fértil do reator DEMO. As placas, no estado revenido, foram laminadas a frio em um laminador de pequeno porte. As curvas de encruamento de ambos os materiais mostram um comportamento quase linear. Os tratamentos isócronos de uma hora, entre 300 e 750 °C, resultaram curvas de amolecimento que indicam uma forte resistência à recristalização da liga ODS-EUROFER, em concordância com os modelos teóricos. A liga EUROFER-97 apresentou recristalização muito similar a liga comercial 430, mas com maior dureza inicial, devido a maior quantidade de elementos intersticiais.

ABSTRACT

This work studies reduced activation ferritic-martensitic (RAFM) stainless steels: EUROFER (9Cr-1W) and ODS-EUROFER (9Cr-1W-0,3Y_2O_3), and their work hardening and recrystallization behaviour to better understand the influence of a dispersion of nanometric particles on the recrystallization process of stainless steels. The concept of reduced activation materials is discussed and the application of these steel alloys, such as in the divertor structure of ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*) and as in the DEMO reactor breeding blanket first wall is shown. The plates, in the as-tempered condition, were cold rolled in a laboratory rolling mill. The work hardness curves of both materials presented an approximately linear behavior with strain increase. One hour isochronal treatments, in the temperature range from 300 to 750 °C, resulted in softening curves that indicated a strong resistance to recrystallization of the alloy ODS-EUROFER, supporting the theorical models. The EUROFER-97 recrystallization showed a similar behaviour to the commercial 430 alloy, however with higher initial hardness, due to the larger amount of interstitial elements.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Efeito da quantidade de cromo na mudança na DBTT em aços RAFM irradiados..... 19

Figura 2: Decréscimo calculado da taxa de dose superficial em ferro puro e aços ferrítico-martensíticos após irradiação (12,5 MW/m²)..... 21

Figura 3: Diagrama comparativo de alongamento total e limite de escoamento de vários tipos de aços inoxidáveis em temperatura ambiente..... 23

Figura 4: Fluxo do processo de obtenção do EUROFER..... 24

Figura 5: Esquema do processamento de barras de ligas ODS comerciais..... 25

Figura 6: Desenho esquemático destacando a colisão entre bolas e pós durante a moagem de alta energia..... 26

Figura 7: Curvas de solubilidade para carboneto de tântalo na austenita no aço F82H a 950 e 1050 °C, acompanhadas da linha estequiométrica do TaC e dos valores típicos de Ta e C + 6/7N dos aços F82H e JLF-1..... 32

Figura 8: Diagrama de transformações em resfriamento contínuo para a liga EUROFER após austenitização a 980 °C por 20 min..... 33

Figura 9: Projeção de longo prazo para construções dos reatores ITER e DEMO; e suas conexões com o desenvolvimento dos materiais para reatores.... 34

Figura 10: O ITER e um cassete do sistema diversor no destaque; para escala vide figura humana na parte inferior esquerda..... 36

Figura 11: Esquema de montagem dos painéis do diversor, destacando as unidades *finger* de resfriamento..... 36

Figura 12: Corte vertical da unidade *finger* de resfriamento, destacando o fluxo de hélio..... 37

Figura 13: Conceito DCLL do módulo-teste de camada fértil para o ITER..... 39

Figura 14: Desenho esquemático mostrando a geração de discordâncias geometricamente necessárias, por arranjo de anéis de cisalhamento ou de anéis prismáticos..... 42

Figura 15: Desenho esquemático de uma zona de deformação em um policristal laminado..... 45

Figura 16: Imagem obtida em microscópio eletrônico de transmissão da liga ODS-EUROFER..... 47

Figura 17: Distribuição do tamanho médio de partículas de Y_2O_3 (tamanho determinado a cada 2 nm)..... 48

Figura 18: Micrografias óticas da liga EUROFER no estado como-recebido. Ataque com água régia por 1 min..... 54

Figura 19: Micrografias óticas das ligas EUROFER e ODS-EUROFER no estado como-recebido. Ataque com Vilella por 1 min..... 55

Figura 20: Micrografias eletrônicas das ligas EUROFER e ODS-EUROFER no estado como-recebido. Ataque com Nital 10% por 15 min..... 55

Figura 21: Micrografias (ótica e eletrônica) da liga ODS-EUROFER no estado como-recebido. Polimento + ataque eletrolítico (ácido perclórico) por 20 segundos..... 57

Figura 22: Diagrama de Schaeffler com a posição determinada das ligas EUROFER e ODS-EUROFER..... 57

Figura 23: Diagrama de Schaeffler modificado com a posição determinada das ligas EUROFER e ODS-EUROFER..... 58

Figura 24: Difratograma de raios X da liga ODS-EUROFER (em preto), acompanhado dos picos do cartão 000-06-0696-Ferroα (em vermelho)..... 58

Figura 25: Difratograma resultante do resíduo extraído da liga ODS-EUROFER pelo método químico (reagente Berzelius)..... 60

Figura 26: Difratograma resultante do resíduo extraído da liga ODS-EUROFER pelo método eletrolítico (eletrólito de 10% de HCl em metanol)..... 60

Figura 27: Micrografia do resíduo extraído da liga ODS-EUROFER pelo método eletrolítico. Microscópio eletrônico de varredura, com elétrons secundários..... 61

Figura 28: Micrografia do resíduo extraído da liga ODS-EUROFER pelo método químico. Microscópio eletrônico de varredura (MEV-FEG), com elétrons secundários..... 61

Figura 29: Micrografia do resíduo extraído da liga ODS-EUROFER pelo método químico. Microscópio eletrônico de varredura (MEV-FEG), com elétrons secundários..... 61

Figura 30: Análise de dispersão de energia dos precipitados da liga ODS-EUROFER obtidos pelo método químico..... 62

Figura 31: Micrografia da liga ODS-EUROFER no estado como recebido e análise de dispersão de energia dos carbonetos presentes. (MEV- ES)..... 64

Figura 32: Difratograma resultante do resíduo extraído da liga EUROFER pelo método eletrolítico (eletrólito de 10% de HCl em metanol)..... 66

Figura 33: Análise de dispersão de energia dos precipitados da liga EUROFER pelo método eletrolítico..... 67

Figura 34: Curvas de solubilidade para carboneto de vanádio nos aços estudados a 800 °C (na ferrita) e 950 °C (na austenita), acompanhadas da linha estequiométrica do VC e dos valores (% mássica) de V e C dos aços EUROFER 97 e ODS-EUROFER..... 69

Figura 35: Verificação da solubilização de precipitados $M_{23}C_6$ através de revenimento. ODS-EUROFER como recebido (a). Revenido a 750 °C por 1h/água (b) e por 1h/ar (c). Microscopia ótica - Ataque com Vilella por 1,5 min (imersão)..... 70

Figura 36: Porcentagem mássica de Ta precipitado em função da temperatura para as ligas EUROFER 97 e ODS-EUROFER..... 70

Figura 37: Curvas de solubilidade para carboneto de tântalo na austenita nos aços estudados, a 1100 e 1150 °C , acompanhadas da linha estequiométrica do TaC e dos valores (% mássica) de Ta e C dos aços EUROFER 97 e ODS-EUROFER..... 71

Figura 38: Curvas de encruamento para os aços inoxidáveis 430, EUROFER e ODS-EUROFER..... 72

Figura 39: Curvas de amolecimento para os materiais com 45% de redução..... 73

Figura 40: Curvas de amolecimento para os materiais com 80% de redução..... 74

Figura 41: Amostra EUROFER 97 após 45% de redução. MEV com elétrons secundários. Polimento eletrolítico com ácido perclórico..... 76

Figura 42: Amostra EUROFER 97 após 45% de redução com recozimento a 750 °C por 1 h/água. MEV com elétrons secundários. Polimento eletrolítico com ácido perclórico..... 76

Figura 43: Amostra ODS-EUROFER após 45% de redução. MEV com elétrons retroespalhados. Polimento eletrolítico com ácido perclórico..... 77

Figura 44: Amostra ODS-EUROFER após 45% de redução com recozimento a 750 °C por 1 h/água. MEV com elétrons retroespalhados. Polimento eletrolítico com ácido perclórico..... 77

Figura 45: Amostra EUROFER 97 após 80% de redução. MEV com elétrons secundários. Polimento eletrolítico com ácido perclórico..... 78

Figura 46: Amostra EUROFER 97 após 80% de redução com recozimento a 650 °C por 1 h/água. MEV com elétrons secundários. Polimento eletrolítico com ácido perclórico..... 78

Figura 47: Amostra EUROFER 97 após 80% de redução com recozimento a 650 °C por 1 h/água. MEV com elétrons secundários. Polimento eletrolítico com ácido perclórico..... 79

Figura 48: Amostra EUROFER 97 após 80% de redução com recozimento a 650 °C por 1 h/água. MEV com elétrons retroespalhados. Polimento eletrolítico com ácido perclórico..... 79

Figura 49: Amostra EUROFER 97 após 80% de redução com recozimento a 700 °C por 1 h/água. MEV com elétrons retroespalhados. Polimento eletrolítico com ácido perclórico..... 80

Figura 50: Amostra EUROFER 97 após 80% de redução com recozimento a 700 °C por 1 h/água. MEV com elétrons retroespalhados. Polimento eletrolítico com ácido perclórico..... 80

Figura 51: Amostra EUROFER 97 após 80% de redução com recozimento a 750 °C por 1 h/água. MEV com elétrons retroespalhados. Polimento eletrolítico com ácido perclórico..... 81

Figura 52: Amostra EUROFER 97 após 80% de redução com recozimento a 750 °C por 1 h/água. MEV com elétrons retroespalhados. Polimento eletrolítico com ácido perclórico..... 82

Figura 53: Amostra EUROFER 97 após 80% de redução com recozimento a 750 °C por 1 h/água. MEV com elétrons retroespalhados. Polimento eletrolítico com ácido perclórico..... 82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição nominal de aços comerciais e experimentais (% máss.).. 20

Tabela 2: Composição nominal de aços de atividade reduzida (% máss.)..... 21

Tabela 3: Limite de escoamento ($\sigma_{0.2}$), limite de resistência (σ_u), alongamento uniforme (ε_u) e alongamento sob fratura (ε_f) dos aços ODS EUROFER97 com 0,3 e 0,5% de ítria (% em massa) e do EUROFER97..... 27

Tabela 4: Precipitados comuns em aços martensíticos de alto cromo..... 30

Tabela 5: Composição Química da liga EUROFER97 (placa)..... 46

Tabela 6: Composição Química da liga ODS-EUROFER (0,3% Y2O3)..... 47

Tabela 7: Composição química do aço AISI 430..... 48

Tabela 8: Quantificação dos elementos químicos detectados pela análise de dispersão de energia dos precipitados da liga ODS-EUROFER obtidos pelo método químico..... 62

Tabela 9: Dados obtidos no difratograma do resíduo extraído da liga ODS-EUROFER e da carta 000-74-1828..... 65

Tabela 10: Quantificação dos elementos químicos detectados pela análise de dispersão de energia dos precipitados da liga EUROFER pelo método eletrolítico 67

Tabela 11: Dados para o carboneto de cromo encontrado na liga EUROFER e nos cartões JCPDS 000-35-0783 e 000-78-1502..... 68

Tabela 12: Comparação entre Tamanho de grão médio e dureza entre as amostras de EUROFER 97 nos estados como recebido e com 45% red. e recozida a 750 °C..... 75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAAS	*American Association for the Advancement of Science*
	Associação Americana para o Avanço da Ciência
CCC	(Estrutura) Cúbica de Corpo Centrado
CCT	Transformação a Resfriamento Contínuo
CFC	(Estrutura) Cúbica de Face Centrada
CLAM	*China Low Activation Martensitic Steel*
DBTT	*Ductile Brittle Temperature Transition*
	Temperatura de Transição Dúctil-Frágil
DEMO	*Demonstration Fusion Power Plant*
	Usina de Fusão Nuclear de Demonstração
DCLL	*Dual-Cooled Lithium–Lead*
	Chumbo-Lítio Duplamente Refrigerado
dpa (unidade)	*displacement per atom*
	deslocamento por átomo
EAST	*Experimental Advanced Superconducting Tokamak*
EFDA	European Fusion Development Agreement
EVEDA	*Engineering Validation, Engineering Design Activity*
FW	*First Wall*
	Primeira Parede
FZK	*Forschungszentrum Karlsruhe*
	Centro de Persquisas Karlsruhe
GND	*Geometrically Necessary Dislocations*
	Discordâncias Geometricamente Necessárias
HCPB	*Helium Cooled Pebble Bed*
	Cama de Seixos Refrigerada à Hélio
HIP	*Hot Isostatic Pressing*

	Prensagem Isostática a Quente
IAEA	*International Atomic Energy Agency*
IFMIF	*International Fusion Materials Irradiation Facility*
ITER	*International Thermonuclear Experimental Reactor*
	Reator Termonuclear Internacional Experimental
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
ODS steel	*Oxide Dispersion Strengthened Steel*
	Aço Endurecido por Dispersão de Óxidos
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
PFC	*Plasma Facing Component*
	Componente de Faceamento com o Plasma
PKA	*Primary Knock-on Atom*
	Átomo Primário Atingido
PPB	*Prior Particle Boundary*
	Contorno de Partícula Prévia
PPCS	*Power Plant Conceptual Study*
RAFM steel	*Reduced Activation Ferritic-Martensitic Stainless Steel*
	Aço Inoxidável Ferrítico-Martensítico de Ativação Reduzida
TBM	*Test Blanket Modules*
	Módulos-Teste de Câmara Fértil
TTT	Temperatura-Tempo-Transformação
VIM	*Vacuum Induction Melting*
	Fusão por Indução sob Vácuo
VAR	*Vacuum Arc Re-melting*
	Refusão a Arco sob Vácuo
WCLL	*Water Cooled Lithium Lead*
	Chumbo-Lítio Refrigerado a Água

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO..... 15
2 REVISÃO DA LITERATURA..... 17
2.1 OS AÇOS INOXIDÁVEIS..... 17
2.2 AÇOS FERRÍTICO-MARTENSÍTICOS DE ATIVIDADE REDUZIDA..... 18
2.3 RAFM ODS: HISTÓRICO E DESENVOLVIMENTO..... 22
2.4 PROCESSAMENTO..... 24
2.5 PROPRIEDADES E RECRISTALIZAÇÃO..... 28
2.6 PRECIPITAÇÕES EM AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS..... 29
2.7 APLICAÇÕES DOS AÇOS EUROFER EM REATORES DE FUSÃO..... 33
2.7.1 Diversor..... 35
2.7.2 Camada fértil..... 38
2.8 ENCRUAMENTO E RECRISTALIZAÇÃO DE AÇOS RAFM ODS..... 40
2.8.1 Encruamento..... 40
2.8.2 Recuperação, Recristalização e Crescimento de Grão..... 43
3 MATERIAIS E MÉTODOS..... 47
3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICO-MARTENSÍTICOS..... 47
3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS..... 50
3.2.1 Extração de precipitados..... 50
3.2.2 Difração de raios X..... 51
3.2.3 Encruamento por laminação a frio..... 51
3.2.4 Recozimentos..... 52
3.2.5 Técnicas de análise microestrutural..... 53
3.2.5.1 Microscopia Ótica..... 53
3.2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise Química..... 54
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 55
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS NO ESTADO COMO-RECEBIDO..... 55
4.1.1 Microestrutura..... 55
4.1.2 Extração de precipitados..... 59
4.1.2.1 Extração de Precipitados da liga ODS-EUROFER..... 59
4.1.2.1.1 O Óxido de Ítrio..... 65
4.1.2.1 Extração de Precipitados da liga EUROFER 97..... 66
4.2 PRODUTOS DE SOLUBILIDADE..... 68
4.3 DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE ENCRUAMENTO..... 71
4.4 RECOZIMENTOS E DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE AMOLECIMENTO 73
4.5 ANÁLISE METALOGRÁFICA DO ESTADO RECRISTALIZADO..... 75
4.5.1 Amostras Deformadas com 45% de Redução..... 75
4.5.2 Amostras Deformadas com 80% de Redução..... 77
5 CONCLUSÕES..... 83
REFERÊNCIAS..... 85
ANEXO 1..... 96
ANEXO 2..... 97

1 INTRODUÇÃO

Estudos recentes sobre o desenvolvimento da humanidade apresentam de maneira muito clara que o consumo mundial de energia primária aumenta todos os anos de uma maneira não sustentável [1]. Este fato levou cientistas a buscar fontes alternativas de geração de energia, atendendo a demanda necessária e causando menores danos ao planeta. Uma destas fontes alternativas potenciais é a geração de energia através da fusão nuclear, com suprimento de combustível virtualmente inesgotável e um aceitável impacto ambiental [2]. Por esta razão, obter energia através de fusão nuclear foi eleito um dos grandes desafios para a humanidade durante a conferência anual da *American Association for the Advancement of Science* (AAAS) em 2008 [3].

Todavia, a viabilidade desta forma de obtenção de energia para uso comercial, que poderá ocorrer dentro de poucas décadas, apenas é possível devido à ciência e engenharia de materiais. Os engenheiros de materiais podem, com anos de estudo, projetar materiais que atendam a todas as solicitações mecânicas, térmicas, físico-químicas e ambientais exigidas para o funcionamento rentável de uma câmara magnética toroidal para a fusão nuclear.

Um dos casos de evolução no campo da fusão é o desenvolvimento dos aços ODS-EUROFER como componente da primeira parede do módulo de camada fértil do *International Thermonuclear Experimental Reactor* (ITER) e como material para o domo e a estrutura do diversor do *Demonstration Fusion Power Plant* (DEMO) [4]. Este aço inoxidável ferrítico-martensítico apresenta algumas características peculiares. Primeiramente ele é um aço de atividade reduzida, o que diminui sua vida como resíduo radioativo em algumas ordens de grandeza. Em segundo lugar, este material é endurecido com dispersão de óxidos (*Oxide Dispersion Strengthened Steel* – ODS) o que aprimora sua resistência sob fluência, mas torna seu processo de fabricação mais difícil e caro, envolvendo moagem de alta energia e pressão isostática a quente. Estes processamentos específicos podem gerar defeitos metalúrgicos no material encontrados apenas nestes processos.

O objetivo deste trabalho visa verificar a influência da fina dispersão de partículas presente no aço ODS-EUROFER na sua recristalização. Esta análise será efetuada através da comparação das curvas de amolecimento para diferentes

temperaturas obtidas nos materiais EUROFER97 e ODS-EUROFER. Adicionalmente, estão presentes neste trabalho: a) uma apresentação da caracterização microestrutural das ligas estudadas, principalmente no que diz respeito aos precipitados e b) uma análise da curva de encruamento e da curva de recristalização de um aço inoxidável comercial ferrítico AISI 430, visando uma comparação com as mesmas curvas obtidas dos aços EUROFER97 e ODS-EUROFER.

A primeira parte desta dissertação resume a evolução do ODS-EUROFER verificada na literatura. Em seguida, são estudadas algumas características do processo de obtenção das ligas estudadas. As propriedades e aplicações destes materiais são apresentadas na sequência, mostrando o projeto do ITER de forma inicialmente abrangente, e depois se trata especificamente do módulo de camada fértil e do diversor. Para melhor compreensão sobre os danos de radiação citados, um anexo é adicionado à dissertação. Finalmente, é revisado o que existe na literatura sobre encruamento e recristalização de aços endurecidos por dispersão.

A segunda parte do trabalho trata dos materiais, métodos utilizados e os resultados obtidos, com a investigação dos mesmos. É verificada a composição química dos materiais estudados, e no estado revenido (como recebido), observada a microestrutura com microscópio ótico e eletrônico. A extração de precipitados da liga ODS-EUROFER é analisada e discutida. Depois são analisadas as curvas de encruamento das ligas, e através dos recozimentos escolhidos, as curvas de amolecimento são determinadas.Por fim, há apresentação das micrografias no estado recristalizado e as conclusões do trabalho.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 OS AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são ligas a base de ferro contendo pelo menos 10,5% (em massa) de cromo. Sua descoberta e o desenvolvimento da tecnologia de sua produção se iniciaram na Alemanha (18%Cr-8%Ni - austenítico) e na Inglaterra (12%Cr-0,1%C - martensítico), por volta de 1910 [5]. Os aços inoxidáveis são divididos de acordo com sua microestrutura em cinco grupos diferentes: ferríticos, martensíticos, austeníticos, dúplex e endurecidos por precipitação.

Os aços austeníticos são ligas de estrutura CFC, não magnéticas, com a porcentagem de cromo entre 18 a 30%, que confere excelente resistência à corrosão. Como o cromo é alfagênico, níquel é adicionado (8 a 20%) para estabilizar a austenita nas temperaturas desejadas. Os aços trabalháveis possuem 0,03 a 0,1 % de carbono e outros elementos de liga, como molibdênio, titânio e manganês, que são adicionados para aprimorar as propriedades mecânicas [6]. Composições e tratamentos térmicos específicos possibilitam a produção dos aços dúplex (austenítico-ferríticos), com resistência à corrosão similar ao austenítico puro, mas com valores de resistência e tenacidade aprimorados.

Os aços ferríticos são ligas de estrutura CCC, ferromagnéticas, contendo 10,5 a 30% de cromo. Possuem boa ductilidade e trabalhabilidade, mas a resistência sob altas temperaturas é inferior a dos aços austeníticos. Se limitados a 18% de cromo, podem se tornar martensíticos ao serem temperados (endurecendo se há quantidade suficiente de carbono). Nióbio, silício, tungstênio e vanádio podem ser adicionados para alterar esta temperabilidade. Cobre, alumínio e titânio são utilizados nos aços martensíticos na forma de precipitados para promover elevado ganho de resistência. Aços endurecidos por precipitação também podem ser produzidos a partir de aços austeníticos no estado recozido, mas normalmente sofrem tratamentos criogênicos para atingir a transformação martensítica [7].

Os aços inoxidáveis ferríticos e/ou martensíticos (9 e 12% de cromo) passaram a apresentar maior resistência sob fluência combinada com resistência à corrosão sob elevadas temperaturas, devido à diminuição da quantidade de carbono

(0,1% máx) e adições de Mo, W, V, Nb, N e outros elementos [8]. Antes disto, sua aplicação era restrita à competição com os aços austeníticos, principalmente na indústria de cutelaria. Aprimoramentos metalúrgicos possibilitaram o uso de aços martensíticos na indústria petroquímica, em componentes de turbinas a vapor, indústrias de aeronaves e aeroespacial, usinas termoelétricas e componentes para reatores de fissão e de fusão nuclear [8-10].

2.2 AÇOS FERRÍTICO-MARTENSÍTICOS DE ATIVIDADE REDUZIDA

Nos revestimentos de aço de elementos combustíveis de reatores nucleares, a alta irradiação de nêutrons desloca átomos de sua posição normal da matriz metálica para formar lacunas e defeitos intersticiais. Este dano de deslocamento, medido em dpa*, afeta de maneira significativa as propriedades mecânicas [11], causando inchamento no material, devido à aglomeração das lacunas, mesmo fora do estado de equilíbrio de lacunas para aquela temperatura. Este fenômeno, conhecido como inchamento por irradiação [12], torna-se um fator limitante nos aços inoxidáveis austeníticos acima de 150 dpa [13]. Na área nuclear, desde a década de 70 os aços inoxidáveis do tipo ferrítico-martensítico já competiam com os aços austeníticos, e eram utilizados em reatores nucleares, pois possuem menor inchamento por irradiação, ou seja, maior resistência aos danos causados pela radiação. Antigamente, era possível a utilização de aços ferrítico-bainíticos devido às menores solicitações dos reatores [14]. Além de menor dilatação, os aços ferrítico-martensíticos possuem baixa susceptibilidade aos efeitos do hélio e podem ter composições químicas que favorecem uma propriedade muito relevante: a atividade reduzida [15].

Materiais de atividade reduzida são aqueles em que a composição química pode ser cuidadosamente controlada, minimizando todos os elementos que poderiam transmutar por interação com nêutrons de alta energia em elementos radioativos de longa vida [16]. Em meados dos anos 80, a concepção destes materiais se desenvolveu dentro dos programas internacionais de fusão nuclear, pois quando expostos durante certo tempo a certa dose de radiação, conseguem liberar níveis menos danosos de radioatividade após um tempo muito curto. De maneira geral, centenas de anos contra dezenas de milhares de anos.

* Mais sobre danos através de radiação no Anexo 2.

Para os aços ferrítico-martensíticos de atividade reduzida (RAFM), a porcentagem de cromo pode ser limitada em cerca de 9%, o qual é suficiente para resistência à corrosão e corresponde à menor temperatura de transição dúctil-frágil sob testes e impacto [17-18], como pode ser visto na figura 01. É também necessária a substituição dos radioativamente indesejáveis molibdênio, nióbio e níquel existentes nos aços comerciais por elementos como tungstênio, vanádio, tântalo e titânio, de efeitos similares na constituição e estrutura [8].

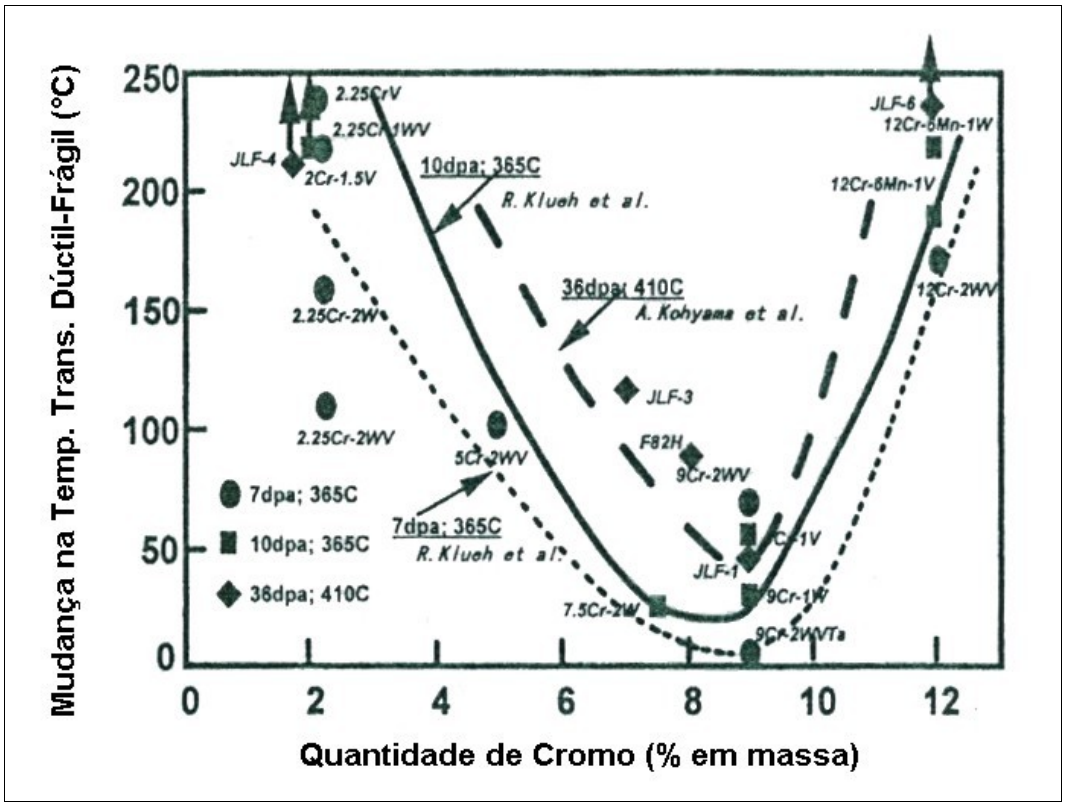


Figura 1: Efeito da quantidade de cromo na mudança na DBTT em aços RAFM irradiados. [19]

Programas de pesquisa na década de 1980 no Japão, União Européia e Estados Unidos desenvolveram aços RAFM 7-12% Cr-V e Cr-WV, os quais tântalo é por vezes adicionado como um substituto para o nióbio. Aços com 7-9% Cr foram enfatizados mais do que os com 12% Cr, devido à dificuldade de eliminar a ferrita-δ destas ligas sem aumentar a quantidade de carbono ou manganês. Aumento na quantidade de carbono causaria diminuição da tenacidade, soldabilidade e resistência à corrosão e aumento de manganês eleva a possibilidade de formação de fase χ (qui) durante irradiação, promovendo fragilização [20].

No caso específico do aço EUROFER, desenvolvido na União Européia, o aprimoramento de sua composição química visando atividade reduzida, parte do princípio de substituir nióbio por tântalo e molibdênio por tungstênio; e os elementos Nb, Mo, Ni, Cu, Al e Co devem ser restritos a valores na casa de ppm [21]. Cálculos auxiliados por programas (*softwares*) de simulação apontam que, nesta composição, o EUROFER é uma liga de baixa atividade muito promissora [22].

As tabelas 01 e 02 ilustram a diferença entre os aços comerciais e os aços de atividade reduzida. A figura 02 mostra a evolução calculada dos aços de atividade reduzida; a região hachurada do gráfico indica a área de influência dos elementos nióbio e molibdênio.

Tabela 1: Composição nominal de aços comerciais e experimentais (% máss.) [14].

Aço	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V	Nb	B	N	Outros
A533 Grade B	0,25*	0,20	1,30		0,50						
2,25Cr-1mo (T22)	0,15*	0,3	0,45	2,25	1,0						
2,25Cr-1,6WVNb (T23)	0,06	0,2	0,45	2,25	0,1	1,6	0,25	0,05	0,003		
2,25Cr-1MoVTi (T24)	0,08	0,3	0,50	2,25	1,0		0,25		0,004	0,03*	0,07 Ti
ORNL 3Cr-3WV	0,10	0,14	0,50	3,0		3,0	0,25				
ORNL 3Cr-3WVTa	0,10	0,14	0,50	3,0		3,0	0,25				0,10 Ta
9Cr-1Mo (T9)	0,12	0,6	0,45	9,0	1,0						
Mod 9Cr-1Mo (T91)	0,10	0,4	0,40	9,0	1,0		0,2	0,08	0,05		
E911	0,11	0,4	0,40	9,0	1,0	1,0	0,20	0,08		0,07	
NF616 (T92)	0,07	0,06	0,45	9,0	0,5	1,8	0,20	0,05	0,004	0,06	
12Cr-1MoV	0,20	0,30	0,50	12,0	1,0		0,25				0,70 Ni
12Cr-1MoV (HT91)	0,20	0,4	0,60	12,0	1,0		0,25				0,5 Ni
HCM12	0,10	0,3	0,55	12,0	1,0	1,0	0,25	0,05		0,03	
TB12	0,10	0,06	0,50	12,0	0,5	1,8	0,20	0,05	0,004	0,06	0,1 Ni
HCM12A (T122)	0,11	0,1	0,60	12,0	0,4	2,0	0,25	0,05	0,003	0,06	1,0 Cu 0,3 Ni

* máxima porcentagem permitida.

