UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

KAHL DICK ZILNYK

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE MICROESTRUTURAL DO AÇO
ODS-EUROFER

LORENA
2015

KAHL DICK ZILNYK

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE MICROESTRUTURAL DO AÇO
ODS-EUROFER

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências na área de concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Hugo R. Z. Sandim

Edição reimpressa e corrigida

LORENA
2015

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 pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Zilnyk, Kahl Dick
Avaliação da estabilidade microestrutural do aço
ODS-EUROFER / Kahl Dick Zilnyk; orientador Hugo
Ricardo Zschommler Sandim - ed. reimp., corr. -
Lorena, 2015.
173 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) -
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de
São Paulo. 2015
Orientador: Hugo Ricardo Zschommler Sandim

1. Ods-eurofer. 2. Aços de atividade reduzida para
fusão nuclear. 3. Caracterização microestrutural. 4.
Recuperação e recristalização. 5. Transformação
martensítica. I. Título. II. Sandim, Hugo Ricardo
Zschommler, orient.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Hugo Ricardo Zschommler Sandim pela orientação e por inestimáveis aprendizados;

À Escola de Engenharia de Lorena (EEL) da Universidade de São Paulo (USP) pela oportunidade de desenvolver este trabalho de doutoramento;

Ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado;

À CAPES pela concessão da bolsa do Programa de Doutorado-Sanduíche no Exterior (PDSE);

Aos pesquisadores do *Karlsruher Institut für Technologie* (KIT), Dr. Anton Möslang e Dr. Rainer Lindau pelo fornecimento do material estudado e pela realização dos tratamentos térmicos de longa duração;

Ao Prof. Dr.-Ing. Dierk Raabe pela recepção e supervisão no *Max-Planck-Institut für Eisenforschung* (MPIE);

A todo o *staff* do MPIE que colaborou com a obtenção de resultados para este trabalho (Dr. Pyuck-Pa Choi, Dr. Aleksander Kotska, Dr. Konda Pradeep, Herr Volker Kree, Frau Monika Nellessen e, em especial, Frau Katja Angenendt);

Ao Prof. PhD. Raúl Bolmaro, do *Instituto de Física de Rosario* (IFIR), pela recepção no IFIR e pelo auxílio nas medições de microtextura e no cálculo de densidade de discordâncias;

Ao Prof. Dr. Aloísio Klein da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) pela ajuda com o ensaio de dilatométrica;

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron pelo aceite do projeto XRD1 12376/2012;

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (PPGEM) da EEL-USP por todo o auxílio e aprendizado;

A meus pais, Sergio Zilnyk e Silvia Rosana Dick Zilnyk, pelo apoio e incentivo;

*"И поэтому можно было набрасывать маршрут, думая о краткости
дороги, а не о том, во что она превращала идущих по ней путников"*

(É possível planejar um percurso em função da extensão da viagem, mas não é
possível prever as mudanças que a jornada provocará no viajante)

Dmitry Glukhovsky

RESUMO

ZILNYK, K. D. **Avaliação da estabilidade microestrutural do aço ODS-EUROFER.** 2015. 173p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, 2015.

O aumento no consumo energético mundial e a perspectiva de esgotamento das reservas de combustíveis fósseis têm estimulado o desenvolvimento de tecnologias e materiais para aplicações nos futuros reatores de fusão nuclear e reatores de fissão a nêutrons rápidos. O foco deste trabalho é avaliar a estabilidade microestrutural de um material tecnologicamente promissor por meio de diferentes técnicas de caracterização. O material estudado, o aço ODS-EUROFER, é um aço ferrítico-martensítico de atividade reduzida de composição 9%Cr-1%W (em massa) endurecido pela dispersão de 0,3% (em massa) de óxido de ítrio. Amostras foram laminadas até 80% de redução e submetidas a tratamentos isotérmicos em 800 °C por até 6 meses (4320 h) de duração para se investigar a ocorrência de fenômenos tais como recuperação, recristalização, crescimento de grão, precipitação e engrossamento de Ostwald. Outro conjunto de amostras foi recozido por 1 hora em temperaturas entre 900 e 1300 °C para se estudar a transformação martensítica neste material. Diversas técnicas de caracterização microestrutural complementares entre si (MEV, MET, DRX, EBSD, APT, ensaios de microdureza Vickers, dilatométrica, DTA e magnetização) foram empregadas. Os resultados obtidos indicam que a dispersão de partículas nanométricas de Y_2O_3 confere uma grande resistência à recristalização primária, favorecendo a recuperação estática como principal mecanismo de amolecimento durante o recozimento prolongado deste aço. De modo similar, o crescimento de grão foi suprimido no campo austenítico em temperaturas tão altas quanto 1200 °C.

Palavras-chaves: ODS-EUROFER. Aços de atividade reduzida para fusão nuclear. Caracterização microestrutural. Recuperação e recristalização. Transformação martensítica.

ABSTRACT

ZILNYK, K. D. **Evaluation of the microstructural stability of ODS-EUROFER steel.** 2015. 173p. Thesis (Doctoral of Science) – University of São Paulo, Engineering School of Lorena, 2015.

The rise in the world energy consumption and the possibility of depletion of the fossil fuel reserves have stimulated the development of new technologies and new materials for applications in the future nuclear fusion reactors and in the fast breeder fission reactors. The aim of this study is to evaluate the microstructural stability of a technologically promising material by using different characterization techniques. The investigated material, the ODS-EUROFER steel, is 9Cr-1W (%wt) reduced-activation ferritic-martensitic steel reinforced with a dispersion of 0.3%wt of yttrium oxide nanoparticles. Samples were cold rolled to 80% thickness reduction and subjected to isothermal annealing at 800 °C for up to 6 months (4,320 h) to investigate the occurrence of phenomena such as recovery, recrystallization, grain growth, precipitation, and Ostwald ripening. Another set of samples was annealed for 1 hour at temperatures between 900 and 1300 °C to study the martensitic transformation in this steel. Several complementary microstructural characterization techniques were employed (SEM, TEM, XRD, EBSD, APT, Vickers hardness, dilatometry, DTA and magnetic measurements). The results suggest that the dispersion of nanoscaled particles of Y_2O_3 provides a high resistance to discontinuous recrystallization and favors static recovery as the main softening mechanism during long-term annealing in this steel. Similarly, grain growth was suppressed even in temperatures as high as 1200 °C in the austenitic field.

Keywords: ODS-EUROFER. Reduced activation steels for nuclear fusion applications. Microstructural characterization. Recovery and recrystallization. Martensitic transformation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Perspectiva de duração das reservas mundiais de algumas fontes energéticas (estimativas feitas no final de 2006).....	24
Figura 2 - Vista em corte do interior do ITER. Nos destaques a primeira parede (<i>first wall</i>) do <i>blanket</i> e o divisor.....	27
Figura 3 - Geração de defeitos pontuais devido à colisão de um nêutron com um átomo da rede. Círculos verdes são intersticiais e amarelos são vacâncias.....	31
Figura 4 - Segregação induzida por segregação de Cr, Ni, Si e P no contorno de grão de um aço inoxidável irradiado em 300 °C.....	31
Figura 5 - Imagens de laços de discordâncias em: (a) aço inoxidável, (b) alumínio, (c) cobre, (d) níquel, (e) ferro.....	32
Figura 6 - Tetraedros evidenciando falhas de empilhamento em ouro.....	33
Figura 7 - Influência da irradiação na curva tensão x deformação de aços inoxidáveis (a) austeníticos e (b) ferríticos.	34
Figura 8 - Mudança na temperatura de transição dúctil-frágil e na absorção e energia em impacto após irradiação.	34
Figura 9 - Ilustração esquemática da tendência de metais e ligas sob o efeito da irradiação dependendo da dose de nêutrons e da temperatura.	36
Figura 10 - Efeito da quantidade de cromo na mudança na DBTT em aços RAFM irradiados.....	41
Figura 11 - Dosagem radioativa calculada para o Fe puro e diversos aços RAFM. .	41
Figura 12 - Partícula de Y_2O_3 ancorando um contorno.....	45
Figura 13 – Partículas de Y_2O_3 dispersas na matriz do aço ODS-EUROFER (a). Distribuição do tamanho de partícula de Y_2O_3 em nm.	45
Figura 14 - (a) Micrografia de uma partícula de Y_2O_3 e da matriz ao redor. (b) Focos de difração da partícula (retângulo) e da matriz (hexágono).	46
Figura 15 - Comparação da resistência à fluência entre os aços EUROFER-97, F82H e ODS-EUROFER.	46
Figura 16 - Comparação entre a resistência à tração e alongamento em função da temperatura do aço ODS-EUROFER em diferentes condições e outros materiais RAFM e ODS.	47

Figura 17 - Comparação entre a absorção de energia em ensaio de impacto do ODS-EUROFER em diversas condições com a superliga ODS PM1000 e o aço EUROFER-97.	49
Figura 18 - Resultados de microanálise via EDS da composição da matriz e de partículas de $M_{23}C_6$ e Y_2O_3 em um aço ODS-EUROFER.	49
Figura 19 - Mapeamento de composição para vários elementos para uma partícula de Y_2O_3 e a matriz ao redor.	50
Figura 20 - Presença de uma bolha de Ar junto a uma partícula do complexo Y-Ti-O em um aço 13% Cr.	50
Figura 21 - Partículas coerentes cisalhadas (deformadas) pela passagem de discordâncias.	53
Figura 22 - Representação do mecanismo de Orowan: (a) uma discordância em movimento encontra partículas dispersas no material; (b) as partículas interagem com a discordância, obrigando-a a contorná-las; (c) ao final da passagem da discordância formaram-se anéis de discordância ao redor das partículas; (d) Micrografia contendo exemplo de anéis (<i>loops</i>) ao redor de partículas incoerentes.	54
Figura 23 - Esquematização da recuperação prolongada controlada pelo coalescimento de partículas de segunda fase.	57
Figura 24 - Esquematização da recristalização contínua de uma microestrutura lamelar altamente deformada. (a) Estrutura lamelar inicial. (b) Colapso dos contornos lamelares. (c) Início da esferoidização causada pela migração de contornos. (d) Esferoidização e crescimento dos grãos.	57
Figura 25 - Formação de uma região de alta energia junto a uma partícula grosseira.	57
Figura 26 - Exemplo de PSN: Grão recristalizado nucleado em uma zona de elevada deformação junto a uma partícula.	58
Figura 27 - Estrutura martensítica dos aços temperados. (a) Subdivisão do grão austenítico durante a transformação martensítica. (b) Exemplo de estrutura martensítica característica vista em MEV.	60
Figura 28 – Relações de orientação entre a austenita e as seis variantes do modelo KS de um mesmo pacote.....	61
Figura 29 - Representação esquemática do mecanismo proposto por Bain para a transformação martensítica γ - α	63

Figura 30 - Representação da atuação da deformação de Bain (a e b) e da rotação de corpo rígido (c) produzindo uma deformação com linha invariante.	66
Figura 31 - Representação da teoria fenomenológica da transformação martensítica.	66
Figura 32 - Referencial para eixos e faces: DL - Direção de laminação, DT - Direção transversal, DN - Direção Normal.....	70
Figura 33 – Curva dilatométrica para o aço ODS-EUROFER em preto. Primeira derivada, em vermelho, para a curva de aquecimento e em azul para o resfriamento.	74
Figura 34 – Seção transversal de um corpo-de-prova usado em dilatometria: (a) Imagem no modo de elétrons secundários. (b) Imagem no modo de elétrons retroespalhados. (c) Imagem no modo de elétrons retroespalhados da microestrutura mostrando regiões ferríticas (canto superior esquerdo) e martensíticas (canto inferior direito).	75
Figura 35 – Resultado de DTA para taxa de aquecimento de 10 °C/min.	77
Figura 36 – Resultado de DTA para taxa de aquecimento de 20 °C/min.	77
Figura 37 - Cálculo da fração volumétrica de fases em função da temperatura, em condições de equilíbrio.....	80
Figura 38 - Cálculo da fração volumétrica de fases em função da temperatura, em condições de equilíbrio, suspendendo as fases Z e Laves, não reportadas para aços da família EUROFER.	81
Figura 39 - Variação da composição química em função da temperatura, em condições de equilíbrio, para a matriz ferrítica (esquerda) e carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ (direita).	81
Figura 40 - Micrografias da amostra como recebida. Aumentos originais de 1000x (a), 5000x (b), 10000x (c) e 25000x (d). Direção de laminação paralela à escala. ...	83
Figura 41 - Micrografias da amostra laminada. Aumentos originais de 1000x (a), 5000x (b), 10000x (c), 25000x (d) e 45000x (e). Direção de laminação paralela à escala.	84
Figura 42 - Micrografias da amostra recozida por 1 h em 800 °C. Aumentos originais de 1000x (a), 5000x (b), 10000x (c) e 25000x (d). Direção de laminação paralela à escala.	85

Figura 43 - Micrografias da amostra recozida por 1 mês (720 h) em 800 °C. Aumentos originais de 1000x (a), 5000x (b), 10000x (c), 25000x (d) e 45000x (e). Direção de laminação paralela à escala.	86
Figura 44 - Micrografias da amostra recozida por 2 meses (4320 h) em 800 °C. Aumentos originais de 1000x (a), 5000x (b), 10000x (c) e 25000x (d). Direção de laminação paralela à escala.	87
Figura 45 - Micrografias da amostra recozida por 6 meses (4320 h) em 800 °C. Aumentos originais de 1000x (a), 5000x (b), 10000x (c), 25000x (d) e 45000x (e). Direção de laminação paralela à escala.	88
Figura 46 - Micrografias de amostra em diferentes condições para comparação: como recebida (a), laminada (b) e recozidas em 800 °C por 1 hora (c), 1 mês (d), 2 meses (e) e 6 meses (f). Aumentos originais de 25000x. Direção de laminação paralela à escala.....	89
Figura 47 - (a) Mapas de energia dispersiva de raios X da amostra laminada. O quadro SE mostra a superfície analisada como vista no modo de elétrons secundários.	90
Figura 48 - (a) Mapas de energia dispersiva de raios X da amostra recozida por 2 meses em 800 °C. O quadro SE mostra a superfície analisada como vista no modo de elétrons secundários.....	90
Figura 49 – Micrografias da amostra recozida por 1 hora em 800 °C observada no microscópio eletrônico de transmissão. A direção de laminação é paralela à barra da escala.	91
Figura 50 – Micrografia em MET da amostra recozida por 6 meses em 800 °C mostrando uma estrutura lamelar. A seta indica a direção de laminação (DL).....	92
Figura 51 – Micrografia em microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da amostra recozida por 6 meses mostrando uma partícula individual de Y_2O_3 próxima a um contorno de grão.	93
Figura 52 – Partículas grosseiras de $M_{23}C_6$ (setas amarelas) e nanopartículas de Y_2O_3 (setas vermelhas) na amostra recozida por 6 meses. A seta indica a direção de laminação (DL).	94
Figura 53 – (a) Micrografia de MET mostrando duas partículas de Y_2O_3 e a posição da análise linear de EDS (a). Resultados das análises de EDS da partícula LG1 (b) e LG2 (c).....	95

Figura 54 – Comparação entre a composição química prevista pelo programa Thermo-Calc e a composição experimental, medida por EDS-MET.	95
Figura 55 – Micrografia em MET da amostra recozida por 6 meses mostrando uma estrutura com elevado nível de recuperação. A seta indica a direção de laminação (DL).	96
Figura 56 – Micrografia em MET da amostra recozida por 6 meses mostrando contornos de alto (CAA) e de baixo ângulo (CBA). A seta indica a direção de laminação (DL).	97
Figura 57 – Micrografia em MET da amostra recozida por 6 meses mostrando região com elevada densidade de discordâncias. A seta indica a direção de laminação (DL).	98
Figura 58 – Montagem de cinco micrografias consecutivas da amostra recozida por 6 meses. A seta indica a direção de laminação (DL).	99
Figura 59 – Micrografia em MET da amostra recozida por 6 meses mostrando uma região preferencialmente corroída ao redor de uma partícula de $M_{23}C_6$. A seta indica a direção de laminação (DL).	100
Figura 60 – Exemplos de micrografias em MET utilizadas para a determinação da distribuição de tamanho de partícula de Y_2O_3	100
Figura 61 – Distribuição de tamanho das partículas de Y_2O_3 . Duzentas partículas foram medidas.	101
Figura 62 - Curva de amolecimento isotérmico do aço ODS-EUROFER recozido em 800 °C.	102
Figura 63 - Curva de magnetização para as amostras na condição laminada e recozidas por longos tempos. No detalhe uma demonstração de como foram obtidos os valores de H_c a partir do intercepto das curvas com o eixo do campo magnético.	104
Figura 64 - Valores de campo coercivo das amostras laminada e recozidas.	104
Figura 65 - Comparação entre os resultados de campo coercivo e microdureza...	105
Figura 66 - Difratomogramas de raios X de alta intensidade das amostras de aço ODS-EUROFER em diferentes condições.	107
Figura 67 - Difratomogramas de raios X de condições selecionadas com os picos de Fe- α indexados.	109
Figura 68 – Picos de $M_{23}C_6$ (assinalados com *) nos difratogramas de raios X de condições selecionadas.	110

