UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

VERONA BIANCARDI OLIVEIRA

Avaliação da estabilidade microestrutural do aço ferrítico-martensítico Eurofer-97
recozido isotermicamente até 1350°C

Lorena – SP

2014

VERONA BIANCARDI OLIVEIRA

Avaliação da estabilidade microestrutural do aço ferrítico-martensítico Eurofer-97
recozido isotermicamente até 1350°C

Tese apresentada à Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo para
a obtenção do título de Doutor em Ciências
do Programa de Pós Graduação em
Engenharia de Materiais na área de:
Materiais Metálicos, Cerâmicos e
Poliméricos

Orientador:

Prof. Dr. Hugo R. Zschommler Sandim

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP

Junho, 2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Oliveira, Verona Biancardi

Avaliação da estabilidade microestrutural do aço ferrítico-martensítico Eurofer-97 recozido isotermicamente até 1350°C /Verona Biancardi Oliveira.—ed.Reimp., corr.—2014.
164 p.: il.

Tese (Doutor em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, 2014

1.Eurofer-97 2. Laminação a frio 3. Crescimento anormal de grão 4.Transformação martensítica 5. Meso e (micro-)texturas I. Título.

CDU 669.018

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Hugo R. Z. Sandim não apenas pela orientação, discussões e ajuda prática durante a realização de todas as etapas deste trabalho, mas também pelos ensinamentos e forte exemplo de dedicação à pesquisa científica no Brasil.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP) e a todos os funcionários e colegas de trabalho pela enorme ajuda na realização deste trabalho.

Ao Conselho de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de Doutorado Direto concedida e ao programa PDSE-CAPES-USP pela concessão da bolsa de doutorado sanduíche na Alemanha com duração de 6 meses.

Ao Dr. Anton Möslang e ao Dipl.-Ing. Rainer Lindau, pesquisadores do KIT (*Karlsruher Institut für Technologie*), por gentilmente disponibilizarem amostras do aço Eurofer-97 para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Domingues dos Santos do IF-USP e à Prof^a. Dr^a. Maria José Ramos Sandim (EEL-USP) pela ajuda na realização das medidas de magnetização.

Ao Prof. Dr. Dierk Raabe do Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH (MPIE) pela acolhida no MPIE e discussão dos resultados. Aos Dr. Pyuck-Pa Choi, Dr. Aleksander Kostka e Dr. Stefan Zaefferer do MPIE pela colaboração com o uso das técnicas de APT, TEM e EBSD (em 3-D) e discussão dos resultados experimentais.

A todos os funcionários do MPIE, em especial as técnicas em metalografia Katja Angenendt e Monika Nellessen pela valiosa ajuda durante a preparação e análises das amostras junto aos microscópios, além do carinho e atenção durante minha estadia em Düsseldorf na Alemanha.

Ao Prof. Dr. Raúl Bolmaro do Instituto de Física de Rosário (IFIR), em Rosário (Argentina) por auxiliar na realização das medidas de textura.

RESUMO

OLIVEIRA, V. B. **Avaliação da estabilidade microestrutural do aço ferrítico-martensítico Eurofer-97 recozido isotermicamente até 1350°C**. 2014. 164 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo, Lorena – SP, 2014.

A geração de novas fontes de energia limpa, segura e renovável por meio da fusão nuclear envolve importantes desafios tecnológicos, dentre eles a pesquisa, caracterização e a fabricação de materiais avançados para os futuros reatores de fusão nuclear. Os aços ferrítico-martensíticos de reduzida atividade radioativa, em especial a liga Eurofer-97, destacam-se por apresentar uma combinação única de propriedades para esta aplicação. O objetivo desta Tese de Doutorado é avaliar a estabilidade microestrutural deste aço recozido numa ampla faixa de temperaturas. Cálculos termodinâmicos e testes de dilatometria foram usados para determinar as temperaturas de transformação de fase. A estabilidade microestrutural foi estudada por meio de recozimentos isotérmicos entre 200 e 1350°C após laminação a frio com reduções de 40, 70, 80 e 90%. A avaliação da estabilidade mecânica do aço Eurofer-97 foi realizada por meio de medidas de dureza Vickers. As principais técnicas utilizadas para caracterização microestrutural foram microscopias eletrônica de varredura e de transmissão, tomografia por sonda atômica e medidas de magnetização DC. Tanto a textura como a microtextura foram determinadas por meio de medidas de difração de raios X e de elétrons retroespalhados (EBSD). Recuperação, recristalização primária e crescimento anormal de grão ocorrem neste material recozido abaixo de 800°C. Acima desta temperatura, a transformação martensítica ocorre alterando bastante a microestrutura. A cinética de crescimento anormal de grão é alterada pela quantidade de redução a frio previamente aplicada. A hipótese proposta para explicar o crescimento anormal de grãos neste material baseia-se principalmente na vantagem de tamanho adquirida pelos núcleos de recristalização primária com diferenças de orientação médias superiores a 45° em relação aos vizinhos. Neste caso, o crescimento anormal de grão é responsável por fortalecer as componentes $\{111\}\langle 110 \rangle$ e $\{111\}\langle 112 \rangle$, $\{001\}\langle 110 \rangle$ e $\{110\}\langle 001 \rangle$. Acima de 800°C a transformação martensítica prevalece elevando a dureza Vickers e randomizando a textura deste aço. As características do produto transformado dependem tanto da temperatura de austenitização quanto do tamanho inicial do grão ferrítico. Os dados de composição química das partículas estáveis após recozimento em temperaturas inferiores a 800°C foram usados para validar os resultados dos cálculos termodinâmicos obtidos via Thermo-Calc.

Palavras-chave: Eurofer-97. Laminação a frio. Crescimento anormal de grão. Transformação martensítica. Meso e (micro-)texturas.

ABSTRACT

OLIVEIRA, V. B. **Microstructural stability of ferritic-martensitic Eurofer-97 steel annealed up to 1350°C.** 2014. 164 p. Thesis (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo, Lorena – SP, 2014.

Clean, safe, and renewable energy sources such as nuclear fusion comprise important technological challenges, including research, characterization and manufacture of advanced materials for future fusion reactors. Modified ferritic-martensitic steels with reduced radioactive activity (RAFM), especially Eurofer-97 steel, are among worldwide references in the nuclear field for their unique properties. The scope of this Thesis is to evaluate the microstructural (thermal) stability in ferritic-martensitic Eurofer-97 after annealing within a wide range of temperatures. Thermodynamic calculations as well as dilatometric tests were used to determine the main phase transformation temperatures. The microstructural stability of this steel was followed by isothermal annealing between 200 and 1350°C after cold rolling to 40, 70, 80 and 90% reductions in thickness. The mechanical stability in the Eurofer-97 was assessed by Vickers microhardness measurements. Representative samples for each metallurgical condition were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, atom probe tomography, and DC-magnetization tests. Both texture and microtexture were evaluated by X-ray diffraction and electron backscattered diffraction (EBSD) techniques. Recovery, primary recrystallization, and abnormal grain growth (secondary recrystallization) processes have been observed at temperatures below 800°C. The amount of abnormally grown grains depends on the amount of previous cold rolling. The hypothesis for the most probable mechanism responsible for abnormal grain growth is based on the advantage size acquired by nuclei with misorientations above 45° surrounding their neighboring grains, even in regions where primary recrystallization was incomplete. The texture developed after abnormal grain growth has components belonging to α - and γ -fibers with predominance of $\{111\}\langle 110 \rangle$, $\{111\}\langle 112 \rangle$, $\{100\}\langle 110 \rangle$ e $\{110\}\langle 001 \rangle$ components. The martensite transformation takes place when this steel is annealed above 800°C causing an increase of hardness, significant changes in microstructure, and texture weakening. The martensitic structure depends very much on both austenitization temperature and initial austenitic grain size. The results of chemical analyses of stable particles present in samples annealed below 800°C were used to validate the thermodynamic calculations provided by Thermo-Calc.

Keywords: Eurofer-97. Cold rolling. Abnormal grain growth. Martensitic transformation. Meso and (micro-)textures.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - O equipamento ITER (adaptado de www.iter.org). O homem à direita na base do reator dá uma idéia da escala (adaptado de www.iter.org).....	22
Figura 2 - a) A reação de fusão nuclear (Herrmann, 2014); b) confinamento do plasma no interior da câmara de vácuo do reator (adaptado de www.iter.org).	22
Figura 3 – À esquerda a câmara de vácuo; à direita acima a camada fértil (“ <i>breeding blanket</i> ”) e abaixo o divisor (“ <i>divertor</i> ”) na câmara de vácuo do ITER (adaptado de www.iter.org).	24
Figura 4 – Temperaturas de transformação de fase, A_1 e A_3 para diferentes aços RAFM (adaptado de Alano <i>et al.</i> , 1998).....	29
Figura 5 – Diagrama CCT para o aço Eurofer-97 utilizando diferentes taxas de resfriamento a partir do campo austenítico em 980°C (adaptado de Lindau; Schirra, 2001). A representa a fase austenita, F representa a ferrita, M a martensita e C a presença de carboneto. O símbolo λ refere-se à taxa de resfriamento desta liga a partir 980°C.....	29
Figura 6 – Mudanças na microestrutura durante a recristalização de um aço IF laminado a frio (adaptado de Hutchinson, 2011).	36
Figura 7 – Aço Fe-Si de grão orientado (GO) tratado em 1000°C por 5 min exibindo grão ferrítico de orientação Goss crescendo de forma descontínua sobre a matriz primária (Stoyka; Kovac; Julius, 2009).....	37
Figura 8 – Representação esquemática da mudança na distribuição do tamanho de grão no crescimento anormal de grão (adaptado de Humphreys; Hatherly, 2004).	38
Figura 9 – Micrografia esquemática de um aço ao silício mostrando a formação de um grão ilha no interior de um grão Goss anormal durante o avanço da frente de recristalização secundária (adaptado de Rajmohan; Szpunar, 2001).	39
Figura 10 – Liga Al-1%Mn deformada em 80% de redução, recozida em 580°C (a) por 1 h (3600 s) e (b) 8 dias (700000 s) e apresentando limitado crescimento normal de grão e completa recristalização secundária, respectivamente (Rios; Gottstein, 2001).....	46
Figura 11 – Crescimento anormal de grão num aço com 16%Cr e estabilizado ao nióbio (Siqueira; Sandim; Oliveira, 2008).....	46
Figura 12 – Evolução das componentes de textura das fibras α e γ em aços de baixo teor de carbono (adaptado de Hutchinson, 1999).	50
Figura 13 – ODF na seção de $\phi_2 = 45^\circ$ do aço Ti-Nb IF (a) 90% e (b) 98% de redução a frio (Saha; Ray, 2008).	51
Figura 14 – Cálculo da fração molar das fases presentes no aço Eurofer-97 em função da temperatura.	68
Figura 15 – Cálculo da composição química do a) Carboneto da família MC ($M = Ta$); b) VN previsto no aço Eurofer-97.	68
Figura 16 – Cálculo da composição química do carboneto do tipo $M_{23}C_6$ previsto no aço Eurofer-97 em função da temperatura.	70
Figura 17 – Dilatação em função da temperatura para três diferentes taxas de aquecimento: a) 1 °C/s; b) 5 °C/s; c) 30 °C/s.....	71
Figura 18 – Imagens do aço Eurofer-97 na condição como-recebido coletadas via a) difração de elétrons retroespalhados (EBSD); b) microscopia eletrônica de varredura (MEV) com 4000 vezes de ampliação.....	72
Figura 19 – Curva de encruamento do aço Eurofer-97 deformado em 40, 70, 80 e 90% de redução a frio.	73

Figura 20 – Microestrutura do aço Eurofer-97 depois de laminado a frio em diferentes graus de redução de espessura.	75
Figura 21 – Desorientação média de kernel do aço Eurofer-97 laminado a frio. As áreas em azul e vermelho representam aquelas de menor e maior energia interna acumulada, respectivamente.	76
Figura 22 – Desorientação média de kernel do aço Eurofer-97 laminado a frio mostrando a maior tendência dos contornos de grão a apresentarem desorientação superior a 45° (linhas em vermelho).	77
Figura 23 – Mapa da desorientação média de kernel do aço Eurofer-97. As linhas em branco referem-se aos contornos de grão alto ângulo desorientados entre 15° e 45°. As linhas em vermelho referem-se aos contornos de grão desorientados entre 45° e 63°...	78
Figura 24 – Mapas da desorientação média dos grãos (GAM) do aço Eurofer-97 depois de laminado a frio até 40-90% de redução. As linhas em vermelho referem-se aos contornos de grão desorientados entre 45° e 63°.....	80
Figura 25 – Desorientação em graus ao longo de dois grãos com diferentes orientações cristalográficas numa amostra do aço Eurofer-97 laminado a frio em até 70% de redução a frio.	81
Figura 26 – Curva de amolecimento do aço Eurofer-97 deformado em 40, 70, 80 e 90% de redução e recozido em vácuo entre 200 e 1350°C com intervalos de 100°C por 1 h.82	
Figura 27 – Micrografias do aço Eurofer-97 deformado em 90% de redução e recozido por 1 h em (a) 650°C, (b) 700°C e (c) 800°C. Os círculos indicam em (a) o início da recristalização secundária e em (c) a presença de grãos ilha (MEV, ERE).....	83
Figura 28 – Microestruturas típicas de recristalização primária em a) um aço inoxidável ferrítico (Yan <i>et. al.</i> , 2009); b) uma liga Fe-Si (Harase <i>et.al.</i> , 1991). Ambos os materiais foram laminados a frio e posteriormente recozidos.....	84
Figura 29 – Distribuição do tamanho de grão (em area) no estágio inicial do engrossamento microestrutural do aço Eurofer-97 previamente laminado a frio em 70 e 90% de redução.	85
Figura 30 – a) Cinética de recristalização secundária do aço Eurofer-97 deformado em 40, 70, 80 e 90% de redução e recozido em 750°C e 800°C por diversos intervalos de tempo; b) Valores do expoente de Avrami obtidos pela linearização da equação JMAK.	87
Figura 31 – Micrografias do aço Eurofer-97 deformado até 80% de redução e recozido em 750°C: 5 min, 15 min e 13,8 h (MEV, ERE).....	88
Figura 32 – Razão de aspecto do aço Eurofer-97 deformado em 40%, 70%, 80% e 90% de redução e recozido em 750°C por 1 h.....	90
Figura 33 – À direita um núcleo com tamanho anormal (em verde) circundado por contornos de morfologia côncava e com desorientação acima de 45°. À direita, ilustração esquemática da movimentação dos contornos côncavos (Burke; Turnbull, 1952; Reed-Hill, 1982; John, 2007).	91
Figura 34 – Mesotextura dos grãos anormais no estágio inicial de desenvolvimento no aço Eurofer-97 deformado em 70-90% de redução e recozido sobreposta com a distribuição de desorientação de Mackenzie.	92
Figura 35 – Mesotextura dos grãos no estágio final da RS no aço Eurofer-97 deformado em 70-90% de redução e recozido sobreposta com a distribuição de desorientação de Mackenzie.....	93
Figura 36. Distribuição da frequência dos contornos do tipo CSL a) no início da RS; b) após completa RS para 70% de redução prévia.....	95

Figura 37. Distribuição da frequência dos contornos do tipo CSL a) no início da RS; b) após completa RS para 90% de redução prévia.....	96
Figura 38 - Classificação e quantificação dos contornos de grão presentes entre grãos após recristalização primária (EBSD).	98
Figura 39 – Mapeamento de orientação (OIM) do aço Eurofer-97 deformado em 70% de redução e recozido em 750°C por 5 min.	100
Figura 40 – Mapeamento de orientações do aço Eurofer-97 (90% de redução e recozido em 800°C por 5 min). O círculo amarelo evidencia a região recuperada e as setas evidenciam o início ou protuberância (verde) e a completa (preto) formação dos grãos ilha.	100
Figura 41 – Mapeamento via EBSD do aço Eurofer-97 laminado em 80% de redução e recozido em 750 °C por 10 min. a) imagem de figura de polo (IPF); b) desorientação média do grão (GAM); c) desorientação dos contornos de grão (BMM).	101
Figura 42 – Caracterização elementar ao longo de um contorno entre um grão específico de tamanho anormal e a matriz no aço Eurofer-97 por meio da técnica de APT.....	103
Figura 43 - Mapas de composição elementar por meio da reconstrução por APT no aço Eurofer-97 (amostra com 90% de redução seguida de recozimento em 750°C por 1 h).	103
Figura 44 - Composição química das partículas encontradas quimicamente estáveis no aço Eurofer-97 em função da temperatura. Linhas preenchidas: valores calculados via Thermo-Calc; círculos: resultados de APT; cruzes: resultados de EDS.	104
Figura 45 – Imagens da amostra em lamela do aço Eurofer-97 no estágio inicial da RS coletada via FIB a) seção longitudinal; b) espessura da lamela.	106
Figura 46 – Imagens de MET do aço Eurofer-97. a) diferentes partículas localizadas ao longo de contornos de grão; b) duas partículas finas sobrepostas. A tabela apresenta a composição elementar de cada partícula e da matriz.	106
Figura 47 – Composição elementar do aço Eurofer-97 com início de RS via espectroscopia de energia dispersiva de raios X no modo de varredura ponto a ponto.	107
Figura 48 – Identificação das partículas de $M_{23}C_6$ via MET no aço Eurofer-97 em diferentes morfologias: a) partícula 1 (mais alongada); b) partícula 2 (mais esférica). A tabela apresenta a composição elementar de cada partícula e da matriz.	108
Figura 49 – Identificação das partículas de a) TaC; b) VN; c) partículas TaC e VN sobrepostas via MET no aço Eurofer-97. A tabela apresenta a composição elementar de cada partícula e da matriz.	109
Figura 50 - Macrotextura do aço Eurofer-97 nas condições i) “como-recebido”; ii) apenas laminado e iii) recozido depois de laminado apresentando completa RS e RS. FDOCs nas seções de a) $\varphi_2 = 0^\circ$ (constante); b) $\varphi_2 = 45^\circ$ (constante).	110
Figura 51 – Microtextura do aço Eurofer-97 nas condições: i) “como-recebido”; ii) apenas laminado e; iii) recozido depois de laminado apresentando completa RS e RS. FDOCs nas seções de a) $\varphi_2 = 0^\circ$ (constante); b) $\varphi_2 = 45^\circ$ (constante).	111
Figura 52 – FDOCs da microtextura do aço Eurofer-97 na condição “como-recebido” nas seções $\varphi_2 = 0^\circ$ (constante) e $\varphi_2 = 45^\circ$ (constante).	112
Figura 53 – Intensidade das componentes de macrotextura para as quatro reduções investigadas medidas na seção de $\varphi_2 = 0^\circ$ para: a) $\varphi_1 = 0^\circ$ (constante); b) $\Phi = 0^\circ$ (constante).	116
Figura 54 – Intensidade das componentes de textura medidas: a) ao longo da fibra α para $\varphi_1 = 0^\circ$ (constante); b) ao longo da fibra γ para $\Phi = 55^\circ$ (constante) para as quatro reduções investigadas.	117

Figura 55 – Imagens de MEV de alta resolução no modo ERE do aço Eurofer-97 laminado em: a) 70% e b) 80% de redução e recozido em 750 °C por 5 min.....	119
Figura 56 - Tamanho de grão do aço Eurofer-97 nas condições iniciais que antecedem os tratamentos térmicos de austenitização. À direita o material como-recebido; À esquerda o material com 80% de redução a frio e após RS.....	120
Figura 57 – Microestruturas martensíticas do aço Eurofer-97 via MEV de alta resolução (ERE) para os diferentes tamanhos iniciais de grão ferrítico e temperaturas de austenitização.....	121
Figura 58 – Mapeamentos via EBSD do aço Eurofer-97 na condição “como-recebido” após austenitização por 1 h entre 900 e 1300°C.....	122
Figura 59 - Mapeamentos de EBSD do aço Eurofer-97 após RS e austenitizado por 1 h entre 900 e 1300°C.	123
Figura 60 – O gráfico à esquerda mostra a evolução do tamanho das ripas de martensita do aço Eurofer-97 em função do tamanho inicial de grão e da temperatura de austenitização. As imagens à direita foram coletadas via MEV de alta resolução (ERE) do material com RS após austenitização por 1 h em 900 e 1300 °C.	124
Figura 61 – Imagens via MO do aço Eurofer-97 para ambas condições iniciais e para uma mesma temperatura de austenitização (1300 °C).	125
Figura 62 – Tamanho de grão da austenita primária via reconstrução automática (ARPGE) do aço Eurofer-97 na condição “como-recebido” após austenitização por 1 h em diferentes temperaturas entre 900 e 1300°C.....	125
Figura 63 – Tamanho de grão da austenita primária para diferentes temperaturas de austenização do aço Eurofer-97 previamente na condição “como-recebido”.	126
Figura 64 – Curva de endurecimento dos materiais de partida do aço Eurofer-97 depois de austenitizados por 1 h entre 900 e 1300°C com intervalos de 100°C.....	127
Figura 65 - Imagens via MEV de alta resolução (ERE) das microestruturas martensíticas dos materiais de partida austenitizados em 900 °C por 1 h. Acima o aço Eurofer-97 como-recebido (AR) e abaixo após completa recristalização secundária (RS).....	130
Figura 66 – À direita imagens via MEV de alta resolução (ERE) do aço Eurofer-97 austenitizado em 1300 °C por 1 h previamente com completa RS. À esquerda difratogramas via EDS apresentando as análises elementar de algumas partículas referentes a estas imagens.....	131
Figura 67 – Imagens via MEV de alta resolução (ERE) dos materiais de partida temperados após austenitização por 1 h em 1300°C. Acima, o aço Eurofer-97 condição “como-recebido” (AR) e abaixo após completa RS.	131
Figura 68 – Diagrama de Schaeffler-Schneider. O ponto em vermelho indica os valores calculados para do Ni e Cr equivalentes com base na composição química do aço Eurofer-97.....	132
Figura 69 – Quantidade de austenita retida nos materiais de partida do aço Eurofer-97 austenitizados e temperados. Valores coletados a partir das medidas de DRX e EBSD.	134
Figura 70 – Material de partida do aço Eurofer-97 com completa RS e austenitizado por 1 h em 1300°C evidenciando a presença de partículas bem finas ao longo dos contornos das ripas de martensita.....	134
Figura 71 - Microtextura do aço Eurofer-97 como-recebido e austenitizado em temperaturas entre 900 e 1300 °C. FDOCs nas seções de $\varphi_2 = 0^\circ$ (constante) e $\varphi_2 = 45^\circ$ (constante).	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Componentes ideais de textura para materiais ccc laminados a frio. Adaptado de Hughes (Hughes; Hansen, 1997).	49
Tabela 2. Composição química do aço Eurofer-97 especificada pelo fabricante.....	57
Tabela 3. Condições metalúrgicas das amostras para medições de textura via difração de raios X.	62
Tabela 4. Temperaturas de transformação de fase, A_{C1} , A_{C3} , M_s e M_f , do aço Eurofer-97 em função da taxa de aquecimento.....	70
Tabela 5. Quantidade de contornos de alto ângulo no material apresentando completa RS em função da quantidade de deformação prévia.....	89
Tabela 6. Valores da fração de contornos do tipo CSL presentes ao redor dos núcleos de tamanho anormal e dos grãos após completa RS nas amostras previamente laminadas a frio até 70 e 90% de redução.	97
Tabela 7. Fração atômica (%) da partícula de $M_{23}C_6$ e da matriz a ela vizinha.	104
Tabela 8. Composição química coletada via EDS (MET) (% em peso).	109
Tabela 9. Temperatura de início da transformação martensítica para cada tamanho de grão da austenita primária via ARPGE do aço Eurofer-97.	129

SUMÁRIO

1.	Introdução, justificativas e objetivos	17
2.	Revisão da literatura	21
2.1	O reator de fusão nuclear e suas exigências em termos de materiais	21
2.2	Aços inoxidáveis ferrítico-martensíticos de atividade reduzida (RAFM).....	25
2.2.1	Aço inoxidável RAFM Eurofer-97	27
2.2.1.1	Aço Eurofer-97 na condição revenida (como-recebido)	30
2.2.1.2	Recozimento do aço Eurofer-97 em condições próximas da vida em serviço em reatores termonucleares de fusão	30
2.3	O estado encruado	31
2.4	Evolução da microestrutura de deformação	32
2.5	Recuperação.....	33
2.6	Recristalização primária	34
2.7	Crescimento normal de grão.....	36
2.8	Crescimento anormal de grão (recristalização secundária)	37
2.9	Recozimento de materiais contendo partículas	42
2.9.1	Recristalização primária em materiais contendo partículas.....	43
2.9.2	Crescimento de grão em materiais contendo partículas.....	44
2.10	Cinéticas de recristalização primária e secundária	46
2.11	Teorias da nucleação orientada e do crescimento seletivo	47
2.12	Textura de laminação a quente	48
2.13	Textura de laminação.....	48
2.14	Textura de recristalização primária	52
2.15	Textura de recristalização secundária.....	53
2.16	Transformação martensítica	55
3.	Materiais e métodos.....	57
3.1	Material.....	57
3.2	Métodos	57
3.2.1	Cálculo da quantidade de fases do aço Eurofer-97	57
3.2.2	Dilatometria	58
3.2.3	Laminação a frio	58
3.2.4	Corte e encapsulamento	58
3.2.5	Recozimentos isotérmicos e austenitização	59
3.2.6	Medidas de dureza	59
3.2.7	Preparação metalográfica.....	60
3.2.8	Caracterização microestrutural	60
3.2.8.1	Cinética de recristalização secundária.....	60
3.2.8.2	Razão de aspecto (RA).....	61
3.2.8.3	Determinação da textura via difração de raios X	62
3.2.8.4	Quantificação da austenita retida via difração de raios X.....	62
3.2.8.5	Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)	63
3.2.8.6	Tomografia por sonda atômica (APT)	64
3.2.8.7	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	65
3.2.8.8	Tamanho de grão austenítico.....	66
4.	Resultados e discussão	67
4.1	Cálculo da quantidade das fases	67
4.2	Dilatometria.....	70
4.3	Microestrutura do material na condição “como-recebido” (MEV e EBSD)	72
4.4	Curvas de encruamento	72

4.5	Microestrutura do material laminado (EBSD)	73
4.6	Curvas de amolecimento isócronas	81
4.7	Microestruturas do material no estado recozido (MEV)	83
4.8	Razão de aspecto	89
4.9	Distribuição de desorientações (EBSD)	90
4.10	Microestruturas do material depois de laminado e recozido (EBSD)	98
4.11	Tomografia por sonda atômica (APT).....	102
4.12	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	105
4.13	Macrotextura (DRX) e microtextura (EBSD)	109
4.13.1	A ocorrência de RS no aço Eurofer-97: considerações finais.....	118
4.14	Transformação martensítica	120
	Referências	140

1. Introdução, justificativas e objetivos

A busca por novas fontes de energia limpa, segura e renovável se faz cada vez mais necessária devido à anunciada escassez das fontes energéticas tradicionais e à reconhecida influência que a queima de combustíveis fósseis exerce na provável aceleração das mudanças climáticas (GIACOMELLI, 2009; LIOR, 2010). A construção do reator experimental ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*) em Cadarache (França) propõe gerar energia limpa e renovável por meio da fusão nuclear. Trata-se de um projeto ambicioso desenvolvido por um consórcio internacional e que se baseia no desenvolvimento da tecnologia de geração e confinamento do plasma para geração de energia. Para tanto, há a necessidade de se desenvolver materiais capazes de suportar os elevados fluxos térmicos e os danos potenciais devido aos elevados fluxos de nêutrons rápidos gerados no plasma (BARABASH, 2004; GAGANIDZE *et al.*, 2006; ZINKLE, WAS, 2013; YAN *et al.*, 2013).

O reator ITER utilizará materiais estruturais convencionais, em especial o aço austenítico AISI 316-L(N), uma modificação do aço AISI 316L com baixos teores de carbono ($< 0,03\%$) e de nitrogênio (0,08-0,16). Dependendo dos resultados obtidos no ITER com relação aos painéis de teste modulares (TBMs)¹, novos materiais estruturais precisarão ser aperfeiçoados para a construção do futuro reator de demonstração DEMO, cuja previsão mais otimista para o início das operações é 2040 (BARABASH, 2004; FIORE, 2006). Dentre os candidatos para a construção dos componentes estruturais do futuro reator de fusão DEMO destacam-se os aços ferrítico-martensíticos de atividade radioativa reduzida (BOLT *et al.*, 2004; LÄSSER *et al.*, 2007; LUCON; VANDERMEULEN, 2009; ZINKLE; BUSBY, 2009). Trata-se de aços inoxidáveis ferríticos modificados contendo entre 9 e 16% em peso de cromo, sendo que um deles, em particular, é o aço denominado Eurofer-97. Este aço, apesar do avançado estágio de desenvolvimento e qualificação de potenciais fornecedores, ainda carece de um entendimento mais aprimorado da evolução de sua microestrutura, textura e propriedades mecânicas em altas temperaturas.

Para aplicações em altas temperaturas na indústria nuclear, o aço Eurofer-97 precisa ser conformado plasticamente durante a confecção dos componentes estruturais.

¹ Do inglês “*Test Blanket Modules*”.

A deformação plástica introduz defeitos que são o potencial termodinâmico para a recristalização primária. Sob elevadas temperaturas e por longos tempos, outras reações, além da recristalização primária, podem ocorrer, tal como o crescimento anormal de grão (ou recristalização secundária), reduzindo a resistência mecânica do material e alterando sua textura cristalográfica durante a vida em serviço. A ausência local de partículas finas e estáveis abaixo de 800°C, além da presença de texturas fortes de deformação e de recristalização neste aço, contribui para a eventual ocorrência de crescimento anormal de grão. É importante considerar que, mesmo sob refrigeração, picos de temperatura causados por eventuais instabilidades do plasma podem ocorrer no reator. Por isso, os materiais utilizados na confecção dos componentes estruturais do reator podem sofrer modificações microestruturais indesejáveis associados também à transformação martensítica durante o subsequente resfriamento.

O objetivo desta Tese de Doutorado é avaliar a estabilidade microestrutural (térmica) do aço ferrítico-martensítico Eurofer-97 (9%Cr em peso) quando laminado a frio e recozido isotermicamente numa ampla faixa de temperaturas (200-1350°C) próximas daquelas esperadas nas paredes da câmara de confinamento do plasma no reator de fusão. Os estudos neste aço foram separados em duas vertentes distintas.

Primeiro, o material laminado (40, 70, 80 e 90%) foi recozido em temperaturas dentro do campo ferrítico (200-800°C) e avaliado quanto à ocorrência de reações de restauração devido às recristalizações primária e secundária e a conseqüente mudança de textura associada. A maior parte dos trabalhos publicados sobre recristalização secundária em aços limita-se aos chamados aços elétricos (Fe-Si) com grão orientado (forte textura tipo Goss $\{110\}<100>$) utilizados na fabricação de motores e transformadores elétricos mais eficientes. Dentre as possíveis hipóteses propostas para explicar o crescimento anormal de grão nos aços elétricos, nenhuma explica este fenômeno de forma absolutamente inequívoca, daí a razão para novas investigações em outros materiais. Vários estudos abordam a evolução da microestrutura e da textura em aços Fe-Si e em aços de baixo carbono, mas muito pouco é reportado sobre os mecanismos de formação da textura de recristalização secundária em aços ferríticos com alto teor de cromo. Na segunda vertente, os estudos estendem-se à transformação martensítica neste aço quando austenitizado em temperaturas mais elevadas no campo austenítico (900-1300°C). Diferentemente do que já foi reportado na literatura para outros aços, ainda existem dúvidas associadas à transformação martensítica no aço Eurofer-97 e sua influência na microestrutura e na textura após esta transformação. O

tamanho de grão austenítico antes da transformação afeta o desenvolvimento e as características finais das ripas de martensita após a têmpera. Além disso, a elevação da temperatura pode acarretar na dissolução de carbonetos que, por sua vez, auxiliam na nucleação das ripas de martensita e no aumento da fração de austenita retida.

Medidas de dilatométrica permitiram determinar as temperaturas das principais transformações de fase, tais como as A_{C1} e A_{C3} , ajudando a delimitar os intervalos de temperatura nos quais os fenômenos de recuperação, recristalização primária, crescimento anormal de grão e transformação martensítica ocorrem. Cálculos termodinâmicos para avaliação das fases estáveis em função da temperatura foram realizados com auxílio do *software* Thermo-Calc em todo o intervalo de temperatura estudado (200-1350°C).

A cinética do crescimento anormal de grão foi determinada com o uso de metalografia quantitativa via microscopia eletrônica de varredura (MEV) convencional. A técnica de difração de raios X foi útil para determinar a evolução global da textura, enquanto que a técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) possibilitou identificar o provável mecanismo de nucleação da recristalização secundária, além dos resultados de micro- e de mesotextura.

Aspectos relativos à subdivisão dos grãos austeníticos durante a transformação martensítica, tais como espessura e morfologia das ripas de martensita, além da microtextura resultante, foram avaliados via mapeamentos de EBSD e imagens obtidas junto ao MEV de alta resolução. A técnica de difração de raios X foi útil para estimar a quantidade de austenita retida nas amostras martensíticas. Imagens obtidas via microscopia ótica (MO) e simulações para reconstrução automáticas (*software* ARPGE) foram utilizadas para estimar o tamanho médio de grão da fase-mãe (austenita) em função da temperatura de austenitização.

A identificação de partículas depois do recozimento e da austenitização foi realizada por meio da determinação da composição química via espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) junto ao MEV de alta resolução, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e tomografia por sonda atômica (APT). A avaliação de todas estas alterações microestruturais e do comportamento mecânico deste material em temperaturas entre 200 e 1350°C também foi realizada por meio de medidas de magnetização e de microdureza Vickers.

A especificação de componentes mecânicos adequados para atender as condições previstas em projeto do reator de fusão nuclear requer o levantamento

aprimorado e abrangente de informações (*data survey*) das características microestruturais e mecânicas dos potenciais candidatos. A avaliação da estabilidade microestrutural (térmica) é uma questão de absoluta relevância neste caso. Assim, a importância dos resultados apresentados nesta Tese é a de contribuir para o aprimoramento desta base de dados referentes ao desempenho do aço Eurofer-97 quando exposto em altas temperaturas, permitindo a utilização deste aço de forma mais confiável, caso seja selecionado. Além disso, com base nos presentes resultados, novas aplicações em outras áreas podem surgir para esta classe de aços ferrítico-martensíticos, como, por exemplo, no setor de petróleo e gás e também em reatores de fissão.

2. Revisão da literatura

2.1 O reator de fusão nuclear e suas exigências em termos de materiais

A possibilidade de obtenção de energia limpa, segura e renovável por meio da fusão nuclear culminou no desenvolvimento do projeto de um reator experimental de fusão nuclear, o ITER (Figura 1). A construção do reator experimental ITER, em Cadarache, é um projeto internacional de pesquisa que tem como objetivo demonstrar as viabilidades científica e tecnológica de geração de energia por meio da fusão nuclear, sem a geração de gases do efeito estufa, além de a quantidade de resíduos radioativos ser próxima de zero (FIORE, 2006). O programa ITER reúne como membros do consórcio a União Européia, Rússia, China, Japão, Estados Unidos e Coreia do Sul e conta com um orçamento de €13 bilhões para um prazo de 30 anos (ANDREANI *et al.*, 2004; FIORE, 2006). A título de informação, em um reator de fusão nuclear, como o proposto pelo programa ITER, 400 kg de combustível (100 kg de deutério e 300 kg de trítio, por exemplo) podem gerar aproximadamente a mesma quantidade de energia (1000–1500 MWe) que 175 t de urânio natural, $1,8 \cdot 10^6$ t de óleo ou $2,6 \cdot 10^6$ t de carvão.

Durante a reação de fusão nuclear, dois átomos leves se fundem (plasma) gerando outros inertes, porém mais pesados, além de nêutrons e energia, conforme ilustrado na Figura 2(a). Para que esta reação de fusão aconteça é necessário que o critério de Lawson seja atendido (HERRMANN, 2014). Neste caso, o produto entre a pressão (P) do plasma e o tempo de confinamento da energia gerada (τ) deve ser maior que o valor de 25 atm.s. Por isso, a maior dificuldade encontrada para que esta reação ocorra (mesmo em escala laboratorial) é manter, por confinamento magnético e durante um tempo razoável, determinada quantidade de plasma de D e T em condições adequadas de temperatura e pressão para que ocorra a fusão, liberando uma quantidade de energia maior que a consumida (PARKER *et al.*, 1997; ZIMMERMANN; SANDIM; PADILHA, 2010; HERRMANN, 2014). O confinamento do plasma é feito por meio da aplicação de fortes campos magnéticos gerados por magnetos supercondutores (Nb_3Sn), para evitar que o plasma toque as paredes do reator (Figura 2(b)).

Figura 1 - O equipamento ITER (adaptado de www.iter.org). O homem à direita na base do reator dá uma idéia da escala (adaptado de www.iter.org).

Figura 2 - a) A reação de fusão nuclear (Herrmann, 2014); b) confinamento do plasma no interior da câmara de vácuo do reator (adaptado de www.iter.org).

Mesmo que durante o funcionamento do reator os componentes estruturais não estejam expostos diretamente ao plasma (*plasma facing materials*), a reação de fusão promove a formação de resíduos (nêutrons e partículas α , por exemplo), além de um gradiente de temperatura, que podem prejudicar a eficiência do equipamento (Figura 2(a)).

Estudos recentes mostram que, apesar dos significativos avanços no setor de fusão nuclear, dar início à reação de fusão auto-sustentável ainda é um obstáculo importante a ser superado (HURRICANE, 2014; HERRMMANN, 2014).

