UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

FELIPE UHRIGSHARDT FARRÃO

Estudo do revenimento do aço ferrítico-martensítico Eurofer-97 por meio de medidas magnéticas e elétricas

> Lorena 2013

FELIPE UHRIGSHARDT FARRÃO

Estudo do revenimento do aço ferrítico-martensítico Eurofer-97 por meio de medidas magnéticas e elétricas

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos.

Orientador: Dra. Maria José Ramos Sandim

Versão Original

Lorena 2013 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.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais USP/EEL

Farrão. Felipe Uhrigshardt
Estudo do revenimento do aço ferrítico-martensítico eurofer-97 por meio de medidas magnéticas e elétricas /Felipe Uhrigshardt Farrão ; orientador Maria José Ramos Sandim. --Lorena, 2013.
94 p.: il.

Dissertação (Mestre 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.

1. Aço Eurofer-97 2. Revenimento 3. Resistividade elétrica 4. Magnetização I. Título.

CDU 669.018

Dedico este trabalho a meus pais que me ensinaram sobre a vida.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela concessão da Bolsa de Mestrado.

Ao Dr. Anton Möslang e Dipl. Ing. Rainer Lindau do Karlsruhe Institut für Technologie, Karlsruhe, Alemanha, por disponibilizarem o material para esse estudo.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto M. dos Santos (EEL-USP) pela colaboração com relação às medidas de resistividade elétrica.

Ao Prof. Dr. Antonio D. dos Santos (IF-USP) pela colaboração com relação às medidas magnéticas.

A Orlando Cigarroa e Bruno Sanchez de Lima pela inestimável ajuda para o presente trabalho durante a realização das medidas de resistividade elétrica.

A todos os amigos do Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP que contribuíram de forma direta ou indireta com a realização deste trabalho.

A Boddah que esteve presente mesmo de maneira despercebida.

"Tu te tornas eternamente responsável por aquilo que cativas".

Antoine Saint-Exupéry

RESUMO

FARRÃO, F. U. Estudo do revenimento do aço ferrítico-martensítico eurofer-97 por meio de medidas magnéticas e elétricas. 2013. 94 p. Dissertação (Mestrado em Ciências)
- Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

Os aços ferrítico-martensíticos de atividade radioativa reduzida (RAFM, do inglês "Reduced Activation Ferritic Martensitic"), são um dos principais candidatos a materiais estruturais para os futuros reatores de fusão nuclear ITER (acrônimo de "International Thermonuclear Experimental Reactor") e DEMO (futuro reator de fusão nuclear de demonstração nas quais os materiais utilizados para sua construção dependem dos resultados obtidos no reator experimental ITER, cujo início das operações é previsto para 2020). A designação Eurofer-97 corresponde a um aço RAFM desenvolvido pela União Européia com composição nominal 9Cr -1,1W - 0,125Ta - 0,25V - 0,105C - 0,6Mn - 0,036 N (% em peso) visando aplicações no reator ITER. O material para esse estudo foi cedido pelo KIT (Karlsruhe Institut für Technologie – Alemanha), após laminação a quente e revenimento em 760°C. Em seguida, o material foi laminado a frio (redução de 80%) e tratado em duas diferentes temperaturas no campo austenítico (1050° e 1150°C) por 30 min, seguido de resfriamento ao ar. Após o tratamento térmico de têmpera, o material foi submetido a diversos revenimentos por 2 h cada em diversas temperaturas até 800°C. As amostras obtidas foram caracterizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura, medidas de microdureza, magnetização e resistividade elétrica. Simulações termodinâmicas foram também realizadas para a previsão das fases presentes no material em função da temperatura. Para revenimentos em ~ 500°C ocorreu um ligeiro aumento na microdureza do aço Eurofer-97, seguido por um amolecimento significativo do material para revenimentos realizados em mais altas temperaturas. A mesma tendência foi observada para a resistividade elétrica. O campo coercivo também apresentou uma forte queda para revenimentos realizados em temperaturas maiores que ~550°C. Esses resultados indicaram que o início da precipitação de nitretos e carbonetos no aço Eurofer-97 ocorre por volta de 500°C. Para revenimentos em temperaturas mais amenas o campo coercivo e a resistividade elétrica se mostraram mais sensíveis às mudanças microestruturais do material do que as medidas de microdureza.

Palavras-chave: aço Eurofer-97. Revenimento. Resistividade elétrica. Magnetização

ABSTRACT

FARRÃO, F. U. Estudo do revenimento do aço ferrítico-martensítico eurofer-97 por meio de medidas magnéticas e elétricas. 2013. 94 p. Dissertation (Master of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

Reduced-activation ferritic-martensitic (RAFM) steels are promising candidates as structural materials in future fusion power plants as ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) and DEMO (nuclear fusion power plant that is intended to build upon the expected success of the ITER, which is expected becomes operational in 2020). The Eurofer-97 is a RAFM steel developed by the European Union with nominal composition 9Cr -1,1W - 0,125Ta - 0,25V - 0,105C - 0,6Mn - 0,036 N (wt.%). The material for this study was supplied by KIT (Karlsruhe Institut für Technologie -Germany), after hot rolling followed by tempering at 760°C. Next the Eurofer-97 steel was cold rolled (80% reduction) and treated in two different temperatures in the austenitic field (1050° and 1150°C) by 30 min, followed by air cooling. After quenching the material was tempered for 2 h at several temperatures up to 800°C. The samples were characterized using scanning electron microscopy, microhardness tests, magnetization and electrical resistivity measurements. Thermodynamical simulations were also performed in order to predict the temperature dependence of the equilibrium phases in the material. For tempering at ~500°C it was observed a slightly increase in the microhardness of the Eurofer-97 steel, followed by pronounced softening for tempering performed at higher temperatures. The same trend was observed for the electrical resistivity. The coercive field also shown a strong decrease for tempering performed at higher temperatures than $\sim 550^{\circ}$ C. These results suggested that the beginning of nitrates and carbonates precipitation occurs around 500°C. For tempering performed in mild temperatures the coercive field and electrical resistivity are more sensitive than microhardness measurements to detect the microstructural changes in the investigated material.

Keywords: Eurofer-97 steel. Tempering. Electrical resistivity. Magnetization

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2. Simulação das fases presentes e suas frações em função da temperatura em um aço RAFM com 9% p Cr (TAN; YANG; BUSBY, 2012)......25

- Figura 5. Representação esquemática de domínios em um material ferromagnético. As setas representam os dipolos magnéticos atômicos (CALLISTER, 2005)...... 30

Figura	17. Microestrutura do aço Eur	rofer-97 (redução de	e 80%) austenitizado	em 1050°C
	por 30 min e revenido em	n 800°C por 2 h (ME	ZV)	

Figura 19. Microestrutura do aço Eurofer-97 (redução de 80%) austenitizado em 1150°C por 30 min e revenido em 300°C por 2 h. (MEV)......49

- **Figura 41.** Resistividade elétrica residual em função da temperatura de revenimento para o aço Eurofer-97 austenitizado em (a) 1050°C e (b) 1150°C......76
- **Figura 42.** Inclinação da parte linear das curvas de $\rho(T)$, $\Delta \rho / \Delta T$, em função da temperatura de revenimento para as amostras do aço Eurofer-97 austenitizadas em (a) 1050° C e (b) 1150° C.....77

- **Figura 46.** Valores de $\rho(4 \text{ K})/\rho_A$ em função da temperatura de revenimento para austenitização do aço Eurofer-97 em (a) 1050°C e (b) 1150°C......82

LISTA DE TABELAS

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	Projeto ITER	22
2.2	Aços RAFM – EUROFER	23
2.3	Transformação martensítica	25
2.4	Propriedades elétricas	
2.5	Propriedades magnéticas	29
2.6	Motivação para esse trabalho	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	Material de partida	40
3.2	Corte e tratamento térmico das amostras	41
3.3	Medidas de magnetização	41
3.4	Preparação metalográfica e medidas de microdureza Vickers	42
3.5	Caracterização microestrutural via microscopia eletrônica de	
	varredura (MEV)	42
3.6	Medidas de resistividade elétrica	42
3.7	Simulação termodinâmica computacional	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	Simulação termodinâmica computacional	45
4.2	Caracterização microestrutural via microscopia eletrônica de	46
	varredura	
4.3	Medidas de microdureza	57
4.4	Medidas magnéticas	60
4.4.1	Campo coercivo	60
4.4.2	Aproximação para a magnetização de saturação	60
4.4.2.1	Aproximação para a saturação com base na Eq. 7	63
4.4.2.2	Aproximação para a saturação com base na Eq. 9	64
4.5	Medidas de resistividade elétrica	73
5	CONCLUSÕES	84
REFERÊ	ÈNCIAS	88

1. INTRODUÇÃO

Há cerca de 20 anos os chamados aços ferrítico-martensíticos de atividade reduzida (aços RAFM) têm sido desenvolvidos visando aplicações em programas nucleares, particularmente em reatores de fusão nuclear (KLUEH; NELSON, 2007). Esses materiais de atividade reduzida desenvolvem um baixo nível de radioatividade quando irradiados com nêutrons. Os aços RAFM são modificações dos aços ferrítico-martensíticos convencionais com a substituição de elementos como Mo, Nb e Ni por W e Ta.

Nessa Dissertação de Mestrado foi investigado o aço EUROFER-97, um dos aços RAFM desenvolvidos na União Européia visando aplicações como material estrutural no projeto ITER (MÖSLANG et al., 2005; LINDAU et al., 2005). Este aço, cuja composição nominal é 9Cr -1,1W - 0,125Ta - 0,25V - 0,105C - 0,6Mn - 0,036 N (% em peso), possui partículas de carboneto de cromo da família $M_{23}C_6$ (M = Cr, Fe) com tamanhos de até 1 µm no estado revenido (SCHAEUBLIN et al., 2002). Para o aço EUROFER-97 com redução de 80% (a frio), verificou-se que a recristalização ocorre completamente em temperaturas acima de 650°C (ZIMMERMANN, 2009). Após recozimento no campo austenítico (acima de 850°C), ocorre a formação de martensita mesmo quando o material é resfriado lentamente ao ar, sendo necessário um revenimento em temperaturas próximas a 700°C para recuperar sua ductilidade (SANDIM et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2013). Resultados reportados por Oliveira e colaboradores mostraram que o revenimento a 750°C acarreta substancial diminuição da sua microdureza, ao passo que o revenimento efetuado em 550°C causa o endurecimento do material (OLIVEIRA et al., 2013). Este trabalho teve como foco o estudo do revenimento do aço EUROFER-97, visando determinar sua influência sobre a microestrutura do material. Além de medidas de microdureza, a caracterização do material envolveu o uso de outras técnicas de caracterização fortemente dependentes da microestrutura, como medidas de resistividade elétrica e de campo coercivo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Projeto Iter

O ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*) é um projeto de reator de fusão nuclear concebido para a geração de energia elétrica renovável, limpa e barata. Este projeto é fruto de uma cooperação internacional atualmente envolvendo a China, União Européia, Índia, Japão, Coréia do Sul, Estados Unidos e Rússia, sob o patrocínio da Agência Internacional de Energia Atômica. O projeto ITER será instalado em Cadarache (França), com início de operação prevista para 2020 (ITER..., 2013).

O ITER consiste em uma usina de fusão nuclear, que utiliza o hidrogênio operando a 100 milhões de °C para produzir 500 MW de energia, através do processo de fusão nuclear. Em temperaturas extremas, os elétrons são separados dos núcleos e o gás se torna um plasma, um gás eletricamente carregado. Em um reator de fusão, o plasma se constitui em um meio no qual elementos leves podem se fundir e liberar energia durante o processo. No ITER a reação de fusão ocorrerá em um aparato denominado Tokamak, o qual utiliza campos magnéticos para conter e controlar o plasma em um dispositivo em forma de anel e afastado das paredes (ITER..., 2013). A Fig. 1 mostra uma vista geral desse dispositivo. A fusão entre o deutério e o trítio (dois isótopos do hidrogênio) produz um núcleo de hélio, um nêutron e energia. O núcleo de hélio possui carga elétrica e responderá aos campos magnéticos do Tokamak, permanecendo confinado no plasma. Cerca de 80% da energia produzida no processo de fusão é transformada em energia cinética dos nêutrons, os quais não possuem carga e então não são afetados pelo campo magnético. A energia cinética dos nêutrons é absorvida pelas paredes internas do Tokamak para posterior transformação em energia térmica. O projeto ITER testará as tecnologias necessárias para o próximo protótipo de reator nuclear, o qual é denominado de DEMO (Demonstration Fusion Power). No DEMO, com operação inicial prevista para 2030, a energia térmica produzida pelo reator de fusão será utilizada para produzir eletricidade (ITER..., 2013).

Na Fig. 1 também estão em destaque os componentes do reator chamados de *blanket* e *diversor* (ITER..., 2013), os quais utilizarão os chamados aços ferríticomartensíticos de atividade reduzida como material estrutural (MÖSLANG et al., 2005; LINDAU et al., 2005). As principais características desses aços serão descritas no próximo item.



Figura 1. Vista geral do reator de fusão (Tokamak), mostrando o anel central onde o plasma será confinado. No destaque são mostrados dois componentes do reator: *blanket* (região superior) e o *diversor* (região inferior), os quais utilizarão aços-ferrítico-martensíticos de atividade reduzida como material estrutural (ITER..., 2013).