Figura 69 - Largura dos picos de difração da amostra de LaB_6 usada como padrão para determinação da largura instrumental em função do ângulo de difração.	111
Figura 70 - Linearização do modelo de Williamsom-Hall modificado de algumas amostras selecionadas construídos utilizando o coeficiente q que propiciasse o melhor coeficiente de correlação na técnica dos mínimos quadrados (Figura 71).	111
Figura 71 - Variação do coeficiente de ajuste (R^2) da técnica dos mínimos quadrados em função do parâmetro q para a amostra recozida por 1 mês.....	112
Figura 72 - Resultados de densidade de discordância calculados a partir do modelo modificado de Williamsom-Hall.....	114
Figura 73 - Comparação entre os resultados experimentais das medidas de densidade de discordâncias e de microdureza Vickers.	115
Figura 74 - Comparação entre os resultados experimentais das medidas de densidade de discordâncias e de campo coercivo.	115
Figura 75 – Secções de $\varphi_2 = 0$ e 45° das ODFs obtidas por DRX das amostras: (a) como-recebida, (b) laminada e recozidas em 800°C por (c) 1 h, (d) 24 h, (e) 720 h, (f) 1440 h, (g) 2880 h e (h) 4320 h.....	117
Figura 76 – Ábaco de componentes de textura para a secção $\varphi_2 = 45^\circ$ para estruturas CCC.	117
Figura 77 – Mapas de IPF (imagem superior) e KAM (imagem inferior) da amostra laminada. Direção de laminação paralela à escala.....	120
Figura 78 – Mapas de IPF (imagem superior) e KAM (imagem inferior) da amostra recozida por 1 h. Direção de laminação paralela à escala.....	121
Figura 79 – Mapas de IPF (imagem superior) e KAM (imagem inferior) da amostra recozida por 1 mês. Direção de laminação paralela à escala.....	122
Figura 80 – Mapas de IPF (imagem superior) e KAM (imagem inferior) da amostra recozida por 2 meses. Direção de laminação paralela à escala.	123
Figura 81 – Mapas de IPF (imagem superior) e KAM (imagem inferior) da amostra recozida por 4 meses. Direção de laminação paralela à escala.	124
Figura 82 – Mapas de IPF (imagem superior) e KAM (imagem inferior) da amostra recozida por 6 meses. Direção de laminação paralela à escala.	125
Figura 83 – Mapas de IPF (a) e KAM (b) da amostra recozida por 6 meses. As setas brancas indicam possíveis grãos recristalizados. A elipse preta marca regiões recuperadas com baixos níveis de tensões internas. Linhas pretas e brancas	

correspondem a contornos de alto e baixo ângulo respectivamente. Direção de laminação paralela à escala.	127
Figura 84 – Mapas de IPF (a) e KAM (b) da amostra recozida por 6 meses. A elipse preta marca regiões recuperadas com baixos níveis de tensões internas. Linhas pretas e brancas correspondem a contornos de alto e baixo ângulo respectivamente. Direção de laminação paralela à escala.	128
Figura 85 – Distribuições de tamanho de grão das amostras recozidas em 800 °C.	128
Figura 86 - Variação do tamanho médio de grão com o tempo de recozimento em 800 °C.	129
Figura 87 - Distribuições de desorientação de contorno grão das amostras recozidas em 800 °C.	129
Figura 88 - Secções de $\varphi_2 = 0^\circ$ e 45° das ODFs obtidas por EBSD das amostras: (a) laminada e recozidas em 800 °C por (b) 1 h, (c) 720 h, (d) 1440 h, (e) 2880 h e (f) 4320 h.	130
Figura 89 – Variação da intensidade das componentes de textura ao longo da fibra- α	131
Figura 90 – Variação da intensidade das componentes de textura ao longo da fibra- γ	131
Figura 91 – Etapas de preparação de amostras em formato de agulha para APT usando FIB.	133
Figura 92 – Representação esquemática das principais partes de um equipamento de APT.	134
Figura 93 - Espectro completo de massa/carga (a). Espectro de massa/carga mostrando picos de Si, O, V, Cr, Fe, Mn, Y, VN, VO e CrO (b).	135
Figura 94 – Mapa tridimensional de átomos das amostras da condição como-recebida. A quantidade de íons coletados foi 2.082.702 (a), 874.929 (b) e 1.195.810 (c).	137
Figura 95 – Mapas dos aglomerados e das espécies mostradas individualmente para a amostra da Figura 94(a).	137
Figura 96 – Mapas dos aglomerados e das espécies mostradas individualmente para a amostra da Figura 94(b).	138
Figura 97 – Mapas dos aglomerados e das espécies mostradas individualmente para a amostra da Figura 94(c).	138

Figura 98 - Mapa tridimensional de átomos das amostras da condição recozida. A quantidade de íons coletados foi 3.579.553 (a) e 2.495.545 (b).....	139
Figura 99 – Mapas dos aglomerados e das espécies mostradas individualmente para a amostra da Figura 98(a)	139
Figura 100 – Mapas dos aglomerados e das espécies mostradas individualmente para a amostra da Figura 98(b).	140
Figura 101 – Detecção de aglomerados através do método da máxima separação. Se nenhum átomo adicional de soluto é encontrado no interior de uma esfera de raio d_{max} centrada em um átomo de soluto, aquele átomo é considerado parte da matriz (círculos vazios). Se átomos adicionais são encontrados dentro da esfera, o átomo é considerado parte do aglomerado (círculos azuis e vermelhos preenchidos). Átomos de outras espécies (círculos brancos) dentro do espaço ocupado pelo aglomerado (quadrados verdes) também são considerados parte do aglomerado.....	141
Figura 102 – Distribuições de tamanho de aglomerados obtidas via APT.....	141
Figura 103 – Concentração de elementos nos aglomerados identificados nas amostras das duas condições.	144
Figura 104 – Comparação entre a composição química prevista pelo programa Thermo-Calc e a composição experimental da matriz, medida por APT.....	145
Figura 105 – Perfil de concentração 1D de 4 aglomerados (identificados como #15, #23, #27 e #37 na Figura 103).....	146
Figura 106 - Micrografias da amostra austenitizada em 900 °C. Aumentos originais de 2000x (a) e 10000x (b). Direção de laminação paralela à escala.	147
Figura 107 - Micrografias da amostra austenitizada em 1000 °C. Aumentos originais de 2000x (a) e 10000x (b). Direção de laminação paralela à escala.	148
Figura 108 - Micrografias da amostra austenitizada em 1100 °C. Aumentos originais de 2000x (a) e 10000x (b). Direção de laminação paralela à escala.	148
Figura 109 - Micrografias da amostra austenitizada em 1200 °C. Aumentos originais de 2000x (a) e 10000x (b). Direção de laminação paralela à escala.	148
Figura 110 - Micrografias da amostra austenitizada em 1300 °C. Aumentos originais de 2000x (a) e 10000x (b). Direção de laminação paralela à escala.	149
Figura 111 – Mapas de IPF das amostras austenitizadas por 1 h em 900 °C (a), 1000 °C (b), 1100 °C, (c), 1200 °C (d) e 1300 °C (e). Direção de laminação paralela à escala.	150

Figura 112 - Secções de $\varphi_2 = 0$ e 45° das ODFs obtidas por EBSD das amostras austenitizadas por 1 h em 900 °C (a), 1000 °C (b), 1100 °C, (c), 1200 °C (d) e 1300 °C (e).....	151
Figura 113 - Distribuições de desorientação de contorno grão das amostras austenitizadas.	152
Figura 114 - Distribuições de tamanho de grão das amostras austenitizadas.....	153
Figura 115 – Fração volumétrica de austenita retida (γ_R) em função da temperatura de austenitização.	155
Figura 116 – Dureza Vickers do material em função da temperatura de austenitização.	155

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais elementos de liga e impurezas presentes em alguns aços RA FM [35].....	42
Tabela 2- Teor de alguns elementos indesejáveis em alguns aços RA FM [35].	43
Tabela 3 - Principais fases passíveis de precipitação em aços ferrítico-martensíticos [22].....	52
Tabela 4 - Diferentes relações de orientações entre estruturas CFC e CCC [103]. .	60
Tabela 5 - As 24 variantes do modelo KS [107].	62
Tabela 6 - Análise química da chapa de aço ODS-EUROFER.	67
Tabela 7 – Temperaturas de transformação determinadas por meio de dilatométrica (em °C).	75
Tabela 8 – Temperaturas de transformação determinadas por meio de DTA.....	76
Tabela 9 – Temperaturas de transformação calculadas e determinadas por meio de dilatométrica e DTA (em °C).....	81
Tabela 10 – Composição química calculada das fases ferrita α e $M_{23}C_6$ em 800 °C.	82
Tabela 11 – Intensidades máximas das componentes das ODFs mostradas na Figura 75.....	118
Tabela 12 – Composição da matriz e dos aglomerados nas condições como-recebida (CR) e recozidas (Rec.) e o nível de enriquecimento determinado por APT (% mássica).	145

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1.	A NECESSIDADE DE NOVAS FONTES ENERGÉTICAS.....	24
2.2.	A FUSÃO NUCLEAR	25
2.2.1.	Projetos ITER e DEMO.....	26
2.2.2.	O Tokamak	26
2.3.	REATORES DE FISSÃO DE NÊUTRONS RÁPIDOS	28
2.4.	EFEITOS DA IRRADIAÇÃO NOS MATERIAIS.....	29
2.5.	AÇOS FERRÍTICO-MARTENSÍTICOS DE ATIVIDADE REDUZIDA	36
2.5.1.	Aços Inoxidáveis Ferrítico-Martensíticos	36
2.5.2.	Materiais de atividade reduzida	37
2.5.3.	O aço EUROFER-97	38
2.6.	O AÇO ODS-EUROFER	40
2.6.1.	Histórico das ligas ODS.....	43
2.6.2.	Propriedades do aço ODS-EUROFER	44
2.7.	PRECIPITAÇÃO EM AÇOS FERRÍTICO-MARTENSÍTICOS	51
2.8.	INFLUÊNCIA DE PARTÍCULAS NA EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL...51	
2.8.1.	Influência na deformação e no encruamento.....	51
2.8.2.	Influência na recuperação e recristalização.....	54
2.9.	A TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA	58
2.9.1.	O modelo Kurdjumov-Sachs.....	60
2.9.2.	A deformação de Bain	62
2.9.3.	Teoria Fenomenológica da Transformação Martensítica (PTMT).....	63
3	MATERIAIS E MÉTODOS	67
3.1.	MATERIAL	67
3.2.	LAMINAÇÃO	67
3.3.	TRATAMENTOS TÉRMICOS	68
3.4.	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	68

3.4.1.	Dilatometria	68
3.4.2.	Análise térmica diferencial (DTA)	69
3.4.3.	Cálculo termodinâmico computacional.....	69
3.4.4.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	69
3.4.5.	Microscopia eletrônica de transmissão	70
3.4.6.	Microdureza Vickers.....	70
3.4.7.	Magnetização.....	71
3.4.8.	Difração de raios X.....	71
3.4.9.	Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)	72
3.4.10.	Tomografia de sonda atômica (APT)	72
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
4.1.	DILATOMETRIA	73
4.2.	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)	76
4.3.	CÁLCULO TERMODINÂMICO COMPUTACIONAL.....	78
4.4.	TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS DE LONGA DURAÇÃO	82
4.4.1.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	82
4.4.2.	Microscopia eletrônica de transmissão	91
4.4.1.	Microdureza Vickers.....	101
4.4.2.	Magnetização.....	102
4.4.3.	Difração de raios X.....	105
4.4.4.	Macrotextura	116
4.4.5.	Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)	118
4.4.6.	Tomografia de sonda atômica (APT)	132
4.5.	TRATAMENTOS TÉRMICOS ACIMA DE A_{C3}	147
5	SUMÁRIO E CONCLUSÕES	156
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	159
	REFERÊNCIAS	160

1 INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

No final do século XVIII, o economista e reverendo anglicano Thomas Malthus previu em sua obra “*An Essay on the Principle of Population*” que a população humana crescia muito mais rapidamente que a capacidade de geração de alimentos, estando assim fadada a enfrentar uma catástrofe [1]. Felizmente, avanços nas técnicas agrícolas garantiram meios eficazes de suprir a crescente demanda por alimentos. Entretanto, a humanidade encontra-se diante de um novo dilema: o crescimento da demanda energética vem sendo muito superior ao aumento da capacidade de geração, de modo que projeções indicam que num futuro próximo as fontes energéticas atuais não serão capazes de suprir de forma adequada a demanda [2].

O aumento na qualidade de vida da população mundial acarreta em maior consumo energético *per capita*. O consumo de energia *per capita* dos países em desenvolvimento ainda é muito menor do que o dos países desenvolvidos. Porém, o rápido desenvolvimento das nações emergentes, especialmente da China e Índia, que juntas correspondem a um terço da população mundial, vem aumentando drasticamente o consumo de energia nestes países. Há, ainda, o agravante de que a matriz energética mundial é baseada no consumo de combustíveis fósseis, não-renováveis, cujas reservas naturais podem se esgotar em poucas décadas [3]

A fim de evitar a escassez de energia e superar os problemas econômicos, ambientais e políticos que a dependência de combustíveis fósseis gera, há um grande esforço da comunidade científica em desenvolver e aperfeiçoar fontes alternativas de energia. Foi com este espírito que em 2008, durante a conferência anual da *American Association for the Advancement of Science* (AAAS), a produção de energia via fusão nuclear foi eleita como um dos grandes desafios para a engenharia [4].

Uma parte significativa deste desafio é desenvolver e caracterizar materiais que suportem as condições extremas de temperatura e irradiação encontradas no interior de um reator de fusão. Entre os materiais projetados está a família de aços Ferrítico-Martensíticos de Atividade Reduzida (RAFM, do inglês *Reduced Activation Ferritic Martensitic Steels*), materiais com composição química cuidadosamente selecionada e controlada de modo a torná-los resistentes aos efeitos da irradiação,

evitando falhas precoces e reduzindo o tempo necessário para seu descarte após uso.

Apesar de terem sido inicialmente pensados para aplicações nos reatores de fusão, os aços RAFM também são bons candidatos para uso nos modernos reatores de fissão super-regeneradores. Poucas unidades destes reatores avançados estão prontas para operação ou mesmo em construção, mas uma vez que se tornem maioria, substituindo os atuais reatores convencionais, garantirão um aproveitamento entre 30 e 50 vezes maior das reservas mundiais de urânio [3,5]

Dentre os aços RAFM, um candidato promissor é o ODS-EUROFER, objeto de estudo desta Tese. O aço ODS-EUROFER contém 9% em peso de cromo e é endurecido por uma dispersão de partículas nanométricas de ítria (Y_2O_3), recebendo por isso o prefixo ODS, oriundo do inglês “*oxide dispersion strengthening*”.

Em trabalhos anteriores, o aço ODS-EUROFER já demonstrou possuir grande resistência quanto à fluência, elevada resistência à irradiação de nêutrons em temperaturas moderadas e elevada estabilidade microestrutural, todas essas propriedades altamente desejáveis para aplicações em reatores de fusão e de fissão. Porém, como se trata de equipamentos com extensa vida útil e sujeitos a variações significativas de temperatura em função da estabilidade do plasma, é de grande relevância saber o comportamento da microestrutura em condições extremas, como prolongadas exposições a altas temperaturas, que podem resultar no amolecimento do material, ou a exposição a temperaturas altíssimas, capazes de promover a austenitização e posterior formação de martensita no material. Além disso, questões envolvendo o engrossamento das partículas de ítria e a precipitação de fases intermetálicas continuam em aberto.

Além da sua importância tecnológica, o estudo sobre a recristalização do ODS-EUROFER também é de interesse acadêmico devido à presença tanto de partículas finas de ítria quanto de precipitados grosseiros de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$. Sabe-se que uma distribuição adequadamente uniforme de partículas finas quimicamente estáveis é bastante eficaz para reduzir a mobilidade tanto de discordâncias livres quanto de contornos de alto e baixo ângulo, retardando ou mesmo evitando a recristalização. Por outro lado, partículas maiores que $0,1\ \mu m$ podem causar a formação de uma zona mais deformada próximo às partículas, com energia armazenada maior que a encontrada nas imediações. Neste caso, a nucleação de novos grãos é favorecida próximo à partícula, acabando por acelerar a

recristalização. Este fenômeno é conhecido como PSN – *Particle Stimulated Nucleation*.