Tabela 2: Composição nominal de aços de atividade reduzida (% máss.) [14].

Programa	Aço	C	Si	Mn	Cr	W	V	Ta	N	B	Outros
Japão	F82H	0,10	0,2	0,50	8,0	2,0	0,2	0,04	<0,01	0,003	
	JLF-1	0,10	0,08	0,45	9,0	2,0	0,20	0,07	0,05		
Europa	OPTIFER Ia	0,10	0,06	0,50	9,30	1,0	0,25	0,07	0,015	0,006	
	OPTIFER II	0,125	0,04	0,50	9,40		0,25		0,015	0,006	1,1 Ge
	EUROFER	0,11	0,05	0,50	8,5	1,0	0,25	0,08	0,03	0,005	
EUA	ORNL 9Cr-2WVTa	0,10	0,30	0,40	9,0	2,0	0,25	0,07			

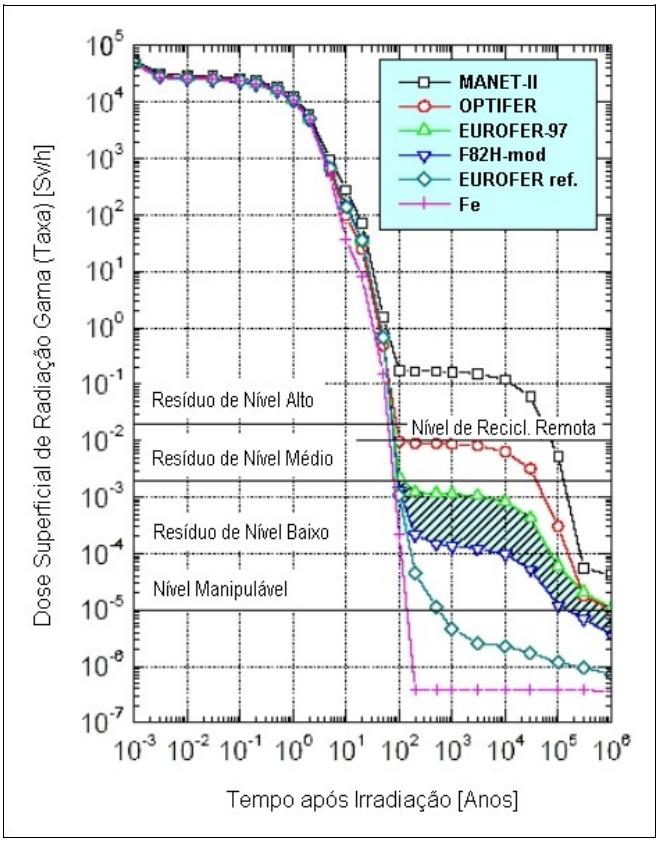


Figura 2: Decréscimo calculado da taxa de dose superficial* em ferro puro e aços ferrítico-martensíticos após irradiação (12,5 MW/m²) [21].

Os aços RAFM citados na tabela 02 não são os únicos já desenvolvidos. Recentemente um grupo de pesquisa na China publicou pesquisas nestes aços, criando o CLAM [23], de composição muito similar ao aço EUROFER. O EUROFER (também chamado de EUROFER 97, devido ao ano (1997) em que sua composição química foi definida) representa uma síntese final de quatro aços de atividade reduzida que estavam sendo estudados na União Européia (MANET, OPTIMAX, BATMAN e OPTIFER (I e II)) [16]. Apesar de ter ocorrido um gigantesco progresso no aperfeiçoamento deste aço nos últimos anos [21], as pesquisas no EUROFER no que tange a otimização da atividade reduzida, o aumento da fluência e a diminuição da temperatura de transição dúctil-frágil após dano radioativo continuarão pela próxima década, evoluindo para EUROFER 2 e EUROFER 3, com o objetivo de que EUROFER 3 torne-se um resíduo de baixo nível de radiação após 80-100 anos quando aplicado no reator de demonstração DEMO [22,24]. Mais sobre as aplicações deste material será visto no tópico 2.6.

* Mais sobre doses de radiação no Anexo 2.

2.3 RAFM ODS: HISTÓRICO E DESENVOLVIMENTO

Apesar das diversas vantagens citadas por vários autores, na década de 90 ainda existia uma competição entre aços austeníticos e aços ferrítico-martensíticos já que eram usados como material estrutural da camada fértil de reatores nucleares. Apesar de aprimorada resistência, aços RAFM estão limitados para aplicações em altas temperaturas. Estes aços possuem uma janela de trabalho limitada até 550 °C devido a sua menor resistência sob fluência [15,21,24,26]. Contudo, os projetos atuais de reatores exigem materiais que possam ser submetidos a temperaturas mais elevadas. Nesse paradigma, ocorre a necessidade de aumento da resistência à fluência dos RAFM.

Para aumentar a resistência à fluência, uma das possibilidades é impedir o deslizamento de contornos de grão, um fenômeno presente em três dos quatro mecanismos de fluência atualmente citados na literatura [27]. Os fatores que influenciam no deslizamento dos contornos são a morfologia dos grãos, o ângulo dos contornos de grão e a velocidade dos contornos de grão. Esta velocidade pode ser diminuída com a presença de uma fase dispersa no material, desde que seja fina e distribuída de forma homogênea [28]. Por isto, é necessária a adição de partículas estáveis a altas temperaturas nos aços RAFM, uma vez que os precipitados naturalmente presentes nos aços inoxidáveis, os carbonetos do tipo MxCy, não são estáveis e coalescem em altas temperaturas [29-30]. Surge então a idéia de se utilizar o processo de *mechanical alloying* para endurecer estes aços. Este processo, consolidado no final da década de 60, permite a obtenção de ligas endurecidas com uma dispersão muito fina de óxidos estáveis (*Oxide Dispersion Strengthened Steel* – ODS), principalmente de óxidos de ítrio (Y_2O_3) e tório (ThO_2) [31-32].

A figura 03 apresenta os valores mais comuns de limite de escoamento e alongamento total de vários tipos de aços inoxidáveis: austeníticos (AUST), ferrítico-martensíticos (FER/MAR), aços dúplex (DPLX), inoxidáveis endurecidos por precipitação (EP), aços ferrítico-martensíticos de atividade reduzida (RAFM) e aços ferrítico-martensíticos de atividade reduzida endurecidos com dispersão de óxidos (ODS-RAFM). Este gráfico possibilita uma visualização dos elevados valores de resistência obtidos pela adição de uma dispersão de óxidos de ítrio em um aço de atividade reduzida. Uma das vantagens desta classe de materiais em relação aos aços endurecidos por precipitação é a sua maior resistência ao engrossamento (coalescimento dos precipitados) durante a vida em serviço, devido à elevada estabilidade dos compostos à base de ítrio.

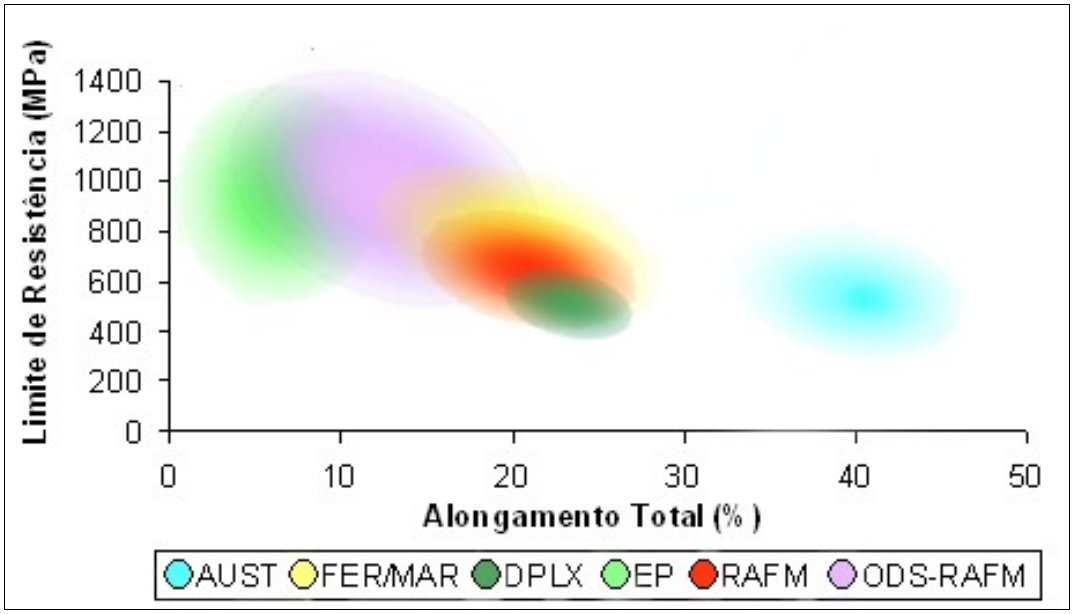


Figura 3: Diagrama comparativo de alongamento total e limite de escoamento de vários tipos de aços inoxidáveis em temperatura ambiente [33].

Este aumento de propriedades promove uma melhor resistência sob fluência a altas temperaturas e consequentemente permite um aumento de 100 °C na temperatura de operação das estruturas do módulo de camada fértil nos futuros reatores de fusão, alcançando, aproximadamente, 650 °C ou mais [34], com o ônus de um grande aumento na complexidade de processamento.

2.4 PROCESSAMENTO

A melhor maneira de entender as particularidades metalúrgicas de qualquer material é entendendo primeiramente seu processamento.

O EUROFER, utilizado na condição normalizada e revenida, é produzido pela Böhler na Alemanha, auxiliada pela *European Fusion Development Agreement* (EFDA), na forma de placas com espessura de 8, 14 e 25 mm e barras com diâmetro de 100 mm. São então aplicados os tratamentos de normalização a 980 °C e revenimento, seguido de resfriamento ao ar [16]. O EUROFER utilizado neste trabalho foi fundido em um forno de indução a vácuo de 16 toneladas (VIM), refundido em um forno a arco sob vácuo (VAR), e forjado em tarugos necessários para a produção de barras, placas e tubos. A figura 04 apresenta o fluxo de produção do EUROFER. Já a liga ODS-EUROFER, é submetida a processos diferenciados antes de adquirir a forma de barras ou placas trabalháveis para sua utilização.

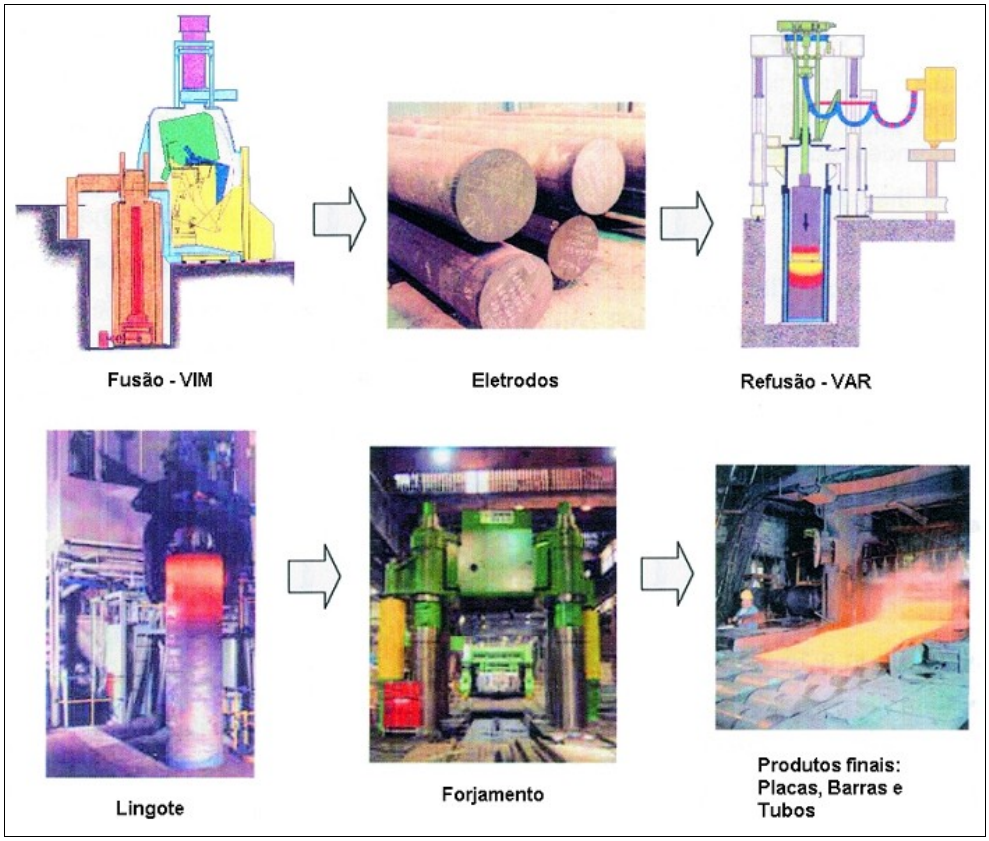


Figura 4: Fluxo do processo de obtenção do EUROFER [35].

A composição química dos aços EUROFER 97 pode ser resumida como 9%Cr-WVTa. Nesta composição atual, elementos de liga de elevada atividade foram minimizados. A relação nitrogênio/carbono foi otimizada e os elementos tântalo e tungstênio também foram otimizados para obter um pequeno tamanho de grão. Entretanto, existe um desenvolvimento contínuo deste material, para otimizá-lo para o uso nos reatores de fusão que serão construídos no futuro [36].

Os aços ODS EUROFER foram desenvolvidos pelo Centro de Pesquisas de Karlsruhe (FZK) e são produzidos com a cooperação da empresa PLANSEE. A rota de produção envolve atomização, moagem de alta energia com Y_2O_3 e compactação por pressão isostática a quente e subsequente laminação a quente. Diferentes tratamentos são aplicados para estudar seus efeitos nas propriedades mecânicas [37]. A figura 05 apresenta um possível fluxo de processo de um aço ODS produzido pela PLANSEE. Além dos RAFM, este processo também é válido para outros aços endurecidos com óxido de ítrio, como as superligas ODS [38-39]. As matérias primas em pó da liga ODS EUROFER, que serão submetidas à moagem de alta energia, foram obtidas após fundição em um forno a arco sob vácuo (VAR).

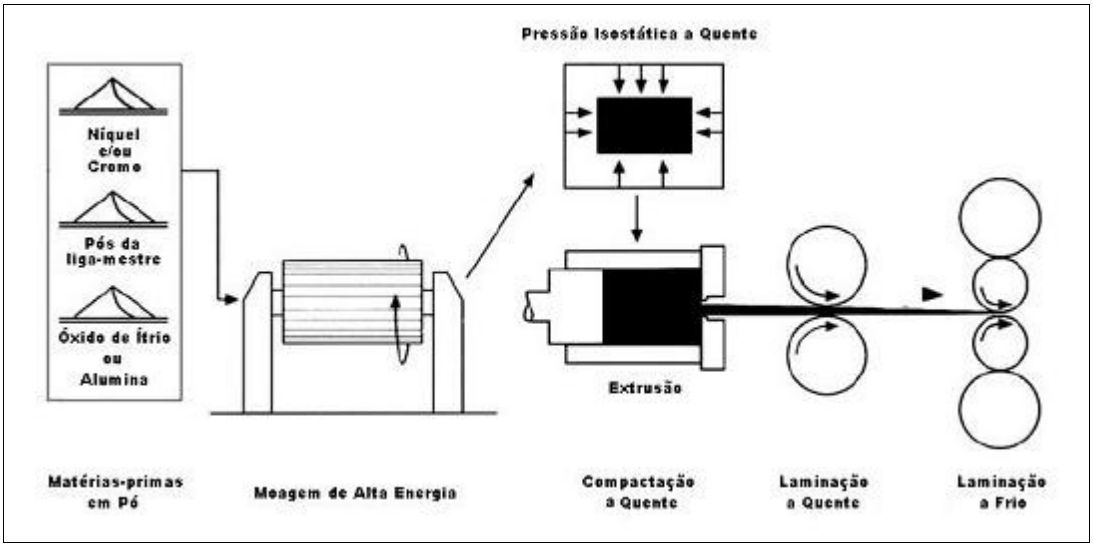


Figura 5: Esquema do processamento de barras de ligas ODS comerciais [38].

A moagem de alta energia (*mechanical alloying*) consiste, de uma maneira simplificada, em adicionar duas matérias-primas na forma de pó, pouco miscíveis por processos convencionais, dentro de um moinho de bolas de alta velocidade. É um processo de ligação onde a energia provém da deformação plástica sofrida pelos

pós. Com o impacto das bolas, a fratura e a solda fria fazem com que as partículas tenham um aumento na sua dureza.

Para que haja a ligação, é necessário que pelo menos um dos pós tenha características dúcteis devido à propriedade de encruamento, conforme ilustrado na figura 06. Com o aumento de defeitos na estrutura cristalina, há um incremento na difusividade de átomos de soluto para dentro da matriz [39].

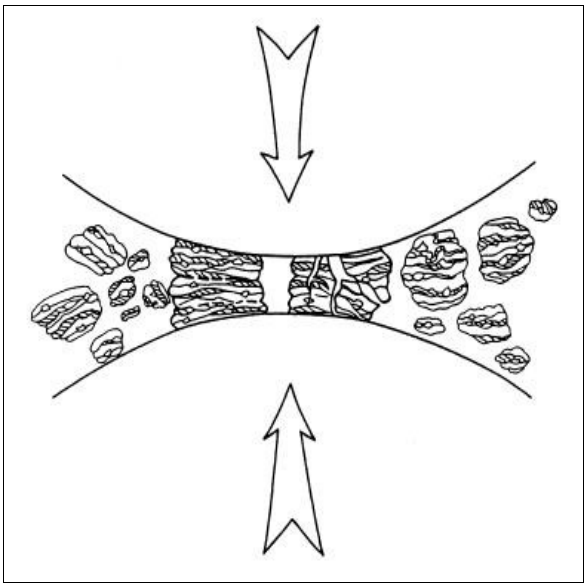


Figura 6: Desenho esquemático destacando a colisão entre bolas e pós durante a moagem de alta energia [40].

O processo de *mechanical alloying* para a obtenção das ligas ODS já era conhecido para fabricação de materiais em alta temperatura na indústria aeroespacial [41] e para reatores de fissão [13,42-44], e nestas aplicações ítria (Y_2O_3) é o óxido que tem sido o mais largamente usado [45]. Contudo, existem experiências em aços de atividade reduzida com óxidos diferentes, como $MgAl_2O_4$ [45] e em superligas já foram testados os óxidos de titânio (TiO_2) e de alumínio (Al_2O_3) [46].

A ítria utilizada nos aços não é totalmente estável sob altas temperaturas. Trabalhos anteriores mostram, por meio de análises por difração de raios X, que são formados compostos como $Y_2Ti_2O_7$, Y_2TiO_5 [45], $AlYO_3$ e $Y_3Al_5O_{12}$ [38,47]. Mesmo com estas substituições nos compostos intermetálicos, aparentemente não há grande alteração nas dimensões do precipitado, gerando bons resultados em ganho de resistência mecânica, como os mostrados na tabela 03 [48].

Tabela 3: Limite de escoamento ($\sigma_{0,2}$), limite de resistência (σ_u), alongamento uniforme (ε_u) e alongamento sob fratura (ε_f) dos aços ODS EUROFER97 com 0,3 e 0,5% de ítria (% em massa) e do EUROFER97[48].

T	ODS 0,3% ítria				ODS 0,5% ítria				EUROFER97			
(°C)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	σ_u (MPa)	ε_u (%)	ε_f (%)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	σ_u (MPa)	ε_u (%)	ε_f (%)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	σ_u (MPa)	ε_u (%)	ε_f (%)
20	698	915	9,7	14,8	633	745	3	3,3	565	655	4,8	14,8
150									532	600	3,4	13
200	643	832	13,5	17,2	456	640	4,1	4,2				
250									485	564	3,1	12,7
300	671	821	12,8	13,9	472	594	2,8	2,8				
350									480	528	2,2	11,1
400	600	800	10,6	14,5	454	570	3,3	3,4				
450									440	490	2,2	11,1
500	516	694	4,9	10,5	344	464	2,9	3	400	440	2	23
600	326	415	4	10,7	242	296	4,3	4,6	300	320	1,5	33
700	210	272	5,1	9,3	146	146	2	2,3				

Observa-se que os ganhos de resistência são maiores com a adição de 0,3% de Y_2O_3 do que com 0,5%. Um estudo em um aço ferrítico 13Cr-3W-0,5Ti para fissão nuclear [13] confirma que o ganho adicional em resistência mecânica e resistência sob fluência é pequeno com o aumento de ítria após 0,3%.

O processo de prensagem isostática a quente, ou *hot isostatic pressing* (HIP), é uma técnica de densificação sob temperatura elevada, aplicada em operações de processamento de metalurgia do pó. Este processo consiste em prensar de maneira isostática (utilizando um gás inerte) a peça dentro de um vaso de pressão cilíndrico de aço, aquecido por um forno convencional. Argônio é o gás mais comumente utilizado, mas hélio e nitrogênio também podem ser usados. A pressurização é realizada com pistão ou compressores de diafragma, apesar da expansão térmica durante o ciclo de aquecimento também aumenta a pressão do gás [49]. Os valores de pressão típicos deste processo são em torno de 200 MPa, apesar de existirem densificadores para pesquisa e desenvolvimento que ultrapassam 690 MPa em pressão.

No caso específico dos RAFM ODS, a prensagem isostática a quente consiste em submeter o material a uma temperatura em torno de 1000 °C, sob uma pressão em torno de 100 MPa durante algumas horas. Este processo é realizado para diminuir a quantidade de contornos entre os pós mal adensados da moagem prévia, chamados de *prior particle boundary* (PPB) [50-52]. A porcentagem volumétrica de PPBs diminui consideravelmente após a pressão isostática a quente. Contudo, o material apresenta o crescimento de $M_{23}C_6$ com morfologia alongada nos contornos de grão, o que torna-se prejudicial à resistência ao impacto. Por isso, o aço tem de ser submetido a um tratamento termomecânico para que estes carbonetos tomem uma morfologia mais esférica [53].

Em um futuro próximo, é improvável que os aços ODS possam satisfazer todos os critérios de integridade estrutural para componentes críticos de reatores de fusão nuclear. O método de aplicação mais promissor é associado com aços de atividade reduzida sem dispersão. Uma das idéias a serem exploradas é conformar por HIP uma pequena lâmina com a composição ODS de aço RAFM de composição convencional ou produzir um painel com um gradiente de composição. A razão disto é que as zonas de alta temperatura estão localizadas na superfície e não se estendem mais do que 1 ou 2 mm através do volume [54].

2.5 PROPRIEDADES E RECRISTALIZAÇÃO

Como já verificado, a resistência do material ao inchamento por irradiação (*void swelling*) e uma boa resistência à fluência são cruciais para o bom desempenho dos RAFM e RAFM ODS. Afinal, o desenvolvimento destas ligas, historicamente, focou-se nestes aspectos. Mas existem outras propriedades importantes, como a resistência ao impacto. Isto se dá por que a adição de dispersão de óxidos de ítrio aumenta a temperatura de transição dúctil-frágil (*Ductile Brittle Transition Temperature*) em até 200 °C [21]. Isso provoca uma iminente fragilização no material, já que a irradiação de nêutrons também desloca as curvas de resistência ao impacto (as quais definem a DBTT) para temperaturas mais altas [55]. Em todas as três propriedades citadas (inchamento por irradiação, resistência sob fluência e DBTT), a recristalização possui considerável influência.

Para a resistência sob fluência e para a temperatura de transição dúctil-frágil, essa influência é elementar, uma vez que o tamanho de grão e a morfologia dos contornos intervêm diretamente na determinação destas duas propriedades.

A recristalização, ou seja, a eliminação de defeitos cristalinos, funciona como um fenômeno prejudicial à resistência do material ao inchamento por irradiação, uma vez que a densidade de discordâncias aumenta esta resistência. Isto ocorre porque a nucleação tanto de anéis de discordâncias quanto de vazios é inibida em consequência da dominante recombinação de defeitos puntiformes dos sorvedouros de discordâncias (*dislocation sinks*), suprimindo a formação de dilacunas, trilacunas e assim por diante [56-57].

Mesmo que a transformação em resfriamento contínuo (CCT) e a isotérmica temperatura-tempo-transformação (TTT), características dos aços alto-cromo ferrítico-martensíticos (8 a 14%) de atividade reduzida, tenham sido extensivamente estudadas [58], estudar o comportamento de recuperação e/ou recristalização no EUROFER ODS é algo de notável importância, uma vez que este material passa por pelo menos quatro tratamentos, térmicos ou termomecânicos, além dos tratamentos de pós-processamento das placas e barras. Como um exemplo, em todos os conceitos em que a primeira parede dos módulos de camada fértil possui a forma de U, o processo de flexão a frio executado causa uma deterioração no material. Este dano, verificado através da mudança da DBTT, pode ser removido apenas por uma apropriada e bem feita normalização [59].

2.6 PRECIPITAÇÕES EM AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS

As propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos podem ser seriamente prejudicadas em função da precipitação de fases complexas (em geral ricas em cromo), na temperatura de serviço ou durante o seu processamento, assim, os ciclos térmicos aos quais esses aços estão submetidos devem ser realizados sob um controle absoluto.

Os tratamentos térmicos mais comuns consistem em uma têmpera seguida de um revenimento simples ou duplo, para conceder ao aço a resistência mecânica, dureza e tenacidade necessárias. Os principais parâmetros envolvidos são: velocidade de aquecimento e resfriamento, temperatura e tempo de austenitização e ciclos térmicos de revenimento [9].

O estudo da solubilidade dos elementos de liga e das impurezas é importante para saber se os precipitados irão se formar em temperatura que consiga impedir movimento de contornos de grão. Também é importante para evitar que aja coalescimento dos precipitados em alta temperatura. A tabela 04 apresenta os precipitados comuns encontrados em aços martensíticos de alto cromo.

A solubilidade de componentes de uma liga metálica normalmente é complexa, pois outros elementos podem influenciar na solubilidade do elemento estudado. Mas mesmo para prever a solubilidade com vários elementos, é necessário conhecer a solubilidade deles isolados, para conseguir compreender em um segundo momento, os elementos integrados.

Tabela 4: Precipitados comuns em aços martensíticos de alto cromo [60].

Fase precipitada	**Estrutura cristalina e parâmetro de rede**	**Composição típica**	**Distribuição de precipitados**
$M_{23}C_6$	CFC a = 1,066 nm	$(Cr_{18}Fe_6Mo)C_6$ $(Cr_4Fe_{12}Mo_4Si_2WV)C_6$	Partículas grosseiras nos grãos de austenita primária e nos contornos das ripas de martensita; partículas finas dentro das ripas.
MX	CFC a = 0,444 – 0,447 nm	NbC, NbN, VN, (CrV)N, Nb(CN) e (NbV)C	Partículas não dissolvidas; finos precipitados nos contornos das ripas de martensita.
M_2X	Hexagonal a = 0,478 nm c = 0,444 nm	Cr_2N, Mo_2C e W_2C	Contornos das ripas de martensita (Cr_2N e Mo_2C); contornos de grão de austenita primária (Mo_2C); intra-ripas (Mo_2C e W_2C); ferrita δ em aços duplex ($Cr_2(CN)$ e $(CrMo)_2(CN)$).
Fase-Z	Tetragonal a = 0,478 nm c = 0,444 nm	(CrVNb)N	Partículas grandes em forma de placas na matriz, após fluência a 600 °C.
Carboneto η	Cubo diamante a = 1,07 – 1,22 nm	M_6C $(Fe_{39}Cr_6Mo_4Si_{10})C$	Grãos de austenita primária e nos contornos das ripas de martensita; dentro das ripas.
Carboneto de Vanádio	CFC a = 0,420 nm	V_4C_3	Baixa quantidade na matriz.
Fases de Laves	Hexagonal a = 0,4744 nm c = 0,7725 nm	Fe_2Mo, Fe_2W e $Fe_2(MoW)$	Grãos de austenita primária e nos contornos das ripas de martensita; Dentro das ripas; ferrita δ em aços duplex.
Fase Chi (χ)	CFC a = 0,892 nm	$M_{18}C$ ou $Fe_{35}Cr_{12}Mo_{10}C$	Dentro das ripas; ferrita δ em aços duplex.

Segundo Klueh e Harries, um pequeno amolecimento ocorre durante revenimento de um simples aço baixo carbono 12-Cr a temperaturas até em torno de 500° C, enquanto amolecimento pronunciado acontece a partir de 500 °C. A mudança dos valores de dureza a diferentes temperaturas de revenimento pode ser relacionada com mudanças microestruturais, como a precipitação de carbonetos de cromo. Resumidamente, há nucleação de precipitados de M_3C (Fe_3C) em uma distribuição fina em torno de 350 °C. Entre 450 a 500 °C, há nucleação de M_2X e M_7C_3, que coalescem a partir de 500 °C e tendem a ser substituídos por precipitados mais estáveis do tipo $M_{23}C_6$ a 550 °C [58].

Os formadores de ferrita V, Nb, Ta Ti e Al são efetivos na remoção dos formadores de austenita C e/ou N da solução como carbonetos e nitretos insolúveis. Deste modo, afetam indiretamente a constituição dos aços. A concentração dos elementos que estão solúveis durante austenitização dos aços alto cromo pode ser estimada, utilizando relações de solubilidade obtidas para aços austeníticos ou baixo carbono. O logaritmo do produto de solubilidade do VN é dado pela seguinte fórmula:

$$\log[V][N] = \frac{-7840}{T} + 3{,}02 \qquad \text{(eq. 2.1)[58]}$$

Onde [V] e [N] são a porcentagem em peso de vanádio e nitrogênio dissolvidos na matriz e *T* é a temperatura em Kelvin.