2.2 Aços RAFM - EUROFER

No início dos anos 90, os chamados aços ferrítico-martensíticos de atividade reduzida (aços RAFM) foram desenvolvidos visando aplicações em programas nucleares (KLUEH; NELSON, 2007). Esses materiais de atividade reduzida desenvolvem um baixo nível de radioatividade quando irradiados com nêutrons. Os aços RAFM são modificações dos aços ferrítico-martensíticos convencionais. As modificações consistem principalmente na substituição de Mo, Nb e Ni por W e Ta, o que lhes confere baixa atividade. Além disso, os aços RAFM apresentam alta resistência mecânica e ductilidade (KLIMIANKOU; LINDA; MÖSLANG, 2005; SAKASEGAWA et al., 2002; SAKASEGAWA et al., 2008).

O aço RAFM investigado nessa Dissertação de Mestrado é conhecido como EUROFER-97 e foi desenvolvido na União Européia visando aplicações como material estrutural no projeto ITER (MÖSLANG et al., 2005; LINDAU et al., 2005). As propriedades mecânicas desse aço em altas temperaturas podem ser melhoradas mediante a adição de partículas de Y_2O_3 na matriz. Nesse caso, a denominação ODS-EUROFER é utilizada para referenciar este material. As partículas de ítria reduzem a movimentação de

discordâncias, melhorando a resistência à fluência e dificultando a recristalização (SANDIM et al., 2010). Tipicamente, a temperatura de operação do aço EUROFER-97 é de até cerca de 550°C. Já no ODS-EUROFER essa temperatura de operação é elevada para 650°C ou ainda mais (RENZETTI et al., 2011).

No estado revenido, os aços RAFM-EUROFER com ou sem dispersão de partículas de Y_2O_3 possuem partículas de carbonetos de cromo da família $M_{23}C_6$ com tamanhos de até 1µm (SCHAEUBLIN et al., 2002). É sabido que partículas individuais ou agregados de partículas com tamanhos acima de 100 nm, como é o caso das partículas de $M_{23}C_6$, tendem a acelerar a recristalização via o mecanismo de nucleação estimulada por partículas (PSN) (HUMPHREYS, 1996). Para o aço EUROFER-97 com grau de redução de 80%, devido ao mecanismo de PSN a recristalização ocorre completamente em temperaturas acima de 650°C (ZIMMERMANN, 2009). Quando este aço é tratado no campo austenítico ocorre a formação de martensita mesmo quando o material é resfriado lentamente ao ar (SANDIM et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2013).

Em um recente trabalho, Klimenkov e colaboradores reportaram sobre a composição e distribuição de precipitados no aço EUROFER-97 (KLIMENKOV et al., 2012). No estado revenido, além das partículas de $M_{23}C_6$ o aço EUROFER-97 apresenta também mais três tipos de precipitados: VN, TaC e TiN. Os precipitados TaC e TiN são encontrados dispersos na matriz, enquanto que os precipitados dos tipos VN e $M_{23}C_6$ encontram-se preferencialmente nos contornos de grão e nas ripas da estrutura martensítica do material (KLIMENKOV et al., 2012). A densidade de precipitados (número de precipitados por m³) do tipo VN é cerca de quatro vezes superior à densidade dos precipitados do tipo TaC, sendo que a incidência dos precipitados do tipo TiN é muito inferior aos demais. De acordo com Fernández e colaboradores os precipitados ricos em Ta e V apresentam tamanhos variando entre 8 - 40 nm (FERNÁNDEZ et al., 2002).

Utilizando-se de cálculos termodinâmicos, Tan e colaboradores (TAN; YANG; BUSBY, 2012) simularam as fases presentes e suas frações em função da temperatura em um aço RAFM com 9Cr-0,5Mn-0,3V-0,25Si-1,1W-0,1Ta-0,1C-0,06N (% em peso). O resultado desses cálculos é mostrado na Fig. 2. Com base nessa figura, as partículas ricas em V são estáveis em altas temperaturas (abaixo de ~ 1450 K) e partículas ricas em Ta são estáveis em temperaturas abaixo de ~ 1300 K. A partir da Fig. 2 também é previsto que a transformação da austenita em ferrita mais precipitados do tipo $M_{23}C_6$ exista abaixo de



Figura 2. Simulação das fases presentes e suas frações em função da temperatura em um aço RAFM com 9%p Cr (TAN; YANG; BUSBY, 2012).

~ 1133 K em um aço RAFM com 9%p Cr (TAN; YANG; BUSBY, 2012). As demais fases de equilíbrio mostradas no diagrama da Fig. 2, tais como fases Z e Laves somente são observadas em amostras sujeitas a tempos de tratamento térmico muito longos (TAN; YANG; BUSBY, 2012).

2.3 Transformação martensítica

A martensita é uma fase metaestável que aparece com o resfriamento brusco da austenita. Por resultar de uma transformação sem difusão, a martensita é uma solução sólida supersaturada de carbono em ferro com estrutura TCC (tetragonal de corpo centrado), uma forma distorcida do ferro com estrutura CCC (cúbica de corpo centrado) (COSTA E SILVA; MEI, 2008).

Dependendo do teor de carbono do aço, a martensita apresenta-se na forma de ripas (aços com menos do que ~ 0,6%p C) ou agulhas (aços com alto teor de carbono), (COSTA E SILVA; MEI, 2008). A Fig. 3 mostra uma representação esquemática das características microestruturais da martensita em ripas, encontrada em aços com baixo teor de carbono



Figura 3. Ilustração esquemática mostrando as características microestruturais da martensita em ripas, encontrada em aços com baixo carbono. (adaptado de MORITO et al., 2003)

(MORITO et al., 2003). Dentro de um grão existem pacotes, os quais são constituídos por um conjunto de blocos. Cada bloco, por sua vez, é constituído por sub-blocos de ripas paralelas, com uma pequena diferença de orientação entre elas (menor que 10°) (MORITO et al., 2003).

Depois que a transformação martensítica se inicia sua velocidade é extremamente alta. Os núcleos de transformação martensítica crescem rapidamente na forma de placas e interrompem seu crescimento quando encontram um contorno de grão austenítico, outra placa de martensita ou algum outro tipo de impedimento (COSTA E SILVA; MEI, 2008). Com o aumento do teor de carbono, nem toda a austenita é transformada em martensita durante o resfriamento brusco do aço até a temperatura ambiente. Em aços com mais de 0,6%C o aumento do teor da austenita retida é mais significativo (COSTA E SILVA; MEI, 2008).

A martensita é uma fase extremamente dura e frágil, sendo que essa dureza aumenta com a elevação do teor de carbono no aço. Para se atingir valores adequados de resistência mecânica e tenacidade deve-se, logo após a têmpera (resfriamento brusco após austenitização), proceder ao revenimento (COSTA E SILVA; MEI, 2008). O revenimento consiste em manter o aço em uma temperatura abaixo daquela de austenitização em um tempo suficiente para equalização da temperatura e obtenção de propriedades desejadas. Com o revenimento fornece-se energia para difusão, de modo a possibilitar que o carbono saia da supersaturação, precipitando-se como carboneto, o que contribui para a diminuição da dureza e aumento da tenacidade do material (COSTA E SILVA; MEI, 2008).



Figura 4. Imagem da microestrutura de um aço RAFM ODS-EUROFER, mostrando possíveis contornos de ripas martensíticas. Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (WILLIANS et al., 2010).

De acordo com Lee e Lee (2005) o tamanho do grão austenítico influencia a temperatura de início da transformação martensítica, bem como a cinética dessa transformação. Para aços de baixa liga foi observado que essa temperatura aumenta com o tamanho do grão austenítico. A razão para esse resultado experimental não é clara, uma vez que grãos austeníticos mais finos são mais eficazes para a nucleação da transformação martensítica (LEE; LEE, 2005). Por outro lado, menores grãos austeníticos fornecem mais obstáculos para o crescimento dessa fase, o que contribuiria para uma diminuição da temperatura de início dessa transformação. No mesmo trabalho foi reportado que grãos austeníticos mais finos promovem uma razão de transformação martensítica mais rápida até que se obtenha cerca de 30% vol da fase martensítica. Essa razão é desacelerada entre 30 e 80% vol de formação da fase é praticamente a mesma, não importando qual é o tamanho de grão inicial da austenita (LEE; LEE, 2005).

Com relação aos aços RAFM, a Fig. 4 mostra uma imagem da microestrutura de um aço ODS-EUROFER, onde é possível identificar os contornos de ripas martensíticas (WILLIANS et al., 2010). Para o aço EUROFER-97, objeto de estudo dessa Dissertação, as ripas de martensita têm uma largura variando de 200 a 500 nm (KLIMENKOV et al., 2012).

2.4 Propriedades elétricas

Para os metais e ligas, vários tipos de imperfeições contribuem para o espalhamento de elétrons e, portanto, para a sua resistividade elétrica. De acordo com a *Regra de Matthiessen*, a resistividade total de um metal (ρ_{total}) é a soma das contribuições das vibrações térmicas da rede, das impurezas e da deformação plástica, sendo que esses mecanismos de espalhamento de elétrons atuam de forma independente entre si. Em termos matemáticos, a regra de Matthiessen é representada da seguinte forma:

$$\rho_{\text{total}} = \rho_t + \rho_i + \rho_d \tag{1}$$

onde ρ_t , ρ_i , ρ_d representam, respectivamente, as contribuições das vibrações térmicas, das impurezas e da deformação do material (PADILHA, 2007). Com relação à ρ_t , a medida que a amostra metálica é resfriada até temperaturas próximas a 0 K a resistividade elétrica diminui gradualmente a um pequeno valor, ou resistividade elétrica residual, característico de cada metal específico. A contribuição da temperatura, acima da temperatura de Debye, geralmente obedece uma relação linear dada por:

$$\rho_t = \rho_o + aT \tag{2}$$

onde ρ_0 e a são constantes dependentes do material (PADILHA, 2007). A contribuição dos átomos de impurezas é descrita pela equação (3):

$$\rho_i = Ac_i(1 - c_i) \tag{3}$$

onde A é uma constante e c_i é a fração atômica relativa aos átomos de impureza.

Quando se trata de uma liga bifásica que consiste nas fases $\alpha \in \beta$, a resistividade elétrica da liga é dada pela seguinte expressão:

$$\rho_i = \rho_\alpha V_\alpha + \rho_\beta V_\beta \tag{4}$$

onde V e ρ representam as frações volumétricas e resistividades individuais para as respectivas fases (CALLISTER, 2005).

A resistividade elétrica (ρ) é uma propriedade do material e está relacionada com a resistência elétrica (R) de uma dada amostra desse material da seguinte forma:

$$\rho = R \frac{A}{L} \tag{5}$$

onde A é a área da seção reta perpendicular à direção de uma corrente elétrica que percorre a amostra e L é a distância entre dois pontos da amostra em que a tensão é medida.

Deve-se frisar que as medidas de resistividade elétrica são muito sensíveis à defeitos puntiformes, os quais, em virtude de suas pequenas dimensões, são dificilmente detectados por técnicas diretas. Por esse motivo a técnica de medidas de resistividade elétrica é especialmente indicada em casos que envolvem o endurecimento por precipitação (PADILHA; SICILIANO Jr., 2005).

Com relação ao aço EUROFER-97, objeto de estudo desse trabalho, existem poucos dados na literatura a respeito de suas propriedades elétricas (SINGH et al., 2005; MERGIA; BOUKOS, 2008). Mergia e Boukos (2008) reportaram sobre a resistividade elétrica do aço EUROFER-97 no intervalo de temperaturas entre a temperatura ambiente até 900 K (MERGIA; BOUKOS, 2008). Por outro lado, Singh et al. (2005) colaboradores reportaram sobre a resistividade elétrica do aço EUROFER-97 (obtida em temperatura ambiente) antes e depois de irradiação com nêutrons.

2.5 Propriedades magnéticas

O comportamento de um material em relação a um campo magnético aplicado depende da origem de seus dipolos magnéticos e da natureza da interação entre eles. Dentre os diversos tipos de magnetismo os mais comumente citados são: paramagnetismo, diamagnetismo e ferromagnetismo (CALLISTER, 2005).

O diamagnetismo é uma forma muito fraca de magnetismo e persiste somente enquanto um campo magnético externo está sendo aplicado. A magnitude do momento magnético induzido no material diamagnético é extremamente pequena e o mesmo é induzido em uma direção oposta à direção do campo magnético aplicado. O diamagnetismo é encontrado em todos os materiais. Entretanto, uma vez que ele é tão fraco, pode ser observado apenas quando outros tipos de magnetismo estão totalmente ausentes (CALLISTER, 2005).



Figura 5. Representação esquemática de domínios em um material ferromagnético. As setas representam os dipolos magnéticos atômicos (CALLISTER, 2005).

Os materiais paramagnéticos possuem momentos de dipolo permanentes, os quais apresentam orientação aleatória na ausência de um campo magnético. O paramagnetismo resulta quando esses dipolos magnéticos se alinham na direção de um campo externo (CALLISTER, 2005).

Os materiais ferromagnéticos apresentam uma alta magnetização (M) induzida por um campo magnético externo. Esta alta magnetização contribui de forma predominante para a densidade de fluxo magnético (B), dada pela equação 6:

$$\mathbf{B} = \boldsymbol{\mu}_0 \left(\mathbf{H} + \mathbf{M} \right) \tag{6}$$

sendo H o campo magnético aplicado e μ_0 a permeabilidade magnética do vácuo ($4\pi x 10^{-7}$ H/m) (CALLISTER, 2005).