Dois dos componentes estruturais mais importantes do reator são a “*camada fértil*” (em inglês *breeding blanket*) e o “*diversor*” (em inglês, *divertor*) mostrados na Figura 3 (LINDAU; MÖSLANG; RIETH, 2005). Localizado ao longo da parte inferior da câmara de vácuo o diversor age como um gigante sistema de escape. Sua principal função é extrair o calor (CHUYANOV, 1996) e remover as “*cinzas*” da reação de fusão (partículas α), o combustível não queimado e as partículas arrancadas por erosão, as quais afetam negativamente a qualidade do plasma. Ele é composto por duas partes principais: os componentes mais externos e, portanto, mais próximos do plasma e uma estrutura de apoio confeccionada principalmente com aços inoxidáveis. Embora os nêutrons e o gás hélio não sejam radioativos, todos os materiais estruturais que compõem o diversor e os outros componentes podem ser ativados quando bombardeados pelos nêutrons. Esse problema é minimizado pela escolha criteriosa de elementos de liga pouco propensos à ativação radioativa ou presentes em teores muito baixos. Os materiais estruturais que compõem estes componentes precisam de baixa ativação radioativa (por cerca de 100 anos) e alcançar uma vida útil em serviço em torno de 5 anos, ou seja, 150 dpa² (JANESCHITZ *et al.*, 2006). Estes materiais quando expostos durante algum tempo à radiação, liberam níveis menos danosos de radioatividade em tempos mais curtos; algo da ordem de centenas de anos para a fusão contra dezenas de milhares de anos como no caso da fissão nuclear, com sensível redução do impacto ambiental (LUCON *et al.*, 2006).

Outro ponto importante é a elevada energia cinética dos nêutrons que deslocam os átomos destes materiais de suas posições originais durante as colisões promovendo a formação de lacunas e intersticiais. Neste caso, o que ocorre é a mudança progressiva da microestrutura por meio da aglomeração destes defeitos (coalescência) promovendo o inchamento do material com forte impacto nas propriedades mecânicas. Além disso, a transformação da energia cinética dos nêutrons em calor após a colisão aumenta o fluxo térmico, podendo desencadear transformações de fase termicamente ativadas e alterações significativas das propriedades mecânicas destes componentes.

²dpa: “*displacements per atom*”. É o parâmetro utilizado para medir a quantidade de vezes que cada átomo é deslocado de sua posição original na rede cristalina do material por partículas que, neste caso, são os nêutrons provenientes da reação da fusão nuclear.

Figura 3 – À esquerda a câmara de vácuo; à direita acima a camada fértil (“*breeding blanket*”) e abaixo o divisor (“*divertor*”) na câmara de vácuo do ITER (adaptado de www.iter.org).

Dentre os materiais metálicos candidatos aos componentes do divisor expostos ao plasma, destacam-se os metais refratários e suas ligas, tais como W, Ta, Mo e Nb (TAVASSOLI, 2002). O tungstênio leva vantagem devido a sua superior condutividade térmica e maior resistência à fragilização por hidrogênio. Por outro lado, os metais Nb, Ta e Mo, dependendo do teor de intersticiais (C, N, O e H), podem apresentar maior tenacidade à fratura que o W (JANESCHITZ *et al.*, 2006). Mo e Nb, por outro lado, são susceptíveis à ativação radioativa. A resistência mecânica e a resistência à fluência também desempenham papéis importantes na seleção do material. No momento, a liga mais promissora é a W-1%La₂O₃.

O segundo grupo importante de materiais metálicos estruturais é formado pelos aços ferrítico-martensíticos, com ou sem adição de nanopartículas de ítria (Y₂O₃), denominadas EUROFER (UKAI *et al.*, 1998; TAVASSOLI, 2002; EL-GENK; TOURNIER, 2005; LINDAU; MÖSLANG; RIETH, 2005). O terceiro envolve os aços inoxidáveis austeníticos, especialmente o aço AISI 316L(N), uma modificação do aço AISI 316L, contendo baixos teores de carbono (abaixo de 0,03%) e nitrogênio (0,08 a 0,16%).

A construção de um primeiro protótipo de reator comercial, o reator de demonstração (DEMO), dependerá do desempenho destes materiais quando expostos aos elevados fluxos térmico e de nêutrons no ITER (ANDREANI *et al.*, 2004), por meio do acompanhamento das modificações microestruturais dos materiais instalados nos TBMs (cupons que sofrerão os elevados fluxos térmicos e de nêutrons). É necessário ressaltar que não existem instalações no momento capazes de reproduzir as condições esperadas em termos de fluxos térmicos e de nêutrons rápidos para que novos materiais possam ser testados.

Com mais maturidade, ou seja, por meio de novos conceitos e tecnologias, o reator DEMO será capaz de promover, numa primeira etapa, projetos de melhorias do divisor e da camada fértil. Caminhando neste sentido, o reator DEMO poderá entrar em sua fase de maior rendimento qualificando a fusão como a mais nova fonte de energia econômica e ecologicamente viável.

2.2 Aços inoxidáveis ferrítico-martensíticos de atividade reduzida (RAFM)

O desenvolvimento dos aços ferrítico-martensíticos à base de cromo e molibdênio para aplicações em altas temperaturas teve seu início na década de 1920. Aços contendo 9-12%Cr-Mo foram os primeiros a serem testados nos programas de pesquisa em materiais estruturais para aplicação em tecnologias de fusão nuclear em meados da década de 80 (KLUEH; NELSON, 2007; RIETH *et al.*, 2003). Pesquisas iniciais demonstraram a superior resistência ao inchamento, boa resistência à corrosão e à oxidação em alta temperatura, além da elevada resistência à ruptura por fluência que estes materiais apresentam quando comparados com os aços inoxidáveis austeníticos utilizados nesta área até o momento (KLUEH *et al.*, 2002; KLUEH; NELSON, 2007; XIN *et al.*, 2009). Além disso, estes aços ligados ao cromo apresentam maior condutividade térmica que os austeníticos e que se mantém constante, aproximadamente, até 700°C (IOLTUKHOVSKY, 1996). Esta característica garante aos componentes confeccionados com estes materiais um menor potencial para o desenvolvimento de tensões térmicas internas. Assim, as principais limitações dos aços inoxidáveis austeníticos sob elevada temperatura e irradiação de nêutrons, que são baixas propriedades térmicas, maior inchamento e a fragilização devido à elevada produção de hidrogênio e hélio, podem ser contornadas com a substituição pelos aços inoxidáveis ferrítico-martensíticos (KLUEH *et al.*, 2002; XIN *et al.*, 2009).

Os estudos nesta classe de materiais evoluíram para os chamados aços ferrítico–martensíticos de reduzida atividade radioativa (RAFM) que, além das características anteriormente mencionadas, agregam boa conformabilidade e elevada tenacidade. Estas propriedades são necessárias em função da complexa geometria dos componentes estruturais. Estes são materiais que também resistem em maior grau à ativação por irradiação de nêutrons ou ainda que, se ativados, desenvolvem baixos níveis de radioatividade sofrendo pouca deterioração e garantindo maior segurança durante a vida em serviço. O campo de aplicação destes materiais torna-se cada vez mais amplo e, por isso, eles demonstram ser uma boa alternativa para a confecção de componentes estruturais com aplicações em reatores term nucleares de fusão.

Os aços RAFM contêm de 9 a 18% em peso de cromo e seu desenvolvimento abrange a substituição do molibdênio em aços convencionais 9-12%Cr-Mo por tungstênio e/ou vanádio e a substituição de nióbio por tântalo (KLUEH; NELSON, 2007). O objetivo é determinar a composição que assegure boas características metalúrgicas e propriedades mecânicas tão boas quanto ou até melhores que as dos aços 9-12%Cr-Mo (FERNÁNDEZ *et al.*, 2001). Isso passa, necessariamente, pela exclusão ou redução até níveis muito baixos dos teores dos elementos passíveis de transmutação radioativa (LUCON *et al.*, 2006). A estrutura cristalina destes aços modificados (RAFM), em função da substituição destes elementos indesejáveis, inibe a formação de vazios ou bolhas de hélio por irradiação de nêutrons, oferecendo uma maior resistência ao inchamento e à fragilização (SALAVY *et al.*, 2009). No entanto, estes aços apresentam uma queda acentuada em sua resistência quando em temperaturas acima de 500°C e, também, um deslocamento da temperatura dútil-frágil para acima da temperatura ambiente quando irradiados abaixo de 300-350°C. Portanto, o intervalo 300-550°C é considerado a faixa de temperatura de operação ideal desta classe de materiais, tornando-os fortes candidatos para fabricação destes componentes para o reator ITER; entretanto, para aplicação no reator DEMO, pesquisas adicionais ainda são necessárias (SALAVY *et al.*, 2009; BALUC *et al.*, 2007).

Dentre todos os aços inoxidáveis ferrítico-martensíticos de reduzida atividade radioativa estão os materiais desenvolvidos junto aos laboratórios europeus, denominadas EUROFER. Estas ligas estão sendo aperfeiçoadas também por diversos outros países (Japão, EUA, China e na União Européia) em função de específicas modificações químicas (BALUC *et al.*, 2007) para atender às exigências rigorosas das indústrias nucleares. Estas ligas são produzidas em duas variantes (ZIMMERMANN;

SANDIM; PADILHA, 2010), com e sem dispersão de óxidos (ODS; "*Oxide Dispersion Strengthened*") e, até o momento, a mais promissora desta série é a liga ODS-EUROFER com 9% em peso de cromo e 0,3% em peso de Y_2O_3 (KOHYAMA; MARDER, 1996) desenvolvidas pelo ex-FZK³ (*Forschungszentrum Karlsruhe*), atual KIT (*Karlsruher Institut für Technologie*), em cooperação com a França e a Rússia. A substituição das atuais ligas RAFM pelas endurecidas por dispersão de óxidos permite um substancial aumento da temperatura de trabalho de 550°C para 650°C o que as tornou a mais promissora, ou seja, referência na Europa (JANESCHITZ *et al.*, 2006).

Para uso tecnológico nas indústrias nucleares, estas ligas geralmente são normalizadas, mas usualmente revenidas logo em seguida (KLUEH; NELSON, 2007). A normalização consiste na austenitização do aço por meio do aquecimento em temperaturas acima de A_1 e, posteriormente, resfriadas ao ar formando uma martensita macia. Sua microestrutura pode variar de totalmente martensítica a totalmente ferrítica após o revenimento. Os aços, em especial aqueles contendo 9-12% Cr (IOLTUKHOVSKY, 1996), possuem ainda carbonetos, nitretos, carbonitretos e fases intermetálicas na condição revenida. Todas estas condições (composição química, tratamentos térmicos, dentre outras) permitem obter microestruturas mais adequadas no estado revenido, possibilitando uma enorme gama de propriedades.

2.2.1 Aço inoxidável RAFM Eurofer-97

Uma nova liga RAFM pertencente à família Eurofer, de composição química simplificada Fe-9Cr-1WVTa denominada Eurofer-97, foi desenvolvida e disponibilizada a partir de 1999 para diversos laboratórios europeus e brasileiros (o presente caso) para os mais diversos tipos de pesquisas (RIETH *et al.*, 2003). O objetivo é controlar e aperfeiçoar a composição química deste aço para melhorar suas propriedades e reduzir, sempre que possível, os teores dos elementos indesejáveis (KLIMENKOV *et al.*, 2011). Por este motivo, é necessário amplo conhecimento a respeito do desenvolvimento de sua microestrutura e conseqüentes propriedades mecânicas nos estágios: *i*) após revenimento (como-recebido) e *ii*) sob algumas condições que simulam algo próximo da sua atuação em reatores termonucleares de fusão.

³ O FZK passou a se chamar *Karlsruhe Institut für Technologie* (KIT) em 2009.

Em relação ao aço Eurofer-97, o teor de 9% em peso de cromo foi considerado o mais apropriado para obter microestruturas adequadas, moderada resistência à corrosão e baixa temperatura de transição dúctil-frágil (DBTT) (IOLTUKHOVSKY, 1996; LIDAU; SCHIRRA, 2001). Além disso, em específico, aços inoxidáveis ferríticos pouco ligados contendo até, aproximadamente, 11% de cromo já apresentam aplicação técnica similar às encontradas em outros aços ferríticos com teores de Cr mais elevados (RAABE, 1996). O tântalo estabiliza o tamanho de grão ferrítico via formação de carbonetos e melhora a resistência e a DBTT enquanto que 1% de tungstênio colabora para um aço com a baixa ativação por irradiação e ganhos em resistência à tração, ductilidade e resistência à fluência (KLIMENKOV *et al.*, 2011; LINDAU; SCHIRRA, 2001; LINDAU *et al.*, 2002). Quando a quantidade de tungstênio é elevada para 2,5% ocorre um aumento da resistência mecânica do material, mas pequena queda na sua capacidade de alongamento. Este comportamento muda muito pouco se este teor for elevado para 3,5% o que não é verdadeiro para a DBTT deste aço que, por sua vez, aumenta significativamente (KLUEH *et al.*, 2002). O aumento do teor de carbono causaria a diminuição da tenacidade, da soldabilidade e da resistência à corrosão enquanto que maiores teores de manganês poderiam promover a fragilização do material (ZIMMERMANN; SANDIM; PADILHA, 2010).

Alano (ALANO *et al.*, 1998) reporta a influência da variável composição química sobre as transformações de fase de diferentes aços FeCrWVTa de reduzida atividade radioativa. Em seus estudos o aquecimento até o campo austenítico em diferentes ligas foi realizado com taxas entre 0.008–0.01°C/s. A Figura 4 mostra as temperaturas de transformação de fase durante o aquecimento para cada sistema em questão. O círculo em vermelho destaca a faixa de composição química mais próxima daquela referente ao aço Eurofer-97 a partir da qual se torna possível determinar quais seriam as aceitáveis temperaturas de transformação de fase deste aço, A_{c1} (A_s) e A_{c3} (A_f), algo próximo de 810°C e 870°C, respectivamente.

O diagrama CCT (*continuous-cooling-transformation*) do aço Eurofer-97 mostrado na Figura 5 fornece importantes informações sobre as transformações de fase deste aço quando resfriado continuamente, sob diferentes taxas, a partir do campo austenítico. Para todas as ligas RAFM os seus respectivos diagramas CCT exibem dois principais campos de fase quando resfriado a partir do campo austenítico, são eles os campos ferrítico e martensítico separados pela menor e pela maior taxa de resfriamento (λ) as quais a liga pode ser submetida.

Figura 4 – Temperaturas de transformação de fase, A₁ e A₃ para diferentes aços RAFM (adaptado de Alano *et al.*, 1998).

Figura 5 – Diagrama CCT para o aço Eurofer-97 utilizando diferentes taxas de resfriamento a partir do campo austenítico em 980°C (adaptado de Lindau; Schirra, 2001). A representa a fase austenita, F representa a ferrita, M a martensita e C a presença de carboneto. O símbolo λ refere-se à taxa de resfriamento desta liga a partir 980°C.

2.2.1.1 Aço Eurofer-97 na condição revenida (como-recebido)

O aço Eurofer-97 (incluindo as ligas contendo de 5 a 12% de Cr) forma martensita prontamente após a laminação a quente seguida de resfriamento ao ar até a temperatura ambiente. Para tal, é necessária a realização de revenimento para restaurar a ductilidade deste aço. Além disso, Alano e colaboradores concluíram que o revenimento deve ser feito acima de 700°C para promover a precipitação de finos carbonetos que endurecem o aço (ALANO *et al.*, 1998).

A microestrutura do aço Eurofer-97 na condição revenida consiste de uma matriz ferrítica, com menor densidade de discordâncias, que se apresenta bastante heterogênea, alternando regiões recuperadas e recristalizadas, separadas por interfaces diversas (antigos contornos de grão austeníticos, contornos de macla, subgrãos e partículas diversas) (PEŠIČKA *et al.*, 2003). Nesta condição, o aço Eurofer-97 possui partículas de carboneto de cromo da família $M_{23}C_6$ ($M = Cr, Fe$) com tamanhos de até 1 μm nos contornos de subgrão (SCHAEUBLIN *et al.*, 2002) enquanto que TaC, NbC, TiN e VN são encontrados no interior dos grãos (KLIMENKOV *et al.*, 2011; MARUYAMA; SAWADA; KOIKE, 2001). Fases de Laves (Fe_2Mo e Fe_2W) são reportadas em aços contendo W e Mo em teores mais elevados (KLUEH *et al.*, 2002).

A precipitação de TaC ocorre em temperaturas acima da temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ (KLIMENKOV *et al.*, 2011). O revenimento em temperaturas elevadas forma partículas de TaC muito finas (próximo de 30 nm) e bem dispersas quando comparadas com os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e as Fases de Laves. Além disso, a distribuição de tamanho e a forma dos precipitados não sofrem grandes alterações para diferentes tempos de revenimento. Estes precipitados mais finos são estáveis mesmo após longos recozimentos em 400, 500 e 600°C não modificando a resistência mecânica do aço Eurofer-97 nem mesmo sua temperatura de transformação dúctil-frágil.

2.2.1.2 Recozimento do aço Eurofer-97 em condições próximas da vida em serviço em reatores termonucleares de fusão

A literatura não reporta muitos trabalhos versando sobre o comportamento do aço Eurofer-97 na condição como-deformado e recozido. Zimmermann estudou o comportamento do aço Eurofer-97 frente à recristalização primária. Sua investigação abordou, dentre outros aspectos, o levantamento das curvas de encruamento e de

amolecimento isotérmico deste aço. Deve-se ressaltar que não foi realizado um acompanhamento da evolução da textura deste material (ZIMMERMANN, 2009).

Pelo fato de o aço Eurofer-97 não ser um material do tipo ODS, como o ODS-Eurofer, os resultados de Zimmermann mostram que para 80% de redução a frio a recristalização ocorre completamente acima de 650°C. Contudo, o crescimento anormal de grão no aço Eurofer-97 foi observado quando o aço foi recozido em temperaturas da ordem de 750°C, do mesmo modo que no trabalho de Zimmermann, porém sem um aprofundamento neste tópico.

2.3 O estado encruado

Materiais metálicos e suas ligas podem ser deformados plasticamente pela aplicação de um esforço mecânico (tração, compressão, laminação ou torção). Em metais puros com estruturas cristalinas cfc e ccc, por exemplo, o mecanismo que mais favorece a deformação plástica é o escorregamento dos planos de maior densidade atômica que, por sua vez, depende da movimentação de discordâncias pela atuação de tensões cisalhantes (DIETER, 1988; KUHLMANN-WILSDORF; HANSEN, 1991; HATHERLY, 1992; PARK; PARKER, 1989). Em alguns casos a deformação plástica é possível pela ocorrência de outros mecanismos alternativos de deformação, tais como a maclação mecânica (MEYERS; MURR, 1978; CARPENTER; TAMURA, 1926).

Observa-se que o esforço para prosseguir com a deformação é sempre crescente, resultante da multiplicação e movimentação das discordâncias no interior dos cristais o que acaba por provocar uma maior interação entre elas e com outros defeitos da rede, levando à formação de subestruturas mais complexas (HUMPHREYS; HATHERLY, 1996). Neste estágio o material não está em equilíbrio termodinâmico, sua energia interna armazenada se eleva e ele é denominado *encruado*. Em geral, a tensão de escoamento é proporcional à raiz quadrada da densidade de discordâncias (DIETER, 1988). A densidade de discordâncias (ρ) pode aumentar até um máximo cujo estágio é o de saturação, algo em torno de 10^{15} - 10^{16} m⁻².

A deformação plástica promove importantes alterações na microestrutura. Há um aumento significativo da área dos contornos dos grãos (BATE; HUCTIONSON, 2005), células e subgrãos se formam no interior dos grãos devido à incorporação de novas discordâncias durante a deformação e a forma final dos grãos após a deformação a frio torna-se alongada na direção da deformação (razão de aspecto maior que 1).

Assim, com o aumento da deformação os contornos de alto ângulo agem como barreiras ao movimento das discordâncias. Portanto, um maior número de contornos (grãos pequenos) faz com que a influência destes contornos sobre as discordâncias seja maior, acarretando no aumento do encruamento. Além disso, contornos de baixo ângulo são gerados e são eles os responsáveis pelas pequenas distorções na rede cristalina e pela formação de novas estruturas no interior dos grãos (HUMPHREYS; HATHERLY, 1996) colaborando para o aumento da energia interna armazenada no material.

2.4 Evolução da microestrutura de deformação

A deformação plástica pode ser acomodada por diferentes mecanismos de acordo com o modelo da subdivisão dos grãos (BAY; HANSEN; KUHLMANN-WILSDORF, 1992a; HANSEN, 1990; HANSEN, 1992; HATHERLY, 1992). Pequenas deformações podem ser acomodadas pela movimentação das, formando degraus na superfície, as chamadas *linhas de escorregamento* (*slip lines*), sem rotação da rede.

Nos casos onde a deformação não pode ser acomodada por este mecanismo, volumes de material dentro dos grãos assumem, de modo não uniforme, orientações cristalinas diferentes, gerando interfaces visíveis, denominadas *maclas de deformação* e *bandas de deformação* (KUHLMANN-WILSDORF; HANSEN, 1991; LEE; DUGGAN; SMALLMAN, 1993). Um grão subdividido por bandas de deformação possui contornos induzidos por deformação plástica, denominadas *bandas de transição*, que subdividem o cristal separando uma banda da outra. Quando estes volumes se desenvolvem entre muitos grãos, sem qualquer correlação cristalográfica, então estas interfaces são denominadas *bandas de cisalhamento* (CHEN; MEYERS; NESTERENKO, 1999).

A multiplicação das discordâncias é necessária para que o cristal continue a subdividir-se. A consequência é a formação de contornos induzidos por deformação para acomodar as crescentes diferenças de orientação entre estes cristais. Algumas características encontradas nos materiais metálicos durante a recristalização podem ser explicadas pelo tipo de distribuição da deformação plástica nestes materiais (LEE, 1995; PADILHA; SICILIANO Jr., 2005). O modelo proposto por Bay e Hughes é usado para descrever a evolução microestrutural de metais com estrutura cfc e ccc com médias e altas energias de defeito de empilhamento (EDE) e grãos finos e equiaxiais com o aumento da deformação (BAY; HANSEN; KUHLMANN-WILSDORF, 1992a; HUGHES, 1993a; HUGHES; HANSEN, 1993b; HUGHES; HANSEN, 1997).

Após baixas e médias deformações, contornos precisam ser criados entre as regiões com diferença de orientação intermediária, separando, numa escala maior, grupos de células de discordâncias (vizinhas entre si) denominados blocos de células (*cell blocks* – *CBs*). Esses contornos (HANSEN, 1992) são bem alongados e concentram grande quantidade de discordâncias do tipo geometricamente necessárias sob a forma de densas paredes de discordâncias (DDWs – *dense dislocation walls*) ou microbandas (MBs – *microbands*) responsáveis por delinear os blocos de células maiores e mais desorientados entre si (BAY; HANSEN; KUHLMANN-WILSDORF, 1992a; HUGHES; HANSEN, 1997; PARK; PARKER, 1989).

Para altas deformações, as células se tornam mais achatadas e alongadas e são confinadas entre os contornos lamelares (*LBs*) de alta densidade de discordâncias (HUGHES; HANSEN, 1997). Uma fração significativa destes contornos possui caráter de alto ângulo ($\psi > 15^\circ$) e a diferença de orientação entre as regiões delimitadas por esses contornos tende a aumentar com o aumento da deformação plástica.

As características estruturais do material deformado dependem de diversos parâmetros metalúrgicos, tais como a *estrutura cristalina*, *solutos*, *precipitados* (HUGHES; ROBERTSON, 1960; PADILHA, 1989), *a energia de falha de empilhamento* (ASHBY, 1971; HANSEN, 1992; PADILHA, 2000; WERT et al., 2007), *o tamanho de grão* (HUGHES, 1993a) e *a textura iniciais*, além dos parâmetros de processamento tais como *modo*, *quantidade*, *temperatura* e *taxa de deformação* (BAY; HANSEN; KUHLMANN-WILSDORF, 1992b; PADILHA; SICILIANO Jr., 2005).

2.5 Recuperação

A recuperação estática caracteriza-se por um conjunto de processos que leva à diminuição da quantidade de defeitos microestruturais (em sua maioria discordâncias) e, como consequência, a liberação de parte da energia interna armazenada sem que haja a migração de contornos de alto ângulo (HAESSNER, 1978; DOHERTY, 1997a; STÜWE; PADILHA; SICILIANO Jr., 2002). É um processo difusional cuja taxa decresce com o tempo (STÜWE; PADILHA; SICILIANO Jr., 2002). Os mecanismos responsáveis pela recuperação envolvem a aniquilação de dipolos, a aniquilação de discordâncias livres assistida por escalagem (KALU; WARYOBA, 2007), o rearranjo das discordâncias na forma de subestruturas de menor energia (células ou subgrãos) e o posterior crescimento de subgrãos.

2.6 Recristalização primária

Trata-se de uma reação no estado sólido que consiste na aniquilação de defeitos cristalinos por meio da migração de grãos circundados por contornos de alto ângulo bastante móveis que varrem a microestrutura. O potencial termodinâmico para que a recristalização ocorra é a redução da energia elástica armazenada nos grãos devido às discordâncias (DOHERTY, 1997a; HAESSNER, 1978; HUMPHREYS; HATHERLY, 1996; LLOYD; FARMER; MAINPRICE, 1997; RAABE; LÜCKE, 1992; STÜWE; PADILHA; SICILIANO Jr., 2002).

O desenvolvimento da recristalização primária pode ser dividido em duas etapas: formação do núcleo e seu subsequente crescimento na matriz deformada que o circunda (DOHERTY, 1997a). Neste aspecto, é necessário entender os princípios da nucleação da recristalização responsáveis pela determinação do tamanho e orientação dos grãos resultantes. Quando formado, o “*núcleo de recristalização*” pode ser entendido como um dado volume no material, formado pelo rearranjo das discordâncias, com baixa energia interna e limitado por, pelo menos, um seguimento de contorno de alto ângulo com alta mobilidade e apto a migrar rapidamente, mediante ativação térmica, sobre a matriz encruada. Os núcleos são, portanto, regiões pré-existentes no estado deformado e, para que estes núcleos se expandam, é necessário que eles estejam circundados por regiões deformadas, ou seja, com energia interna armazenada suficiente para sustentar seu crescimento (HAESSNER, 1978; DOHERTY *et al.*, 1997b; HUMPHREYS, 2004). O sentido da migração do contorno, portanto, é sempre do grão de menor para o de maior energia armazenada e o desenvolvimento destes volumes caracterizam a evolução da microestrutura durante a recristalização.

Este é o mecanismo, originalmente proposto por Beck e Sperry (DOHERTY; CAHN, 1972; RIOS; SICILIANO Jr.; SANDIM, 2005) em materiais submetidos a baixas deformações ($\leq 40\%$ de redução) e denominado por migração de contornos induzida por deformação (*strain induced grain boundary migration*). Neste caso, a deformação plástica apenas pode ser acomodada por meio do alongamento dos grãos originais na direção da deformação. Para isso, formam-se regiões de elevada curvatura (bandas de deformação) que, por sua vez, dão origem aos contornos de grão induzidos por deformação. A nucleação por este mecanismo pode ocorrer dentro de grãos que apresentam alto fator de Taylor ou ainda junto às heterogeneidades de deformação, tais como bandas de cisalhamento, bandas de transição e bandas de deformação.

Dois modelos de nucleação que podem ocorrer durante a recuperação. O primeiro deles, citado na literatura como modelo Cahn-Cottrell, foi proposto independentemente por Cahn e Beck sendo posteriormente ampliado por Cottrell (DOHERTY; CAHN, 1972), é denominado por migração de contornos de baixo ângulo (ou migração de subgrãos). O segundo modelo (DOHERTY; CAHN, 1972) sugerido em 1948 por C. S. Smith e estudado posteriormente por H. Hu torna fisicamente a nucleação por coalescimento de subgrãos possível durante a recuperação, porém estatisticamente pouco provável. Hoje há poucas dúvidas de que a nucleação da recristalização se origina a partir de volumes pré-existentes na matriz deformada. De uma forma geral, as mudanças microestruturais durante a recristalização primária de aços laminados a frio podem ser visualizadas a seguir (HUTCHINSON, 2011).

Como dito anteriormente, a substituição da matriz encruada por novos grãos livres de defeitos torna o material mais dúctil. Além disso, outras propriedades podem ser alteradas pela mudança (detalhada posteriormente) da textura global do material.

Os núcleos da recristalização se formam preferencialmente em regiões onde há maiores curvaturas locais. Isto inclui contornos de grão pré-existentes, heterogeneidades de deformação (bandas de transição e de cisalhamento e a interseção de maclas de deformação), inclusões, defeitos de rede, deformação não homogênea ao redor de partículas (GOTTSTEIN; SEBALD, 2001). Estas regiões são aquelas de elevada concentração de discordâncias que implicam em elevada diferença de orientação entre os grãos e, portanto, grandes gradientes de deformação. Os contornos de grão também são considerados sítios de nucleação da recristalização (GOTTSTEIN; SEBALD, 2001).

Os contornos dos novos grãos migram até que as frentes de recristalização se encontrem (SEBALD; GOTTSTEIN, 2002) e toda a matriz deformada seja consumida pelos novos grãos nucleados que é quando a recristalização primária termina. Mesmo que haja forte recuperação simultânea, ou seja, que algumas regiões da matriz deformada não apresentem potencial suficiente para movimentar contornos de alto ângulo e fazer nuclear novos grãos, a recristalização chega ao fim. A Figura 5 mostra a evolução da microestrutura durante a ocorrência da recristalização.

A recristalização depende de diversas variáveis ligadas ao estado deformado que a precede tais como quantidade de deformação plástica, taxa e temperatura de deformação, temperatura e taxa aquecimento no recozimento, orientação/textura e tamanho de grão de partida, energia de defeito de empilhamento e a presença de solutos e partículas.

Figura 6 – Mudanças na microestrutura durante a recristalização de um aço IF laminado a frio (adaptado de Hutchinson, 2011).

2.7 Crescimento normal de grão

Mesmo com a matriz transformada pela recristalização primária, esta ainda se encontra instável devido à energia dos contornos de grão, ou seja, a força (pressão) motriz para a ocorrência do crescimento de grão (RIOS; SICILIANO Jr.; SANDIM, 2005; VERBEKEN; KESTENS, 2004). A energia de superfície é minimizada pela diminuição do número de grãos por unidade de volume no recozimento.

A velocidade de migração dos contornos no crescimento normal é menor que a observada na recristalização. Os grãos maiores crescem eliminando outros menores e o que se observa em todos os instantes é uma microestrutura que apresenta uma distribuição uniforme de tamanho de grão (RIOS; GOTTSTEIN, 2001). O crescimento normal de grão é um processo difusional que ocorre em temperaturas elevadas ($> 0,6 T_m$) uma vez que a difusão é maior nestas condições.

Algumas condições devem ser consideradas na ocorrência do crescimento normal de grão e dentre elas estão *textura*, *espessura da amostra* e *presença de partículas*. No caso do crescimento normal de grão, amostras espessas e com textura fraca são mais propensas. Exemplos típicos de materiais adequados a este tipo de estudo são as amostras produzidas por sinterização no estado sólido.

2.8 Crescimento anormal de grão (recristalização secundária)

Após a recristalização primária a microestrutura ainda encontra-se instável e o movimento dos contornos, por algum motivo, torna-se restrito a alguns poucos grãos que, por isso, podem adquirir certa vantagem de crescimento em relação ao restante da matriz (RIOS; GOTTSTEIN, 2001; VERBEKEN; KESTENS, 2004; DENNIS; BATE; HUMPHREYS; 2009).

Trata-se de uma instabilidade do crescimento normal de determinados grãos que alcançam, eventualmente, tamanhos bem maiores que a média (Figura 7). Na prática, o crescimento anormal ocorre à custa dos demais grãos que se encontram impedidos de crescer ou que estão associados a contornos de baixa mobilidade ou ancoramento por soluto e partículas (MAY; TURNBULL, 1958; STOYKA; KOVAC; JULIUS, 2009).

A matriz, durante os estágios intermediários da recristalização secundária, tende a apresentar uma distribuição bimodal de tamanho de grão, conforme ilustrado na Figura 8. Porém, no final deste processo o que prevalece é uma distribuição novamente uniforme de tamanho de grão (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004).

O crescimento anormal de grão mostrado a seguir pode ser ou não desejável. Uma das aplicações da recristalização secundária é a intensificação da textura Goss ($\{110\}\langle 001\rangle$) em folhas de aço elétrico (Fe-Si) de grãos orientados (GO) que promove uma expressiva melhoria das propriedades magnéticas neste material (DENNIS; BATE; HUMPHREYS; 2009; HÖLSCHER; RAABE; LÜCKE, 1991).

Figura 7 – Aço Fe-Si de grão orientado (GO) tratado em 1000°C por 5 min exibindo grão ferrítico de orientação Goss crescendo de forma descontínua sobre a matriz primária (Stoyka; Kovac; Julius, 2009).

Figura 8 – Representação esquemática da mudança na distribuição do tamanho de grão no crescimento anormal de grão (adaptado de Humphreys; Hatherly, 2004).

A presença de grãos “ilha” na microestrutura recristalizada é reportado ser uma forte evidência da ocorrência do crescimento anormal de grão em ligas Fe-Si (Rajmohan; Szpunar, 2001). Os grãos “ilha” são aqueles que se encontram no interior dos grãos que cresceram anormalmente. Ele explica que, para alguns grãos, a mobilidade da interface que os separa do grão Goss é muito baixa. Neste caso, a taxa de migração destas interfaces é muito menor do que aquelas referentes ao restante dos grãos que circundam este grão Goss. Se a mobilidade de um contorno de grão, em particular, é menor do que aquela de outros contornos a ele adjacentes, então este grão mais “bloqueado” forma uma protuberância (Figura 9a) e é deixado para trás pela frente de recristalização secundária (Figura 9b). Assim, um grão, denominado grão ilha, se forma dentro daquele Goss que cresce anormalmente.

Alguns fatores inibem o crescimento normal de grão e, conseqüentemente, favorecem o crescimento anormal de grão. Dentre esses fatores estão as heterogeneidades de tamanho de grão, a presença de partículas, espessura fina da amostra e forte textura cristalográfica.

Quando na microestrutura, após recristalização primária, grãos possuem tamanho maior que a média, estes podem ganhar uma vantagem de crescimento em função do tamanho (*size advantage*). Esse fator é mais comum em metais altamente puros e fortalece a idéia de que a recristalização secundária não está unicamente ligada à presença de dispersão de partículas, espessura fina da amostra e/ou textura acentuada (RIOS; PADILHA, 2007).

Figura 9 – Micrografia esquemática de um aço ao silício mostrando a formação de um grão ilha no interior de um grão Goss anormal durante o avanço da frente de recristalização secundária (adaptado de Rajmohan; Szpunar, 2001).

Em materiais de *espessura fina* o crescimento de grão pode ser considerado um processo bidimensional, tal como o que ocorre em filmes finos. Neste caso, o tamanho médio de grão pode alcançar valores bem maiores que o da espessura da amostra (CAREL, 1995). Por este motivo, a movimentação dos contornos dos grãos ocorre, preferencialmente, paralela ao plano da amostra e não perpendicular a ele e o crescimento normal de grão pode, desta forma, ser inibido e o que se observa é o desenvolvimento mais fácil dos grãos de recristalização secundária. Logo, a desaceleração do crescimento normal de grão com a mudança da dimensionalidade do crescimento (3-D para 2-D) favorece o crescimento anormal de grãos. Materiais com *textura forte* apresentam elevada fração de grãos com pequenas desorientações e, portanto, mais lentos. Os grãos pertencentes às componentes minoritárias, que podem ter contornos de maior mobilidade, são os prováveis núcleos da recristalização secundária (HUMPHREYS, 1997).

Os estudos sobre recristalização secundária partem do princípio de que os grãos crescem a partir de uma microestrutura recristalizada. Atualmente, várias novas hipóteses têm sido levantadas para explicar porque estes grãos adquirem, por algum motivo, certa vantagem de crescimento. Vários mecanismos são propostos para explicar o crescimento anormal de grãos Goss ($\{110\}<001>$) em ligas Fe-Si.

O primeiro mecanismo (DUNN, 1953; ETTER; BAUDIN; PENELLE, 2002; MORAWIEC, 2000) assume que os grãos com orientação Goss apresentam inicial vantagem de tamanho, adquirida durante os estágios iniciais do crescimento normal de grão, a qual garante que estes grãos cresçam mais rapidamente que o restante da matriz. A nucleação orientada é reportada como o mecanismo responsável por selecionar uma

orientação (neste caso a Goss) que, preferencialmente, chega ao fim da recristalização primária com tamanhos de grão ligeiramente maiores que a média (ETTER; BAUDIN; PENELLE, 2002). Assim, pelo mecanismo de crescimento seletivo, os grãos tipo Goss e com tamanhos maiores que o crítico poderiam crescer mais rapidamente que as demais orientações nos estágios iniciais da RS.

O segundo mecanismo sugere que numa matriz de recristalização primária contornos especiais, em presença de partículas estabilizadoras, assumem maior mobilidade que os contornos comuns (LIN *et al.*, 1996; HARASE, 1994; RAJMOHAN, 2001). Em especial os contornos dos grãos com orientação Goss são, com mais frequência, do tipo CSL e, por isso, podem ter mais oportunidade de crescer.

Nos estágios iniciais da RS a elevada mobilidade dos contornos especiais é o fator predominantemente responsável pelo crescimento anormal dos grãos Goss. Contudo, a alta mobilidade destes contornos faz diminuir sua quantidade nas vizinhanças dos grãos Goss nesta primeira etapa e, nos estágios que se seguem, o crescimento anormal é sustentado pela vantagem de tamanho adquirida (ROUAG; VIGNA; PENELLE, 1990). Isto explica como estes grãos nos estágios iniciais da RS adquirem o tamanho crítico para crescerem de modo anormal, baseados na teoria do “*crescimento seletivo*” (LIN *et al.*, 1996).