O carboneto de tântalo (TaC) já foi encontrado por Tanigawa e analisado por Tamura em aços RAFM utilizando a técnica de réplica de extração [61-62]. A figura 07 mostra as curvas de solubilidade a 950 e 1050 °C, a linha estequiométrica para o TaC [Ta:C = 15.065] e os valores típicos de tântalo e “carbono mais nitrogênio" contido dos aços F82H e 9Cr-2WVTaN (JLF-1). O TaC no aço F82H é completamente solúvel em uma temperatura de austenitização de 1050 °C, enquanto a solubilidade pode ser excedida em alguns aços JLF-1 nessa temperatura. Finas partículas de TaC que são insolúveis na temperatura de austenitização possuem solubilidade reduzida nesta temperatura, e podem limitar o crescimento de grão austenítico nestes aços. O logaritmo do produto de solubilidade do TaC, determinada experimentalmente para a liga F82H, é dado pela fórmula:

$$\log[Ta][C] = \frac{-7027}{T} + 3{,}16 \qquad \text{(eq. 2.2) [62]}$$

Os precipitados encontrados se encontram comumente na forma de carbonitretos, sendo representados pela nomenclatura Ta(C,N), devido a alta afinidade do tântalo pelo nitrogênio.

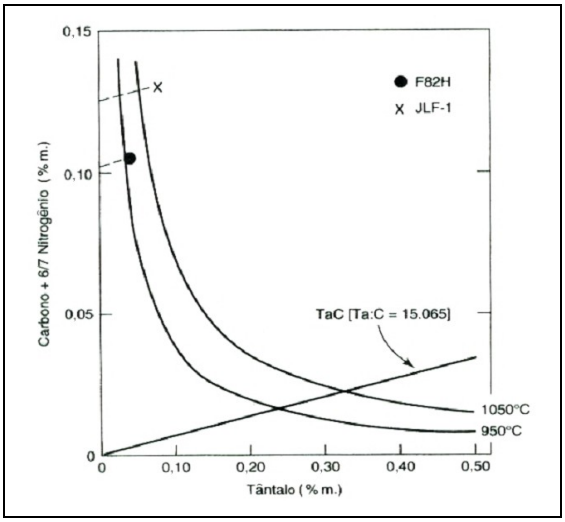


Figura 7: Curvas de solubilidade para carboneto de tântalo na austenita no aço F82H a 950 e 1050 °C, acompanhadas da linha estequiométrica do TaC e dos valores típicos de Ta e C + 6/7N dos aços F82H e JLF-1 [58].

O carboneto de vanádio é mais solúvel na austenita do que os carbonetos de titânio e nióbio, embora seja mais estável do que os carbonetos de cromo [63]. Sua forma mais comum é V_4C_3. Informações sobre a forma V_2C não foram encontradas na literatura de aços inoxidáveis. O logaritmo do produto de solubilidade do VC é dado pela fórmula:

$$\log[V][C] = \frac{-9500}{T} + 6{,}72 \qquad \text{(eq. 2.3)[63]}$$

Para aplicações práticas, a compreensão do comportamento de transformação sob resfriamento das ligas ferrítico-martensíticas é fundamental. Com o diagrama de transformações em resfriamento contínuo mostrado na figura 08, é possível obter parâmetros relevantes, como a taxa de resfriamento mínima para obter uma transformação completamente martensítica. Sendo: Ac_{1b} o início de austenitização durante o aquecimento, Ac_{1e} final de austenitização durante o aquecimento. Ms e Mf são o início e fim de transformação martensítica, e λ a taxa de resfriamento, em K/min.

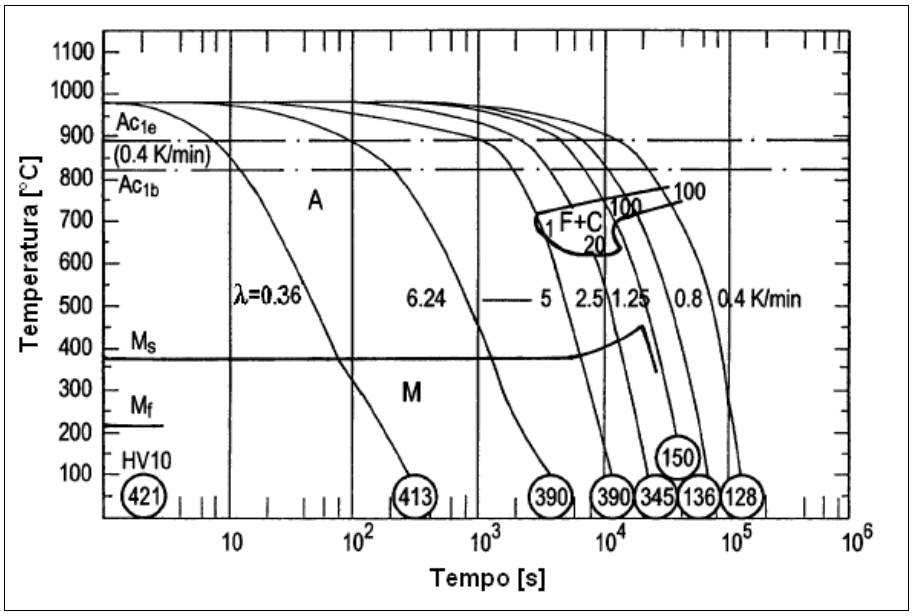


Figura 8: Diagrama de transformações em resfriamento contínuo para a liga EUROFER 97 após austenitização a 980 °C por 20 min [64].

Observa-se uma queda brusca de dureza Vickers com pequena variação na taxa de resfriamento ao verificar a figura 08. Isto é uma indicação de que não há mecanismos que impeçam o coalescimento rápido dos carbonetos do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$.

2.7 APLICAÇÕES DOS AÇOS EUROFER EM REATORES DE FUSÃO

Os governos da China, da União Européia (UE), Índia, Japão, Coréia do Sul, Rússia, os Estados Unidos estão associados em um dos maiores projetos científicos do mundo. Bilhões de euros estão sendo investidos para o desenvolvimento conjunto de reatores de fusão nuclear que possam satisfazer as necessidades da sociedade: segurança operacional, compatibilidade ambiental e viabilidade

econômica. A estratégia para atingir este objetivo de longo-prazo inclui o desenvolvimento de um reator experimental, o ITER, que é o caminho* para se consiga construir um reator de demonstração, o DEMO. Após a construção do DEMO, espera-se agregar conhecimento tecnológico suficiente para a construção de reatores de fusão rentáveis, pois o DEMO possui o potencial para ser desenvolvido em direção a conceitos mais avançados de usinas de fusão nuclear [65].

Apesar do projeto do ITER estar pronto e revisado desde 2001, existe um enorme acompanhamento de atividades complementares de P&D em física e engenharia nos laboratórios de fusão e nas universidades. Em 2006, estimou-se que mais de 4000 pesquisadores estavam envolvidos direta ou indiretamente [66]. Estas pesquisas podem alterar o projeto conforme os resultados mostram alternativas mais interessantes. Os trabalhos em paralelo possuem tempos longos de maturação, especialmente no que se refere a estudos radiológicos dos materiais que serão atingidos pelas radiações do plasma. A qualificação e validação destes materiais necessitam de um local de testes específico, por isto a criação da *International Fusion Materials Irradiation Facility* (IFMIF), possui grande importância para o sucesso do projeto em sua totalidade.

Espera-se que o início de operação do IFMIF/EVEDA se dê em 2016/2017, pois os módulos de camada fértil de teste (*Test Blanket Modules*) precisam ser instalados no ITER no início da sua fase de operação à hidrogênio [66]. Um cronograma de longo prazo para as construções dos reatores ITER e DEMO segue na figura 09 (um cronograma mais abrangente é apresentado no anexo 01). Observa-se que os prazos estabelecidos estão conectados com o desenvolvimento dos materiais para a camada fértil e para o diversor.

* *Iter*, em latim, significa caminho.

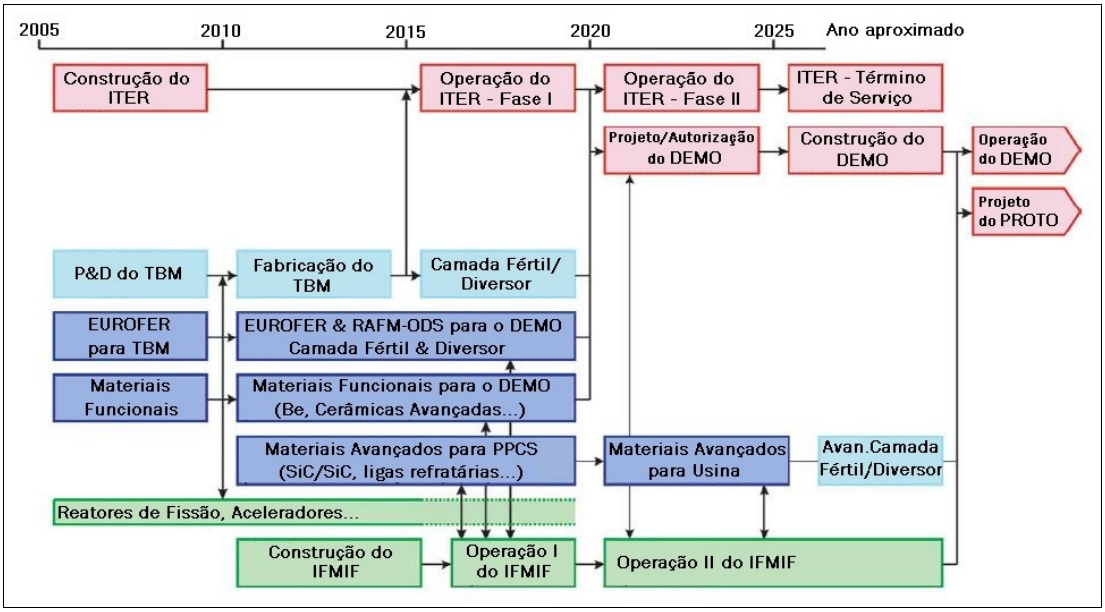


Figura 9: Projeção de longo prazo para construções dos reatores ITER e DEMO; e suas conexões com o desenvolvimento dos materiais para reatores [24].

Na primeira fase da operação do DEMO não é esperado um grande rendimento, e o reator será usado para testar novos conceitos, ou seja, os projetos em paralelo do diversor e da camada fértil. Existirão então alterações no diversor e na camada fértil (similar ao que acontece nos intervalos na vida de uma usina comercial), e o DEMO entrará na sua *fase dois* de maior rendimento que poderá demonstrar a viabilidade comercial da energia da fusão [67].

2.7.1 Diversor

O diversor é um componente que remove as impurezas e o hélio da câmara de vácuo e é a única área onde o plasma é propositadamente possibilitado a tocar nas paredes do seu invólucro. O diversor é um dos componentes exposto aos mais altos picos de calor no reator de fusão. Em torno de 15% da energia produzida pela fusão deve ser removida diretamente do diversor em um fluxo térmico de até 15 MW/m², o qual constitui um significativo desafio técnico [4]. Para se ter uma idéia do quanto é severa esta solicitação, basta verificar que ela está na mesma ordem de grandeza do fluxo de energia da superfície do sol. O fluxo de energia da superfície (fotosfera) do sol está estimado em 63 MW/m^2, e mesmo esta estrela estando a uma distância média de 149,6 milhões de quilômetros da Terra, podemos sentir seu calor [68].

Uma das mais importantes atividades da manutenção do ITER é a completa substituição do diversor, que se deve realizar em intervalos pré-fixados, tipicamente após 3 a 4 anos de operação do plasma. O sistema do diversor compreende um grupo de 54 cassetes suportados internamente e externamente sob vácuo. É esperado que cada cassete pese entre 8 a 9 toneladas na retirada para manutenção e suas dimensões externas serão aproximadamente 3,5m de comprimento por 2,1m de altura por 0,8m de espessura [69].

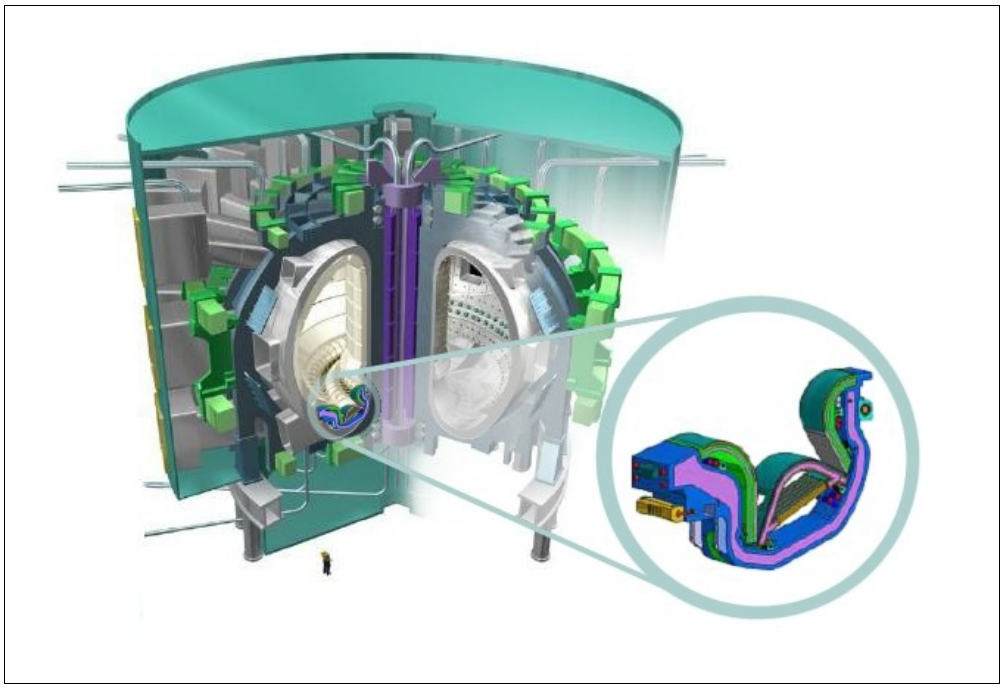


Figura 10: O ITER e um cassete do sistema diversor no destaque; para escala vide figura humana na parte inferior esquerda [4][70].

Espera-se uma temperatura mínima em torno de 600 °C na região de troca de calor do diversor [71]. Um dos atuais conceitos de diversor, baseado na linha de conceitos do PPCS (*Power Plant Conceptual Study*) do FZK, consiste em um arranjo de pinos integrados, tendo hélio como refrigerante. Este conceito emprega pequenos ladrilhos feitos de tungstênio brasados em uma estrutura em forma de dedos (*finger-like structure*). Esses dedos possuem um comprimento de 16 mm e uma espessura de parede de 1 mm e estão inseridos em um dedal, conectado aos dedos por uma contrachapa, mantendo as paredes paralelas [72-73]. A maneira de montagem dos dedais, formando os painéis dos cassetes do sistema diversor, está apresentada na figura 11.

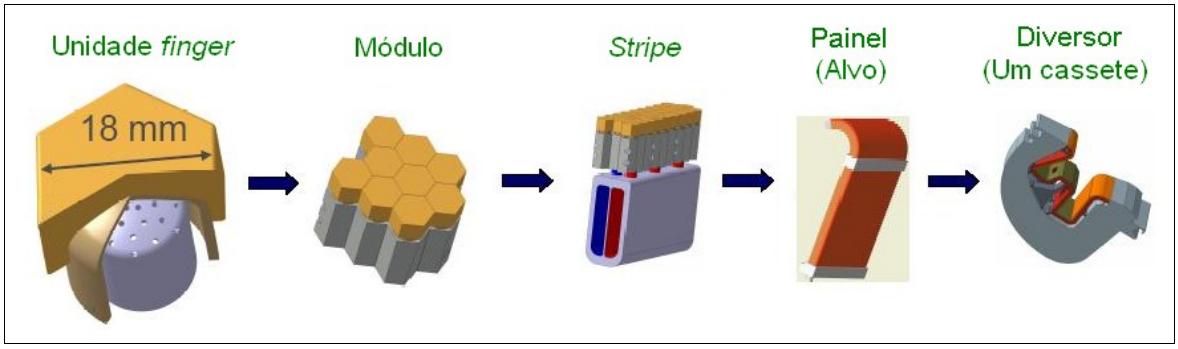


Figura 11: Esquema de montagem dos painéis do diversor, destacando as unidades *finger* de resfriamento [71].

A contrachapa onde as unidades *finger* de resfriamento serão fixadas forma uma estrutura de suporte feita de aço ODS (ODS EUROFER ou uma versão ferrítica do mesmo). Esta montagem será feita por brasagem e/ou travamento mecânico [72]. Hélio com uma pressão de 10 MPa e com uma temperatura em torno de 600 °C entra no sistema de pinos em um fluxo ascendente até a parede externa, e então é redirecionado uma parede tubular interna, descendo para os tubos de distribuição. A figura 12 apresenta um esquema explicativo.

De maneira a aprimorar o aproveitamento do calor de convecção no topo do *finger*, uma chapa é inserida (por brasagem) formando um módulo de pinos. O uso do módulo de pinos resultará em uma redução de aproximadamente 150 a 200 K na temperatura dos ladrilhos [71].

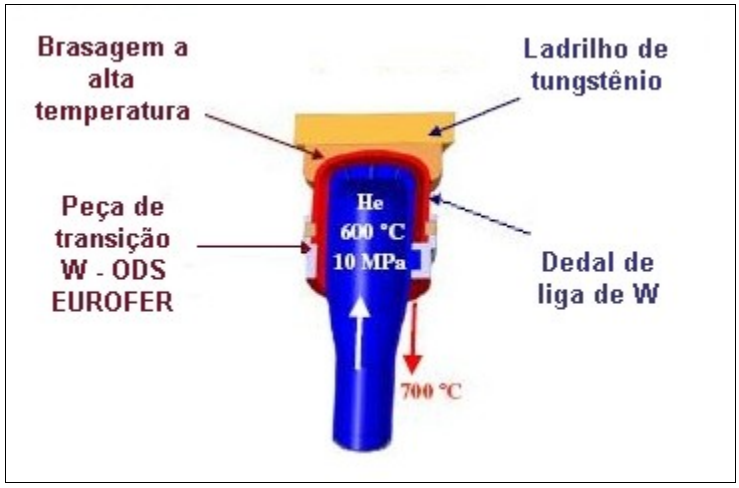


Figura 12: Corte vertical da unidade *finger* de resfriamento, destacando o fluxo de hélio [72].

2.7.2 Camada fértil

A camada fértil (*Blanked*) é a parte do reator mais próxima do plasma, onde ocorre a fusão. Nos módulos da camada fértil está contido lítio ou berílio, que ao reagir com os nêutrons que escapam da câmara magnética toroidal, produzem combustível novo que é reintroduzido no plasma. A energia dos nêutrons e do calor da fusão é também trocada para o circuito de refrigerante que produz o vapor que movimenta as turbinas dos geradores elétricos. Tudo isto traz severas solicitações na primeira parede (*first wall*) do módulo da camada fértil. As principais solicitações são fluência, atividade e inchamento por irradiação [74].

Para cumprir os objetivos e resistir às solicitações, a estratégia adotada na Europa (pelo PPCS) é o de desenvolver dois conceitos de camada fértil para os reatores de fusão: Chumbo-Lítio Refrigerado a Água (WCLL) e Cama de Seixos Refrigerada à Hélio (HCPB)[75]. Ambos os conceitos estão baseados em uma extrapolação razoável da tecnologia atualmente disponível, então eles podem ser desenvolvidos e, como já mencionado, instalados no ITER no início de sua fase de operação de plasma-H [24]. Contudo, já existem estudos na China de outros conceitos [76], também utilizando Pb-Li, de uso para o EAST (*Experimental Advanced Superconducting Tokamak*). O TBM de um destes conceitos, nominado Chumbo-Lítio Duplamente Refrigerado (DCLL) tem sido proposto para testes no ITER. [77].

A primeira parede e a parede lateral do TBM WCLL consistem em uma estrutura de EUROFER de 21 mm de espessura refrigerada por canais internos. Uma intercamada de cobre, de 0,1 mm de espessura, está localizada entre os tubos refrigerantes e a estrutura de aço com o intuito de reduzir a probabilidade da água escapar em direção ao Pb17Li [25].

O conceito Cama de Seixos Refrigerada à Hélio consiste em primeira parede, sub-módulos férteis, contrachapa, tampas, grade e placa suporte. A primeira parede do TBM HCPB é feita de EUROFER com um reforço de uma lâmina de ODS EUROFER de 2 a 3 mm de espessura para suportar o carregamento térmico e mecânico. Uma armadura de berílio de 2 mm de espessura na FW é usada como um componente de faceamento com o plasma (*Plasma Facing Component* – PFC).

A estrutura da primeira parede tem a forma de U, com uma espessura de 30 mm com 87 canais de refrigeração com dimensões de 14mm×7mm [78].

No caso do Chumbo-Lítio Duplamente Refrigerado, a primeira parede é refrigerada por gás hélio de 8 MPa em 18 circuitos agrupados. Cada circuito consiste em 4 canais interconectados (15mm×20mm) e dois deles sempre estão em um arranjo de contra-fluxo com o objetivo de obter uma distribuição de temperatura uniforme ao longo da superfície da primeira parede. A estrutura da FW, de 32 mm de espessura, é composta de uma camada frontal de 5 mm, uma lâmina de 2mm de berílio como PFC, uma parede traseira de 10 mm de espessura e muitos canais individuais de refrigerante de 15mm lado a lado entre a parede frontal e a parede traseira [77].

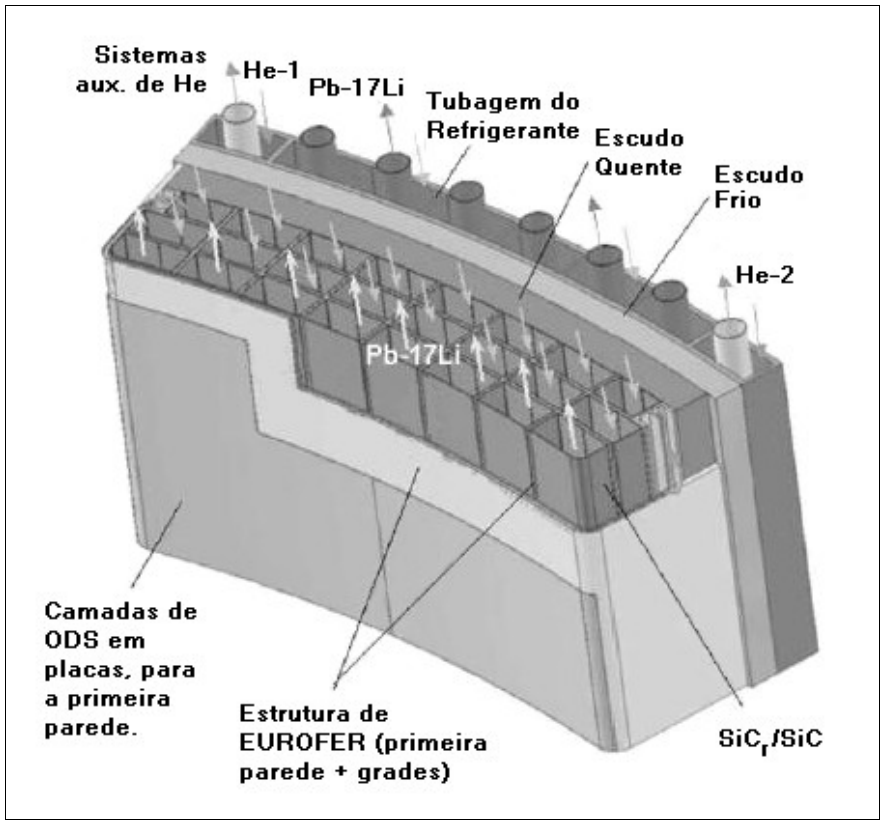


Figura 13: Conceito DCLL do módulo-teste de camada fértil para o ITER [72].

Os projetistas utilizam diversos programas de simulação [24] para especificar as dimensões e materiais utilizados nos *blankets*. Infelizmente podem ocorrer imprevistos, uma vez que radiação de um plasma de tão grandes proporções ainda não existe. A irradiação é um problema constante, pois altera diversas propriedades

dos materiais. Além disto, outro assunto importante se refere ao efeito ferromagnético dos aços RAFMs no projeto do reator. Há muitos argumentos sobre este assunto; alguns são otimistas e outros são um pouco pessimistas de que este problema será superado [18]. Então, até o IFMIF e o DEMO estarem disponíveis, os projetistas de camadas férteis para fusão terão de efetuar suas simulações em ambientes imperfeitos, de reatores de fissão [80-81]. Entretanto, estes resultados têm sido de fundamental importância para a validação geral dos conceitos. Os testes atuais já habilitam grandes passos no desenvolvimento dos materiais que serão utilizados.

Para a aplicação dos aços EUROFER em reatores de fusão, as metas são rigorosas para a tecnologia atual e é com este tipo de desafio que os projetos se estenderão até 2016-2017.

2.8 ENCRUAMENTO E RECRISTALIZAÇÃO DE AÇOS RAFM ODS

2.8.1 Encruamento

Nos metais e ligas, a deformação plástica ocorre predominantemente por movimentação de discordâncias. Aumentar a resistência mecânica significa dificultar a movimentação de discordâncias, e as interações entre elas e obstáculos são responsáveis pela resistência à deformação, causando o encruamento.

Em um metal endurecido com dispersão de óxidos, que é o caso do ODS-EUROFER, atuam como obstáculos de discordâncias: outras discordâncias (formando degraus e emaranhados) contornos de grão, distorções no reticulado formadas por átomos de soluto, e os óxidos adicionados, que agem como uma dispersão de partículas incoerentes.

Sobre os contornos de grão, é válido comentar que os aços RAFM ODS possuem tamanho de grão extremamente pequeno, próximo da escala nanométrica. Pode-se supor, com esta informação, que a interação entre discordância-contorno de grão pode ser tão ou mais relevante do que a interação discordância-discordância [82], gerando um contorno de grão com elevadíssima concentração de defeitos. Esta concentração de defeitos pode contribuir para aumento da energia de contornos de grão, e causar respostas incomuns do material ao sofrer elevada deformação.

Apesar de existir potencial termodinâmico devido aos contornos de grão, a força motriz mais importante para a recristalização neste tipo de liga é o potencial termodinâmico devido ao encruamento. Este potencial (F_n) pode ser definido através da fórmula:

$$F_n = G.b^2.(\rho - \rho_0) \qquad \text{(eq. 2.4)}$$

Sendo:

G = Módulo de cisalhamento do material;

b = Módulo do vetor de burgers;

ρ = Densidade de discordâncias após deformação;

ρ_0 = Densidade de discordâncias antes da deformação.

Uma vez que a densidade de discordâncias encontradas no material após sua deformação é diversas ordens de grandeza superior à sua densidade em estado recozido, a fórmula acima pode ser resumida da seguinte maneira:

$$F_n = G.b^2.\rho \qquad \text{(eq. 2.5)}$$

As ligas RAFM apresentam numerosos sistemas de escorregamento (estrutura cristalina CCC), alta energia de defeito de empilhamento e baixas quantidades de solutos intersticiais. Com isto, é esperada uma menor densidade de discordâncias no estado encruado, dispostas em uma estrutura heterogênea de células de discordâncias [83], devido ao fato de que os solutos intersticiais são os que apresentam interações mais fortes com as discordâncias. Por outro lado, a presença de precipitados indeformáveis causa considerável aumento na densidade de discordâncias, por dois mecanismos conhecidos. O primeiro deles é a característica das partículas de funcionar como obstáculos para as discordâncias incidentais (*incidental dislocations*). O aumento de resistência de um material através deste mecanismo já foi determinado pela equação de Orowan:

$$\Delta\sigma = \frac{Gb}{\lambda} \qquad \text{(eq. 2.6)}$$

Sendo:

$\Delta\sigma$ = Resistência mecânica;

G = Módulo de cisalhamento do material;

b = Módulo do vetor de burgers;

λ = Espaçamento entre as partículas incoerentes;

O segundo mecanismo presume a criação de discordâncias geometricamente necessárias (*geometrically necessary dislocations, GNDs*) em torno das partículas indeformáveis. A figura 14 apresenta dois tipos de arranjos de GNDs, de maneira esquemática. A figura 14a representa um cristal não deformado com uma partícula cúbica, incoerente e indeformável. Partindo da abstração de que essa partícula pudesse ser retirada do cristal, espera-se que o vazio deixado por ela se deformasse acompanhando a deformação no cristal (figura 14b). Como esta "extração" da inclusão na realidade não ocorre, é energeticamente favorável que se crie em torno da partícula GNDs, que são discordâncias que auxiliam a acomodação da partícula incoerente no reticulado cristalino deformado. As discordâncias geometricamente necessárias podem ter o arranjo de anéis de cisalhamento (figuras 14c e 14d) ou de anéis prismáticos (figuras 14e e 14f). O arranjo de anéis prismáticos ocorre preferencialmente ao redor de partículas equiaxiais menores que 300 nm (3000 Å), enquanto os arranjos de anéis de cisalhamento ocorrem preferencialmente ao redor de partículas maiores que 500 nm (5.000 Å) e não equiaxiais [84].