Um material ferromagnético é constituído de domínios magnéticos. Cada domínio possui uma magnetização espontânea, mas de domínio para domínio a magnetização não tem a mesma direção, como ilustrado na Fig.5. Os domínios possuem dimensões microscópicas e, para uma amostra policristalina, cada grão pode consistir em mais de um único domínio (CALLISTER, 2005). Portanto, a magnetização resultante de um material



Figura 6. Densidade de fluxo magnético B em função do campo magnético aplicado H. O ciclo de histerese está representado pela curva contínua; a curva tracejada indica a magnetização inicial (CALLISTER, 2005).

ferromagnético pode ser pequena ou até mesmo nula, o que caracteriza o estado desmagnetizado. Quando um material ferromagnético que se encontra desmagnetizado é submetido a um campo magnético H, a distribuição dos domínios é modificada, dando origem à curva de magnetização inicial, a qual está representada na Fig. 6. À medida que H é aumentado, os domínios mudam de forma e de tamanho por meio da movimentação das paredes de domínios. Com o aumento do campo magnético a magnetização tende a saturar, resultando na magnetização de saturação (M_S). Nesse estágio, é como se todo o material fosse constituído por um único domínio, com momentos magnéticos perfeitamente alinhados com o campo H. A partir da saturação, à medida que H é reduzido, a curva não retorna ao seu trajeto original. Ou seja, a curva de magnetização em função do campo aplicado para um material ferromagnético apresenta comportamento irreversível ou histerético. Como ilustrado na Fig. 6, para H novamente igual a zero, o material possui magnetização não nula, que é denominada de magnetização remanente (M_R). A partir daí, para que a magnetização novamente alcance o valor zero, a direção do campo H precisa ser revertida até que o campo H_c, denominado campo coercivo, seja atingido. Aumentando-se ainda mais a intensidade do campo magnético aplicado, o material novamente atinge a magnetização de saturação, com todos os momentos magnéticos novamente alinhados na direção do campo aplicado (ponto S' na Fig. 6). Com relação ao ciclo de histerese representado na Fig. 6, deve-se salientar que a área no interior desse ciclo representa uma perda de energia magnética por unidade de volume do material (perdas histeréticas), a qual é manifestada na forma de calor gerado no interior da amostra (CALLISTER, 2005).

Com relação a um material ferromagnético monocristalino, a curva de magnetização é diferente dependendo da direção em que o campo magnético é aplicado. Materiais como o ferro que apresentam simetria cúbica, possuem três tipos de eixos de alta simetria, os eixos <100>, <110> e <111>. A magnetização ao longo do eixo <100> é a maior e alcança o valor máximo em baixos campos, sendo esta a direção de fácil magnetização. Entretanto, para os eixos <110> e <111> o valor máximo para a magnetização será alcançado em campos mais altos. Este comportamento da magnetização pode ser observado nas curvas de magnetização para o ferro monocristalino apresentadas na Fig. 7 (LACHEISSERIE; GIGNOUX; SCHLENKER, 2005).

O valor de magnetização de saturação está diretamente relacionado à fração da fase ferromagnética presente no material. Entretanto, a forma como é atingida a saturação varia de acordo com a orientação do campo em relação aos eixos de fácil magnetização da amostra e também das condições metalúrgicas do material (CHEN, 1986). De acordo com Zhao e colaboradores (ZHAO et al., 2001), a aproximação para a saturação é dada pela seguinte expressão:

$$M = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) \tag{7}$$

onde M_s é a magnetização de saturação e os parâmetros a e b são constantes positivas. De acordo com Zhao e colaboradores, a constante "a" surge a partir de defeitos microestruturais do material em escala nanométrica e o parâmetro "b" surge a partir da anisotropia do cristal (ZHAO et al., 2001). Várias outras equações são propostas para descrever a aproximação para saturação, entre elas a equação (8) (CHEN, 1986; ZHANG, 2010):

$$M = M_S \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} - \cdots \right) + \chi H$$
(8)

Segundo Chen (1986), o termo " χ H" indica um aumento na magnetização espontânea quando um alto campo é aplicado, o qual reduz o desalinhamento dos spins



Figura 7. Curvas de magnetização para o ferro puro monocristalino quando o campo é aplicado ao longo das três direções de alta simetria. M, magnetização e H campo (LACHEISSERIE; GIGNOUX; SCHLENKER, 2005).

causado por agitação térmica. Assim sendo, este termo é desprezível em T = 0 K. É importante frisar que não existe consenso quanto à interpretação física das constantes "a", "b" e " χ ". Segundo um trabalho relativamente recente de Zhang et. al. (2010) ainda existe muita controvérsia a respeito dessa questão. De acordo com esse trabalho (ZHANG et al., 2010), as constantes "a", "b" e " χ " que aparecem na Eq. 7 são todas dependentes da anisotropia dos materiais ferromagnéticos, sendo a constante "b" dominante em altos campos magnéticos. De fato, Chikazumi (1997) assumiu que:

$$M(T) \approx -\frac{M_s(T)}{H^2} \tag{9}$$

Com base em (9), Chikazumi analisou dados para Fe e Ni e também verificou que a aproximação para saturação é dominada pelo termo 1/H².

As características microestruturais dos aços têm um importante efeito sobre as suas propriedades magnéticas (SABLIK, 2001). Contornos de grão, discordâncias, precipitados ou ainda tensões residuais atuam como centros de aprisionamento para as paredes dos domínios, afetando o comportamento histerético das propriedades magnéticas do material (SABLIK, 2001; GURRUCHAGA et al., 2008). Desse modo, propriedades como coercividade, remanência e perdas histeréticas são diretamente afetadas pela microestrutura. Além disso, se os cristalitos constituintes de um material policristalino possuírem uma orientação preferencial (ou textura), então a energia necessária para magnetizar o material dependerá da direção do campo aplicado (GURRUCHAGA et al., 2008). A relação entre a textura do material e as propriedades magnéticas é um assunto amplamente investigado no que se refere aos chamados aços elétricos, com o objetivo de se encontrar texturas favoráveis e tamanhos de grão para modificar as propriedades magnéticas desses materiais (BOER; WIETING, 1997; LANDGRAF et al., 2000).

O campo coercivo (H_c) é um dos parâmetros magnéticos mais utilizados para a detecção de mudanças microestruturais em diferentes materiais (MARTINEZ-DE-GUERENU et al., 2004; OYARZÁBAL et al., 2007). A coercividade reflete a intensidade de aprisionamento das paredes dos domínios magnéticos, sendo fortemente afetada pelo tamanho de grão (d) e pela densidade de discordâncias (τ). Considerações teóricas e experimentais indicam que (MARTINEZ-DE-GUERENU et al., 2004; OYARZÁBAL et al., 2007):

$$H_c \propto \sqrt{\tau}$$
 (10)
 $H_c \propto \frac{1}{d}$ (11)

Essas equações refletem o fato de que o aumento na densidade de discordâncias e o decréscimo de tamanho de grão acarretam um maior aprisionamento das paredes dos domínios e, portanto, aumentam a coercividade do material. Segundo Martinez-de-Guerenu et al. (2004), para um aço de baixo carbono recozido em baixas temperaturas, o campo coercivo mostra-se mais sensível do que os testes de microdureza para a detecção de mudanças microestruturais no material, como ilustrado na Fig. 8. Essa figura mostra a evolução da dureza e do campo coercivo em função do tempo de recozimento em diversas temperaturas até 600°C para um aço de baixo carbono, quando ocorre a recuperação do material (MARTINEZ-DE-GUERENU et al., 2004). A partir da Fig. 8(a) é visto que para recozimentos realizados em até 500°C, a dureza do aço é quase insensível à variação da temperatura de recozimento T, para T \leq 500°C. Dado que durante a recuperação ocorre uma sensível diminuição de discordâncias no material, os resultados mostrados na Fig. 8(b) estão em concordância com o que é previsto pela Eq. 10 (MARTINEZ-DE-GUERENU et al., 2004).


Figura 8. Para um aço de baixo carbono são mostradas: (a) evolução da dureza e (b) evolução do campo coercivo relativo em função do tempo de recozimento em diversas temperaturas. Em (b), $H_{c_{def}}$ é o campo coercivo do espécime antes do recozimento (MARTÍNEZ-DE-GUERENU et al., 2004).

Ainda com relação à movimentação das paredes dos domínios, a presença de inclusões ou partículas no material é um fato que requer muita atenção. O mecanismo no qual o movimento das paredes dos domínios é impedido por essas partículas depende do tamanho relativo delas comparado à espessura da parede (CULLITY, 1972; ARZT, 1998; BYEON; KWUN, 2003). O valor geralmente aceito para a espessura das paredes dos domínios é da ordem de centenas de Å, sendo que para o ferro puro esse número é cerca de 300 Å (CULLLITY, 1972). Considerando-se uma partícula de raio R e uma parede de domínio com espessura δ , de acordo com Arzt (ARZT, 1998) se R << δ , H_c \propto R enquanto que se R >> δ , H_c \propto 1/R. O máximo valor de H_c é esperado quando R $\approx \delta$ (ARZT, 1998).

Com relação aos aços RAFM – EUROFER, poucos trabalhos na literatura reportam sobre suas propriedades magnéticas (TAVASSOLI et al., 2004; MERGIA; BOUKOS, 2008; RENZETTI et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2013). Tavassoli et al. (2004), Mergia e Boukos (2008) obtiveram laços de histerese para o aço EUROFER-97 como obtido no intervalo de temperaturas entre a temperatura ambiente e 900 K. A partir desses laços foram obtidas a dependência da temperatura do campo coercivo, remanência e magnetização de saturação do aço EUROFER-97 (TAVASSOLI et al., 2004; MERGIA; BOUKOS, 2008). Renzetti et al. (2011) reportaram sobre a relação entre a microestrutura e o campo coercivo do aço ODS-EUROFER. Nesse caso foram obtidos laços de histerese em temperatura ambiente para amostras do aço ODS-EUROFER recozidas em temperaturas até a ordem de 1350°C (RENZETTI et al., 2011). Os resultados obtidos por Oliveira et al. (2013) são discutidos no item 2.6.

2.6 Motivação para esse trabalho

Nesta seção são mostrados resultados recentes que motivaram o presente trabalho.

A Fig. 9 mostra a curva de microdureza Vickers e valores de campo coercivo para o aço EUROFER 97 com redução de 80%, recozido em diversas temperaturas até 1350°C, por 1 h. Com relação à microdureza, essa figura mostra que a recuperação desse material ocorre para T < 400°C e que a recristalização ocorre no intervalo de temperatura 400°C < T < 800°C (OLIVEIRA et al., 2013). Para recozimentos em temperaturas acima de 800°C, seguidos de resfriamento ao ar, o material sofre transformação martensítica. Essa transformação é caracterizada por um substancial aumento na densidade de discordâncias, pelo aparecimento de um grande número de interfaces no material (ripas martensíticas) e pela dissolução das partículas de $M_{23}C_6$. Em consequência dessa transformação, ocorre um substancial aumento na microdureza do material para recozimentos acima de 800°C, como evidenciado na Fig. 9. A partir dessa figura é também mostrado que, pelo menos a nível qualitativo, o campo coercivo e a microdureza apresentam a mesma tendência (OLIVEIRA et al., 2013).



Figura 9. Campo coercivo e microdureza Vickers em função da temperatura de recozimento (por 1 h) para o aço EUROFER-97 com 80% de redução (OLIVEIRA et al., 2013).

A Fig. 10 mostra o efeito do revenimento realizado em 550° e 750°C sobre a microdureza Vickers das amostras recozidas no intervalo de temperatura entre 900°C e 1350°C. Para comparação, nessa figura também são mostrados os valores correspondentes de microdureza antes do revenimento. O revenimento em 750°C promove um substancial amolecimento no material. Entretanto, as amostras revenidas em 550°C apresentam valores de microdureza ligeiramente mais altos do que as amostras antes do revenimento (OLIVEIRA et al., 2013).

A Fig. 11 mostra os valores de campo coercivo para as mesmas amostras reportadas na Fig. 10. Para ambas as temperaturas de revenimento, ocorre uma substancial diminuição do campo coercivo, sendo a maior redução verificada para o revenimento em mais alta temperatura (750°C) (OLIVEIRA et al., 2013).



Figura 10. Microdureza Vickers para o aço EUROFER-97 em função da temperatura de recozimento (no campo austenítico) após redução de 80% (por 1 h), com posterior revenimento em 550° e 750° C (por 2 h) (OLIVEIRA et al., 2013).



Figura 11. Campo coercivo para o aço EUROFER-97 em função da temperatura de recozimento (no campo austenítico) após redução de 80% (por 1 h), com posterior revenimento em 550° e 750° C (por 2 h) (OLIVEIRA et al., 2013).

A partir dos resultados mostrados nas Figs. 10 e 11 para o aço EUROFER-97, temse que para o revenimento em T = 550° C a microdureza e o campo coercivo apresentam tendências opostas. Isto vai de encontro ao observado para este mesmo material recozido em uma ampla faixa de temperaturas entre 200° e 1350°C, como mostrado na Fig. 9. Devese frisar que, para o aço ODS-EUROFER recozido no intervalo 200°C – 1350°C foi também observado que a microdureza Vickers e o campo coercivo apresentam a mesma tendência, o mesmo valendo para as amostras revenidas em 550° e 750°C por 2 h (RENZETTI et al., 2011).