Com o intuito de avaliar a estabilidade microestrutural (térmica) de um material tecnologicamente promissor e ao mesmo tempo estudar a influência das partículas quanto à ocorrência de recuperação, recristalização, precipitação e engrossamento microestrutural, amostras do aço ODS-EUROFER deformadas por laminação a frio foram recozidas em 800 °C por períodos de até 6 meses. Este tratamento foi realizado no limite superior do campo ferrítico, bem acima da temperatura esperada de trabalho do material (≈ 650 °C). Outras amostras foram recozidas por 1 h entre 900 °C e 1300 °C para se estudar a transformação martensítica neste material. Estes são aspectos originais desta Tese que contribuem para o entendimento do comportamento deste material quando submetido a condições tão severas

Como o material apresenta uma estabilidade microestrutural muito elevada, diversas técnicas de caracterização complementares precisaram ser empregadas com o intuito de acompanhar a evolução microestrutural do material: difração de elétrons retroespalhados (EBSD), difração de raios X (DRX), microdureza Vickers, dilatométrica, análise térmica diferencial (DTA), medidas de magnetização, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) e tomografia de sonda atômica (APT). Os resultados experimentais foram ainda comparados com cálculos termodinâmicos realizados através da metodologia CALPHAD.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A NECESSIDADE DE NOVAS FONTES ENERGÉTICAS

Projeções feitas considerando a atual demanda energética, estimada em 500 EJ por ano (aproximadamente 90 bilhões de barris equivalentes de petróleo) [6,7], e as taxas de crescimento da economia mundial, mostram que as reservas mundiais de combustíveis fósseis e de urânio podem se exaurir em um intervalo entre 40 e 150 anos, como mostrado na Figura 1 [3]. Por outro lado, as chamadas “energias renováveis”, como a solar, a eólica e os biocombustíveis ainda são muito mais caras e de menor eficiência se comparadas às fontes tradicionais. Esse quadro, aliado com o problema ambiental decorrente da queima de combustíveis fósseis, demonstra a necessidade de pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias que evitem a crise energética eminente. Entre as principais opções que podem entrar em utilização nos próximos 50 anos, através de uma extrapolação das tecnologias atualmente disponíveis, encontram-se os reatores de fusão nuclear e os reatores super-regeneradores de nêutrons rápidos [5,8].

Figura 1 - Perspectiva de duração das reservas mundiais de algumas fontes energéticas (estimativas feitas no final de 2006).

Fonte: Adaptado de Saito [3].

2.2. A FUSÃO NUCLEAR

A fusão nuclear é a fonte de energia do Sol. No núcleo do astro, átomos de hidrogênio são aquecidos a $1,5 \cdot 10^7$ K e submetidos a pressões da ordem de 10^{11} atm [9] causada pela gravidade solar de modo a ocorrer a seguinte reação:

A massa de um núcleo de ${}^4\text{He}$ é 0,7% menor que a massa de 4 núcleos de ${}^1\text{H}$, então para que a conservação de energia seja respeitada, há uma grande liberação de energia na forma de fótons e de um aumento na energia cinética das partículas. Em outras palavras, a diferença entre as massas das partículas iniciais e finais é liberada na forma de energia, de acordo com a equação de Einstein $E = mc^2$. Esta energia liberada é responsável pelo aquecimento da estrela e pela energia que aquece nosso sistema solar [10].

Na Terra, os cientistas dificilmente conseguiriam obter pressões da mesma magnitude das encontradas no núcleo solar e mantê-las estáveis. A reação tecnologicamente mais favorável é a fusão de um núcleo de deutério (${}^2\text{H}$) e um núcleo de trítio (${}^3\text{H}$), dois isótopos do hidrogênio, para obter um núcleo de ${}^4\text{He}$, além da ejeção de um nêutron, de acordo com a reação:

Esta reação pode ser conduzida em pressões de apenas algumas atmosferas, mas exige temperaturas em torno de $1,5 \cdot 10^8$ K, cerca de 10 vezes superior a encontrada no Sol. Além disso, é preciso permitir que os núcleos a serem fundidos colidam, se aproximando a distâncias subatômicas, para que a força nuclear forte supere as forças de repulsão eletromagnéticas. Estas duas condições podem ser obtidas misturando os isótopos combustíveis e aquecendo-os até formar um plasma. No plasma, os elétrons se separam dos átomos e formam um gás ionizado no qual os núcleos podem se mover livremente [10].

2.2.1. Projetos ITER e DEMO

Para testar a viabilidade da tecnologia de fusão nuclear, China, União Européia, Índia, Japão, Coreia do Sul, Rússia, Canadá e Estados Unidos estão desenvolvendo um ambicioso experimento científico, o projeto ITER – palavra latina significando “caminho”, que também serve de acrônimo para “*International Thermonuclear Experimental Reactor*”. O ITER, atualmente em construção em Cadarache (França), será o maior reator de fusão nuclear já construído. Seu principal objetivo é produzir um plasma contínuo - não pulsado - estável e que gere 10 vezes mais energia que a inserida no processo. Para comparação, o maior reator atualmente em funcionamento gera somente 65% da energia que lhe é fornecida e o recorde de pulso contínuo de plasma atinge a marca de 6 min de duração. O orçamento total do ITER, contando construção e custeio durante os 20 anos de operação previstos, é de \$12 bilhões de dólares, o que lhe garante o posto de segunda empreitada científica mais cara da história, atrás apenas da estação espacial internacional, ISS [11].

Outra importante função do ITER será testar materiais e componentes em condições de serviço bastante severas. Muitas tecnologias que serão empregadas no reator ainda se encontram em estado de desenvolvimento e serão avaliadas no ITER para serem então consideradas no projeto de um reator de demonstração, codinome DEMO, cuja missão será provar a rentabilidade econômica da energia de fusão nuclear [12]. As previsões atuais são de que o ITER entre em funcionamento em 2020 e que o DEMO comece a ser construído até 2040 [10-12].

2.2.2. O Tokamak

O ITER é um equipamento baseado no conceito TOKAMAK (do acrônimo russo *tokamak*, ou "câmara toroidal com bobinas magnéticas" em português), no qual se obtém o plasma de fusão no interior de uma câmara toroidal evitando-se o contato do plasma com as paredes da câmara por meio de fortes campos magnéticos gerados por bobinas supercondutoras [10,11]. Na Figura 2 está mostrado um corte do ITER. Está indicada a posição da câmara de fusão e os dois componentes que ficarão voltados para o plasma são mostrados em destaque, a primeira parede do módulo da camada fértil e o divisor.

A primeira parede (*first wall*) do módulo da camada fértil (*blanket*) é a região que ficará mais próxima do plasma de fusão. No *blanket* ficará armazenado lítio ou berílio que se transmutarão em trítio ao serem irradiados com os nêutrons emitidos durante a fusão. O trítio formado é então reintroduzido no plasma para servir de combustível, junto com deutério extraído da água do mar. No *blanket* também ficam localizados os circuitos de líquido refrigerante que retiram o calor da primeira parede e movimentarão as turbinas geradoras de energia no DEMO e nas futuras usinas comerciais. O divisor é o componente localizado no fundo da câmara de fusão, sendo responsável por remover o hélio e as impurezas formadas no processo de fusão.

O *blanket* e o divisor são os componentes que estarão submetidos às mais críticas condições de operação. No *blanket* é esperado um fluxo térmico de 2,5 MW/m² e uma irradiação de 30 dpa/ano, enquanto no divisor espera-se um fluxo térmico de até 15 MW/m² e 10 dpa/ano de irradiação [13]. Somam-se, ainda, fortes solicitações mecânicas oriundas de forças de Maxwell, devidas à interação de materiais ferromagnéticos com os campos eletromagnéticos gerados pelas bobinas e pelo plasma de fusão [14]. Em conjunto, essas condições podem promover significativas modificações nos materiais do recipiente do plasma.

Figura 2 - Vista em corte do interior do ITER. Nos destaques a primeira parede (*first wall*) do *blanket* e o divisor.

Fonte: Adaptado de [10].

2.3. REATORES DE FISSÃO DE NÊUTRONS RÁPIDOS

Os reatores de fissão nuclear contribuem para a geração de cerca de 12% da matriz energética mundial. A maioria desses reatores é comumente considerada como pertencentes à segunda ou terceira gerações, construídas entre os anos 60 e 80. Muitas destas usinas encontram-se em funcionamento há décadas e estão próximas de serem retiradas de operação [15].

Os atuais reatores de fissão utilizam nêutrons térmicos, menos energéticos, na reação em cadeia. Por isso, utilizam-se materiais moderadores (como grafite ou água pesada, D_2O) para frear os nêutrons rápidos gerados no processo de fissão. Por outro lado, os modernos projetos de reatores de fissão da Geração IV utilizam nêutrons rápidos, não moderados, e, portanto, de alta energia. Esta diferença permite que os reatores de nêutrons rápidos produzam mais combustível do que consomem, a partir da transmutação do ^{238}U não-físsil em ^{239}Pu , aumentando em muito o aproveitamento das reservas mundiais de urânio. Os reatores com esta característica são conhecidos como *Reatores Super-Regeneradores*. Os reatores super-regeneradores podem, inclusive, ser utilizados para reciclar os resíduos de combustível nuclear dos atuais reatores térmicos, reduzindo a quantidade de lixo nuclear [16]. Com os reatores super-regeneradores, a duração estimada das reservas mundiais de urânio saltaria de cerca de 100 para mais de 3000 anos, com a vantagem de fornecer energia de forma praticamente isenta de emissões de CO_2 [3]. Outra vantagem dos reatores da Geração IV é a maior temperatura operacional, que permite obter H_2 a partir da água, utilizando rotas termoquímicas, de forma muito mais econômica que a produção a partir de gás natural atualmente utilizada [16].

Atualmente, seis projetos de reatores da Geração IV são endossados pelo *Generation IV International Forum* (GIF), que conta com a adesão de 13 países, incluindo o Brasil, e recebem massivos investimentos em pesquisa e desenvolvimento [16]. Dentre estes, quatro são reatores de nêutrons rápidos: o reator rápido resfriado a sódio líquido (SFR), o reator rápido resfriado a gás (GFR), o reator rápido refrigerado a chumbo (LFR) e o reator rápido de sal fundido (MSR). O reator resfriado a sódio líquido é o que se encontra no estágio mais maduro de desenvolvimento. A única usina nuclear de grande capacidade operando com um reator de fissão de Geração IV é a BN-800, na Rússia, que possui um reator do tipo SFR com capacidade de 880 MW e em operação desde julho de 2014 [17].

2.4. EFEITOS DA IRRADIAÇÃO NOS MATERIAIS

A interação de nêutrons e outras formas de radiação com a matéria vêm sendo estudadas há muito tempo [19]. A incidência de radiação num material afeta sua microestrutura e, por consequência, suas propriedades. O dano por irradiação é definido como a redistribuição dos átomos devido à transferência de energia de um projétil incidente (e.g. nêutrons, elétrons, íons e partículas alfa) para o material [20]. Este evento é composto dos seguintes processos intermediários, nesta ordem:

1. Interação de uma partícula energética incidente com um átomo da rede;
2. Transferência da energia cinética para o átomo da rede, dando origem a um átomo primário atingido (PKA – *Primary Knock-on Atom*);
3. Deslocamento do átomo de sua posição na rede;
4. Propagação da energia do PKA para outros átomos na rede;
5. Produção de uma cascata de deslocamentos, o conjunto de defeitos pontuais criados por um PKA;
6. Término dos átomos deslocados como átomos intersticiais.

O resultado da irradiação é a criação de uma coleção de vacâncias e auto-intersticiais, assim como aglomerados destes defeitos. Todo o processo acima descrito leva cerca de 10^{-11} s para ocorrer (Figura 3). Em virtude da neutralidade elétrica dos nêutrons, suas colisões com os núcleos podem ser representadas pela colisão de esferas rígidas. Quando um nêutron atravessa um sólido, há uma probabilidade finita de ele colidir com um átomo da rede, conferindo a ele uma energia de recuo. A unidade de dano por irradiação é o *dpa*, do inglês “*displacement per atom*” (deslocamento por átomo). Um dano de 1 dpa significa que, na média, cada átomo foi deslocado de sua posição original na rede uma vez [18]. A evolução dos danos por irradiação pode gerar segregação, encruamento, inchamento e outros defeitos que serão descritos a seguir.

Uma consequência direta da irradiação em elevadas temperaturas é a segregação devido à redistribuição de solutos no material. Este fenômeno leva ao enriquecimento ou à escassez de certos elementos em regiões próximas às interfaces, discordâncias, vazios e contornos de grão [22]. A Figura 4 mostra a concentração de elementos de liga na proximidade de um contorno de grão de um

aço inoxidável irradiado em 300 °C. Nota-se que há empobrecimento de Cr e enriquecimento de Ni, P e Si. Esta mudança na composição local irá afetar as propriedades do material, em especial a resistência à corrosão, possivelmente comprometendo a integridade do componente e levando-o a falha prematura [20].

Outro efeito causado pela irradiação na microestrutura dos materiais é o encruamento. Segundo Shamardin [23] a maior parcela do endurecimento e fragilização após irradiação é causada pela geração de laços de discordâncias (*Frank loops*). Laços de discordâncias, como os mostrados em diversos materiais irradiados na Figura 5, podem ser nucleados a partir das cascatas de deslocamento pela condensação de vacâncias ou intersticiais em um plano compacto, gerando uma falha de empilhamento [20,22]. Outra configuração de discordâncias comumente encontrada em metais CFC irradiados é o tetraedro de falha de empilhamento, mostrado na micrografia da Figura 6, uma falha de empilhamento tridimensional em forma de tetraedro formada pela interação de um aglomerado de vacâncias produzidas na cascata com uma discordância parcial de Shockley [20].

Uma quantidade significativa do dano de irradiação não se manifesta como defeitos pontuais isolados, mas como aglomerados de intersticiais e vacâncias. As vacâncias e intersticiais que não se recombina migram até encontrar sumidouros, como, por exemplo, contornos de grão e discordâncias, onde são absorvidos. Se um determinado sumidouro aceita igualmente os dois tipos de defeitos, estes se aniquilam. Se o sumidouro tiver preferência por um dos tipos de defeito, forma-se um aglomerado [22]. Aglomerados de intersticiais possuem o formato de discos (falhas de empilhamento extrínsecas) ou de “precipitados” com estrutura C15, típica da fase de Laves Fe_2W [25].

Aglomerados de vacâncias podem crescer e se tornar vazios [20,26]. A primeira publicação sobre a formação de vazios em materiais irradiados foi provavelmente o trabalho de Cawthorne e Fulton em 1967 [27]. Vazios são geralmente muito danosos para o material, pois comprometem as propriedades mecânicas e alteram características dimensionais do componente por promover inchamento (*swelling*). Dependendo da severidade da irradiação, o inchamento pode alterar o volume do material em até 10%, comprometendo as especificações do projeto e a operação do reator.

Figura 3 - Geração de defeitos pontuais devido à colisão de um nêutron com um átomo da rede. Círculos verdes são intersticiais e amarelos são vacâncias.

Fonte: Adaptado de [21].

Figura 4 - Segregação induzida por segregação de Cr, Ni, Si e P no contorno de grão de um aço inoxidável irradiado em 300 °C.

Fonte: Adaptado de [20].

Os vazios podem ainda serem preenchidos por gases inertes, insolúveis na matriz, produzidos no processo de fusão ou pela transmutação de elementos suscetíveis no metal [22]. A formação de bolhas de He acarreta em fragilização do material. Em temperaturas onde vacâncias são imóveis, os átomos de He são aprisionados individualmente nas vacâncias e, assim, bolhas não são formadas. Em temperaturas mais altas, as vacâncias e os átomos de He se tornam móveis e se aglomeram em bolhas.

Figura 5 - Imagens de laços de discordâncias em: (a) aço inoxidável, (b) alumínio, (c) cobre, (d) níquel, (e) ferro.

Fonte: Retirado de [20].

Figura 6 - Tetraedros evidenciando falhas de empilhamento em ouro.

Fonte: Retirado de [24].

Pode-se diferenciar morfologicamente vazios de bolhas, pois os primeiros tendem a apresentar facetas que coincidem com planos de alta densidade, enquanto as bolhas têm aspecto mais esférico devido à pressão exercida pelo gás [20]. A formação de bolhas e a fragilização por He podem ser evitadas pela introdução de sítios de aprisionamento de He no material [28].

A irradiação também tem um profundo efeito na estabilidade, formação e dissolução de fases. Isto pode ser provocado pela mudança de composição localizada (segregação), aumento na difusividade, pelo desordenamento de fases ordenadas ou, em condições especiais, pela nucleação de fases metaestáveis e até mesmo por amorfização [20,22].

Todos os defeitos causados pela radiação contribuem para mudanças nas propriedades mecânicas dos materiais. Observa-se um aumento na tensão de escoamento e na resistência à tração e uma diminuição no alongamento em metais CFC e CCC irradiados, como representado na Figura 7 [20,22]. A irradiação também diminui a absorção de energia e aumenta a temperatura de transição dúctil-frágil de metais CCC, como mostrado na Figura 8, limitando suas aplicações em temperaturas baixas [20,22]. A redução na tenacidade à fratura do material irradiado acelera a propagação de trincas nucleadas por fadiga devido às solicitações mecânicas, térmicas e eletromagnéticas presentes em um reator de fusão nuclear [20,22].