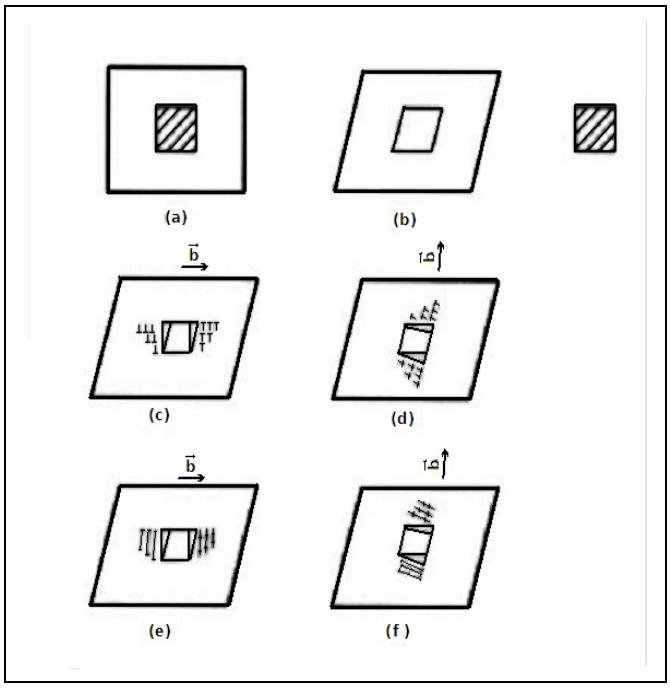


Figura 14: Desenho esquemático mostrando a geração de discordâncias geometricamente necessárias, por arranjo de anéis de cisalhamento ou de anéis prismáticos [84].

2.8.2 Recuperação, Recristalização e Crescimento de Grão

A recuperação consiste no amolecimento do material deformado após recozimento ou trabalho a quente, sem mudanças na microestrutura em larga escala. Este amolecimento é originado de mudanças nos arranjos das discordâncias, para arranjos de menor energia. Além de efeitos como a poligonização, metais com alta EDE tendem a formar subgrãos, que se originam das células de discordância e da aniquilação das discordâncias dentro destas células [85]. Assim, a aniquilação de lacunas e migração de defeitos puntiformes em direção aos contornos de grãos e discordâncias ocorrerá em temperaturas acima de $0{,}2.T_f$, onde T_f é a temperatura absoluta de fusão. Na região entre 0,2 a $0{,}3.T_f$ os fenômenos predominantes serão a aniquilação e rearranjo de discordâncias de sinais opostos fazendo com que os subcontornos dos grãos se tornem mais aparentes. Outras estruturas, como a formação de subgrãos somente ocorrem em temperaturas superiores, normalmente acima de $0{,}4.T_f$, quando há energia suficiente para que o escorregamento com desvio e a escalada ocorram em grande quantidade [86].

A recristalização das ligas ODS é um fenômeno complexo, que se caracteriza pelas temperaturas de recristalização sempre elevadas (~0,9.T_f) e com microestruturas de regiões recristalizadas composta de grãos milimétricos [87]. De fato, nestes materiais, o crescimento normal dos grãos é limitado pela presença dos dispersóides, que ancoram os contornos de grão. Desta maneira o movimento dos contornos dos grãos recristalizados é retardado. Muitos autores que estudaram este fenômeno propuseram modelos para quantificar o tamanho médio do grão recristalizado e a força retardadora da recristalização devida a partículas. O mais famoso deles é o modelo de Zener [88], que introduz a noção de uma força de frenagem exercida pelas partículas no movimento dos contornos de grão. Este modelo permite relacionar o tamanho de grão limite (R), com a fração volumétrica (f) e o tamanho das partículas (r).

$$R=\frac{٤\mathrm{r}}{٣\mathrm{f}} \qquad \text{(eq. 2.7)}$$

O modelo de Zener parte da aproximação de que os precipitados possuem a forma esférica. Para as ligas ODS esta é uma condição plausível. Apesar das críticas ao modelo, é de consenso geral que a forma e a distribuição das partículas são os aspectos mais relevantes na força de frenagem atuante na migração dos contornos de grão. Isto justifica a recristalização severamente dificultada nestes materiais.

Com esta grande resistência à movimentação dos contornos, pode ser possível que estas ligas encruadas sofram considerável amolecimento sem que ocorram formação e migração de contornos de alto ângulo. Esta acentuada recuperação é denominada “recristalização contínua” ou “recristalização em *situ*” [83]. No entanto, os aços ferrítico-martensíticos possuem uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, e com isso os mecanismos de início da recristalização podem ser acelerados devido ao grande número de sistemas de deslizamento a serem ativados.

Dentro deste aspecto, vale afirmar que estudos na superliga MA-956 sugerem que tensões residuais de compressão são o que proporciona maior contribuição para o início da recristalização. Também afirmam que a presença de uma textura de deformação do tipo (100)[110] influencia fortemente o início e o crescimento da

recristalização, e também o crescimento de grão [89]. Não obstante, o estado inicial de grãos refinados das ligas EUROFER se difere dos grãos relativamente grandes e alongados das superligas [90].

As partículas podem ser facilitadoras do início da recristalização. Pois próximo delas ocorrem zonas de deformação, que agem como um sítio de nucleação de um grão recristalizado. Isso se dá devido a alta densidade de discordâncias e a presença de sub-grãos refinados, gerando alta energia armazenada nesta região (figura 15). Este mecanismo de criação de núcleos da recristalização é nominado nucelação estimulada por partícula (particle *stimulated nucleation* (PSN)). Durante a deformação, a densidade de discodâncias na interface partícula-matriz aumenta com a deformação. Contudo, existe um diâmetro crítico da partícula (a qual é função da deformação aplicada) abaixo da qual a PSN não irá ocorrer [91].

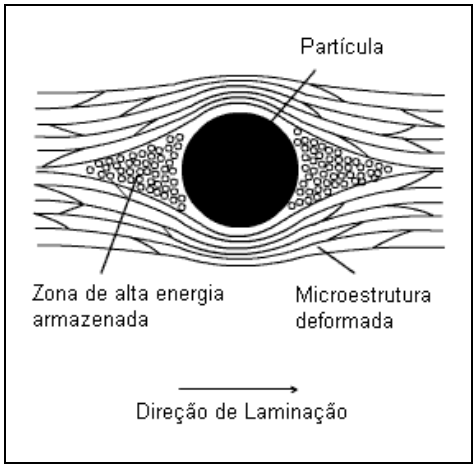


Figura 15: Desenho esquemático de uma zona de deformação em um policristal laminado [91].

Ainda sobre a influência das partículas em migração de contornos, essas partículas podem impedir o crescimento normal de grão, através do ancoramento dos contornos. O crescimento de grão (cuja força motriz é a energia dos contornos) ocorrerá então de forma anormal. A distribuição dos grãos não se manterá uniforme, e uma distribuição bimodal poderá se desenvolver até os grãos anormais consumirem todos os grãos da matriz [92].

Em resumo, a verificação quantitativa da influência dos precipitados de óxidos de ítrio na recristalização ainda é incerta nas ligas ODS EUROFER. Porém, não há dúvidas de sua importância, pois o amolecimento das partes estruturais do diversor em serviço deve ser evitada. Se ela ocorrer em grande extensão, o material perde resistência, prejudicando a função de atuar como material estrutural. A estabilidade do material tem de ser garantida. Além disso, mesmo sendo submetido a recozimentos e sendo aplicado no estado recristalizado, é sabido que durante serviço a liga estará constantemente sob 600 °C e terá um aumento de defeitos cristalinos devido aos danos da radiação. Portanto, o mecanismo de recristalização deve ser estudado com profundidade.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais estudados e são também apresentados os métodos experimentais e as técnicas de análise microestrutural empregadas.

3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICO-MARTENSÍTICOS

A composição química do aço EUROFER foi publicada em um documento do *Institut für Materialforschung I* do *Forschungszentrum Karlsruhe* [35]. Foram produzidas barras, que foram transformadas em placas por uma empresa sub-contratada. A composição química da placa é apresentada na tabela 05.

Tabela 5: Composição Química da liga EUROFER 97 (placa).

Elemento	% em massa	Elemento	% em massa
Cr	9,08	Ni	0,013
C	0,105	Cu	0,005
Mn	0,56	Al	0,009
P	0,0025	B	0,0007
S	0,001	Co	0,007
V	0,235	O	0,0008
W	1,07	N	0,039
Ta	0,125		

O último tratamento realizado na placa de 8 mm de espessura constitui de uma têmpera em óleo mais revenimento de 980 °C por 15 min. e 760 °C por 90 min. Com estes valores de temperatura, é possível estimar carbonetos e nitretos que podem se formar. A análise dos produtos de solubilidade das ligas ODS EUROFER e EUROFER 97 está presente no item 4.2.

A liga ODS-EUROFER também foi submetida à análise de composição química no mesmo instituto. O resultado segue na tabela 06. A placa de 6 mm de espessura passou por um tratamento térmico de revenimento a 750 °C por duas horas.

Tabela 6: Composição Química da liga ODS-EUROFER (0,3% Y_2O_3)

Elemento	% em massa	Elemento	% em massa
Cr	8,92	Nb	0,00021
C	0,071	Mo	0,0037
Mn	0,408	Ni	0,0512
Si	0,111	Cu	0,0127
P	0,0105	Al	0,0036
S	0,0031	Ti	0,0007
V	0,193	Co	0,0111
W	1,11	O	0,144
Ta	0,081	N	0,0278
B	0,0009	Y	0,192

Esta liga exibe grãos equiaxiais com um tamanho que varia de 2 a 8 μ m [93]. As partículas de ítria finamente dispersas só podem ser vistas com auxílio de microscópios eletrônicos de varredura com alta potência ou microscópio eletrônico de transmissão. A micrografia do material no MET mostrando os óxidos de ítrio e a distribuição de tamanho destas partículas pode ser vista nas figuras 15 e 16.

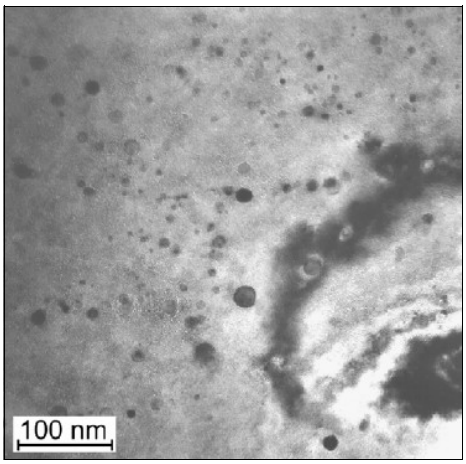


Figura 16: Imagem obtida em microscópio eletrônico de transmissão da liga ODS-EUROFER [93].

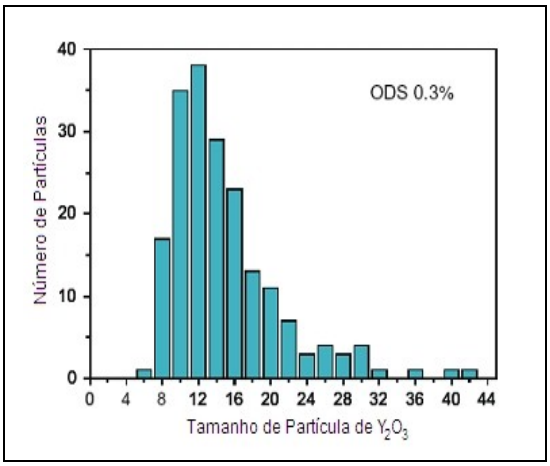


Figura 17: Distribuição do tamanho médio de partículas de Y_2O_3 (tamanho determinado a cada 2 nm) [93].

O aço inoxidável ferrítico do tipo AISI 430 é um aço estabilizado ao nióbio. Possui baixo teor de carbono e elevada somatória de elementos formadores de carbonetos do tipo MC (Nb, Ti e V). A tabela 07 apresenta sua composição química.

Tabela 7: Composição química do aço AISI 430 [84].

Elemento	% em massa	Elemento	% em massa
C	0,020	Ni	0,23
Mn	0,19	Mo	0,019
P	0,019	Ti	0,002
S	0,007	Nb	0,370
Si	0,28	V	0,046
Al	0,006	N	0,025
Cr	16,22		

3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Extração de precipitados

A técnica de extração de precipitados é um método de identificação de constituintes microestruturais, que envolve a dissolução da matriz, por meio de um ataque químico ou eletrolítico, e a coleta dos precipitados restantes através de eficiente filtragem e secagem. Este filtrado pode então ser analisado quimicamente, ou analisado pelo método do pó em uma câmara de *Debye-Scherrer*, ou então levado a um difratômetro de raios X.

A extração de precipitados torna-se mais interessante de ser utilizada quando a liga apresenta precipitados muito finos, inferiores a dez micrômetros, e/ou em baixas frações volumétricas, inferiores a cinco por cento [94].

As ligas EUROFER e ODS-EUROFER foram submetidas a extração de precipitados pelo método químico, com o reagente Berzelius: 160 g de cloreto de cobre hidratado, 140 g de cloreto de potássio, 10 g de ácido tartárico e 75 mL de ácido clorídrico. Esta é uma composição padrão para ligas a base de ferro e/ou níquel [95]. A extração de precipitados destas ligas foi realizada no laboratório de corrosão do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN – CNEN/SP.

Primeiramente foi realizada uma limpeza na amostra com lixa de granulometria 600#. Em seguida, a amosta foi submetida a uma pré-extração no reagente de Berzelius com a duração de um minuto, sob agitação magnética. Após isto a amostra é pesada em balança de precisão e então mergulhada no reagente, igualmente sob agitação magnética. A extração durou aproximadamente 3 horas.

Adicionalmente as ligas estudadas foram analisadas também por extração via ataque eletrolítico, em um eletrólito de 10% de ácido clorídrico em metanol. Para a liga ODS-EUROFER a corrente foi mantida em 0,01 A e a diferença de potencial manteve-se em 0,3 V. A extração dura cerca de 8 horas. Para a liga EUROFER, a corrente e voltagem foram 0,06 A e 0,06 V, e a duração foi de 12 horas.

Independente do método, a filtragem foi realizada da mesma maneira. O filtro utilizado é do tipo PTFE, com tamanho de poro de 0,2 mícron, umedecido com etanol. O filtrado foi lavado em 0,25 M de HCl e após isto, com água em abundância.

A secagem realiza-se à temperatura ambiente por 24 horas. O resíduo da extração foi pesado, analisado em difratômetro de raios X e visualizado em microscópio eletrônico de varredura.

3.2.2 Difração de raios X

A difração de raios X foi empregada na determinação das fases presentes no resíduo da extração de precipitados. Foi utilizado um difratômetro Rigaku, modelo DMAX-2000, instalado no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN – CNEN/SP. A análise foi realizada com radiação Cu Kα1 (λ = 1,5405 Å).

3.2.3 Encruamento por laminação a frio

Com a verificação de que ambos os materiais (ODS-EUROFER e EUROFER 97) foram submetidos a tratamentos térmicos similares ao final de seu processamento, não se realizou um tratamento de solubilização. A dureza inicial das amostras foi obtida em seu estado como-recebido, através da média de trinta medidas de dureza Vickers. Estas medidas foram obtidas em um durômetro modelo Dia Testor 2Rc (cargas de 1 a 250 kg), instalado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP – PMT), com a carga de 10 kg.

Sob a mesma verificação de dureza, foi submetida uma chapa de aço inoxidável 430 de composição conhecida [84], de 3,10 mm de espessura. Esta chapa é laminada anteriormente às ligas estudadas, para verificação das limitações do laminador utilizado e para uma futura comparação das curvas de encruamento e de amolecimento obtidas.

As laminações foram todas realizadas a frio (temperatura ambiente) em um laminador de pequeno porte (para ourives) de marca Eletrauri, instalado na EPUSP – PMT, com cilindros de 72 mm de diâmetro e uma rotação de 20 rpm. As espessuras foram obtidas por uma média de cinco medidas com paquímetro.

Todos os passes realizam-se na mesma direção, que é a direção de laminação observada no estado como-recebido. As reduções pretendidas foram 20,

40, 60 e 80% para o aço 430. Para os aços de atividade reduzida, as reduções pretendidas foram 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80%. Para se obter cada uma destas reduções, foram realizados vários passes, deformando as chapas com pequenas reduções a cada passe dado, acumulando-as.

As dimensões das chapas das ligas EUROFER e ODS-EUROFER, no estado inicial, são de 21 x 19 x 6,28 mm. Durante o experimento, quando o comprimento da chapa atingia aproximadamente 5 mm além da medida inicial no comprimento, realizou-se um corte transversal na amostra para posterior verificação de dureza. A amostra, novamente com 20 mm, volta para o laminador e continua a ser submetida aos passes.

As curvas de encruamento são obtidas através da média de dez medidas de dureza Vickers, no caso do aço 430. Para as ligas EUROFER e ODS-EUROFER, foram realizadas entre 15 a 17 medidas de dureza em cada redução.

As durezas realizadas após o recozimento também foram feitas na superfície da amostra. Foram realizadas 16 medidas nas amostras recozidas com 80% de deformação e 10 medidas nas amostras com 45% de redução, devido a menor área superficial das amostras.

3.2.4 Recozimentos

Os recozimentos nas amostras encruadas foram feitos para gerar as curvas de amolecimento. As temperaturas escolhidas foram: 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 e 750 °C.

Todos os recozimentos foram realizados em um forno elétrico da marca Quimis (temperatura máxima 1500 °C), com o tempo de uma hora e resfriados em água, em todas as temperaturas. Foram feitos tratamentos isócronos e não isotérmicos, já que a temperatura influencia muito mais na cinética de recristalização do que o tempo [96].

Não foi utilizada nenhuma proteção nas amostras para os tratamentos térmicos, por duas razões: primeiro, a quantidade de carbono no material é suficientemente baixa para que ocorra uma descarbonetação significativa. Segundo, a camada de óxido formada na superfície de um aço inoxidável com 9% de cromo, mesmo a 750 °C, é muito pequena [97].

3.2.5 Técnicas de análise microestrutural

3.2.5.1 Microscopia Ótica

Para a análise microestrutural do estado inicial das amostras, a seguinte sequência é adotada: corte, lixamento (granulometrias 320#, 600#, 1000#, 2500# e 4000#) e polimento com suspensão de sílica coloidal OP-U (*Struers*). A revelação das microestruturas no estado como recebido foi feita por ataque químico utilizando os seguintes reagentes:

- Água régia: 50 mL de água destilada, 10 mL de HCl e 5 mL de HNO_3. Tempo de ataque de 1 min.
- Vilella: 1 g de ácido pícrico, 5 mL de HCl e 100 mL de álcool etílico (95%). Tempo de ataque de 0,5, 1 e 1,5 min.
- Nital 10%: 10 mL de HNO_3 e 90 mL de álcool etílico (95%). Tempos de ataque de 3, 10 e 15 min.
- Kalling's II: 5 g cloreto de cobre, 100 mL de HCl e 100 mL de álcool etílico (95%). Tempo de ataque de 1, 1,5 e 5 min.

Para a análise das amostras no estado encruado e recristalizado, os ataques químicos citados acima não foram adequados para a visualização dos contornos de grão. Os seguintes ataques também foram realizados:

- Ácido Oxálico: Ataque eletrolítico de $HO_2CCO_2H{\cdot}2H_2O$ a 10% com uma voltagem constante de 3V. Tempo de ataque de 1 min.
- Tiocianato de Potássio: Ataque químico por imersão, em solução de 1g de KSCN diluído em ácido sulfúrico. Tempos de Ataque de 1, 3 e 5 min.
- Berzelius: 160 g de cloreto de cobre hidratado, 140 g de cloreto de potássio, 10 g de ácido tartárico e 75 mL deácido clorídrico. Tempo de ataque de 3 segundos.
- Ácido Perclórico: Polimento (em algumas amostras polimento e ataque) eletrolítico com uma solução contendo 54 mL de $HClO_4$, 6 mL de água destilada e 940 mL de etanol. Foi utilizada uma corrente variável para manter uma voltagem de 1,5 V. Tempo de polimento de 20 segundos.

Na liga EUROFER e ODS-EUROFER no estado como recebido, e nas ligas com alta fração recristalizada, o tamanho de grão médio foi determinado medindo-se o número de intersecções de uma linha-teste com os contornos de grão, em 5 campos fotografados.

3.2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise Química

Utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura para análise microestrutural das amostras das ligas EUROFER e ODS-EUROFER no estado como-recebido sob ataque químico do reagente Nital 10% (15 min.) ou sob ataque eletrolítico com ácido perclórico. Nas análises no estado encruado e após recozimentos, a análise do MEV foi realizada apenas após polimento eletrolítico com ácido perclórico. Para as amostras o microscópio Philips XL-30 (EPUSP – PMT) é o microscópio eletrônico de varredura utilizado em todos os casos citados.

O MEV foi também utilizado para análise do resíduo e da amostra restante da extração de precipitados, tanto do método químico, quanto do método eletrolítico. Por tratar-se de amostras não condutoras, os resíduos sofreram deposição de carbono e de ouro. No resíduo da extração da liga ODS-EUROFER, foram obtidas imagens de MEV por emissão de campo (*field emission gun scanning electron microscopy* – FEG-SEM), que foram efetuadas no microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, FEG XL30, Phillips, equipado com EDS (Oxford), marca Link, modelo ISIS, instalado no laboratório de caracterização estrutural do DEMa/UFSCar.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS NO ESTADO COMO-RECEBIDO

A caracterização microestrutural da liga EUROFER 97 já foi estudada por Fernandez [98], mas alguns aspectos serão revistos neste trabalho, principalmente no que tange análises de tamanho de grão e análise dos precipitados, para que a comparação com a liga ODS-EUROFER possa ser bem sucedida.

4.1.1 Microestrutura

A microestrutura das amostras foi observada através do microscópio ótico, entretanto, devido ao refinamento da microestrutura da liga ODS-EUROFER, o microscópio eletrônico de varredura também se fez necessário. A homogeneidade das microestruturas é observada nas figuras a seguir. A direção de laminação das amostras é o mesmo sentido da régua da escala, no canto inferior direito das fotografias. Na figura 20, é possível observar muitos dos contornos de grão da liga EUROFER, possibilitando uma estimativa do tamanho de grão médio. O material ODS-EUROFER é muito mais refinado (figura 19), e o tamanho de grão não pôde ser estimado com precisão com o ataque químico.

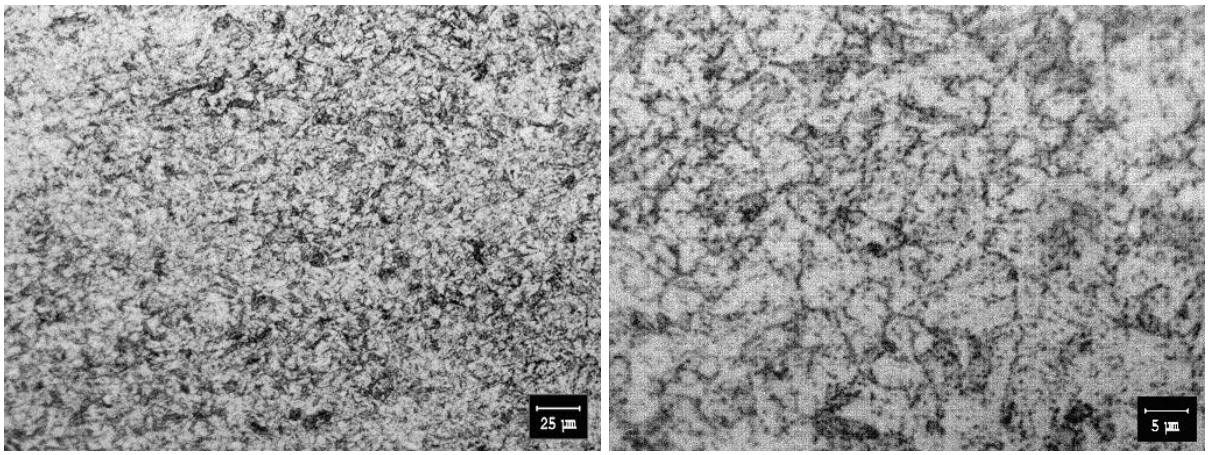


Figura 18: Micrografias óticas da liga EUROFER no estado como-recebido. Ataque com água régia por 1 min.

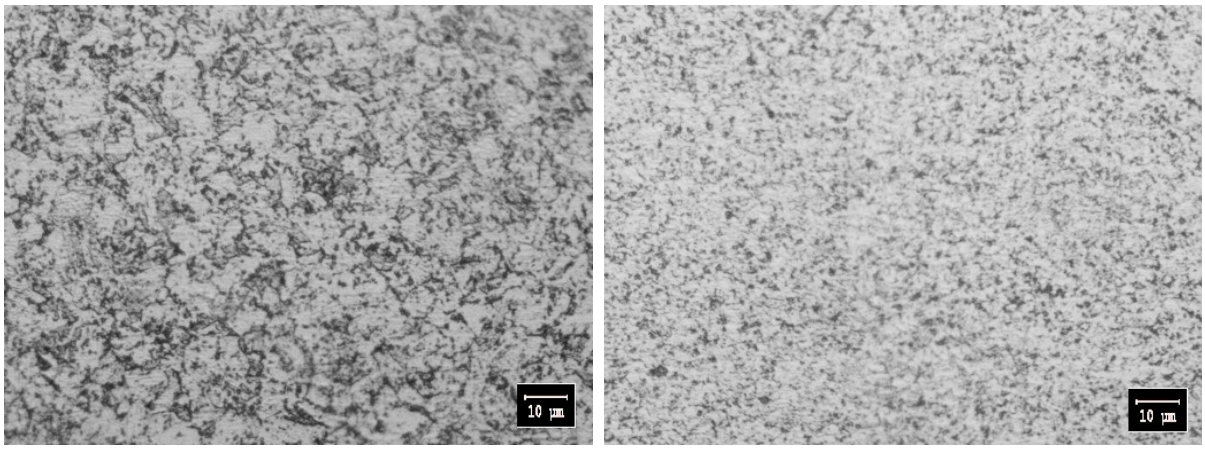


Figura 19: Micrografias óticas das ligas EUROFER e ODS-EUROFER no estado como-recebido. Ataque com Vilella por 1 min.

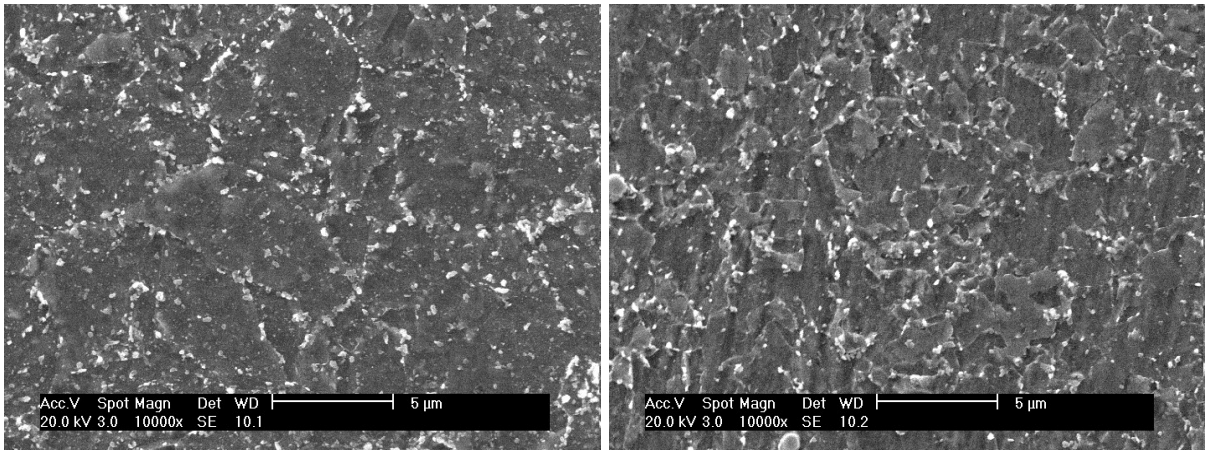


Figura 20: Micrografias eletrônicas das ligas EUROFER e ODS-EUROFER no estado como-recebido. Ataque com Nital 10% por 15 min.

Com este ataque foi possível verificar a presença dos carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e MX. Podem ser vistos com clareza em 10.000x de aumento no MEV, e estão localizados preferencialmente nos contornos de grão, conforme figura 20. Outro fato perceptível ao se verificar a micrografia da liga ODS-EUROFER acima é a ausência de PPBs. Isso demonstra que o processo de HIP na amostra foi eficiente para remoção deste defeito microestrutural.

O polimento e ataque eletrolítico na liga ODS-EUROFER foram necessários para uma quantificação precisa do tamanho médio de grão no estado como recebido. Para a liga endurecida por precipitação, o resultado foi de 0,8 ± 0,2 μ m. Para a liga sem óxidos de ítrio o tamanho médio de grão é de 3,0 ± 0,7 μ m. Duas micrografias do ataque eletrolítico com ácido perclórico seguem na figura 21.

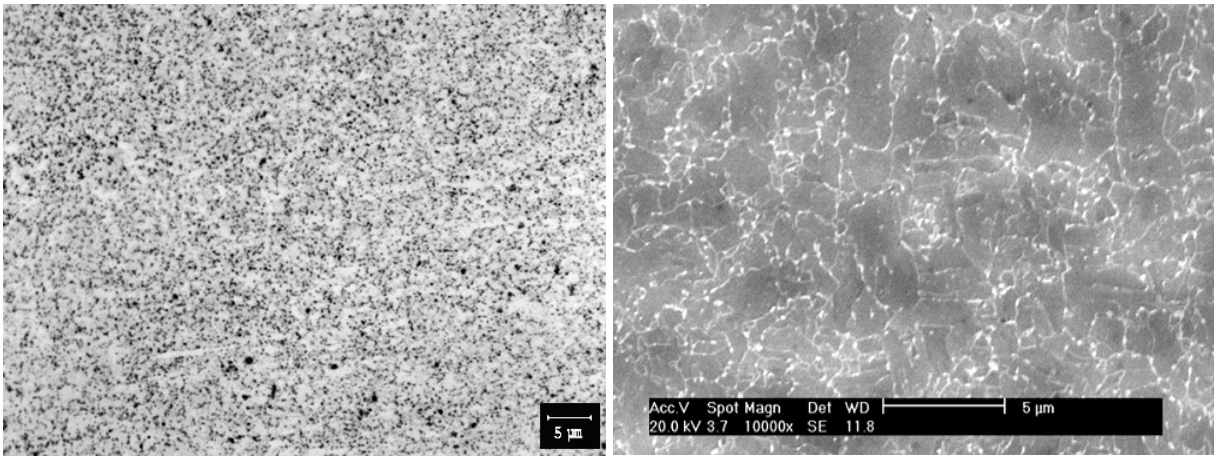


Figura 21: Micrografias (ótica e eletrônica) da liga ODS-EUROFER no estado como-recebido. Polimento + ataque eletrolítico (ácido perclórico) por 20 segundos.