Tendo em vista os resultados mostrados nas Figs. 9-11 surgiu a motivação para um estudo sistemático sobre o efeito da temperatura de revenimento na microestrutura do aço EUROFER-97. Além das medidas de microdureza, medidas magnéticas e de resistividade elétrica foram as técnicas escolhidas para esse estudo, já que essas são fortemente influenciadas pela microestrutura do material, como exposto nos itens 2.4 e 2.5.

Na condição como-recebido, o aço EUROFER-97 atinge completa austenitização quando tratado em temperaturas acima de 900°C e apresenta tamanhos de grão bem distintos quando tratado em 1050° e 1150°C (MATERNA-MORRIS et al., 2007). Após austenitização em 1050°C por 30 min, o tamanho de grão no aço EUROFER-97 varia entre 6 e 22 µm, e para 1150°C por 30 min o tamanho de grão varia entre 90 e 180 µm (MATERNA-MORRIS et al., 2007). Além disso, não foi observada uma variação significativa no tamanho de grão após revenimento do material em uma temperatura da ordem de 700°C (MATERNA-MORRIS et al., 2007). Como dito acima, para o aço EUROFER-97 tamanhos de grão austeníticos bem distintos são obtidos após tratamentos térmicos em 1050°C e 1150°C (MATERNA-MORRIS et al., 2007). Portanto, com o objetivo de investigar o efeito do tamanho de grão austenítico sobre o revenimento do aço EUROFER-97, as temperaturas de austenitização escolhidas para esse trabalho foram 1050°C e 1150°C.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material de partida

O aço EUROFER-97 investigado nesse trabalho foi gentilmente cedido pelos Dr. Anton Möslang e Dipl. Ing. Rainer Lindau, ambos pesquisadores do KIT (Karlsruhe Institut für Technologie – Alemanha). O material foi fornecido na forma de uma chapa com 8 mm de espessura, após tratamento térmico de 980°C por 15 min, seguido de revenimento em 760°C por 90 min (MATERNA-MORRIS et al., 2007). A Tabela 1 mostra a composição química nominal desse aço. Após redução em espessura de ~ 80%, a frio, a espessura final da chapa do aço EUROFER-97 utilizada foi de 1,8 mm.

Elemento	% emmassa	Elemento	% emmassa
Cr	$8,95 \pm 0,05$	Y	-
С	$0,106 \pm 0,001$	Nb	$0,000042 \pm 0,00001$
Mn	$0,544 \pm 0,005$	Мо	< 0,00017
Si	-	Ni	$0,0157 \pm 0,0037$
Р	< 0,00015	Cu	$0,0030 \pm 0,0021$
S	< 0,001	Al	$0,0285 \pm 0,0078$
V	$0,35 \pm 0,091$	Ti	-
W	$1,\!109\pm0,\!012$	Со	$0,0075 \pm 0,0026$
Та	$0,197 \pm 0,053$	0	$0,0012 \pm 0,0001$
В	0,00024 ± 0,00001	N	0,036 ± 0,001

Tabela 1 - Composição química nominal do aço EUROFER-97. Ferro complementa acomposição.

3.2 Corte e tratamento térmico das amostras

A partir da chapa do aço EUROFER-97 com 1,8 mm de espessura foram obtidas amostras utilizando-se de uma cortadeira de baixa velocidade ISOMET 1000 da Buehler. Foram obtidas amostras com as seguintes dimensões aproximadas:

- a) 5 x 3 x 1,8 mm³, utilizadas para as medidas de magnetização e de microdureza;
- b) 12 x 3 x 1,8 mm³, para as medidas de resistividade elétrica.

Para ambos os conjuntos de amostras, o maior comprimento foi obtido no sentido paralelo à direção de laminação. Após o corte, as amostras foram encapsuladas em tubos de quartzo, sob vácuo, e tratadas termicamente em fornos resistivos tubulares da marca Lindberg-Blue seguidas de resfriamento ao ar. O tratamento para austenitização do material foi feito em duas temperaturas: 1050°C por 30 min e 1150°C também por 30 min. Após austenitização, o material foi submetido a diversos revenimentos por 2 h cada nas seguintes temperaturas: 300, 400, 450, 475, 500, 525, 550, 600, 700 e 800°C.

3.3 Medidas de magnetização

As medidas magnéticas foram obtidas utilizando-se um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) da *EG&G Princeton Applied Research* instalado no Instituto de Física da USP. Utilizando-se o VSM foram obtidos os laços de histerese (momento magnético versus campo aplicado, μ x H) para as amostras deformadas e recozidas do aço EUROFER, com dimensões de ~ 5 x 3 x 1,8 mm³. Essas curvas foram obtidas em temperatura ambiente, com o campo magnético aplicado paralelo à maior dimensão da amostra (5 mm), a qual é paralela à direção de laminação (DL). O máximo campo aplicado foi de 16 kOe. Partindo-se de H = 0, os laços de histerese foram obtidos com as seguintes taxas de variação de campo aplicado: 0,4 kOe/min para |H| < 0,5 kOe, 1,8 kOe/min para 0,5 kOe < |H|< 5 kOe e 10 kOe/min para 5 kOe < |H|< 16 kOe. A partir da curva de magnetização inicial, a aproximação para a saturação foi analisada de acordo com as Eq. 7 e 9. A partir dos laços de histerese foram obtidos os valores de campo coercivo e de magnetização de saturação. O erro na determinação do campo coercivo foi de ± 5 Oe e o erro na determinação da magnetização de saturação foi de 3% do valor medido.

3.4 Preparação metalográfica e medidas de microdureza Vickers

As mesmas amostras utilizadas para medidas de magnetização foram embutidas e preparadas metalograficamente para medidas de microdureza. As amostras foram embutidas à quente em resina fenólica e posteriormente lixadas e polidas utilizando-se uma politriz automática *LecoSpectrum SystemTM1000*. No processo de polimento foi utilizado feltro OP-CHEM e solução de polimento OP-U da *Struers*. Para cada amostra, foi preparada metalograficamente a face paralela à direção de laminação. As medidas de microdureza foram realizadas utilizando-se um microdurômetro da Buehler – Micromet 2004, com carga de 200 g aplicada por 30 s na região central da amostra, mantendo-se uma distância de no mínimo 4 indentações entre uma medida e outra. Para cada amostra foram realizadas dez medidas de microdureza, para a obtenção do valor médio da microdureza Vickers e o seu respectivo erro.

3.5 Caracterização microestrutural via microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Amostras representativas desse trabalho foram preparadas metalograficamente como descrito no item 3.4 para obtenção de imagens via microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para isso foram utilizados os seguintes equipamentos: HITACHI TM 3000 e FEI INSPECT S50. Este último equipamento está instalado no DEMa-UFSCar. Utilizando-se o microscópio FEI INSPECT S50 foram também realizados medidas de composição em algumas amostras utilizando-se a técnica de EDS (espectroscopia de energia dispersiva).

3.6 Medidas de resistividade elétrica

Medidas de resistência elétrica em função da temperatura, R(T), foram feitas nas amostras com dimensões de 12 x 3 x 1,8 mm³, pelo método das quatro pontas. Os contatos na amostra foram feitos utilizando-se prata epóxi, como mostrado na Fig. 12. As medidas de resistência elétrica foram feitas utilizando-se o sistema EverCool II da Quantum Design, com temperaturas variando de 300 a 4,2 K. Para essas medidas o valor de corrente utilizado foi de 5 mA para todas as amostras. Os valores de resistividade elétrica (ρ) das amostras foram obtidos utilizando-se a Eq. 5, tomando-se como L a distância entre os terminais de tensão e A é a área da seção transversal da amostra. Sendo ρ dado pela equação (5), da teoria de erros (VUOLO, 1995) temos que:

$$\left(\frac{d\rho}{\rho}\right)^2 = \left(\frac{dR}{R}\right)^2 + \left(\frac{dA}{A}\right)^2 + \left(\frac{dL}{L}\right)^2 \tag{12}$$

onde dp, dR, dA e dL são os erros correspondentes às determinações de ρ , R, A e L, respectivamente. Com relação ao lado direito da eq. (12), dadas as condições experimentais o terceiro termo é muito superior aos demais de modo que:

$$d\rho \cong \rho \frac{dL}{L}$$
 (13)

O erro na determinação da resistividade elétrica (dp) foi então determinado com base na equação (13), sendo L a distância entre os contatos de tensão e dL a espessura média desses contatos.



Figura 12. Suporte de amostras para medidas de resistência elétrica. No centro é mostrada a amostra com quatro contatos.

3.7 Simulação termodinâmica computacional

Cálculos termodinâmicos computacionais de estabilidade de fases foram feitos considerando-se a composição nominal do aço EUROFER-97 (Tabela 1). As simulações foram feitas usando os programas comerciais Thermo-Calc Classic S e Thermo-Calc for Windows 5, juntamente com a base de dados termodinâmicos específica para aços e ligas ferrosas TCFE 7. Utilizando-se desses programas, calculou-se a fração molar das fases presentes no material em função da temperatura, em condições de equilíbrio termodinâmico e a uma pressão de 1 atm.

4. **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

4.1 Simulação termodinâmica computacional

A Fig. 13 mostra a simulação das fases presentes no material e suas frações em função da temperatura, utilizando-se de cálculos termodinâmicos. Essa simulação foi comparada à reportada por Tan, Yang e Busby (2012) no que se refere às principais fases presentes no material (vide Fig. 2). Note que a curva referente aos precipitados do tipo VN na Fig. 13 corresponde à curva indicada por (V,Ta)(N,C) na Fig. 2. Com relação aos precipitados ricos em Ta, a curva TaC na Fig. 13 corresponde à curva (Ta,V)C na Fig. 2. A partir da comparação entre as Figs. 13 e 2, exceto pela fase rica em Ta, observou-se uma boa concordância entre a simulação feita para o aço Eurofer-97 investigado nesse trabalho e a simulação feita por Tan, Yang e Busby (2012). Essa discrepância quanto à fase rica em Ta se dá tanto do ponto de vista da fração molar como do ponto de vista do intervalo de temperatura onde a fase é estável. De acordo com Tan, Yang e Busby (2012) a fase rica em Ta é estável em temperaturas abaixo de ~ 1300 K (~1027°C), como mostrado na Fig. 2. Para a simulação feita nesse trabalho (vide Fig. 13), precipitados ricos em Ta existem no material em temperaturas abaixo de ~ 1200°C. A partir da comparação entre as Figs. 2 e 13, a discrepância no que se refere às partículas ricas em Ta pode ser atribuída a dois fatores:

i) a base de dados utilizada por Tan, Yang e Busby (2012) originalmente não continha informações sobre sistemas contendo o elemento Ta e necessitou ser modificada para incluir informações a respeito desse elemento. Por outro lado, os cálculos termodinâmicos do presente trabalho foram efetuados com uma base de dados (TCFE-7) que, originalmente, traz informações sobre o Ta baseadas em diversos trabalhos experimentais;
ii) a composição do aço RAFM reportado por Tan, Yang e Busby (2012) é similar, mas não idêntica à composição do aço RAFM investigado nessa Dissertação. As principais diferenças se referem aos teores de Si e N. Para o aço Eurofer-97 investigado nesse trabalho praticamente não existe Si e o teor de N é de 0,036 (%p). Para o aço reportado por Tan, Yang e Busby (2012) como mencionado no item 2.2, os teores de Si e N são, respectivamente, 0,25 e 0,06 (%p). Note que o teor de N é praticamente o dobro do valor encontrado para o aço Eurofer-97 investigado nesse trabalho.



Figura 13. Simulação das fases presentes no aço Eurofer-97 e suas frações em função da temperatura, utilizando-se de cálculos termodinâmicos computacionais.

4.2 Caracterização microestrutural via microscopia eletrônica de varredura

As Figs. 14-17 mostram as microestruturas das amostras tratadas em 1050°C por 30 min, sem revenimento e após revenimento em 300°C, 525°C e 800°C. As Figs. 18-21 mostram as imagens correspondentes para as amostras austenitizadas em 1150°C por 30 min, todas com o mesmo aumento (10000 vezes). A partir das Figs. 14, 15, 18 e 19 chama atenção o fato de que é possível a visualização de partículas nas amostras revenidas em 300°C e também para as amostras sem revenimento. De acordo com Materna-Morris et al. (2007) a precipitação de nitretos começa a ocorrer no aço Eurofer-97 para revenimentos em temperaturas da ordem de 500°C por 2 h. Ainda com relação aos precipitados, em um trabalho recente foi reportado que precipitados do tipo VN surgem no aço Eurofer-97 no intervalo de temperatura de 650°C-750°C e que estes precipitados frequentemente servem como sítios de nucleação heterogênea para precipitados do tipo $M_{23}C_6$ (M= Cr, Fe) (KLIMEMNKOV et al., 2012).

Para um melhor entendimento da natureza das partículas visualizadas nas amostras martensíticas (sem revenimento), nas Figs. 22 e 23 são mostradas duas delas, encontradas nas amostras tratadas em 1050°C e 1150°C, respectivamente. Nas mesmas figuras também



Figura 14. Microestrutura do aço Eurofer-97 (redução de 80%) austenitizado em 1050°C por 30 min (MEV).