Ainda considerando a presença de contornos especiais, Shimizu e Harase (SHIMIZU; HARASE, 1989) investigaram a distribuição dos contornos e evidenciaram que os grãos Goss presentes nos estágios iniciais da RS não são aqueles com tamanho maior que a média. Foi possível considerar que o mecanismo responsável pela evolução da textura Goss na recristalização secundária não está baseada na vantagem de tamanho dos grãos com esta orientação, mas na presença de elevada fração de contornos CSL do tipo $\Sigma 1$ de baixa mobilidade juntamente com o ancoramento causado por precipitados (AlN). Neste caso, são estes contornos os responsáveis por dificultar o crescimento dos grãos com orientações diferentes da Goss. Acredita-se que, por este motivo, os grãos Goss, circundados por uma baixa frequência de contornos $\Sigma 1$, consomem os grãos das demais orientações, incluindo aquelas com tamanho de grão maior que o da média.

Contudo, nenhuma destas hipóteses é totalmente convincente, pois a vantagem de tamanho é questionada por simulações computacionais enquanto que a quantidade de contornos CSL é, geralmente, muito pequena para causar um significativo impacto na mobilidade e crescimento dos grãos Goss. Por isso, foi proposto um terceiro mecanismo para explicar o desenvolvimento da textura (orientação Goss, por exemplo) durante a

RS (HAYAKAWA *et al.*, 1996; RAJMOHAN; SZPUNAR, 2001). Esta hipótese se baseia na evidência de que contornos de alta mobilidade mais frequentemente presentes entre grãos Goss com desorientação entre si em torno de 20° a 45°. Grãos com contornos com desorientação abaixo de 20° e acima de 45° teriam, portanto, menor mobilidade. Apenas os grãos Goss na matriz primária apresentaram elevada quantidade destes contornos com desorientação entre 25° e 45° ao seu redor e, por isso, são eles que adquirem superior taxa de migração assim que o crescimento normal de grão é inibido.

As sugestões baseadas nos contornos de alta mobilidade foram comparadas utilizando-se dados experimentais (ETTER; BAUDIN; PENELLE, 2002; MORAWIEC, 2000), e foi concluído que estas teorias não explicam a vantagem de crescimento de algumas componentes durante a recristalização secundária nas ligas Fe-Si, por considerarem ambas as teorias apenas como especulações científicas.

É também relatado que os grãos de componente inicialmente Goss depois de deformados e recristalizados retomam a sua orientação $\{110\}<001>$ (MAY; TURNBULL, 1958). Isto é possível, pois os grãos Goss são os que admitem maior quantidade de deformação e, por isso, quando ativados termicamente, sofrem recristalização mais rapidamente que os demais. Conseqüentemente, estes grãos mais livres de defeitos podem consumir o restante da matriz de maior energia armazenada. May (MAY; TURNBULL, 1958) também revela que a localização de núcleos Goss em regiões da microestrutura de menor energia armazenada favorece à alta energia de fronteira entre estes grãos e o restante da matriz com uma diferença de orientação entre 40°-55° (STOYKA; KOVAC; JULIUS, 2009). Desta forma, é possível uma acentuada interação entre o grão Goss primário e as discordâncias, o que garante a eles maior capacidade de migrar e crescer mais rapidamente que os demais grãos.

É sugerido um mecanismo para a nucleação do grão anormal a partir de uma microestrutura completamente formada por grãos primários em um aço ultrabaixo carbono (VERBEKEN; KESTENS, 2005; VERBEKEN; KESTENS, 2007). O mecanismo proposto envolve a rotação e a coalescência dos grãos provenientes da recristalização primária circundados por diferentes contornos de baixo ângulo e que se encontram próximos entre si até que estes formem um único grão com tamanho maior do que a média. A forte textura é responsável por formar uma contínua seqüência de inúmeros grãos com orientações próximas e que estão separados entre si apenas por contornos de baixo ângulo. Devido à baixa mobilidade, estes contornos se aglomeram e gradualmente são removidos da estrutura formando grãos anormais que, agora

circundados por outros contornos de alto ângulo, crescem de maneira não mais equiaxial. Por isso, nestes materiais são os contornos de baixo ângulo que desempenham a principal função na nucleação da recristalização secundária.

Em metais não ferrosos ccc, assim como em ligas Fe-3%Si, a formação dos núcleos de RS é descrito por este mesmo mecanismo, conhecido como *coalescimento de Nielsen* (FUJII; WATANABE, 1984).

Outra hipótese foi sugerida e relata o molhamento de junções triplas de grão durante a recristalização secundária (KO *et al.*, 2008). Se um grão contém subcontornos, a probabilidade de ocorrer molhamento no estado sólido (*solid-state wetting*) ao longo de junções triplas na liga Fe-3%Si torna-se tão alta que este volume contendo subcontornos fica sujeito à RS (PARK *et al.*, 2010). Se este conceito for aplicado como um mecanismo de seleção dos grãos que crescem anormalmente, então se esperaria encontrar estes subcontornos exclusivamente nos grãos Goss de RS.

Por enquanto, dentre todos os mecanismos, é a orientação entre os grãos que parece assumir efeito dominante na RS. Isso reforça a necessidade de experimentos em materiais outros que não os aços elétricos de modo a reforçar ou rejeitar cada uma destas hipóteses.

2.9 Recozimento de materiais contendo partículas

Durante o recozimento das ligas metálicas a mobilidade dos contornos de grão que migram durante a recristalização pode ser afetada pela precipitação de partículas finas e/ou grosseiras (SCHÄFER; MOHLES; GOTTSTEIN, 2011).

A cinética de transformação (nucleação e crescimento) depende de como estas partículas de segunda fase se distribuem ao longo da matriz e também da sua fração volumétrica, forma, tamanho, orientação e grau de coerência com a matriz (LI; EASTERLING, 1990; NES; RYUM; HUNDERI, 1985; SUN *et al.*, 2006). Com relação ao tamanho, Humphreys e Hatherly arbitram partículas finas como aquelas com tamanho inferior a 100 nm, enquanto que as grosseiras são aquelas maiores que 100 nm (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004). Aglomerados de partículas finas podem se comportar com partículas grosseiras, especialmente durante a deformação plástica, aumentando o potencial local e acelerando a recristalização.

Em geral, as partículas podem sofrer dissolução ou engrossamento durante o recozimento alterando a força (P) retardadora ou de arraste nos contornos de baixo e de

alto ângulo. Esta força quantificada por Zener e, posteriormente, por Rios, é proporcional à razão entre a fração volumétrica (f_v) e o raio médio (r) destas partículas, ou seja, quanto mais fina a dispersão maior é a força retardadora (RIOS, 1987; RIOS; GOTTSTEIN; SHVINDLERMAN, 2002; RIOS; FONSECA, 2010; ZENER, 1948).

2.9.1 Recristalização primária em materiais contendo partículas

Durante o recozimento *partículas finas* quimicamente estáveis distribuídas na matriz com pequeno espaçamento entre si atrasam ou até mesmo inibem a recristalização em relação a uma solução sólida isenta de precipitados (DOHERTY; MARTIN, 1962; DOHERTY; MARTIN, 1964; HUMPHREYS; ARDAKANI, 1995). Estas partículas atuam como uma força retardadora e promovem o desenvolvimento de uma subestrutura de discordâncias mais uniforme o que aumenta o potencial termodinâmico, porém diminui, em maior intensidade, o número de sítios de recristalização (HUMPHREYS; HATHERLY, 1996; RYAN; JOHNSTONE, 1969). Além disso, estas partículas atuam bloqueando os contornos de baixo ângulo e, quando a energia armazenada iguala-se a energia retardadora, estes não se tornam de alto ângulo e a recristalização tende a ser suprimida. Neste caso, a força motriz eficaz dentro do volume nucleado torna-se muito baixa devido ao efeito *Zener drag*, então este núcleo não pode crescer com uma velocidade suficiente para recristalizar o material (SCHÄFER; MOHLES; GOTTSTEIN, 2011).

É mostrado por simulação que partículas de tamanho menor e de formato acicular são as que mais efetivamente retardam a migração dos contornos de grão durante o crescimento normal e anormal de grão o que colabora para o desenvolvimento de uma estrutura de grãos de tamanho mais refinado (CHANG; FENG; CHEN, 2009).

Estudos num aço da família EUROFER endurecido por dispersão de óxidos mostram a resistência destes materiais à recristalização devido ao efeito das finas partículas de óxido de ítrio dispersas na matriz (SANDIM *et al.*, 2010). Apenas uma fração de volume próxima de 0,1 foi encontrada recristalizada neste material o que se deve à presença do carboneto $M_{23}C_6$.

Em aços microligados ao vanádio, partículas finas e estáveis de V(C,N) retardam a cinética de recristalização dinâmica durante o trabalho a quente devido à sua interação com os contornos (GARCÍA-MATEO; LÓPEZ; RODRIGUEZ-IBABE, 2001). Numa liga binária Mg-Mn recozida, depois de deformada, a dispersão de finos e estáveis

precipitados não foi capaz de prevenir a recristalização primária (ROBSON; HENRY; DAVIS, 2011).

Em materiais contendo *partículas isoladas e/ou agregados* maiores que 100 nm (HUMPHREYS; HATHERLY, 1996; HUMPHREYS, 1977; PORTER; HUMPHREYS, 1979) campos de tensão interna de curto e longo alcance se distribuem de forma heterogênea durante a deformação plástica. Sítios preferências se desenvolvem no recozimento favorecendo a nucleação da recristalização. Este é o mecanismo, proposto por Humphreys e conhecido por nucleação estimulada por partículas (NEP), que acelera a recristalização. A matriz em torno do precipitado rígido (zona de deformação) se deforma e as células de deformação próximas à interface matriz-precipitado adquirem elevado grau de desorientação onde a energia armazenada é maior que a da vizinhança (SIQUEIRA; RAABE; SANDIM, 2013; ROBSON; HENRY; DAVIS, 2009). A zona de deformação é responsável pela origem dos núcleos que surgem por meio do rápido crescimento de subgrãos. Para espaçamentos maiores, a recristalização também é acelerada e o tamanho de grão final é menor (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004).

A nucleação da recristalização estimulada por partículas é observada na liga Ni-0,03%Si deformada e recozida, a qual precipita estáveis partículas grosseiras de sílica quando previamente a deformação é misturada com NiO e Al₂O₃ em pó (HUMPHREYS, 2000). Nas ligas Mg-Mn a recristalização também ocorre pelo mecanismo de nucleação estimulada por partícula a partir dos precipitados grosseiros de manganês contendo impurezas (ROBSON; HENRY; DAVIS, 2009).

2.9.2 Crescimento de grão em materiais contendo partículas

Em materiais que apresentam partículas, o tamanho de grão limite previsto por Zener (ZENER, 1948) é superestimado em até uma ordem de grandeza e depende da força ou intensidade de ancoramento nos contornos exercida por estas partículas (BRÉCHET; MILITZER, 2005; SHIMIZU; HARASE, 1989), responsável por inibir o crescimento normal de grão o que pode ou não resultar na recristalização secundária.

Outros trabalhos reforçam o conceito de que o tamanho crítico de grão é diretamente proporcional à razão entre o raio médio e a fração volumétrica destas partículas, mas depende do sistema em estudo (LIU; PATTERSON, 1993; MIODOWNIK, 2006; RIOS, 1987; TWEED; RALPH; HANSEN, 1984).

Em todos os casos, o crescimento normal e anormal de grão ocorre até um diâmetro médio de grão limite em que o potencial termodinâmico (energia livre dos contornos) e a força de arraste se igualam. É importante mencionar que a taxa de migração do contorno de grão depende do balanço entre a força motriz dentro do grão e da força de arraste ocasionada pelas partículas. Portanto, um contorno não pode se mover se a força motriz é menor do que aquela retardadora mesmo que o tipo de contorno seja o de alta mobilidade (MAASI; PENELLE, 2009).

Em materiais de alta pureza o crescimento anormal de grão aparentemente não ocorre (MAY; TURNBULL, 1958), uma vez que, em muitos casos é a presença de *partículas finas* que mantêm estável a matriz primária com grãos finos a qual pode ser consumida durante o recozimento pelos grãos de tamanho anormal e de orientações preferenciais. Por isso, o crescimento anormal de grão e a textura a ele associada dependem da dispersão de partículas finas.

O estudo sobre a ocorrência da recristalização secundária em materiais contendo partículas finas é estendido para algumas outras ligas à base de alumínio. A intensidade de ancoramento e de inibição do crescimento normal de grão imposta por estas partículas foi mostrada em 1949 por Beck e colaboradores (BECK, 1949) numa liga Al-Mn. Os resultados apontaram que a RS ocorria quando as partículas de MnAl_6 coalesciam e/ou se dissolviam liberando alguns poucos grãos do ancoramento promovido por estas partículas. Na liga Al-1%Mn (RIOS; GOTTSTEIN, 2001) o crescimento anormal dos grãos (Figura 10) está associado à intensidade de ancoramento pelas partículas finas e também à frequência dos contornos do tipo CSL.

Outros trabalhos (MAASI; PENELLE, 2009; MAY; TURNBULL, 1958; ROUAG, 1990; YOSHITOMI *et al.*, 1993) relatam o efeito das partículas de MnS e AlN na recristalização secundária de ligas Fe-Si. O que predomina é a vantagem de tamanho e de crescimento adquirida por alguns grãos de recristalização primária em relação aos demais através da inibição do crescimento normal de grão por precipitação destas finas partículas de MnS e AlN favorecendo a ocorrência da recristalização secundária. Também foi estudado o efeito destas partículas em um aço estabilizado ao alumínio deformado em 74% de redução a frio e recozido a 700°C (DASARATHY; HUDD, 1967). Neste caso a recristalização secundária é promovida pela inibição do crescimento normal de grão ocasionado por estas finas e estáveis partículas de AlN presentes na matriz.

Siqueira abordou o crescimento anormal de grão num aço ferrítico contendo 16% Cr e estabilizado ao nióbio (SIQUEIRA; SANDIM; OLIVEIRA, 2008). O material de partida foi laminado até 80% de redução a frio e recozido em temperaturas altas o suficiente para promover a dissolução das partículas de Nb (C,N), responsáveis pelo aprisionamento dos contornos. A seguir imagens de uma das amostras com os grãos que exibiram crescimento anormal obtidas em sequência por microscopia ótica e por EBSD.

Figura 10 – Liga Al-1%Mn deformada em 80% de redução, recozida em 580°C (a) por 1 h (3600 s) e (b) 8 dias (700000 s) e apresentando limitado crescimento normal de grão e completa recrystalização secundária, respectivamente (Rios; Gottstein, 2001).

Figura 11 – Crescimento anormal de grão num aço com 16%Cr e estabilizado ao nióbio (Siqueira; Sandim; Oliveira, 2008).

2.10 Cinéticas de recrystalização primária e secundária

Johnson, Mehl, Avrami e Kolmogorov (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004; STÜWE; PADILHA; SICILIANO Jr., 2002), criaram um modelo global, conhecido

como *modelo JMAK*, que permite determinar a cinética da reação de recristalização primária por meio de medidas estereológicas bastante simples da fração volumétrica recristalizada em função do tempo de recozimento. O comportamento da recristalização isotérmica, abordado em trabalhos clássicos por (LORIA; DETERT; MORRIS, 1965; STÜWE; PADILHA; SICILIANO Jr., 2002), segue uma forma sigmoideal com respeito ao tempo que, geralmente, pode ser descrita pela expressão geral dada pela clássica Equação 1 e requer medidas da quantidade de material transformado. É importante mencionar que a cinética isotérmica da recristalização secundária é semelhante a da recristalização primária (RAJMOHAN; SZPUNAR, 2001), onde

$$X_{RP} = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

X_{RP} é a fração de grãos recristalizados primariamente, k é um fator pré-exponencial que depende do material e da temperatura de recozimento e t é o tempo. O expoente n , denominado *expoente de Avrami*, reflete o mecanismo de nucleação, e depende da dimensionalidade do sistema. O modelo JMAK admite condições de contorno importantes, tais como a existência de núcleos esféricos, a ocorrência de nucleação de forma aleatória na matriz encruada e o crescimento isotrópico dos núcleos. Desvios da idealidade são observados sempre que estas premissas são violadas. Além disso, a cinética tende a sofrer desaceleração com o tempo uma vez que a recuperação ocorre simultaneamente diminuindo a pressão motriz da reação.

2.11 Teorias da nucleação orientada e do crescimento seletivo

Para entender a formação e a evolução da textura dos materiais é necessário definir quais mecanismos que concorrem para o fortalecimento e/ou enfraquecimento da textura durante o processamento termomecânico. As componentes de textura podem ser selecionadas por dois principais mecanismos denominados por nucleação orientada e crescimento seletivo (DUGGANI; SINDEL; KÖHLHOFF; LÜCKE, 1990).

Na *nucleação orientada* o novo núcleo com uma desorientação específica vence a competição pelo crescimento dentro de uma matriz com outros núcleos de orientações randômicas e sua estabilidade, mantida pelo mecanismo de crescimento seletivo, depende da característica ou mobilidade do seu contorno (GOTTSTEIN; SEBALD, 2001).

No *crescimento seletivo* os novos núcleos com diferentes orientações crescem com diferentes taxas e competem entre si pelo crescimento. Isso significa que a textura da matriz completamente recristalizada (primária e/ou secundária) não é determinada pela orientação do primeiro núcleo que se forma. Neste caso, a textura muda gradualmente durante o crescimento dos núcleos visto que alguns contornos exibem, durante esta etapa, um aumento de sua mobilidade em relação aos demais.

O mecanismo de crescimento seletivo apenas se mantém se o novo grão mantiver uma especial relação de orientação com a matriz deformada (GOTTSTEIN; SEBALD, 2001) de forma que a migração do contorno deste volume ocorra em direção da matriz.

2.12 Textura de laminação a quente

O processo de laminação a quente produz texturas fracas e que variam ao longo da espessura da chapa em aços ferríticos, especialmente nos aços com elevados teores de cromo (RAABE; LÜCKE, 1992). Nas ligas Fe-17%Cr nas camadas mais próximas ao centro nitidamente se desenvolve a fibra α acompanhadas por fracas componentes pertencentes à fibra γ .

É importante mencionar que a fibra α agrupa todas as componentes cuja direção $\langle 110 \rangle$ é paralela à direção de laminação contida no plano da chapa enquanto que a fibra γ contém todas as componentes cujo plano (111) é paralelo ao plano da chapa. Mais perto da superfície, a textura alterna a orientação Goss $\{110\}\langle 001 \rangle$ e outras mais fracas pertencentes à fibra α ($\{112\}\langle 110 \rangle$, por exemplo). Este comportamento da textura também é válido para estas ligas contendo 11% de cromo, de modo similar ao aço em questão que contém 9% de cromo (RAABE, 1996).

2.13 Textura de laminação

A desorientação entre os grãos e também no interior dos grãos tem origem dos processos de subdivisão dos grãos que ocorrem durante a deformação plástica. A mudança de forma pode ser então acomodada ao longo dos grãos deformados plasticamente e umas das principais características observadas é a presença de orientação preferencial ou textura (WERT et al., 2007). A tabela a seguir mostra as principais componentes de textura de laminação a frio desenvolvidas em materiais de

estrutura ccc. As orientações estáveis presentes nesta classe de materiais laminados a quente podem induzir outras menos estáveis a alcançarem orientações próximas a elas durante a deformação a frio. Neste caso, as orientações menos estáveis sofrem rotações em torno daquelas estáveis que são então intensificadas durante a deformação a frio. Por este motivo, o desenvolvimento da textura de laminação a frio se torna fortemente dependente da textura de laminação a quente (RAABE; LÜCKE, 1993).

Tabela 1. Componentes ideais de textura para materiais ccc laminados a frio. Adaptado de Hughes (Hughes; Hansen, 1997).

Texturas de laminação a frio dos materiais ccc	
Legenda	Orientação cristalográfica $\{hkl\}\langle uvw \rangle$
Cubo (C)	$\{100\}\langle 001 \rangle$
Cubo Girado (RC)	$\{001\}\langle 1\bar{1}0 \rangle$
Goss (G)	$\{011\}\langle 100 \rangle$
Taylor (T ₁)	$\{\bar{1}11\}\langle 211 \rangle$
Taylor (T ₂)	$\{111\}\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$
“Cross Taylor” (T ₁)	$\{\bar{1}\bar{1}1\}\langle 011 \rangle$
“Cross Taylor” (T ₂)	$\{\bar{1}11\}\langle 011 \rangle$

Em geral, as componentes de textura típicas dos materiais ccc deformados a frio, incluindo aços contendo baixo teor de carbono (aços elétricos, por exemplo) e alguns metais e suas ligas, tais como o tântalo (PARK; LEE; GOTTSTEIN, 1998), concentram-se em partes na fibra γ e se estendem fortemente por toda fibra α (MARX et al., 1997; RAABE; LÜCKE, 1992; SAMAJDAR et al., 1997). Estas componentes se intensificam com o aumento da deformação conforme mostrado na Figura 12 (FILHO et al., 2008; ABREU et al., 2006; HUTCHINSON, 1999).

Figura 12 – Evolução das componentes de textura das fibras α e γ em aços de baixo teor de carbono (adaptado de Hutchinson, 1999).

Na superfície da chapa todas componentes iniciais, incluindo as orientações pertencentes à fibra α e a orientação Goss, sofrem rápida rotação em direção à orientação $\{111\}\langle 112 \rangle$ ou em direção a outras pertencentes à fibra α (RAABE; LÜCKE, 1992; RAABE, 1996). Já nas regiões próximas ao meio da espessura da chapa as componentes com direção $\langle 110 \rangle // DL$ são bem mais nítidas devido à textura α já presente no estado inicial (RAABE; LÜCKE, 1993).

Contudo, o tipo de componente e sua distribuição ao longo da espessura dependem também das condições de deformação a frio sob as quais o material está submetido (RADHAKRISHNAN; SARMA; ZACHARIA, 1998) e do tipo de liga em questão. Em geral, aços ferríticos deformados entre 50% e 90% de redução a frio desenvolvem componentes concentradas dentro da fibra α com máximos em $\{100\}\langle 011 \rangle$, $\{211\}\langle 011 \rangle$ e $\{111\}\langle 011 \rangle$ e dentro da fibra γ com máximo, principalmente, em $\{111\}\langle 112 \rangle$. Saha e Ray (SAHA; RAY, 2008) mostraram que o elevado grau de redução (90% e 98%) aplicado no aço IF estabilizado ao Ti e ao Nb fortalece as orientações pertencentes às fibras α e γ (Figura 13).

Nas ligas policristalinas Fe-Si deformações próximas de 50% em redução favorece o desenvolvimento das componentes pertencentes à família $\{111\}\langle 112 \rangle$, além da forte orientação $\{100\}\langle 110 \rangle$ (MAY; TURNBULL, 1958) enquanto que em monocristais desta mesma liga deformada em 70% de redução prevalece somente a orientação $\{111\}\langle 112 \rangle$ (DUNN, 1953).

Figura 13 – ODF na seção de $\phi_2 = 45^\circ$ do aço Ti-Nb IF (a) 90% e (b) 98% de redução a frio (Saha; Ray, 2008).

Segundo Raabe (RAABE, 1996) em específico os aços inoxidáveis ferríticos contendo 11% de cromo apresentam a seguinte evolução da textura de deformação: após 40% de redução no centro da espessura prevalece uma forte textura α variando entre $\{100\}\langle 110\rangle$ e $\{111\}\langle 110\rangle$ acompanhada pela fraca componente $\{111\}\langle 112\rangle$. Ambas as texturas, herdadas a partir do processo de laminação a quente, são incrementadas com o aumento do grau de redução. Na superfície os grãos com orientação Goss, instáveis sob deformação plana, sofrem rotação em direção à componente $\{100\}\langle 110\rangle$ (fibra α) ou $\{111\}\langle 112\rangle$ (fibra γ), mas podem fracamente se manter na estrutura deformada, alinhados às bandas de cisalhamento ou ainda encontrados nas microbandas (DORNER; ZAFFERER; RAABE, 2007). Após 55% de deformação a fibra α é fortalecida no centro da espessura enquanto que na superfície a componentes Goss é completamente reduzida dando origem à fibra α fracamente presente com um máximo em $\{100\}\langle 110\rangle$. Após 70% de redução a fibra α continua se fortalecendo no centro e também na superfície da espessura, este último a partir da componente $\{100\}\langle 110\rangle$ que, inicialmente formada, espalha-se consideravelmente em direção às orientações da fibra α $\{112\}\langle 110\rangle$ e $\{111\}\langle 110\rangle$.

Investigações (YAN *et al.*, 2009; RAABE; LÜCKE, 1993) nesta mesma liga deformada em 80% de redução evidenciam fortes componentes pertencentes à fibra α ao longo de toda espessura, porém mais intensas nas regiões mais próximas à superfície da espessura e com um máximo entre $\{100\}\langle 110\rangle$ e $\{211\}\langle 110\rangle$ juntamente com a eventual ocorrência das componentes pertencentes à fibra γ . Acima de 90% de redução a frio (RAABE; LÜCKE, 1993; RAABE 1996) a tendência é que a textura se torne mais homogênea ao longo da espessura.

2.14 Textura de recristalização primária

A *textura* de recristalização primária em metais e ligas ccc se desenvolve em diferentes formas: *i*) aços baixo carbono, *ii*) aços ligados (FeCr, FeSi, por exemplo) e *iii*) metais refratários de alta pureza (RAABE; LÜCKE, 1992).. Na revisão que se segue sobre textura, maior atenção será dada ao grupo dos aços ferríticos ligados ao cromo.

Em geral (CUNHA; PAOLINELLI, 2002; RAABE, 1996; SAMAJDAR *et al.*, 1997), o comportamento típico da textura durante o recozimento em ligas ccc deformadas é a formação de fortes componentes pertencentes à fibra γ de forma não homogênea ao longo da espessura com máximos, por exemplo, em $\{111\}\langle 112\rangle$ junto com outras fracas componentes tais como $\{001\}\langle 110\rangle$ (fibra α) e Goss. Porém, é importante considerar que alguns fatores atuam na origem e na evolução da textura de recristalização de materiais com estrutura ccc (HUTCHINSON, 1999). Dentre eles, alguns operam durante o desenvolvimento da subestrutura de deformação a frio e se mostram mais efetivos do que aqueles outros que atuam durante os processos de recuperação e de recristalização.

Neste sentido, o desenvolvimento da textura de recristalização primária para todos os metais e suas ligas pode ter seu início a partir de núcleos orientados ou do crescimento seletivo de alguns novos grãos que apresentam melhor relação de orientação com a matriz deformada (LEE, 1995). Estudos por simulação computacional (RADHAKRISHNAN; SARMA; ZACHARIA, 1998) mostram que a migração dos contornos induzidos por deformação parece ser o principal mecanismo responsável pelo processo da nucleação orientada da textura de recristalização primária e, em particular, pelo fortalecimento das orientações pertencentes à fibra γ .

O *fator de Taylor*, baseado na deformação homogênea, é um parâmetro útil para explicar o que acontece neste caso. A maior desorientação é observada entre os grãos deformados e entre as subestruturas de discordâncias com orientações $\{111\}$ pertencentes à fibra γ (HUTCHINSON, 1999; OYARZÁBAL; MARTÍNEZ-de-GUERENU; GUTIÉRREZ, 2008). Assim, a energia armazenada nestas regiões é maior do que aquela nos grãos deformados com orientação $\{110\}$ pertencente à fibra α .

Ao mesmo tempo, algumas componentes da fibra α (por exemplo, $\{011\}\langle 011\rangle$) podem se desenvolver na recristalização a partir dos grãos no estado deformado (e/ou subestruturas de discordâncias) de pequena, mas não a menor de todas, desorientação e baixa energia de deformação armazenada (HUTCHINSON, 1999). Por isso, estas

componentes representariam uma minoria dentro da textura de recristalização e poderiam justificar, quando notada, a diminuição na fração volumétrica das componentes pertencentes à fibra γ .

Contudo, na prática, *heterogeneidades* de deformação em diferentes níveis estão sempre presentes. Estas heterogeneidades, aliadas ao comportamento dos grãos em relação a seus vizinhos (como uma função do fator de Taylor), redistribuem a energia interna de deformação priorizando ou não a migração de algumas orientações a partir dos contornos pré-existentes durante o recozimento. Este se torna um específico mecanismo responsável pela nucleação orientada (LEE, 1995).

O grau de redução aplicado aos metais e suas ligas pode influenciar no desenvolvimento da textura de recristalização. É esperado (FILHO *et al.*, 2008) em aços ferríticos (incluindo aqueles inoxidáveis e os de ultrabaixo carbono) deformados acima de 40% de redução que durante a recristalização primária algumas componentes da fibra γ como, por exemplo, $\{111\}\langle 110 \rangle$ ou $\{111\}\langle 112 \rangle$, se fortaleçam. De modo geral, a intensidade da fibra γ aumenta até cerca de 70% e permanece constante para maiores reduções a frio (HUTCHINSON, 1999). Park e Lee apresentam, com resultados experimentais, o fortalecimento da fibra γ durante o recozimento do tântalo deformado em 70% de redução (PARK; LEE; GOTTSTEIN, 1998). A orientação $\{001\}\langle 110 \rangle$, característica da laminação a frio de aços ferríticos, pode ser retida pela recuperação (RAABE, 1996) durante o recozimento até valores médios de redução.

2.15 Textura de recristalização secundária

Admite-se que a nucleação orientada e o crescimento seletivo explicam o desenvolvimento da forte componente de textura Goss de recristalização secundária nos aços elétricos (MAY; TURNBULL, 1958; VERBEKEN; KESTENS, 2004; VERBEKEN; KESTENS, 2007). A maior parte dos estudos sobre recristalização secundária recai sobre as ligas Fe-Si e revela a orientação $\{110\}\langle 001 \rangle$ (Goss) como a principal componente de textura neste tipo de aço.

A textura de recristalização secundária na presença de partículas finas está associada à intensidade de ancoramento e à frequência de grãos que apresentam contornos de alta mobilidade (do tipo CSL, por exemplo). Nas ligas Fe-Si (MAY; TURNBULL, 1958; ROUAG; VIGNA; PENELLE, 1990; YOSHITOMI *et al.*, 1993) alguns poucos grãos Goss primários, livres de partículas (MnS e AlN), se desenvolvem

mantendo a orientação $\{110\}\langle 001\rangle$ pelo crescimento exagerado à custa do restante da matriz recristalizada. Uma vez que todos os grãos de recristalização secundária possuem essencialmente de orientação $\{110\}\langle 001\rangle$, uma forte textura se desenvolve.

Ainda são poucos os trabalhos com ênfase neste assunto em outras ligas, principalmente no que diz respeito aquelas de estrutura ccc. Sabe-se que mesmo depois da formação e completa recristalização, o fortalecimento destas componentes pertencentes à fibra γ pode continuar ocorrendo via crescimento normal de grão. Neste caso, grãos um pouco maiores com os planos da família $\{111\}$ paralelos ao plano da chapa crescem consumindo outros menores de diferentes orientações, o que é favorecido com o aumento da temperatura de recozimento (CUNHA; PAOLINELLI, 2002). Esse mecanismo, classificado por Samajdar (SAMAJDAR *et al.*, 1997) como “vantagem de frequência”, baseia-se na vantagem de tamanho dos grãos com orientações dentro da fibra γ em aços IF que se deve à alta mobilidade dos contornos de grãos especiais ($25\text{-}35^\circ\langle 110\rangle$ em aços ccc) e/ou a nucleação preferencial.

Siqueira estudou a evolução da textura em três tipos (A, B e C) de aço inoxidável ferrítico com diferentes teores de nióbio. Após a recristalização secundária, todas as três ligas desenvolveram as fibras α e γ , além da orientação $\{001\}\langle 112\rangle$ nas linhas mais próximas do centro das amostras. A liga contendo o maior teor de nióbio teve a fibra γ fortalecida. Para aquelas contendo baixos teores de Nb, C e N foram observadas fortes componentes pertencentes à família $\{011\}\langle uvw\rangle$, incluindo as orientações Goss ($\{110\}\langle 001\rangle$) e latão ($\{110\}\langle 112\rangle$), e fracas componentes pertencentes à família $\{021\}\langle 100\rangle$ na superfície (SIQUEIRA; SANDIM; OLIVEIRA, 2008).

Verbeken e Kestens realizaram pesquisas em um aço ultrabaixo carbono (ULC) deformado em 70% e 95% de redução e posteriormente recozido. As intensidades máximas locais das componentes deste aço deformado e posteriormente recozido estão distribuídas principalmente ao longo das fibras α e γ (VERBEKEN; KESTENS, 2004; VERBEKEN; KESTENS, 2007).

A evolução da textura de recristalização secundária na liga Al-1%Mn demonstra ser uma função principalmente da pequena fração de grãos que, após adquirir vantagem de tamanho, são capazes de crescer com sucesso (RIOS; GOTTSTEIN, 2001). Este comportamento estaria relacionado à presença de partículas finas de AlN. Neste caso, a componente cubo é fortalecida (RIOS; GOTTSTEIN, 2001).

2.16 Transformação martensítica

Quando a austenita é resfriada rapidamente até temperaturas muito baixas ocorre uma transformação no estado sólido responsável pela formação da fase metaestável martensita de estrutura cúbica de corpo centrado ou tetragonal de corpo centrado, dependendo da quantidade de carbono. Trata-se de uma transformação displaciva, adifusional, ou seja, resultante do movimento (inferior ao parâmetro de célula) coordenado (ou militar) dos átomos promovido pelo mecanismo de cisalhamento da rede cristalina. O resfriamento rápido da austenita impede a difusão do carbono e demais elementos de liga nela dissolvidos para seus lugares de preferência. Neste caso, a presença de elementos intersticiais em teores acima do limite de solubilidade da fase cúbica de corpo centrado determina a distorção da rede. O produto desta transformação é uma estrutura ferrítica supersaturada e altamente distorcida cuja composição química se mantém idêntica aquela da fase austenita denominada martensita. A deformação causada na rede cristalina da ferrita durante esta transformação foi proposta por Bain em 1924 e envolve uma compressão ao longo do eixo z acompanhada de uma expansão ao longo dos eixos x e y dos seus cristais (BAIN, 1939).

A nucleação e o crescimento dos grãos de martensita dentro da matriz da austenita ocorrem a uma taxa muito alta, ou seja, trata-se de um processo quase instantâneo e, por isso, de caráter atérmico. A consequência é a formação de uma estrutura acicular (em forma de ripas ou placas, em inglês “*laths*” e “*plates*”, respectivamente) ao longo de alguns planos cristalográficos preferenciais no interior dos cristais da austenita. A ripa de martensita é um grão desta fase com elevada densidade de defeitos em seu interior. Um conjunto de grãos em ripa de mesma orientação cristalográfica é denominado bloco (em inglês “*block*”) enquanto que a aglomeração dos blocos que apresentam o plano $\{111\}$ da ferrita distorcida paralelo ao plano $\{111\}$ da austenita forma um conjunto de blocos (em inglês “*packet*”).

Por ser produto de uma transformação coerente, a martensita conserva relações de orientação particulares com os grãos de austenita do tipo Kurdjumov–Sachs (K–S), Nishiyama–Wasserman (NW) e/ou Bain, por exemplo (MORITO *et. al.*, 2006). A relação de orientação do tipo K-S, com maior frequência encontrada nos aços, pode ser descrita como $(111)_\gamma // (011)\alpha' [\bar{1}01]_\gamma // [\bar{1}\bar{1}1]\alpha'$ cuja desorientação apresenta caráter CSL, em especial do tipo $\Sigma 3$ e $\Sigma 11$ (BAIN, 1939). As discordâncias que formam as

ripas de martensita podem interagir entre si e formar também contornos do tipo inclinado ou torcido responsáveis por variações da estrutura ao longo do grão austenítico (MORRIS *et. al.*, 2003; RANGANATHAN; GRENGA, 2003).

As temperaturas de início (M_s) e fim (M_f) da transformação martensítica variam em função da concentração dos elementos de liga no aço (KELLY; NUTTING, 1960). A redução do teor de carbono e a presença de cromo nos aços inoxidáveis martensíticos, por exemplo, além de estreitarem o campo austenítico, tornam a ferrita delta estável em temperaturas mais baixas, o que tende a diminuir a tenacidade destes materiais. Esse efeito pode ser compensado com a adição, por exemplo, do níquel, responsável por estabilizar ou expandir a fase austenita e estreitar o campo da ferrita delta, ou seja, abaixar M_s e M_f consideravelmente (ANDRADÉS *et. al.*, 2002).

Em aços martensíticos contendo elevados teores de cromo toda a austenita deveria se transformar em martensita durante o resfriamento rápido até a temperatura ambiente. Porém, representativos teores de elementos de liga nestes aços tende a alterar as temperaturas M_s e M_f o que pode proporcionar uma estrutura final heterogênea composta também por austenita retida e/ou a ferrita delta (δ) (KLUEH; HARRIES, 2001). Em geral, a presença de austenita retida altera principalmente a dureza e a resistência mecânica destes aços. O diagrama de Schaeffler-Schneider para aços ao Cr e ao Ni é uma ferramenta que utiliza do valor do Cr e do Ni equivalentes para estimar as fases presentes após a austenitização e têmpera destes aços. O cálculo do Cr e Ni equivalente está descrito nas Equações 2 e 3, respectivamente (KLUEH; HARRIES, 2001). Nestas equações são considerados todos os elementos alfa-gênicos e gama-gênicos, ou seja, que atuam (em maior ou menos escala quando comparados com o cromo) na formação da ferrita e austenita, respectivamente.

$$Ni_{eq} \text{ (em peso)} = (\%Ni) + (\%Co) + 0,5(\%Mn) + 0,3(\%Cu) + 30(\%C) + 25(\%N) \quad (2)$$

$$Cr_{eq} \text{ (em peso)} = (\%Cr) + 6(\%Si) + 4(\%Mo) + 11(\%V) + 5(\%Nb) + 1,5(\%W) + 8(\%Ti) + 12(\%Al) - 4(\%Ni) - 2(\%Co) - 2(\%Mn) - (\%Cu) - 40(\%C) - 30(\%N) \quad (3)$$

3. Materiais e métodos

3.1 Material

O aço Eurofer-97 RAFM utilizado nesta Tese foi processado por meio de metalurgia de panela convencional, seguida de refusão a arco em vácuo (VAR) e laminado a quente no campo austenítico ($T > 1100^{\circ}\text{C}$). As placas laminadas a quente foram posteriormente revenidas em 750°C por 2 h para restaurar sua ductilidade resultando numa microestrutura com matriz totalmente ferrítica. Duas chapas provenientes deste processo, com cerca de 200 mm de comprimento, 80 mm de largura e 9 mm de espessura, foram gentilmente disponibilizadas para este trabalho pelo KIT (Karlsruhe, Alemanha).