A análise da composição química das ligas EUROFER e ODS-EUROFER no diagrama de Schaeffler é exibida na figura 22. Como o elemento tungstênio não está presente nas fórmulas clássicas de Cr_{eq} e Ni_{eq}, uma análise em um diagrama de Schaeffler modificado se faz necessária (figura 23).

Percebe-se que segundo o diagrama de Schaeffler, a microestrutura deveria ser 100% martensítica, o que não condiz com o resultado experimental obtido. Essa divergência ocorreu por que este tipo de diagrama é utilizado para prever a microestrutura após fundição e resfriamento rápido, uma vez que foi originalmente desenvolvido para metais depositados por soldagem [99].

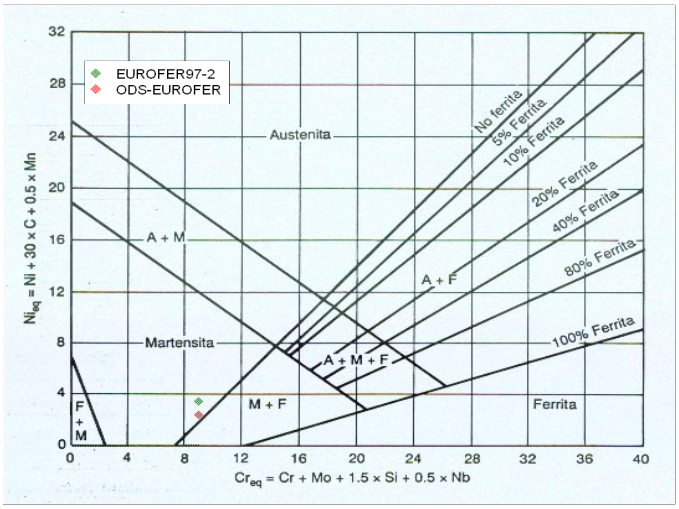


Figura 22: Diagrama de Schaeffler com a posição determinada das ligas EUROFER e ODS-EUROFER [100].

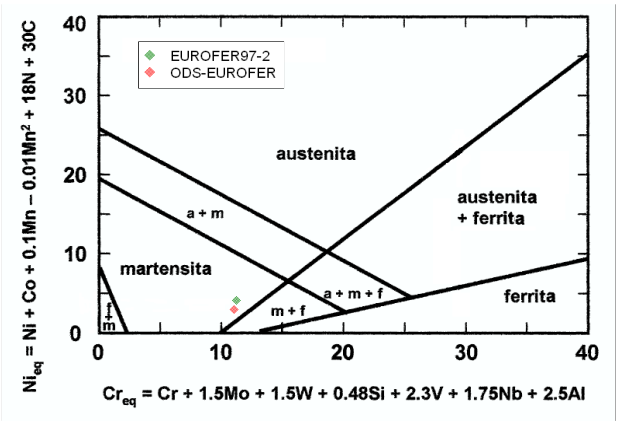


Figura 23: Diagrama de Schaeffler modificado com a posição determinada das ligas EUROFER e ODS-EUROFER [101].

Na análise no difratômetro de raios X da amostra de ODS-EUROFER, exibida na figura 24, é possível coletar duas informações relevantes. A primeira delas é que devido ao limite de detecção desta técnica de análise, os picos dos carbonetos que existem no material não podem ser observados, e se observados, não podem ser analisados por se confundir com o *background*. Isso justifica a análise dos carbonetos através da técnica de extração de precipitados. Além disso, é possível observar um pequeno deslocamento dos picos da matriz da liga ODS-EUROFER, em comparação com os picos de ferro alfa puro (cartão JCPDS 000-06-0696). Essa variação em 2θ é de 0,22 graus, o que indica uma pequena variação no parâmetro de rede. ($a_{ferrita}$=2,866 Å e $a_{amostra}$=2,880 Å). Uma explicação para isto é a presença de átomos de soluto na liga, expandindo o reticulado.

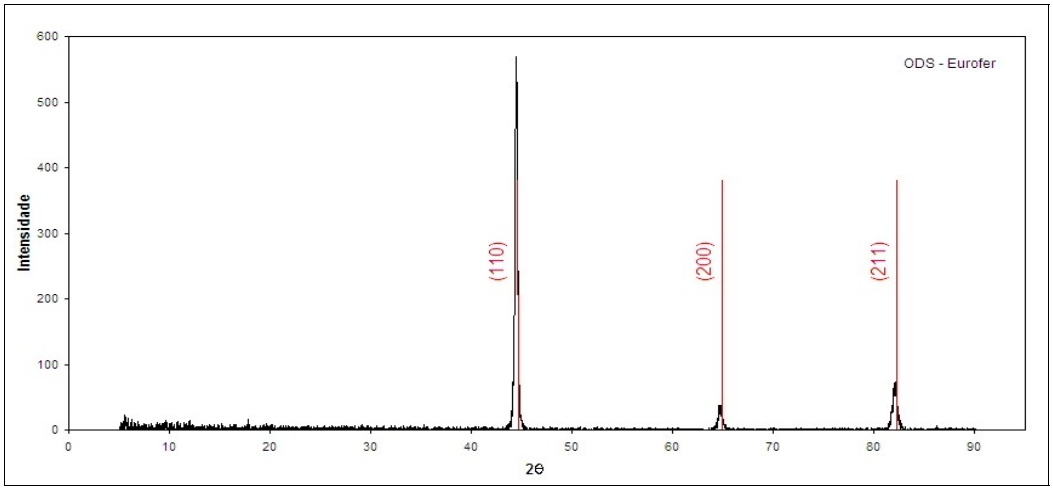


Figura 24: Difratograma de raios X da liga ODS-EUROFER (em preto), acompanhado dos picos da carta 000-06-0696 - Ferro α (ferrita) (em vermelho).

4.1.2 Extração de precipitados

4.1.2.1 Extração de Precipitados da liga ODS-EUROFER

As fases presentes nos resíduos extraídos foram identificadas por difração de raios X. Os difratogramas resultantes são apresentados nas figuras 25 e 26. As micrografias obtidas dos precipitados através dos microscópios eletrônicos de varredura apresentam um aglomerado de precipitados de morfologia vermiforme. O comprimento destas partículas varia na faixa de 60 a 120 nm, e o diâmetro medido está entre 30 e 70 nm. As micrografias são apresentadas nas figuras 27, 28 e 29. Os precipitados de óxido de ítrio de forma esférica não foram localizados.

A verificação dos compostos presentes nos difratogramas foi auxiliada pela técnica de análise de dispersão de energia (EDS) no microscópio eletrônico de varredura. O resultado desta microanálise química segue na figura 30. Alguns picos identificados desta figura tratam-se de contaminações, principalmente de ouro (recobrimento). A baixa quantidade de ítrio presente no EDS, mesmo descartando os contaminantes na quantificação, confirma a pequena quantidade de Y_2O_3, não encontrado nas micrografias no MEV-FEG.

A quantidade de precipitados determinada pelo método químico, através da pesagem do pó extraído, foi de 1,324%. Já a quantidade de precipitados obtida no método eletroquímico foi de 0,561%. Este resultado diverso está associado a dois fatores. O primeiro deles é a presença de cobre como um produto indesejado da reação com Berzelius. A contaminação pode ser verificada com a análise de uma fina camada avermelhada na superfície do material imerso que não se dissolveu. Esta camada superficial possui em torno de 40% de cobre, determinada por meio da técnica de microanálise química no microscópio eletrônico de varredura. O segundo fator é a uma menor quantidade de $M_{23}C_6$ presente no precipitado da extração eletrolítica. As razões para esta conclusão são: a menor quantidade relativa de ferro e cromo presentes no precipitado da extração eletrolítica e uma menor definição dos picos apresentados na difração de raios X, conforme figura 26.

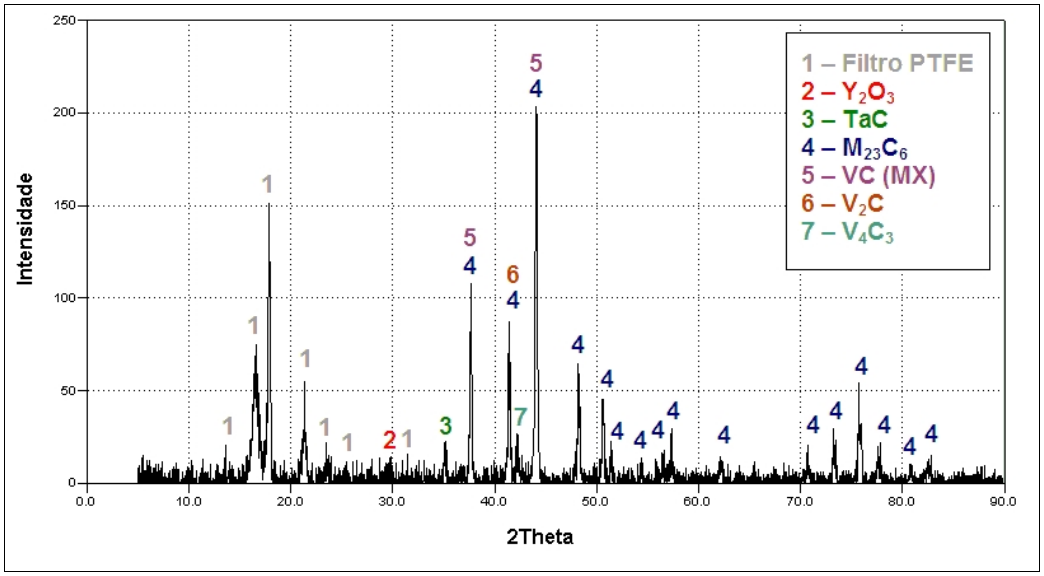


Figura 25: Difratograma resultante do resíduo extraído da liga ODS-EUROFER pelo método químico (reagente Berzelius).

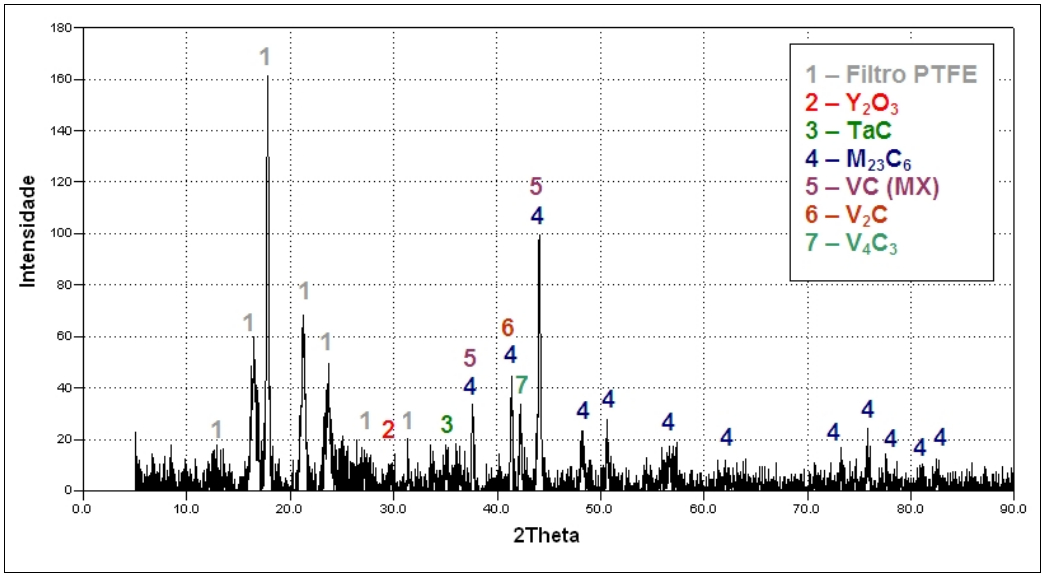


Figura 26: Difratograma resultante do resíduo extraído da liga ODS-EUROFER pelo método eletrolítico (eletrólito de 10% de HCl em metanol).

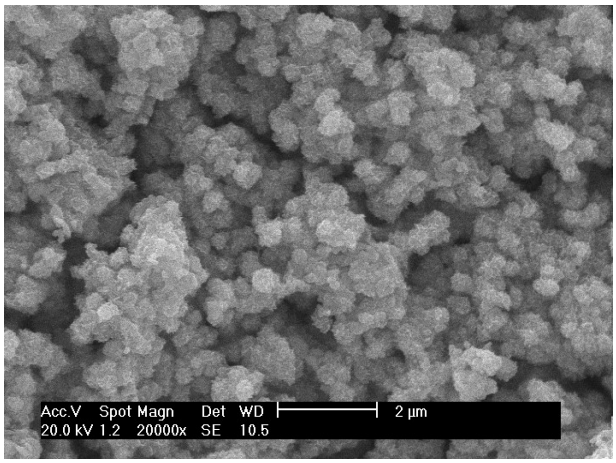


Figura 27: Micrografia do resíduo extraído da liga ODS-EUROFER pelo método químico. Microscópio eletrônico de varredura, com elétrons secundários.

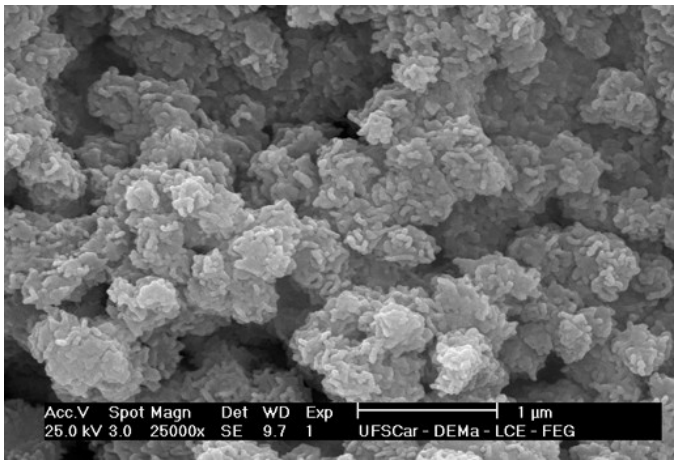


Figura 28: Micrografia do resíduo extraído da liga ODS-EUROFER pelo método químico. Microscópio eletrônico de varredura (MEV-FEG), com elétrons secundários.

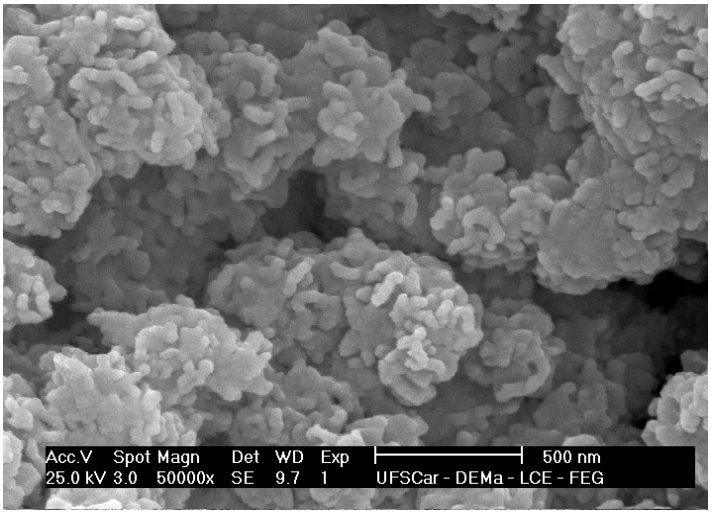


Figura 29: Micrografia do resíduo extraído da liga ODS-EUROFER pelo método químico. Microscópio eletrônico de varredura (MEV-FEG), com elétrons secundários.

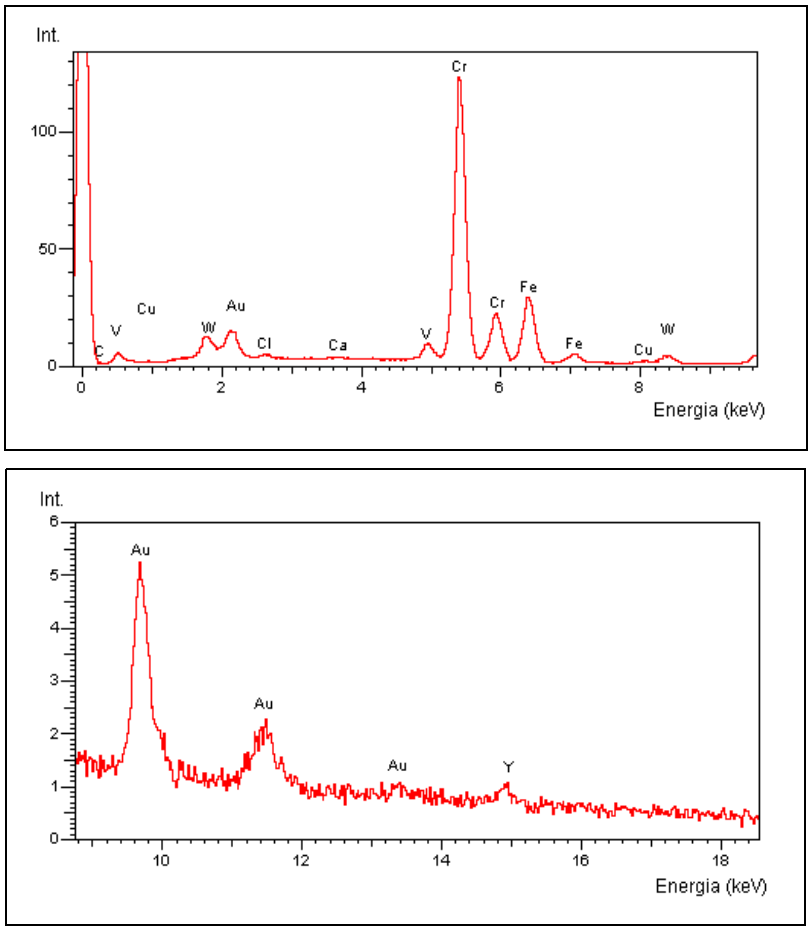


Figura 30: Análise de dispersão de energia dos precipitados da liga ODS-EUROFER obtidos pelo método químico.

Tabela 8: Quantificação dos elementos químicos detectados pela análise de dispersão de energia dos precipitados da liga ODS-EUROFER obtidos pelo método químico.

Elemento	% em massa
Cr	51,24
Fe	18,05
W	8,81
C	8,73
Ta	3,95
O	3,71
V	3,19
Y	2,31

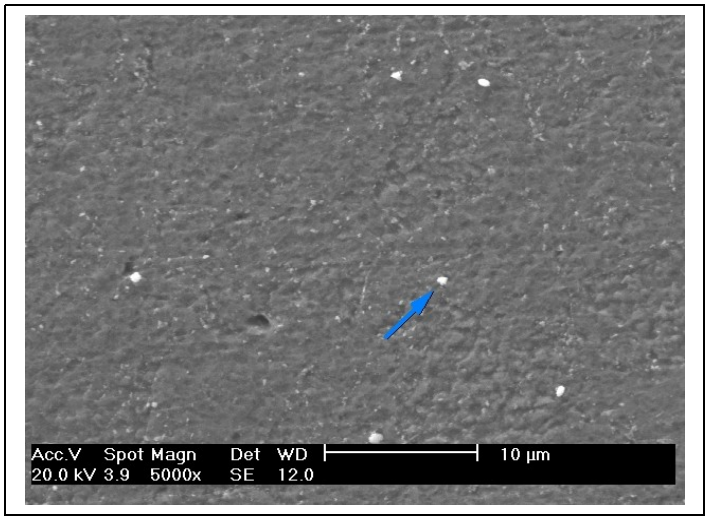
Ao estudar os picos de $M_{23}C_6$ destes difratogramas foi possível observar que existem várias pontas em um mesmo pico. A razões deste fenômeno se dão primeiramente pelo fato de que os compostos MX (possivelmente VC) e V_2C estão se sobrepondo nos três primeiros picos identificáveis como $M_{23}C_6$. Em segundo lugar, é seguro afirmar que nem todos os carbonetos presentes no material estão precisamente com 23 átomos de cromo e 6 átomos de carbono*. E dependendo de que átomos estão substituindo os átomos de cromo, os picos se deslocam alguns décimos de graus. Por exemplo, com o enriquecimento de ferro no composto $M_{23}C_6$, há diminuição do parâmetro de rede, atingindo ângulos de difração maiores (maiores valores de 2θ).

O tipo de carboneto de vanádio mais encontrado nos aços inoxidáveis é o V_4C_3, e o mesmo foi constatado no difratograma do precipitado da liga ODS-EUROFER, confirmando os dados da literatura. Entretanto, existem mais dois tipos de carboneto de vanádio encontrados. De todos os compostos MX de estrutura CFC (e de parâmetros de rede entre 0,444 – 0,447 nm), os que mais se ajustaram aos ângulos de difração encontrados foram os compostos do tipo VC, próximos da proporção 1:1 entre vanádio e carbono. Como a variação no parâmetro de rede nos compostos VC são comuns, alguns autores tratam este composto como (Ta, V)(C, N) [102]. Isto ocorre devido a menor estabildade termodinâmica, se comparados com elementos como Zr e Ti. Esta menor estabilidade facilita a formação de carbonitretos mais complexos.

A ausência de um composto de tungstênio em quantidade significativa no difratograma é um resultado inesperado, devido ao resultado do EDS do precipitado. O composto W_xO_y sob radiação de Cu $K\alpha$ gera vários picos de pequena intensidade em muitos ângulos de difração. Esses picos poderiam estar “camuflados” no background relativamente elevado destes diagramas, mas a análise dos precipitados da liga EUROFER enfraqueceram esta hipótese, por possuir um *background* menos intenso. O composto de tungstênio mais citado da literatura, W_2C, deveria estar presente, mas os raios X difratados da família de planos (102) deste carboneto resultariam um pico de alta intensidade em 2θ = 39,6°. Pelo resultado da figura 23 isolada, poderia-se supor a presença de WC (maiores picos em 35,6° e 48,2°), somando-se ao TaC, mas na figura 24, o pico de difração em $\approx$ 48,2° é muito pouco intenso.

* Por este motivo, neste trabalho se evita o uso do termo $Cr_{23}C_6$ e utiliza o termo $M_{23}C_6$.

Uma hipótese mais provável é a de que o tungstênio pode estar dissolvido em outros carbonetos. Essa hipótese é levantada devido à análise de dispersão de energia realizada na amostra ODS-EUROFER como recebido submetida ao ataque de Berzelius. Nesta amostra, foi possível ver alguns carbonetos de dimensões maiores, com um diâmetro médio de 0,8 μ m. A análise EDS destes carbonetos segue na figura 31, a seguir. O carboneto analisado foi indicado com a seta azul, na figura.



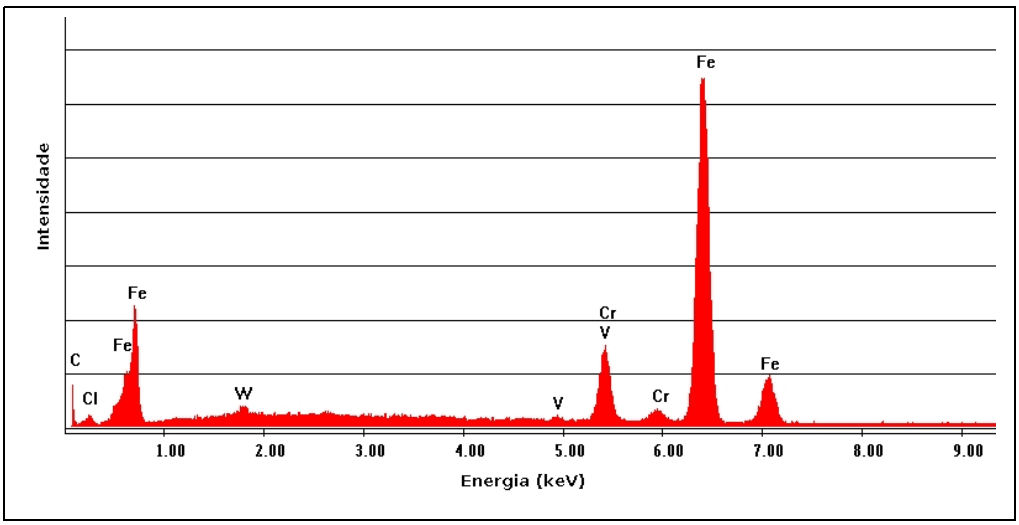


Figura 31: Micrografia da liga ODS-EUROFER no estado como recebido e análise de dispersão de energia dos carbonetos presentes. (MEV- elétrons secundários).

4.1.2.1.1 O Óxido de Ítrio

Nas análises resultantes dos precipitados da liga ODS-EUROFER, a verificação da presença do óxido de ítrio foi o que apresentou maiores dificuldades na análise de dispersão de energia no MEV convencional. Primeiramente por não apresentar nenhuma detecção de energia em 14,93 keV (E(Kα) para o Y), e em segundo lugar pelas detecções na camada L e M estarem sobrepostas com os picos de ouro e tungstênio. Apenas com o uso do MEV-FEG foi possível detectar o pico Kα (figura 30).

Nos difratogramas, o pico de raios X difratado pela família de planos (222) do Y_2O_3 quase se confunde no *background*, principalmente no precipitado obtido pelo método químico. Além disso, há uma defasagem de 0,45° entre o ângulo de difração da amostra e da carta de 000-74-1828. Apesar dito ter dificultado a identificação do óxido de ítrio, nota-se que ao calcular o parâmetro de rede, essa defasagem não significa muito. O resultado deste cálculo segue na tabela 08:

Tabela 9: Dados obtidos no difratograma do resíduo extraído da liga ODS-EUROFER e da cartão JCPDS 000-74-1828

Dados para óxido de ítrio	Amostra	Cartão JCPDS 000-74-1828
Intensidade do pico (222)	14,69	999
Ângulo (2θ) do pico (222)	29,75	29,30
Parâmetro de rede	**10,551**	**10,55**

É certo que o tamanho diminuto das partículas de Y_2O_3 contribuem para a dificuldade de detecção através da difração de raios X. Como é visto que o tamanho médio das partículas giram em torno de 12 nm (120 Å) e o espaçamento interplanar entre os planos (222) é de aproximadamente 3 Å, é elementar prever que cada partícula tenha apenas 40 planos para causar difração. Vale frisar que estes planos devem estar paralelos à superfície.

Com o tamanho das partículas conhecido, tentou-se estimar a largura do pico de difração utilizando a fórmula de Scherrer [103], e comparar este resultado com o pico real. Contudo, o resultado encontrado foi uma ordem de grandeza diferente do pico do difratograma. Isto indica que outros fatores estão prevalecendo para a determinação da largura e intensidade máxima deste pico.

4.1.2.1 Extração de Precipitados da liga EUROFER 97

A liga EUROFER também foi submetida à extração de precipitados, mas houve dificuldade em obter quantidade suficiente de precipitado ao realizar o método eletrolítico. Por isto, foram utilizados outros parâmetros de corrente e tempo de extração, a fim de obter um resultado de maior confiabilidade.

O resultado da difração de raios X do precipitado foi satisfatório, como pode ser visto na figura 32, pois se assemelha muito com os obtidos com a liga ODS-EUROFER e também com difratograma obtido pelo método químico. A análise de dispersão de energia no microscópio eletrônico de varredura deste mesmo precipitado pode ser visto na figura 33.

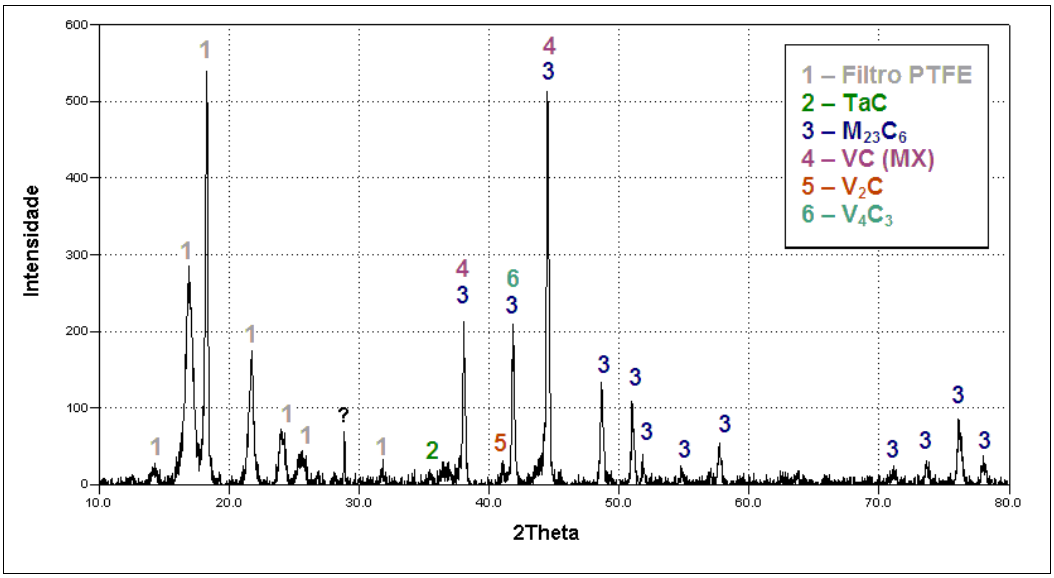


Figura 32: Difratograma resultante do resíduo extraído da liga EUROFER pelo método eletrolítico (eletrólito de 10% de HCl em metanol)

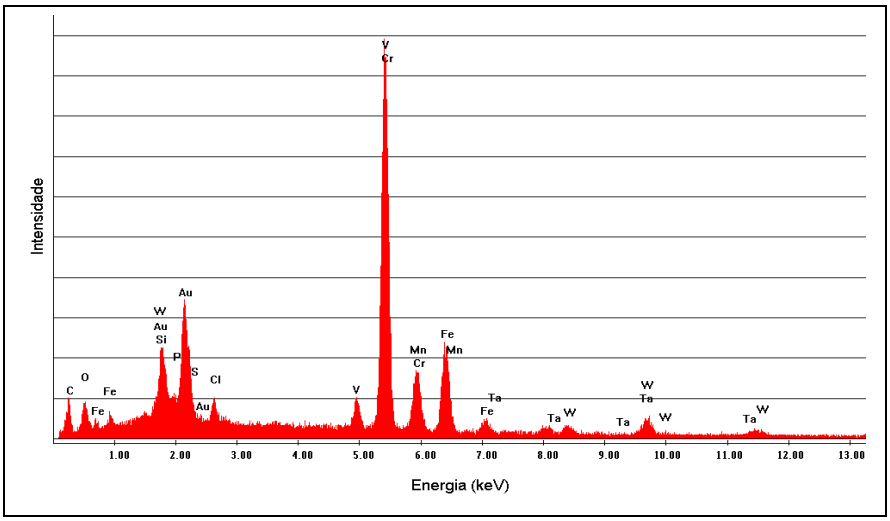


Figura 33: Análise de dispersão de energia dos precipitados da liga EUROFER pelo método eletrolítico.