Figura 15. Microestrutura do aço Eurofer-97 (redução de 80%) austenitizado em 1050° C por 30 min e revenido em 300° C por 2 h (MEV).



Figura 16. Microestrutura do aço Eurofer-97 (redução de 80%) austenitizado em 1050° C por 30 min e revenido em 525° C por 2 h (MEV).



Figura 17. Microestrutura do aço Eurofer-97 (redução de 80%) austenitizado em 1050° C por 30 min e revenido em 800°C por 2 h (MEV).



Figura 18. Microestrutura do aço Eurofer-97 (redução de 80%) austenitizado em 1150° C por 30 min (MEV).



Figura 19. Microestrutura do aço Eurofer-97 (redução de 80%) austenitizado em 1150° C por 30 min e revenido em 300°C por 2 h. (MEV).



Figura 20. Microestrutura do aço Eurofer-97 (redução de 80%) austenitizado em 1150° C por 30 min e revenido em 525° C por 2 h. (MEV).



Figura 21. Microestrutura do aço Eurofer-97 (redução de 80%) austenitizado em 1150°C por 30 min e revenido em 800°C por 2 h. (MEV).







Figura 22. (a) Imagem de uma inclusão no aço Eurofer-97 (redução de 80%) austenitizado em 1050°C por 30 min e resfriado ao ar; (b) composição química da mesma inclusão (EDS-MEV).



(a)



(b)

Figura 23. (a) Imagem de uma inclusão no aço Eurofer-97 (redução de 80%) austenitizado em 1150°C por 30 min e resfriado ao ar e (b) composição química da mesma inclusão (EDS-MEV).

é mostrada a composição química dessas partículas, obtidas por EDS. A partícula mostrada na Fig. 22(a) tem um formato esférico com um diâmetro da ordem de 1,1 µm e a partícula mostrada na Fig. 23(a) tem um formato alongado, com a maior dimensão da ordem de 3 µm. Ambas as partículas são ricas em V e Ta. De acordo com Materna-Morris et al. (2007), para o aço Eurofer-97 investigado nesse trabalho, no estado como recebido (vide item 3.1), foram verificadas inclusões ricas em Ce, Ta e Al provenientes do uso de agentes desoxidantes no banho metálico, com tamanhos da ordem de µm e, em menor número, partículas de Al₂O₃ com diâmetro de até 40 µm. Inclusões também foram detectadas por Fernández et al. (2001) em um aço Eurofer-97 com composição semelhante ao investigado nessa Dissertação, após austenitização em 980°C por 27 min seguida de revenimento em 760°C por 90 min. Esse tratamento térmico é praticamente idêntico ao último tratamento térmico sofrido pela chapa de aço Eurofer-97 cedida para a execução desse trabalho (vide item 3.1). De acordo com Fernández et al. (2001), observações ópticas revelaram a presença de inclusões no aço Eurofer-97 no estado como recebido (revenido) com formatos esférico e também alongado. Análises via EDS mostraram que vários tipos de inclusões estão presentes, inclusive inclusões ricas em Ta e V. O tamanho das inclusões observadas por Fernández e colaboradores varia de 0,6 a 1,4 µm para as inclusões ricas em Ta, entretanto inclusões mais complexas contendo V de até cerca de 4 µm foram detectadas. No mesmo material, utilizando-se de microscopia eletrônica de transmissão, Fernández et al. (2001) e Fernández et al. (2002) detectaram precipitados do tipo M₂₃C₆, em maior número, e também precipitados do tipo (Ta,V)C. Os precipitados M23C6 apresentam tamanho de 25-210 nm e os precipitados ricos em Ta e V apresentam tamanho no intervalo 8-40 nm (FERNÁNDEZ et al., 2001; FERNÁNDEZ et al., 2002). Portanto, com base nos trabalhos reportados por Materna-Morris et al. (2007) e Fernández et al. (2001), a partir da dimensão e composição das partículas mostradas nas Figs. 22 e 23, provavelmente essas partículas são inclusões.

Deste modo, os resultados mostrados nas Figs. 14, 18, 22 e 23 (referentes às amostras sem revenimento) mostram que, após redução de 80%, os tratamentos de austenitização não levaram à completa dissolução das partículas presentes no material como recebido. De acordo com os cálculos termodinâmicos apresentados na Fig. 13, em 1050°C e 1150°C é possível a presença de partículas ricas em Ta e V na microestrutura do aço Eurofer-97. Entretanto, as dimensões das partículas visualizadas nas Figs. 22 e 23 indicam que essas partículas são inclusões e não precipitados.

Para revenimentos em temperaturas maiores que 500°C é esperada a precipitação de partículas do tipo $M_{23}C_6$ e (Ta,V)C (MATERNA-MORRIS et al., 2007; KLIMENKOV et al., 2012). Os precipitados do tipo $M_{23}C_6$ são em maior número e, segundo Schaeublin e colaboradores (SCHAEUBLIN et al., 2002), diferentemente do observado por Fernández e colaboradores (FERNÁNDEZ et al., 2001; FERNÁNDEZ et al., 2002), esses precipitados podem ter tamanho de até 1 µm. Portanto, nas imagens mostradas para as amostras revenidas em 525 e 800°C (Figs. 16, 17, 20 e 21), grande parte das partículas visualizadas são provavelmente precipitados do tipo $M_{23}C_6$. Precipitados do tipo (Ta,V)N certamente estão presentes na microestrutura, porém, dadas as suas pequenas dimensões, somente poderiam ser visualizados utilizando-se microscopia eletrônica de transmissão (FERNÁNDEZ et al., 2002; KLIMENKOV et al., 2012). Nas Figs. 24 e 25 são mostradas duas partículas aleatoriamente escolhidas nas amostras revenidas em 525°C após austenitização em 1050 e 1150°C, respectivamente. A partícula mostrada na Fig. 24 é rica em vanádio e a mostrada na Fig. 25 é rica em Ta. Novamente, a dimensão e composição dessas partículas indicam que são inclusões.

Como mencionado anteriormente, os precipitados dos tipos VN e $M_{23}C_6$ encontram-se preferencialmente nos contornos de grão e nas ripas da estrutura martensítica do material (KLIMENKOV et al., 2012). Essa característica é bem ilustrada na Fig. 26, a qual mostra a microestrutura do aço Eurofer-97 austenitizado em 1150°C e revenido em 800°C. Nessa imagem são visualizados contornos nitidamente delineados por partículas. Certamente, a maioria dessas partículas são precipitados do tipo $M_{23}C_6$.

Fernández et al. (2002) investigaram a variação do tamanho dos precipitados do tipo $M_{23}C_6$ e MX (M = Ta, V; X = C, N) para amostras do aço Eurofer-97 recozidas em 500°C por 5000 h e em 600°C por 1000 h. Esses tratamentos térmicos foram realizados após normalização das amostras em 980°C por 27 min, seguida de revenimento em 760°C por 90 min. Com relação aos precipitados do tipo MX, observou-se uma variação em tamanho de ~10 nm para 60 nm e de ~ 10 nm para 100 nm para os tratamentos realizados em 500°C por 5000 h e em 600°C por 1000 h (FERNÁNDEZ et al., 2002), respectivamente. Ou seja, a temperatura de recozimento é determinante para o engrossamento dos precipitados. No presente trabalho não foi possível analisar a composição química de algumas partículas visualizadas nas amostras investigadas, as quais têm dimensões estimadas de até aproximadamente 300 nm. Uma das



(a)



(b)

Figura 24. (a) Imagem de uma inclusão no aço Eurofer-97 (redução de 80%) austenitizado em 1050° C por 30 min e revenido em 525° C por 2 h e (b) composição química da mesma inclusão (EDS-MEV).



(a)



(b)

Figura 25. (a) Imagem de uma inclusão no aço Eurofer-97 (redução de 80%) austenitizado em 1150°C por 30 min e revenido em 525°C por 2 h; e (b) composição química da mesma inclusão (EDS-MEV).



Figura 26. Microestrutura do aço Eurofer-97 (redução de 80%) austenitizado em 1150°C por 30 min e revenido em 800°C por 2 h (MEV).

menores partículas analisadas tem dimensão de ~ 340 nm (vide Fig. 25). Nesse trabalho as amostras foram tratadas primeiramente em 1050° C e 1150° C. Como dito anteriormente, segundo a Fig. 13 é possível a existência de partículas ricas em Ta e V nessas temperaturas. Ou seja, o tratamento térmico nessas temperaturas não irá dissolver as partículas de Ta e V, o que possibilitaria o seu engrossamento, desde que o potencial termodinâmico fosse suficiente para tal. Com base nisso e nos resultados de Fernández et al. (2002), seria interessante analisar a composição química dessas partículas para a determinação da sua origem num trabalho futuro.

4.3 Medidas de microdureza

O valor da microdureza Vickers do aço Eurofer-97 após redução de 80% a frio é de 320 HV-0,2. A Fig. 27 mostra os resultados da microdureza Vickers para as amostras austenitizadas em 1050 e 1150°C por 30 min e também revenidas em diversas temperaturas até 800°C com patamar isotérmico de 2 h em cada temperatura.



Figura 27. (a) Microdureza Vickers em função da temperatura de revenimento para o aço Eurofer-97 (com redução de 80%) após austenitização em 1050°C e 1150°C por 30 min. A duração de cada revenimento foi de 2 h; (b) parte dos dados mostrados em (a), em escala ampliada.

Para entender os resultados mostrados na Fig. 27 é preciso lembrar que uma estrutura martensítica é caracterizada por uma elevada densidade de discordâncias e por um substancial refinamento microestrutural devido ao grande número de interfaces que surgem no material (COSTA E SILVA; MEI, 2008). Com o revenimento, esse refinamento microestrutural é mantido em temperaturas moderadas, seguido da progressiva aniquilação de discordâncias e, em temperaturas suficientemente altas, há ocorrência de precipitação de partículas de segunda fase (GOTTSTEIN, 2004). As partículas mais finas encontradas nos primeiros estágios de precipitação contribuem para o aumento da microdureza enquanto que partículas grosseiras encontradas em temperaturas mais elevadas pouco contribuem para tal (GOTTSTEIN, 2004). A partir da Fig. 27, nota-se que o comportamento das amostras austenitizadas em 1050° e 1150°C é bastante similar. Para revenimentos em até 300°C o amolecimento é pouco significativo e, em temperaturas da ordem de 500°C existe um ligeiro endurecimento do material. Como já citado anteriormente, de acordo com Materna-Morris e colaboradores (MATERNA-MORRIS et al., 2007) em temperaturas da ordem de 500°C ocorre a precipitação de nitretos no aço Eurofer-97. Além disso, Klimenkov e colaboradores reportaram que precipitados do tipo VN surgem no aço Eurofer-97 no intervalo de temperatura de 650°-750°C e que estes precipitados frequentemente servem como sítios para nucleação de precipitados do tipo $M_{23}C_6$ (M= Cr, Fe) (KLIMENKOV et al., 2012). Ainda de acordo com esse segundo trabalho, ambos precipitados são encontrados preferencialmente nos contornos de grão ou das ripas no aço Eurofer-97 (KLIMENKOV et al., 2012). Portanto, de volta à Fig. 27, os resultados sugerem que o início da precipitação deve ocorrer por volta de 500°C, em maior concordância com os resultados reportados por Materna-Morris e colaboradores (MATERNA-MORRIS et al., 2007). Portanto, a queda acentuada de microdureza para revenimentos realizados em temperaturas superiores a 550°C pode ser atribuída à ação simultânea da aniquilação de discordâncias somada ao engrossamento dos precipitados no material (Ostwald ripening) (GOTTSTEIN, 2004). Além disso, à medida que os precipitados $M_{23}C_6$, VN e TaC se formam, eles promovem a diminuição dos teores de N e C na matriz, os quais são importantes endurecedores por solução sólida (MEYERS;CHAWLA,1982). Portanto, um ligeiro aumento de microdureza em torno de 500°C pode ser atribuído à precipitação de partículas de VN, as quais são bem mais finas que as partículas de M₂₃C₆. nesta temperatura. Devido às dimensões das inclusões ricas em Ta presentes no aço Eurofer-97 (vide item 4.2), em geral maiores que 1 µm, elas não tem influência significativa na microdureza do material. Como discutido acima, a microdureza do material apresentou uma mudança significativa a partir de ~500°C, temperatura na qual tem início a precipitação neste aço.

4.4 Medidas magnéticas

A Fig. 28 mostra uma curva típica de magnetização em função do campo aplicado para o aço Eurofer-97. Na Fig. 28(a) é mostrado o laço de histerese completo e também é indicado o valor da magnetização de saturação (M_s). Na Fig. 28(b) é mostrada a parte central do laço de histerese de forma ampliada. O campo coercivo foi tomado como sendo a média aritmética dos valores absolutos dos valores de campo aplicado para os quais o momento magnético é zero. Na Fig. 28(b) é também mostrada parte da curva de magnetização inicial (vide item 4.4.2).