3.2 Métodos

3.2.1 Cálculo da quantidade de fases do aço Eurofer-97

Os cálculos termodinâmicos envolvendo o equilíbrio das fases do aço Eurofer-97 foram realizados com o auxílio do *software* THERMO-CALC. O banco de dados termodinâmicos utilizado foi o TCFE7 considerado o mais recente para sistemas à base de ferro contendo tântalo. Foram calculadas a fração volumétrica e a composição química de cada fase prevista no aço Eurofer-97 em temperaturas variando entre 200°C e 1600°C . A composição química utilizada como *input* no *software* é mostrada na Tabela 2 e foi especificada pelo fabricante em fração atômica.

Tabela 2. Composição química do aço Eurofer-97 especificada pelo fabricante.

Elemento	Quantidade	Elemento	Quantidade
Cr	8,95E-2	W	1,04E-2
C	1,05E-3	Ta	1,4E-3
Mn	5,5E-3	N	3,8E-4
V	2,02E-3		

3.2.2 Dilatometria

Medidas de dilatométrica foram realizadas para determinar as temperaturas de transformação no aço Eurofer-97. Foram avaliadas as temperaturas de transformação de fase Ac_1 , máxima temperatura do campo ferrítico abaixo da qual a recristalização secundária é favorecida, e Ac_3 , acima da qual é possível a formação apenas de martensita a partir da austenita.

Para a realização das medidas de dilatométrica foram confeccionados três corpos-de-prova do aço Eurofer-97 na condição como recebido em formato de cilindros com 2 mm de diâmetro (na direção transversal) e 12 mm de comprimento (na direção de laminação).

As medidas foram realizadas em um dilatômetro da Adamel Lhomargy LK02 em vácuo a 10^{-1} Torr instalado no CETEC em Belo Horizonte. As taxas de aquecimento utilizadas foram 1, 5, e 30°C/s e as taxas de resfriamento foram estimadas em 10°C/s. A temperatura de patamar máxima foi de 1100°C com duração de apenas 1 min. Foram obtidas, para o aquecimento e para o resfriamento, curvas de variação do comprimento (ΔL) em função da temperatura. As temperaturas de início e fim de transformação de fases foram determinadas nos pontos de desvio da linearidade das curvas de dilatação.

3.2.3 Laminação a frio

Uma das placas recebidas foi laminada a frio em múltiplos passes até as reduções de 40, 70, 80 e 90% utilizando um laminador tipo *two-high/four-high* modelo 4-105 da Fenn instalado no DEMAR/EEL-USP. As diferentes reduções a frio aplicadas ao material permitiram determinar a possível influência da intensidade das texturas de laminação a frio e de recristalização primária na ocorrência da recristalização secundária e no desenvolvimento de sua respectiva (micro-)textura cristalográfica.

3.2.4 Corte e encapsulamento

Da placa do material como-recebido (revenido) 5 amostras foram retiradas com dimensões 5 mm de comprimento (RD) x 3 mm (TD) de largura x 9 mm (ND) de espessura. Da placa laminada a frio em 40, 70, 80 e 90% de redução, foram retiradas diversas amostras com dimensões 15 mm de comprimento (RD) x 5 mm (TD) de

largura x e mm (ND), onde e corresponde à espessura da chapa em função do grau de redução. As amostras foram cortadas com o auxílio de uma cortadeira ISOMET 1000 da Buehler de baixa velocidade e com disco diamantado. Em seguida as amostras foram submetidas à limpeza no ultrassom com acetona e, posteriormente, encapsuladas em vácuo em tubos de quartzo.

3.2.5 Recozimentos isotérmicos e austenitização

Amostras laminadas a frio em todas as reduções foram tratadas termicamente em temperaturas que variaram de 200 até 1350°C em intervalos de 100°C por diversos tempos, seguido de resfriamento ao ar. Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno resistivo tubular da Lindberg-Blue. O objetivo foi acompanhar o efeito da temperatura e tempo de recozimento na estabilidade microestrutural do aço Eurofer-97.

Na primeira etapa, a evolução microestrutural e as reações de recuperação, recristalização primária e crescimento anormal de grão foram acompanhadas por meio da realização de recozimentos isotérmicos dentro do campo ferrítico (200-800°C). O estudo da transformação martensítica no aço ferrítico-martensítico Eurofer-97 foi realizado a partir do material (i) revenido (como-recebido sem deformação plástica) e (ii) após recristalização secundária (para 80% de redução a frio). Neste ultimo caso (ii), para se obter as microestruturas de recristalização secundária (grãos grosseiros) cinco amostras, todas laminadas em 80% de redução, foram recozidas em 750°C por 4 h. O material nas condições revenido e com 100% de recristalização secundária será ao longo deste texto denominado *material de partida*.

Em seguida, o trabalho envolveu a austenitização de todas as amostras do material de partida por 1 h em quatro temperaturas distintas (900, 1000, 1100, 1200 e 1300 °C), com base nos resultados de dilatometria e dos cálculos termodinâmicos, seguida de resfriamento ao ar (têmpera) para a obtenção de estruturas totalmente martensíticas.

3.2.6 Medidas de dureza

O comportamento mecânico do material frente as reações de restauração (recuperação, recristalização primária e secundária) e à transformação martensítica (para os diferentes tamanhos de grão dos materiais de partida) foi estudado. Para isso,

medidas de microdureza Vickers na seção longitudinal (DL x DT) foram realizadas nas amostras do material “como-recebido”, apenas laminado a frio em todos os graus de redução, recozido e austenitizado. Foi utilizado um microdurômetro Buehler modelo Micromet 2004 instalado no DEMAR/EEL-USP utilizando carga de 200 gf durante 30 s, num total de dez medições individuais na seção longitudinal das amostras na metade da espessura.

3.2.7 Preparação metalográfica

As amostras foram embutidas a quente em resina fenólica e lixadas com a sequência de lixas de SiC com granulometrias 800, 1000, 1200 e 2400, sempre com água corrente. O polimento manual foi realizado em feltros OP-CHEM, utilizando-se, nesta sequência, pasta diamantada de granulometria 6 μm , 3 μm , 1 μm e, em seguida, as suspensões OP-U e OP-S, ambas de 0,3 μm . Neste caso, o polimento, sem ataque químico, foi suficiente para revelar as microestruturas. Contudo, para determinar o tamanho de grão da fase austenita primária a preparação metalográfica também incluiu combinações de diferentes tempos e tipos de polimento e ataque químico por imersão e fricção. Foram utilizados como reagentes metalográficos Nital (10%) e Villela. O polimento mecânico foi realizado em feltros OP-CHEM utilizando-se tanto a suspensão OP-S quanto a pasta diamantada de granulometria 3 μm .

3.2.8 Caracterização microestrutural

3.2.8.1 Cinética de recristalização secundária

A avaliação da microestrutura do material nas condições “como-recebido” e “recozido” foi realizada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura LEO modelo 1450VP com filamento de tungstênio instalado no DEMAR/EEL-USP. As imagens foram geradas no modo elétrons retroespalhados (ERE), tensão de aceleração de 20 kV e distância de trabalho de 10 mm. Com base nas observações via MEV (ERE) foi possível determinar a cinética de recristalização secundária (RS) em duas temperaturas distintas, 750°C e 800°C. Para cada temperatura, as amostras foram

recozidas durante 5, 15, 30, 60, 120, 240 e 828 min (13,8 h). A X_{RS} foi quantificada a partir do método de contagem por pontos. Para cada amostra foram utilizadas 10 imagens obtidas de forma aleatória na seção longitudinal, sempre priorizando as regiões mais próximas do centro das amostras. A contagem dos grãos foi possível por meio da superposição de uma rede de pontos sobre cada campo com espaçamento entre linhas proporcional ao tamanho de grãos (que está em função da ampliação da imagem). Para facilitar este tipo de análise foi utilizado o programa ImageJ (JAVA). A quantidade de pontos da rede incidentes nos grãos de tamanho anormal dividida pelo número total de pontos na grade fornece o valor de X_{RS} . A média entre todas as 10 frações individuais, juntamente com o seu respectivo desvio-padrão, é a medida de X_{RS} estatisticamente representativa e considerada para uso nas comparações.

As curvas de cinética de crescimento anormal de grão foram analisadas pelo modelo JMAK, conforme descrito na Equação 1. A partir da Equação de Avrami linearizada (Equação 4) foram calculados os valores do expoente de Avrami n desta reação para todos os graus de redução e as diferentes temperaturas de recozimento.

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1 - X_{RS}} \right) = \ln(k) - n \ln(t) \quad (4)$$

3.2.8.2 Razão de aspecto (RA)

A razão de aspecto (RA) é uma forma de representar a morfologia dos grãos. Trata-se de uma grandeza esteorológica importante para diferenciar microestruturas. Este fator foi calculado por meio da razão entre o maior segmento de reta possível que pode ser inscrito no grão pelo segundo maior segmento de reta possível no mesmo grão, ortogonal ao primeiro. Grãos perfeitamente esféricos têm $RA = 1$.

A partir de cada imagem de ERE (MEV) anteriormente coletada para o cálculo de X_{RS} , 25 grãos foram escolhidos ao acaso e utilizados para a realização das medições dos segmentos de retas e do fator de forma. A média aritmética de todas as razões de aspecto foi calculada (totalizando 100 medições), juntamente com seu desvio padrão, e utilizada na construção do gráfico de RA (adimensional) *versus* deformação.

3.2.8.3 Determinação da textura via difração de raios X

Medidas de macrotextura foram determinadas junto ao Instituto de Física (IFIR) da Universidade Nacional de Rosário com o auxílio de um goniômetro de textura via difração de raios X do tipo Philips com radiação Cu-K α dentro de uma faixa de distância angular de 0° a 360°. O objetivo foi acompanhar a evolução da textura do aço Eurofer-97 e para isso um total de 13 amostras foram utilizadas, sendo uma amostra do material como-recebido, uma amostra após cada redução planejada e uma amostra recozida isotermicamente após cada uma das reduções (com 100% de recristalização primária e 100% de recristalização secundária). A Tabela 3 mostra as condições (redução, temperatura e tempo de recozimento) às quais as amostras foram submetidas.

Tabela 3. Condições metalúrgicas das amostras para medições de textura via difração de raios X.

Amostras/ Condição	Redução a frio, temperatura e tempo de recozimento			
	40%	70%	80%	90%
100% RP	650°C/1 h	750°C/5 min	750°C/5 min	750°C/5 min
100% RS	750°C/4 h	750°C/4 h	750°C/4 h	750°C/4 h

Todas as texturas foram quantitativamente examinadas em amostras representativas na metade da espessura e no plano de laminação com área 20 x 20 mm². Para as medições de textura as amostras, depois de lixadas, foram submetidas ao polimento com pasta de diamante nas granulometrias 6 μ m, 3 μ m e 1 μ m, seguido de polimento eletroquímico (50% ácido nítrico e 50% água destilada) sob 15 mV por 30 s. As texturas foram obtidas calculando-se as funções de distribuições de orientações cristalográficas (FDOC's) em $\varphi_2 = 0^\circ$ e 45° a partir das figuras de pólo medidas nos planos {200}, {110} e {211} e interpretadas fazendo uso do programa computacional *wxpopLA*. As orientações foram representadas dentro do espaço de Euler usando a notação de Bunge (φ_1 , Φ , φ_2).

3.2.8.4 Quantificação da austenita retida via difração de raios X

Toda a etapa preparação metalográfica e quantificação da austenita retida nas amostras austenitizadas foi realizada com o auxílio da técnica de difração de raios X junto ao Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH (MPIE), na Alemanha. Os

difratogramas foram gerados em um difratômetro Seifert type ID3003 com radiação $\text{Co-K}_{\alpha 1}$ de comprimento de onda $\lambda = 1,78897\text{E-}10$ m. A quantidade de austenita retida foi estimada a partir das interpretações do *software* MAUD Version 2.33. As medidas foram coletadas a cada $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$ com duração de 20 s cada. O diâmetro do feixe utilizado foi de 2 mm, corrente e tensão de 30 mA e 40 kV, respectivamente.

3.2.8.5 Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

A evolução da microestrutura e da microtextura foi acompanhada através de mapeamentos de orientação em áreas aleatórias no plano de laminação das amostras do material em todas as condições de interesse com o auxílio da técnica de EBSD. Foram mapeadas amostras do aço Eurofer-97 na condição “*como-recebido*”, laminado a frio em 40, 70, 80 e 90% de redução, recozido após completas RP e RS para as mesmas deformações e, por último, na condição martensítica. O *step size* utilizado variou de 40 nm a 100 nm dependendo da granulometria de cada amostra e da área de interesse a ser coletada. Os menores valores de *step size* (40-60 nm) permitiram maior resolução da microestrutura, principalmente nas amostras deformadas e nas martensíticas, enquanto que maiores valores de *step size* (100 nm) possibilitaram coletar resultados estatisticamente mais confiáveis como, por exemplo, da microtextura e da quantidade de austenita retida. Todos os mapeamentos foram coletados em um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (JEOL JSM 6500 F) com uma tensão de aceleração de 15 kV. A análise dos dados foi feita com o auxílio do programa TSL Orientation *Imaging Microscopy* (OIMTM) *Data Analysis* na versão 6x64. Uma das etapas para o processamento dos dados neste *software* incluiu uma rotina de limpeza de dados espúrios (*cleaning procedure*). Na presente análise, removeram-se todos os pontos cujos índices de confiança eram inferiores a 0,1 (*Neighbor CI Correlation*) seguida de uma nova limpeza removendo *clusters* com menos de 4 pontos (*Grain Dilation*).

A partir dos mapeamentos via EBSD também foi possível quantificar a mesotextura e a distribuição de desorientações (ψ), em especial nos estágios iniciais da RS para as reduções de 70, 80 e 90%. No material recozido a evolução da distribuição das desorientações das frentes de recristalização secundária foi determinada nas amostras nos estágios iniciais (a partir do qual é possível evidenciar de forma nítida grãos com tamanho maior que o da média) e de completo crescimento anormal de grão.

Diversos núcleos foram mapeados permitindo uma estatística relativamente abrangente. Mediu-se a diferença de orientação de cada uma das faces de diversos grãos anormais com a vizinhança em amostras nas seguintes condições:

- a) Amostra com 70% de redução e recozida em 650°C por 1 h e 2 h e em 750°C por 5 min (estágio inicial da RS), totalizando 29 núcleos e 352 contornos;
- b) Amostra com 80% de redução e recozida em 750°C por 5 min (estágio inicial da RS), totalizando 32 núcleos e 533 contornos;
- c) Amostra com 90% de redução e recozida em 800°C por 5 min e em 750°C por 5 min (estágio de completa RS), totalizando 27 núcleos e 484 contornos;
- d) Amostras laminadas após 70, 80 e 90% de redução e recozida em 750°C por 4 h (estágio de completa RS).

A visualização dos resultados de mesotextura pôde ser feita por meio da distribuição de desorientações. O objetivo foi tentar esclarecer qual função os contornos assumem no desenvolvimento das componentes de textura em função da quantidade prévia de deformação aplicada ao material e da evolução da recristalização secundária.

Imagens de ERE junto ao MEV de alta resolução também foram coletadas na seção longitudinal das amostras martensíticas, incluindo análises de algumas partículas via espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). A tensão utilizada foi 15 kV e a distância de trabalho 10 mm. O mesmo foi realizado em algumas das amostras recozidas por curtos períodos de tempo na tentativa de coletar informações sobre composição química, morfologia e localização das partículas responsáveis pelo ancoramento dos contornos durante o crescimento anormal de grão do aço Eurofer-97.

3.2.8.6 Tomografia por sonda atômica (APT)

A preparação das amostras para análise via APT foi realizada seguindo três criteriosas etapas. Primeiramente, barras em formato de prisma com base triangular foram preparadas e retiradas (*lift out*) das interfaces entre os grãos que crescem anormalmente e a matriz utilizando-se um microscópio de feixe de íons de Ga localizado (em inglês *dual-beam focused ion beam - FIB*) FEI Helios Nanolab 600. Por isso, foi escolhida uma amostra na condição inicial de crescimento anormal de grão (70% de redução prévia e recozimento em 650 °C por 1 hora). É importante mencionar que a temperatura de recozimento da amostra (tanto para as análises de APT quanto para as de MET) foi escolhida em função dos resultados de Thermo-Calc e do que

reporta a literatura sobre a estabilidade das fases no aço Eurofer-97. A etapa seguinte consistiu em cortar estas barras ao longo do seu comprimento, transferí-las com o uso de micromanipuladores e soldá-las em suportes (cupom de silício) adequados para uso posterior no equipamento Imago LEAPTM 3000X HR, responsável pela evaporação da amostra e subsequente coleta de dados (APT). Por último, ainda no próprio equipamento FIB, finas pontas (*sharp needle*), com cerca de 13 nm de diâmetro, foram confeccionadas a partir destas amostras já soldadas por meio de um processo de desbaste. Toda a etapa de preparação das amostras é bastante tediosa e requer total cuidado tendo em vista o diâmetro destas amostras e a precisão dos locais a serem retiradas e soldadas estas amostras. Cerca de 2 a 3 amostras (pontas) puderam ser preparadas, retiradas, soldadas e afinadas num período de tempo de aproximadamente 4 h. No total, 32 amostras foram submetidas às análises via APT. As análises de APT no equipamento Imago LEAPTM 3000X HR foram realizadas no modo de tensão (*voltage mode*) instalado no MPIE. A evaporação das amostras foi realizada a 60-65 K dentro de uma faixa de tensão de 5-20 kV. A fração pulso de tensão utilizada foi de 20% e a taxa de evaporação de 1% ion/pulso. A reconstrução dos dados gerados foi realizada utilizando o *software* IVAS versão 3.86.

3.2.8.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para caracterizar o material quanto à presença e à distribuição das partículas. Foi escolhida uma amostra que exibia RS (90% de redução e recozida em 650 °C por 1 h). Lamelas de 200 nm de espessura foram preparadas por meio do método de *lift out* em um microscópio *dual beam* com feixe de íons de Ga (*focused ion beam* - FIB) FEI Helios Nanolab 600 com uma tensão de 30 kV. As investigações foram realizadas num microscópio eletrônico de transmissão (JEOL JEM-2200SS) instalado no MPIE. O equipamento operou com tensão de aceleração de 200 kV nos modos de campo claro (*bright field*) e campo escuro (*dark field*). A composição química foi determinada via EDS. Informações sobre os elementos C e N não foram coletadas nas partículas de $M_{23}C_6$ e MX. Em particular, nas partículas muito finas do tipo MX um ajuste de composição foi necessário devido ao efeito de matriz. Neste caso, o teor de ferro foi considerado zero de forma que a quantidade de todos os demais elementos provenientes da matriz pudesse ser subtraída proporcionalmente da quantidade elementar inicialmente informada.

A preparação das amostras em lamelas do material é uma etapa que demandada prolongado tempo, cerca de 6 a 8 h por lamela. Apenas 2 lamelas de espessura adequada foram conseguidas e apenas uma delas analisada.

3.2.8.8 Tamanho de grão austenítico

O tamanho médio de grão da fase-mãe (austenita) foi determinado por meio de preparação metalográfica meticulosa do produto transformado e o uso de diferentes reagentes químicos seletivos que delineiam o contorno de grão austenítico original. Além disso, durante as discussões com o pessoal do MPIE, foi sugerida a utilização de uma alternativa bastante inovadora para estimar o tamanho de grão da austenita primária: um programa de computador (ARPGE) para reconstrução automática da estrutura austenítica a partir dos dados dos mapeamentos coletados via EBSD. Para o uso deste programa foram utilizados diferentes arquivos oriundos dos mapeamentos de EBSD com extensão *.osc*. Foram coletados 10 novos mapeamentos (*step size* de 1.2 μm) numa área bem maior ($\sim 1000 \times 2000 \mu\text{m}^2$) para aumentar a base estatística das medidas. Neste caso, o equipamento utilizado foi um microscópio de varredura convencional com filamento de tungstênio instalado no próprio MPIE. Em média, cada mapeamento necessitou de pelo menos 6 h de uso neste equipamento. O objetivo foi comparar o valor médio do tamanho de grão da austenita primária (via MO) para cada temperatura de austenitização e para cada tamanho de grão inicial do aço e compará-los com aqueles mesmos gerados por esta reconstrução automática a fim validar (ou não) o uso do programa ARPGE.

4. Resultados e discussão

4.1 Cálculo da quantidade das fases

O diagrama mostrando a quantidade de fases em função da temperatura no aço Eurofer-97 é indicado na Figura 14. A temperatura *liquidus* foi calculada como sendo igual a 1503°C, temperatura abaixo da qual a ferrita (δ) é estável até 1272°C. No campo bifásico entre 1447°C e 1272°C, aproximadamente, coexistem as fases ferrita (δ) e austenita em equilíbrio. Abaixo de 1275°C e acima de 832°C, existe apenas a austenita. No campo bifásico entre 832°C e 804°C, coexistem as fases ferrita (α) e austenita.

A importância deste resultado foi o de limitar a temperatura máxima do recozimento isotérmico no campo ferrítico. Os resultados mostram que até a aproximadamente 804°C (A_{C1}) a matriz do aço Eurofer-97 encontra-se totalmente no campo ferrítico. Portanto, seria possível estudar a evolução dos eventos termicamente ativados de interesse até esta temperatura. Estes resultados também auxiliaram na determinação do campo onde a matriz é austenítica, neste caso entre 900°C e 1300°C, aproximadamente, a partir do qual microestruturas totalmente martensíticas podem ser obtidas após a têmpera. Contudo, medidas de dilatométrica (próximo item) ajudaram a definir com mais segurança os campos monofásicos da ferrita e da austenita neste aço.

A Figura 14 também mostra o comportamento do aço quanto à estabilidade de fases. Dentro do campo austenítico a linha azul escuro mostra a quantidade de um carboneto da família MC ($M = \text{Ta}, \text{V}$) que se forma durante o resfriamento do aço Eurofer-97 abaixo de 1220°C. A Figura 15(a) mostra a composição elementar desta fase e indica que este carboneto é o TaC. Há indicação também (linha azul claro) da formação de um carbonitreto mais complexo da família MX ($M = \text{V}, \text{Ta}$ e $X = \text{C}, \text{N}$) abaixo de 1089°C cuja composição química é dada na Figura 15(b). Todas estas fases apresentam estrutura cubica de face centrada. A coexistência das fases TaC e VN é reportada em aços ferrítico-martensítico por Schaffernak (SCHAFFERNAK; CERJAK, 2001), Kenta (KENTA *et. al.*, 2003) e Xiao (XIAO *et. al.*, 2013).

Figura 14 – Cálculo da fração molar das fases presentes no aço Eurofer-97 em função da temperatura.

Figura 15 – Cálculo da composição química do a) Carboneto da família MC (M = Ta); b) VN previsto no aço Eurofer-97.

Enquanto partículas de TaC são estáveis até a temperatura ambiente, partículas de VN tendem a se transformar na fase Z. Segundo o modelo proposto por Danielsen e Hald (DANIELSEN; HALD, 2009), a nucleação e engrossamento da fase Z ocorre por difusão do cromo para dentro das partículas pré-existent de VN. Por isso, a força motriz e a cinética de formação desta fase dependem fortemente do teor de cromo no aço (CIPOLLA, 2010). Esta é a razão pela qual a fase Z não é facilmente encontrada em aços com baixo teor de cromo. Prasad, por exemplo, mostra através de cálculos termodinâmicos que a formação da fase Z em aços contendo 9% (em peso) de cromo só aconteceria após 10^5 h em 600°C (PRASAD, 2012).

A Figura 16 mostra que abaixo de aproximadamente 874°C os carbonetos $M_{23}C_6$ tornam-se estáveis em elevada fração, sendo Cr e W os principais elementos presentes neste carboneto, além do ferro.

Em temperaturas mais baixas há um potencial para precipitar a fase de Laves, um intermetálico de estequiometria Fe_2W , mas isto só ocorreria, possivelmente, durante o uso deste material por vários anos em altas temperaturas, se operasse continuamente abaixo de 598°C (Figura 14). A presença desta fase é indesejável, uma vez que, para sua formação e desenvolvimento o tungstênio em solução sólida precisa ser consumido o que compromete a elevada resistência à fluência e a ductilidade deste material (LI, 2006). Os estudos experimentais no aço Eurofer-97 não evidenciam a fase de Laves quimicamente estável neste material. Possivelmente, isto se deve à pequena quantidade de tungstênio (1% W em peso) desta liga. Para outros aços desta família (RAFM) contendo 2% (em peso) de tungstênio esta fase é encontrada quimicamente estável (KLUEH, 2002). A precipitação da indesejável fase σ (FeCr) é prevista para ocorrer abaixo de 443°C.

Como o aço Eurofer-97 foi revenido em 750°C por 2 h, os resultados sobre a estabilidade destes precipitados obtidos por estes cálculos estão em acordo com aqueles reportados pela literatura. Dentro da faixa de temperatura de recozimento definida para as análises, ou seja, 200-800°C (campo ferrítico), todos estes precipitados coexistem; o que, possivelmente, influencia a ocorrência da recristalização primária e/ou secundária, uma vez que partículas finas têm a capacidade de retardar ou até mesmo inibir a RP favorecendo a RS.

Figura 16 – Cálculo da composição química do carboneto do tipo $M_{23}C_6$ previsto no aço Eurofer-97 em função da temperatura.

4.2 Dilatometria

A Figura 17 mostra as curvas dilatométricas com taxas de aquecimento de 1, 5 e 10 °C/s. A Tabela 4 apresenta os valores das temperaturas de transformação de fase, A_{C1} , A_{C3} , M_s e M_f , para o aço Eurofer-97 em função da taxa de aquecimento. As temperaturas A_{C1} e A_{C3} foram determinadas para uma taxa de aquecimento infinitamente lenta foram determinadas pela extrapolação hipotética dos resultados até 0°C/s. Os resultados são mostrados na Tabela 4. As temperaturas A_{C1} e A_{C3} obtidas por dilatometria (829 e 888°C, respectivamente) diferem pouco dos valores obtidos via THERMO- CALC (804 e 832°C, respectivamente). A diferença é de apenas 25°C para A_{C1} e 56°C para A_{C3} . Estes resultados confirmam que são seguras as faixas de temperatura de 200-800°C e de 900-1350°C escolhidas para o recozimento nos campos ferrítico e austenítico.

Tabela 4. Temperaturas de transformação de fase, A_{C1} , A_{C3} , M_s e M_f , do aço Eurofer-97 em função da taxa de aquecimento.

Taxa (°C/s)	A_{C1} (°C)	A_{C3} (°C)	M_s (°C)	M_f (°C)
0	829	888	-	-
1	830	890	390	~100
5	845	920	390	~100
30	865	965	390	~100

Figura 17 – Dilatação em função da temperatura para três diferentes taxas de aquecimento: a) 1 $^{\circ}\text{C/s}$; b) 5 $^{\circ}\text{C/s}$; c) 30 $^{\circ}\text{C/s}$.

4.3 Microestrutura do material na condição “como-recebido” (MEV e EBSD)

O material na condição como-recebido (laminado a quente e revenido) apresenta uma microestrutura de grão ferríticos de tamanho médio entre 1 μm e 10 μm , conforme evidenciado no mapeamento apresentado na Figura 18(a). A Figura 18(b) é uma imagem via MEV (ERE) do material nesta mesma condição. É possível observar partículas com tamanhos próximos a 100 nm homogeneamente distribuídas ao longo dos contornos de grão da ferrita. O tamanho destas partículas e sua aparência brilhante indicam que provavelmente trata-se de carbonetos do tipo M_{23}C_6 ricos em cromo.

Figura 18 – Imagens do aço Eurofer-97 na condição como-recebido coletadas via a) difração de elétrons retroespalhados (EBSD); b) microscopia eletrônica de varredura (MEV) com 4000 vezes de ampliação.

4.4 Curvas de encruamento

O comportamento frente ao encruamento do aço Eurofer-97 deformado em 40, 70, 80 e 90% de redução a frio está apresentado a seguir. É possível observar o significativo encruamento sofrido por este material, ou seja, a variação da microdureza Vickers e da energia interna armazenada no material (potencial termodinâmico para a ocorrência da recristalização primária). Por exemplo, este material como-recebido eleva sua dureza de 225 ± 9 para 347 ± 5 (HV-0,2) quando laminado a frio em 90% de redução. Este comportamento será retomado posteriormente a fim de discutir a influência do grau de redução a frio na estabilidade da microestrutura e da textura do material.

Figura 19 – Curva de encruamento do aço Eurofer-97 deformado em 40, 70, 80 e 90% de redução a frio.

4.5 Microestrutura do material laminado (EBSD)

A evolução da microestrutura do material laminado a frio (encruado) em 40, 70, 80 and 90% de redução é apresentada na Figura 20(a-d). A microestrutura é constituída de grãos achatados e alongados na direção de laminação, independente do grau de redução. Estes grãos se tornam mais alongados e de espessura mais fina quanto maior a quantidade de deformação plástica aplicada, ou seja, a morfologia é mais próxima da lamelar.

A Figura 21 ilustra como a deformação plástica se distribui no material para cada grau de redução a frio com base nos dados de desorientação média de Kernel (em inglês *kernel average misorientation - KAM*). De acordo com a escala de cores do mapa de Kernel a quantidade de deformação parece estar bastante homogeneamente distribuída no material para todos os graus de deformação prévia aplicada. As regiões de menor energia armazenada estão identificadas em azul e estão presentes ligeiramente em menor quantidade no material com redução de 90%. As regiões de menor energia armazenada, em sua maioria, correspondem aos potenciais sítios para a nucleação da recristalização primária (HUTCHINSON, 1983). A quantidade de contornos de alto ângulo (linha em preto) no material laminado em 40, 70, 80 and 90% de redução representa 45, 53, 58 e 64,5% do comprimento total de contornos, respectivamente.

A Figura 22 mostra que em todas as condições a desorientação destes contornos de alto ângulo, em sua maioria, tende a estar entre 45° - 63° (linha em vermelho). Duas regiões (A e B) de maior ampliação foram coletadas aleatoriamente a partir dos mapas de Kernel apresentados anteriormente e são apresentadas na Figura 23. As interfaces lamelares (regiões entre grãos) apresentam, em sua maioria, contornos com desorientação superior a 45° (linha vermelha), independente do grau de redução a frio. Nestes mapas os demais contornos de alto ângulo estão representados por linhas em branco. Contudo, a partir destas regiões de maior ampliação é possível observar que tais contornos com desorientação entre 45° - 63° também se encontram presentes entre regiões que apresentam mesma tonalidade (e, por isso, similar quantidade de deformação armazenada).

A desorientação média do grão (em inglês *grain average misorientation* - *GAM*), outra ferramenta disponível no software OIM, possibilitou distinguir grãos com diferentes orientações cristalográficas em função da quantidade de deformação por cada um armazenada o que é representado pela escala de cores. A Figura 24 mostra os resultados de GAM para a mesma região B anteriormente apresentada na Figura 23.

Figura 20 – Microestrutura do aço Eurofer-97 depois de laminado a frio em diferentes graus de redução de espessura.

Figura 21 – Desorientação média de kernel do aço Eurofer-97 laminado a frio. As áreas em azul e vermelho representam aquelas de menor e maior energia interna acumulada, respectivamente.

Figura 22 – Desorientação média de kernel do aço Eurofer-97 laminado a frio mostrando a maior tendência dos contornos de grão a apresentarem desorientação superior a 45° (linhas em vermelho).

Figura 23 – Mapa da desorientação média de kernel do aço Eurofer-97. As linhas em branco referem-se aos contornos de grão alto ângulo desorientados entre 15° e 45° . As linhas em vermelho referem-se aos contornos de grão desorientados entre 45° e 63° .

De acordo com a escala de cores, todos os grãos de diferentes orientações cristalográficas, que em sua maioria pertencem às fibras α e γ , apresentam regiões tanto menos quanto mais deformadas, porém as maiores quantidades de deformação parecem estar ligeiramente mais acumuladas nos grãos orientados ao longo da fibra γ . Grãos orientados ao longo da fibra γ , ou seja, que apresentam maior Fator de Taylor, são capazes de acomodar a deformação plástica com mais facilidade de forma que a quantidade tanto de discordâncias quanto de subcontornos (interfaces) é maior no interior destes grãos.

A Figura 25 apresenta a desorientação em graus ao longo do interior de dois grãos vizinhos diferentemente orientados de uma amostra do material laminado a frio em até 70% de redução. O grão de tonalidade azul está orientado ao longo da fibra γ enquanto que o grão de tonalidade vermelha pertence à fibra α . Neste caso grãos da fibra γ acumulam subcontornos desorientados em até 15° enquanto que naqueles pertencentes à fibra α este valor se restringe a, no máximo, 10° . Esse comportamento se repete para as demais amostras laminadas com 40, 80 e 90% de redução. Este resultado ajuda a ilustrar a diferença de deformação acumulada nos grãos em função da orientação cristalográfica de cada grão o que implica em diferentes potências para a ocorrência das reações termicamente ativadas durante o recozimento deste material. Todos esses resultados juntos confirmam a presença de contornos de alto ângulo (inclusive aqueles desorientados $\geq 45^\circ$) entre regiões com quantidade semelhante ou não de energia de deformação armazenada. É importante mencionar que as análises da evolução da (micro-)textura e da distribuição local da desorientação serão apresentadas e discutidas na sequência com mais detalhes.

Figura 24 – Mapas da desorientação média dos grãos (GAM) do aço Eurofer-97 depois de laminado a frio até 40-90% de redução. As linhas em vermelho referem-se aos contornos de grão desorientados entre 45° e 63° .

Figura 25 – Desorientação em graus ao longo de dois grãos com diferentes orientações cristalográficas numa amostra do aço Eurofer-97 laminado a frio em até 70% de redução a frio.

4.6 Curvas de amolecimento isócronas

Os valores das medidas de microdureza Vickers do aço Eurofer-97 obtidas nas amostras deformadas em 40, 70, 80 e 90% e recozidas entre 200 e 1350°C por 1 h estão apresentados a seguir. As principais análises feitas dentro do campo ferrítico (de 200 a 800°C) a partir destas curvas (Figura 26) e também com o auxílio dos resultados da investigação metalográfica estão apresentadas na sequência.

O comportamento das curvas de amolecimento do material ao longo de todo este intervalo de temperatura é similar para todos os graus de redução. A dureza do aço Eurofer-97 recozido em até 400°C se mantém praticamente constante o que pode ser atribuído ao fenômeno de recuperação, o mecanismo de restauração predominante até esta temperatura. Entre 400 e 650°C há uma queda apreciável na dureza deste material (de até 22% para a amostra deformada em 90% de redução, por exemplo) associada principalmente à recristalização primária. Neste caso, a microestrutura caracteriza-se

pela presença de grãos finos (tamanho próximo a 1 μm) que dificilmente puderam ser evidenciados de forma nítida por MEV com filamento de tungstênio. Finalmente, recozimentos entre 650 e 800°C promovem neste aço previamente deformado uma queda acentuada de dureza que, para a amostra deformada em 90% de redução, por exemplo, pode alcançar um valor mínimo de 160 ± 12 (HV-0,2), ou seja, um valor máximo de amolecimento próximo de 37%.

Quando austenitizado acima de 850 °C e temperado o aço Eurofer-97 sofre uma transformação martensítica. Esta transformação de fase é responsável por aumentar significativamente a quantidade de discordâncias no interior dos grãos ou ripas desta fase. Neste caso, três fatores são considerados as principais causas para o aumento de dureza deste aço temperado (MORITO *et. al.*, 2006): (a) solução sólida rica principalmente em carbono e cromo produzida na rede cristalina da martensita devido a dissolução dos carbonetos e nitretos (dependendo da temperatura de austenitização); (b) tensão interna causada pela distorção na rede da ferrita supersaturada e (c) elevado número de maclas geradas. Os valores de microdureza deste material se mantêm praticamente constante entre 850 e 1350°C. Uma possível explicação para este comportamento é dada ao longo do texto que trata sobre transformação martensítica.

Figura 26 – Curva de amolecimento do aço Eurofer-97 deformado em 40, 70, 80 e 90% de redução e recozido em vácuo entre 200 e 1350°C com intervalos de 100°C por 1 h.

4.7 Microestruturas do material no estado recozido (MEV)

As micrografias mostradas na Figura 27(a-c) mostram a evolução da microestrutura deste aço deformado em 90% de redução e recozido em três temperaturas (650, 700 e 800°C) por 1 h. Tamanho de grão muito maior do que a média e a presença de grãos ilha (destacados pelos círculos vermelhos na Figura 27(c)) na microestrutura recristalizada são fortes indícios de ocorrência de RS. Dependendo das condições de laminação a frio e de recozimento, os grãos podem alcançar tamanhos desde cerca de 1 μm até 50 μm (grãos de tamanho anormal). Além disso, a literatura não reporta tais aspectos microestruturais em aços após RP. A título de comparação, exemplos de microestruturas típicas de aços ferríticos que sofreram RP são mostradas na Figura 28 (HARASE et.al., 1991; YAN et. al., 2009). O mesmo comportamento microestrutural é observado nas amostras com reduções de 40, 70 e 80% e estão em acordo com o que a literatura reporta para aços ferríticos (Fe-Cr e Fe-Si) contendo partículas.

Figura 27 – Micrografias do aço Eurofer-97 deformado em 90% de redução e recozido por 1 h em (a) 650°C, (b) 700°C e (c) 800°C. Os círculos indicam em (a) o início da recristalização secundária e em (c) a presença de grãos ilha (MEV, ERE).