Figura 7 - Influência da irradiação na curva tensão x deformação de aços inoxidáveis (a) austeníticos e (b) ferríticos.

Fonte: Adaptado de [20].

Figura 8 - Mudança na temperatura de transição dúctil-frágil e na absorção e energia em impacto após irradiação.

Fonte: Adaptado de [20].

A ocorrência de deformação por fluência também é facilitada pela irradiação. Geralmente, a fluência é um processo extremamente dependente da temperatura, pois seus principais mecanismos (escalada de discordâncias, difusão e escorregamento dos contornos de grão) dependem da formação e movimentação de vacâncias. Devido à produção de defeitos extras, a irradiação pode acelerar a fluência. Fluência controlada por irradiação não apresenta uma dependência tão forte da temperatura, pois a formação de vacâncias advém das cascatas de deslocamento e não de processos termicamente ativados, podendo assim ocorrer mesmo em temperaturas homólogas abaixo de $0,5T_f$ (T_f = temperatura de fusão) [20,22,29].

Todos os defeitos cristalinos produzidos pela radiação descritos dependem do fluxo de nêutrons, do seu espectro de energia, do tempo e da temperatura de irradiação, da estrutura cristalina, dos átomos de impureza e dos elementos de liga do material. A Figura 9 mostra os efeitos da irradiação no material para diferentes relações de temperatura e dose de nêutrons [30].

Há ainda a possibilidade de transmutação dos elementos do metal. O bombardeamento de nêutrons pode alterar a configuração dos núcleos atômicos do material, tornando-os instáveis e, por isso, radioativos, num processo chamado de ativação neutrônica. A ativação neutrônica é a forma mais comum pela qual um material não-radioativo se torna radioativo e ocorre quando um núcleo atômico captura um nêutron livre, se tornando mais pesado e entrando em um estado excitado. O núcleo excitado pode decair emitindo fótons de alta frequência (raios gama); elétrons (decaimento beta) e partículas alfa (decaimento alfa); ou produtos de fissão e nêutrons (fissão nuclear). Estes núcleos radioativos podem exibir meias-vidas variando entre frações de milésimos de segundo até milhares de anos [31].

É importante neste momento apresentar o termo atividade radiológica de uma amostra. A atividade radiológica é uma medida da taxa de decaimentos nucleares e emissões radiológicas por segundo [31]. O tempo necessário para que a radiação do material irradiado diminua a ponto que ele possa ser manipulado depende do tempo de meia-vida dos isótopos formados e, portanto, da sua composição química. Este tempo pode variar de décadas a centenas de milênios, surgindo assim a importância de se utilizar materiais de atividade reduzida, que serão apresentados no Item 2.5.2.

Figura 9 - Ilustração esquemática da tendência de metais e ligas sob o efeito da irradiação dependendo da dose de nêutrons e da temperatura.

2.5. AÇOS FERRÍTICO-MARTENSÍTICOS DE ATIVIDADE REDUZIDA

2.5.1. Aços Inoxidáveis Ferrítico-Martensíticos

Os aços ferrítico-martensíticos foram desenvolvidos na primeira metade do século XX com composições típicas como 12%Cr e 9%Cr-Mo. No princípio, tiveram aplicação restrita principalmente à indústria de cutelaria. Contudo, os avanços no segmento energético e a busca por processos com maior rendimento levaram a pesquisa e desenvolvimento de novas ligas. Assim, melhoraram-se as resistências à fluência e à corrosão por meio da diminuição dos teores de carbono e da adição controlada de outros elementos de liga (W, V, Nb, N, entre outros), tornando-os o material de escolha para componentes aeronáuticos e aeroespaciais, usinas termoelétricas e nucleares [22]. Até meados dos anos 1970, aços inoxidáveis austeníticos eram preferidos aos seus concorrentes ferrítico-martensíticos para aplicações na indústria nuclear. As principais razões eram a natureza paramagnética dos aços austeníticos e a possibilidade de operarem em temperaturas mais elevadas. Com os aprimoramentos na composição química, os aços ferrítico-martensíticos se tornaram mais atrativos para aplicações nucleares graças a maior resistência ao inchamento por irradiação, maior condutividade térmica e menor coeficiente de expansão térmica [22,32,33].

Para aplicações nucleares, os aços ferrítico-martensíticos apresentam uma vantagem sobre os aços puramente ferríticos. Os contornos de ripas de martensita são locais preferenciais para recombinação de defeitos gerados por irradiação, bem como sítios preferenciais para retenção de átomos de He, evitando a formação de vazios e bolhas, aumentando a resistência ao inchamento [20,26,28].

2.5.2. Materiais de atividade reduzida

O desempenho e a aceitação de projetos na área de fusão nuclear dependem de inúmeros parâmetros, alguns diretamente relacionados com a seleção de materiais. Entre os principais se encontram a geração de trítio e a segurança [34].

O trítio é produzido no *blanket* a partir de Li ou Be. Elementos de elevado peso atômico interferem na produção de trítio. Assim, esses elementos devem ser evitados ou ter seus teores limitados [35]. A segurança está relacionada com a probabilidade de falha em serviço e com o tempo de decaimento radiológico dos materiais empregados. A partir dos anos 1980 incorporou-se uma nova preocupação no desenvolvimento de materiais para aplicação nuclear: a atividade reduzida.

Este novo conceito significou que os novos materiais deveriam não somente preservar as suas propriedades mecânicas após a irradiação, mas também apresentarem baixa atividade radiológica, de modo que seu nível de radioatividade remanescente decaísse rapidamente após a vida-útil permitindo sua reciclagem ou descarte após algumas décadas [35].

Os candidatos à material estrutural para uso na primeira camada e nos divisores são aqueles que conseguem aliar alta produção de trítio com a característica de atividade reduzida. Estes são materiais constituídos de elementos com baixa ativação: Fe, Cr, V, Ti, W, Ta, Si e C [36]. Atualmente a lista de candidatos inclui [37]:

- Aços ferrítico-martensíticos de atividade reduzida, versões modificadas dos aços ferrítico-martensíticos convencionais, com substituição de Mo, Nb e Ni por W e Ta para conferir a atividade reduzida [38];
- Ligas à base de vanádio, com composição V – 4 Cr – 4 Ti (%p);
- Cerâmicas com matriz de SiC reforçada com fibras de SiC.

A eficiência do reator de fusão está diretamente relacionada ao desempenho dos materiais estruturais utilizados. Aços ferrítico-martensíticos possuem alta resistência a danos por irradiação, menor custo de fabricação e boa resistência às tensões térmicas. Contam, ainda, com a vantagem de possuírem rotas de fabricação já consolidadas, capacidade quase imediata de produção em escala industrial, técnicas de conformação e soldagem disponíveis além de três décadas de estudos e aprimoramentos [33-44]. As maiores desvantagens dos aços RAFM são a temperatura de trabalho inferior e o comportamento ferromagnético que pode causar elevados esforços mecânicos devido às forças de Maxwell [14]. Contudo, as vantagens da utilização dos aços RAFM de longe superam suas desvantagens e por isso serão eles os materiais de escolha para serem utilizados no DEMO e nas primeiras gerações de usinas comerciais.

2.5.3. O aço EUROFER-97

Com base na vasta experiência adquirida com a série experimental de aços ferrítico-martensíticos de atividade reduzida OPTIFER, produzidos em corridas de 25 kg, um aço 9% Cr batizado de EUROFER-97 foi especificado numa parceria entre o *Forschungszentrum Karlsruhe* (FZK, atual *Karlsruhe Institute of Technology* - KIT) e a *Commissariat à l'Energie Atomique* (CEA). Lotes de até 7,5 t foram produzidos por duas companhias siderúrgicas europeias, a austríaca Böhler e a alemã Saarschmiede, em 10 corridas e 18 geometrias finais (barras forjadas, chapas, e tubos) de diversas dimensões. A capacidade de se produzir um material em escala industrial que reproduza as propriedades da amostra laboratoriais é uma proeza tecnológica de grande interesse para o futuro da energia de fusão [35,45].

A Tabela 1 compara os teores dos principais elementos de liga do EUROFER-97, especificado e medido, e de outros aços RAFM similares: o F82H de produção japonesa, o OPTIFER V e o aço RAFM comercial MANET II. Na Tabela 2 estão comparados teores de impurezas indesejáveis nestes aços [35,46,47]. O processo de formulação química de um aço RAFM é uma tarefa árdua. O teor de Cr do EUROFER-97 foi fixado em 9% para garantir ao material uma boa resistência à corrosão e aumentar a ductilidade do material irradiado. De fato, a menor mudança na temperatura de transição dúctil-frágil após irradiação é observada para aços com aproximadamente 9% Cr, como pode ser visualizado na Figura 10 [33,48].

A adição de 0,1% de Ta estabiliza o tamanho de grão pela formação de carbonetos além de aumentar a resistência e a temperatura de transição dúctil-frágil do aço. Adições maiores de Ta não resultaram em ganho adicional de propriedades [49]. A adição de Mn visa estabilizar a austenita em altas temperaturas, evitando a formação de ferrita- δ no contorno de grão austenítico e suas consequências deletérias para as propriedades do material [22].

Os primeiros RAFM possuíam 2% de W para manter a concentração atômica deste elemento igual à composição de Mo dos aços ferrítico-martensíticos tradicionais [50]. No caso do aço EUROFER, o teor de W = 1% concilia de forma satisfatória ganhos em determinadas propriedades (atividade reduzida, temperatura de transição dúctil-frágil, resistência à tração, ductilidade e resistência à fluência) com uma perda aceitável na capacidade de geração de trítio no *blanket* [35,45]. Devido ao menor teor de W, o aço EUROFER também apresenta menor propensão à formação da fase de Laves (Fe_2W), causadora de fragilização em serviço [51].

Os teores de elementos de atividade elevada, como Nb, Mo, Ni, Cu e Al no EUROFER-97 foram especificados de acordo com a capacidade das indústrias siderúrgicas europeias. Foram utilizados apenas materiais virgens na produção do EUROFER-97 (sem adição de sucata). A presença de elementos contaminantes pode ser atribuída à presença de resíduos de corridas anteriores [35]. O efeito dessas impurezas pode ser visto na Figura 11, que mostra a taxa de dose de irradiação superficial em função do tempo após a exposição à fonte radioativa para o ferro puro e diversos aços de atividade reduzida. Pode-se ver claramente na Figura 11 a evolução dos aços RAFM: enquanto aços mais antigos como o OPTIFER e o MANET II possuem resíduo entre médio e alto duzentos anos após a exposição, os aços EUROFER-97 e F82H possuem resíduo baixo após o mesmo período de tempo. A principal diferença entre estes aços se deve ao teor de Nb: enquanto o OPTIFER possui 70 ppm-p deste elemento, o EUROFER-97 possui 10 ppm-p e o F82H 1 ppm-p. A composição ideal do EUROFER-97 (“EUROFER ESPECIFICADO” nas Tabelas 1. e 2 e “EUROFER ref.” na Figura 11) não é viável de ser obtida com os processos de fabricação atuais. Tal composição permitiria ao material ser manipulado ou reciclado sem riscos para a saúde aproximadamente 200 anos após a exposição. Espera-se alcançar este nível de baixa atividade com as próximas versões do EUROFER [35,45].

2.6. O AÇO ODS-EUROFER

A janela de trabalho do aço EUROFER-97 é limitada em cerca de 550 °C devido à ocorrência de fluência em temperaturas mais elevadas [12,35,46,53]. Como em determinadas regiões do *blanket* e, principalmente dos diversores na versão DEMO, são esperadas temperaturas superiores a esta, houve a necessidade de aumentar a resistência à fluência dos aços RAFM. Como será discutido na seção 2.5, sabe-se que uma dispersão homogênea de partículas finas é eficiente para reduzir a mobilidade dos contornos de grão, parâmetro crítico para a ocorrência da fluência.

As partículas naturalmente presentes nos aços ferrítico-martensíticos são compostas de carbonetos e nitretos de elementos metálicos como Ta, Cr e Fe, que sofrem solubilização ou engrossamento quando o material é submetido a altas temperaturas, perdendo sua eficiência [54,55]. Como alternativa, foi desenvolvido o ODS-EUROFER que conta com uma fina dispersão de óxido de ítria (Y_2O_3). As partículas de ítria são quimicamente estáveis e permanecem eficientes mesmo em temperaturas elevadas, aumentando a temperatura máxima de utilização do ODS-EUROFER para cerca de 650 °C [35].

O aço ODS-EURODER foi desenvolvido e processado em conjunto pelo FZK e a empresa austríaca PLANSEE AG, que conta com uma vasta experiência em metalurgia do pó [56]. A rota de processamento aplicada neste material é bastante similar à utilizada para outros materiais com adição de partículas de ítria, como superligas a base de Ni e de Fe [57]. A liga-mãe é obtida por meio de metalurgia de panela convencional em um forno a arco sob vácuo, atomizada em gás inerte e então moída num moinho de alta energia (*high-energy milling*) com o pó de Y_2O_3 para promover a dispersão das partículas de ítria. A mistura de pós é compactada isostaticamente a quente para garantir boa consolidação (baixa porosidade) e laminada ou extrudada (dependendo da geometria produto) também a quente para melhorar a consolidação e refinar os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, que podem sofrer engrossamento durante a compactação a quente [58,59].

Figura 10 - Efeito da quantidade de cromo na mudança na DBTT em aços RAfM irradiados.

Figura 11 - Dosagem radioativa calculada para o Fe puro e diversos aços RAfM.

Tabela 1 - Principais elementos de liga e impurezas presentes em alguns aços RAFM [35].

	C	Cr	W	Mn	V	Ta	N	P	S	B
	%mássica	%mássica	%mássica	%mássica	%mássica	%mássica	%mássica	%mássica	%mássica	%mássica
EUROFER 97 ESPECIFICADO	0,09-0,12	8-5-9,5	1,0-1,2	0,20-0,60	0,4	0,10-0,14	0,015-0,045	<0,005	<0,005	<0,001
EUROFER 97	0,11-0,12	8,82-8,96	1,07-1,15	0,38-0,49	0,18-0,20	0,13-0,15	0,018-0,034	0,004-0,005	0,003-0,004	0,0005-0,0009
F82H mod	0,09	7,7	1,94	0,16	0,16	0,02	0,006	0,002	0,002	0,0002
OPTIFER V	0,12	9,48	0,985	0,39	0,245	0,061	0,0225	0,0035	0,0025	0,0002
MANET II	0,11	10,3	-	0,78	0,2	-	0,031	0,003	0,004	0,0073

Tabela 2- Teor de alguns elementos indesejáveis em alguns aços RAFM [35].

	Composição química (ppm-peso)							
	Nb	Mo	Ni	Cu	Al	Ti	Si	Co
Níveis radiologicamente desejáveis	<0,01	<1	<10	<10	<1	<200	<400	<10
EUROFER 97 ESPECIFICADO	<10	<50	<50	<50	<100	<100	<500	<50
EUROFER 97	2-7	10-32	70-280	15-220	60-90	50-90	400-700	30-70
F82H mod	1	30	200	100	30	100	1100	50
OPTIFER V	70	50	50	50	70	70	60	-
MANET II	1400	6100	6800	100	40	-	1900	-

2.6.1. Histórico das ligas ODS

Possivelmente, o primeiro a estudar o reforço de materiais metálicos com partículas de óxidos foi Coolidge, que em 1910 apresentou um trabalho sobre a adição de tória (ThO_2) em tungstênio para inibição do crescimento de grão em altas temperaturas [60]. Nos anos 1950, é lançada comercialmente a liga SAP (*Sintered Aluminum Powder*), desenvolvida por Irmann et al., uma liga de alumínio endurecida pela dispersão de partículas de alumina (Al_2O_3) [61]. Em 1958, a DuPont lança uma liga de níquel reforçada com partículas de ThO_2 [62,63]. Por volta de 1966, o processo de moagem de alta energia foi desenvolvido pela INCO para a produção de superligas ODS à base de níquel [64]. Este método é o mais empregado atualmente para obtenção de ligas ODS [62,65].

Já no final dos anos 1970, Fisher, na INCO, estudava a utilização de uma dispersão de Y_2O_3 para melhorar as propriedades de aços para aplicações nucleares [66]. No final dos anos 1980, Coheur e Delavignette [67] estudaram o comportamento de ligas ferrosas contendo Cr (13%), Al, Ti, Mo e baixos teores de carbono (< 0.015%) e reforçadas com Y_2O_3 (0,5%). O objetivo era motivar a adição de partículas inertes em ligas ferrosas como já era comumente realizado em ligas à base de níquel, abrindo uma nova frente de aplicações para estes materiais.