4.4.1 Campo coercivo

A partir dos laços de histerese obtidos para cada uma das amostras investigadas foram obtidos os seus correspondentes valores de campo coercivo. A Fig. 29 mostra os valores de H_c para as amostras revenidas do aço Eurofer-97 em diversas temperaturas até 800°C, as quais foram austenitizadas em duas diferentes temperaturas: 1050° e 1150°C. A partir da Fig. 29, tal como observado a partir das medidas de microdureza, é nítido que os revenimentos realizados em temperaturas acima de 550°C causam uma mudança microestrutural significativa no material. Em comparação ao observado a partir das medidas de microdureza, para revenimentos realizados em temperatura observou-se uma queda do campo coercivo de cerca de 33% e 26%, respectivamente, para as amostras austenitizadas em 1050°C e 1150°C. Ao menos qualitativamente, isto está de acordo com a Eq. 10, segundo a qual H_c $\propto \tau^{1/2}$ (MARTINEZ-DE-GUERENU et al., 2004; OYARZÁBAL et al., 2007). Ou seja, a diminuição da densidade de discordâncias contribui para a diminuição do campo coercivo.

Outra característica interessante dos resultados mostrados na Fig. 29 para revenimentos em até 550°C diz respeito ao tamanho de grão austenítico. Nesse ponto da discussão é importante lembrar que o revenimento em temperaturas da ordem de 760°C não ocasiona mudança no tamanho de grão do material, nem no refinamento



Figura 28. Magnetização em função do campo aplicado para o aço Eurofer-97 tratado em 1050° C, seguido de resfriamento ao ar: (a) laço completo com a indicação da magnetização de saturação M_s; (b) amplificação da parte central do laço de histerese indicando o campo coercivo (H_c) para os dois ramos do laço, bem como parte da curva de M(H) inicial.



Figura 29. Campo coercivo em função da temperatura de revenimento para o aço Eurofer-97 (com redução de 80%) após austenitização em 1050°C e 1150°C por 30 min. A duração de cada revenimento foi de 2 h.

microestrutural produzido pela transformação martensítica (MATERNA-MORRIS et al., 2007). Ainda que apresentem essencialmente o mesmo comportamento, as amostras austenitizadas em 1050°C apresentam valores de campo coercivo ligeiramente superiores aos observados para as amostras austenitizadas em 1150°C. De acordo com a Eq. 11, $H_c \propto 1/d$. Portanto, um menor tamanho de grão leva a um maior valor de H_c . Isso significa que, para revenimentos de até 550°C o tamanho de grão austenítico tem um importante papel no aprisionamento das paredes de domínio do material.

Ainda a partir da Fig. 29, para revenimentos realizados em temperaturas superiores a 550°C, qualitativamente o campo coercivo segue a mesma tendência da microdureza: sofre uma acentuada queda. Comparando-se os resultados referentes aos revenimentos realizados em 550°C e 800°C, a partir das Figs. 27 e 29 observou-se uma queda na microdureza da ordem de 50%, enquanto que para o campo coercivo essa variação foi de ~ 70%.

É bem conhecido que o campo coercivo reflete o aprisionamento das paredes de domínios, como exposto no item 2.5 (MARTINEZ-DE-GUERENU et al., 2004; OYARZÁBAL et al., 2007). No caso em questão, para revenimentos em temperaturas de

até 550°C, as paredes de domínios podem ser aprisionadas pelos contornos de grão, contornos de ripas martensíticas e discordâncias. Para revenimentos acima de 550°C, além desses fatores existe também a contribuição dos precipitados. Da Fig. 29 nota-se que para revenimentos acima de 550°C os valores de H_c para amostras austenitizadas em 1050° e 1150°C são essencialmente os mesmos. Isso significa que, nessa faixa de temperatura de revenimento, o tamanho de grão não é o fator predominante para o comportamento do campo coercivo. A partir da Fig. 29 nota-se também que existe uma evidente mudança na razão de decréscimo de H_c para revenimentos realizados em temperaturas acima de 600°C. De 550°C para 600°C a taxa de decréscimo de H_c é de ~ 0,25 Oe/°C e de 600°C para 800°C essa taxa muda para ~0,08 Oe/°C. Como exposto no item 2.5, a influência dos precipitados sobre o campo coercivo depende da magnitude relativa de seus tamanhos (raio R) em comparação com a espessura das paredes de domínios (δ) (ARZT, 1998). Portanto, uma possível causa da mudança na magnitude relativa entre R e δ nessa temperatura.

A título de comparação, a partir da Fig. 27 temos que a razão de queda da microdureza em função da temperatura de revenimento entre 550° e 600°C é de ~ 1, 4 HV/°C enquanto que entre 600° e 800°C essa taxa muda para ~0,82 HV/°C. A partir dos valores mencionados acima, a correspondente mudança da taxa de decaimento de H_c em 600°C é mais significativa. Portanto, os resultados sugerem que existe uma mudança microestrutural no material também em 600°C, possivelmente relacionada à precipitação de partículas de segunda fase, a qual é mais evidente a partir das medidas de campo coercivo.

Como discutido acima, a queda significativa de H_c ocorre a partir de ~ 550°C, temperatura associada ao início de formação de precipitados no material. Isto é um indicativo de que as inclusões presentes no material, com dimensões muito superiores às apresentadas pelos precipitados, não são fundamentais para o aprisionamento das paredes de domínios do material e, por conseguinte, não apresentam forte influência sobre os valores de H_c .

4.4.2 Aproximação para a magnetização de saturação

Em todas as medidas magnéticas foram também obtidas as curvas de magnetização inicial. Uma curva típica é mostrada na Fig. 30, a qual mostra a curva de M(H) inicial



Figura 30. Curva de M(H) inicial para o aço Eurofer-97 austenitizado em 1050°C, seguido de resfriamento ao ar. A reta em vermelho indica a partir de qual valor de campo a curva de M(H) desvia da linearidade.

obtida para a amostra austenitizada em 1050°C. Sobreposta aos pontos experimentais, na mesma figura é mostrada uma reta (em vermelho), a qual indica a partir de qual valor de campo a curva desvia da linearidade. Excluindo-se os pontos que pertencem à parte linear da curva de M(H) inicial, a parte restante dessa curva que se aproxima da magnetização de saturação foi analisada com base nas equações 7 e 9 (vide item 2.5), como descrito a seguir.

4.4.2.1 Aproximação para saturação com base na Eq. 7.

A partir do ponto onde a curva de M(H) inicial se desvia da linearidade, os dados experimentais foram ajustados a um polinômio de grau 2, sendo y = M e x = 1/H, de tal forma que:

$$Y = A + B_1 x + B_2 x^2 \tag{14}$$

onde $A = M_s$, $B_1 = -M_s a e B_2 = -M_s b$.

A Fig. 31 mostra a curva de M x 1/H para amostra austenitizada em 1050°C/30 min juntamente com a curva de ajuste dos dados a um polinômio de grau 2. Note que o coeficiente de ajuste é R = 0,99995. Esse procedimento foi realizado para todas as amostras. Os valores de R foram todos da ordem de 0,999 ou ainda melhores, com exceção dos revenimentos em 600°C, 700°C e 800°C. Para essas três condições os valores de R foram de, pelo menos, 0,998. Isso significa que a aproximação para saturação da curva de M(H) inicial para o aço Eurofer-97 é bem descrita pela Eq. 7. A partir do ajuste dos dados a um polinômio de grau 2 foram determinados os valores de M_s e coeficientes "a" e "b" (eqs. 7 e 14) para cada amostra, os quais são mostrados nas Fig. 32 e 33, respectivamente.

A austenita é paramagnética, ao passo que a ferrita e a martensita são ambas fases ferromagnéticas (MÉSZÁROS et al., 2005; SHIMOTOMAI et al., 2003). A partir da Fig. 32 observa-se que, na condição sem revenimento, a magnetização de saturação para a amostra austenitizada em 1150°C é maior que a observada na amostra austenitizada em 1050°C. Um maior valor de M_s significa uma maior fração da fase ferromagnética. Entretanto, a diferença observada é da ordem de 3%, próxima do valor do erro considerado para a determinação de M_s. Evidências da presença de austenita retida no aço Eurofer-97



Figura 31. Curva de M em função de 1/H, para os pontos da curva de magnetização inicial que se aproximam da saturação para o aço Eurofer-97 austenitizado em 1050°C por 30 min. A curva em vermelho mostra o ajuste dos dados (R = 0,99995) a um polinômio de grau 2.



Figura 32. Valores de M_s para o aço Eurofer-97 austenitizado em 1050°C e 1150°C em função da temperatura de revenimento. Valores obtidos a partir da Eq. 14.

foram obtidas recentemente por Oliveira utilizando-se a técnica de difração de raios – X em amostras do aço Eurofer-97 nas condições como-recebido e austenitizadas em 1000 e 1100° C por 1 h com resfriamento ao ar (OLIVEIRA, 2013). Constatou-se também que a amostra austenitizada em 1100°C apresenta uma fração de austenita retida ligeiramente maior que a encontrada na amostra austenitizada na menor temperatura, ou seja, 5,9% e 5,8%, respectivamente (OLIVEIRA, 2013). Dado que esta diferença no teor de austenita retida é muito pequena, isto está em razoável concordância com a diferença quanto aos valores de M_s para as amostras sem revenimento investigadas nessa Dissertação. Ainda com relação à austenita retida no aço Eurofer-97, foi reportado por Singh e colaboradores (SINGH et al., 2012) um estudo de espectroscopia Mossbauer em um aço Eurofer-97, o qual mostrou evidências de austenita retida nesse aço após austenitização.

Ainda com relação à Fig. 32, para ambas as condições de austenitização, existe uma queda considerável de M_s para o revenimento em 300°C. Para maiores temperaturas de revenimento, M_s não se comporta de forma sistemática, mas existe uma tendência de aumento da magnetização de saturação. Finalmente, para ambas as condições de austenitização, os valores de M_s são praticamente idênticos em 800°C. Comparando-se os valores de M_s em 300 e 800°C, o aumento de M_s para as amostras austenitizadas em 1050 e



Figura 33. Coeficientes "a" e "b" da Eq. 7 obtidos a partir do ajuste dos dados a um polinômio de grau 2, como descrito na Eq. 14, para o aço Eurofer-97 austenitizado em (a) 1050° C e (b) 1150° C.

1150°C é de aproximadamente 7% e 5%, respectivamente. No caso das amostras investigadas nessa Dissertação o tratamento térmico de austenitização teve a duração de 30 min e não de 1 h. Além disso, as amostras analisadas por Oliveira quanto à austenita retida não sofreram redução a frio de 80% (OLIVEIRA, 2013). Apesar dessas ressalvas, o aumento de M_s entre os revenimentos de 300°C e 800°C é da ordem de grandeza da fração de austenita retida para as amostras investigadas por Oliveira (2013). Essa evidência, somada ao fato de que o valores de M_s para ambas as condições de austenitização são similares em 800°C, pode ser atribuída à transformação da austenita retida em ferrita + carbonetos. Entretanto, a razão da queda inicial acentuada de M_s para revenimento em 300°C no presente momento ainda não é clara.

Uma vez determinados os valores de M_s , foram obtidos os coeficientes "a" e "b" (eqs. 7 e 14) para cada amostra, os quais são mostrados na Fig. 33. Apesar de que a aproximação para saturação do aço Eurofer-97 é bem descrita pela eq. 7, a partir da Fig. 33 observou-se que os coeficientes "a" e "b" que aparecem nessa equação não apresentam um comportamento sistemático em função da temperatura de revenimento do material. A discussão sobre o comportamento desses coeficientes será retomada posteriormente, ao final do item 4.4.2.2.

4.4.2.2 Aproximação para saturação com base na Eq. 9.

Com base na Eq. (9) podemos considerar que:

$$M = -M_s \left(\frac{b_1}{H^2}\right) \tag{15}$$

onde b_1 é um coeficiente de proporcionalidade tal que, se H é dado em kOe, a unidade de b_1 é (kOe)². De (15) obtém-se que:

$$\frac{dM}{dH} = M_s \left(\frac{2b_1}{H^3}\right) \tag{16}$$

A Fig. 34 mostra a curva de dM/dH em função de $1/H^3$ para os pontos da curva de magnetização inicial que se aproximam da saturação para a amostra austenitizada em 1050° C por 30 min, juntamente com a reta (em vermelho) que mostra o ajuste linear desses pontos com R = 0,99966. Esse procedimento foi realizado para todas as amostras, de modo



Figura 34. Curva de dM/dH em função de $1/H^3$, para os pontos da curva de magnetização inicial que se aproximam da saturação para o aço Eurofer-97 austenitizado em 1050°C por 30 min. A curva em vermelho mostra o ajuste dos dados (R = 0,99966) a uma reta.

que o valor de R foi no mínimo 0,998. Isso mostra que a aproximação para saturação da curva de M(H) inicial para o aço Eurofer 97 também é bem descrita pela Eq. 9. Na Fig. 35 são mostradas as curvas de dM/dH em função de $1/H^3$ para as amostras austenitizadas em 1050° C e 1150°C e para as principais condições de revenimento. A partir dos laços de histerese foram obtidos os valores de M_s e, em seguida, a partir da inclinação das curvas de dM/dH em função de $1/H^3$, como ilustrado na Fig. 35, foram calculados os coeficientes "b₁" para cada uma das amostras, de acordo com a Eq. 16.