Figura 28 – Microestruturas típicas de recristalização primária em a) um aço inoxidável ferrítico (Yan *et. al.*, 2009); b) uma liga Fe-Si (Harase *et.al.*, 1991). Ambos os materiais foram laminados a frio e posteriormente recozidos.

A amostra recozida em 650°C por 1 h (Figura 27(a)) contém poucos grãos com tamanho bem acima da média, identificados por círculos, que caracterizam o início da RS ($X_{RS} < 1\%$). A micrografia da amostra recozida em 700°C por 1 h (Figura 27(b)) mostra a evolução ($X_{RS} \sim 50\%$) dos grãos com crescimento anormal em função do aumento da temperatura. Neste estágio a microestrutura parece manter uma distribuição de tamanho de grão do tipo bimodal.

Os gráficos de distribuição do tamanho de grão coletados via medidas de EBSD estão apresentados na Figura 29. Nestes gráficos as regiões I e II correspondem às populações com as mais elevadas frações (em área) de grãos finos e grosseiros, respectivamente. Os valores do tamanho médio de grão referentes às regiões I e II aproximam-se de 1,92 μm^2 e 13,0 μm^2 (70% de redução) e de 1,77 μm^2 e 9,8 μm^2 (90% de redução), respectivamente. Estes resultados sugerem que existem contornos de grão característicos capazes de migrar com velocidades diferenciadas dando origem ao crescimento preferencial de alguns grãos (HUMPHREYS, 2004).

A microestrutura com quase 100% de RS (Figura 27(c)) alterna também algumas poucas regiões ainda primariamente recristalizadas e outras que, sem potencial suficiente para recristalizar primariamente, sofreram apenas recuperação. Além disso, a distribuição de tamanho de grão mostra-se ainda bastante heterogênea. Estes resultados confirmam que temperaturas entre 200 e 800°C são as mais adequadas para o estudo da cinética de RS.

Figura 29 – Distribuição do tamanho de grão (em área) no estágio inicial do engrossamento microestrutural do aço Eurofer-97 previamente laminado a frio em 70 e 90% de redução.

Temperaturas de recozimento mais elevadas aceleram a cinética de RS. Para metais puros o efeito da temperatura na mobilidade dos contornos de grão obedece a equação de Arrhenius (HUMPHREYS, 1996). Portanto, é possível que os contornos dos

grãos que crescem anormalmente e que, supostamente encontram-se livres de partículas finas, tiveram sua mobilidade favorecida pelo aumento da temperatura de recozimento. Tempos de recozimento mais prolongados também proporcionam aos contornos maior disponibilidade de migração o que pode também ser evidenciado pelas curvas de cinética da recristalização secundária apresentadas a seguir.

As curvas de cinética de recristalização secundária para o material deformado em 40, 70, 80 e 90% de redução e recozido em 750°C e 800°C apresentam um comportamento sigmoidal com uma quantidade máxima da fração transformada inferior a 1 (Figura 30(a)). Tanto a diminuição da quantidade de deformação prévia aplicada (considerando 70, 80 e 90% de redução) quanto o aumento na temperatura e/ou tempo de recozimento apresentam significativa influência na aceleração da cinética de crescimento dos grãos com tamanho anormal. A 800 °C o tempo necessário para que 50% dos grãos cresça anormalmente ($t_{0.5}$) na amostra laminada a frio em 70% é de, aproximadamente, 150 s. Este tempo aumenta para 1000 s se a temperatura de recozimento for inferior e igual a 750 °C. A 750 °C este mesmo tempo ($t_{0.5}$) aumenta de 1000 para 2000 s se a quantidade de deformação prévia aumentar de 70 ou 80% para 90%. Inicialmente, existe um período de incubação para a recristalização secundária em todas as condições, como também evidencia a Figura 31(a). A 800 °C é necessário um tempo mínimo próximo de 10 s para que a fração de grãos com crescimento anormal seja mensurável para 40% de redução enquanto que para 70, 80 e 90% de redução este mesmo tempo se estende um pouco mais, cerca de 30 s. A 750 °C um tempo mínimo próximo de 300 s é necessário para que a contagem dos grãos seja mensurável para todos os graus de redução. Em seguida, para todas as reduções estudadas, a reação de RS se acelera (Figura 31(b)) até praticamente 100% de reação (Figura 31(c)). A título de informação, a fração de grãos com tamanho anormal tende a atingir um valor máximo após 3600 s para as amostras com 70 e 80% de redução e cerca de 7200 s para as deformadas com 40 e 90% a 750°C. A 800 °C este tempo é cerca de 900 s para 70 e 80% de redução, mas permanece próximo de 7200 s para 40 e 90% de redução. Isto sugere uma possível influência da deformação prévia na cinética de recristalização secundária. Nas ligas Fe-Si o maior grau de redução a frio que precede a RS faz aumentar a quantidade de contornos do tipo CSL $\Sigma 9$ de alta mobilidade e de orientação Goss. Conseqüentemente, isto faz diminuir a quantidade e aumentar o tamanho destes grãos anormais (KUMANO; HARATANI; USHIGAMI, 2002).

Outros aspectos são dignos de nota. As curvas da cinética de RS das amostras com 70 e 80% de redução são praticamente superpostas. Considerando apenas 70, 80 e 90% de redução, observa-se que a cinética de RS é mais lenta para a amostra mais deformada (90%). Embora a quantidade de contornos de alto ângulo com desorientação superior a 45° aumente para a deformação em 90% de redução (veja a Figura 22), a fração daqueles contornos que realmente atuam no desenvolvimento dos grãos secundários durante o recozimento parece, de alguma forma, reduzir. Isso indica que outros fatores (além da deformação prévia e temperatura/tempo de recozimento) atuam na velocidade de migração destes contornos.

Figura 30 – a) Cinética de recristalização secundária do aço Eurofer-97 deformado em 40, 70, 80 e 90% de redução e recozido em 750°C e 800°C por diversos intervalos de tempo; b) Valores do expoente de Avrami obtidos pela linearização da equação JMAK.

Figura 31 – Micrografias do aço Eurofer-97 deformado até 80% de redução e recozido em 750°C: 5 min, 15 min e 13,8 h (MEV, ERE).

A Tabela 5 mostra a quantidade de contornos de alto ângulo no material apresentando completa RS em função do grau de redução a frio. As amostras com 40% e 90% de redução possuem uma fração mais elevada de contornos de baixo ângulo, o que diminui a força motriz para a recristalização secundária. Além disso, as componentes de textura nos aços ferríticos mudam (se intensificam) à medida que a deformação aumenta (HUTCHINSON, 1999). Isto significa que contornos de baixa mobilidade estão presentes em maior quantidade no material menos deformado. Por este motivo, a cinética de RS é mais lenta nas amostras deformadas com 40% e 90% de redução.

A linearidade entre a fração de grãos com tamanho anormal e o tempo de recozimento para 750 °C e 800 °C é mostrada na (Figura 30(b)). No aço Eurofer-97 os mais baixos e altos valores de fração transformada do material resultam em relações entre XRS e t que fogem da linearidade. Por isso, o expoente de Avrami n foi calculado a partir dos valores das curvas de cinética obtidos entre 300 e 3600 segundos de recozimento para ambas as temperaturas. Em 750°C o valor calculado de n é 1,75 para

40%; 1,82 para 70%; 1,96 para 80% e 1,98 para 90% de redução. Valores de n entre 1,5 e 2,5 correspondem ao crescimento de grão controlado por difusão com decréscimo da taxa de nucleação (CHRISTIAN, 2002; RIOS; PADILHA, 2007). Em 800 °C, o valor de n calculado é 0,20 para 40%; 0,23 para 70%; 0,21 para 80% e 0,49 para 90% de redução. Valores tão baixos de n não condizem com o tipo de reação no estado sólido em questão (RS). Neste caso, provavelmente o ajuste destas curvas de cinética de RS por uma equação do tipo Avrami não seja o mais adequado. Além disso, é importante ressaltar que se utilizou uma metodologia clássica (modelo JMAK) aplicado à recristalização primária para tentar estimar a cinética de uma reação diferente, onde o potencial termodinâmico é bastante distinto.

Tabela 5. Quantidade de contornos de alto ângulo no material apresentando completa RS em função da quantidade de deformação prévia.

V_{HAB}	Redução a frio (%)
0,65	40
0,92	70
0,90	80
0,86	90

4.8 Razão de aspecto

A Figura 32 mostra a razão de aspecto dos grãos após a RS. Ele é maior do que a unidade ($RA > 1$) e cresce com a deformação prévia. Como os grãos após a RS tendem a ficar mais alongados na direção de laminação, é preciso identificar o mecanismo responsável pelo desenvolvimento de tais microestruturas. Para tanto, é necessário recorrer à técnica de EBSD para caracterizar os contornos associados aos núcleos de RS e à matriz recristalizada. Observou-se que os grãos com crescimento anormal, em sua maioria com desorientação acima de 45°, estão associados aos contornos que crescem paralelo à direção de laminação e, portanto, poderiam explicar $RA > 1$. Um exemplo de núcleo de RS no aço Eurofer-97 laminado em 70% de redução e recozido em 750°C por 5 min é mostrado na Figura 33. A desorientação entre o núcleo e seus respectivos vizinhos é mostrada nesta figura. Note que os contornos com maior desorientação tendem a se localizar nas laterais do núcleo.

A concavidade dos contornos também varia em função da desorientação. Em geral, contornos mais côncavos possuem desorientações maiores que 45°. Nos metais e suas ligas o movimento de um contorno de grão é determinado essencialmente pelo

balanço de forças de tensão superficial. Por isso, o movimento de um contorno côncavo sempre será favorecido em direção ao seu lado côncavo enquanto os átomos deste mesmo lado côncavo migram em direção ao lado convexo do contorno (BURKE; TURNBULL, 1952; REED-HILL, 1982; JOHN, 2007). Isso poderia explicar em partes a migração preferencial dos contornos com $\psi \geq 45^\circ$ e de morfologia côncava em direção à matrix primariamente recristalizada.

Figura 32 – Razão de aspecto do aço Eurofer-97 deformado em 40%, 70%, 80% e 90% de redução e recozido em 750°C por 1 h.

4.9 Distribuição de desorientações (EBSD)

Procedimento similar ao adotado na Figura 33 foi aplicado em outras amostras no estágio inicial do crescimento anormal de grão de forma que outros núcleos puderam ser analisados em função da quantidade de deformação prévia aplicada (70, 80 e 90%). Os resultados estão apresentados na Figura 34, exceto para a redução de 40%. Para fins de comparação, a distribuição de desorientações em amostras com 100% de RS é mostrada na Figura 35. A comparação entre os resultados mostrados nas Figuras 34 e 35 mostra tendências, no mínimo, similares. Num primeiro momento, respeitada a diferença na base estatística adotada, os resultados sugerem que as desorientações associadas aos núcleos de RS se mantêm próximas da observada ao término da reação, independente do grau de redução a frio. Cada uma destas duas distribuições da desorientação entre grãos acompanha o mesmo comportamento apresentado pela

distribuição de Mackenzie. Esta última demonstra a densidade de probabilidade de se observar um ângulo de desorientação específico entre cristais cúbicos orientados aleatoriamente em materiais policristalinos (MASON; SCHUH, 2009). Estes resultados de distribuição de desorientações indicam um máximo em torno de 45° . Isto significa que ao longo de toda esta etapa é elevada a fração destes contornos delimitando os grãos que crescem anormalmente. Baseado neste fato, esta Tese de Doutorado propõe a hipótese de que alguns dos núcleos primariamente recristalizados por apresentarem uma relação de orientação superior à 45° com seus vizinhos adquirem vantagem de tamanho e crescem anormalmente à custa do restante da matriz sustentando a textura de RS.

Figura 33 – À direita um núcleo com tamanho anormal (em verde) circundado por contornos de morfologia côncava e com desorientação acima de 45° . À esquerda, ilustração esquemática da movimentação dos contornos côncavos (Burke; Turnbull, 1952; Reed-Hill, 1982; John, 2007).

Figura 34 – Mesotextura dos grãos anormais no estágio inicial de desenvolvimento no aço Eurofer-97 deformado em 70-90% de redução e recozido sobreposta com a distribuição de desorientação de Mackenzie.

Figura 35 – Mesotextura dos grãos no estágio final da RS no aço Eurofer-97 deformado em 70-90% de redução e recozido sobreposta com a distribuição de desorientação de Mackenzie.

Conforme discutido no item 2.8, contornos de grão do tipo CSL (*coincidence site lattice*) podem exercer um papel importante na seleção e no desenvolvimento dos grãos durante a RS. Cada contorno CSL apresenta características (principalmente geométricas) individuais que interferem diretamente na sua difusividade e mobilidade o que poderia também explicar o crescimento preferencial de alguns poucos grãos no aço Eurofer-97. Por isso, das distribuições da desorientação anteriormente apresentadas para 70 e 90% de redução prévia foram identificados e quantificados os contornos de grão do tipo CSL. Os resultados estão apresentados nas Figuras 36 e 37. A Tabela 6 resume para todas as condições os contornos CSL com frequência superior a 1%.

Para 70 e 90% de redução prévia a quantidade total dos contornos CSL no início da RS é bastante similar aquela após a reação se completar e este valor não ultrapassa 17% do total (CSL e outros) de contornos. Núcleos de tamanho anormal circundados por contornos CSL $\Sigma 3$, $\Sigma 7$, $\Sigma 9$, $\Sigma 19a$ e $\Sigma 49a$ em maior frequência (dentro do percentual de 17%) dão origem a grãos grosseiros ainda circundados por $\Sigma 3$ e $\Sigma 9$ que individualmente apresentam-se em maior quantidade. Existe uma tendência de desaparecimento dos contornos $\Sigma 7$, $\Sigma 19a$ e $\Sigma 49a$ para ambas as reduções.

Estes resultados indicam que ocorreu a substituição de alguns contornos de baixa mobilidade por outros, principalmente do tipo $\Sigma 3$ e $\Sigma 9$, de maior mobilidade. Por exemplo, para 70 e 90% de redução $\Sigma 3$ é o contorno presente em maior densidade, cerca de 6% e 5% do total (CSL e outros) de contornos, respectivamente. Alguns trabalhos explicam a origem do contorno $\Sigma 3$ a partir da interação entre diferentes outros tipos de contornos também CSL (RANDLE, 1999). Os contornos do tipo CSL mais frequentemente observados ao redor dos grãos que crescem anormalmente no aço Eurofer-97 (incluindo $\Sigma 3$, $\Sigma 7$, $\Sigma 9$, $\Sigma 27a$) são aqueles reportados como responsáveis por esta reação em materiais altamente deformados e com ausência de partículas finas (HARASE, 1995).

Figura 36. Distribuição da frequência dos contornos do tipo CSL a) no início da RS; b) após completa RS para 70% de redução prévia.

Figura 37. Distribuição da frequência dos contornos do tipo CSL a) no início da RS; b) após completa RS para 90% de redução prévia.

Tabela 6. Valores da fração de contornos do tipo CSL presentes ao redor dos núcleos de tamanho anormal e dos grãos após completa RS nas amostras previamente laminadas a frio até 70 e 90% de redução.

70%/Início da RS (CSL = 16%)			90%/Início da RS (CSL = 17%)		
Sigma	Ângulo	Frequência (%)	Sigma	Ângulo	Frequência (%)
3	60°	1,7	3	60°	3,65
7	38,21°	2,1	7	38,21°	1,33
9	38,94°	2,1	13b	27,79°	1,33
19a	26,53°	1,4	19a	26,53°	1,33
19b	46,83°	1,4	47a	37,07°	1,66

70%/Completa RS (CSL = 16%)			90%/Completa RS (CSL = 16%)		
Sigma	Ângulo	Frequência (%)	Sigma	Ângulo	Frequência (%)
3	60°	5,7	3	60°	4,27
9	38,94°	1,31	9	38,94°	1,81
13b	38,94°	1,12	11	50,47°	1,32

É importante mencionar que baixos valores de Σ ($\Sigma 3$ e $\Sigma 9$ no presente caso) não necessariamente indicam alta ou baixa energia de contorno, isto é, não existe uma relação direta entre a energia e a desorientação do contorno CSL. Além disso, suas desorientações em maioria não são maiores que 45°. Geralmente, em cristais cúbicos, os menores valores de Σ representam contornos CSL de maior mobilidade, salvo exceções como a do contorno $\Sigma 3$ que, dependendo do grau de coerência, pode ou não ser um contorno móvel (HUMPHREYS, 2004). No aço Eurofer-97 a frequência de $\Sigma 3$ durante a RS indica tratar-se de um contorno do tipo incoerente, ou seja, de alta mobilidade. Os contornos $\Sigma 13b$ e $\Sigma 9$ de alta mobilidade são observados ao redor dos grãos de orientação Goss que crescem anormalmente nas ligas Fe-Si quanto maior o grau de redução a frio que precede a RS (KUMANO; HARATANI; USHIGAMI, 2002).

O mapeamento da Figura 38 mostra os contornos do tipo CSL que estão presentes entre os grãos finos da matriz primariamente recristalizada. Outras regiões foram analisadas da mesma maneira e apresentam resultados similares. É possível que os contornos CSL $\Sigma 3$ presentes nestas regiões sejam aqueles do tipo coerente, ou seja, de baixa mobilidade. Esses contornos junto com outros do tipo $\Sigma 11$ também de baixa mobilidade são responsáveis por aprisionar e inibir o crescimento da maioria dos grãos primariamente recristalizados e favorecer a ocorrência da RS.

Figura 38 - Classificação e quantificação dos contornos de grão presentes entre grãos após recristalização primária (EBSD).

Embora no aço Eurofer-97 os contornos do tipo CSL apresentem alguma preferência (mesma probabilidade de ocorrência) desde o início até a completa reação de RS, a fração individual de cada um destes contornos é muito pequena quando comparada à quantidade total de contornos preferenciais (ao redor dos núcleos de RS). Isso não permite considerá-los, *a priori*, como sendo os contornos responsáveis pela formação e desenvolvimento da RS. Contudo, é possível inferir que existe uma contribuição dos contornos CSL $\Sigma 3$ e $\Sigma 9$ de alta mobilidade para a ocorrência da RS.

4.10 Microestruturas do material depois de laminado e recozido (EBSD)

A Figura 39 mostra a microestrutura do aço Eurofer-97 deformado em 70% de redução e recozido em 750°C por 5 min utilizando a técnica de EBSD. Nela é possível observar com mais clareza a coexistência de regiões recristalizadas e recuperadas. A visualização dos contornos de grão de baixo e alto ângulo colabora na identificação destas regiões o que por meio das imagens de MEV não é possível analisar. Numa região recristalizada é possível identificar um potencial núcleo de RS. O critério para tal

escolha é a diferença de tamanho. Em tese, o surgimento dos primeiros núcleos de RS deveria ocorrer após 100% de recristalização primária. Não é o que acontece. Há resultados reportados na literatura onde grãos com crescimento anormal são visualizados em amostras parcialmente recristalizadas (HAWKINS, 1985). Isto sugere que existem condições locais para que a RS se inicie nestas regiões, mesmo antes do término da recristalização primária.

A Figura 40 mostra a existência de grãos ilha durante a ocorrência de RS (fração mais elevada) numa amostra recozida numa temperatura mais elevada e onde ainda existem regiões apenas recuperadas. Para se descobrir se a causa do engrossamento microestrutural no aço Eurofer-97 pode ou não ser realmente atribuída à ocorrência de RS, uma amostra laminada a frio até 80% de redução recozida em 750°C por um curto período de tempo (10 min) foi investigada. A distribuição de desorientações foi determinada para uma pequena área (270 μm^2) contendo grãos finos oriundos da RP. Os resultados deste mapeamento são apresentados na Figura 41(a-c). Na Figura 41(a) é possível observar as frentes de crescimento de alguns grãos com tamanho maior que a média circundadas pela matriz de grãos mais finos. No total 70% dos contornos entre os grãos da matriz são de alto ângulo o que, de acordo com o reportado por Humphreys (HUMPHREYS, 2004), é uma evidência de que estes sejam grãos provenientes de RP e não apenas uma estrutura recuperada. Não há evidência na literatura de que o crescimento normal de grão ocorra de maneira tão heterogênea, isto é, com tamanhos de grão tão diferentes. Por isso, as distribuições de tamanho de grão que se mostram de caráter bimodal (Figura 29), são fortes indícios da ocorrência de crescimento anormal de grão neste material.

Figura 39 – Mapeamento de orientação (OIM) do aço Eurofer-97 deformado em 70% de redução e recozido em 750°C por 5 min.

Figura 40 – Mapeamento de orientações do aço Eurofer-97 (90% de redução e recozido em 800°C por 5 min). O círculo amarelo evidencia a região recuperada e as setas evidenciam o início ou protuberância (verde) e a completa (preto) formação dos grãos ilha.

Figura 41 – Mapeamento via EBSD do aço Eurofer-97 laminado em 80% de redução e recozido em 750 °C por 10 min. a) imagem de figura de polo (IPF); b) desorientação média do grão (GAM); c) desorientação dos contornos de grão (BMM).

A Figura 41(b) ilustra a mesma microestrutura da Figura 41(a) depois da utilização da função desorientação média do grão (*grain average misorientation* - GAM). Na Figura 41(b) a escala de cores mostra grãos mais “perfeitos” coloridos em azul e grãos menos “perfeitos” coloridos em vermelho. A rede cristalina dos grãos de tamanho anormal aparece com elevado grau de perfeição quando comparado com o restante da matriz.

Estes resultados são bem similares aos encontrados para um aço Fe-Si (DUNN; KOCH, 1957) e podem ser interpretados como descrito a seguir: numa matriz contendo potenciais sítios para a recristalização primária, aqueles com menor imperfeição em seu interior estarão mais frequentemente circundados por contornos de mais alta mobilidade e, por isso, apresentam maior força motriz para crescer com vantagem. De fato, observou-se nos resultados de distribuição das desorientações uma predominância de contornos de grão desorientados acima de 45° na formação e na evolução dos grãos de tamanho anormal.

Outra característica microestrutural que indica a ocorrência de RS (e não de crescimento normal de grão) é a morfologia dos contornos de grão. Como evidenciado na Figura 33, a maioria dos contornos dos grãos que crescem anormalmente apresentam morfologia côncava. A literatura reporta que contornos convexos são em sua maioria responsáveis pelo processo de recristalização primária enquanto que contornos côncavos atuam sustentando o processo de crescimento de grão (HUMPHREYS, 2004).

A Figura 41(c) refere-se ao mesmo mapeamento da Figura 41(a) mostrando a localização dos contornos desorientados em $\geq 45^\circ$ (linha em vermelho) com auxílio da função *blank misorientation map* (BMM). Assim, como nas microestruturas de deformação, o que se observa é a presença destes específicos contornos ($\psi \geq 45^\circ$), não apenas entre os núcleos e seus vizinhos, mas também entre os grãos mais finos da matriz recristalizada. Esta é outra evidência importante de que podem existir outros fatores além da desorientação entre grãos *per se* e que causam a migração preferencial dos contornos com desorientação acima de 45° .

A seguir serão apresentados resultados coletados por meio de outras técnicas, os quais foram úteis para o esclarecimento do crescimento desigual entre grãos vizinhos e colaboraram no entendimento das causas deste comportamento.

4.11 Tomografia por sonda atômica (APT)

A técnica conhecida por tomografia por sonda atômica (APT) foi utilizada na tentativa de identificar a ocorrência de segregação de elementos ao longo das interfaces entre os grãos que crescem anormalmente e a matriz. Isso poderia ajudar a explicar a migração preferencial ou não destes contornos. A Figura 42 mostra o resultado de uma das poucas amostras que apresentou um bom resultado com a evidência de uma partícula no contorno entre um grão de tamanho anormal e a matriz primária. A identificação dos elementos na matriz e na partícula é dada ao longo do eixo x no espectro *Mass-to-Charge-State Ratio*. A identificação de cada elemento de forma individual nesta ponta está ilustrada na Figura 43.

Figura 42 – Caracterização elemental ao longo de um contorno entre um grão específico de tamanho anormal e a matriz no aço Eurofer-97 por meio da técnica de APT.

Figura 43 - Mapas de composição elemental por meio da reconstrução por APT no aço Eurofer-97 (amostra com 90% de redução seguida de recozimento em 750°C por 1 h).

A Tabela 7 mostra a fração de cada elemento identificado na matriz e na partícula. O elevado teor de carbono na matriz provavelmente é um artefato gerado durante a reconstrução e análises dos dados coletados. Tudo indica que se trata de um carboneto do tipo $M_{23}C_6$ rico em cromo. Infelizmente, quase todas as pontas preparadas (um total de 32) não apresentaram um tempo de coleta de dados estatisticamente significativo ou representativo, pois era constante e alto o risco de a amostra ser danificada durante o ensaio.

Tabela 7. Fração atômica (%) da partícula de $M_{23}C_6$ e da matriz a ela vizinha.

Região/% at.	Cr	Fe	W	V	C	N	Mn	Al
Matriz	8,13	90,70	0,34	0,11	0,11	0,05	0,48	0,045
Partícula	45,37	32,98	3,72	0,50	16,36	0,02	1,04	-

Figura 44 - Composição química das partículas encontradas quimicamente estáveis no aço Eurofer-97 em função da temperatura. Linhas preenchidas: valores calculados via Thermo-Calc; círculos: resultados de APT; cruzes: resultados de EDS.

A estatística relativamente pobre é um dos principais problemas associados a esta técnica. Além disso, materiais com partículas cujo tamanho é da ordem de centenas de μm muitas vezes não são visualizadas nas diminutas agulhas que são destruídas no equipamento de APT. Encontrar partículas nas amostras via APT é mais fácil em materiais nanoestruturados, o que não é o presente caso. Contudo, este resultado é útil para validar qualitativamente aqueles simulados sobre a estabilidade de fases do aço Eurofer-97 com auxílio do software Thermo-Calc. Observe na Figura 44 que os valores de fração atômica encontrados tanto na matriz quanto na partícula via APT são bastante próximos daqueles obtidos via Thermo-Calc.

4.12 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A Figura 45 mostra uma das lamelas após a etapa de *lift out* via FIB pronta para ser analisada junto ao microscópio eletrônico de transmissão. Desta lamela um conjunto de imagens foi coletado. Informações sobre composição química, morfologia e localização das partículas foram bem determinadas neste caso.

A Figura 46(a) mostra a primeira região analisada via MET. As identificações em diferentes cores e formatos referem-se aos locais (matriz e partículas) onde exatamente as medidas de EDS foram realizadas. Diferentes partículas encontram-se distribuídas ao longo dos contornos de grão primariamente recristalizados. Anexada a esta imagem da Figura 46 uma tabela apresenta a composição elementar (sem ajuste) de cada uma destas partículas. As marcações em vermelho e verde referem-se às partículas identificadas pelos números 1 e 2, respectivamente. A partícula 1 foi identificada como sendo um carboneto rico em cromo do tipo M_{23}C_6 enquanto que a partícula 2 como um carboneto de tântalo. Devido à estequiometria do M_{23}C_6 , todos os valores de composição aqui apresentados para esta fase foram ajustados para que fosse possível uma correta comparação destes valores com aqueles via Thermo-calc (Figura 44). Foi coletada uma segunda imagem de maior ampliação (aumento de 600.000 vezes) da região que contém a partícula 2 para uma observação mais apurada. O resultado é apresentado na Figura 46(b). A diferença na aparência, além da presença de cromo nesta partícula, são fortes indicadores de que duas ou três partículas estejam sobrepostas neste caso.

Figura 45 – Imagens da amostra em lamela do aço Eurofer-97 no estágio inicial da RS coletada via FIB a) seção longitudinal; b) espessura da lamela.

Figura 46 – Imagens de MET do aço Eurofer-97. a) diferentes partículas localizadas ao longo de contornos de grão; b) duas partículas finas sobrepostas. A tabela apresenta a composição elementar de cada partícula e da matriz.

A partícula 3 apresenta quantidades próximas dos elementos cromo e tântalo. Devido ao tamanho desta partícula, provavelmente trata-se de um carboneto de tântalo sendo o Cr proveniente da matriz. As regiões A e B referem-se à matriz e suas respectivas composições são apresentadas para comparação. A Figura 47 mostra um conjunto de imagens de varreduras da composição coletadas nesta região da Figura 46(a). A digitalização (geração de imagem) dos resultados de EDS ao longo de uma área é possível com o uso da técnica de STEM (*scanning transmission electron microscopy – STEM*) no modo de varredura ponto a ponto. É possível verificar que nestas partículas o W é um possível substituto do Ta, do V e do Cr. Seguindo o mesmo procedimento outras regiões foram analisadas. A Figura 48(a) mostra uma partícula de $M_{23}C_6$ rica em cromo com morfologia mais alongada (um pouco maior que 50 nm em comprimento) ao longo de uma junção tripla de contornos de grão. Na Figura 48(b) é nítida a atuação deste mesmo tipo de partícula, porém de morfologia mais esférica no ancoramento do contorno de um grão primariamente recristalizado. Possivelmente, este é um dos grãos que estão impedidos de sofrer crescimento normal de grão durante a ocorrência da RS.

Figura 47 – Composição elementar do aço Eurofer-97 com início de RS via espectroscopia de energia dispersiva de raios X no modo de varredura ponto a ponto.

Figura 48 – Identificação das partículas de $M_{23}C_6$ via MET no aço Eurofer-97 em diferentes morfologias: a) partícula 1 (mais alongada); b) partícula 2 (mais esférica). A tabela apresenta a composição elementar de cada partícula e da matriz.

A Figura 49(a-c) mostra que, além do TaC, partículas de VN também precipitam ao longo dos contornos e no interior de grãos. A morfologia do TaC é mais esférica (Figura 49(a)) enquanto que a do VN é mais alongada (Figura 49(b)). Em geral, as partículas de TaC são menores que 50 nm. Outros resultados mostram que as partículas de TaC usualmente são encontradas com tamanhos próximos de 10 nm e, mesmo depois de longos tempos exposição ao revenimento, este valor não ultrapassa 30 nm (TAMURA, 2007). As partículas encontradas e suas características estão de acordo com a literatura, exceto os carbonetos tipo $M_{23}C_6$, que aqui são menores do que aqueles de outros trabalhos. De forma semelhante aos resultados gerados via APT, a quantidade amostral e, portanto, a confiabilidade estatística dos dados por MET coletados é baixa. Contudo estes resultados de MET são úteis para validar qualitativamente a simulação da estabilidade de fases do aço Eurofer-97 por meio do *software* Thermo-calc. Os valores ajustados de fração atômica tanto das partículas quanto da matriz coletados via MET e utilizados para comparação estão apresentados na Tabela 8. Os resultados experimentais são bastante próximos daqueles calculados via Thermo-Calc (Figura 44).

Figura 49 – Identificação das partículas de a) TaC; b) VN; c) partículas TaC e VN sobrepostas via MET no aço Eurofer-97. A tabela apresenta a composição elementar de cada partícula e da matriz.

Tabela 8. Composição química coletada via EDS (MET) (% em peso).

Região	Cr	Fe	W	Mn	V	Ta
Matriz	8,6	90,5	0,3	0,5	0,2	-
M ₂₃ C ₆ (esférica)	49,3	46,5	2,3	1,2	0,7	-
M ₂₃ C ₆ (alongada)	61,9	33,4	2,7	1,2	0,7	0,1
TaC	2,6	-	5,8	0,9	13,1	77,4
VN	21,9	-	1,8	1,2	69,3	5,5

4.13 Macrotextura (DRX) e microtextura (EBSD)

As FDOCs apresentando a evolução da macrotextura e da microtextura do aço Eurofer-97 nos estágios desde “como-recebido” até 100% de RS são apresentadas nas Figura 50, 51 e 52 nas seções $\varphi_2 = 0^\circ$ constante e $\varphi_2 = 45^\circ$ constante (notação de Bunge).

Figura 50 - Macrotextura do aço Eurofer-97 nas condições i) “como-recebido”; ii) apenas laminado e iii) recozido depois de laminado apresentando completa RS e RS. FDOCs nas seções de a) $\phi_2 = 0^\circ$ (constante); b) $\phi_2 = 45^\circ$ (constante).

Figura 51 – Microtextura do aço Eurofer-97 nas condições: i) “como-recebido”; ii) apenas laminado e; iii) recozido depois de laminado apresentando completa RS e RS. FDOCs nas seções de a) $\phi_2 = 0^\circ$ (constante); b) $\phi_2 = 45^\circ$ (constante).

Este material, em todas as condições, possui textura cujas componentes pertencem às fibras α e γ , tipicamente o que ocorre em aços ferríticos (HU, 1974; RAABE; LÜCKE, 1993; HUTCHINSON, 1999). Contudo, o tipo e a intensidade (aparecimento e/ou desaparecimento) de cada componente variam em função da condição metalúrgica de cada amostra. A Figura 53 mostra a quantidade de cada uma das principais componentes de macrotextura em $\phi_2 = 0^\circ$ constante. Análise semelhante da intensidade das componentes de macrotextura ao longo das fibras α e γ a partir da análise da seção $\phi_2 = 45^\circ$ constante encontra-se na Figura 54. Os resultados de macro e microtextura apresentam-se bastante próximos.

O aço Eurofer-97 na condição “*como-recebido*” apresenta uma textura muito aleatória com uma intensidade máxima que se concentra ao longo de (ou próximo à) toda a fibra γ , principalmente em $\{111\}\langle 123\rangle$, $\{111\}\langle 112\rangle$, $\{112\}\langle 021\rangle$ e $\{111\}\langle 110\rangle$, e também nas componentes $\{001\}\langle 110\rangle$, $\{113\}\langle 110\rangle$, $\{223\}\langle 110\rangle$ pertencentes à fibra α . Conforme trata a literatura, são estas as componentes encontradas na metade da espessura dos aços ferríticos ligados ao cromo laminados a quente onde predominam as condições de estado plano de deformação. Para o caso das componentes $\langle 110\rangle//DL$, ocorre que o gradiente de deformação é menor no interior dos grãos localizados no meio da espessura do material laminado a quente. Este fator, aliado à lenta taxa de resfriamento nesta região do material, é responsável por favorecer a ocorrência de recuperação enquanto que a recristalização é retardada. Por isso, componentes ao longo da fibra α são mais frequentemente preservadas, especialmente a cubo girado ($\{001\}\langle 110\rangle$) (RAABE, 2003).

Figura 52 – FDOCs da microtextura do aço Eurofer-97 na condição “*como-recebido*” nas seções $\phi_2 = 0^\circ$ (constante) e $\phi_2 = 45^\circ$ (constante).

Para todas as reduções estudadas, as componentes tanto de macro quanto de microtextura de laminação a frio, de RP e de RS são semelhantes, conforme descrito a seguir, porém com intensidades distintas.

- I. Componentes pertencentes à fibra α : $\{001\}\langle 110 \rangle$ (cubo girado), $\{113\}\langle 110 \rangle$, $\{112\}\langle 110 \rangle$ e $\{223\}\langle 110 \rangle$.
- II. Componentes pertencentes à fibra γ : $\{111\}\langle 123 \rangle$, $\{111\}\langle 112 \rangle$ e $\{111\}\langle 110 \rangle$.
- III. Outras: $\{554\}\langle 225 \rangle$ (próximo à fibra γ) e $\{110\}\langle 001 \rangle$ (Goss)

Para 40% de redução a textura permanece bastante fraca, com máximos apenas nas componentes $\{111\}\langle 112 \rangle$ e $\{111\}\langle 123 \rangle$. O aumento da deformação preserva e ainda fortalece, em menor ou maior grau, todas as principais componentes de textura observadas no material “como-recebido”, com exceção da componente de laminação a quente $\{112\}\langle 021 \rangle$ que desaparece e não retorna depois do recozimento. Contudo, 70 e 80% são as reduções que mais intensificam as componentes pertencentes à fibra γ ($\{111\}\langle 112 \rangle$ é a componente que mais se destaca) enquanto que aquelas componentes que compõem a fibra α (principalmente $\{112\}\langle 110 \rangle$ e cubo girado) aparecem de forma mais intensa quanto maior for a quantidade de deformação plástica aplicada. O desenvolvimento de bandas de cisalhamento em grãos orientados em $\{111\}\langle 112 \rangle$ é reportado ser o principal mecanismo de formação desta componente de textura para deformações entre 70% e 80% (HÖLSCHER *et.al.*, 1991). Há um espalhamento acentuado das componentes ao redor da fibra γ para 90% de redução. A re-orientação dos grãos através do desenvolvimento de bandas de deformação para deformações mais severas é o reportado ser o mecanismo responsável pela diminuição da intensidade de algumas componentes, tais como $\{111\}\langle 112 \rangle$ (HUTCHINSON, 1999).

Estatisticamente, o desenvolvimento da fibra α é muito mais acentuado do que aquele apresentado pela fibra γ , principalmente no que diz respeito à componente $\{001\}\langle 110 \rangle$. Este é o comportamento esperado para a textura de laminação em aços ferríticos deformados a frio (MARX *et al.*, 1997; RAABE; LÜCKE, 1992; SAMAJDAR *et al.*, 1997) e, conforme indica a literatura, algumas destas componentes, incluindo a cubo girado e $\{111\}\langle 123 \rangle$ (para 40% de redução), podem ter sido herdadas da laminação a quente (RAABE, 2003). Além disso, como praticamente todas as orientações observadas são intensificadas quanto maior o grau de redução é possível que parte das componentes de laminação a quente que são menos estáveis (diferentes daquelas observadas nas Figuras 53 e 54) e muito pouco intensas tenham sofrido rotações na direção das mais estáveis.

Por exemplo, acima de 70% de redução, possivelmente não é a componente cubo girado que necessariamente se espalha em direção às componentes $\{112\}\langle 110\rangle$ e $\{111\}\langle 110\rangle$ conforme reporta a literatura, mas sim as componentes $\{111\}\langle 112\rangle$, $\{112\}\langle 021\rangle$ e $\{113\}\langle 110\rangle$. O desenvolvimento tendencioso da componente $\{112\}\langle 110\rangle$ esta associado aos preferenciais sistemas de deslizamento (planos $\{110\}$, $\{112\}$ e/ou $\{123\}$ e direção $\langle 111\rangle$) responsáveis pela acomodação da deformação por laminação (HU, 1974).