2.6.2. Propriedades do aço ODS-EUROFER

O aço ODS-EUROFER é um candidato promissor como material estrutural para a *first wall* e os divisores. Porém, muitas dúvidas ainda restam. Baluc et al. [68,69] afirmam que a caracterização completa do material não-irradiado e da estabilidade das partículas de Y_2O_3 são algumas das questões pendentes que precisam ser resolvidas antes que aços ODS-RAFM possam ser utilizados.

Muitas das propriedades interessantes do ODS-EUROFER, do ponto de vista tecnológico, se devem à adição de partículas de ítria. Os dispersóides de Y_2O_3 dificultam a movimentação de discordâncias e contornos de grão, melhorando a resistência à fluência, a resistência à tração e dificultando a ocorrência de fenômenos de recuperação e recristalização. Uma micrografia em MET ilustrativa da interação partícula-contorno, feita por Renzetti et al. [70], pode ser vista na Figura 12. A distribuição do tamanho das partículas de ítria no ODS-EUROFER foi determinada por Eiselt et al. [71] usando microscopia eletrônica de transmissão, Figura 13 (a). Seus resultados mostram uma distribuição de partículas com tamanhos variando em uma ordem de grandeza, desde 4 nm até 40 nm aproximadamente. Porém, a fração mais significativa possui tamanho próximo ao limite inferior da distribuição, como visto na Figura 13 (b), o que aumenta a eficiência das partículas.

Durante a moagem de alta energia, há a dissolução das partículas de Y_2O_3 [72] e posteriormente, durante a consolidação a quente ocorre a reprecipitação das partículas. Com o auxílio de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, Klimiankou [73,74] encontrou uma relação de coerência entre as partículas nanométricas de ítria e a matriz CCC no aço ODS-EUROFER, como visto na Figura 14. As relações de orientação em questão encontradas foram $[110]YO \parallel [111]FeCr$ e $(1\bar{1}\bar{1})YO \parallel (1\bar{1}0) FeCr$. O desajuste entre as redes é de apenas 0.5%. Esta correlação surge durante a compactação isostática a quente, mesmo esta sendo realizada em temperaturas muito inferiores à temperatura de fusão da ítria ($T_{HIP} = 1000\text{ }^{\circ}C$, $T_f = 2500\text{ }^{\circ}C$).

As partículas de Y_2O_3 foram inicialmente adicionadas com o intuito de melhorar a resistência do material à fluência. Segundo Yu et al. [75] e Lindau et al. [35], a adição de ítria é efetiva para esta finalidade e resulta em um significativo aumento na resistência a fluência em comparação ao EUROFER-97, como pode ser

visto na Figura 15. Ainda segundo Lindau et al. [35], a dispersão nanométrica de Y_2O_3 aumenta em torno de 35% o limite de resistência à tração sem comprometer o alongamento do material, como mostrado na Figura 16. Resultados similares foram reportados por Lucon et al. [58].

Figura 12 - Partícula de Y_2O_3 ancorando um contorno.

Fonte: Retirado de [70].

Figura 13 – Partículas de Y_2O_3 dispersas na matriz do aço ODS-EUROFER (a). Distribuição do tamanho de partícula de Y_2O_3 em nm.

Fonte: Adaptado de [71].

Figura 16 - Comparação entre a resistência à tração e alongamento em função da temperatura do aço ODS-EUROFER em diferentes condições e outros materiais RAFM e ODS.

Fonte: Adaptado de [35].

A principal desvantagem da adição de Y_2O_3 no material é o aumento da temperatura de transição dúctil-frágil, que pode chegar a até 200 °C como visto na Figura 17 [35]. Este aumento torna-se especialmente preocupante em aplicações nucleares, pois a irradiação de nêutrons também tem efeito fragilizador sobre o material, como visto na Figura 7 [79,80]. Estudos mostram que a adição de 0,5% de Y_2O_3 em aços ODS-RAFM não traz ganhos adicionais de resistência além de prejudicar a temperatura de transição dúctil-frágil, sendo assim 0,3% em peso a quantidade ótima de Y_2O_3 [81].

A adição de Y_2O_3 possui ainda outros efeitos benéficos. Assim como as interfaces das ripas de martensita, as partículas nanométricas servem de sítio preferencial para a recombinação dos defeitos gerados pela irradiação [20,22,26]. Átomos de He também são aprisionados na interface matriz-partícula, evitando a formação de bolhas. Este efeito foi observado por Kimura et al. [28] em aços ODS de atividade reduzida contendo 9% e 12% Cr.

A segregação de átomos de soluto da matriz para as partículas é reportada na literatura. Em ligas contendo Al ou Ti é usual a formação de óxidos complexos Y-Al-O ou Y-Ti-O. No caso do Ti, em especial, os óxidos mistos Y-Ti-O possuem energia interfacial menor que a Y_2O_3 , resultando na precipitação de partículas mais finas após o processo de moagem e consolidação [82]. Lu et al. [83] observaram o enriquecimento em Ta das partículas de Y_2O_3 , Figura 18, o que não leva necessariamente ao engrossamento das mesmas, mas estaria associado a um amolecimento do material pela diminuição de soluto em solução sólida e da fração de carbonetos de tântalo. Aleev et al. [84] encontrou uma alta concentração de Cr e de V na interface matriz-partícula, como mostrado na Figura 19. Segundo Aleev et al., o aprisionamento de elementos de liga, como Cr e V, pode retardar a formação de fases σ ou χ , responsáveis pelo envelhecimento de aços ligados ao cromo em temperaturas elevadas. Como observado por Rogozhkin et al. [85], a irradiação pode acelerar o processo de segregação e até mesmo provocar a dissolução parcial das partículas e o enriquecimento da matriz em Y, V e O. He et al. [86], estudando um aço ODS 14YWT, encontrou que o comportamento de dissolução das partículas de Y-Ti-O presentes naquele material dependem fortemente da temperatura de irradiação. Em temperaturas altas, os átomos ejetados das partículas tendem a se difundir de volta a elas, minimizando a dissolução.

Há, ainda, a preocupação quanto à formação de vazios (*voids*) a partir do coalescimento de microporosidades inerentes ao processamento por metalurgia do pó [87]. Estes vazios podem aparecer quando o material é submetido a altas temperaturas e tende a se agravar com a presença de He e irradiação, podendo causar o inchamento do material. Ortega et al. [88] estudou amostras de EUROFER 97, ODS-EUROFER e EUROFER-97 moído, tratadas em diferentes temperaturas até 1050 °C. Vazios foram encontrados nas amostras moídas, tanto de ODS-EUROFER quanto de EUROFER-97, mas não no EUROFER-97 não-moído. A moagem de alta energia, se realizada em atmosfera inerte de argônio, pode ainda provocar a formação de bolhas de Ar junto a contornos de grão ou partículas de ítria [70,74,84]. Renzetti [70], estudando um aço ODS-RAFM 13% Cr, encontrou teores elevados de Ar junto a partículas de Y-Ti-O, Figura 20. Devido ao alto teor de oxigênio na liga durante a moagem, oxidação interna pode ocorrer [89]. Alguns autores relatam a formação de óxido de vanádio e óxidos mistos de vanádio e cromo com consequências negativas para a ductilidade do ODS-EUROFER [58,84,89,90].

Figura 17 - Comparação entre a absorção de energia em ensaio de impacto do ODS-EUROFER em diversas condições com a superliga ODS PM1000 e o aço EUROFER-97.

Fonte: Adaptado de [35].

Figura 18 - Resultados de microanálise via EDS da composição da matriz e de partículas de $M_{23}C_6$ e Y_2O_3 em um aço ODS-EUROFER.

Fonte: Adaptado de [83].

Figura 19 - Mapeamento de composição para vários elementos para uma partícula de Y_2O_3 e a matriz ao redor.

Fonte: Retirado de [84].

Figura 20 - Presença de uma bolha de Ar junto a uma partícula do complexo Y-Ti-O em um aço 13% Cr.

Fonte: Retirado de [70].

2.7. PRECIPITAÇÃO EM AÇOS FERRÍTICO-MARTENSÍTICOS

A exposição prolongada de um aço com alto teor de cromo a temperaturas elevadas costuma ocasionar a precipitação de fases adicionais. O surgimento destas novas fases pode influenciar fortemente as propriedades do material. A composição química da matriz é alterada devido à retirada de átomos de soluto. A precipitação de fases ricas em cromo, por exemplo, diminui a resistência a corrosão do material. Além disso, dependendo do tamanho, formato e estrutura do precipitado, este pode agir como um concentrador de tensões, comprometendo as propriedades mecânicas. Em aços com alto teor de cromo há diversos carbonetos, nitretos, carbonitretos e fases intermetálicas complexas passíveis de serem encontradas na microestrutura após diferentes ciclos térmicos. A Tabela 3 mostra as fases que são precipitadas mais comumente em aços ferrítico-martensíticos [22].

2.8. INFLUÊNCIA DE PARTÍCULAS NA EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL

2.8.1. Influência na deformação e no encruamento

Na maioria dos materiais metálicos, incluindo os aços RAFM, o principal mecanismo de deformação plástica é assistido pela movimentação de discordâncias. Durante a deformação, há o aumento da densidade de defeitos devido à multiplicação de discordâncias. Uma dispersão de partículas aumenta a resistência de uma liga porque dificulta a movimentação das discordâncias, por meio de dois mecanismos distintos, cuja atuação depende da relação de coerência entre a matriz e o precipitado.

Partículas coerentes, como já comentado no tópico 2.6.2, apresentam fortes correlações cristalográficas entre seus planos atômicos e os da matriz, compartilhando, portanto, sistemas de escorregamento. Partículas incoerentes, por outro lado, são aquelas com baixa correlação, ou seja: aquelas cujos planos cristalinos não se apresentam como continuidades dos planos da matriz [91]. No caso de partículas coerentes, considera-se que a partícula pode ser cisalhada (“atravessada”) por uma discordância, como mostrado na Figura 21.

Tabela 3 - Principais fases passíveis de precipitação em aços ferrítico-martensíticos [22].

Fase precipitada	Estrutura cristalina e parâmetro de rede	Composição típica	Distribuição de precipitados
M₂₃C₆	CFC a=1.066 nm	(Cr ₁₆ Fe ₈)C ₆ (Cr ₁₆ Fe ₆ Mo)C ₆ (Cr ₄ Fe ₁₂ Mo ₄ Si ₂ WV)C ₆	Partículas grosseiras nos contornos das ripas de martensita e partículas finas dentro das ripas.
MX	CFC a=0.444-0.447 nm	NbC, NbN, VN, (CrV)N, Nb(CN) e (NbV)C	Partículas não dissolvidas e precipitados finos nos contornos das ripas de martensita.
M₂X	Hexagonal a = 0,478 nm c = 0,444 nm	Cr ₂ (CN), Mo ₂ (CN) e W ₂ (CN)	Contornos das ripas de martensita (Cr ₂ N e Mo ₂ C); contornos de grão de austenita primária (Mo ₂ C); interior das ripas (Mo ₂ C e W ₂ C); interior da ferrita-δ em aços duplex (Cr ₂ (CN) e CrMo ₂ (CN)).
Fase Z	Tetragonal a = 0,478 nm c = 0,444 nm	(CrVNb)N	Partículas grandes com formato de placas na matriz, após fluência em 600 °C.
Carboneto η	Diamante a = 1,07-1,22 nm	M ₆ C (Fe ₃₉ Cr ₆ Mo ₄ Si ₁₀)C	Grãos de austenita primária e nos contornos das ripas de martensita; interior das ripas.
Carboneto de vanádio	CFC a = 0,420 nm	V ₄ C ₃	Pequena quantidade na matriz.
Fase de Laves	Hexagonal a = 0,4744 nm c = 0,7725 nm	Fe ₂ Mo, Fe ₂ W e Fe ₂ (MoW)	Grãos de austenita primária e nos contornos das ripas de martensita; interior da ferrita-δ em aços duplex.
Fase χ	CFC a = 0,892 nm	M ₁₈ C ou Fe ₃₅ Cr ₁₂ Mo ₁₀ C	Interior das ripas de martensita; interior da ferrita-δ em aços duplex.

Figura 21 - Partículas coerentes cisalhadas (deformadas) pela passagem de discordâncias.

Fonte: Retirado de [91].

No caso de partículas incoerentes, o aumento da resistência mecânica ocorre via mecanismo de Orowan [92,93]. Segundo Orowan, como não há continuidade nos planos atômicos, uma linha de discordância incidental é obrigada a se curvar ao redor da partícula, formando os anéis de Orowan, como na Figura 22. A passagem de uma segunda discordância neste sistema de escorregamento geraria mais de um anel ao redor das discordâncias. Os anéis já presentes criam campos de tensão que dificultam a formação de novos anéis, promovendo um acentuado encruamento.

O aumento da tensão de escoamento promovido pelo mecanismo de Orowan pode ser estimado como:

$$\sigma - \sigma_0 = \frac{\alpha G b}{\lambda} \quad (3)$$

sendo α uma constante, G o módulo de cisalhamento, b o módulo do vetor de Burgers e λ o espaçamento entre as partículas [94]. Outra influencia de partículas incoerentes no encruamento ocorre pela criação de discordâncias geometricamente necessárias – GNDs (*geometrically necessary dislocations*). As GNDs surgem na matriz para acomodar a deformação em torno de partículas indeformáveis [92].

O aumento de resistência no caso de partículas coerentes é obtido por diversas componentes: aumento da área superficial da partícula cisalhada, tensões de coerência, diferença de módulo de elasticidade entre a matriz e o precipitado e diferença de força de Peierls-Nabarro na matriz e no precipitado [94]. A força de Peierls-Nabarro é a força necessária para fazer uma discordância se movimentar em um material. Ela depende de G , o módulo de cisalhamento do material [92,93].

Como as partículas comumente presentes no aço apresentam ligações iônicas e/ou covalentes muito fortes, seus módulos de cisalhamento e, portanto, forças de Peierls-Nabarro serão maiores que as da matriz, promovendo o reforço do material.

O mecanismo de endurecimento por partículas incoerentes é muito mais comum, pois são poucos sistemas em que matriz e partícula apresentam coerência. Entretanto partículas coerentes são duas vezes mais eficazes para o aumento de resistência [94].

Figura 22 - Representação do mecanismo de Orowan: (a) uma discordância em movimento encontra partículas dispersas no material; (b) as partículas interagem com a discordância, obrigando-a a contorná-las; (c) ao final da passagem da discordância formaram-se anéis de discordância ao redor das partículas; (d) Micrografia contendo exemplo de anéis (*loops*) ao redor de partículas incoerentes.

Fonte: Adaptado de [91].

2.8.2. Influência na recuperação e recristalização

Entre 2 e 10% da energia gasta na deformação é armazenada na forma de um aumento na densidade de defeitos cristalinos no material [95]. Quando as condições cinéticas adequadas são fornecidas, a tendência termodinâmica de reduzir a energia do sistema prevalece e os fenômenos de recuperação e recristalização ocorrem. Como já comentado no Item 2.6.2, partículas finas são eficazes para retardar a ocorrência de recristalização. Se a distância entre as partículas for suficientemente pequena, elas aprisionam os contornos de baixo ângulo dificultando o crescimento de subgrãos e, com isso, o aumento da diferença de orientação que geraria possíveis núcleos de recristalização descontínua [97].

A literatura reporta que quanto maior a distância entre as partículas em uma distribuição homogênea maior é a fração recristalizada e o tamanho de grão recristalizado [98,99]. Apesar de sua maior mobilidade, contornos de alto ângulo também são efetivamente ancorados por partículas finas. O crescimento de núcleos de recristalização dependerá do balanço entre: a força motriz para recristalização, que é a energia armazenada na forma de defeitos P_d ; e a força de arraste propiciada aos contornos pelas partículas, o arraste de Zener P_z . Matematicamente, a recristalização só será favorável quando P na Equação (4) for positivo:

$$P = P_d - P_z = 0.5G\rho b^2 - \frac{3F_v\gamma_b}{d} \quad (4)$$

onde G é o módulo de cisalhamento, ρ a densidade de discordâncias e b o vetor de Burgers, F_v a fração volumétrica de partículas, γ a energia dos contornos de grão e d o diâmetro médio das partículas. Em geral, o aprisionamento de contornos de alto ângulo ocorre quando a relação $F_v/d > 0,1 \mu\text{m}^{-1}$ [97].

Deve-se lembrar de que a recristalização compete com a recuperação, a qual reduz a densidade de defeitos no material através de aniquilação e formação de arranjos de menor energia, sem a movimentação de contornos de alto ângulo. A recuperação promove apenas uma eliminação parcial de defeitos, mas suficiente para reduzir a força motriz disponível para migração de contornos de alto ângulo, que é o mecanismo fundamental da recristalização e do crescimento de grão. Geralmente, a recuperação é observada em temperaturas inferiores enquanto em temperaturas mais elevadas a recristalização ocorre [95]. Contudo, dependendo do tamanho, fração volumétrica e dispersão das partículas, a recristalização pode ser completamente inibida para temperaturas homólogas de até aproximadamente $0,9T_f$, permitindo o surgimento de fenômenos como a recuperação prolongada e a recristalização contínua [91,95-98].