A Fig. 36 mostra os valores de M_s obtidos a partir do laço de histerese (média aritmética dos valores absolutos de M_s e - M_s , como ilustrado na Fig. 28(a) para uma das amostras). A partir dessa figura observou-se que os valores de M_s são muito próximos aos obtidos a partir do ajuste dos dados de M(H) próximos à saturação a um polinômio de grau 2 (veja Fig. 32). A Fig. 37 mostra os coeficientes "b₁" (vide Eq. 9,15 e 16) para o aço Eurofer-97. A partir dessa figura observou-se que esses coeficientes também não apresentam um comportamento sistemático em função da temperatura de revenimento das



Figura 35. Curvas de dM/dH em função de $1/H^3$ para os pontos da curva de magnetização inicial que se aproximam da saturação para o aço Eurofer-97 austenitizado em (a) 1050° C por 30 min e (b) em 1150° C por 30 min e também revenidos em diversas temperaturas até 800° C.


Figura 36. Valores de M_s para o aço Eurofer-97 austenitizado em 1050°C e 1150°C em função da temperatura de revenimento. Valores obtidos a partir dos laços de histerese.



Figura 37. Coeficientes "b₁" que aparecem nas Eq. 15 e 16 para o aço Eurofer-97 austenitizado em 1050° C e 1150° C e revenido em diversas temperaturas até 800° C.



Figura 38. Coeficientes "a" e "b" (Eq. 7), juntamente com coeficientes "b₁" (Eq. 15) para o aço Eurofer-97 austenitizado em (a) 1050° C e (b) 1150° C em função da temperatura de revenimento.

amostras. Com o propósito de comparação, a Fig. 38 mostra os coeficientes "b₁" (Eq. 9) juntamente com os coeficientes "a" e "b" (Eq. 7) para o aço Eurofer-97.

Note que os valores dos coeficientes "b" e "b₁" são muito próximos, o que indica que o termo $1/H^2$ é o termo dominante relativo à aproximação para saturação da curva de M(H) para o aço Eurofer-97. A predominância do termo $1/H^2$ na aproximação para saturação está de acordo com os resultados encontrados por Chikazumi (1997) e Zhang et al. (2010) para outros materiais ferromagnéticos. De acordo com Zhang et al. (2010) e Zhao et al. (2001) o termo relativo a $1/H^2$ na aproximação para saturação está relacionado a efeitos de anisotropia do cristal. Ainda com relação à Fig. 38 é interessante observar que, apesar do comportamento não sistemático dos coeficientes "b" e "b₁" em função da temperatura de revenimento, a maior variação em termos de valores absolutos desses coeficientes ocorre em torno de ~ 475°C. Ou seja, próximo de um valor de temperatura (~500°C) no qual se observa uma mudança de comportamento significativa tanto na dureza como no campo coercivo do aço Eurofer-97.

4.5 Medidas de resistividade elétrica

A Fig. 39(a) mostra a curva de resistividade elétrica em função da temperatura, $\rho(T)$, para uma das amostras investigadas nesse trabalho. Nessa figura é indicado o valor da resistividade residual (ρ_R) para essa amostra. A Fig. 39(b) mostra somente os dados da parte linear da curva de $\rho(T)$, juntamente com a curva referente ao ajuste linear desses pontos.

A Fig. 40 mostra as curvas de $\rho(T)$ para todas as amostras do aço Eurofer-97. A partir dos dados de $\rho(T)$ mostrados nessa figura, foram obtidos os valores de ρ_R para as amostras investigadas, os quais são mostrados na Fig. 41. Para cada curva de $\rho(T)$ mostrada na Fig. 40 foi também obtida a sua correspondente inclinação da parte linear, $\Delta \rho / \Delta T$, com um coeficiente de ajuste linear maior ou igual a R = 0,999, como ilustrado na Fig. 39(b). Os resultados obtidos de $\Delta \rho / \Delta T$ para todas as amostras investigadas são mostrados na Fig. 42. Para uma melhor comparação entre as duas condições de austenitização os resultados mostrados nas Figs. 41 e 42 são mostrados também na Fig. 43.

Para as amostras austenitizadas em 1050°C, a partir da Fig. 41(a) observou-se uma diminuição progressiva de ρ_R para revenimentos realizados em 300°C e 400°C. Para o



Figura 39. (a) Curva de resistividade elétrica em função da temperatura (4,2 K < T < 300 K) para a amostra do aço Eurofer-97 austenitizada em 1050°C e revenida em 300°C. No gráfico é indicado o valor da resistividade elétrica residual para a amostra; (b) parte linear da curva mostrada em (a), juntamente com a reta que representa o ajuste linear dos pontos experimentais, com R = 0,999.



Figura 40. Curvas de resistividade elétrica em função da temperatura para o aço Eurofer-97 austenitizado em (a) 1050° C e (b) 1150° C e revenido em diversas temperaturas até 800° C.



Figura 41. Resistividade elétrica residual em função da temperatura de revenimento para o aço Eurofer-97 austenitizado em (a) 1050°C e (b) 1150°C.



Figura 42. Inclinação da parte linear das curvas de $\rho(T)$, $\Delta \rho/\Delta T$, em função da temperatura de revenimento para as amostras do aço Eurofer-97 austenitizadas em (a) 1050°C e (b) 1150°C.



Figura 43. (a) $\rho_R e$ (b) $\Delta \rho / \Delta T$ em função da temperatura de revenimento para o aço Eurofer-97 austenitizado em 1050°C e 1150°C.

revenimento em 450°C existe um ligeiro aumento de ρ_R , a qual volta a diminuir para maiores temperaturas de revenimento. A partir das Figs. 41(b) e 43(a) observou-se um comportamento similar para as amostras austenitizadas em 1150°C sendo que, nesse caso, o máximo de ρ_R (pico) foi observado para o revenimento realizado em 500°C. Considerando-se o valor de pico para a resistividade residual e o seu valor para revenimento em 800°C, a diminuição no valor de ρ_R foi de aproximadamente 30% para ambas as condições de austenitização. Com relação à inclinação da parte linear das curvas de $\rho(T)$, um aumento considerável de $\Delta \rho/\Delta T$ foi também observado para as duas condições de austenitização das amostras do aço Eurofer-97 para o revenimento de 500°C, como mostrado nas Figs. 42 e 43(b).

Uma outra forma de análise das medidas de resistividade elétrica é mostrada nas Figs. 44 e 45. Essas figuras mostram as curvas de resistividade elétrica normalizadas versus temperatura, ou seja, ρ/ρ_A versus T, onde ρ_A é o valor da resistividade elétrica na temperatura ambiente. A partir dessas curvas foram obtidos os valores da resistividade elétrica normalizada em T = 4 K, ou seja, $\rho(4 \text{ K})/\rho_A$. A Fig. 46 mostra os valores de $\rho(4 \text{ K})/\rho_A$ em função da temperatura de revenimento. Para uma melhor comparação entre as duas condições de austenitização, os correspondentes valores de $\rho(4 \text{ K})/\rho_A$ são mostrados juntos na Fig. 47. A partir das Figs. 46 e 47 é nítido que existe um ligeiro aumento de $\rho(4 \text{ K})/\rho_A$ para a temperatura de revenimento de ~ 500°C, tal como observado para ρ_R (vide Figs. 41 e 43(a).

A resistividade elétrica de um metal é sensível ao número total e à distribuição de defeitos pontuais, discordâncias, átomos de soluto e partículas de segunda fase (KELLY; NICHOLSON,1966; HERINGHAUS; RAABE; GOTTSTEIN, 1995). Em particular, átomos de soluto tendem a aumentar a resistividade elétrica de um metal ou liga metálica (KELLY; NICHOLSON,1966; HERINGHAUS; RAABE; GOTTSTEIN, 1995). Em virtude disso, é esperado que fenômenos de precipitação, os quais causam uma diminuição de átomos de soluto na matriz, levem a uma diminuição da resistividade elétrica do metal (KELLY; NICHOLSON,1966). De fato, isso é geralmente observado, mas, em alguns casos, o início da precipitação é acompanhado por um aumento anômalo na resistividade elétrica da liga (KELLY; NICHOLSON,1966; HERMAN; COHEN; FINE,1963; JUNG et al., 2011). Esse comportamento anômalo de aumento de resistividade elétrica relacionado à precipitação pode ser verificado, por exemplo, em ligas dos sistemas Al-Cu e Al-Zn, bastante estudadas em função da aplicação destas ligas na indústria aeronáutica (KELLY;



Figura 44. (a) Resistividade elétrica normalizada versus temperatura, ou seja, ρ/ρ_A versus T, onde ρ_A é o valor da resistividade elétrica na temperatura ambiente para as amostras austenitizadas em 1050°C por 30 min; (b) curvas de ρ/ρ_A versus T para valores máximos de $\rho/\rho_A=0.6$.



Figura 45. (a) Resistividade elétrica normalizada versus temperatura, ou seja, ρ/ρ_A versus T, onde ρ_A é o valor da resistividade elétrica na temperatura ambiente para as amostras austenitizadas em 1150°C por 30 min; (b) curvas de ρ/ρ_A versus T para valores máximos de $\rho/\rho_A=0.6$.



Figura 46. Valores de $\rho(4 \text{ K})/\rho_A$ em função da temperatura de revenimento para austenitização do aço Eurofer-97 em (a) 1050°C e (b) 1150°C.



Figura 47. Valores de $\rho(4 \text{ K})/\rho_A$ em função da temperatura de revenimento para as duas condições de austenitização do aço Eurofer-97.

NICHOLSON, 1966; HERMAN; COHEN; FINE, 1963). De acordo com Hall e Baker (1981), esse comportamento anômalo de aumento de resistividade pode ser atribuído à presença de campos de deformação elástica na rede ao redor das partículas de segunda fase (tensões elásticas de coerência), especialmente nas de pequenas dimensões (zonas de Guinier-Preston, por exemplo) (HERMAN; COHEN; FINE, 1963). À medida que as partículas de segunda fase sofrem engrossamento, a deformação elástica da rede ao redor das partículas diminui (perda de coerência) e a resistividade elétrica do metal cai. Nesse cenário, de volta às Figs. 43 e 47, o aumento da resistividade elétrica observado para os revenimentos em torno de 500°C e também a variação acentuada de $\Delta p/\Delta T$ em torno dessa temperatura de revenimento podem ser atribuídos à precipitação. Esta é mais uma evidência de que o início da precipitação no aço Eurofer-97 ocorre por volta dessa temperatura.

5. CONCLUSÕES

A partir da caracterização microestrutural via microscopia eletrônica de varredura (MEV), simulação termodinâmica computacional, medidas elétricas, magnéticas e de microdureza Vickers do aço Eurofer-97 (redução de 80%) revenido em diversas temperaturas até 800°C por 2 h, após austenitização em 1050°C e 1150°C por 30 min, seguem abaixo as principais conclusões obtidas:

A) Caracterização microestrutural e simulação termodinâmica computacional

• É possível a visualização de partículas ricas em Ta e V nas amostras sem revenimento e revenidas em 300°C, para ambas as condições de austenitização, com tamanho em escala de μm. De acordo com a simulação termodinâmica, em 1050°C e 1150°C e na condição de equilíbrio, é possível a presença de partículas ricas em Ta e V na microestrutura do aço Eurofer-97. Entretanto, a composição e dimensão das partículas visualizadas indicam que essas partículas são inclusões.

• Para amostras revenidas em 800°C é possível a visualização de contornos nitidamente delineados por partículas. De acordo com os dados da literatura, certamente a maior parte dessas partículas visualizadas são precipitados do tipo $M_{23}C_6$.

B) Medidas de microdureza

• O comportamento do material para ambas as condições de austenitização é similar.

• Até ~400°C não existe uma mudança de comportamento considerável da microdureza. Para temperaturas de revenimento em torno de 500°C existe um ligeiro aumento na microdureza, o que pode ser atribuído à precipitação de partículas de segunda fase. Existe uma queda acentuada da microdureza para revenimentos efetuados em temperaturas acima de ~550°C. Considerando-se os valores de microdureza Vickers para os revenimentos realizados em 550°C e 800°C, a variação da microdureza é da ordem de 50%.

C) Medidas magnéticas – campo coercivo

• Até 550°C, existe uma queda do campo coercivo com o aumento da temperatura de revenimento. Essa queda no valor de H_c sugere que, em comparação às medidas de microdureza, as medidas magnéticas são mais sensíveis à aniquilação de discordâncias que ocorre no material para temperaturas amenas de revenimento.

• Para revenimentos em até 550°C, ainda que apresentem comportamento similar (vide item a), as amostras austenitizadas em 1050°C apresentam valores de H_c ligeiramente maiores do que os observados para as amostras austenitizadas em 1150°C. A partir de 550°C os valores de H_c para ambas as condições de austenitização são praticamente coincidentes. Isso significa que para revenimentos de até 550°C, o tamanho do grão austenítico tem um importante papel no aprisionamento das paredes de domínios.

• Existe uma nítida mudança de comportamento do campo coercivo para a temperatura de revenimento de 550°C. Acima de 550°C existe uma considerável queda dos valores de campo coercivo (~ 70%) e os valores absolutos de H_c são praticamente os mesmos para as duas condições de austenitização.

• Para o revenimento em 600°C existe uma mudança nítida na taxa de decaimento de H_c com a temperatura de revenimento, a qual pode estar vinculada à efeitos de tamanho entre a espessura das paredes de domínios e o tamanho dos precipitados.