A recristalização primária é responsável por fortalecer, para todas as reduções estudadas, as componentes $\{111\}\langle 123\rangle$ e $\{111\}\langle 112\rangle$, ambas pertencentes à fibra γ . Em relação à fibra α , as componentes cubo girado ($\{001\}\langle 110\rangle$) e $\{112\}\langle 110\rangle$ são as mais sensíveis à mudança de intensidade e aparecem mais nas amostras com maior deformação prévia enquanto que as demais componentes desta fibra sofrem pouca alteração na intensidade. Note que as principais componentes em aços ferríticos ligados ao Cr, incluindo $\{111\}\langle 112\rangle$ e cubo girado, além da Goss ($\{110\}\langle 001\rangle$), ainda que minoritária, estão presentes no aço Eurofer-97. Esses resultados pouco se diferem daqueles observados na material apenas deformado a frio. Como já observado da Figura 40, as amostras primariamente recristalizadas apresentam significativas frações de material recuperado responsável por preservar as componentes pertencentes à fibra α . O superior valor do Fator de Taylor em grãos orientados em γ poderia explicar a nucleação e o desenvolvimento das componentes pertencentes a esta fibra durante a RP.

Após 100% de RS nas amostras com 40% de redução permanecem as componentes $\{111\}\langle 123\rangle$ e $\{111\}\langle 110\rangle$ enquanto que nas amostras com 70% de redução $\{111\}\langle 110\rangle$ é a componente que mais se intensifica. Nas amostras com 80 e 90% de redução prévia a RS é responsável por fortalecer simultaneamente todas as componentes pertencentes apenas à fibra γ , mas é a componente $\{111\}\langle 112\rangle$ que predomina. As componentes cubo girado e Goss são fortalecidas durante a RS para todos os graus de redução. É importante observar que a intensidade das componentes que se prevalecem após a RS é mais elevada do que aquela das componentes de RP.

Uma explicação plausível para o desenvolvimento das componentes de RS observadas no aço Eurofer-97 pode estar associada, a princípio, a forma pela qual ocorre a distribuição da energia de deformação durante a laminação a frio deste material. Mesmo depois da recristalização primária o material ainda apresenta certa quantidade de energia de deformação armazenada proveniente das inúmeras interfaces geradas (e ainda não eliminadas) durante a fragmentação dos grãos na laminação a frio.

Isso é apresentado nas curvas de amolecimento do material (Figura 26). A redução da energia interfacial armazenada na forma de contornos de grão é a força motriz para a ocorrência do crescimento (normal e anormal) de grão. Conforme evidenciado anteriormente, grãos orientados em γ apresentam certa quantidade desta energia ligeiramente superior a de outros grãos. Por isso, espera-se uma melhor relação de orientação e cinética de crescimento de grão (normal e/ou anormal) mais acelerada em grãos da fibra γ contribuindo para o preferencial desenvolvimento das componentes pertencentes a esta fibra durante a recristalização secundária. Além disso, conforme mostra Hutchinson (HUTCHINSON, 1999), quantidades mais baixas ou mais elevadas de deformação prévia inserida no material (40 e 90%, respectivamente no aço Eurofer-97) intensificam as componentes de laminação pertencentes à fibra α e, por isso, durante o recozimento menos favoravelmente nucleiam e se desenvolvem grãos de tamanho anormal orientados ao longo da fibra γ o que justificaria as lentas cinéticas de RS para as amostras com 40 e 90% de redução a frio.

Com respeito à componente Goss, em metais e ligas ccc o desenvolvimento desta componente é fortemente dependente da existência de bandas de transição ou de bandas de cisalhamento em grãos deformados com orientação $\{111\}<112>$ após cerca de 50-70% de redução (CUNHA; PAOLINELLI, 2002; RAABE; LÜCKE, 1992; RAABE; LÜCKE, 1993). Estas heterogeneidades estão presentes nos grãos com desorientação $\{111\}<112>$ os quais sofrem rotação em direção à orientação Goss (RAABE, 1996; HUTCHINSON, 1999).

No geral, a textura desenvolvida no aço Eurofer-97 após 100% de RP e 100% de RS possui, além das componentes pertencentes à fibra α (em particular a cubo girado) herdadas da textura de deformação, a componente Goss e outras fortes componentes pertencentes à fibra γ . Neste aço a quantidade de deformação aplicada parece influenciar a quantidade de contornos responsáveis pelo crescimento anormal de grão. Após o recozimento, a presença predominantemente de algumas componentes poderia ser justificada pela mesotextura do material. Assim, os contornos responsáveis pela nucleação da recristalização primária são aqueles que delimitam os volumes com as orientações já conhecidas e anteriormente expostas. Contudo, apenas aqueles núcleos orientados principalmente em $\{111\}<112>$, $\{111\}<110>$, $\{001\}<110>$ (cubo girado) e $\{110\}<001>$ (Goss) estariam envolvidos por contornos móveis o bastante para crescer durante a RS.

Figura 53 – Intensidade das componentes de macrotextura para as quatro reduções investigadas medidas na seção de $\varphi_2 = 0^\circ$ para: a) $\varphi_1 = 0^\circ$ (constante); b) $\Phi = 0^\circ$ (constante).

Figura 54 – Intensidade das componentes de textura medidas: a) ao longo da fibra α para $\phi_1 = 0^\circ$ (constante); b) ao longo da fibra γ para $\Phi = 55^\circ$ (constante) para as quatro reduções investigadas.

4.13.1 A ocorrência de RS no aço Eurofer-97: considerações finais

A ocorrência de RS no aço Eurofer-97 pode ser explicada com base nas teorias de nucleação e crescimento de grão. Neste aço, os grãos após laminação que apresentam as menores quantidades de deformação plástica são aqueles cuja distorção na rede cristalina é menor e, por isso, estariam mais frequentemente circundados por contornos de alto ângulo ($15^\circ \leq \psi \leq 63^\circ$). Neste caso, estes grãos tornam-se sítios favoráveis para a nucleação da RP durante o recozimento subsequente deste material. É considerado ainda que os contornos com $\psi > 45^\circ$ de alguma forma apresentam velocidade de migração superior aos demais e, portanto, apenas aqueles sítios mais frequentemente circundados por estes tipos de contornos são capazes de crescer mais rápido (nucleação orientada). Grãos deste tipo, cujos contornos estão menos impedidos de migrar, em certo momento durante a evolução da RP alcançam tamanho maior (vantagem de tamanho) que o dos demais. A vantagem de tamanho garante a esses grãos a capacidade de crescer à custa do restante da matriz recristalizada (crescimento orientado).

Porém, como evidenciado anteriormente, também regiões deformadas apresentando similares quantidades de deformação podem estar circundadas por estes contornos de mais alta mobilidade ($\psi \geq 45^\circ$). Isso sugere que a migração preferencial destes tipos de contornos não está associada apenas à diferença de deformação armazenada pelos grãos após a laminação a frio. Outros fatores podem estar atuando na velocidade de migração dos contornos e, por isso, precisam ser considerados. A morfologia do contorno interfere diretamente na direção e velocidade de sua migração. Sabe-se que o crescimento de grão é determinado pelo balanço das forças de superfície em seus contornos de forma que contornos côncavos sempre migram em direção ao lado côncavo do grão vizinho enquanto os átomos deste lado côncavo migram em direção oposta (Figura 33) (BURKE; TURNBULL, 1952; JOHN, 2007). No aço Eurofer-97 a maioria das frentes de migração dos grãos de tamanho anormal apresenta contornos desorientados $\psi \geq 45^\circ$ e cuja morfologia é em grande parte côncava o que poderia explicar a migração preferencial destes tipos de contornos.

Outro fator a ser considerado no processo de RS é a possível presença de instabilidades microestruturais neste aço que podem alterar a força motriz responsável pelo crescimento de grão. A alta difusividade de alguns contornos permite a rápida dissolução e/ou o rápido engrossamento de partículas de segunda fase tais como carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e promove diferenças na concentração destas fases tanto no

interior quanto nos contornos de grão. A consequência é a alteração no balanço das forças que atuam impedindo o movimento de alguns contornos e possibilitando um aumento local da velocidade de migração de outros em particular (WEIMIN *et. al.*, 2009). Tais instabilidades parecem ocorrer principalmente nos contornos com $\psi \geq 45^\circ$ ou nas regiões circundadas por estes tipos de contornos, independente do grau de redução a frio aplicado neste material. O enriquecimento de cromo, a diminuição do teor de Fe e a segregação de P são observados nos contornos de grão do aço Eurofer-97 na condição como-recebido e envelhecido (FERNÁNDEZ *et. al.*, 2004).

A Figura 55 mostra imagens de MEV de alta resolução coletadas no modo de ERE de dois grãos de RS no estágio inicial de desenvolvimento no aço Eurofer-97. É observado que tanto partículas (identificadas por círculos em vermelho) finas (< 100 nm) quanto grossas (> 100 nm) migram através dos contornos entre estes grãos anormais e seus vizinhos menores de RP. Isto sugere que neste aço a força de arraste (p_p) exercida pelas partículas finas tem efeito menos significativo naqueles contornos desorientados acima de 45° e de morfologia côncava. Isso possivelmente se deve à elevada difusividade nos contornos deste tipo. Neste caso, partículas finas são capazes de se dissolver e/ou engrossar mais facilmente de forma que a mobilidade e, portanto, a velocidade de migração destes contornos é menos afetada. Logo, a mobilidade de contorno parece assumir efeito predominante na RS. Em resumo, a melhor relação de orientação entre um núcleo de RS (orientado principalmente na fibra γ , Goss e cubo girado) e a matriz parece estar associada à distribuição da deformação plástica anterior, à morfologia dos contornos e a prováveis instabilidades microestruturais locais neste material (segregação e distribuição dos precipitados).

Figura 55 – Imagens de MEV de alta resolução no modo ERE do aço Eurofer-97 laminado em: a) 70% e b) 80% de redução e recozido em 750°C por 5 min.

4.14 Transformação martensítica

A Figura 56 mostra os diferentes tamanhos de grão dos materiais de partida submetidos aos tratamentos térmicos de austenitização para obtenção das microestruturas martensíticas. Em ambas as condições iniciais a distribuição de tamanho de grão é bastante heterogênea com valores desta medida que variam entre 1-10 μm e 10-30 μm para o material como-recebido (Figura 57(a)) e após completa RS (Figura 57(b)), respectivamente.

As microestruturas obtidas junto ao MEV de alta resolução dos materiais de partida austenitizados em 900, 1000 e 1300°C são mostradas na Figura 57. Em recozimentos acima de 800°C o aço Eurofer-97 realmente sofre transformação martensítica, confirmando o que de fato era esperado ocorrer a partir dos resultados obtidos pelos cálculos da quantidade das fases e pelas medidas de dilatométrica. Segundo Fernández o aço ferrítico-martensítico de reduzida atividade radioativa Eurofer-97 após têmpera (950°C/27min/ar) apresenta uma microestrutura totalmente martensítica com subgrãos desta fase na forma de ripas, além de finas partículas de TaC e VN (em quantidades mínimas) e carbonetos maiores do tipo M_{23}C_6 distribuídas na matriz (FERNÁNDEZ *et. al.*, 2001; RENZETTI, 2011).

Figura 56 - Tamanho de grão do aço Eurofer-97 nas condições iniciais que antecedem os tratamentos térmicos de austenitização. À direita o material como-recebido; À esquerda o material com 80% de redução a frio e após RS.

As Figuras 58 e 59 mostram os mapeamentos de EBSD da microestrutura para cada condição. Esses resultados de EBSD, embora coletados com um *step size* de 40 nm, ajudaram a quantificar o tamanho (em área) dos blocos formados pelas ripas de martensita. Os resultados estão apresentados no gráfico da Figura 60. Em geral, o aço Eurofer-97 desenvolve uma microestrutura martensítica bastante fina, que se apresenta ligeiramente mais grosseira quanto maior a temperatura de austenitização até 1100°C e/ou o tamanho inicial de grão ferrítico. Partindo de uma estrutura com 100% de RS este comportamento é mais facilmente observado (Figura 60).

Figura 57 – Microestruturas martensíticas do aço Eurofer-97 via MEV de alta resolução (ERE) para os diferentes tamanhos iniciais de grão ferrítico e temperaturas de austenitização.

Figura 58 – Mapeamentos via EBSD do aço Eurofer-97 na condição “*como-recebido*” após austenitização por 1 h entre 900 e 1300°C.

Figura 59 - Mapeamentos de EBSD do aço Eurofer-97 após RS e austenitizado por 1 h entre 900 e 1300°C.

Figura 60 – O gráfico à esquerda mostra a evolução do tamanho das ripas de martensita do aço Eurofer-97 em função do tamanho inicial de grão e da temperatura de austenitização. As imagens à direita foram coletadas via MEV de alta resolução (ERE) do material com RS após austenitização por 1 h em 900 e 1300 $^{\circ}\text{C}$.

Em ambos os casos as ripas de martensita de um mesmo bloco apresentam-se bem alinhadas em paralelo, independente se o material foi tratado a mais baixa (900 $^{\circ}\text{C}$) ou alta (1300 $^{\circ}\text{C}$) temperatura de austenitização. Para as temperaturas de 1200 e 1300 $^{\circ}\text{C}$ o que se observa é uma queda do valor desta medida de tamanho (em área) de bloco martensítico, ou seja, um refinamento da microestrutura no interior dos grãos da austenita primária, independente do tamanho inicial de grão austenítico. Antes de expor as possíveis explicações para este comportamento da microestrutura outros resultados serão apresentados a seguir.

Após diversas tentativas de preparação metalográfica, foram coletadas imagens de microscopia ótica (MO) das amostras austenitizadas. Algumas destas imagens estão apresentadas na Figura 61. Em nenhuma destas tentativas foi possível identificar com clareza/precisão os contornos de grão da austenita primária das amostras austenitizadas em diversas temperaturas seguindo os procedimentos de ataque químico após preparação metalográfica (lixamento mecânico seguido de polimento). Contudo, foi possível verificar que realmente se faz necessário realizar um tratamento térmico adicional de revenimento em baixas temperaturas em todas as amostras austenitizadas para que se torne viável a utilização desta técnica (MO) para a determinação do tamanho de grão experimental da austenita primária.

Figura 61 – Imagens via MO do aço Eurofer-97 para ambas condições iniciais e para uma mesma temperatura de austenitização (1300 °C).

Figura 62 – Tamanho de grão da austenita primária via reconstrução automática (ARPGE) do aço Eurofer-97 na condição “*como-recebido*” após austenitização por 1 h em diferentes temperaturas entre 900 e 1300°C.

A Figura 62 mostra os valores médio de tamanho de grão da fase-mãe calculados via ARPGE (com base nos mapeamentos de EBSD) apenas do material de partida na condição como-recebido depois de austenitizado entre 900 e 1300 °C por 1h. As respectivas microestruturas também coletadas por reconstrução automática estão apresentadas na Figura 63. Nestas imagens os grãos desta fase estão delineados em preto. Exceto para a amostra austenitizada em 1000 °C, algo em torno de 95% dos grãos mapeados puderam ser automaticamente reconstruídos por este *software*. Em 900°C, o tamanho de grão da austenita primária é ~ 25 µm. Para temperaturas de austenitização superiores (1000-1300°C), esse valor é cerca de uma ordem de grandeza maior.

Figura 63 – Tamanho de grão da austenita primária para diferentes temperaturas de austenitização do aço Eurofer-97 previamente na condição “como-recebido”.

A Figura 64 mostra o efeito da temperatura de austenitização e do tamanho inicial de grão ferrítico no comportamento mecânico do aço Eurofer-97. Ao longo de toda a faixa de temperatura de austenitização a microdureza dos materiais de partida seguem o mesmo comportamento. Além disso, a microdureza do material na condição “*como-recebido*” é ligeiramente superior aquela do material com RS devido, principalmente, ao seu inferior tamanho de grão martensítico.

Até 1100°C não existe diferença significativa na quantidade e no tipo de partículas de segunda fase presentes nestes materiais. Em ambos os casos ocorre apenas a dissolução (durante o aquecimento) dos carbonetos $M_{23}C_6$ prevista para ocorrer em 890°C enquanto que TaC e VN permaneceriam estáveis. Por isso, a queda no valor da dureza de ambos os materiais de partida pode estar associada ao crescimento de grão da austenita primária (que também aumenta a cinética de crescimento das ripas de martensita, Figura 60), conforme mostrado nas Figuras 62 e 63.

Entre 1100 e 1200°C ambos os materiais de partida experimentam um aumento da microdureza. Uma vez que, o tamanho de grão da austenita primária não sofre significativas alterações (Figura 62) o aumento de dureza parece estar fortemente relacionado ao aumento do teor de elementos de liga em solução sólida devido à prevista dissolução das partículas de TaC e VN durante o aquecimento para este intervalo de temperatura.

Figura 64 – Curva de endurecimento dos materiais de partida do aço Eurofer-97 depois de austenitizados por 1 h entre 900 e 1300°C com intervalos de 100°C.

A temperatura de austenitização pode atuar tanto *i)* na dissolução das partículas de segunda fase quanto *ii)* no aumento do tamanho de grão da austenita primária. Acima de 1100°C durante o aquecimento é previsto ocorrer a dissolução também das partículas de VN e de TaC. Em solução sólida estes elementos atuam mais efetivamente bloqueando o crescimento de grão da austenita primária. Grãos menores de austenita promovem um número maior de sítios para a nucleação da martensita. Contudo, neste caso, a quantidade de contornos que atuam bloqueando o crescimento desta fase é maior. Por isso, grãos menores de austenita reduzem e deslocam para a direita a M_s na curva TTT. Neste caso, a transformação martensítica é desfavorecida. Por outro lado, temperaturas de austenitização mais elevadas também favorecem o aumento do tamanho de grão da austenita primária e o efeito sobre a transformação martensítica tende a ser o oposto (maior M_s). No aço de composição nominal Fe-0,15C-1,9Mn-0,2Si-0,2Cr-0,03Al, por exemplo, pequenos incrementos no tamanho do grão austenítico primário deste aço eleva significativamente sua temperatura de início da transformação martensítica (BRACHET *et. al.*, 1998). Lee verifica que este mesmo comportamento é observado para outras ligas contendo baixo teor de carbono e propoe uma equação (Equação 5) para a determinação de M_s que considera a influência do tamanho de grão austenítico inicial (JUNCEDA *et. al.*, 2008).

Ambos os efeitos estão presentes no aço Eurofer-97, porém entre 1100 e 1200 °C não há evidência significativa (de acordo com a Figura 62) de crescimento do grão da austenita, apenas a possível dissolução dos carbonetos e nitretos. Isto também poderia explicar o menor tamanho das ripas de martensita no interior dos grãos-mãe entre 1100 e 1200 °C. Nas ligas Fe-C o aumento do teor de carbono resulta no refinamento (alguns poucos microns) das ripas de martensita (MORRIS, *et. al.*, 2003).

$$M_s (^{\circ}\text{C}) = 542,3 - 30.G \quad (5)$$

onde G é o tamanho de grão austenítico de acordo com a norma ASTM.

Acima de 1200°C os grãos de austenita crescem, mesmo com o aumento do teor de elementos em solução sólida. Neste caso, os menores valores de dureza em 1300°C indicam que a transformação martensítica neste aço parece ser mais sensível ao efeito do tamanho de grão da austenita do que aquele dos elementos em solução sólida (principalmente o carbono).

É interessante observar que a atuação simultânea dos elementos de liga em solução sólida (ou não) e do tamanho de grão da austenita parece resultar em um efeito anulativo destas duas variáveis, o que justificaria os valores de microdureza bastante parecidos entre 850 e 1350 °C apresentados na Figura 26.

Com base na Equação 5 a temperatura M_s (°C) do aço Eurofer-97 foi calculada fazendo uso dos valores de tamanho de grão da austenita coletados via ARPGE. Os resultados estão apresentados na Tabela 9. Maiores tamanhos de grão da austenita elevam a temperatura M_s do aço Eurofer-97. Os valores calculados de M_s do aço Eurofer-97 são bastante diferentes (superiores) daqueles encontrados via dilatométrica. Isto indica que neste aço a M_s é fortemente dependente tanto das taxas de aquecimento/resfriamento, quanto do tamanho de grão da austenita primária (temperatura de austenitização). A menor taxa de aquecimento/resfriamento, além do tempo de austenitização mais prolongado, das amostras tratadas entre 900 e 1300 °C, favorecem a ocorrência da dissolução de precipitados e também o crescimento de grão da austenita, o que implica diretamente na alteração dos valores de M_s .

Os resultados obtidos via *software* ARPGE estão próximos daqueles reportados por Dong. Seus resultados de análises calorimétricas diferenciais (DSC), obtidos em função da taxa de resfriamento da austenita e do tempo de austenitização em 1323 K, mostram que a M_s do aço ferrítico-martensítico de reduzida atividade radioativa 9Cr-1W-0,23V-0,063Ta-0,09C-0,02N é 714 K (987 °C). Esta temperatura M_s (e também a temperatura M_f) aumenta para temperaturas mais elevadas e tempos mais prolongados de austenitização deste material (DONG-SEOL, 2001).

Tabela 9. Temperatura de início da transformação martensítica para cada tamanho de grão da austenita primária via ARPGE do aço Eurofer-97.

Temperatura de Austenitização (°C)	Tamanho de Grão ASTM (ARPEG)	M_s
900	8,02	302
1000	4,58	405
1100	0,845	517
1200	1,01	512
1300	-0,024	543

As Figuras 65-67 mostram algumas imagens de ERE via MEV de alta resolução dos materiais de partida austenitizados em 900 °C (abaixo da temperatura de dissolução do TaC e VN) e 1300 °C (acima da temperatura de dissolução do TaC e VN) por 1h e resfriados ao ar. É possível ter uma idéia de como os materiais se comportam frente à

precipitação de partículas de segunda fase durante o seu resfriamento a partir de diferentes temperaturas de austenitização. A Figura 65 mostra possíveis partículas de VN e TaC bastante homogeneamente distribuídas em ambos os materiais austenitizados em 900 °C. Repare na morfologia alongada das ripas de martensita.

A Figura 66 mostra os espectros de análise elementar via EDS de algumas partículas presentes no material de partida com RS resfriado a partir de 1300°C. À direita nesta figura estão apresentadas as respectivas microestruturas deste material nesta condição. O que se observa é a presença de diferentes tipos de óxidos mistos ricos em Cr (morfologia mais esférica e aparência tanto brilhante quanto escura) e em Ta (morfologia mais alongada e aparência brilhante) distribuídas homogeneamente na microestrutura.

Figura 65 - Imagens via MEV de alta resolução (ERE) das microestruturas martensíticas dos materiais de partida austenitizados em 900 °C por 1 h. Acima o aço Eurofer-97 como-recebido (AR) e abaixo após completa recristalização secundária (RS).

Figura 66 – À direita imagens via MEV de alta resolução (ERE) do aço Eurofer-97 austenitizado em 1300 °C por 1 h previamente com completa RS. À esquerda difratogramas via EDS apresentando as análises elementar de algumas partículas referentes a estas imagens.

Figura 67 – Imagens via MEV de alta resolução (ERE) dos materiais de partida temperados após austenitização por 1 h em 1300°C. Acima, o aço Eurofer-97 condição “como-recebido” (AR) e abaixo após completa RS.

A elevada temperatura de austenitização (1300°C) pode explicar a formação destes óxidos. Neste caso, parece que o oxigênio da atmosfera (ou do próprio tubo de quartzo) se difunde pela estrutura da sílica (tubo de quartzo) e reage com a amostra nesta temperatura. A Figura 67 mostra as imagens dos materiais de partida austenitizados a 1300 °C. Observa-se que, aparentemente, o mesmo é encontrado para o material de partida como-recebido e austenitizado a esta temperatura. Além disso, em ambos os casos há precipitação durante o resfriamento de possíveis partículas de VN.

Os valores de Ni e Cr equivalentes calculados a partir das equações 2 e 3, respectivamente, para o aço Eurofer-97, são apresentados junto ao diagrama de Schaeffler-Schneider da Figura 68. A partir destes resultados é possível verificar que a única fase possível de se formar durante o resfriamento deste aço a partir do campo autenítico é a martensita, ou seja, nenhuma quantidade de austenita retida (γ_r) estaria prevista para esta composição elementar deste aço. No entanto, resultados coletados via difração de raios X e mapeamentos de EBSD (Figura 69) mostram que uma fração mínima desta fase encontra-se retida para todas as temperaturas de austenitização em ambos os materiais de partida.

Figura 68 – Diagrama de Schaeffler-Schneider. O ponto em vermelho indica os valores calculados para do Ni e Cr equivalentes com base na composição química do aço Eurofer-97.

Temperaturas de austenitização mais elevadas ou maior tamanho inicial de grão (material de partida com RS) promovem o crescimento de grão austenítico, conforme evidenciado a partir das curvas de tamanho de grão da Figura 62. A consequência seria o aumento da M_s (e, possivelmente, também da M_f) e a diminuição da quantidade de γ_r (neste caso o intervalo entre M_s e M_f é previsto ser menor e a têmpera é facilitada). Por outro lado, também partículas de segunda fase se dissolvem elevando o teor de carbono em solução sólida o que ocasionaria um efeito oposto sobre a temperatura M_s e a quantidade de γ_r . No aço Eurofer-97 ambos os efeitos da temperatura de austenitização parecem se anular mantendo a quantidade de γ_r praticamente constante, independente do material de partida. Além disso, a preparação metalográfica que antecede as medidas experimentais pode ter favorecido a decomposição da austenita retida em martensita induzida por deformação. Isto justificaria a pequena fração desta fase nestes materiais. O maior valor de fração de γ_r no material de partida com RS a 1200 °C provavelmente deve-se a algum erro da medida experimental de DRX. Note que a fração de γ_r via EBSD é bem menor do que via DRX. Neste caso, por esta ser uma fase muito fina a limpeza dos dados gerados via EBSD necessária para a geração dos resultados pode ter ocasionado a eliminação de informações a respeito da quantidade de γ_r , principalmente se esta fase estiver concentrada ao longo dos contornos das ripas de martensita. É importante mencionar que os resultados de DRX são os mais representativos, uma vez que a radiação penetra alguns μm abaixo da superfície aumentando a base estatística da medida. Para a geração dos mapeamentos via EBSD apenas informações mais próximas à superfície da amostra são avaliadas.

A Figura 70 é uma imagem de ERE via MEV de alta resolução que mostra a presença de partículas bem finas ao longo dos contornos das ripas de martensita do material de partida com RS. Existe a possibilidade de que estas sejam partículas de γ_r , mas uma análise elementar adequada (mais precisa) se faz necessária neste caso.

Alguns dos resultados apresentados e discutidos nesta Tese de Doutorado foram publicados e estão apresentados no Anexo A (*“Annealing effects on the microstructure and coercive field of two ferritic–martensitic Eurofer steels: A comparative study”* e *“Abnormal Grain Growth in Ferritic-Martensitic Eurofer-97 Steel”*).

Figura 69 – Quantidade de austenita retida nos materiais de partida do aço Eurofer-97 austenitizados e temperados. Valores coletados a partir das medidas de DRX e EBSD.

Figura 70 – Material de partida do aço Eurofer-97 com completa RS e austenitizado por 1 h em 1300°C evidenciando a presença de partículas bem finas ao longo dos contornos das ripas de martensita.

A microtextura de transformação martensítica do aço Eurofer-97 “*como-recebido*” e austenitizado entre 900 e 1300°C (Figura 71) apresenta intensidade bastante fraca (textura aleatória) em todos os casos; isto é, a orientação da fase mãe (austenita) não se transforma num componente único, mas sim em um número amplo de orientações do produto martensítico. As intensidades das componentes do produto martensítico parecem aumentar apenas a partir de 1200°C, mas esta alteração pode ser um artefato relacionado à baixa estatística do número de grãos amostrados. Em geral, verifica-se que existe uma ligeira preferência para o desenvolvimento de orientações associadas às componentes de textura próximas aos planos {001} e {111}. Neste caso, a microtextura de transformação martensítica não se mostra totalmente diferente daquela de deformação e de recristalização primária e secundária neste aço. Isso significa que, existe uma relação de orientação entre a fase mãe (austenita) e o produto martensítico.

Figura 71 - Microtextura do aço Eurofer-97 como-recebido e austenitizado em temperaturas entre 900 e 1300 °C. FDOCs nas seções de $\varphi_2 = 0^\circ$ (constante) e $\varphi_2 = 45^\circ$ (constante).

5. Sumário e conclusões

Os principais resultados sobre as alterações da microestrutura, da (micro-)textura e da mesotextura do aço Eurofer-97 após laminação a frio e recozimento numa ampla faixa de temperaturas são apresentados a seguir:

- As medidas de dilatometria e cálculos termodinâmicos permitiram definir as temperaturas de transformação de fase do aço Eurofer-97, principalmente, Ac_1 , Ac_3 , M_s e M_f . Os valores de Ac_1 , e Ac_3 calculados diferem daqueles experimentais em apenas 5%.
- Os resultados da avaliação termodinâmica mostram que este material possui precipitados sub-micrométricos do tipo $M_{23}C_6$, além de dois outros tipos de precipitados nanométricos do tipo MX (TaC e VN). Contudo, informações estatisticamente confiáveis sobre a fração e a distribuição de tais partículas não puderam ser coletadas experimentalmente.
- As investigações experimentais da microestrutura por meio de tomografia por sonda atômica e microscopia eletrônica de transmissão foram úteis para validar o uso da base de dados TCFE-7 para os cálculos termodinâmicos em sistemas contendo tântalo, em especial no aço Eurofer-97. A diferença nos valores das frações atômicas experimentais e calculadas pode ser atribuída ao tempo de recozimento do material e também aos limites de precisão das medições experimentais via e a quantidade limitada de informações geradas por pelas técnicas.
- As curvas de amolecimento mostram que o aço Eurofer-97 apresenta o mesmo comportamento frente ao recozimento isócrono quando previamente deformado em 40, 70, 80 e 90% de redução a frio. Neste caso, ocorrem em seqüência as seguintes modificações microestruturais assistidas termicamente: recuperação até 400°C, recristalização primária entre 400 e 650°C e finalmente crescimento anormal de grão entre 650 e 800°C. Acima de aproximadamente 810°C este aço entra no campo austenítico, o que limitou os recozimentos até 800°C (campo ferrítico).

- Os diversos aspectos microestruturais (principalmente relacionados à mesotextura do material) evidenciam que o crescimento anormal de grão torna-se o principal mecanismo de engrossamento microestrutural entre 650 e 800°C e conseqüente amolecimento do aço Eurofer-97 para as quatro reduções estudadas. Este é um dos pontos originais da presente Tese.
- Observou-se o início da recristalização secundária em amostras onde a recristalização primária ainda não havia sido completada. Os resultados sugerem que existem condições locais que favorecem a nucleação da recristalização secundária em regiões já recristalizadas, ou seja, alguns grãos possuem tamanhos favoráveis e contornos com elevada mobilidade que permitem sustentar o crescimento destes núcleos enquanto a recristalização primária ainda prossegue. Este aspecto também é original não tendo sido reportado ainda para o presente sistema.
- Observou-se que a mobilidade dos contornos de grão, relacionada com suas características estruturais e/ou com elevada desorientação, desempenha papel essencial no crescimento anormal de grão. Os resultados de EBSD evidenciaram a presença de núcleos de recristalização secundária cuja desorientação em relação aos vizinhos imediatos é superior a 45°. Estes contornos são justamente aqueles de morfologia côncava que crescem mais na direção paralela à direção de laminação, o que explica o surgimento de grãos com razão de aspecto razão de aspecto > 1 .
- A quantidade de deformação a frio parece não influenciar o caráter e a quantidade total dos contornos do tipo CSL durante a recristalização secundária.
- É possível assumir a nucleação orientada e o crescimento seletivo como sendo os mecanismos responsáveis pelo desenvolvimento da forte textura de recristalização secundária.
- A cinética de recristalização secundária depende da deformação prévia. A menor quantidade de contornos de alto ângulo para 40 e 90% de redução (forte textura), aliada às condições locais da microestrutura, justificariam a cinética mais lenta para estas duas deformações.

- Na condição “*como-recebido*” o aço Eurofer-97 exibe textura fraca, típica de aços laminados a quente. Para todas as condições, a textura sempre alterna orientações pertencentes às fibras α e γ com intensidades distintas em função da deformação prévia.
- As componentes de textura que predominam após a recristalização secundária são $\{111\}\langle 110\rangle$, $\{111\}\langle 112\rangle$, $\{100\}\langle 110\rangle$ (cubo girado) e $\{110\}\langle 001\rangle$ (Goss). O desenvolvimento preferencial destas componentes, em sua maioria, pertencentes à fibra γ , pode ser explicado com base no Fator de Taylor e, portanto, na maior quantidade de interfaces (força motriz para o crescimento de grão) no interior dos grãos de orientação γ .
- A transformação martensítica no aço Eurofer-97 ocorre em temperaturas acima de 800°C. As características do produto transformado dependem tanto da temperatura de austenização quanto do tamanho inicial de grão ferrítico. Medidas de dureza mostram que a temperatura de austenitização parece atuar simultaneamente na estabilidade das partículas de segunda fase e no tamanho de grão da austenita primária deste material. Contudo o efeito que predomina depende da faixa de temperatura de austenitização avaliada.
- Cerca de 95% dos grãos austeníticos puderam ser reconstruídos com o auxílio do *software* ARPGE.
- Quando comparada com as reações de restauração que ocorrem no campo ferrítico, a transformação martensítica é responsável por alterar significativamente tanto as propriedades mecânicas quanto a textura final do aço Eurofer-97. Entre 900 e 1300°C a textura deste aço após a transformação martensítica na condição “*como-recebido*” é bastante aleatória (fraca).

Referências

- ABREU, H. F. G.; BRUNO, A. D. S.; TAVARES, S. S. M.; SANTOS, R. P.; CARVALHO, S. S. Effect of high temperature annealing on texture and microstructure on an AISI-444 ferritic stainless steel. **Materials Characterization**, v. 57, p. 32-347, 2006.
- ANDREANI, R.; DIEGELE, E.; LAESSER, R.; VAN DER SCHAAF, B. The European integrated materials and technology programme in fusion. **Journal of Nuclear Materials**, v. 329-333, p. 20-30, 2004.
- ANDRADÉS, C. G.; CABALLERO, F.G.; CAPDEVILA, C.; ÁLVAREZ, L. F. Application of dilatometric analysis to the study of solid–solid phase transformations in steels. **Materials Characterization**, v. 48, p. 101-111, 2002.
- ASHBY, M. F. The deformation of plastically non-homogeneous alloys. In: KELLY, A.; NICHOLSON, R. B. (Ed). **Strengthening Methods in Crystal**. London: **Applied Science Publishers**, 1971. Cap.3, p. 137-192.
- BAIN, E. C. **Functions of the alloying elements in steel**, American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1939.
- BALUC, N.; GELLES, D. S.; JITSUKAWA, S.; KIMURA, A.; KLUEH, R.L.; ODETTE, G. R.; VAN DER SCHAAF, B.; YU, J. Status of reduced activation ferritic/martensitic steel development. **Journal of Nuclear Materials**, v. 367-370, p. 33-41, 2007.
- BARABASH, V. Role and contribution of ITER in research of materials and reactor components. **Journal of Nuclear Materials**, v. 329-333, p. 156-160, 2004.
- BATE, P. S.; HUTCHINSON, W. B. Grain boundary area and deformation. **Scripta Materialia**, v. 52, p. 199-203, 2005.
- BAY, B.; HANSEN, N.; KUHLMANN-WILSDORF, D. Microstructural evolution in rolled aluminum. **Material Science and Engineering A**, v. 158, p. 139-146, 1992a.
- BAY, B.; HUGUES, D. A.; KUHLMANN-WILSDORF, D. Evolution of fcc deformation structure in polyslip. **Acta Metallurgica and Materialia**, v. 40, p. 205-219, 1992b.
- BOLT, H.; BARABASH, V.; KRAUSS, W.; LINKE, J.; NEU, R.; SUZUKI, S.; YOSHIDA, N.; ASDEX Upgrade Team. Materials for the plasma-facing components of fusion reactors. **Journal of Nuclear Materials**, v. 329-333, p. 66-73, 2004.
- BRACHET, J. C.; GAVARD, L.; BOUSSIDAN, C.; LEPOITTEVIN, C.; DENIS, S.; SERVANT, C. Modelling of phase transformations occurring in low activation martensitic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 258-263, p. 1307-1311, 1998.
- BRÉCHET, Y.; MILITZER, M. A note on grain size dependent pinning. **Scripta Materialia**, v. 52, p. 1299-1303, 2005.

BURKE, J. E.; TURNBULL, D. Recrystallization and grain growth. **Progress in Metal Physics**, v. 3, p. 220-244, 1952.

CAREL, R. **Grain growth and texture evolution in thin films**. Thesis (PhD) – Massachusetts, Department of Materials Science and Engineering, 1995.

CARPENTER, H. C. H.; TAMURA, S. The formation of twinned metallic crystals. **The Royal Society**, v. 113, p. 161-182, 1926.

CHANG, K.; FENG, W.; CHEN, L. Q. Effect of second-phase particle morphology on grain growth kinetics. **Acta Materialia**, v. 57, p. 5229-5236, 2009.

CHEN, Y. J.; MEYERS, M. A.; NESTERENKO, V. F. Spontaneous and forced shear localization in high-strain-rate deformation of tantalum. **Material Science and Engineering A**, v. 268, p. 70-82, 1999.

CHUYANOV, A. V. ITER EDA project status. **Journal of Materials**, v. 233-237, p. 4-8, 1996.

CIPOLLA, L.; DANIELSEN, H. K.; VENDITTI, D.; NUNZIO, P. E. D.; HALD, J.; SOMERS, M. A. J. **Acta Materialia**, v. 58, p. 669-679, 2010.

CUNHA, M. A.; PAOLINELLI, S. C. Effect of the temperature on the structure and magnetic properties of 2% Si Steel. **Materials Research**, v. 5, p. 373-378, 2002.