Em casos onde há a dissolução ou coalescimento das partículas pode ocorrer substancial crescimento de subgrãos devido à alteração na fração volumétrica e no diâmetro das mesmas, fatores que influenciam na força de arraste de Zener, como mostrado na Equação (4). Este fenômeno é chamado de recuperação prolongada e pode ser visto esquematizado na Figura 23 [91].

Em alguns casos, a recuperação prolongada leva ao fenômeno da recristalização contínua, onde a microestrutura resultante é composta de grãos quase equiaxiais com contornos de alto ângulo bem definidos e pequena fração de contornos de baixo ângulo, sem que haja a nucleação e crescimento de núcleos de recristalização [91,99]. Enquanto a recuperação prolongada geralmente está associada com o engrossamento de partículas, a recristalização contínua também é observada em materiais isentos de partículas de segunda fase, desde que tenham sido submetidos a deformações severas a ponto de produzir uma microestrutura lamelar bastante fina. Durante um posterior recozimento (em temperaturas insuficientemente altas para provocar a recristalização descontínua clássica), há uma tendência de minimização da energia armazenada através da migração localizada de contornos, como mostrado na Figura 24. Este processo ocorre em duas etapas: primeiro ocorre o colapso da estrutura lamelar, seguido pela esferoidização e pelo crescimento de grão.

Apesar de casos intermediários entre a recuperação prolongada e a recristalização contínua existirem, uma distinção entre os dois fenômenos pode ser feita em termos da fração relativa de contornos de baixo ângulo presentes na microestrutura do material: enquanto a recuperação prolongada pouco modifica a distribuição de desorientação de contornos de grão, a recristalização contínua leva a uma grande redução na quantidade de contornos de baixo ângulo [91].

No caso de partículas grosseiras (>100 nm) observa-se um efeito contrário: a nucleação assistida por partículas, PSN (*"particle stimulated nucleation"*) [91,96,97]. A grande deformação ocorrida nas proximidades das partículas grandes gera heterogeneidades chamadas de zonas de deformação, como ilustrado na Figura 25. Estas zonas possuem maior energia armazenada, funcionando como sítios preferenciais para o surgimento de núcleos de recristalização, como mostrado na Figura 26.

Figura 23 - Esquematização da recuperação prolongada controlada pelo coalescimento de partículas de segunda fase.

Fonte: Retirado de [91].

Figura 24 - Esquematização da recristalização contínua de uma microestrutura lamelar altamente deformada. (a) Estrutura lamelar inicial. (b) Colapso dos contornos lamelares. (c) Início da esferoidização causada pela migração de contornos. (d) Esferoidização e crescimento dos grãos.

Fonte: Adaptado de [91].

Figura 25 - Formação de uma região de alta energia junto a uma partícula grosseira.

Fonte: Retirado de [95].

Figura 26 - Exemplo de PSN: Grão recristalizado nucleado em uma zona de elevada deformação junto a uma partícula.

Fonte: Adaptado de [91].

2.9. A TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA

A transformação martensítica é um processo adifusional que ocorre por meio da movimentação coordenada dos átomos. Em aços, ela ocorre quando o material é resfriado de uma temperatura acima de A_{c1} até uma temperatura suficientemente baixa (M_s), com uma taxa de resfriamento suficientemente rápida (taxa crítica de resfriamento).

A força motriz para a transformação martensítica é a redução da energia-livre da fase austenítica, que não é estável em baixas temperaturas. Quanto menor a temperatura, maior o potencial para transformação. A microestrutura após a transformação consiste em uma estrutura acicular, bastante característica, na forma de ripas ou placas.

As ripas são agrupadas em blocos com a mesma orientação cristalográfica, e os blocos se agrupam em pacotes com o mesmo plano de hábito. Cada grão austenítico primário pode conter diversos pacotes com um grande número de ripas [100]. A Figura 27 mostra uma representação da hierarquia microestrutural da martensita e uma microestrutura martensítica típica observada em microscopia eletrônica de varredura.

Um aço após sofrer transformação martensítica apresenta um grande aumento de resistência mecânica. Este aumento está associado a diversos fatores, sendo os principais a redução do tamanho de grão (aumento da quantidade de interfaces); grande geração de discordâncias (elevado encruamento), podendo ocorrer também maclação mecânica; formação de uma solução sólida supersaturada em carbono e a tetragonalização da estrutura cristalina, que reduz a simetria do cristal e a quantidade de sistemas de escorregamento disponíveis para deformação plástica [95].

A transformação martensítica gera um grande aumento da na quantidade de contornos de alto e baixo ângulo. Como discutido anteriormente, este refino microestrutural tem diversas vantagens para aplicações em reatores de fusão nuclear: aumento da resistência mecânica do material (relação de Hall-Petch); reduz a temperatura de transição dúctil-frágil por reduzir a probabilidade de ocorrer fratura transgranular; aumenta a resistência à fragilização por hidrogênio; e aumenta a resistência a danos por radiação, pois as interfaces são sítios de recombinação de pares de Schottky [26]. Os contornos de ripa são ainda locais preferenciais para precipitação de carbonetos finos, que colaboram com a resistência à recristalização.

Por se tratar de uma transformação displaciva, a martensita gerada conserva relações de orientação com a austenita. Existem diversas relações de orientação reportadas e as principais estão resumidas na Tabela 4. Cada relação prevê que um determinado plano da austenita é paralelo a um plano da martensita. Geralmente os planos envolvidos são os de maior densidade em cada sistema. Dependendo da multiplicidade destes planos e da rotação associada, pode-se ter um número maior ou menor de variantes. Segundo o trabalho de Barcelo et al. [104], a seleção de variantes no aço EUROFER-97 não é aleatória e parece depender do tamanho de grão austenítico. De modo geral, a literatura reporta que a relação (KS) é predominante em aços de baixo e médio carbono, enquanto que para aços de alto carbono, as relações (NW) e (GT) são favorecidas [105]. Contudo, isto está longe de ser um consenso e diversos trabalhos apontam resultados distintos e contrastantes, tanto quanto à relação de orientação quanto à seleção das variantes em uma mesma relação.

Figura 27 - Estrutura martensítica dos aços temperados. (a) Subdivisão do grão austenítico durante a transformação martensítica. (b) Exemplo de estrutura martensítica característica vista em MEV.

Fonte: (a) Adaptado de [101]. (b) Adaptado de [102].

Tabela 4 - Diferentes relações de orientações entre estruturas CFC e CCC [103].

Nome	Relação de orientação	Número de variantes	$\langle uvw \rangle \omega_{\min}$
Bain (B)	$\{100\}_{\gamma} // \{100\}_{\alpha}$ $\langle 100 \rangle_{\gamma} // \langle 110 \rangle_{\alpha}$	3	$\langle 1\ 0\ 0 \rangle 45$
Kurdjumov-Sachs (KS)	$\{111\}_{\gamma} // \{110\}_{\alpha}$ $\langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 111 \rangle_{\alpha}$	24	$\langle 0.97\ 0.18\ 0.18 \rangle 42.85$
Nishiyama-Wasserman (NW)	$\{111\}_{\gamma} // \{110\}_{\alpha}$ $\langle 112 \rangle_{\gamma} // \langle 110 \rangle_{\alpha}$	12	$\langle 0.98\ 0.08\ 0.20 \rangle 45.98$
Greninger-Troiano (GT)	$\{111\}_{\gamma} // \{110\}_{\alpha}$ $\langle 123 \rangle_{\gamma} // \langle 133 \rangle_{\alpha}$	24	$\langle 0.97\ 0.19\ 0.13 \rangle 44.23$

2.9.1. O modelo Kurdjumov-Sachs

A formação de martensita envolve o movimento coordenado de átomos, respeitando-se o fato que as redes cristalinas da austenita e da martensita estão intimamente relacionadas. Todas as transformações martensíticas levam a uma relação de orientação reprodutível entre os reticulados da fase primária e do produto (martensita). Frequentemente, encontra-se uma correspondência entre os planos de maior densidade das duas estruturas. Este par de planos apresenta-se quase

paralelo e certas direções cristalográficas pertencentes a eles também são quase paralelas. Vários modelos foram propostos para descrever a relação de orientação entre a fase primária e a martensita. Um dos mais aplicados para os aços de baixo carbono é o modelo Kurdjumov-Sachs (KS) [106-108]. Este modelo prevê que o paralelismo entre as estruturas se dá nos planos e direções $\{111\}_\gamma \parallel \{011\}_\alpha$ e $\langle 10\bar{1} \rangle_\gamma \parallel \langle 11\bar{1} \rangle_\alpha$. Como mostrado na Figura 28, existem 6 variantes diferentes que podem ser formadas a partir de um plano $\{111\}_\gamma$. Como a família de planos $\{111\}_\gamma$ tem multiplicidade 4, o número total de variantes no modelo KS é 24. Ripas dentro de um bloco possuem o mesmo par de planos paralelos e a mesma variante. Diferentes blocos em um determinado pacote tem o mesmo par de planos paralelos, mas podem apresentar até 6 variantes distintas (por exemplo, V1 a V6 ou V7 a V12). Por fim, pode existir até quatro pacotes cristalograficamente diferentes em um grão de austenita, cada um surgindo de um plano diferente da família $\{111\}_\gamma$.

A Tabela 5 resume as 24 variantes e mostra a desorientação apresentada entre variantes oriundas de um mesmo grão austenítico [107]. Quando V1 é tomada como referência, desorientação entre V1 e V2 é do tipo macla ($[011]/70,5^\circ$, $\Sigma 3$). A relação de orientação entre V1 e V3 ou V5 é de $[011]/60^\circ$, e entre V1 e V6 é $[011]/49,5^\circ$. Por outro lado, a desorientação entre V1 e V4 é um contorno de baixo ângulo ($\approx 10^\circ$).

Figura 28 – Relações de orientação entre a austenita e as seis variantes do modelo KS de um mesmo pacote.

Fonte: Adaptado de [107].

Tabela 5 - As 24 variantes do modelo KS [107].

Variedade	Planos paralelos	Direções paralelas				Rotação em relação a Variedade 1	
No.		[	γ	]/[	α'	]	Ângulo (graus)
V1		[	-1 0 1	]/[	-1 -1 1	]	—
V2		[	-1 0 1	]/[	-1 1 -1	]	60.00
V3	(111) γ	[	0 1 -1	]/[	-1 -1 1	]	60.00
V4	//(011) α'	[	0 1 -1	]/[	-1 1 -1	]	10.53
V5		[	1 -1 0	]/[	-1 -1 1	]	60.00
V6		[	1 -1 0	]/[	-1 1 -1	]	49.47
V7		[	1 0 -1	]/[	-1 -1 1	]	49.47
V8		[	1 0 -1	]/[	-1 1 -1	]	10.53
V9	(1-11) γ	[	-1 -1 0	]/[	-1 -1 1	]	50.51
V10	//(011) α'	[	-1 -1 0	]/[	-1 1 -1	]	50.51
V11		[	0 1 1	]/[	-1 -1 1	]	14.88
V12		[	0 1 1	]/[	-1 1 -1	]	57.21
V13		[	0 -1 1	]/[	-1 -1 1	]	14.88
V14		[	0 -1 1	]/[	-1 1 -1	]	50.51
V15	(-111) γ	[	-1 0 -1	]/[	-1 -1 1	]	57.21
V16	//(011) α'	[	-1 0 -1	]/[	-1 1 -1	]	20.61
V17		[	1 1 0	]/[	-1 -1 1	]	51.73
V18		[	1 1 0	]/[	-1 1 -1	]	47.11
V19		[	-1 1 0	]/[	-1 -1 1	]	50.51
V20		[	-1 1 0	]/[	-1 1 -1	]	57.21
V21	(11-1) γ	[	0 -1 -1	]/[	-1 -1 1	]	20.61
V22	//(011) α'	[	0 -1 -1	]/[	-1 1 -1	]	47.11
V23		[	1 0 1	]/[	-1 -1 1	]	57.21
V24		[	1 0 1	]/[	-1 1 -1	]	21.06

2.9.2. A deformação de Bain

Em um trabalho clássico publicado no início do século passado, Bain propôs um modelo que se tornou a base para a atual teoria fenomenológica da transformação martensítica [109]. Considerando que a estrutura cúbica de face centrada pode ser redesenhada como uma estrutura tetragonal de corpo centrado (Figura 29(a)), é possível transformar a estrutura austenítica em martensita através de uma compressão (de aproximadamente 17%) do eixo z e de uma expansão (de aproximadamente 12%) nos eixos x e y (Figuras 29(b) e 29(c)). A este processo denominou-se *deformação de Bain*. Apesar de haverem outras correspondências possíveis entre as estruturas CFC e CCC, a deformação de Bain é a mais evidente e a que envolve as menores deformações principais [110]. Por esta razão, a deformação de Bain ganhou aceitação quase universal como um modelo para a transformação martensítica CFC-CCC.

Na Figura 29 pode-se observar que certos planos e direções devem permanecer paralelos após que a distorção de Bain ocorreu. Temos, por exemplo:

$$[001]_{\gamma} \parallel [001]_{\alpha}; (001)_{\gamma} \parallel (001)_{\alpha}; [110]_{\gamma} \parallel [010]_{\alpha}; (110)_{\gamma} \parallel (010)_{\alpha} \quad (5)$$

Essas não são as relações de orientação comumente observadas experimentalmente, como discutido anteriormente, mas encontram-se apenas a $11,1^{\circ}$ de distância das relações de orientação propostas pelo modelo K-S. A origem desta diferença será abordada no Item 2.9.3.

Figura 29 - Representação esquemática do mecanismo proposto por Bain para a transformação martensítica γ - α .

Fonte: Adaptado de [111].

2.9.3. Teoria Fenomenológica da Transformação Martensítica (PTMT)

Nos anos 1950, uma série de trabalhos aperfeiçoou modelos cristalográficos fazendo uso extensivo de álgebra matricial. A seguir, os conceitos qualitativos gerais da teoria fenomenológica da transformação martensítica serão apresentados. Para maiores detalhes do desenvolvimento matemático da teoria, algumas referências são indicadas [111,112].

Os processos que contribuem para a formação da martensita são adifusionais. Deve existir, portanto, um elevado grau de continuidade através da interface, que deve ser coerente ou pelo menos semi-coerente. Uma interface totalmente coerente livre de tensões é impossível para a transformação CFC-CCC. Uma interface semi-coerente deve ser tal que as discordâncias interfaciais possam

deslizar conforme a interface se movimenta. Segue-se que os vetores de Burgers das discordâncias da interface não devem situar-se no plano de interface, a menos que sejam discordâncias com caráter hélice.

Há uma condição adicional para uma interface semi-coerente ser glíssil. O vetor de linha das discordâncias interfacial deve situar-se ao longo de uma linha invariável, ou seja, uma linha que una os cristais da fase primária e da martensita sem qualquer rotação ou distorção. Caso contrário, se houver alguma distorção ao longo da linha de discordância, outras discordâncias são necessárias para acomodar esse desajuste. Será então necessário dispor de mais do que um conjunto de discordâncias não-paralelas na interface. Estas discordâncias não-paralelas podem se cruzam e formar degraus, que tornariam a interface sésil.

Segue-se que para ser possível a transformação martensítica, a deformação que muda a austenita em martensita deve deixar uma ou mais linhas invariante, sem rotação ou distorções. A deformação que deixa uma linha invariante linha é chamada de “deformação com linha invariante”.

A passagem de uma discordância através de um cristal provoca a formação de um degrau quando o plano de escorregamento intercepta a superfície livre. A passagem de muitas discordâncias em planos de deslizamento paralelos provoca um cisalhamento (deslocamento) macroscópico. O escorregamento causa uma mudança de forma, mas não uma alteração na estrutura do cristal, porque os vetores de Burgers das discordâncias também são vetores de rede.

Diferentemente, durante a transformação martensítica, o reticulado da fase primária é alterado para se transformar no reticulado da martensita. Esta mudança deve ser acompanhada por uma mudança correspondente na forma macroscópica do material. As discordâncias responsáveis pela deformação são localizadas na interface α/γ , com vetores de Burgers posicionados de tal modo que em adição à deformação eles também causem a mudança de estrutura cristalina. A deformação é tal que uma superfície inicialmente plana torna-se uniformemente inclinada com respeito a linha formada pela intersecção do plano de interface com a superfície livre. Qualquer arranhão atravessando a região transformada é semelhantemente defletido, embora permaneça conectado na interface α/γ . Estas observações, e outras, confirmam que a deformação medida experimentalmente é uma deformação com plano invariante [113].