D) Medidas magnéticas - aproximação para saturação

• Considerando-se a curva de magnetização inicial de M(H) para o aço Eurofer-97, a aproximação para a saturação é bem descrita pela equação (7):

$$M = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) \tag{7}$$

• Verificou-se também que, para o aço Eurofer-97 o termo dominante na eq. (7) é o termo relativo a 1/H². Segundo a literatura o coeficiente "b" está relacionado a efeitos de anisotropia do cristal enquanto que o coeficiente "a" está relacionado a defeitos do material em escala nanométrica.

Ainda com relação à eq. (7) não foi observado um comportamento sistemático dos coeficiente "a" e "b" em função da temperatura de revenimento. Entretanto, a maior variação dos valores absolutos do coeficiente "b" ocorreu para o revenimento realizado em ~ 500°C, justamente a temperatura de revenimento relacionada ao início da precipitação no aço Eurofer-97.

• Os valores de magnetização de saturação (M_s) para as duas condições de austenitização e sem revenimento são muito próximos. Para revenimento em 800°C os valores de M_s para as duas condições de austenitização são praticamente os mesmos. Para revenimentos entre 300 e 800°C existe uma tendência de aumento de M_s, o que pode ser atribuído à existência de austenita retida nas amostras. Entretanto, a razão da queda de M_s para o revenimento em 300°C ainda não é clara.

E) Medidas elétricas

 Os valores de resistividade elétrica residual (ρ_R) das amostras investigadas são similares para ambas as condições de austenitização.

• ρ_R decresce para revenimentos realizados até 400°C e entre 400°C e 500°C sofre um ligeiro aumento. Após ~500°C ρ_R volta a cair. Considerando-se o valor de pico para a

resistividade elétrica residual e o seu valor para revenimento em 800°C, a diminuição no valor de ρ_R foi de ~ 30%.

• Para ambas as condições de austenitização, a inclinação da parte linear de $\rho(T)$, $\Delta \rho/\Delta T$, sofre um aumento considerável para o revenimento realizado em ~ 500°C.

• O aumento anômalo de ρ_R para revenimentos realizados em temperaturas da ordem de 500°C, bem como o correspondente aumento de $\Delta \rho / \Delta T$ nessa temperatura de revenimento são indícios do início da precipitação no aço Eurofer-97. Esse comportamento anômalo de aumento de resistividade elétrica pode ser atribuído à presença de campos de deformação elástica na rede ao redor das partículas de segunda fase, especialmente nas de pequenas dimensões.

REFERÊNCIAS

ARZT, E. Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: a comparative review. Acta Materialia, v. 46, p. 5611-5626, 1998.

BOER, B.; WIETING, J. Formation of a near {001} <110> recrystallization texture in electrical steels. Scripta Materialia, v. 37, p. 753-760, 1997.

BYEON, J. W.; KWUN, S. I. Magnetic nondestructive evaluation of thermally degraded 2.25Cr-1Mo steel. **Materials Letters**, v. 58, p. 94-98, 2003.

CALLISTER, W. D. Fundamentos da ciência e engenharia de materiais. 2^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

CHEN, C. W. **Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials**. 2nd ed. New York: Dover publications, 1986.

CHIKAZUMI, S. **Physics of Magnetism.** 2nd ed. New York: Oxford University Press Inc., 1997.

COSTA E SILVA, A. L. V.; MEI, P. R. Aços e ligas especiais. 2^a ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2008.

CULLITY, B. D. Introduction to magnetic materials. 2nd ed. London: Addison-Wesley, 1972.

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

FERNÁNDEZ, P.; LANCHA, A. M.; LAPEÑA, J.; SERRANO, M.; HERNÁNDEZ-MAYORAL, M. Metallurgical properties of reduced activation martensitic steel Eurofer-97 in the as-received condition and after thermal ageing. **Journal of Nuclear Materials**, v. 307, p. 495-499, 2002.

GOTTSTEIN, G. **Physical foundations of materials science.** 3rd ed. Berlin: Springer-Verlag, 2004.

GURRUCHAGA, K.; MARTINEZ-DE-GUERENU, A.; SOTO, M.; ARIZTI, F. Efficacy of magnetic inductive parameters for annealing characterization of cold rolled low carbon steel. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 44, p. 3839-3842, 2008.

HALL, W. G.; BAKER, T. N. Electrical resistivity and length changes during precipitation in Fe-V-C alloy. **Metal Science**, v. 15, p. 447-454, 1981.

HERINGHAUS, F.; RAABE, D.; GOTTSTEIN, G. On the correlation of microstructure and electromagnetic properties of heavily cold worked Cu-20 wt% Nb wires. Acta Metallurgica et Materialia, v. 43, p. 1467-1476, 1995.

HERMAN, H.; COHEN, J. B.; FINE, M. E. Formation and reversion of Guinier-Preston zones in Al-5.3at%Zn. Acta Metallurgica, v. 11, p. 43-56, 1963.

HUMPHREYS, F. J.; HATHERLY M. Recrystallization and related annealing phenomena. Oxford: Pergamon Press, 1996.

ITER- the way to new energy. Disponível em: http://www.iter.org/default.aspx. Acesso em jan. 2013.

JUNG, J. G.; PARK, J. S.; KIM, J.; LEE, Y. K. Carbide precipitation kinetics in austenite of a Nb-Ti-V microalloyed steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, p. 5529-5535, 2011.

KELLY, A.; NICHOLSON, R. B. **Progress in Materials Science**. 2nd ed. Oxford: Pergamon Press, 1966.

KLIMENKOV, M.; LINDAU, R.; MATERNA-MORRIS, E.; MÖSLANG, A. TEM characterization of precipitates in Eurofer 97. **Progress in Nuclear Energy,**v. 57, p. 8-13, 2012.

KLIMIANKOU, M.; LINDAU, R.; MÖSLANG, A. Energy-filtered TEM imaging and EELS study of ODS particles and Argon-filled cavities in ferritic-martensitic steels. **Micron**, v. 36, p 1-8, 2005.

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

LACHEISSERIE, É du T.; GIGNOUX, D.; SCHLENKER, M. Magnetism – fundamentals. 1st. ed. New York: Springer Science and Business Media, 2005.

LANDGRAF, F. J. G.; EMURA, M.; TEIXEIRA, J. C.; de CAMPOS, M. F. Effect of grain size, deformation, aging and anisotropy on hysteresis loss of electrical steels. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 215-216, p. 97-99, 2000.

LEE, S.; LEE, Y. Effect of austenite grain size on martensitic transformation of a low alloy steel. **Materials Science Forum**, v. 475-479, p. 3169, 2005.

LINDAU, R.; MÖSLANG, A.; RIETH, M.; KLIMENKOU, M.; MATERNA-MORRIS, E.; ALAMO, A.; TAVASSOLI, A.-A.F.; CARYON, C.; LANCHA, A-M.; FERNANDEZ, P.; BALUC, N.; SCHÄUBLIN, R.; DIEGELE, E.; FILACCHIONI, G.; RESMAN, J. W.; SCHAAF, B. v. d.; LUCON, E.; DIETZ, W. Present development status of EUROFER and ODS-EUROFER for application in blanket concepts. **Fusion Engineering and Design**, v. 75-79, p. 989-996, 2005.

MARTÍNEZ-DE-GUERENU, A.; ARIZTI, F.; DIAS-FUENTES, M.; GUTIÉRREZ, I. Recovery during annealing in a cold rolled low carbon steel. Part I: Kinetics and microstructural characterization. Acta Materialia, v. 52, p. 3657-3664, 2004.

MATERNA-MORRIS, E.; ADELHELM, Ch.; BAUMGÄRTNER, S.; DAFFERNER, B.; GRAF, P.; HEGER, S.; JÄNTSCH, U.; LINDAU, R.; PETERSEN, C.; RIETH, M.; ZIEGLER, R.; ZIMMERMANN, H. Structural material Eurofer97-2, Characterization of rod and plate material: structural, tensile, charpy, and creep properties. **Final report on the EFDA task TW4-TTMS-005 D2**, March 2007, – Forschungszentrum Karlsruhe.

MERGIA, K.; BOUKOS, N. Structural, thermal, electrical and magnetic properties of Eurofer 97 steel. **Jounal of Nuclear Materials**, v. 373, p. 1-8, 2008.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Princípios de metalurgia mecânica**. 1^a ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1982.

MÉSZÁROS, I.; PROHÁSZKA, J. Magnetic investigation of the effect of α '-martensite on the properties of austenitic stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 161, p. 162-168, 2005.

MORITO, S.; TANAKA, H.; KONISHI, R.; FURUHARA, T.; MAKI, T. The morphology and crystallography of lath martensite in Fe-C alloys. Acta Materialia, v. 51, p. 1789-1799, 2003.

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

OLIVEIRA, V. B.; SANDIM, M. J. R.; STAMOPOULOS, D.; RENZETTI, R. A.; SANTOS, A. D.; SANDIM, H. R. Z.. Annealing effects on the microstructure and coercive field of two ferritic-martensitic Eurofer steels: a comparative study. **Jounal of Nuclear Materials**, v. 435, p. 189-195, 2013.

OLIVEIRA, V. B. Estudo do crescimento anormal de grão no aço ferríticomartensítico Eurofer-97. 2013. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena. Em andamento. OYARZÁBAL, M.; GURRUCHAGA, K.; MARTINEZ-DE-GUERENU, A.; GUTIÉRREZ, I. Sensitivity of conventional and non-destructive characterization techniques to recovery and recrystallization. **ISIJ International**, v. 47, p. 1458-1464,2007.

PADILHA, A. F.; SICILIANO Junior, F. Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura. São Paulo: ABM, 2005.

PADILHA, A. F. Materiais de Engenharia. São Paulo: Ed. Hemus, 2007.

RENZETTI, R. A.; SANDIM, H. R. Z.; SANDIM, M. J. R.; SANTOS, A. D.; MÖSLANG, A.; RAABE, D. Annealing effects on microstructure and coercive field of ferritic-martensitic ODS Eurofer steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, p. 1442-1447, 2011.

SABLIK, M. J. Modeling the effect of grain size and dislocation density on hysteretic magnetic properties in steels. **Journal of Applied Physics**, v. 89, p. 5610-5614, 2001.

SAKASEGAWA, H.; HIROSE, T.; KOHYAMA, A.; KATOH, Y.; HARADA, T.; ASAKURA, K.; KUMAGAI, T. Effects of precipitation morphology on toughness of reduced activation ferritic/martensitic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 307-311, p. 490, 2002.

SAKASEGAWA, H.; TAMURA, M.; OHTSUKA, S.; UKAI, S.; TANIGAWA, H.; KOHYAMA, A.; FUJIWARA, M. Precipitation behavior of oxide particles in mechanically alloyed powder of oxide-dispersion-strengthened steel. Journal of Alloys and Compounds, v. 452, p. 2-6, 2008.

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

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, p. 778-782, 2002.

SHIMOTOMAI, M; MARUTA, K.; MINE, K; MATSUI, M. Formation of aligned twophase microstructures by applying a magnetic field during the austenite to ferrite transformation in steels. **Acta Materialia**, v. 51, p. 2921-2932, 2003.

SINGH, B. N.; ELDRUP, M.; GOLUBOV, S. I.; EDWARS, D. J.; JUNG, P. Final report on neutron irradiation at low temperature to investigate plastic instability and at high temperature to study cavitation. Roskilde: Riso National Laboratory, 2005.

SINGH, L. H.; BABU, S. H.; GOVINDARAJ, R.; AMARENDRA, G.; SUNDAR, C. S. Annealing effects in Eurofer-97 steel as studied by Mossbauer Spectroscopy. Solid State Physics: Proceedings of the 56th DAE Solid State Physics Symposium, vol. 1447, p. 1321-1322, 2012.

TAN, L; YANG, Y.; BUSBY, J. T. Effects of alloying elements and thermomechanicaltreatment on 9Cr reduced activation ferritic-martensitic (RAFM) steels. Jounal of NuclearMaterials,2012.Inpress.Disponívelem<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311512005314>Acessoem2013.

TAVASSOLI, A. A. F;ALAMO, A.; BEDEL, L.; FOREST, L.; GENTZBITTEL, J-M.; RENSMAN, J-W.; DIEGELE, E.; LINDAU, R.; SCHIRRA, M.; SCHMIDT, R.; SCHNEIDER, H. C.; PETERSEN, C.; LANCHA, A-M.; FERNANDEZ, P.; FILACCHIONI, G.; MADAY, M. F.; MERGIA, K.; BOUKOS, N.; BALUC, N.; SPÄTIG, P.; ALVES, E.; LUCON, E. Materials design data for reduced activation martensitic steel type EUROFER. Journal of Nuclear Materials, v. 329-333, p. 257-262, 2004.

VUOLO, J. H. Fundamentos da teoria de erros. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1995.

WILLIANS, C. A.; MARQUIS, E. A., CEREZO, A.; SMITH, G. D. W. Nanoscale characterization of ODS-Eurofer 97 steel: an atom-probe tomography study. **Journal of Nuclear Materials**, v. 400, p. 37-45, 2010.

ZHANG, H.; ZENG, D.; LIU, ZHONGWU. The law of approach to saturation in ferromagnets originating from the magnetocrystalline anisotropy. **Journal of Magnetism** and Magnetic Materials, v. 322, p. 2375-2380, 2010.

ZHAO, L.; VAN DIJK, N. H.; BRÜCK, E.; SIETSMA, J.; ZWAAG, S. V. D. Magnetic and X-ray diffraction measurements for the determination of retained austenite in TRIP steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 313, p. 145-152, 2001.

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