CHRISTIAN, J. W. **The theory of transformations in metals and alloys PART I**. Third edition. Oxford, 2002.

DANIELSEN; H. K.; HALD, J. On the nucleation and dissolution process of Z-phase Cr(V,Nb)N in martensitic 12%Cr steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 505, p. 169-177, 2009.

DASARATHY, C.; HUDD, R. G. An example of secondary recrystallization induced by aluminium nitride precipitation. **Acta Metallurgica and Materialia**, v. 15, p. 1665-1671, 1967.

DENNIS, J.; BATE, P. S.; HUMPHREYS, F. J. Abnormal grain growth in Al-3.5Cu. **Acta Materialia**, v. 57, p. 4539-4547, 2009.

DIETER, G. E. **Mechanical Metallurgy**. London: McGraw-Hill, 1988.

DOHERTY, R. D.; MARTIN, J. W. The effect of a dispersed second phase on the recrystallization of aluminium-copper alloys. **Journal of the Institute of Metals**, v. 91, p. 332-338, 1962-3.

DOHERTY, R. D.; MARTIN, J. W. Recrystallization in two phase aluminum copper alloys. **Transactions Quarterly ASM**, v. 57, p. 874-881, 1964.

DOHERTY, R. D.; CAHN, R. W. Nucleation of new grains in recrystallization in cold-worked metals. **Journal of Less Common Metals**, v. 28, p. 279-296, 1972.

DOHERTY, R. D. Recrystallization and texture. **Progress in Materials Science**, v. 42, p. 39-58, 1997a.

DOHERTY, R. D.; HUGHES, D. A., HUMPHREYS, F. J., JONAS, J. J., JUUL JENSEN, D., KASSNER, M. E., KING, W. E., McNELLEY, T. R., McQUEEN, H. J., ROLLETT, A. D. Current issues in recrystallization: a review. **Material Science and Engineering A**, v. 238, p. 219-274, 1997b.

DONG-SEOL, L. Amount of retained austenite at room temperature after reverse transformation off martensite to austenite in an Fe-13%Cr-7%Ni-3%Si martensitic stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 45, p. 767-772, 2001.

DORNER, D.; ZAFFERER, S.; RAABE, D. Retention of the Goss orientation between microbands during cold rolling of an Fe3%Si single crystal. **Acta Materialia**, v. 55, p. 2519-2430, 2007.

DUGGANI, B. J.; SINDEL, M.; KÖHLHOFF, G. D.; LÜCKE, K. Oriented nucleation, oriented growth and twinning in cube texture formation. **Acta Metallurgica and Materialia**, v.38, p. 103-111, 1990.

DUNN, C. G. Secondary recrystallization texture and their origin in cold-rolled single crystals of silicon iron. **Acta Metallurgica**, v. 1, p. 163-175, 1953.

DUNN, C. G.; KOCH, E. F. Comparison of dislocation densities of primary and secondary recrystallization grains of Si-Fe. **Acta Metallurgica**, v.5, p. 548-554, 1957.

ETTER, A. L.; BAUDIN, T.; PENELLE, R. Influence of the Goss grain environment secondary recrystallization of conventional grain oriented Fe-3%Si steels. **Scripta Materialia**, v. 47, p. 725-730, 2002.

EL-GENK, M. S.; TOURNIER, J. M. A review of refractory metal alloys and mechanically alloyed-oxide dispersion strengthened steels for space nuclear power systems. **Journal of Nuclear Materials**, v. 340, p. 93-112, 2005.

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

FERNÁNDEZ, P.; GARCÍA-MAZARÍO, M.; LANCHÁ, A. M.; LAPEÑA J. Grain boundary microchemistry and metallurgical characterization of Eurofer'97 after simulated service conditions. **Journal of Nuclear Materials**, v. 329-333, p. 273-277, 2004.

FILHO, A. F.; HERRERA, A.; LIMA, N. B.; PLAUT, R. L.; PADILHA, A. F. Crystallographic texture evolution of ferritic stainless steel strips (AISI 430) during cold Rolling, annealing and drawing. **Metalurgia e Materiais**, v. 61, p. 151-158, 2008.

FIORE, K. Nuclear energy and sustainability: Understanding ITER. **Energy Policy**, v. 34, p. 3334-3341, 2006.

FUJII, T.; WATANABE, R. Secondary recrystallization kinetics in molybdenum sheet, **Journal of Less Common Metals**, v. 99, p. 77-86, 1984.

GAGANIDZE, E. High-dose neutron irradiation embrittlement of RAFM steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 355, p. 83-88, 2006.

GARCÍA-MATEO, C.; LÓPEZ, B.; RODRIGUEZ-IBABE, J. M. Static recrystallization kinetics in warm worked vanadium microalloyed steels. **Material Science and Engineering A**, v. 303, p. 216-225, 2001.

GIACOMELLI, G. The energy problem. **Radiation Measurements**, v. 44, p. 707-716, 2009.

GOTTSTEIN, G.; SEBALD, R. Modelling of recrystallization textures. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 117, p. 282-287, 2001.

HAESSNER, F.; (Ed.). **Recrystallization of metallic materials**. Stuttgart: Verlag GmbH, 1978.

HARASE, H.; SHIMISU, R.; DINGLEY, D. J. Texture evolution in the presence of precipitates in Fe-3%Si alloy. **Acta Metallurgica and Materials**, v. 39, p. 763-770, 1991.

HARASE, J.; Coincidence boundary and secondary recrystallization in fcc and bcc metals. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 34, p. 185-193, 1994.

HANSEN, N. Cold deformation microstructures. **Material Science Technology**, v. 6, p. 1039-1047, 1990.

HANSEN, N. Deformation microstructures. **Scripta Metallurgica and Materialia**, v. 27, p. 1447-1452, 1992.

HATHERLY, M. The microstructure of deformed metals. **Scripta Metallurgica and Materialia**, v. 27, p. 1453-1455, 1992.

HAWKINS, D. N. Warm working of steels. **Journal of Mechanical Working Technology**, v. 11, p. 5-21, 1985.

HAYAKAWA, Y.; SZPUNAR, J. A.; PALUMBO, G.; LIN, P. The role of grain boundary character distribution in Goss texture development in electrical steels. **Journal Magnetism and Magnetic Materials**, v. 160, p. 143-144, 1996.

HERRMANN, M. A promising advance in nuclear fusion. **Nature**, v. 506, p. 302-3, 2014.

HÖLSCHER, M.; RAABE, D.; LÜCKE, K. Rolling and recrystallization textures of bcc steels. **Materials Technology**, v. 62, p. 567-575, 1991.

HU, H. Texture of metals. **Texture**, v. 1, p. 233-258, 1974.

HUGHES, D.; ROBERTSON, W. D. Dispersed particle hardening of aluminum copper alloy single crystals. **Acta Metallurgica**, v. 8, p. 147-155, 1960.

HUGHES, D. A. Deformation microstructures in refractory metals and alloys: past and present research. In: DALDER, E. N. C. *et al* (Ed), **Evolution of Refractory Metals and Alloys**. Pittsburgh: TMS, 1993a, p. 219-235.

HUGHES, D. A.; HANSEN, N. Microstructural evolution in nickel during rolling from intermediate to large strains. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 24, p. 2021-2037, 1993b.

HUGHES, D. A.; HANSEN, N. High angle boundaries formed by grain subdivision mechanisms. **Acta Materialia**, v. 45, p. 3871-3886, 1997.

HUMPHREYS, F. J. The nucleation of recrystallization at second-phase particles in deformed aluminum. **Acta Metallurgica**, v. 25, p. 1323-1344, 1977.

HUMPHREYS, F. J.; ARDAKANI, M. G. Grain boundary migration and Zener pinning in particle-containing copper crystals. **Acta Materialia**, v. 44, p. 2717-2727, 1995.

HUMPHREYS, F. J.; HATHERLY, M. **Recrystallization and related annealing phenomena**. Netherlands, Pergamon, 1996.

HUMPHREYS, F. J. A unified theory of recovery, recrystallization and grain growth, based on the stability and growth of cellular microstructures - I. The basic model. **Acta Materialia**, v. 45, p. 4231-4240, 1997.

HUMPHREYS, F. J. Particle stimulated nucleation of recrystallization at silica particle in nickel. **Scripta Materialia**, v. 43, p. 591-596, 2000.

HUMPHREYS, F. J.; HATHERLY, M. **Recrystallization and related annealing phenomena**. Netherlands, Elsevier, 2004.

HURRICANE, O. A. Fuel gain exceeding unity in an inertially confined fusion implosion. **Nature**, v. 506, p. 343-348, 2014.

HUTCHINSON, B. Development and control of annealing textures in low-carbon steels. **International Metals Reviews**, v.29, p.25-42, 1983.

HUTCHINSON, B. Deformation microstructures and textures in steels. **Philosophical Transaction of the Royal Society A**, v. 357, p. 471-1485, 1999.

HUTCHINSON, B. **Recrystallization and texture evolution in cold rolled iron and steel**. Stockholm-Sweden, Corrosion and Metals Research Institute, 2011.

IOLTUKHOVSKY, A. G.; KONDRAT'EV, V. P.; LEONT'EVA-SMIRNOVA, M.; VOTINOV, S. N.; SHAMARDIN, V. K.; POVSTYANKO, A. V.; BULANOVA, T. M. Metallurgical aspects of possibility of 9–12% chromium steel application as a structural

material for first wall and blanket of fusion reactors. **Journal of Nuclear Materials**, v. 233-237, p. 299-304, 1996.

JANESCHITZ, G.; BOCCACCINI, L.; FIETZ, W. H.; GOLDACKER, W.; IHLI, T.; MEYDER, R.; MOESLANG, A.; NORAJITRA, P. Development of fusion technology for DEMO in Forschungszentrum Karlsruhe. **Fusion Engineering. Design**, v. 81, p. 2661-2671, 2006.

JOHN, D. V. **Steel metallurgy for the non-metallurgist**. Ohio: ASTM International, 2007. p. 220.

JUNCEDA, A. G.; CAPDEVILA, C.; CABALLERO, F.G.; ANDRÉS, C. G. Dependence of martensite start temperature on fine austenite grain size. **Scripta Materialia**, v. 58, p. 134-137, 2008.

KALU, P. N.; WARYOBA, D. R. A JMAK-microhardness model for quantifying the kinetics of restoration mechanisms in inhomogeneous microstructure. **Material Science and Engineering A**, v. 464, p. 68-75, 2007.

KELLY, P. M.; NUTTING, J. Martensite transformation in carbon steels. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 259, p. 45-58, 1960.

KENTA S.; SHINJI, K.; YOSHIKI, T.; HIDEAKI, K.; KAZUHIRO, K. Two-phase separation of primary MX carbonitride during tempering in creep resistant 9Cr1MoVNb steel. **ISIJ International**, v. 43, p. 1089-1094, 2003.

KLIMENKOV, M.; LINDAU, R.; MATERNA-MORRIS, E.; MÖSLANG, A. TEM characterization of precipitates in EUROFER 97. **Progress in Nuclear Energy**, v. 57, p. 1-6, 2011.

KLUEH, R. L.; HARRIES, D. R. **High-Chromium ferritic and martensitic steels for nuclear application**, Ohio: ASTM, 2001. Monograph 3 in ASTM's monograph series.

KLUEH, R. L.; GELLES, D. S.; JITSUKAWA, S.; KIMURA, A.; ODETTE, G. R.; VAN DER SCHAAF, B.; VICTORIA, M. Ferritic/martensitic steels – overview of recent results, **Journal of Nuclear Materials**, v. 307-311, p. 455-465, 2002.

KLUEH, R. L.; NELSON, A. T. Ferritic/martensitic steel for next-generation reactors. **Journal of Nuclear Materials**, v. 371, p. 37-52, 2007.

KO, K. J.; PARK, J. T.; KIM, J. K.; HWANG, N. M. Morphological evidence that Goss abnormally growing grains grow by triple junction wetting during secondary recrystallization of Fe-3%Si steel, June. **Scripta Materialia**, v. 59, p. 764-767, 2008.

KOHYAMA, A.; HISHINUMA, A.; GELLES, D. S.; KLUEH, R. L.; DIETZ, W.; EHRLICH, K. Low-activation ferritic and martensitic steels for fusion applications. **Journal of Nuclear Materials**, v. 233-237, p. 138-147, 1996.

KUHLMANN-WILSDORF, D.; HANSEN, N. Geometrically necessary, incidental and subgrains boundaries. **Scripta Metallurgica and Materialia**, v. 25, p. 1557-1562, 1991.

KUMANO, T.; HARATANI, T.; USHIGAMI, Y. The relationship between primary and secondary recrystallization texture of grain oriented silicon steel. **ISIJ International**, v. 42, p. 440-449, 2002.

LÄSSER, R.; BALUC, N.; BOUTARD, J. L.; DIEGELE, E.; DUDAREV, S.; GASPAROTTO, M.; MÖSLANG, A.; PIPPAN, R.; RICCARDI, B.; SCHAAF, B. Structural materials for DEMO: The EU development, strategy, testing and modeling. **Fusion Engineering and Design**, v. 82, p. 511-520, 2007.

LEE, C. S.; DUGGAN, B. J.; SMALLMAN, R. E. A theory of deformation banding in cold rolling. **Acta Metallurgica and Materialia**, v. 41, p. 2265-2270, 1993.

LEE, D. N. The evolution of recrystallization textures from deformation textures. **Scripta Metallurgica and Materialia**, v. 32, p. 1689-1694, 1995.

LI, W. B.; EASTERLING, K. E. The Influence of particle shape on Zenner drag. **Acta Metallurgica and Materialia**, v. 38, p. 1045-1052, 1990.

LI, Q. Precipitation of Fe₂W laves phase and modeling of its direct influence on the strength of a 12Cr-2W steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37, p. 8997, 2006.

LIN, P.; PALUMBO, G.; HARASE, J.; AUST, K. T. Coincident site lattice (CSL) grain boundaries and Goss texture development in Fe-3%Si alloy. **Acta Materialia**, v. 44, p. 4677-4683, 1996.

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

LINDAU, R.; MÖSLANG, A.; SCHIRRA, M. Thermal and mechanical behaviour of the reduced-activation ferritic-martensitic steel EUROFER. **Fusion Engineering Design**, v. 61- 62, p. 659-664, 2002.

LINDAU, R.; MÖSLANG, A.; RIETH, M. Present development status of EUROFER and ODS-EUROFER for application in blanket concepts. **Fusion Engineering Design**, v. 75- 79, p. 989-996, 2005.

LIOR, N. Sustainable energy development: The present (2009) situation and possible paths to the future. **Energy**, v. 35, p. 3976-3994, 2010.

LIU, Y.; PATTERSON, B. R. Particle volume fraction dependence in Zenner drag. **Scripta Metallurgica and Materialia**, v. 29, p. 1101-1106, 1993.

LLOYD, G. E.; FARMER, A. B.; MAINPRICE, D. Misorientation analysis and the formation and orientation of subgrain and grain boundaries. **Tectonophysics**, v. 279, p. 55-78, 1997.

LORIA, E. A.; DETERT, K.; MORRIS, J. G.; On the Avrami analysis of dimensionality in recrystallization. **Acta Metallurgica**, v. 13, p. 929-931, 1965.

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.; PREININGER, D.; KLIMIANKO, M.; PETERSEN, C.; RIETH, M.; MATERNA-MORRIS, E.; SCHNEIDER, H. C.; RENSMAN, J. W.; VAN DER SCHAAK, B.; SINGH, B. K.; SPÄTIG, P. The European effort towards the development of a demo structural material: Irradiation behaviour of the European reference RAFM steel EUROFER. **Fusion Engineering Design**, v. 81, p. 917-923, 2006.

LUCON, E.; VANDERMEULEN, W. Overview of the tensile properties of EUROFER in the unirradiated and irradiated conditions. **Journal of Nuclear Materials**, v. 386-388, p. 254-256, 2009.

MAASI, N.; PENELLE, R. Introduction of preferential Zener drag effect in Monte Carlo simulation of abnormal Goss grain growth in the Fe-3%Si magnetic alloys. **Material Science and Engineering A**, v. 504, p. 135-140, 2009.

MARUYAMA, K.; SAWADA, K.; KOIKE, J. Strengthening mechanisms of creep resistant tempered martensitic steel. **ISIJ International**, v. 41, p. 641-653, 2001.

MARX, V.; RAABE, D.; ENGLER, O.; GOTTSTEIN, G. Simulation of the texture evolution during annealing of cold rolled bcc and fcc metals using a cellular automation approach. **Textures and Microstructures**, v. 28, p. 211-218, 1997.

MASON, J. K.; SCHUH, C. A. The generalized Mackenzie distribution: Disorientation angle distributions for arbitrary textures. **Acta Materialia**, v. 57, p. 4186-4197, 2009.

MAY, J. E.; TURNBULL, D. Secondary recrystallization in silicon iron. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 212, p. 769-781, 1958.

MEYERS, M. A.; MURR, L. E. A model for the formation of annealing twins in f.c.c, metals and alloys. **Acta Metallurgica**, v. 26, p. 951-962, 1978.

MIODOWNIK, M. A. Grain boundary engineering with particles. **Scripta Materialia**, v. 54, p. 993-997, 2006.

MORAWIEC, A. Grain misorientations in theories of abnormal grain growth in silicon steel. **Scripta Materialia**, v. 43, p. 275-278, 2000.

MORITO, S.; HUANG, X.; FURUHARA, T.; MAKI, T.; HANSEN, N. The morphology and crystallography of lath martensite in alloys steels. **Acta Materialia**, v. 54, p. 5323-5331, 2006.

MORRIS, J. W.; LEE, C. S.; GUO, Z. The nature and consequences of coherent transformations in steel. **ISIJ International**, v. 43, p. 410-419, 2003.

NES, E.; RYUM, N.; HUNDERI, O. On the Zenner drag. **Acta Metallurgica**, v. 33, p. 11-22, 1985.

OYARZÁBAL, M.; MARTÍNEZ-de-GUERENU, A.; GUTIÉRREZ, I. Effect of stored energy and recovery on the overall recrystallization kinetics of a cold rolled low carbon steel. **Material Science and Engineering A**, v. 485, p. 200-209, 2008.

PADILHA, A. F.. **Encruamento, recuperação e recristalização de ligas contendo dispersão de precipitados**. São Paulo: IPEN/CNEN-SP, 1989.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia**. São Paulo: Ed Hemus, 2000.

PADILHA, A. F.; SICILIANO Jr., F. **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura**. São Paulo: Associação brasileira de metalurgia, materiais e mineração. 2005.

PARK, N. K.; PARKER, B. A. The development of the deformed microstructure in commercially pure nickel. **Material Science and Engineering A**, v. 113, p. 431-439, 1989.

PARK, Y. B.; LEE, D. N.; GOTTSTEIN, G. The evolution of recrystallization textures in body centred cubic metals. **Acta Materialia**, v. 46, p. 3371-3379, 1998.

PARK, H. K.; KIM, S. D.; PARK, S. C.; PARK, J. T.; Hwang, N. M. Sub-boundaries in abnormally growing Goss grains in Fe-3% Si steel. **Scripta Materialia**, v. 62, p. 376-378, 2010.

PARKER, R.; JANESCHITZ, G.; PACHER, H. D.; POST, D.; CHIOCCHIO, S.; FEDERICI, G.; LADD, P. Plasma-wall interactions in ITER. **Journal of Nuclear Materials**, v. 241-243, p. 1-26, 1997.

PEŠIČKA, J.; KUŽEL, R.; DRONHOFER, A.; EGgeler, G. The evolution of dislocation density during heat treatment and creep of tempered martensitic steels. **Acta Materialia**, v. 51, p. 4847-4862, 2003.

PORTER, J. R.; HUMPHREYS, F. J. Nucleation of recrystallization at second-phase particles in deformed copper alloys. **Metal Science and heat treatment**, v. 13, p. 83-88, 1979.

PRASAD, B. S. S.; RAJKUMAR, V. B.; KUMAR, K. C. H. Numerical simulation of precipitate evolution in ferritic – martensitic power plant steels. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 36, p. 1-7, 2012.

RAABE, D.; LÜCKE, K. Annealing textures of bcc metals. **Scripta Metallurgica**, v. 27, p. 1533-1538, 1992.

RAABE, D.; LÜCKE, K. Texture of ferritic stainless steels. **Material Science Technology**, v. 9, p. 302-312, 1993.

RAABE, D. Rolling and annealing textures of a ferritic stainless steel with 11 mass %Cr content. **Proceedings of the XI ICOTOM, International Academic Publishers**, v. 1, p. 330-335, 1996.

RAABE, D. Overview on basic types of hot rolling textures of steels. **Steel Research**, v. 74, p. 327-337, 2003.

RADHAKRISHNAN, B.; SARMA, G.; ZACHARIA, T. Monte Carlo simulation of deformation substructures evolution during recrystallization. **Scripta Materialia**, v. 39, p. 1639-1645, 1998.

RAJMOHAN, N.; SZPUNAR, J. A. An analytical method for characterizing grain boundaries around growing Goss grains during secondary recrystallization. **Scripta Materialia**, v. 44, p. 2387-2392, 2001.

RANGANATHAN, B. N.; GRENGA, H. E. Field-ion microscope investigation of fine structures in as-quenched and tempered martensite. **Scripta Materialia**, v. 7, p. 69-72, 1973.

REED-HIIL, R. E. **Princípios de metalurgia física**. 2° ed. Rio de Janeiro. Guanabara dois, 1982.

RENZETTI, R. A.; SANDIM, H. R. Z.; SANDIM, M. J. R.; SANTOS, A. D.; MÖSLANG, A.; RAABE, D. **Material Science and Engineering A**, v. 528, p. 1442-1447, 2011.

RICCARDI, B. ITER Divertor: requirements, design and R&D. **Fusion for Energy-Barcelona**, 2008.

RIETH, M.; SCHIRRA, M.; FALKENSTEIN, A.; GRAF, P.; HEGER, S.; KEMPE, H.; LINDAU, R.; ZIMMERMANN, H. Germany, KIT, 2003. EUROFER 97: Tensile, Charpy, creep and structural tests.

RIOS, P. R. Overview No. 62. A theory for grain boundary pinning by particles. **Acta Metallurgica**, v. 35, p. 2805-2814, 1987.

RIOS, P. R.; GOTTSTEIN, G. Texture evolution during normal and abnormal grain growth in na Al-1 wt% Mn alloy. **Acta Materialia**, v. 49, p. 2511-2518, 2001.

RIOS, P. R.; GOTTSTEIN, G.; SHVINDLERMAN, L. S. An irreversible thermodynamic approach to normal grain growth with a pinning force. **Material Science and Engineering A**, v. 332, p. 231-235, 2002.

RIOS, P. R.; SICILIANO Jr., F.; SANDIM, H. R. Z. Nucleation and growth during recrystallization. **Materials Research**, v. 8, p. 225-238, 2005.

RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. **Transformação de fase**. São Paulo: Artliber, 2007.

RIOS, P. R.; FONSECA, G. S. Grain boundary pinning by particles. **Material Science Forum**, v. 638-642, p. 3907-3912, 2010.

ROBSON, J. D.; HENRY, D. T.; DAVIS, B. Particle effects on recrystallization in magnesium–manganese alloys: Particle-stimulated nucleation. **Acta Materialia**, v. 57, p. 2739-2747, 2009.

ROBSON, J. D.; HENRY, D. T.; DAVIS, B. Particle effects on recrystallization in magnesium–manganese alloys: Particle pinning. **Material Science and Engineering A**, v. 528, p. 4239-4247, 2011.

ROUAG, N.; VIGNA, G.; PENELLE, R. Evolution of local texture and grain boundary characteristics during secondary recrystallization of Fe-3%Si sheets. **Acta Metallurgica and Materialia**, v. 38, p. 1101-1107, 1990.

RYAN, N. E.; JOHNSTONE, S. T. M. The influence of a carbide dispersion on the recrystallization behavior of chromium. **Journal of Less Common Metals**, v. 20, p. 7-18, 1969.

SAHA, R.; RAY, R. K. Effects of severe cold rolling on the texture and grain Boundary carácter of a Ti-Nb IF steel. **Materials Letters**, v. 62, p. 222-225, 2008.

SALAVY, J. F.; AIELLO, G.; AUBERT, P.; BOCCACCINI, L. V.; DAICHENDT, M.; DE DINECHIN, G.; DIEGELE, E.; GIANCARLI, L. M.; LÄSSER, R.; NEUBERGER, H.; POITEVIN, Y.; STEPHAN, Y.; RAMPAL, G.; RIGAL, E. Ferritic–martensitic steel test blanket modules: status and future needs for design criteria requirements and fabrication validation. **Journal of Nuclear Materials**, v. 386-388, p. 922-926, 2009.

SAMAJDAR, I.; VERLINDEN, B.; HOUTTE, P. V.; VANDERSCHUEREN, D. γ -Fibre recrystallization texture in IF-steel: an investigation on the recrystallization mechanisms. **Material Science and Engineering A**, v. 238, p. 343–350, 1997.

SANDIM, H. R. Z.; RENZETTI, R. A.; PADILHA, A. F.; RAABE, D.; KLIMENKOV, M.; LINDAU, R.; MÖSLANG, A. Annealing behavior of ferritic–martensitic 9%Cr–ODS–Eurofer steel. **Material Science and Engineering A**, v. 527, p. 3602-3608, 2010.

SIQUEIRA, R. P.; RAABE, D.; SANDIM, H. R. Z. Particle stimulated nucleation in coarse-grained ferritic stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 44, p. 469-478, 2013.

SCHAEUBLIN, R.; LEGUEY, T.; SPÄTIG, 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.

SCHÄFER, C.; MOHLES, V.; GOTTSTEIN, G. Modeling of non-isothermal annealing: Interaction of recrystallization, recovery, and precipitation. **Acta Materialia**, v. 59, p. 6574-6587, 2011.

SCHAFFERNAK, B. C.; CERJAK, H. H. Drop calorimetry studies on 9Cr–1W–0.23V–0.06Ta–0.09C reduced activation steel. **Calphad**, v. 25, p. 241, 2001.

SEBALD, R.; GOTTSTEIN, G. Modeling of recrystallization textures: interaction of nucleation and growth. **Acta Materialia**, v. 50,, p. 1587-1598, 2002.

SHIMIZU, R.; HARASE, J. Coincidence grain boundary and texture evolution in Fe-3%Si. **Acta Metallurgica**, v. 37, p. 1241-1249, 1989.

SIQUEIRA, R. P.; SANDIM, H. R. Z.; OLIVEIRA, T. R. Texture evolution in Nb-containing ferritic stainless steels during secondary recrystallization. **Material Science and Engineering A**, v. 497, p. 216-223, 2008.

STOYKA, V.; KOVAC, F.; JULIUS, B. Study of secondary recrystallization in grain-oriented steel treated under dynamical heat treatment conditions. **Metallurgija**, v. 48, p. 99-102, 2009.

STÜWE, H. P.; PADILHA, A. F.; SICILIANO Jr., F. Competition between recovery and recrystallization. **Material Science and Engineering A**, v. 333, 361-367, 2002.

SUN, N.; PATTERSON, B. R.; SUNI, J. P.; WEILAND, H.; ALLARDI, L. F. Characterization of particle pinning potential. **Acta Materialia**, v. 54, p. 4091-4099, 2006.

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

TAMURA, M.; KUSUYAMA, H.; SHINOZUKA, K.; ESAKA, H. Long-term stability of TaC particles during tempering of 8%Cr-2%W steel. **Jornal of Nuclear Materials**, v. 367-370, p. 137-41, 2007.

TWEED, C. J.; RALPH, B.; HANSEN, N. The pinning by particle of low and high angle grain boundaries during grain growth. **Acta Metallurgica** v. 32, p. 1407-1414, 1984.

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.

VERBEKEN, K.; KESTENS, L. Oriented nucleation and selective growth during secondary recrystallization in ultra low carbon steels. **Materials Science Forum**, v. 467-470, p. 941-948, 2004.

VERBEKEN, K.; KESTENS, L. Nucleation of secondary recrystallization in ultra low carbon steels. **Materials Science Forum**, v. 495-497, p. 1189-1194, 2005.

VERBEKEN, K.; KESTENS, L. Orientation selection in ULC steel during thermally activated phenomena induced by cold deformation. **Materials Science Forum**, v. 550, p. 491-496, 2007.

WEIMIN, M.; ZHIGUO, A.; SHUXIA, L. Influence of MnS particles on the behaviors of grain boundary migration in Fe-3%Si alloys. **Chinese Science Bulletin**, v. 54, p. 4537-4540, 2009.

WERT, J. A.; HUANG, X.; WINTHER, G.; PANTLEON, W.; POULSEN, H. F. Revealing deformation microstructure. **Materials Today**, v. 10, p. 24-32, 1997.

XIAO, X.; LIU, G.; HU, B.; WANG, J.; ULLAH, A. Effect of V and Ta on the precipitation behavior of 12%Cr reduced activation ferrite/martensite steel. **Materials Characterization**, v. 82, p. 130-139, 2013.

XIN, Y.; QIU, J.; JU, X.; MA, T. D.; GUO, L. P.; HUANG, Q. Y.; WU, Y. C. Microstructural evolution of the China Low Activation Martensitic (CLAM) steel irradiated by H and He ion beams. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 267, p. 3166-3169, 2009.

YAN, H.; BI, H.; LI, X.; XU, Z. Microstructure, texture and grain boundaries character distribution evolution of ferritic stainless steel during Rolling process. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 2627-2631, 2009.

YAN, W.; WANG, W.; SHAN, Y. Y.; YANG, K. Microstructural stability of 9-12%Cr ferrite/martensite heat-resistant steels. **Frontiers of Materials Science**, v. 7, p. 1-27, 2013.

YOSHITOMI, Y.; IWAYAMA, K.; NAGASHIMA, T.; HARASE, J.; TAKAHASHI, N. Coincidence grain boundary and the role of inhibitor for secondary recrystallization in Fe-3%Si alloy. **Acta Metallurgica and Materialia**, v. 41, p. 1577-1585, 1993.

ZENER, C. Grains, phases and interfaces: an interpretation of microstructure. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 175, p. 11-51, 1948.

ZIMMERMANN, A. **Encruamento e recristalização dos aços inoxidáveis Eurofer e ODS-Eurofer para aplicação em reatores de fusão nuclear**. 2009. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

ZIMMERMANN, A. J. O.; SANDIM, H. R. Z.; PADILHA, A. F. Os novos aços inoxidáveis EUROFER utilizados em fusão nuclear. **Metalurgia e Materiais**, v. 63, p. 287-292, 2010.

ZINKLE, S. J.; BUSBY, J. T. Structural materials for fission and fusion energy. **Materials today**, v. 12, p. 12-19, 2009.

ZINKLE, S. J.; WAS, G. S. Materials challenges in nuclear energy. **Acta Materialia**, v. 61, p. 735-758, 2013.

ANEXO A

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Nuclear Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnucmat

Annealing effects on the microstructure and coercive field of two ferritic–martensitic Eurofer steels: A comparative study

V.B. Oliveira^a, M.J.R. Sandim^a, D. Stamopoulos^b, R.A. Renzetti^a, A.D. Santos^c, H.R.Z. Sandim^{a,*}

^a Escola de Engenharia de Lorena, University of Sao Paulo, 12600-970 Lorena-SP, Brazil

^b Institute of Advanced Materials, Physicochemical Processes, Nanotechnology and Microsystems, NCSR “Demokritos”, 153-10 Athens, Greece

^c Instituto de Física, University of Sao Paulo, 05314-970 São Paulo-SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 April 2012

Accepted 3 December 2012

Available online 21 December 2012

ABSTRACT

Reduced-activation ferritic–martensitic steels are promising candidates for structural applications in future nuclear fusion power plants. Oxide dispersion strengthened ODS–Eurofer and Eurofer 97 steels were cold rolled to 80% reduction in thickness and annealed in vacuum for 1 h from 200 to 1350 °C to evaluate both their thermal stability and magnetic behavior. The microstructural changes were followed by magnetic measurements, in particular the corresponding variation of the coercive field (H_c), as a function of both annealing and tempering treatments. Results show that Y_2O_3 nanoparticles strongly affect the mechanical properties of ODS–Eurofer steel but leave their magnetic properties fairly unchanged when compared with Eurofer-97 steel.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The interest on reduced-activation ferritic–martensitic (RAFM) steels has increased substantially in recent years in consequence of their special properties such as high irradiation resistance, high mechanical strength, reasonable ductility and low neutron-induced radioactivity. Due to this unique combination of properties, RAFM steels are potential candidates for high temperature structural applications in future nuclear fusion reactors [1–4]. In special, the possibility of replacing conventional RAFM steels (non-ODS) by oxide dispersion strengthened (ODS) steels may allow the increase the operating temperature from 550 °C up to 650 °C or even higher [2,5].

In an earlier paper, we have investigated the annealing effects on microstructure and coercive field of 9%Cr-ODS-RAFM Eurofer steel developed for the requirements of the European fusion technology program [6]. In this material, hereafter named ODS–Eurofer steel, both nanoscale Y_2O_3 and coarse $M_{23}C_6$ ($M = Cr, Fe$) particles are found dispersed in the ferritic Fe–Cr matrix [7–9]. The oxide particles have sizes of about 12 nm or even smaller, while the carbide particles have sizes of about 0.2–1 μm [4,10].

Concerning the thermal stability of ODS–Eurofer steel, it was found that the oxide particles play an important role with regard to its annealing behavior. In despite of the presence of coarse carbide particles which stimulated primary recrystallization, the influence of Y_2O_3 is much more pronounced, preventing primary

recrystallization [6,7]. The main results on the microstructural changes of ODS–Eurofer steel upon annealing followed by magnetic measurements (coercive field), are reported in Ref. [6].

In general, magnetic properties are very sensitive to detect microstructural changes. Such magnetic measurements have the advantage of being non-destructive in nature and have high sensitivity to detect bulk microstructural changes related to solid-state reactions like recovery and recrystallization and any other phase transformation [11,12]. From the literature it is known that the coercive field H_c reflects the amount and strength of pinning of domain walls [13,14]. The coercive field in a polycrystal is strongly dependent on microstructural parameters such as grain size (d) and dislocation density (ρ) [13,14]. Theoretical considerations demonstrate that $H_c \propto \sqrt{\rho}$, and $H_c \propto 1/d$ [11,12]. Besides free dislocations and grain boundaries, domain walls can be pinned by all different kinds of microstructural defects existing in a crystal such as vacancies, solutes, second-phase particles, twin boundaries and many others under the condition that these defects have appropriate size characteristics to match the ones of domain walls [15].

In the present work we investigate Eurofer-97 steel, a non-ODS RAFM Eurofer steel with similar chemical composition of an ODS RAFM Eurofer one, investigated very recently [6]. The thermal stability of Eurofer-97 steel was evaluated within a wide range of annealing temperatures (200 °C up to 1350 °C) based on Vickers hardness, crystallographic texture, and coercive field measurements. The results were compared with those previously reported for ODS–Eurofer steel [6]. The main differences between these two steels are the presence of a fine dispersion of Y-based particles and distinct amounts of carbon and nitrogen. The present comparative study allows us to have a deeper insight on the role played by both

* Corresponding author. Tel.: +55 12 3159 9916; fax: +55 12 3153 3006.

E-mail addresses: hsandim@demar.eel.usp.br, hsandim@uol.com.br (H.R.Z. Sandim).

Y_2O_3 nanoparticles and the coarse $M_{23}C_6$ particles on the microstructure and on magnetic properties of these RAFM Eurofer steels, unveiling that carefully chosen alloying can selectively modulate the former, without affecting the latter. We believe that these results are relevant to understand the mechanical and magnetic properties of RAFM-Eurofer steels, thus making feasible their optimization for future fusion power plant applications.

2. Experimental

The nominal composition of Eurofer-97 steel used in the present investigation was 9Cr–1.1W–0.125Ta–0.25V–0.105C–0.6Mn–0.036N (wt.%). Its chemical composition is similar to ODS-Eurofer steel 9Cr–1W–0.08Ta–0.2V–0.07C–0.4Mn–0.0278N–0.3Y₂O₃ (wt.%) [6]. Both steels were received in the as-tempered condition (about 750 °C for 2 h). The as-tempered Eurofer-97 steel was cold rolled to 80% thickness reduction in multiple passes. Samples were annealed in vacuum from 200 °C up to 1350 °C for 1 h followed by air cooling. Only the specimens annealed in the austenite phase field (850–1350 °C) followed by air cooling were tempered at 550 °C and 750 °C for 2 h in vacuum in sealed glass. Vickers microhardness testing was performed on the longitudinal sections of polished samples using a load of 200 g for 30 s. A LEO 1450-VP scanning electron microscope (SEM) was used to image the microstructure in the backscattered electrons mode operated at 20 kV. The grain size of Eurofer-97 steel after primary and secondary recrystallization was determined using the linear intercept method [16]. About 300 and 250 recrystallized grains were counted, respectively. Macrotexture data at the grain scale were obtained by the X-ray pole figures (110), (200), (211) which were measured from the middle layer in thickness and used to calculate the orientation distribution function (ODF). The pole figures were obtained with a MPD Philips diffractometer using Cu K α radiation (40 kV, 20 mA). ODFs were calculated for Eurofer-97 steel using the popLA software package. The magnetic measurements were performed at room temperature using a vibrating sample magnetometer (VSM) from EG&G Princeton Applied Research. Two sets of samples were cut into approximate dimensions 5 × 3 × 1.8 mm³, with the larger dimension taken at two conditions, viz. parallel and perpendicular to the rolling direction (RD). Accordingly, the magnetization curves were obtained with the external field parallel to the larger dimension of the sample (5 mm), in order to obtain the hysteresis loops for two field configurations, i.e. the magnetic field applied either parallel or perpendicular to the RD. The maximum applied field was 16 kOe and the hysteresis loops were carried out using the following sweep rates: 0.4 kOe/min for |H| < 0.5 kOe, 1.8 kOe/min for 0.5 < |H| < 5 kOe and 10 kOe/min for 6 < |H| < 16 kOe. From the hysteresis loop the coercive field can be determined with an accuracy of ± 5 Oe. The experimental procedures described above were performed using the same methodology adopted for ODS-Eurofer steel reported in Ref. [6]. Thus, the comparison of the data obtained in these two specimens is straightforward.