Na Figura 30, o cristal de austenita é representado por uma esfera que, como resultado da deformação de Bain (B), adquire a forma de um elipsóide (martensita). Não há linhas que não sejam distorcidas e/ou giradas por B. As linhas wx e yz não sofrem distorções, mas são giradas para as novas posições w'x' e y'z' e, portanto, não são invariantes. No entanto, o efeito combinado da deformação de Bain (B) e da rotação de corpo rígido (R, que traz yz e y'z' em concordância) é capaz de produzir uma linha invariante, sendo de fato uma deformação com linha invariante. Esta é a razão pela qual a relação de orientação observada experimentalmente difere daquela implícita pela teoria de Bain. A rotação necessária para converter B em uma deformação com linha invariante corrige a orientação de Bain observada experimentalmente. Como pode ser visto na Figura 30, não há uma rotação possível que transforme B numa deformação com plano invariante, porque isso exigiria duas linhas invariantes não paralelas. Assim, para a transformação CFC-CCC a fase primária não pode ser transformada em martensita por uma deformação homogênea (com plano invariante). No entanto, a deformação macroscópica observada deixa o plano de hábito sem distorções e sem rotação, ou seja, envolve um plano invariante.

A teoria fenomenológica da transformação martensítica resolve este problema. A deformação de Bain (B) converte a estrutura da fase primária na estrutura da fase martensítica. Quando combinada com uma rotação do corpo rígido (R) adequada, a deformação total RB da rede é uma deformação com linha invariante (passo a-c na Figura 31). No entanto, a deformação macroscópica observada é uma deformação de plano invariante P1 (passo a-b na Figura 31), resultando na estrutura cristalina errada. Se um segundo cisalhamento homogêneo P2 é combinado com P1 (passo b-c), a estrutura correta é obtida, mas a forma se torna incorreta mais uma vez. Matematicamente, pode-se dizer que:

$$P1P2 = RB \quad (6)$$

Estas discrepâncias são resolvidas se o efeito de mudança da forma macroscópica causado por P2 for cancelado por uma deformação não homogênea, que pode ser dada por meio da geração e movimentação de discordâncias ou de maclação, como ilustrado na última etapa do esquema da Figura 31 e comumente reportado na literatura.

Figura 30 - Representação da atuação da deformação de Bain (a e b) e da rotação de corpo rígido (c) produzindo uma deformação com linha invariante.

Fonte: Adaptado de [111].

Figura 31 - Representação da teoria fenomenológica da transformação martensítica.

Fonte: Adaptado de [111].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

O material estudado é um aço inoxidável ferrítico-martensítico de atividade reduzida endurecido por dispersão de óxidos com composição nominal em peso 8,92Cr – 1,00W – 0,20V – 0,08Ta – 0,07C – 0,40Mn - 0,3Y₂O₃ (ODS-EUROFER). O material foi processado pela empresa Plansee AG e fornecido pelo *Karlsruher Institut für Technologie* (KIT) na forma de chapas de 200 x 80 x 6,25 mm³. A composição química completa do material, incluindo as impurezas, é mostrada na Tabela 6.

Tabela 6 - Análise química da chapa de aço ODS-EUROFER.

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

3.2. LAMINAÇÃO

O material foi fornecido na condição revenida (750 °C por 2 h) apresentando uma matriz totalmente ferrítica. Esta condição será referida ao longo do texto como “*material de partida*” ou ainda “*como-recebida*”. O material foi laminado a frio em múltiplos passes em um laminador *two-high/four-high* modelo 4-105 da Fenn, instalado no DEMAR-EEL-USP, até 80% de redução na espessura. Esta condição será denominada “deformada” ou “laminada” ao longo do texto.

3.3. TRATAMENTOS TÉRMICOS

Amostras provenientes da região central da chapa laminada foram cortadas com uma cortadeira de baixa velocidade ISOMET 1000 da Bühler, limpas em ultrassom, encapsuladas em vácuo em tubo de quartzo e submetidas a tratamentos isotérmicos em 800 °C com duração variando de 1 h a 4320 h (6 meses). A temperatura de tratamento foi escolhida com base em estudos anteriores [114] e em resultados de dilatométrica, DTA e simulação termodinâmica de modo a garantir a máxima temperatura possível sem a formação de austenita. Amostras do material de partida foram preparadas seguindo a mesma metodologia de corte, limpeza e encapsulamento e submetidas a tratamentos isócronos (duração de 1 h) nas seguintes temperaturas acima da temperatura de austenitização do material: 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C e 1300 °C. Os tratamentos de longa duração (> 1 mês) foram realizados em um forno resistivo Heraeus instalado no KIT. Os demais tratamentos foram feitos em um forno resistivo tubular Lindberg-Blue instalado no DEMAR-EEL-USP.

3.4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.4.1. Dilatometria

Medidas de dilatométrica foram realizadas em amostras cilíndricas do material como-recebido com 15 mm de comprimento por 6 mm de diâmetro. Os ensaios foram realizados em atmosfera circulante de argônio em um dilatômetro Netzsch DIL 402 C instalado no EMC-UFSC.

A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 K/min da temperatura ambiente até 700 °C e 5 K/min entre 700 °C e 1400 °C. A taxa de resfriamento alvo foi de 20 K/min. Após o ensaio, a amostra foi cortada, preparada metalograficamente e levada a um microscópio eletrônico de varredura LEO modelo 1450-VP equipado com filamento de tungstênio, instalado no DEMAR-EEL-USP, para caracterização microestrutural.

3.4.2. Análise térmica diferencial (DTA)

Medidas de análise diferencial (DTA) foram realizadas no material na condição inicial utilizando-se um equipamento de DTA modelo Labsys da Setaram, instalado no DEMAR-EEL-USP. A análise foi realizada em fluxo de argônio em um cadinho de alumina. As amostras foram cortadas de modo que contivesse aproximadamente 120 mg de massa. Duas taxas de aquecimento/resfriamento foram empregadas: 10 °C/min e 20 °C/min. A temperatura máxima do ensaio foi fixada em 1550 °C com base em estudos anteriores [114].

3.4.3. Cálculo termodinâmico computacional

Cálculos termodinâmicos computacionais de estabilidade de fases foram feitos usando a metodologia CALPHAD e considerando a composição nominal do aço ODS-EUROFER. 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 *TCFE 7* específica para aços e ligas ferrosas.

3.4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Amostras do material em diversas condições foram embutidas em resina fenólica condutora PoliFast, da Buehler, e preparadas metalograficamente através de lixamento com lixa de SiC e polimento mecânico com, primeiro, suspensão de diamante 3 µm DiaPro, Buehler, e, posteriormente, com sílica coloidal OP-U. As análises foram realizadas na face DN x DT (Figura 32) em um microscópio eletrônico de varredura JEOL-6500F instalado no MPIE, equipado com canhão de emissão de campo (do inglês, *field emission gun*, FEG), no modo de elétrons retroespalhados. Este equipamento também foi utilizado para realizar análises químicas por meio de espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS).

Figura 32 - Referencial para eixos e faces: DL - Direção de laminação, DT - Direção transversal, DN - Direção Normal.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.4.5. Microscopia eletrônica de transmissão

Amostras nas condições deformada e recozida durante 4320 h (6 meses) foram afinadas por lixamento mecânico no plano DL x DT nas duas faces até aproximadamente 100 μm de espessura. Discos de 3 mm de diâmetro foram cortados a partir das amostras afinadas e levadas para o desbaste iônico em uma máquina automática para afinamento eletrolítico de amostras modelo TenuPol-5, da Struers, usando uma solução de 90% HClO_4 em etanol resfriada a $-30\text{ }^\circ\text{C}$. As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram então realizadas no modo de campo claro num microscópio Philips CM-30 (KIT) e num microscópio JEOL JEM-2200SS (MPIE), ambos operados com uma tensão de aceleração de 200 kV. Análises químicas por EDS também foram realizadas durante as análises de MET.

3.4.6. Microdureza Vickers

Medidas de microdureza Vickers foram realizadas em amostras de todas as condições, após preparação metalográfica. As medições foram feitas de acordo com a norma ASTM E384 - 11e1, usando-se como padrão 10 medidas por amostra e carga de 200 gf aplicada durante 30 s na linha central da face DL x DN. O equipamento utilizado foi um microdurômetro Micromet 2004 da Bühler acoplado com câmera e sistema de auxílio de medição analógico, instalados no DEMAR-EEL-USP.

3.4.7. Magnetização

Um sistema de medição de propriedades físicas (PPMS - *Physical Properties Measurement System*) modelo EverCool II, da Quantum Design, equipado com magnetômetro de amostra vibrante (VSM – *vibrating sample magnetometer*), instalado no DEMAR-EEL-USP, foi utilizado para obtenção de curvas de magnetização das amostras nas condições laminada e recozidas em 800 °C. As amostras, com dimensões aproximadas de 5 x 3 x 1,5 mm³ (DL x DT x DN), foram posicionadas no equipamento de modo que a direção de aplicação do campo magnético fosse paralela à direção de laminação e submetidas a campos variando entre ± 15 kOe. A taxa de aplicação do campo foi variada ao longo do ensaio de modo a otimizar o tempo do ensaio:

- $|H| < 0,5 \text{ kOe} \rightarrow 0,4 \text{ kOe} / \text{min}$
- $0,5 \text{ kOe} < |H| < 5 \text{ kOe} \rightarrow 1,8 \text{ kOe} / \text{min}$
- $5 \text{ kOe} < |H| < 15 \text{ kOe} \rightarrow 10 \text{ kOe} / \text{min}$

3.4.8. Difração de raios X

Difração de raios X em amostras nas condições de partida, laminada e recozidas em 800 °C foram feitas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), linha D12A-XRD1, durante a execução do projeto XRD1 n°12376/2012. As amostras analisadas foram lixadas até a metade da espessura no plano DL x DT e polidas eletroquimicamente com uma solução de HClO₄ em etanol e voltagem de 16 V para remoção de defeitos superficiais introduzidos durante a preparação metalográfica [115]. As medições foram feitas utilizando um feixe de raios X de alta intensidade com comprimento de onda de 0,11258 nm (11 keV) e um detector linear Mythen 1K [116]. O tempo de coleta utilizado foi de 5 s e o número de posições do detector foi estabelecido em 175, equivalendo a um passo angular de 0,02°. Os difratogramas foram analisados com o auxílio dos programas Match! 2, PowderCell e Profit 1.0c.

Medidas de macrot textura foram realizadas em um difratômetro MPD Philips com monocromador, instalado no IFIR, usando radiação Cu-K α (0,154056 nm), tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 30 mA. As funções de distribuição de

orientação (ODF - *orientation distribution functions*) foram calculadas a partir das figuras de polo {110}, {200} e {211} usando o *software* WXpopLA, desenvolvido por Bolmaro e colaboradores [117]. As medidas de macrotextura foram realizadas nas mesmas amostras utilizadas na difração de raios X de radiação síncrotron. Para a determinação da fração de austenita retida nas amostras recozidas em temperaturas entre 900 °C e 1300 °C utilizou-se um difratômetro Seifert 3003 com monocromador usando radiação de Co-K α (0,178897 nm) e posterior refinamento Rietveld com auxílio do programa MAUD.

3.4.9. Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

Amostras nas condições de partida, laminada e recozidas foram preparadas metalograficamente e analisadas por difração de elétrons retroespalhados (EBSD – *Electron Backscatter Diffraction*) para determinação da micro e mesotexturas. As medidas foram realizadas em uma área de 60 x 40 μm^2 , com passo de 40 nm, em um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM-6500F, instalado no MPIE, por meio de aquisição e identificação automatizada dos padrões de Kikuchi. Os resultados foram indexados e analisados com o auxílio do programa computacional TSL versão 7.1.

3.4.10. Tomografia de sonda atômica (APT)

Amostras em formato de agulha ultrafinas foram preparadas para os experimentos de APT usando um feixe de íons de gálio focalizado (FIB) instalado em um microscópio FEI Helios Nanolab 600 (MPIE). As amostras foram evaporadas em um equipamento de APT de alta resolução LEAPTM 3000X HR da Imago, instalado no MPIE, no modo de pulso de tensão. As configurações de evaporação adotadas foram: temperatura entre 60 e 65 K, tensão de base entre 5 e 20 kV, fração do pulso de tensão de 20%, e taxa de evaporação íon/pulso de 1%. A reconstrução tridimensional dos dados foi realizada com auxílio do *software* IVAS versão 3.86.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. DILATOMETRIA

Os resultados de dilatometria podem ser vistos na Figura 33. A primeira derivada da curva dilatométrica também é mostrada, em vermelho e em azul, para o aquecimento e o resfriamento, respectivamente. As temperaturas A_{c1} , A_{c3} , A_{r1} , A_{r3} e M_s foram obtidas a partir da primeira derivada da curva dilatométrica e estão mostradas na Tabela 7. Em temperaturas elevadas há uma mudança de inclinação que pode estar associada com as temperaturas de transição A_{c4} e A_{c5} , que marcam o início e o final da transformação alotrópica γ - δ . Entretanto, as temperaturas referentes à transformação reversa, A_{r4} e A_{r5} , não foram detectadas durante o resfriamento. Há uma leve perturbação na curva em 750 °C causada pela mudança na taxa de aquecimento.

A detecção das temperaturas A_{r1} e A_{r3} , juntamente com M_s , indica que a microestrutura resultante é uma mistura de ferrita e martensita. A Figura 34 mostra a microestrutura da amostra de dilatometria observado por meio de microscopia eletrônica de varredura. Pode-se observar que houve a formação de martensita próximo à superfície do corpo-de-prova, onde o resfriamento foi mais rápido. No interior da amostra, onde a taxa de resfriamento foi menor, houve a formação de grãos equiaxiais de ferrita. Apesar de Lindau et al. [47] reportarem que a taxa de resfriamento crítico para o aço EUROFER-97 é tão baixa quanto 5 K/min, a taxa de resfriamento crítica do ODS-EUROFER é mais elevada em função do tamanho de grão austenítico mais fino, pois uma quantidade maior de contornos de grão favorece a nucleação de ferrita e inibe o crescimento da martensita [119,118]. Isto será novamente discutido no Item 4.5, quando os resultados de austenita retida forem apresentados. Toualbi et al. [120] e Ukai et al. [121] também reportam que aços ODS semelhantes ao ODS-EUROFER apresentam taxas críticas de resfriamento mais elevadas que suas versões sem partículas de óxido. Deve-se ressaltar que o equipamento utilizado é um dilatômetro convencional, mais indicado para a determinação de coeficientes de dilatação, e não um dilatômetro de têmpera que seria o modelo mais adequado para realizar resfriamentos rápidos de forma homogênea e controlada.

A temperatura de início de formação da martensita, M_s , também foi calculada utilizando-se de uma equação empírica disponível na literatura que relaciona esta temperatura a composição química do material. Segundo Bhadeshia e Honeycombe [122], a temperatura M_s pode ser calculada como:

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 539 - 423\%C - 30.4\%Mn - 12.1\%Cr - 7.5\%Mo \text{ (%mássica)} \quad (7)$$

W foi inserido na equação no lugar de Mo, visto que ambos possuem comportamento similar como elementos de liga em aços. A temperatura M_s estimada através da Equação 4 é igual a 380 °C, em boa concordância com o valor encontrado por dilatometria, apesar dessa equação considerar apenas o efeito da composição química e não levar em conta a influência de fatores como o tamanho de grão e a presença de nanopartículas indissolúveis.

Figura 33 – Curva dilatométrica para o aço ODS-EUROFER em preto. Primeira derivada, em vermelho, para a curva de aquecimento e em azul para o resfriamento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 7 – Temperaturas de transformação determinadas por meio de dilatométrica (em °C).

A_{c1}	A_{c3}	A_{c4}	A_{c5}	A_{r1}	A_{r3}	M_s	M_s (Eq.1)
830	894	1286	1375	846	717	390	380

Figura 34 – Seção transversal de um corpo-de-prova usado em dilatométrica: (a) Imagem no modo de elétrons secundários. (b) Imagem no modo de elétrons retroespalhados. (c) Imagem no modo de elétrons retroespalhados da microestrutura mostrando regiões ferríticas (canto superior esquerdo) e martensíticas (canto inferior direito).

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

Os resultados das análises de DTA estão mostrados nas Figuras 35 e 36. Estão indicadas as temperaturas de Curie (T_c), A_{c1} , A_{c3} , A_{c4} , A_{c5} , temperatura *liquidus* (T_{liq}), A_{r1} , A_{r3} . Nem todos estes eventos térmicos foram detectados nas duas taxas de aquecimento/resfriamento. Os valores das temperaturas destas transformações estão mostrados na Tabela 8. Os valores encontrados para T_c foram 749 e 750 °C, bastante próximos ao valor reportado para o ferro puro, 771 °C [123]. As temperaturas A_{c1} e A_{c3} encontradas estão de acordo com as determinadas por dilatometria (Tabela 7). Na taxa de aquecimento de 20 °C/min foi observado um pico endotérmico referente à formação de ferrita delta entre as temperaturas de 1301 e 1344 °C, novamente em boa concordância com os resultados de dilatometria.