Tabela 10 Quantificação dos elementos químicos detectados pela análise de dispersão de energia dos precipitados da liga EUROFER pelo método eletrolítico

Elemento	% em massa
Cr	44,7
Fe	22,97
W	11,56
Ta	7,85
V	6,22
C	4,58
O	2,13

A quantidade de precipitados verificada no método químico foi de 1,96%. Já a quantidade de precipitados obtida no método eletroquímico foi de 0,41%. De uma maneira geral, todos os raciocínios utilizados na interpretação do difratograma dos precipitados da liga ODS-EUROFER são também válidos para a liga EUROFER, com exceção, é claro, do óxido de ítrio.

Contudo, há pequenas diferenças e uma delas é digna de nota. Ao comparar os difratogramas dos precipitados das duas ligas, observa-se que todos os picos do composto $M_{23}C_6$ do resíduo da liga EUROFER estão deslocados para a direita (valores de 2θ mais altos), a ponto de que os picos do cartão $Cr_{23}C_6$ (000-35-0783) não se ajustam com perfeição ao difratograma.

É possível que elementos similares ao cromo estejam realizando substituição isomórfica nos carbonetos deste tipo. A comparação com cartões JCPDS que possuem teores variáveis de ferro no $Cr_{23}C_6$ reforçam esta possibilidade, como pode ser verificado na tabela 09.

Tabela 11: Dados para o carboneto de cromo encontrado na liga EUROFER e nos cartões JCPDS 000-35-0783 e 000-78-1502.

Dados para o carboneto de cromo	2θ para a família de planos (511)	Parâmetro de rede (Å)
Carta $Cr_{23}C_6$ 000-35-0783	44,096	10,659
Carta $Cr_{15,58}Fe_{7,42}C_6$ 000-78-1502	44,374	10,599
Amostra	44,48	10,128

4.2 PRODUTOS DE SOLUBILIDADE

Utilizando as fórmulas citadas na revisão bibliográfica, e conhecendo a composição química das ligas estudadas, foi possível gerar as curvas que determinam a solubilidade dos precipitados presentes nas amostras.

Para o carboneto de vanádio, os gráficos (figura 34) apresentam as curvas de solubilidade a 800 e 950 °C (campo ferrítico e campo austenítico), a linha estequiométrica para o VC [Ta:C = 15.065] e os valores de vanádio e carbono das ligas EUROFER e ODS-EUROFER. Nota-se que os tratamentos de revenimento a princípio não devem alterar a quantidade de VC precipitada, no entanto a têmpera deveria solubilizar todo o VC. Como foi encontrado este precipitado, mesmo em pequena quantidade, na extração de precipitados, conclue-se que os tratamentos realizados na liga, apesar de fornecer energia para a solubilização, não forneceu cinética suficiente para que a solubilização ocorresse. A hipótese é que esse tipo de carboneto precisa de tempos extensos de tratamento térmico para se dissolverem completamente na matriz, ou o elemento tântalo esteja formando um composto misto do tipo (Ta,V)(C,N).

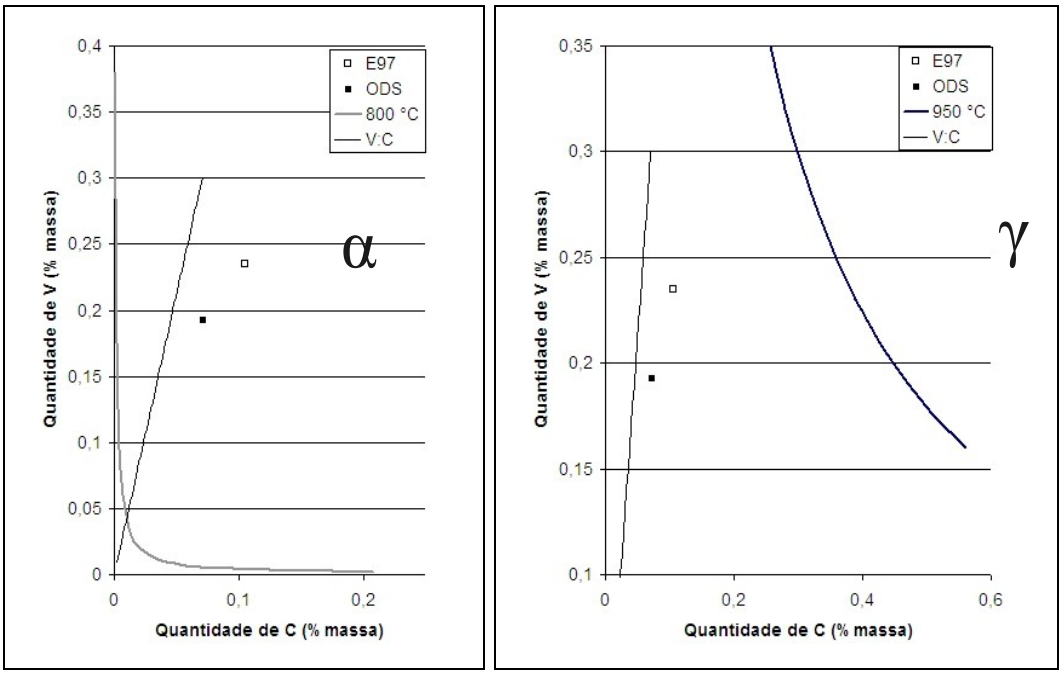


Figura 34: Curvas de solubilidade para carboneto de vanádio nos aços estudados a 800 °C (na ferrita) e 950 °C (na austenita), acompanhadas da linha estequiométrica do VC e dos valores (% mássica) de V e C dos aços EUROFER 97 e ODS-EUROFER.

Para os carbonetos $M_{23}C_6$, foi comprovada sua alta solubilidade na liga ODS-EUROFER, através de um revenimento a 750 °C com dois meios de resfriamento diferentes, ar e água. Na figura 35, é possível verificar a liga endurecida por óxidos de ítrio no seu estado como recebido (a), e após tratamentos térmicos (b e c). Com o revenimento resfriado à água, nota-se que mesmo no campo ferrítico ocorre solubilização de $M_{23}C_6$. E mesmo apenas com a alteração do meio de resfriamento também existe o aumento de solubilização dos carbonetos.

No caso dos carbonetos de tântalo, a aplicação das fórmulas do produto de solubilidade permite calcular a quantidade de tântalo precipitada na austenita em função da temperatura (figura 36). Partindo do pressuposto de que 100% do tântalo precipitado tenha formado TaN, têm-se a primeira curva da figura 36. O mesmo raciocínio se fez com TaC. Como o tântalo normalmente se combina na forma da carbonitreto, a realidade está em algum ponto entre os extremos que são as curvas da figura 36.

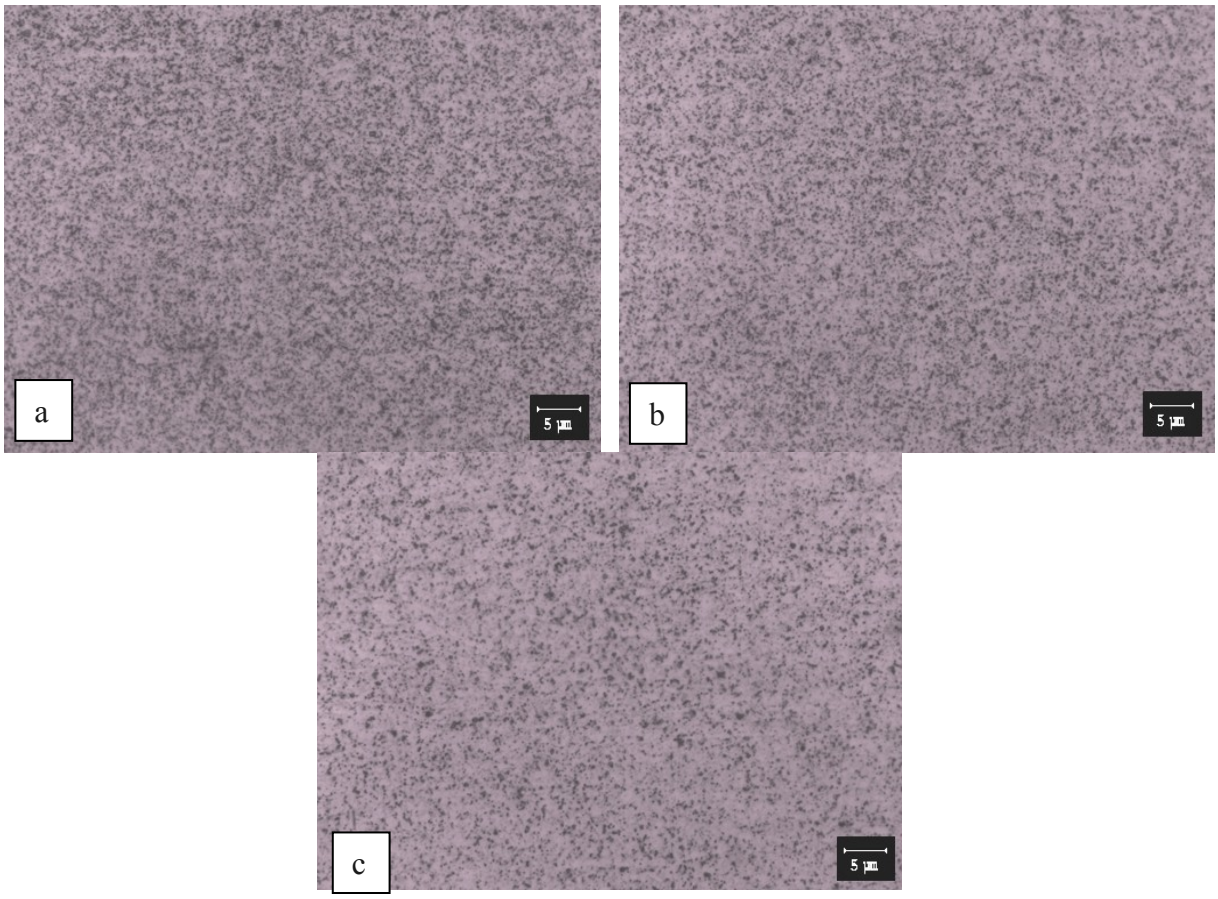


Figura 35: Verificação da solubilização de precipitados $M_{23}C_6$ através de revenimento. ODS-EUROFER como recebido (a). Revenido a 750 °C por 1h/água (b) e por 1h/ar (c). Microscopia ótica - Ataque com Vilella por 1,5 min (imersão).

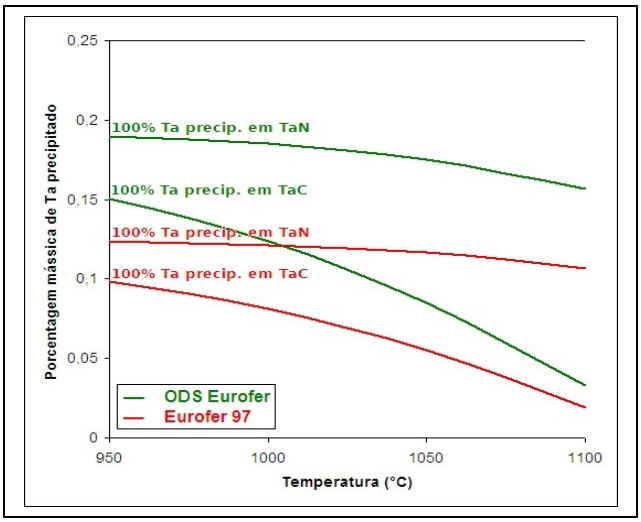


Figura 36: Porcentagem mássica de Ta precipitado em função da temperatura para as ligas EUROFER 97 e ODS-EUROFER.

Também para o carboneto de tântalo foi determinado o limite de solubilidade na austenita para os aços estudados. Para ambos, o limite está entre 1100 e 1150 °C, como pode ser observado na figura 37.

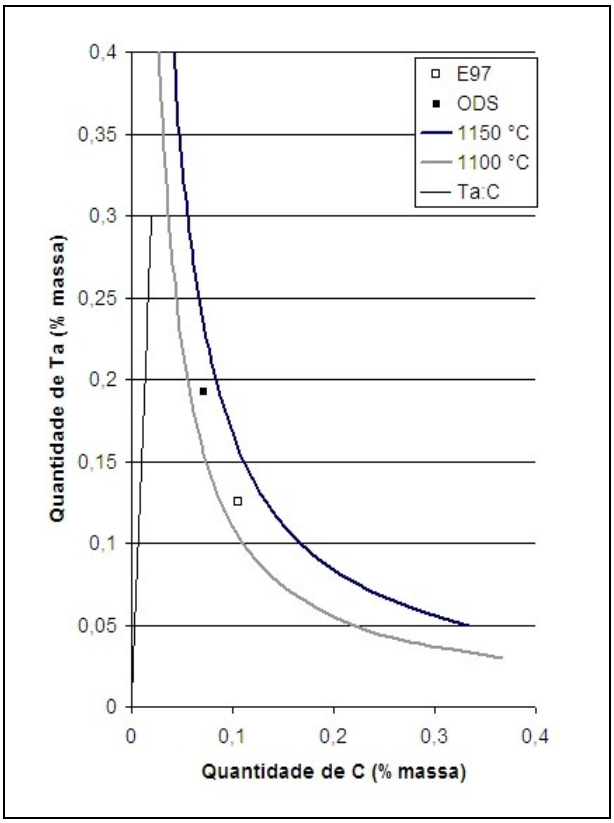


Figura 37: Curvas de solubilidade para carboneto de tântalo na austenita nos aços estudados, a 1100 e 1150 °C , acompanhadas da linha estequiométrica do TaC e dos valores (% mássica) de Ta e C dos aços EUROFER 97 e ODS-EUROFER.

4.3 DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE ENCRUAMENTO

As reduções pretendidas na liga 430 foram alcançadas com facilidade, resultando nas dimensões 3,10 (inicial); 2,54; 1,80; 1,22 e 0,62 mm de espessura.

Para o EUROFER e o ODS-EUROFER, o aumento de comprimento da amostra nos primeiros passes (até chegar a 10% de redução) não foi significativo para possibilitar o corte de uma fatia para verificação da dureza. Com isso, mudaram-se as reduções pretendidas para cinco reduções, sendo elas: 20, 35, 45, 65 e 80% de redução de espessura. Nestes valores, o EUROFER apresentou poucas dificuldades durante a laminação, mas a liga ODS-EUROFER foi laminada

até 45% de redução apenas. Nos primeiros passes ocorreu agarramento das amostras no cilindro inferior do laminador. O uso de um correto lubrificante poderia ter evitado este desvio.

As curvas de encruamento para os aços inoxidáveis 430, EUROFER e ODS-EUROFER são apresentadas na figura 29. Os valores de dureza da liga ODS-EUROFER circundadas em vermelho foram gentilmente cedidos pelo Prof. Dr. Hugo Sandim (EEL – USP). Nota-se que a liga 430, após determinado grau de redução, apresenta uma estabilidade nos valores de dureza. Este patamar não foi verificado nas curvas de encruamento dos aços de atividade reduzida. Elas demonstram maior linearidade. Ao tentar aproximar estes valores a uma reta, percebe-se que o coeficiente de correlação (R^2) no caso do aço 430 é de apenas 0,8179; mas para os aços EUROFER e ODS-EUROFER os valores são 0,925 e 0,9643; respectivamente.

A deformação não-uniforme dos primeiros passes, devido ao agarramento do corpo de prova no cilindro, gera valores de durezas um pouco diferenciados, dependendo da superfície ensaiada. A diferença entre durezas em lados opostos vai de 0 a 9%. As durezas apresentadas na figura 38 são os resultados médios.

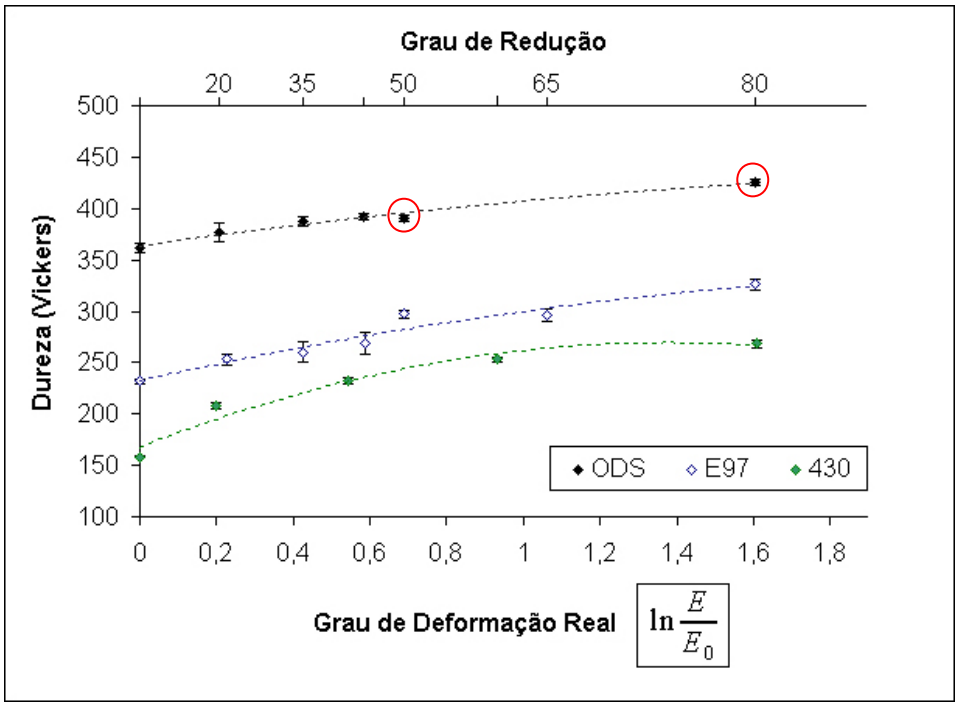


Figura 38: Curvas de encruamento para os aços inoxidáveis 430, EUROFER 97 e ODS-EUROFER.

4.4 RECOZIMENTOS E DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE AMOLECIMENTO

Para facilitar a análise dos resultados, as curvas de amolecimento foram separadas em dois grupos. O primeiro das ligas com 45% de redução (figura 39), e o segundo grupo (figura 40) com todas as ligas deformadas com 80% de redução.

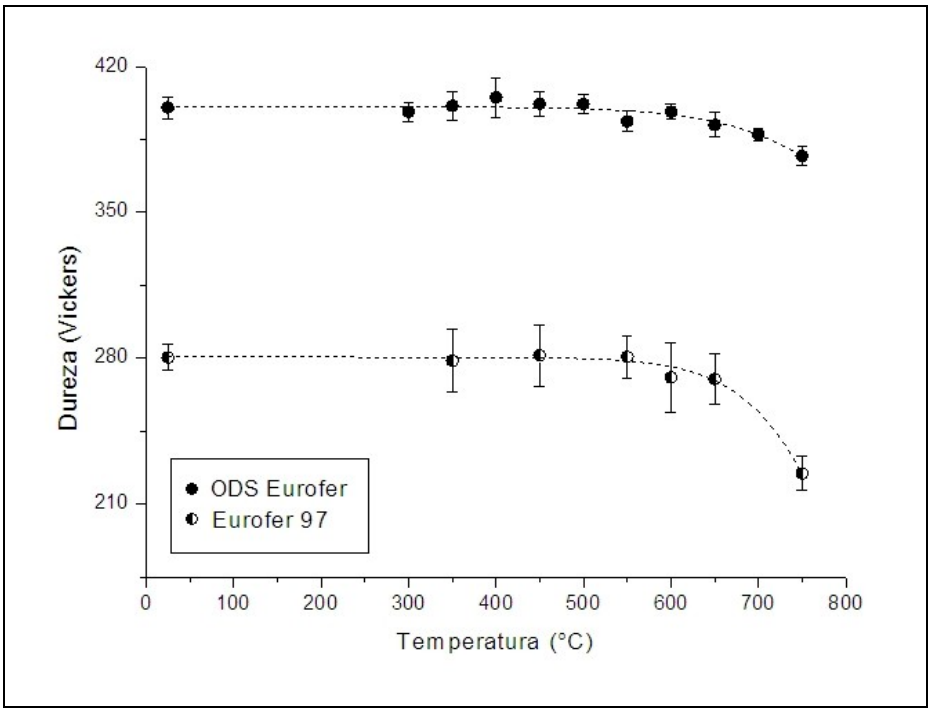


Figura 39: Curvas de amolecimento para os materiais com 45% de redução.

A dureza da liga ODS-EUROFER com 45% de redução possui um amolecimento muito pequeno, mesmo sob 750 °C. Essa mudança de dureza vai de uma dureza Vickers inicial de 400 HV 10 até 377 HV 10, ou seja, um amolecimento total de apenas 6%, aproximadamente. Já a diminuição da dureza da liga EUROFER foi significativa, de aproximadamente 20%.

Apenas com as curvas de amolecimento, não é possível deduzir se o material com dispersão de óxidos está sofrendo recristalização contínua (recuperação acentuada) ou se os carbonetos mais grosseiros presentes na liga estão auxiliando a nucleação de recristalização (PSN). Técnicas de análise microestrutural foram necessárias para a verificação de que mecanismo predomina para o amolecimento do material.

Comparando os materiais, pode-se deduzir que a recristalização na liga ODS está limitada pela presença da dispersão de óxidos de ítrio, que ancoram os contornos de grão impedindo sua movimentação. Uma análise das ligas deformadas com a redução de 80% se faz necessária, para verificar se com uma maior densidade de discordâncias a recristalização pode ser facilitada, uma vez que a quantidade de defeitos cristalinos é a força motriz para a recristalização.

Na curva de amolecimento da liga ODS-EUROFER com 80% de redução*, conforme figura 40, a diminuição da dureza foi de aproximadamente 5%. Isso indica que a força retardadora devido as partículas dispersas no material ainda são preponderantes do que o potencial termodinâmico gerado nas condições desta experiência.

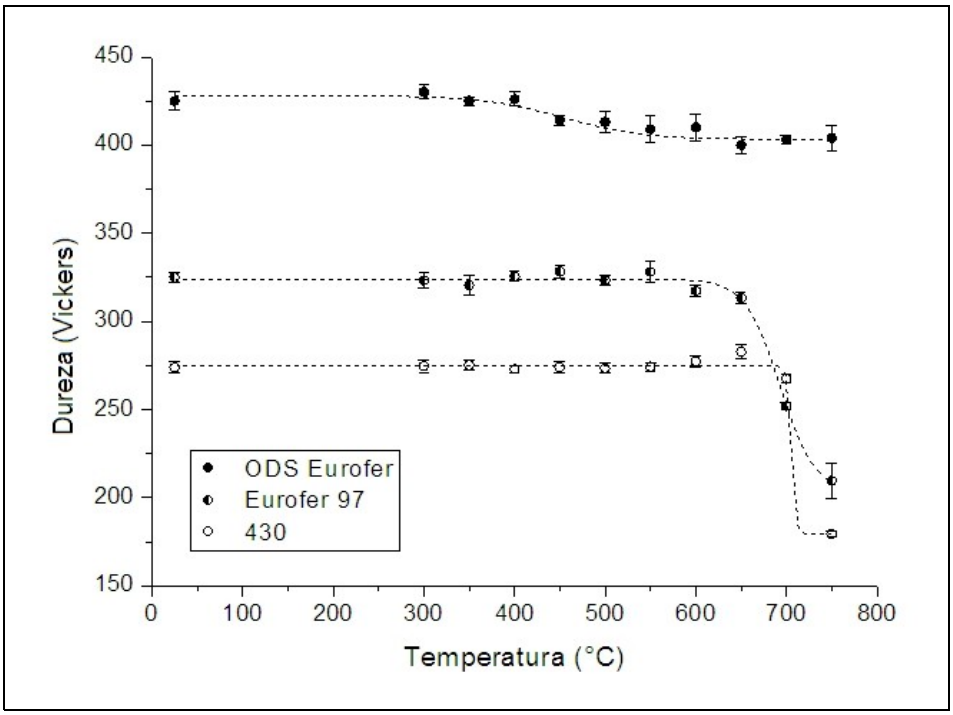


Figura 40: Curvas de amolecimento para os materiais com 80% de redução.

Para a liga EUROFER, sem os óxidos de ítrio, a energia fornecida a partir de 650 °C foi suficiente para causar severo amolecimento no material. Aparentemente os carbonetos formados não possuem tamanho e/ou distribuição de modo que possam impedir a migração de contornos de grão. Em porcentagem, o amolecimento desta liga gira em torno de 35%, de 325 HV para 210 HV (carga 10 kg).

* Os resultados da curva de amolecimento da liga ODS-EUROFER com 80% de redução foram gentilmente cedidos pelo Prof. Dr. Hugo Sandim, da EEL-USP. (Medidas em HV 0,2)

Esse resultado mostra que, em termos de recristalização, a liga EUROFER se assemelha às ligas comerciais, como pode ser observado comparando com a curva de amolecimento do aço comercial 430 estabilizado ao nióbio. A diferença de dureza inicial entre estes dois materiais se dá pelo percentual de carbono (0,105 para EUROFER 97 e 0,020 para 430). Contudo, é importante frisar que a liga 430 tinha espessura inicial diferente antes de todo o trabalho de laminação (3 mm), o que dificulta a comparação.

4.5 ANÁLISE METALOGRÁFICA DO ESTADO RECRISTALIZADO

4.5.1 Amostras Deformadas com 45% de Redução

Para a liga EUROFER com 45% de redução, a análise da amostra recozida a 750 °C apresentou recristalização completa e crescimento de grão. O crescimento de grão foi uniforme, chegando atingir dimensões similares a amostra como recebido. O tamanho médio de grão da amostra recozida é de 2,4 ± 0,8 μ m. Mesmo com crescimento uniforme, os grãos possuem dimensões ligeiramente variadas, o que gera o desvio-padrão um pouco elevado. As micrografias das amostras EUROFER com 45% de redução e após recozimento podem ser vistas nas figuras 41 e 42.

Ao se comparar as duas micrografias, é possível perceber que o número de carbonetos dispersos na matriz da amostra recozida diminuiu consideravelmente. Esta característica foi observada em todas as amostras utilizadas para determinação do tamanho médio de grão. O tamanho médio de grão similar à amostra como recebido gerou valores de dureza similares, mesmo com diferentes quantidades de precipitados. Essa comparação pode ser analisada na tabela 12.

Tabela 12: Comparação entre tamanho médio de grão e dureza entre as amostras de EUROFER 97 nos estados como recebido e com 45% red. e recozida a 750 °C.

	Como recebido	45% Red + Rec. 750 °C/1h
Tamanho médio de grão (μ m)	3,0 ± 0,7	2,4 ± 0,8
Dureza (Vickers)	232 ± 4	225 ± 8

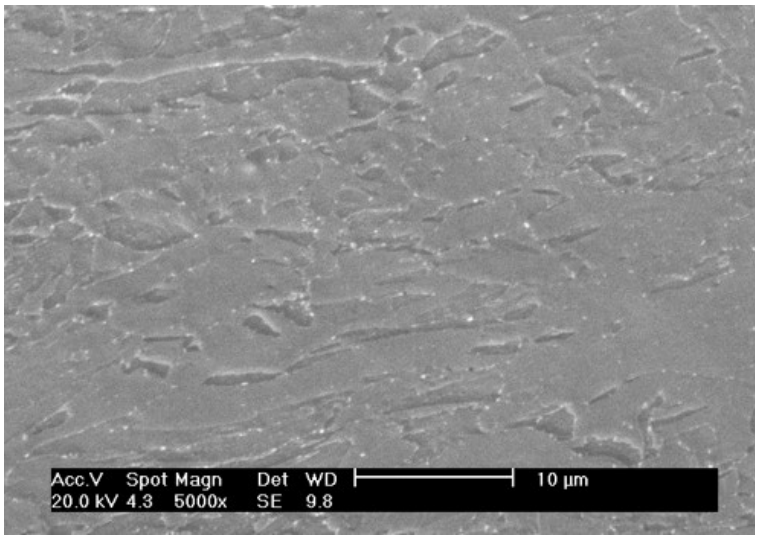


Figura 41: Amostra EUROFER 97 após 45% de redução. MEV com elétrons secundários. Polimento eletrolítico com ácido perclórico.

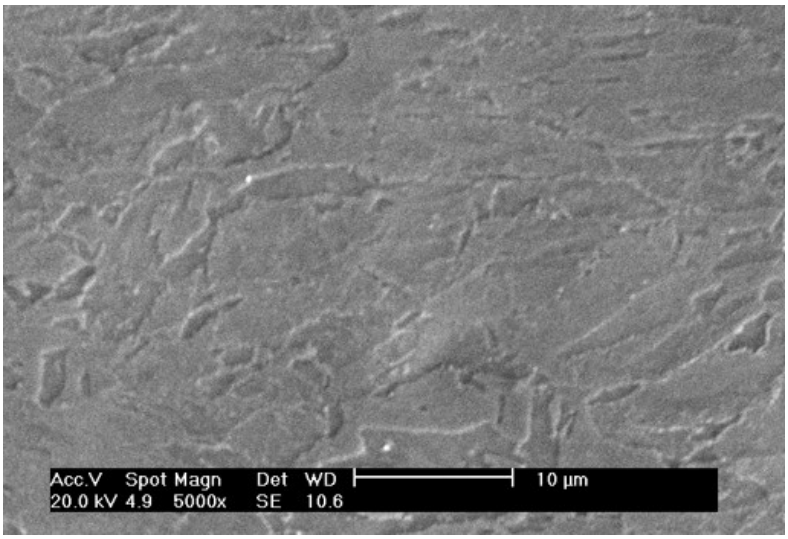


Figura 42: Amostra EUROFER 97 após 45% de redução com recozimento a 750 °C por 1 h/água. MEV com elétrons secundários. Polimento eletrolítico com ácido perclórico.