3. Results and discussion

3.1. Microstructure

The softening behavior of Eurofer-97 steel is displayed in Fig. 1. The correspondent data for ODS-Eurofer steel, already reported in Ref. [6], is also displayed to ease comparison. Both materials differ in terms of their annealing behavior. For the same rolling strain, at room temperature, ODS-Eurofer steel is harder than Eurofer-97 due to the more intensive work hardening found in ODS materials

Fig. 1. Softening behavior of 80% cold-rolled Eurofer-97 and ODS-Eurofer steels followed by 1 h annealing at several temperatures up to 1350 °C.

[17]. Concerning the results found in the ferritic-phase field, i.e., for annealing temperatures up to 800 °C, Eurofer-97 steel softens more than ODS-Eurofer steel in the investigated temperature range. Such characteristic can be attributed to the presence of Y-based particles in ODS-Eurofer steel that prevents recrystallization [6,7]. On the other hand, hardness remains nearly unchanged in Eurofer-97 steel until 400 °C and experiences a noticeable softening in the temperature range between 400 and 800 °C. These characteristics enable us to estimate the temperature ranges where static recovery and discontinuous recrystallization are the predominant softening processes in Eurofer-97 steel being, $T < 400$ °C and 400 °C < $T < 650$ °C, respectively.

A closer inspection at the softening curve of the Eurofer-97 steel displayed in Fig. 1 shows an abrupt drop in hardness between about 650 °C and 800 °C. The reasons for such pronounced softening can be explained after metallographic examination. Fig. 2 shows the microstructures of Eurofer-97 steel annealed for 1 h at three distinct temperatures (650, 700 and 800 °C). The rolling direction (RD) is parallel to the scale bar in all micrographs. From Fig. 2a it is possible to visualize a few recrystallization nuclei in the sample annealed at 650 °C. These elongated grains differ from the fine grains after primary recrystallization in terms of size. Annealing at higher temperatures (700 °C) promotes significant changes in the microstructure due to secondary recrystallization, as shown in Fig. 2b and c.

Understanding the microstructure evolution of Eurofer-97 steel upon annealing depends strongly on knowing its initial metallurgical condition. Regarding size and nature of the particles found in both steels, recent TEM investigations reported in the literature showed that the microstructure of Eurofer-97 steel in the as-received condition (hot rolled and tempered) contains mostly $M_{23}C_6$ at lath boundaries and a few Ta- and V-rich carbides in the interior of the martensite laths [18,19]. Fernández et al. reported other types of Ta- or V-rich precipitates (MX-type) in Eurofer-97 steel, with sizes ranging from 8 to 40 nm, whereas $M_{23}C_6$ precipitates have variable size in the range 25–210 nm [18]. In a recent paper, Klimenkov et al. reported the presence of $M_{23}C_6$, TaC, VN and TiN precipitates by performing intensive TEM investigation in Eurofer-97 steel in the tempered condition [19]. It is worth mentioning that the material investigated by Klimenkov et al. and ours have very similar chemical compositions. $M_{23}C_6$ particles had sizes ranging between 30 and 300 nm with an average size of 120 nm whereas other particles were even smaller. TaC and TiN particles are found dispersed throughout the ferritic matrix whereas VN and $M_{23}C_6$ ones are found at grain and lath boundaries [19]. These

Fig. 2. Microstructure of Eurofer-97 steel annealed for 1 h at three distinct temperatures: (a) 650, (b) 700 and (c) 800 °C (SEM).

compounds (TiN, TaC, VN) have very low enthalpies of formation and remain rather stable after annealing in the range 200–800 °C, i.e. they undergo neither dissolution nor other phase transformation within this temperature range.

According to Lu et al. $M_{23}C_6$ and Y_2O_3 particles are the predominant phases in ODS-Eurofer steel besides the Cr–Fe matrix [20]. Klimankou et al. reported the results of composition of $M_{23}C_6$ particles in ODS-Eurofer steel as $(Cr_{12}Fe_{10}W)_6$ in a plate processed in the same batch of ours reported in Ref. [6] indicating that part of chromium is replaced by tungsten atoms in the compound [10]. Regarding nanosized Y_2O_3 particles in ODS materials, literature also reported important results obtained from atom-probe tomography (APT) experiments showing that part of yttrium in the outer shells of former Y_2O_3 particles is replaced by other atoms such as titanium, vanadium, and chromium depending on alloy composition [21]. These results are in agreement with those reported by

Klimenkov and co-authors using analytical TEM investigations in nanosized oxide clusters with sizes of about 10 nm [22].

Secondary recrystallization or abnormal grain growth is a solid-state reaction driven by the reduction of the grain boundary surface energy in polycrystals [23]. Strong crystallographic texture, finely dispersed particles, and surface effects caused by the specimen size (thin sheets) favor secondary recrystallization in polycrystals. In the present case, the first two factors are present. Eurofer-97 steel was cold rolled to 80% reduction in thickness corresponding to a strain $\epsilon = 1.6$. Ferritic steels deformed to large strains develop intense crystallographic texture [24,25]. Following primary recrystallization, the crystallographic texture remains strong in Eurofer-97. Detailed results of X-ray diffraction texture measurements in Eurofer-97 steel will be presented and discussed in Section 3.2.

Fine particles exert important pinning effects on grain boundaries (Zener pinning). Only weakly pinned grain boundaries with high mobility are able to migrate developing a size advantage at the early stages of secondary recrystallization. TaC particles, for instance, are very stable and display low propensity to coarsening when austenitized below 1050 °C [26]. It is worth mentioning that our Eurofer-97 steel samples were normalized at 980 °C for 15 min to avoid intensive austenite grain growth followed by tempering at 760 °C for 90 min [27].

The nucleation of secondary recrystallized grains depends very much on local conditions regarding size, nature and spatial distribution of fine particles. As discussed earlier, fine particles of TaC, TiN, and VN are typically found in Eurofer-97 [18,19] and more recently reported in China low activation martensitic (CLAM) steels [26] in the tempered condition and may act as important pinning obstacles for grain boundary migration. On the other hand, coarse $M_{23}C_6$ carbide particles favor primary recrystallization in cold-rolled Eurofer-97 steel up to 650 °C via particle stimulated nucleation (PSN) mechanism. For a detailed discussion on this mechanism of recrystallization see Ref. [23].

The Eurofer-97 steel used in the present investigation has very similar composition and microstructure in the as-received condition when compared to [19]. Hence it is reasonable to admit that finely dispersed particles and intense deformation texture developed during large straining exist and the necessary conditions for secondary recrystallization are fulfilled. Grain size has significant effects on mechanical, electrical, and magnetic properties of polycrystalline materials. The grain size distributions for Eurofer-97 steel following primary and secondary recrystallization are shown in Fig. 3. Annealing at 800 °C for 5 min causes full primary recrystallization in 80% cold-rolled Eurofer-97 steel yielding an ultra-fine ferrite grain structure with average grain size of about 0.7 μm (Fig. 3a). After secondary recrystallization, the average grain size is 25 μm (Fig. 3b), about one order of magnitude larger than after primary recrystallization. This significant change in grain size is the major cause for the pronounced softening between 650 and 800 °C. Contrastingly, grain growth showed no significant effects in the magnetic properties as will be discussed in Section 3.3.

For annealing temperatures above 800 °C, both steels experience a martensitic transformation upon air cooling. Such transformation is characterized by a substantial increase in dislocation density to compensate crystal lattice distortion, by the appearance of a large number of interfaces and by the dissolution of the $M_{23}C_6$ carbide particles. Due to the martensitic transformation both materials present noticeable hardening, which is more marked in Eurofer-97 steel in terms of percentage increase. Hardness remains almost unchanged when annealing is performed between 900 and 1200 °C in ODS-Eurofer steel followed by a significant drop at 1350 °C. Such drop can be attributed to intensive austenite grain coarsening when the steel is annealed at such elevated temperature [6]. Contrastingly, such sharp drop in hardness is not observed in

Fig. 3. Grain size distributions of 80% cold-rolled Eurofer-97 steel annealed at: (a) 800 °C for 5 min (primary recrystallization); and (b) 750 °C for 4 h (secondary recrystallization).

Fig. 4. Vickers hardness values obtained for Eurofer-97 steel annealed in the austenitic field and also tempered at 550 °C and 750 °C for 2 h.

Eurofer-97 steel. For this material, hardness remains nearly unchanged when annealing is performed between 850 and 1350 °C. A possible explanation for such behavior will be provided later on along the presentation of magnetic data.

Fig. 4 shows the effect of tempering on Vickers microhardness of Eurofer-97 steel. Annealing was performed in the range 900–1350 °C whereas tempering was performed for 2 h at 550 °C and 750 °C. In the as-tempered condition, hardness is leveled off at about 380 HV-0.2. Tempering at 750 °C promotes a more substantial softening. However, it must be noticed that samples tempered at 550 °C are slightly harder than the corresponding ones in the as-tempered condition. At light of these results, a possible explanation for the unexpected behavior of hardness of Eurofer-97 steel tempered at 550 °C could be the precipitation of nitrides, in consequence of its higher nitrogen content, when compared with ODS-Eurofer steel. This is consistent with the fact that fine and coherent particles found at the early stages of precipitation are much more effective to strengthen metal alloys than coarser ones found at high tempering temperatures [28]. For comparison, softening was observed in ODS-Eurofer steel in both tempering conditions, being more pronounced at 750 °C [6].

3.2. Crystallographic texture

The crystallographic texture of Eurofer-steel was evaluated in the deformed state and after both primary and secondary recrystallization. Results showing the main texture components and their intensities are shown in Fig. 5. Qualitative and quantitative analyses were carried out using the orientation distribution functions (ODFs) in sections of $\varphi_2 = 0^\circ$ and 45° as they contain the most relevant texture components of Fe–Cr steels [24]. In Fig. 5 a key to the main orientations is also included to ease the identification of the texture components found in section $\varphi_2 = 45^\circ$ (Bunge notation).

Results for the sample in the as-deformed condition (Fig. 5a and b) show texture components belonging to α and γ fibers commonly found in cold-rolled bcc steels. The α -fiber refers to all orientations with a common $\langle 110 \rangle$ axis along the rolling direction RD. The γ fiber refers to all grains with a common $\langle 111 \rangle$ axis parallel to the sheet normal. The α fiber has a maximum close to $\{113\}\langle 110 \rangle$ whereas the γ fiber is complete with maxima centered between $\{111\}\langle 1\bar{2}1 \rangle$ and $\{111\}\langle 110 \rangle$. Orientations spreading around the rotated cube component $\{100\}\langle 110 \rangle$ are also present. Following primary recrystallization (Fig. 5c and d), the $\{100\}\langle 110 \rangle$ (rotated cube) is still noticeable but weaker and the main texture components of both α and γ fibers are similar to those found in the deformed sample. Not only grain size changes dramatically after secondary recrystallization. Texture also changes as shown in Fig. 5e and f. The rotated-cube component almost vanishes and a sharp $\{111\}\langle 1\bar{2}1 \rangle$ texture develops in Eurofer-97 steel sheets.

3.3. Magnetic properties

Concerning the magnetic properties, Fig. 6 depicts the coercive field (H_c) as a function of the annealing temperature for Eurofer-97 steel together with the correspondent data for ODS-Eurofer steel [6]. Because of the many possibilities of how domain walls can interact with pinning obstacles in both steels, the correlation between microstructural evolution and magnetic properties is not straightforward. A deeper analysis could also take into account how particles are distributed, i.e. forming clusters, precipitated at interfaces (lath and grain boundaries) or uniformly dispersed. For sake of simplicity, we divide our analysis in two regions where isothermal annealing is performed, i.e. the ferritic and the austenitic phase fields.

In the ferritic phase there is a noticeable difference regarding hardness levels of both steels and their corresponding annealing behavior (see Fig. 1). In contrast, comparing Figs. 1 and 6, there is no significant difference concerning their coercive field values, H_c below 800 °C. This means that (i) the presence of Y_2O_3

Fig. 5. Microtexture of Eurofer-97 steel in several metallurgical conditions: (a and b) 80% cold-rolled; (c and d) annealed at 750 °C for 5 min (full primary recrystallization); (e and f) annealed at 750 °C for 4 h (full secondary recrystallization).

Fig. 6. H_c values obtained for Eurofer-97 and ODS-Eurofer steels for as-rolled and annealed conditions (field configuration parallel to the rolling direction).

nanoparticles that exist only in the ODS-Eurofer steel and (ii) the significantly different mechanical properties and underlying microstructures are not the main influence on the coercive field for these steels. These results strongly suggest that, for such annealing temperature range, the presence of $M_{23}C_6$ carbide and other minor phases with sizes in the range and slightly below 1 μm is the most important parameter that influences the coercive field in both steels. Obviously, the Y_2O_3 nanoparticles cannot be direct pinning centers for magnetic domain walls. From our point of view these results are quite interesting because they unveil means to *selectively* tailor either the mechanical or magnetic properties in an independent way, thus making feasible the optimization of the respective technical parameters that are important for utilization of these steels in practical applications. For instance, as shown in this comparative study, Y_2O_3 nanoparticles strongly affect the mechanical properties, while the magnetic properties remain almost unchanged.

Above 850 °C, where the martensitic transformation takes place upon subsequent cooling, a significant increase in H_c can be noticed for both steels (Fig. 6). Such increase is similar in magnitude but, in spite of this, in the temperature range between 900 and 1200 °C, H_c values for the investigated steels are clearly different, with the Eurofer-97 steel exhibiting a more 'magnetically soft' character. For annealing at 1350 °C a noticeable difference concerning H_c behavior for the investigated steels is observed, in nice agreement with what is already observed for hardness. $M_{23}C_6$ particles are dissolved during annealing of both steels in the austenitic phase field. Therefore, when annealing is performed in the austenitic field, in consequence of the martensitic transformation, other microstructural parameters such as free dislocations and interfaces (lath boundaries) have more influence on the coercive field, as this is evidenced by the almost scaling of the Vickers microhardness with the coercive field. The values of the dislocation density have been recently evaluated in samples of ODS-Eurofer steel deformed by cold rolling to 80% reduction in thickness followed by annealing at 1100 °C and 1350 °C for 1 h with subsequent air cooling being, respectively, 7.0×10^{15} and $5.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ [29]. For purpose of comparison, the dislocation density for the same steel annealed at 800 °C for 1 h was $5.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ [29]. Interestingly, in ODS-Eurofer steel, the variation observed in dislocation density [29] is directly reflected in the respective modulation of the coercive field, H_c .

In line with the discussion made above, one issue that has to be resolved is how to tune independently the mechanical and magnetic properties. Up to now the effect of the nanodispersion of Y_2O_3 particles in the coercive field was unclear. From Fig. 6 it is observed a noticeable drop in H_c for ODS-Eurofer steel at 1350 °C, while H_c remained constant for Eurofer-97 steel. In a previous study concerning ODS-Eurofer steel, the sharp drop of both hardness and H_c at 1350 °C has been attributed to intensive austenite grain coarsening [6]. It was also argued that when annealing is performed at such high temperature, the fine dispersion of Y_2O_3 particles cannot prevent grain boundary migration allowing subsequent grain growth [6]. At light

of new experimental evidences displayed in Figs. 1 and 6, a new question emerges concerning the likely annealing effects on Y_2O_3 particles. Such question concerns with possible coarsening of the originally nanoscaled Y_2O_3 particles at 1350 °C. It has been reported that no significant changes in size of Y-based particles were observed for short annealing times at 800 °C [7]. To the best of our knowledge, literature does not report the annealing effects on Y-based particles at either higher temperatures or extended annealing times.

Further investigations of these materials with experimental techniques that can provide information on the size of magnetic domains and domain walls are of paramount importance since, based on size-matching arguments, we will be able to figure out which one of the various imperfections (interfaces, nanosized Y_2O_3 , other micro-sized particles etc.) of crystal structure can act as efficient pinning centers of the coexisting magnetic structure. This comparison will ultimately reveal the connection between crystal/mechanical and magnetic properties. Neutron scattering that probes the bulk magnetic properties and magnetic force microscopy that only probes the surface magnetic domain configuration could be the techniques of choice for these future investigations.

Other interesting differences between the two investigated steels emerge when we compare their hardness and magnetic behavior after tempering. In the tempered state, the microstructure of ODS-Eurofer steel consists of a ferritic matrix, nanosized Y_2O_3 particles, a minor fraction of TaC and VN and coarse $M_{23}C_6$ carbides [6]. Such microstructure, except for the presence of Y-based particles, is similar to Eurofer-97 steel following tempering.

Regarding the tempering effects on magnetic properties, Fig. 7 shows the results of H_c in Eurofer-97 steel annealed in the austenitic range followed by tempering at 550 and 750 °C. The corresponding results prior tempering are included for reference. From Fig. 7 it was observed that H_c decreases after tempering and such decrease is more pronounced for the samples tempered at higher temperature (750 °C). From a comparison of Figs. 4 and 7, a striking result is that, for Eurofer-97 steel tempered at 550 °C, coercive field and hardness have opposite trends. For tempered samples at 550 °C, in spite of increasing hardness, the coercive field presents a noticeable decrease. On the other hand, for tempered samples at 750 °C, both H_c and hardness decrease, although the coercive field percentage decrease is more pronounced. For example, for the sample annealed at 900 °C, the percentage decreases found for H_c and Vickers microhardness, are about 80% and 40%, respectively, after tempering at 750 °C. The results of Fig. 4

suggests that, for Eurofer-97 steel, besides intensive dislocation annihilation and precipitation of $M_{23}C_6$ carbides, tempering also leads to precipitation of nitrides. The effect of such second phase particles (both carbides and nitrides) on pinning of magnetic domain walls and, consequently, on coercive field, depends on the relative magnitude of their sizes (radius R) in comparison with the domain wall thickness (δ) [15]. According to Arzt [15], if $R \ll \delta$, $H_c \propto R$ while in the case of $R \gg \delta$, $H_c \propto 1/R$. The maximum value of H_c is expected when $R \approx \delta$ [15]. On the other hand, the thermally-activated dislocation annihilation under tempering contributes to a decrease in H_c following the relationship $H_c \propto \sqrt{\rho}$ [11,12]. The competition or coupling of the different contributions for pinning of domain walls discussed above determine the overall magnitude of H_c , the coercive field. For tempering at higher temperatures it is expected that the size of second phase particles becomes larger [28]. Whatever is the ratio between their sizes and δ , from Fig. 7 we see that the coupling of the different contributions for pinning of domain walls leads to a noticeable decrease of H_c for isothermal tempering at both 550 and 750 °C. Concerning the coercive field, a similar behavior was verified for the ODS-Eurofer steel samples annealed in the austenitic field, followed by isothermal tempering at same temperatures [6]. However, the coercive field decrease ratio is more pronounced in Eurofer-97 steel.

Regarding Eurofer-97 steel, going back to the comparison between Figs. 4 and 7, the results suggest that for tempering at 550 °C the small size of the precipitates contribute for hardening of the material whereas at same time the material becomes 'magnetically softer'. Therefore, for tempering at 750 °C, the higher decrease of H_c in comparison to hardness certainly can be also related to size effects. It must be noticed that we have observed a decrease in both hardness and coercive field for the two chosen tempering conditions (550 and 750 °C) in ODS-Eurofer samples [6]. Also in this case, the coercive field decrease ratio promoted by isothermal tempering was higher in comparison with the observed in terms of hardness.

The possible existence of anisotropy in the coercive field properties was also investigated. Fig. 8 shows the values of coercive field obtained for a magnetic field applied both parallel and perpendicular to the rolling direction (RD). From this figure it is seen that no significant differences were found for both field configurations in spite of the strong texture developed during processing of Eurofer-97 steel, as previously observed for ODS-Eurofer steel [6]. Though there is no actual difference we note that in Figs. 6 and 7 the coercive field was obtained for applied field parallel to the RD.

Fig. 7. H_c values obtained for Eurofer-97 steel annealed at austenitic field and also tempered at 550 °C and 750 °C for 2 h (field configuration parallel to the rolling direction).

Fig. 8. H_c values for Eurofer-97 steel for both field configurations: applied parallel and perpendicular to the rolling direction.

4. Summary and conclusions

The microstructure evolution of two RAFM steels during isothermal annealing from 200 °C up to 1350 °C was compared. Based on both Vickers microhardness and coercive field measurements, in addition to metallographic inspection, the following conclusions can be drawn:

- (1) The two steels display rather distinct annealing behaviors in the ferritic phase field. Softening is much less pronounced in ODS-Eurofer steel due to the presence of a fine and stable dispersion of Y_2O_3 that allows only partial recrystallization. Contrastingly, Eurofer-97 readily undergoes discontinuous recrystallization starting at about 500 °C. Secondary recrystallization becomes pronounced above 650 °C for the latter steel.
- (2) The final grain size after secondary recrystallization is about one order of magnitude larger than after primary recrystallization. This significant change in grain size explains the pronounced softening experienced by Eurofer-97 after secondary recrystallization in the range of 650–800 °C. On the other hand, magnetic properties in Eurofer-97 steels remained nearly unchanged following secondary recrystallization.
- (3) The crystallographic texture of Eurofer-97 steel in the as-deformed and fully-recrystallized conditions are quite similar showing texture components commonly found in ferritic Fe–Cr steels. The α fiber has a maximum close to $\{113\}\langle 110 \rangle$ whereas the γ fiber is complete with maxima centered between $\{111\}\langle 1\bar{2}1 \rangle$ and $\{111\}\langle 110 \rangle$. After secondary recrystallization annealing at 750 °C for 4 h, textures changes significantly with strengthening of the $\{111\}\langle 1\bar{2}1 \rangle$ component and corresponding weakening of the rotated-cube component.
- (4) Despite the noticeable differences concerning their softening behavior below 800 °C, the corresponding magnetic behavior of ODS-Eurofer and Eurofer-97 steels regarding their coercive fields is quite similar. The results suggest that, for such temperature range, the coercive field is dominated by the $M_{23}C_6$ carbides and other minor phase particles with sizes below 1 μm .
- (5) In the austenitic field the main difference between the two investigated steels is concerning the annealing at 1350 °C. For the Eurofer-97 steel, both hardness and H_c remains almost constant for annealed samples in the temperature range 850–1350 °C. In contrast, for the ODS-Eurofer there is a drastic drop of these properties after annealing at 1350 °C. Such behavior can be attributed either to intensive austenite grain growth or due to coarsening of the Y_2O_3 particles (Ostwald ripening).
- (6) In the austenitic field there is a good qualitative agreement between Vickers microhardness and magnetic coercive field values for both investigated steels. Such feature is also valid for tempered samples of ODS-Eurofer steel. However, for the Eurofer-97 steel, depending on the tempering temperature, microhardness and coercive field have opposite trends, possibly due to different size effects caused by precipitation of fine vanadium nitride particles.
- (7) As a general concluding comment, Y_2O_3 nanoparticles strongly affect the mechanical properties of ODS-Eurofer steel but leave their magnetic properties fairly unchanged.

This could provide us new means to tailor either the mechanical or magnetic properties in an independent way, thus enhancing the compatibility of these steels with the different needs of a wider spectrum of practical applications.

Acknowledgments

This work was partially supported by the Brazilian Financial Agency FAPESP (Grant Number 10/51.759-9). The authors also thank to CAPES and CNPq (Brazil) for partial financial support and to Dr. A. Möslang and to Dipl.-Ing. R. Lindau (KIT, Karlsruhe, Germany) for supplying the steels for this investigation. Authors are also grateful to Prof. R.E. Bolmaro (IFIR, Rosário, Argentina) for his kind assistance in performing the X-ray texture measurements.

References

- [1] K. Ehrlich, *Fusion Eng. Des.* 56–57 (2001) 71–82.
- [2] R. Lindau, A. Möslang, M. Rieth, M. Klimenkou, E. Materna-Morris, A. Alamo, A.-F. Tavassoli, C. Caryon, A.-M. Lancha, P. Fernandez, N. Baluc, R. Schaublin, E. Diegele, G. Filacchioni, J.W. Resman, *Eng. Des.* 75–79 (2005) 989–996.
- [3] A. Möslang, E. Diegele, M. Klimenkou, R. Lässer, R. Lindau, E. Lucon, E. Materna-Morris, C. Petersen, R. Pippin, J.W. Renaman, M. Rieth, *Nucl. Fusion* 45 (2005) 649–655.
- [4] C.A. Williams, E.A. Marquis, A. Cerezo, G.D.W. Smith, *J. Nucl. Mater.* 400 (2010) 37–45.
- [5] A. Möslang, Ch. Adelhelm, R. Heiding, *Int. J. Mater. Res.* 99 (2008) 1045–1054.
- [6] R.A. Renzetti, H.R.Z. Sandim, M.J.R. Sandim, A.D. Santos, A. Möslang, D. Raabe, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 1442–1447.
- [7] H.R.Z. Sandim, R.A. Renzetti, A.F. Padilha, D. Raabe, M. Klimenkou, R. Lindau, A. Möslang, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010) 3602–3608.
- [8] R. Schaublin, T. Leguey, P. Spätig, N. Baluc, M. Victoria, *J. Nucl. Mater.* 307–311 (2002) 778–782.
- [9] M. Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang, *J. Nucl. Mater.* 329–333 (2004) 347–351.
- [10] M. Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang, *J. Nucl. Mater.* 367–370 (2007) 173–178.
- [11] A. Martínez-de Guereñu, F. Arizti, M. Dias-Fuentes, I. Gutiérrez, *Acta Mater.* 52 (2004) 3657–3664.
- [12] M. Oyarzábal, K. Gurruchaga, A. Martínez-de-Guereñu, I. Gutiérrez, *ISIJ Int.* 47 (2007) 1458–1464.
- [13] B.D. Cullick, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, Boston, 1972.
- [14] M.J. Sablik, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 7254–7256.
- [15] E. Arzt, *Acta Mater.* 46 (1998) 5611–5626.
- [16] ASTM E 112, Test Method for Determining Average Grain Size, Annual Book of ASTM Standards, ASTM International, 2005.
- [17] D. Häussler, B. Reppich, M. Bartsch, U. Messerschmidt, *Mater. Sci. Eng. A309–310* (2001) 500–504.
- [18] P. Fernández, A.M. Lancha, J. Lapeña, M. Serrano, M. Hernández-Mayoral, *J. Nucl. Mater.* 307 (2002) 495–499.
- [19] M. Klimenkou, R. Lindau, E. Materna-Morris, A. Möslang, *Prog. Nucl. Energy* 57 (2012) 8–13.
- [20] Z. Lu, R.G. Faulkner, N. Riddle, F.D. Martino, K. Yang, *J. Nucl. Mater.* 386–388 (2009) 445–448.
- [21] E.A. Marquis, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008). 181904–181904-3.
- [22] M. Klimenkou, R. Lindau, A. Möslang, *J. Nucl. Mater.* 386–388 (2009) 553–556.
- [23] F.J. Humphreys, M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, Pergamon, 1996.
- [24] D. Raabe, K. Lücke, *Mater. Sci. Technol.* 9 (1993) 302–312.
- [25] B. Hutchinson, *Philos. Trans. R. Soc. London A* 357 (1999) 1471–1485.
- [26] X. Zhi-xin, Z. Chi, H. Qun-ying, L. Shao-jun, L. Zhao-dong, Y. Zhi-gang, *J. Iron Steel Res. Int.* 18 (2011) 47–52.
- [27] E. Materna-Morris et al., Final report on the EFDA task TW4-TTMS-005 D2, structural material Eurofer97-2, characterization of rod and plate material: structural, tensile, charpy, and creep properties, FZK Interner, Bericht 31.40.04, November 2007.
- [28] G. Gottstein, *Physical Foundations of Materials Science*, Springer, Berlin, 2004.
- [29] R.A. Renzetti, H.R.Z. Sandim, R.E. Bolmaro, P.A. Suzuki, *Mater. Sci. Eng. A* 534 (2012) 142–146.

Abnormal Grain Growth in Ferritic-Martensitic Eurofer-97 Steel

Verona Biancardi de Oliveira^{1,a}, Angelo Fernando Padilha^{2,b},
 Anton Möslang^{3,c}, Dierk Raabe^{4,d} and Hugo Ricardo Zschommler Sandim^{1,e}

¹Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena-SP, 12600-970, Brazil

²Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 05508-900, Brazil

³Karlsruher Institute für Technologie, IMF I, Karlsruhe, D-72061, Germany

⁴Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, D-40237, Germany

^avbo@ppgem.eel.usp.br, ^bpadilha@usp.br, ^canton.moeslang@kit.edu, ^dd.raabe@mpie.de,
^ehsandim@demar.eel.usp.br

Keywords: Eurofer-97 steel, abnormal grain growth, texture.

Abstract. Ferritic-martensitic steels like Eurofer-97 are candidate structural materials for future fusion reactors. In the tempered state, this steel contains fine particles dispersed in the ferritic matrix. The aim of this work is to investigate abnormal grain growth in Eurofer-97 steel. The microstructural evolution was followed by isothermal annealing between 200 and 800°C (ferritic phase field) after cold rolling to 70, 80, and 90% reductions. Representative samples were characterized by scanning electron microscopy in the backscattered electron mode. Microtexture was evaluated by electron backscattered diffraction. We propose a mechanism based on the size advantage acquired by nuclei with misorientation angles above 45° relative to their nearest neighbors to explain abnormal grain growth. Abnormal grain growth textures have components belonging to the α - and γ -fibers with predominance of $\{111\}\langle 110 \rangle$, $\{111\}\langle 112 \rangle$, and $\{100\}\langle 110 \rangle$.

Introduction

Eurofer-97 is a reduced activation ferritic-martensitic (RAFM) steel. This material is a potential candidate for high-temperature structural applications in future nuclear fusion reactors [1].

Abnormal grain growth (AGG), also referred to as secondary recrystallization (SR), is a solid-state reaction driven by the reduction of the grain boundary surface energy in polycrystals. Strong crystallographic texture inherited from primary recrystallization, finely dispersed particles, and surface effects (thin sheets) favor SR [2]. In the present case, the first two above-mentioned conditions for AGG are present. Low-carbon and ferritic steels deformed to large strains develop intense crystallographic texture [3,4]. Following primary recrystallization, the crystallographic texture remains strong in Eurofer-97 steel. In the tempered condition, Eurofer-97 steel contains $M_{23}C_6$ ($M = Cr, Fe$) particles at low and high angle boundaries whereas fine TaC and VN particles are found in the interior of the grains. A detailed description of the starting microstructure of this steel is given elsewhere [5].

Most of the literature on AGG focuses on the development of the Goss texture in Fe-Si (electrical) steels. However, the underlying mechanisms that control such a transformation in Fe-Si steels remain controversial [6,7]. At least three mechanisms are proposed in the literature: one claims that AGG is controlled by high-mobility CSL boundaries associated with Goss grains [8]. Other authors propose that AGG nuclei are bounded by high-angle boundaries with misorientation angles in the range 20-45° [9]. Park *et al.* suggest that AGG be explained by solid-state wetting [10].

The present work contributes to the understanding of such complex phenomenon in other material than Fe-Si steels. We compare the experimental data provided by EBSD at the early stages of abnormal grain growth where the first nuclei become distinguishable with the existing theories on secondary recrystallization of ferritic steels.

Experimental

The chemical composition of Eurofer-97 steel is shown in Table 1. The plate was cold rolled up to 90% reduction and annealed in vacuum from 200°C up to 800°C for 1 h. The early stages of AGG were followed by performing EBSD maps in a JEOL JSM-6500F field emission gun scanning electron microscope at 15 kV with a step size of 50 nm. Texture was evaluated in the longitudinal plane in areas of about 10 mm² in a JEOL 6490 scanning electron microscope (FEG-SEM) with a map step size of 5 µm. Texture was calculated by the harmonic series expansion method. Vickers microhardness testing was performed in the longitudinal sections under a load of 200 g.

Table 1 – Chemical composition of Eurofer-97 steel (in wt.%).

Cr	9.08	W	1.07
C	0.105	Ta	0.125
Mn	0.56	O	0.0008
V	0.235	N	0.039

Results and discussion

Softening behavior. The softening behavior of Eurofer-97 steel is shown in Fig. 1. The curves for three different cold rolling reductions are very similar except by the starting values due to the different amounts of deformation. Static recovery is responsible for the softening of this steel at temperatures up to 400°C. Softening becomes more pronounced at about 500°C where discontinuous recrystallization occurs. The softening curves level off at 700-750°C as a result of abnormal grain growth, depending on the prior plastic strain.

Microstructural characterization. Fig. 2a shows the SEM image of 80% cold-rolled Eurofer-97 steel annealed at 650°C for 2 hours where the first abnormal grains can be seen distinguished in the microstructure. At higher annealing temperatures, e.g. 750°C for 4 h, abnormal grain growth is complete. These features repeat themselves for the other two reductions, except by the corresponding volume fractions and onset temperatures. AGG-grains are not equiaxed. The grain shape aspect ratio, defined as the mean linear intercept in the rolling direction (RD) divided by that in the normal direction (ND), varied from 2.4 to 2.9 with increasing cold rolling strain.

Microtexture. EBSD scan were useful to investigate the early stages of AGG. Fig. 3 shows a typical example where a nucleus is distinguished because of its size advantage over the primary recrystallized matrix. Following, all misorientations related to their nearest neighbors were determined. The same procedure was adopted for 30 nuclei giving a total number of 515 misorientations. Island grains were not counted since their volume fraction is rather small at the beginning of AGG. CSL boundaries are less than 15% with a higher frequency of $\Sigma 3$ and $\Sigma 7$ special boundaries. On the other hand, the fraction of boundaries with misorientations higher than 45° is about 50%. Fig. 3 also shows the nearest-neighbor misorientation distribution of AGG nuclei.

Texture. AGG textures were evaluated for the three cold rolling strains. In average, over 10,000 grains were counted for calculations. Results are shown in Fig. 4. Qualitative and quantitative analyses were carried out using the orientation distribution functions (ODFs) in sections of $\phi_2 = 0^\circ$ and 45° (constant) as they contain the most relevant texture components of Fe–Cr steels [3]. As a general comment, by increasing the cold rolling reduction, the textures become stronger. For 70% cold rolling, the abnormal grain growth texture is scattered around $\{111\}\langle 110 \rangle$ with the presence of a minor $\{110\}\langle 001 \rangle$ Goss component. For the material rolled to 80% reduction the rotated-cube $\{100\}\langle 110 \rangle$ becomes more pronounced and a sharp $\{111\}\langle 112 \rangle$ texture develops. For the 90% cold-rolled steel the rotated-cube component strengthens and the $\{111\}\langle 112 \rangle$ component spreads towards $\{334\}\langle 483 \rangle$. These texture components belong to the α - and γ -fibers commonly reported in low-carbon and in ferritic steels.

Fig. 1 – Softening curves of Eurofer-97 steel for three cold rolling strains (holding time of 1 h).

Fig. 2 – Backscattered SEM micrographs of 80% cold-rolled Eurofer-97 steel after annealing at: a) 650°C for 2 hours; b) 750°C for 4 hours. The RD is parallel to the scale bar.

Fig. 3 – Orientation image map showing a nucleus for AGG in 90% cold-rolled Eurofer-97 steel annealed at 800°C for 5 min and its nearest-neighbor misorientations. The misorientation distribution for other 30 secondary recrystallization nuclei is shown in the right hand graph.

Fig. 4 – Main texture components of Eurofer-97 steel after abnormal grain growth for different cold rolling strains.

Summary

- (1) None of the existing theories of AGG in silicon steels are able to explain our experimental data in an indisputable manner. A clear predominance of AGG nuclei bounded by high-angle boundaries with misorientation angles greater than 45° has been observed. Less than 15% of the boundaries are of CSL type with a higher frequency of $\Sigma 3$ - and $\Sigma 7$ -type boundaries.
- (2) Major AGG texture components belong to the α - and γ -fibers with predominance of $\{111\}\langle 110 \rangle$, $\{111\}\langle 112 \rangle$, and $\{100\}\langle 110 \rangle$. Crystallographic texture strengthens with increasing prior cold rolling strain.

Acknowledgements

The support given by FAPESP and CNPq (Grants 11/07109-2 and 484.355/2007-4) is greatly acknowledged.

References

- [1] R. Lindau, A. Möslang, M. Schirra, Thermal and mechanical behaviour of the reduced-activation ferritic-martensitic steel EUROFER, *Fusion Eng. Des.* 61-62 (2002) 659-664.
- [2] F. J. Humphreys, M. Hatherly, *Recrystallization and related annealing phenomena*, second ed., Elsevier, Oxford, 2004.
- [3] D. Raabe, K. Lücke, Texture of ferritic stainless steels, *Mater. Sci. Technol.* 9 (1993) 302-312.
- [4] B. Hutchinson, Deformation microstructures and textures in steels, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* 357 (1999) 1471-1485.
- [5] M. Klimenkov, R. Lindau, E. Materna-Morris, A. Möslang, TEM characterization of precipitates in EUROFER 97, *Prog. Nucl. Energy* 57 (2012) 8-13.
- [6] A.L. Etter, T. Baudin, R. Penelle, Influence of the Goss grain environment during secondary recrystallisation of conventional grain oriented Fe-3%Si steels, *Scripta Mater.* 47 (2002) 725-730.
- [7] A. Morawiec, On abnormal growth of Goss grains in grain-oriented silicon steel, *Scripta Mater.* 64 (2011) 466-469.
- [8] J. Harase, R. Shimizu, Texture evolution by grain growth in the presence of MnS and AlN precipitates in Fe-3% Si alloy, *Acta Metall. Mater.* 38 (1990) 1395-1403.
- [9] Y. Hayakawa, M. Kurosawa, Orientation relationship between primary and secondary recrystallized texture in electrical steel, *Acta Mater.* 50 (2002) 4527-4534.
- [10] H. Park, D.Y. Kim, N.M. Hwang, Y.C. Joo, C.H. Han, J.K. Kim, Microstructural evidence of abnormal grain growth by solid-state wetting in Fe-3%Si steel, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 5515-5521.