As amostras da liga ODS-EUROFER, apesar de sofrerem amolecimento de quase 6% (400 HV para 377 HV), não apresentaram perceptível recristalização. É possível que uma pequena fração recristalizada tenha se formado através de PSN, mas as técnicas de análise microestrutural utilizadas neste trabalho não foram eficazes para detectar a presença do fenômeno. As micrografias das amostras ODS-EUROFER com 45% de redução e após recozimento podem ser vistas nas figuras 43 e 44. Os pontos pretos nas micrografias tratam-se de vãos onde possivelmente haviam carbonetos grosseiros que foram arrancados durante o polimento eletrolítico.

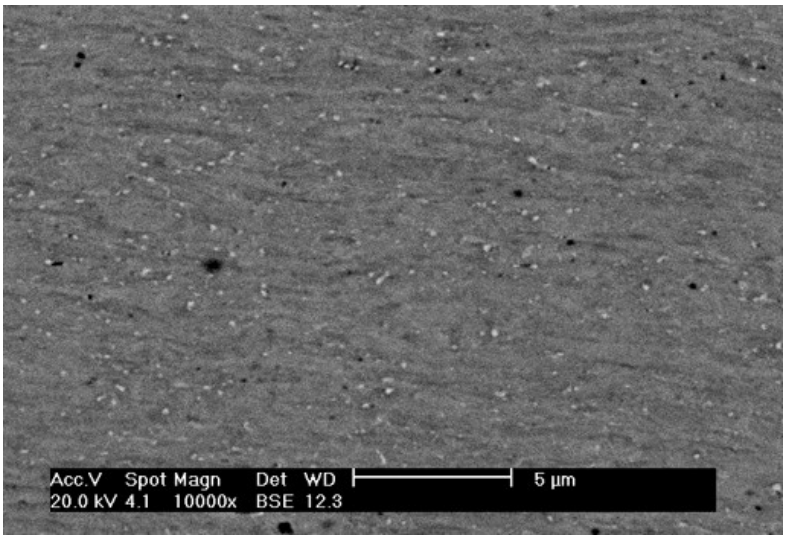


Figura 43: Amostra ODS-EUROFER após 45% de redução. MEV com elétrons retroespalhados. Polimento eletrolítico com ácido perclórico.

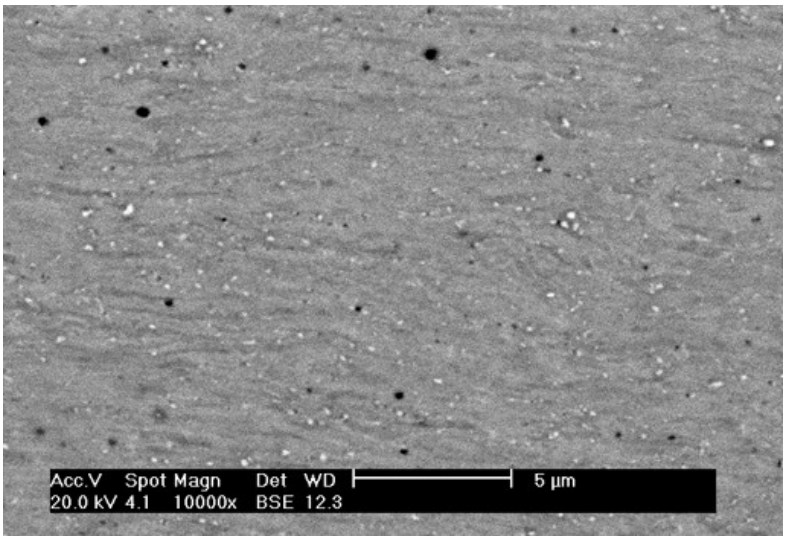


Figura 44: Amostra ODS-EUROFER após 45% de redução com recozimento a 750 °C por 1 h/água. MEV com elétrons retroespalhados. Polimento eletrolítico com ácido perclórico.

4.5.2 Amostras Deformadas com 80% de Redução

A amostra da liga EUROFER 97 deformada com uma redução de 80% após recozimento a 650 °C por uma hora, apresentou dureza de 313 ± 3 HV. As micrografias das amostras ODS-EUROFER com 80% de redução e após recozimento podem ser vistas nas figuras 45 e 46.

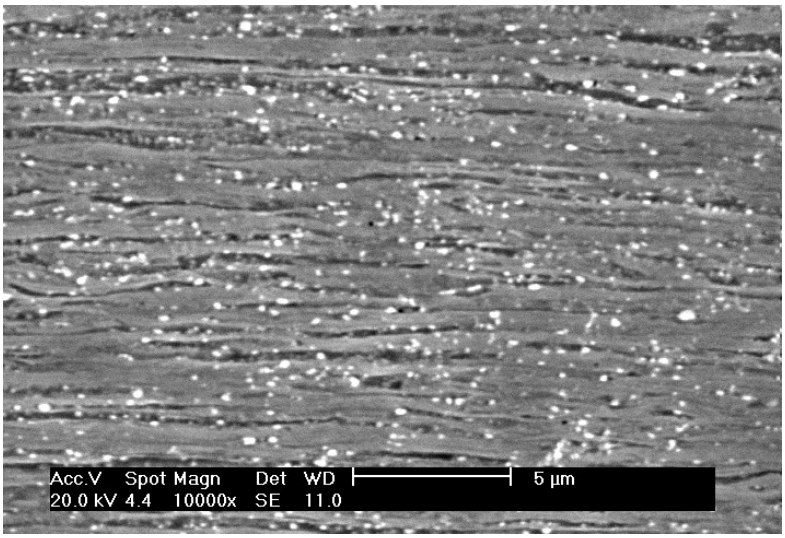


Figura 45: Amostra EUROFER 97 após 80% de redução. MEV com elétrons secundários. Polimento eletrolítico com ácido perclórico.

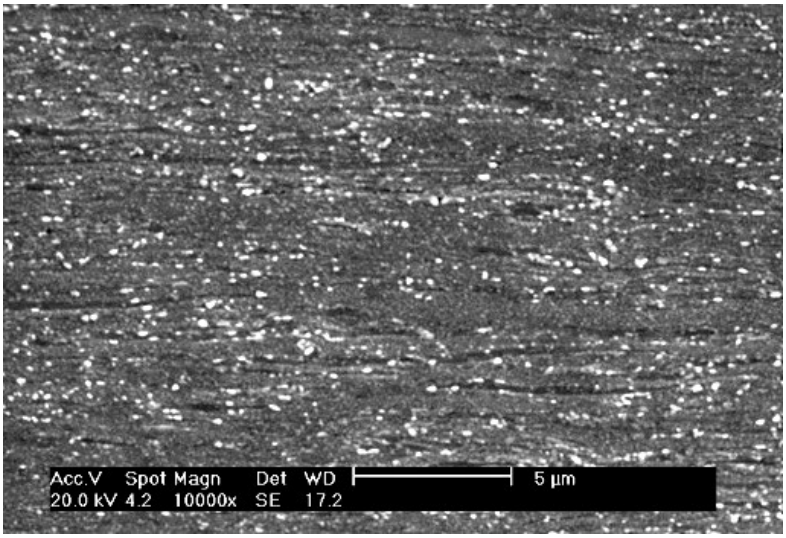


Figura 46: Amostra EUROFER 97 após 80% de redução com recozimento a 650 °C por 1 h/água. MEV com elétrons secundários. Polimento eletrolítico com ácido perclórico.

Nas micrografias após recozimento a 650 °C da liga ODS-EUROFER foi possível verificar o início de recristalização. A fração recristalizada verificada através da contagem de pontos foi de 4,3 %. Nas figuras 47 e 48 é possível verificar algumas regiões recristalizadas desta amostra, mesmo sem o auxílio de detecção de elétrons retroespalhados. Na figura 48 é possível verificar o aparecimento de vários grãos em uma banda de cisalhamento. Esse resultado ressalta a importância das heterogeneidades de deformação no início da recristalização.

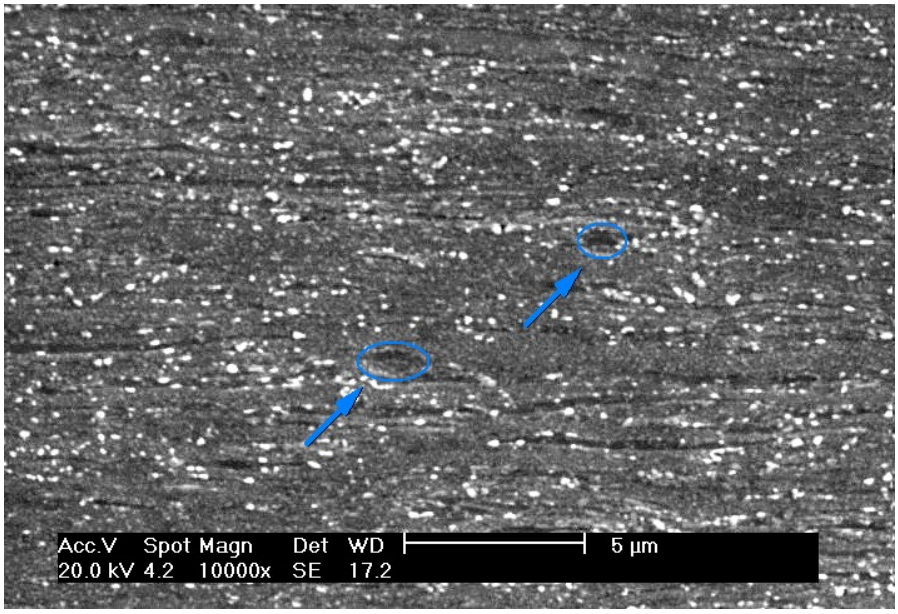


Figura 47: Amostra EUROFER 97 após 80% de redução com recozimento a 650 °C por 1 h/água. MEV com elétrons secundários. Polimento eletrolítico com ácido perclórico.

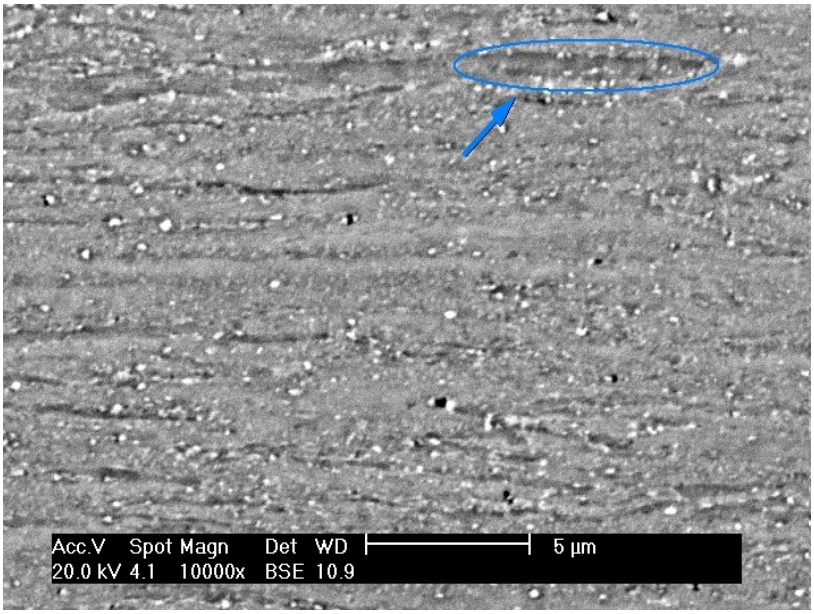


Figura 48: Amostra EUROFER 97 após 80% de redução com recozimento a 650 °C por 1 h/água. MEV com elétrons retroespalhados. Polimento eletrolítico com ácido perclórico.

Para a liga EUROFER com 80% de redução, a análise da amostra recozida a 700 °C apresentou recristalização completa e início de crescimento de grão. O tamanho médio de grão da amostra recozida a 700 °C é de 0,8 ± 0,3 μ m. A dureza obtida foi de 252 ± 4 HV, gerando um amolecimento de 22%. As micrografias das amostras EUROFER após este recozimento podem ser vistas nas figuras 49 e 50, sendo que na figura 50 pode ser visto o início de crescimento de grão no centro da micrografia.

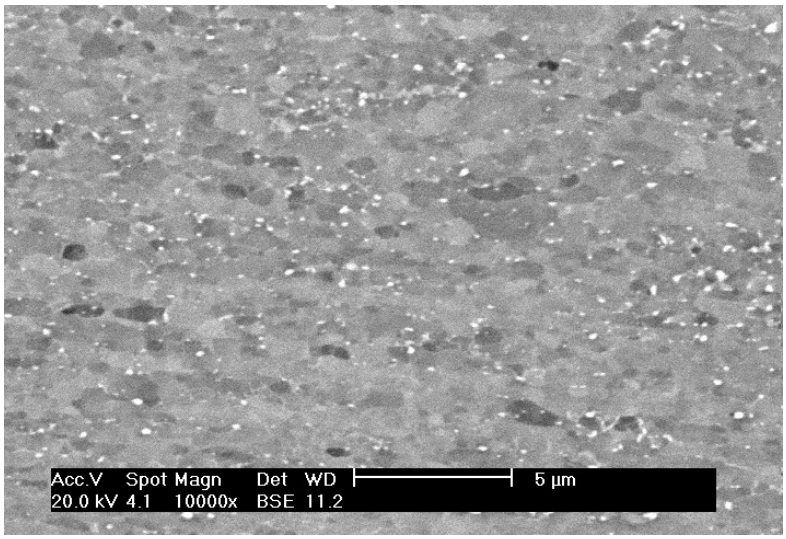


Figura 49: Amostra EUROFER 97 após 80% de redução com recozimento a 700 °C por 1 h/água. MEV com elétrons retroespalhados. Polimento eletrolítico com ácido perclórico.

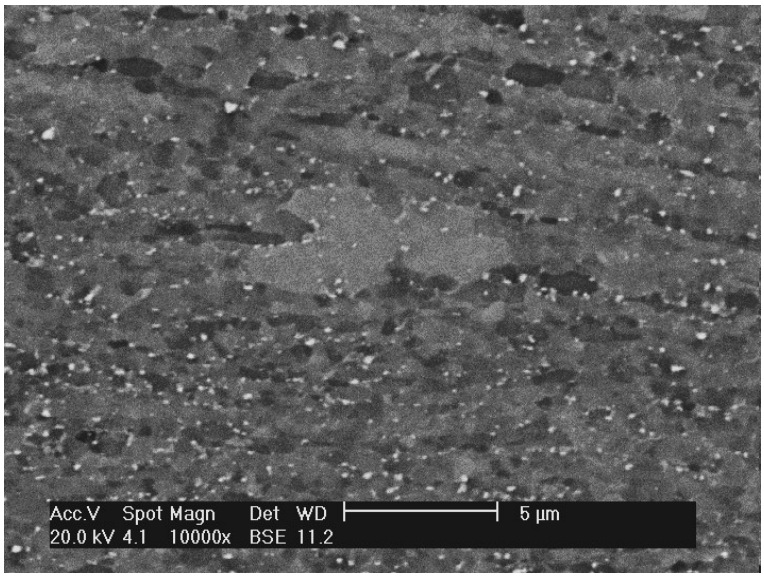


Figura 50: Amostra EUROFER 97 após 80% de redução com recozimento a 700 °C por 1 h/água. MEV com elétrons retroespalhados. Polimento eletrolítico com ácido perclórico.

Ainda na análise desta amostra, foi possível observar as nucleações dos grãos recristalizados em uma banda preferencial, como foi verificado na figura 48.

Já na amostra da liga EUROFER 97 recozida a 750 °C, ocorreu crescimento anormal de grão. Isso explica a contínua queda severa na dureza, atingindo o valor de 200 ± 20 HV, com um amolecimento total de 35%. A verificação da presença do crescimento anormal de grão também ajuda a entender o elevado desvio-padrão dos resultados de dureza. Os grãos de tamanho exagerado podem ser vistos em baixos aumentos no microscópio eletrônico (800x), contrastando com o resultado obtido com a liga a apenas 50 °C abaixo da temperatura utilizada. O fato de que na diferença de 50 °C ocorreu crescimento exagerado de grão de forma tão intensa mostra que a energia dos contornos, que é a força motriz para o crescimento de grão, é alta nesta liga. As micrografias das amostras EUROFER após este recozimento podem ser vistas nas figuras 51, 52 e 53.

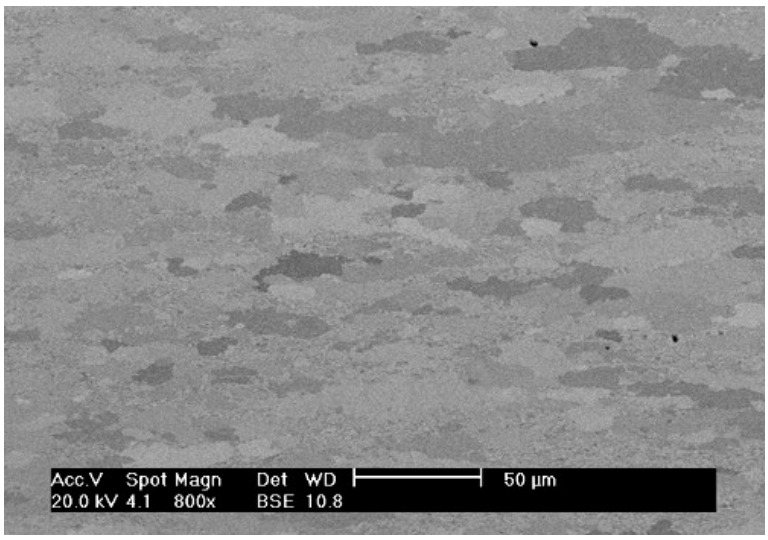


Figura 51: Amostra EUROFER 97 após 80% de redução com recozimento a 750 °C por 1 h/água. MEV com elétrons retroespalhados. Polimento eletrolítico com ácido perclórico.

As aparentes manchas que se apresentam na figura 51 são na realidade os grãos recristalizados da matriz, que ainda não forma consumidos pelos grãos de crescimento exagerado. As curvaturas dos contornos de grão nesta amostra indicam que os carbonetos estão ancorando a migração destes contornos. A melhor visualização desta ancoragem pode ser vista no grão situado à esquerda da figura 53.

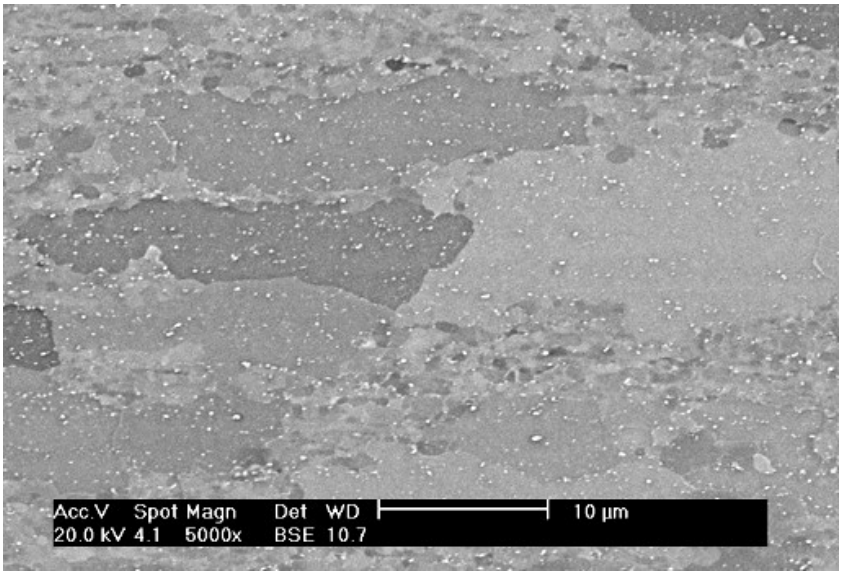


Figura 52: Amostra EUROFER 97 após 80% de redução com recozimento a 750 °C por 1 h/água. MEV com elétrons retroespalhados. Polimento eletrolítico com ácido perclórico.

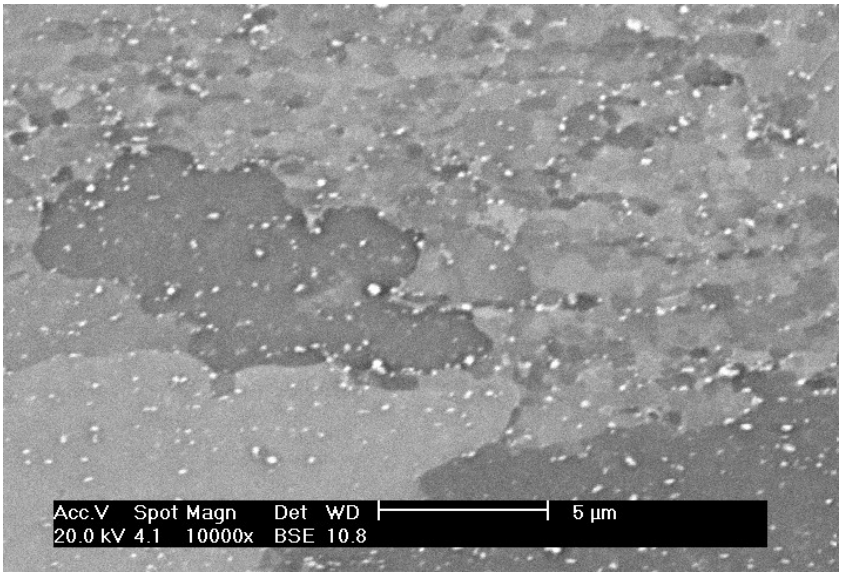


Figura 53: Amostra EUROFER 97 após 80% de redução com recozimento a 750 °C por 1 h/água. MEV com elétrons retroespalhados. Polimento eletrolítico com ácido perclórico.

5 CONCLUSÕES

O processamento da liga ODS-EUROFER gerou uma microestrutura de grãos muito refinados (0,8 ± 0,2 μ m, em seu estado temperado e revenido). As análises no estado como recebido mostram que mesmo revenido, o material possui dureza mais elevada que a liga EUROFER, devido à presença da dispersão de óxidos (361 HV e 232 HV, respectivamente). Tanto a liga ODS-EUROFER quanto a liga EUROFER 97 apresentaram carbonetos localizados principalmente nos contornos de grão.

Com a técnica difração de raios X dos precipitados extraídos na liga EUROFER 97, foi possível detectar evidências da presença dos seguintes compostos: $M_{23}C_6$, TaC e compostos do tipo $V_xC_{(1-x)}$. No resíduo extraído o composto em maior quantidade é o $M_{23}C_6$, pelos resultados das análises de dispersão de energia. O uso desta combinação de técnicas (extração de precipitados e difração de raios X) na liga ODS-EUROFER, possibilitou encontrar todos os compostos supracitados, além de óxido de ítrio (Y_2O_3).

Os produtos de solubilidade calculados justificaram a presença dos carbonetos de tântalo precipitados, uma vez que a têmpera do material se realizou a 980 °C. Os gráficos calculados mostram que estes carbonetos se solubilizam apenas acima de 1100 °C. Segundo ainda os produtos de solubilidade calculados, os carbonetos de vanádio deveriam estar solúveis. A combinação com o elemento tântalo pode ser a causa da presença destes carbonetos.

No que tange o encruamento das ligas estudadas e seus estados deformados, é possível concluir que apesar da liga AISI 430 possuir quase o dobro de elementos de liga (principalmente cromo), a dureza desta liga sempre é inferior à liga EUROFER 97. As curvas de encruamento das ligas EUROFER e ODS-EUROFER mostraram comportamento similar com o aumento da deformação, embora a liga endurecida por dispersão de óxidos sempre se mantém entre 100 e 130 HV acima da liga EUROFER 97.

Algumas conclusões sobre a recristalização das ligas estudadas podem ser verificadas. A liga ODS-EUROFER foi resistente à recristalização mesmo na temperatura de 750 °C, que representa 0,54 T_f do material (mais da metade da

temperatura capaz de fundir a liga). Esta temperatura é relativamente alta para materiais com estrutura cristalina CCC, no que diz respeito à recristalização. Com os resultados obtidos neste trabalho, não foi possível concluir se esta liga com dispersão de óxidos está sofrendo recuperação acentuada ("recristalização contínua") e/ou se os carbonetos mais grosseiros presentes na liga estão auxiliando a nucleação de recristalização (PSN).

A diferença na quantidade de elementos intersticiais entre a liga EUROFER 97 e 430 foi suficiente para mostrar valores de dureza distintos, mas não foi suficiente para influenciar de maneira perceptível na recristalização, uma vez que ambos os materiais sofreram amolecimento severo na mesma faixa de temperaturas e taxas de amolecimento semelhantes. A presença de heterogeneidades de deformação (bandas de cisalhamento) auxiliou o início da recristalização da liga EUROFER 97. Isto mostra, para este caso estudado, a necessidade de uma alta densidade de defeitos cristalinos para que ocorra a nucleação de um grão recristalizado nos aços inoxidáveis ferríticos-martensíticos.

Foi verificado através de análises metalográficas que os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ ancoram a migração dos contornos de grão, na amostra EUROFER 97 que sofreu crescimento anormal de grão. É provável que estes carbonetos tenham contribuído para que o crescimento anormal tenha acontecido, uma vez que ele só ocorre quando o crescimento normal encontra forças de frenagem suficientemente altas.

REFERÊNCIAS

[1] U.S. Department of Energy. World Consumption of Primary Energy by Energy Type and Selected Country Groups, 1980-2004 (XLS). Energy Information Administration, (July 31, 2006). Disponível em: www.eia.doe.gov/pub/international/iealf/table18.xls - Acessado em: junho de 2008.

[2] AYMAR, R. *et al*. Overview of ITER-FEAT – The future international burning plasma experiment. **Nuclear Fusion**, v. 41, n° 10, p. 1301-1310, 2001.

[3] Nacional Academy of Engineering. Grand Challenges for Engineering. Disponível em: http://www.engineeringchallenges.org/cms/8996/9221/9866.aspx. Acessado em: junho de 2008.

[4] Forschungszentrum Karlsruhe. Kernfusion – Blanket/Divertor. Disponível em: http://www.fzk.de/fzk/groups/fusion/documents/internetdokument/id_034666.pdf - Acessado em: junho de 2008.

[5] BHADESHIA, H. K. D. H. SOURMAIL, T. Stainless Steels. Disponível em: http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2005/Stainless_steels/stainless.html Acessado em: agosto de 2008.

[6] TOO, C.H. **Sensitisation of Austenitic Stainless Steels**. 2002. Department of Materials Science and Mettalurgy, University of Cambridge. 56 p. Dissertação (Mestrado). Cambridge, 2002.

[7] ASM Handbook Volume 1, **Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys**. 1999.

[8] KLUEH, R. L. HARRIES, D.R. Development of High (7-12%) Chromium Martensitic Steels. Em: **High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications**, p. 28-38. ASTM, EUA, jun 2001.

[9] MARIANO, N.A. PEREIRA, V.F. RODRIGUES, C.A.D. DI LORENZO, P.L. ROLLO, J.M.D.D.A. Caracterização da temperabilidade e das curvas de transformação de fases de aços inoxidáveis martensíticos do tipo FeCrNi, **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 60(1), p. 163-167, 2007.

[10] NENADOVIC, T. POPOVIC, N. FINE, J. Mechanical sputtering of structural stainless steels. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE. v. 24. p. 3699-3706, 1989.

[11] RENSMAN, J. Characteristics of unirradiated and 60 °C, 2.7 dpa irradiated Eurofer97. **Journal of Nuclear Materials,** v. 307-311, p. 250-255, 2002.

[12] WOLFF, U. E. Determination of foil thickness and void size from electron micrographs of irradiated austenitic alloys. **Metallography**. v. 2 (1), p. 89-99, 1969.

[13] UKAI, S. HARADA, M. OKADA, H. INOUE, M. NOMURA, S. SHIKAKURA,S. ASABE, K. NISHIDA, T. FUJIWARA, M. Alloying design of oxide dispersion strenghtened ferritic steel for long life FBRs core materials. **Journal of Nuclear Materials**, ed. 204, p. 65-73, 1993.

[14] KLUEH, R.L. Elevated temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors. **International Materials Reviews**, USA, vol. 50, p. 287-310, 2005.

[15] SCHAAF, B. V. D. The development of EUROFER reduced activation steel. **Fusion Engineering and Design** vol. 69, p. 197-203, 2003.

[16] LUCON, E. BENOIT, P. JACQUET, P. DIEGELE, E. LÄSSER, R. ALAMO, A. COPPOLA, R. GILLEMOT, F. JUNG, P. LIND, A. MESSOLORAS, S. NOVOSAD, P. LINDAU, R. PREININGEER, D. KLIMIANKOU, M. PETERSON, C. RIETH, M. MATERNA-MORRIS, E. SCHNEIDER, H.-C. RENSMAN, J.-W. SCHAAF, B. V. D. SINGH, B. K. SPAETIG, P. The European effort towards the development of a demo structural material: Irradiation behaviour of the European reference RAFM steel EUROFER. **Fusion Engineering and Design**, v. 81, p. 917-923, 2006.

[17] KLUEH, R.L. ALEXANDER, D.J. Impact toughness of irradiated reduced-activation ferritic steels. **Journal of Nuclear Materials** v. 212-215, p. 736-740, 1994.

[18] KOHYAMA, A. Low-activation ferritic and martensitic steels for fusion application. **Journal of Nuclear Materials**. v. 233-237, p. 138-147, 1996.

[19] KLUEH, R. L. HARRIES, D.R. Irradiation Effects on Impact Properties. Em: **High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications**, p. 28-38. ASTM, EUA, jun 2001.

[20] KLUEH, R. L. Reduced-activation bainitic and martensitic steels for nuclear fusion applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**. v. 8, n. 3-4, p. 239-250. 2004.

[21] LINDAU, R. MÖSLANG, A. RIETH, M. KLIMIANKOU, M. NORAJITRA, P. ODS-EUROFER- A Reduced Activation Ferritic Martensitic ODS-steel for application in blanket concepts. **Apresentação em Congresso – EUROMAT 2005**, Prague, Czech Republic, set 2005.

[22] DAUM , E. FISCHER, U. Long-term activation potential of the steel eurofer as structural material of a demo breeder blanket. **Fusion Engineering and Design**. v. 49–50, p. 529-533, 2000.

[23] HUANG, Q. LI, C. LI, Y. CHEN, M. ZHANG, M. PENG, L. ZHU, Z. SONG, Y. GAO, S. Progress in Development of China Low Activation Martensitic Steel for Fusion Application. **Journal of Nuclear Materials**. v. 367-370. p. 142-146, 2007.

[24] MÖSLANG, A. DIEGELE, E. KLIMIANKOU, M. LÄSSER, R. LINDAU, R. LUCON, E. MATERNA-MORRIS, E. PETERSEN, C. PIPPAN, R. RENSMAN, J. W. RIETH, M. SCHAAF, B. V. D. SCHNEIDER, H.-C. TAVASSOLI, F. Towards reduced activation structural materials data for fusion DEMO reactors. **Nuclear Fusion**, v. 45. p. 649-655, 2005.

[25] DIEGELE, E. ANDREANI, R. LAESSER, R. VAN DER SHAAF, B. The European Fusion Materials Research Program - Recent Results and Future Strategy. **Apresentação em Congresso – 16th ANS Topical Meeting on the Technology of Fusion Energy (TOFE)**, Madison, Wisconsin, set 2004.

[26] GASPAROTTO, M. BOCCACCINI, L. V. GIANCARLI, L. MALANG, S. POITEVIN, Y. Demo blanket technology R&D results in EU. **Fusion Engineering and Design** v. 61-62. p. 263-271, 2002.

[27] KASSNER, M. E. HAYES, T. A. Creep cavitation in metals. **International Journal of Plasticity**. v. 19, p. 1715–1748, 2003.

[28] MUKHERJEE, A. K. An examination of the constitutive equation for elevated temperature plasticity. **Materials Science and Engineering**, v. 322, i. 1-2, p. 1-22, 2002.

[29] MITRA, A. MOHAPATRA, J. N. SWAMINATHAN, J. GHOSH, M. PANDA, A . K. GHOSH, R. N. Magnetic evaluation of creep in modified 9Cr-1Mo steel. **Scripta Materialia**, vol. 57, p. 813-816, 2007.

[30] FERNÁNDEZ, P. Metallurgical properties of reduced activation martensitic steel Eurofer97 in the as-received condition and after thermal ageing. **Journal of Nuclear Materials.** v. 307–311. p. 495-499, 2002.

[31] BENJAMIN, J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. **Metallurgical Transactions**, v.1, n.10, p. 2943-2951, 1970.

[32] MURTY, B. S.; RANGANATHAN, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. **International Materials Reviews**, v. 43, n.3, p. 101-141, 1998.

[33] ZIMMERMANN, A. J. O. SANDIM, H. R. Z. PADILHA, A. F. Os novos aços inoxidáveis EUROFER utilizados em fusão nuclear. **Revista Escola de Minas**, v. 62, 2009. *In Press.*

[34] LINDAU, R. MÖSLANG, A. SCHIRRA, M. SCHLOSSMACHEN, P. KLIMIANKOU, M. Mechanical and microstructural properties of a hipped RAFM ODS-steel. **Journal of Nuclear Materials**. v. 307–311. p. 769-772, 2002.

[35] MATERNA-MORRIS, E. Structural material EUROFER97-2, Characterization of Rod and Plate Material: Structural, Tensile, Charpy, and Creep Properties. **Final Report on the EFDA .** Institut für Materialforschung I. March 2007.

[36] MATERNA-MORRIS, E. LINDAU, R. MÖSLANG, A. Replacing of Alloying Elements in Martensitic 8-10%Cr-Steels and its Influence of Neutron Irradiation on Material Properties. **Apresentação em Congresso – Materiais 2009**. Lisboa, Portugal. Abr 2009.

[37] LINDAU, R. MÖSLANG, A. RIETH, M. KLIMIANKOU, M. MATERNA-MORRIS, E. ALAMO, A. TAVASSOLI, A.-A.F. CAYRON, C. LANCHA, A.-M. FERNANDEZ, P. BALUC, N. SCHÄUBLIN, R. DIEGELE, E. FILACCHIONI, G. RENSMAN, J. W. SCHAAF, B. V. D. LUCON, E. DIETZ, W. Present development status of EUROFER and ODS-EUROFER for application in blanket concepts. **Fusion Engineering and Design.** v. 75–79. p. 989-996, 2005.

[38] CAPDEVILA, C. Oxide Coarsening and Its Influence on Recrystallization in a Mechanically Alloyed Fe-Base Oxide-Dispersion-Strengthened Alloy. **Metallurgical And Materials Transactions** A, v. 36A. p. 1547-1555 , 2005.

[39] HUPALO, M. F. **Estudos de Encruamento, Recristalização e Textura na Superliga Incoloy MA 956.** 2003. 138 p. Tese (Doutorado).Escola Politécnica –USP. São Paulo, 2003.

[40] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science.** v. 46. p. 1-184, 2001.

[41] KALLURI, S. HALFORD, G.R. Fatigue Behavior and Deformation Mechanisms in Inconel 718 Superalloy Investigated. **NASA Research & Technology**. Disponível em: http://www.grc.nasa.gov/WWW/RT/RT1995/5000/5220k.htm1995. Acessado em: agosto 2008.

[42] UKAI, S. NISHIDA, T. OKUDA, T. YOSHITAKE, T. R&D of oxide dispersion strengthened ferritic martensitic steels for FBR. **Journal of Nuclear Materials.** v. 258-263. p. 1745-1749, 1998.

[43] YOSHITAKE, T. ABE, Y. AKASAKA, N. OHTSUKA, S. UKAI, S. KIMURA, A. Ring-tensile properties of irradiated oxide dispersion strengthened ferritic/martensitic steel claddings. **Journal of Nuclear Materials.** v. 329–333. p. 342-346, 2004.

[44] UKAI, S. FUJIWARA, M. Perspective of ODS alloys application in nuclear environments. **Journal of Nuclear Materials.** v. 307–311. p. 749-757, 2002.

[45] CAYRON, C. RATH, E. CHU, I. LAUNOIS, S. Microstructural evolution of Y_2O_3 and $MgAl_2O_4$ ODS EUROFER steels during their elaboration by mechanical milling and hot isostatic pressing. **Journal of Nuclear Materials.** v. 335. p. 83-102, 2004.

[46] OKUDA, T. FUJIWARA, M. Dispersion behaviour of oxide particles in mechanically alloyed ODS steel. **J. Mater. Sci. Lett**. v. 14, p. 1600-1603, 1995.

[47] KASADA, R. TODA, N. YUTANI, K. CHO, H.S. KISHIMOTO, H. KIMURA, A. Pre- and post-deformation microstructures of oxide dispersion strengthened ferritic steels. **Journal of Nuclear Materials**. v. 367–370. p. 222–228, 2007.

[48] SCHAEUBLIN, R. LEGUEY, T. SPA¨TIG, P. BALUC, N. VICTORIA, M. Microstructure and mechanical properties of two ODS ferritic/martensitic steels. **Journal of Nuclear Materials**. v. 307–311, p. 778–782, 2002.

[49] DAVIS, R. F. Hot isostatic pressing of advanced ceramics. Em: BEVER, M. B. **Encyclopedia of Materials Science and Engineering**, Pergamon Press, Oxford, 1986. p. 2187-2196.

[50] GENTZBITTEL, J.M. I. CHU, H. The effect of hot isostatic pressing parameters on microstructure and mechanical properties of Eurofer powder HIPed material Burlet. **Journal of Nuclear Materials** v. 307–311, p. 540–543, 2002.

[51] SAKASEGAWA, H. OHTSUKA, S. UKAI, S. TANIGAWA, H. FUJIWARA, M. OGIWARA, H. KOHYAMA, A. Microstructural evolution during creep of 9Cr-ODS steels. **Fusion Engineering and Design** v. 81, p. 1013–1018, 2006.

[52] SAKASEGAWA, H. OHTSUKA, S. UKAI, S. TANIGAWA, H. FUJIWARA, M. OGIWARA, H. KOHYAMA, A. Particle size effects in mechanically alloyed 9Cr ODS steel powder. **Journal of Nuclear Materials** v. 367–370, p. 185–190, 2007.

[53] KLIMIANKOU, M. LINDAU, R. MÖSLANG, A. Direct correlation between morphology of (Fe,Cr)23C6 precipitates and impact behavior of ODS steels **Journal of Nuclear Materials** v. 367–370. p. 173–178, 2007.

[54] TAVASSOLI, A.-A.F. Present limits and improvements of structural materials for fusion reactors – a review. **Journal of Nuclear Materials.** 302. p. 73-88, 2002.

[55] KLUEH, R.L. Impact toughness of irradiated reduced-activation ferritic steels. **Journal of Nuclear Materials.** 212-215. p. 736-740, 1994.

[56] SAITO, J. SUDA, T. YAMASHITA, S. OHNUKI, S. TAKAHASHI, H. AKASAKA, N. NISHIDA, M. UKAI, S. Void formation and microstructural development in oxide dispersion strengthened ferritic steels during electron-irradiation. **Journal of Nuclear Materials.** 258-263. p. 1264-1268, 1998.

[57] KIM, I.-S. HUNN, J.D. HASHIMOTO, N. LARSON, D.L. MAZIASZ, P.J. MIYAHARA, K. LEE, E.H. Defect and void evolution in oxide dispersion strengthened ferritic steels under 3.2 MeV Fe^{+} ion irradiation with simultaneous helium injection. **Journal of Nuclear Materials**. 280. p. 264-274, 2000.

[58] KLUEH, R. L. HARRIES, D.R. Physical Mettalurgy of High-Chromium Steels. Em: **High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications**, p. 28-38. ASTM, EUA, jun 2001.

[59] VON DER WETH, A. KEMPE, H. DAFFERNER, B. Deterioration of EUROFER plates by severe bending, **Journal of Nuclear Materials** (2006), doi:10.1016/j.jnucmat.2006.08.002.

[60] KLUEH, R. L. HARRIES, D.R. Thermal Stability. Em: **High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications**, p. 28-38. ASTM, EUA, jun 2001.

[61] TANIGAWA, H. HASHIMOTO, N. SAKASEGAWA, H. KLUEH, R.L. SOKOLOV, M.A. SHIBA, K. JITSUKAWA, S. KOHYAMA, A. Microstructure property analysis of HFIR-irradiated reduced-activation ferritic/martensitic steels. **Journal of Nuclear Materials**. v. 329- 333. p. 283–288. 2004.

[62] TAMURA, M. SHINOZUKA, K. MASAMURA, K. ISHIZAWA, K. SUGIMOTO, S. Solubility product and precipitation of TaC in Fe-8Cr-2W steel. Journal of Nuclear Materials, v. 258-263, p. 1158-1162. 1998.

[63] GLADMAN, T. Solubility of Microalloy Carbides and Nitrides. Em: The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels. ISBN 0901716812.

[64] LINDAU, R. SCHIRRA, M. First results on the characterisation of the reduced-activation-ferritic-martensitic steel EUROFER. **Fusion Engineering and Design**. v.58–59. p.781–785. 2001.

[65] ANDREANI, R. DIEGELE, E. LAESSER, R. SCHAAF, B. V. D. The European integrated materials and technology programme in fusion. **Journal of Nuclear Materials.** 329–333. p. 20-30, 2004.

[66] CLERY, D. ITER's $12 Billion Gamble. **Science.** v. 314 p. 238-242, 2006.

[67] SMITH, C. L . The need for fusion. **Fusion Engineering and Design**. 74. p. 3-8, 2005.

[68] COMETTA, E. LIMA, N. P. O Sol. Em: **Energia solar: Utilização e Empregos Práticos**. a edição. Curitiba: Hemus, 2000. 128p

[69] PALMER, J. IRVING, M. JÄRVENPÄÄ, J. MÄKINEN, H. SAARINEN, H. SIUKO, M. TIMPERI, A. VERHO, S. The design and development of divertor remote handling equipment for ITER. **Fusion Engineering and Design.** 82. p. 1977–1982, 2007.

[70] GASPAROTTO, M. Technology R&D in view of ITER and Long Term programmes - The present and the future. presentation at JET 18 July 2006.

[71] DIEGELE, E. KRÜSSMANN, R. MALANG, S. NORAJITRA, P. RIZZI, G. Modular He-cooled divertor for power plant application **Fusion Engineering and Design.** v. 66 68. p. 383 387, 2003.

[72] NORAJITRA, P. BOCCACCINI, L.V. GERVASH, A. GINIYATULIN, R. HOLSTEIN, N. IHLI, T. JANESCHITZ, G. KRAUSS, W. KRUESSMANN, R. KUZNETSOV, V. MAKHANKOV, A. MAZUL, I. MOESLANG, A. OVCHINNIKOV, I. RIETH, M. ZEEP, B. Development of a helium-cooled divertor: Material choice and technological studies. **Journal of Nuclear Materials.** 367–370. p. 1416–1421. 2007.

[73] MAISONNIER, D. Power Plant Conceptual Studies in Europe. **Apresentação em Congresso – IAEA 21st FEC, Chengdu**, 16-21.10.2006.

[74] KEMP, R. Introduction to fusion power plant. Disponível em: http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2006/Irradiated_Steel/Irradiated_Steel.html Acessado em: agosto de 2008.

[75] ANDREANI, R. GASPAROTTO, M. Overview of fusion nuclear technology in Europe. **Fusion Engineering and Design.** v. 61-62. p. 27-36, 2002.

[76] WU, Y. Design status and development strategy of China liquid lithium–lead blankets and related material technology. **Journal of Nuclear Materials.** v. 367–370. p. 1410–1415, 2007.

[77] WU, Y. Conceptual design and testing strategy of a dual functional lithium–lead test blanket module in ITER and EAST. **Nuclear Fusion** 47. p. 1533–1539, 2007.

[78] Southwestern Institute of Physics (China). Center for Fusion Science. Fusion Reactor Research Activities SWIP (6). Disponível em: http://www.swip.ac.cn/cfs/english/. Acessado em: agosto de 2008.

[79] NORAJITRA, P. BÜHLER, L. FISCHER, U. GORDEEV, S. MALANG, S. REIMANN, G. Conceptual design of the dual-coolant blanket in the frame of the EU power plant conceptual study. **Fusion Engineering and Design.** 69. p. 669-673, 2003.

[80] SCHAAF, B. V. D. DIEGELE, E. LAESSER, R. MOESLANG, A. Structural materials development and databases. **Fusion Engineering and Design.** 81. p. 893–900, 2006.

[81] EHRLICH, K. The development of structural materials for fusion reactors. **Philosophy Transactions Royal Society London Series.** A 357, p. 595-617, 1999.

[82] WERT, J.A. HUANG, X. WINTHER, G. PANTLEON, W. POULSEN, H.F. Revealing deformation microestructures. **Materials Today**, v. 10, n° 9, p. 24-32. 2007.

[83] PADILHA, A. F. SICILIANO Jr., F. O estado encruado. Em: **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura**. 3a. Edição. São Paulo: ABM, 2005. 158p.

[84] FILHO, A.F. Controle da microestrutura e da textura de chapas de aço baixo carbono para estampagem. Em: TSCHIPTSCHIN, A. P. PADILHA, A. F. SCHÖN, C. G. LANDGRAF, F. J. G. GOLDENSTEIN, H. FALLEIROS, I. G. S. LIMA, N. B. SERNA, M. M. (Edit.) **Textura e Relações de Orientação.** EPUSP - IPEN - IPT. 2003. 464 p.

[85] HUMPHREYS, F. J. HATHERLY M. Recovery after Deformation. Em: **Recrystallization and Related Annealing Phenomena**. 2a. Edição. Oxford: Elsevier Science, 1996. 497p.

[86] PADILHA, A. F. SICILIANO Jr., F. O Início da Recristalização. Em: **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura**. 3a. Edição. São Paulo: ABM, 2005. 158p.

[87] LAMBARD, V. **Développement d'une Nouvelle Nuance Martensitique ODS pour Utilisation Sous Rayonnement à Haute Température**. Tese (Doutorado). Universite De Paris-SUD. UFR Scientifique D'orsay. Junho, 2000.

[88] NES, E. RYUM, N. HUNDERI, O. On the Zener Drag. **Acta metall**. Vol. 33, n. 1, pp. 11-22. 1985.

[89] KLUG, R.C. KRAUSS, G. MATLOCK, D. K. Recrystallization in Oxide-Dispersion Strengthened Mechanically Alloyed Sheet Steel. **Metallurgical and Materials Transactions** A v. 27A, p. 1945-1960, 1996.

[90] BHATIA, M. L. Recrystallisation - Some Applied Aspects. **Progress in Materials Science**. V. 42, p. 59-77, 1997.

[91] HUMPHREYS, F. J. HATHERLY M. Recrystallization of two-phase alloys. Em: **Recrystallization and Related Annealing Phenomena**. 2a. Edição. Oxford: Elsevier Science, 1996. 497p.

[92] RIOS, P. R. Abnormal Grain Growth - Some Theoretical and Pratical Considerations. Em: GOTTSTEIN, G. MOLODOV, D.A. (Edit.) Proceedings of the First Joint International Conference. **Recrystallization and Grain Growth**. Springer - Verlag. 2001. 1408 p.

[93] EISELT, CH.CH. KLIMENKOV, M. LINDAU, R. MÖSLANG, A. SANDIM, H.R.Z. PADILHA, A.F. RAABE, D. High-resolution transmission electron microscopy and electron backscatter diffraction in nanoscaled ferritic and ferritic–martensitic oxide dispersion strengthened–steels. **Journal of Nuclear Materials.** v. 385. p. 231–235. 2009.

[94] PADILHA, A. F. Utilização da Extração de Precipitados na Identificação de Constituintes Microestruturais. **Anais do XXXVIII Congresso Anual da ABM**, v.3, p. 299-318, 1983.

[95] BURKE, K. E. Chemical Extraction of Refractory Inclusions from Iron- and Nickel-Base Alloys. **Metallography,** v. 8, p 473-488, 1975.

[96] PADILHA, A. F. SICILIANO Jr., F. Cinéticas de recristalização e de crescimento de grão. Em: **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura**. 3a. Edição. São Paulo: ABM, 2005. 158p.

[97] PLAUT, R.L. HERRERA, C. ESCRIBA, D.M. RIOS, P.R. PADILHA, A.F. A Short Review on Wrought Austenitic Stainless Steels at High Temperatures: Processing, Microstructure, Properties and Performance. **Materials Research**. v. 10, n. 4. p. 453-460, 2007.

[98] FERNÁNDEZ, P. LANCHA, A. M. LAPEÑA, J. HERNÁNDEZ-MAYORAL, M. Metallurgical characterization of the reduced activation ferritic/martensitic steel Eurofer'97 on as-received condition. **Fusion Engineering and Design**, v. 58-59, p. 787-792. 2001.

[99] MARIANO, N.A. MUROLO, J.P. PEREIRA, V.F. PALLONE, A.S.N. TOMMASELLI, M.A.G. Influência da taxa de resfriamento na corrosão em aço inoxidável fundido. **Revista Matéria.** v.13, n.2, p. 322-328. 2008.

[100] The Schaeffler and Delong diagrams for predicting ferrite levels in austenitic stainless steel welds. **British Stainless Steel Association**. – Página Oficial. Disponível em: http://www.bssa.org.uk/topics.php?article=121 . Acessado em: Dezembro de 2008.

[101] WOO, I. KIKUCHI, Y. Weldability of High Nitrogen Stainless Steel. **ISIJ International**, v. 42, n. 12. p. 1334–1343. 2002.

[102] DANON, A. SERVANT, C. ALAMO, A. BRACHET, J. C. Heterogeneous austenite grain growth in 9Cr martensitic steels: Influence of the heating rate and the austenitization temperature. **Materials Science and Engineering**. v. A348, p. 122-132. 2003.

[103] CULLITY, B. D. Dffraction I: The Directions of Diffracted Beams. Em: **Elements of X-Ray Diffraction**. 3a. edição. Massachusetts: Addison-Wesley Pub. Com., 1967. 515p.

[104] FELTRE, R. Reações Nucleares Em: **Química, Volume 2 - Físico-Química**. 4a. Edição. São Paulo: Editora Moderna, 2003. 486p.

[105] HINRICHS, R. A. KLEINBACH, M. Efeitos e Usos da Radiação Em: **Energia e Meio Ambiente**. 1a. Edição. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2003. 560p.

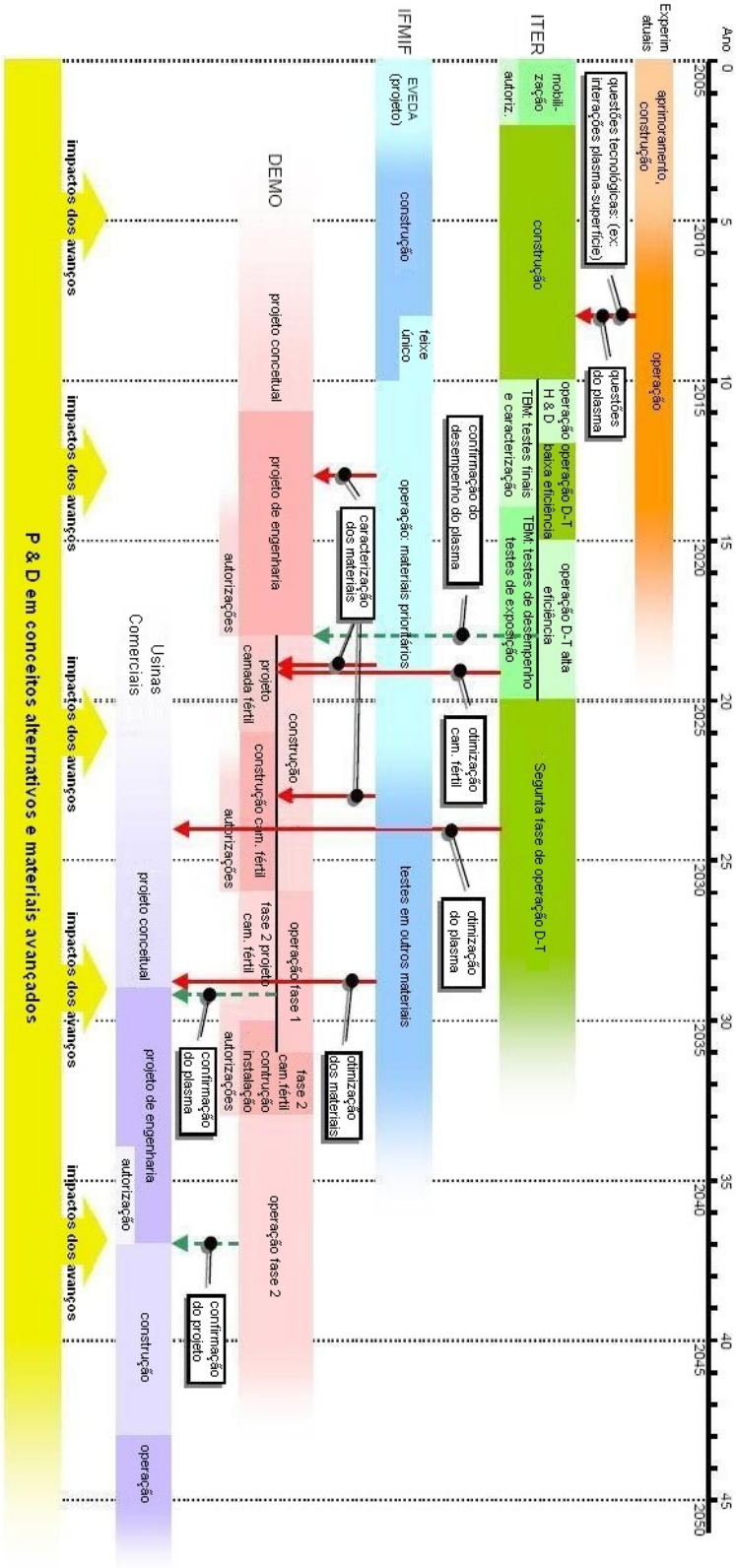
[106] KUMAR, A. S. GELLES, D. S. NANSTAD, R. K. LITTLE, E. A. **Effects of radiation on materials: 16th International Symposium**. ASTM STP 1175. American Society for Testing and Materials, Philadelphia. 1994.

[107] GROSSBECK, M. L. ALLEN, T. R. LOTT, R. G. KUMAR, A. S. **Effects of radiation on materials: 21th International Symposium**. ASTM STP 1447. American Society for Testing and Materials, Philadelphia. 2004.

[108] Fusion Technology Institute. University of Wisconsin-Madison. Disponível em: fti.neep.wisc.edu/neep423/fall97/lecture42.pdf. Acessado em: Março de 2009.

[109] SCHAAF, B. V. D. GELLES, D.S. JITSUKAWA, S. KIMURA, A. KLUEH, R.L. MÖSLANG, A. ODETTE, G.R. Progress and Critical Issues of Reduced Activation Ferritic/Martensitic Steel Development. **Journal of Nuclear Materials**, v. 283-287, p. 52-59, 2000.

ANEXO 1



Análise de longo prazo para desenvolvimento de reatores de fusão nuclear [67].

ANEXO 2

DANOS DE RADIAÇÃO

Os danos provocados pela radiação sempre preocuparam os pesquisadores que lidam com ela. O próprio Becquerel sofreu queimaduras e ulcerações na pele por ter transportado material radioativo no bolso do paletó, e já em 1902 se constatou o primeiro caso de câncer provocado pelas radiações [104]. Por isto, além das unidades de radioatividade, baseada no número de desintegrações geradas no material radioativo por unidade de tempo (vide tabela abaixo), existem diversas e importantes unidades para dose absorvida de radiação.

O *roentgen* é uma medida da exposição à radiação e é uma unidade proporcional à quantidade de ionização produzida no ar pelos raios X ou raios gama. Para relacioná-la à dose biológica, é utilizada a unidade rad (*radiation absorbed dose*), que é a quantidade de radiação que fornece 100 ergs (1 erg = 10^{-7}J) de energia a um grama de tecido.

Algumas radiações são mais efetivas que outras na produção de ionização. Por exemplo, 1 rad de partículas α produz aproximadamente de dez a vinte vezes mais efeito biológico que 1 rad de raios X ou de elétrons do mesmo nível de energia. Para levar estas diferenças em consideração, criou-se uma unidade biológica de dano por radiação, o rem (*roengen equivalent man*). A dose em rems é numericamente igual à dose em rads absorvida, multiplicada por um fator qualitativo, que depende do tipo e radiação [105].

Dose de rems = Dose absorvida em rads x fator qualitativo (FQ)

Uma lista de fatores qualitativos (ou fatores de qualidade) e as unidades utilizadas em dano absorvido podem ser vistas nas tabelas a seguir:

Fatores qualitativos (FQ) de alguns tipos de radiação

Tipos de Radiação	**FQ**
Raios γ e β	1
Nêutrons e prótons de baixa energia	5
Partículas α, nêutrons de alta energia e prótons	10 – 20

Unidades de radiação

Unidade	Definição
Para radioatividade	
curie (Ci)	3,7 x 10^{10} desintegrações nucleares/s
becquerel (Bq)	1 desintegração nuclear/s (unidade SI)
Para dose absorvida	
rad	100 erd depositados/g
gray (Gy)	1 J/kg (Unidade SI); 1 Gy = 100 rad
rem	Rad x FQ (equivalente dose)
sievert (Sv)	1 Sv = 100 rem (equivalente dose no SI)

PARÂMETRO DE DANO POR EXPOSIÇÃO PARA AÇOS

As unidades *rem* e *sievert* são mais utilizadas para avaliar danos em seres vivos. Mas para materiais, os parâmetros que originaram estas unidades não são bons critérios para análise de danos. A análise de dano de exposição radioativa em aços é mensurada em deslocamento por átomo (*displacement per atom – dpa*). É comumente usado como parâmetro de dano e tem sido recomendada por especialistas do IAEA (*International Atomic Energy Agency*) desde 1972 [106].

O aspecto físico da unidade *dpa* descreve o número de deslocamentos sofridos (substituições atômicas, ou formações de lacunas/intersticiais) criados por um átomo primário atingido (PKA) por uma partícula incidente. A avaliação deste dano por deslocamento é feita através da medida das energias entre as variações de energia dos núcleos (produzida pelo deslocamento/substituição) e as variações de energia dos elétrons. Um método estatístico avalia o número de deslocamentos resultantes através das energias alteradas nestas colisões [107]. Este método de se avaliar os danos de uma partícula radioativa interagindo com o material de certa forma unifica a análise de dano radioativo, uma vez que ela independe da partícula que atinge o PKA, desde que possua energia suficiente para provocar os deslocamentos. Isso possibilita a comparação de um material irradiado com nêutrons com outro irradiado com partículas α , por exemplo.

O número de pares de lacuna/intersticial produzidos pela iésima reação por partícula incidente de energia E por segundo, N^i_d (E), é determinada pela fórmula:

$$N_d^i(E) = N_0 \int \phi(E)\,\sigma^i(E)\,K(E,T)\,\nu(T)\,dT$$

Sendo:

N_0 = Densidade atômica;

ϕ *(E)* = Fluxo de partículas de energia E;

σ^i (E) = Probabilidade que a partícula incidente com energia E, causando a reação i, irá sofrer uma interação com um átomo da matriz;

K(E,T) = Probabilidade de que, se uma interação ocorre, ela irá produzir um átomo primário atingido (PKA) com energia T;

ν (T) = Número de átomos deslocados subseqüentemente pelo PKA [108];

Vale ressaltar que o conhecimento sobre dano radioativo em aços, mais especificamente nos aços ferrítico-martensíticos de atividade reduzida, não estão completos mas aumentam consideravelmente nesta última década. Nos EUA e Japão, há maior avanço na área de modelamentos. A União Européia tem como foco a manufatura e ensaios nos módulos de testes (conceitos HCPB e WCLL) que servem como modelos para os futuros protótipos [109].