Nenhum pico exotérmico referente à transformação martensítica foi detectado em nenhuma das duas taxas de resfriamento. Na taxa de resfriamento de 10 °C/min é possível ver o pico exotérmico correspondente à transformação alotrópica γ - α , enquanto que na taxa de resfriamento mais elevada, 20 °C/min, este pico não é observado. Este é um indício que a taxa crítica de resfriamento para obtenção de uma microestrutura completamente martensítica para o aço ODS-EUROFER situa-se entre 10 e 20 °C/min. Como a amostra de DTA tem dimensões menores que a amostra de dilatometria, o resfriamento foi mais rápido e homogêneo, explicando porque não houve a formação de ferrita no DTA enquanto houve no dilatômetro na mesma taxa.

Tabela 8 – Temperaturas de transformação determinadas por meio de DTA.

Taxa de aquecimento/resfriamento			
10 °C/min		20 °C/min	
Transformação	Temperatura (°C)	Transformação	Temperatura (°C)
T_c	749	T_c	750
A_{c1}	832	A_{c1}	835
A_{c3}	870	A_{c3}	876
A_{r1}	860	A_{c4}	1301
A_{r3}	877	A_{c5}	1343
T_{liq}	1542	T_{liq}	1545

Figura 35 – Resultado de DTA para taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 36 – Resultado de DTA para taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3. CÁLCULO TERMODINÂMICO COMPUTACIONAL

As faixas de estabilidade e as composições químicas das fases no equilíbrio termodinâmico foram calculadas com auxílio do programa Thermo-Calc e da base de dados TCFE7. A TCFE7 foi a primeira base de dados termodinâmicos disponível comercialmente a conter informações de sistemas binários e ternários a base de Ta (como Fe-Ta, Ta-C, Ta-N e Fe-Cr-T), muito importantes em aços RA FM. Em um primeiro momento, foram consideradas todas as fases comumente encontradas em aços martensíticos [22]: fcc_a1, bcc_a2, hcp_a3, laves_phase_c14, mc_eta, m23c6, m7c3, m6c, mc_shp, m3c2, liquid, gas, cementite, mu_phase, sigma e z_phase, de acordo com a nomenclatura do programa Thermo-Calc. A presença das partículas de Y_2O_3 não foi levada em consideração nos cálculos devido ao uso da base de dados termodinâmicos TCFE 7, específica para aços e ligas ferrosas, que não contém os dados de energia livre referentes à fase Y_2O_3 .

Na Figura 37 está mostrado o diagrama de fração volumétrica das fases em função da temperatura. As temperaturas *liquidus* e *solidus* calculadas são, respectivamente, 1511 e 1468 °C. A primeira fase produzida durante a solidificação é a ferrita δ . A microestrutura é completamente ferrítica em uma estreita faixa de temperatura, até o início do surgimento da austenita, em 1406 °C (A_{c5}). O material se torna totalmente austenítico em 1225 °C (A_{c4}). A respeito da matriz metálica, a austenita permanece como a fase majoritária até a temperatura de transformação A_{c3} , 855 °C, quando a ferrita α passa a ser estável. A transformação γ - α é concluída na temperatura A_{c1} , 815 °C. Abaixo de A_{c1} , a matriz do material é completamente ferrítica. Na Tabela 9, os valores calculados para as transformações de fases são comparados com os valores obtidos por meio de dilatometria e DTA. De modo geral, há uma boa concordância entre os valores. Deve-se levar em conta que o método CALPHAD considera que o sistema se encontra em equilíbrio termodinâmico, sem considerar questões cinéticas envolvidas nas transformações de fase ou a influência de fatores como energias superficiais ou segregações.

A precipitação de diversas outras fases é prevista pelo diagrama da Figura 37. Ainda no campo austenítico, ocorre a precipitação de duas fases com estrutura CFC e estequiometria MX: o carboneto de tântalo (TaC), a partir de 1137 °C e o nitreto de vanádio (VN), a partir de 1068 °C. Estas fases surgem a partir de um *gap* de miscibilidade envolvendo as três fases CFC (as duas fases MX e a austenita), portanto, há alguma solubilidade de Ta e C no VN e de V e N no TaC. A coexistência de duas famílias de partículas MX é bem conhecida e reportada na literatura [124-126] em aços ferrítico-martensíticos. Segundo Liu [127], a formação de um *gap* de miscibilidade e a precipitação de duas fases MX diferentes é energeticamente favorável à precipitação de carbonitretos complexos. Embora a presença das fases MX em aços RAFM sem adição de Y₂O₃ seja comumente reportada na literatura [128-129], no aço ODS-EUROFER, o Ta e o V podem reagir com as partículas de Y₂O₃, como observado por Lu et al. [83] e Aleev et al. [84], estando indisponível na matriz para precipitação de TaC e VN.

Abaixo de 753 °C o VN, cede lugar à fase Z, um nitreto complexo de V e Cr. Contudo, a cinética desta transformação é bastante lenta, pois depende da difusão de átomos de Cr para o interior de partículas pré-existentes de VN, conforme modelo proposto por Danielsen e Hald [130]. Segundo simulações feitas por Prasad et al. [131], a formação da fase Z em um aço 9Cr só ocorreria após 10⁵ h de exposição em 600 °C, devido ao teor relativamente baixo de Cr nestes materiais.

O precipitado com maior fração volumétrica é o carboneto do tipo M₂₃C₆, uma fase rica em cromo, ferro e tungstênio, cuja precipitação se inicia junto com a formação de ferrita α . Abaixo de 627 °C está prevista a precipitação da fase de Laves, um intermetálico com estequiometria Fe₂W. A formação desta fase é indesejada por reduzir a ductilidade do material [132] e por consumir o tungstênio em solução sólida, comprometendo a resistência à fluência [133]. Alguns aços RAFM, incluindo os japoneses F82H e os chineses CLAM, possuem teores de W entre 1,3 e 2%, favorecendo a precipitação da fase de Laves [134-136]. Enquanto isso, o teor de W nos aços EUROFER foi reduzido para 1% visando evitar a formação desta fase [51]. A fase σ , de estequiometria FeCr, também indesejada por fragilizar o material e reduzir a sua resistência a corrosão tem sua precipitação prevista abaixo de 435 °C. De modo geral, os resultados obtidos com a base de dados TCFE 7 estão muito próximos de trabalhos anteriores [129,137], que utilizaram bases de dados customizadas para incluir os sistemas à base de Ta.

Considerando-se o longo tempo de precipitação esperado para as fases Z e Laves, estas fases foram suspensas em um segundo cálculo, em que se espera melhor representar a microestrutura do ODS-EUROFER. O resultado desta nova simulação está mostrado na Figura 38. Na ausência da fase Z, o VN se torna estável em temperaturas mais baixas. Sem a fase Z, rica em Cr, há um pequeno aumento no campo de estabilidade e na fração volumétrica da fase σ . No novo cálculo, não houve diferença na estabilidade das fases acima da temperatura de formação da fase Z.

As composições químicas das fases principais, a matriz ferrítica e o carboneto do tipo $M_{23}C_6$, foram calculadas em função da temperatura e estão mostradas na Figura 39. As linhas pontilhadas correspondem a regiões onde a fase em questão não se encontra mais no seu campo de equilíbrio. A composição química das duas fases na temperatura de 800 °C, a temperatura utilizada nos recozimentos isotérmicos neste trabalho, está mostrada na Tabela 10.

Figura 37 - Cálculo da fração volumétrica de fases em função da temperatura, em condições de equilíbrio.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 38 - Cálculo da fração volumétrica de fases em função da temperatura, em condições de equilíbrio, suspendendo as fases Z e Laves, não reportadas para aços da família EUROFER.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 39 - Variação da composição química em função da temperatura, em condições de equilíbrio, para a matriz ferrítica (esquerda) e carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ (direita).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 9 – Temperaturas de transformação calculadas e determinadas por meio de dilatométrica e DTA (em °C).

Técnica	A_{c1}	A_{c3}	A_{c4}	A_{c5}	T_{liq}
Thermo-Calc	815	855	1225	1406	1511
Dilatométrica	830	894	1286	1375	-
DTA	834	873	1301	1343	1544

Tabela 10 – Composição química calculada das fases ferrita α e $M_{23}C_6$ em 800 °C.

Composição química (% mássica)								
Fase	Fe	Cr	W	Mn	V	Ta	C	N
Ferrita α	90,0	8,42	0,92	0,406	0,068	0,0014	0,0029	0,0002
$M_{23}C_6$	27,3	49,4	16,5	0,614	1,31	-	4,90	-

4.4. TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS DE LONGA DURAÇÃO

4.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 40, 41, 42, 43, 44 e 45 mostram, respectivamente, micrografias das amostras como-recebida, laminada e recozidas em 800 °C por 1 h, 1 mês, 2 meses e 6 meses. Diferentes aumentos são mostrados para permitir uma visualização adequada em diferentes níveis da microestrutura. Para facilitar a comparação, micrografias com a mesma ampliação (25000x) de todas as amostras são repetidas na Figura 46.

A amostra na condição inicial apresenta uma morfologia martensítica típica, enquanto a amostra laminada apresenta grãos alongados com elevada razão de aspecto coincidindo com a direção de laminação. Essa microestrutura característica de materiais laminados se mantém para todas as amostras laminadas e recozidas. Nas amostras laminadas por tempos mais longos, pode-se observar a formação de contornos bem definidos no interior das fibras deformadas. Estes contornos podem ter sido gerados a partir de um processo de recuperação prolongada, ao invés de recristalização descontínua, pois ainda é possível observar variações de orientação (presença de contornos de baixo ângulo) no interior das fibras. Além disso, a recristalização promove a formação de grãos com morfologia mais equiaxial do que a observada nas micrografias. Esse resultado é um primeiro indício da elevada estabilidade microestrutural do ODS-EUROFER.

Duas classes diferentes de partículas foram identificadas nas micrografias, uma mais escura e outra mais clara que a matriz metálica. Como a intensidade de sinal no modo de elétrons retroespalhados é proporcional à quantidade de elétrons que se chocam elasticamente com os átomos da amostra e essa quantidade depende principalmente do número atômico médio de cada fase, fases mais escuras

são geralmente compostas de grandes quantidades de elementos leves. A primeira classe, mais escura, é composta majoritariamente de Al, Mn, Cr e O como se pode ver nos mapas de EDS da Figura 47. Estas partículas são muito provavelmente constituídas por inclusões não-metálicas vindas do processo de fabricação do aço ou resultado de oxidação interna durante a sinterização [89], e foram encontradas em amostras de todas as condições. O tamanho destas partículas varia entre 0,1 e 5 μm . Nos mapas da Figura 47 pode-se observar, além da partícula de inclusão, a camada de óxido superficial da amostra (rica em oxigênio) e a resina fenólica (rica em carbono) usada no embutimento.

Figura 40 - Micrografias da amostra como recebida. Aumentos originais de 1000x (a), 5000x (b), 10000x (c) e 25000x (d). Direção de laminação paralela à escala.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 41 - Micrografias da amostra laminada. Aumentos originais de 1000x (a), 5000x (b), 10000x (c), 25000x (d) e 45000x (e). Direção de laminação paralela à escala.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 42 - Micrografias da amostra recozida por 1 h em 800 °C. Aumentos originais de 1000x (a), 5000x (b), 10000x (c) e 25000x (d). Direção de laminação paralela à escala.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A segunda classe de partículas, mais clara, é rica em Cr, W e C como mostrado nos mapas de EDS da Figura 48. Trata-se de partículas de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, fase prevista pelos resultados de Thermo-Calc discutidos anteriormente. Estas partículas foram encontradas com tamanhos submicrométricos (< 200 nm) em amostras de todas as condições. Nas amostras recozidas por 2 meses ou mais partículas grosseiras (> 1 μ m) também foram encontradas, provavelmente provenientes do engrossamento microestrutural [59].

Figura 43 - Micrografias da amostra recozida por 1 mês (720 h) em 800 °C. Aumentos originais de 1000x (a), 5000x (b), 10000x (c), 25000x (d) e 45000x (e). Direção de laminação paralela à escala.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 44 - Micrografias da amostra recozida por 2 meses (4320 h) em 800 °C. Aumentos originais de 1000x (a), 5000x (b), 10000x (c) e 25000x (d). Direção de laminação paralela à escala.

(a)

(b)

(c)

(d)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 45 - Micrografias da amostra recozida por 6 meses (4320 h) em 800 °C. Aumentos originais de 1000x (a), 5000x (b), 10000x (c), 25000x (d) e 45000x (e). Direção de laminação paralela à escala.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 46 - Micrografias de amostra em diferentes condições para comparação: como recebida (a), laminada (b) e recozidas em 800 °C por 1 hora (c), 1 mês (d), 2 meses (e) e 6 meses (f). Aumentos originais de 25000x. Direção de laminação paralela à escala.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 47 - (a) Mapas de energia dispersiva de raios X da amostra laminada. O quadro SE mostra a superfície analisada como vista no modo de elétrons secundários.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 48 - (a) Mapas de energia dispersiva de raios X da amostra recozida por 2 meses em 800 °C. O quadro SE mostra a superfície analisada como vista no modo de elétrons secundários.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4.2. Microscopia eletrônica de transmissão

Microscopia eletrônica de transmissão foi empregada na caracterização microestrutural das amostras recozidas por 1 h e por 6 meses (4320 h). A Figura 49(a) mostra a microestrutura do material depois de 1 hora de recozimento em 800 °C. É possível ver como a microestrutura é heterogênea e varia localmente, apresentando áreas deformadas e recuperadas em proximidade. Isto se deve, provavelmente, a heterogeneidade da distribuição de energia armazenada durante o processo de laminação devido a efeitos de textura. Subgrãos podem ser vistos na Figura 49(b), mostrando o progresso da recuperação no material. Uma grande quantidade de discordâncias livres ainda pode ser observada no interior dos grãos.

A maior parte das características mantém-se inalterada mesmo após 4320 h de tratamento. A microestrutura continua sendo constituída por regiões com elevada densidade de discordâncias em proximidade com outras com maior grau de recuperação. Observa-se, contudo, uma maior quantidade de regiões recuperadas. A Figura 50 mostra contornos lamelares alongados, herdados da estrutura de deformação, situados paralelamente à direção de laminação.

Figura 49 – Micrografias da amostra recozida por 1 hora em 800 °C observada no microscópio eletrônico de transmissão. A direção de laminação é paralela à barra da escala.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 50 – Micrografia em MET da amostra recozida por 6 meses em 800 °C mostrando uma estrutura lamelar. A seta indica a direção de laminação (DL).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Por meio de MET é possível visualizar partículas com tamanho menor que 40 nm dispersas na matriz que eram pequenas demais para serem detectadas por MEV. A Figura 51 mostra uma imagem de microscopia de transmissão de alta resolução de uma destas partículas na proximidade de um contorno de grão. Partículas maiores, com tamanhos entre 100 e 200 nm, também são encontradas no material. Estas duas classes de partículas estão identificadas na Figura 52. Por meio de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), constatou-se que as partículas menores que 40 nm são ricas em Y como mostrado na Figura 53, possivelmente Y_2O_3 , mas não foi possível quantificar a sua composição química devido ao pequeno tamanho das partículas (efeitos de matriz) e ao comportamento ferromagnético da amostra, que causava interferências no feixe eletrônico. Nenhum enriquecimento em V ou Ta foi percebido nas partículas.

As partículas maiores que 100 nm são suficientemente grandes para permitir análises químicas mais precisas. As análises de EDS confirmaram se tratar de partículas de carboneto $M_{23}C_6$, onde o M se refere aos elementos metálicos que, na média, estão particionados da seguinte forma: $M = 54\%Cr + 10\%W + 35\%Fe + 1\%Mn$ (%mássica). A composição química da matriz também foi medida por EDS e o resultado foi 90,4% Fe, 8,6% Cr e 1% W. Na Figura 54 os resultados de EDS são comparados com as previsões termodinâmicas já apresentadas anteriormente. Há uma boa concordância entre os resultados calculados e experimentais. As maiores diferenças entre o cálculo e o resultado experimental são as ausências de Mn na matriz e de V no $M_{23}C_6$. Isto será elucidado quando os resultados de tomografia de sonda atômica forem apresentados no Item 4.4.6. O teor experimental de W na fase $M_{23}C_6$ foi menor que o previsto pela simulação termodinâmica. Partículas com teores elevados de W em sua composição apresentam grande resistência ao engrossamento e à dissolução, devido à baixa difusividade deste elemento [138]. Por outro lado, teores mais altos de W em solução sólida na matriz aumentam a resistência do material à fluência [133]. Nenhuma outra fase foi observada durante as análises de MET.

Figura 51 – Micrografia em microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da amostra recozida por 6 meses mostrando uma partícula individual de Y_2O_3 próxima a um contorno de grão.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em algumas áreas, subgrãos e pequenos grãos equiaxiais podem ser vistos, como na Figura 55. Os contornos de grão nesta condição são mais delineados e os subgrãos apresentam uma densidade de discordâncias menor. Estas características podem ser mais bem percebidas na Figura 56, onde contornos de alto e de baixo ângulo são identificados. A morfologia dos grãos na Figura 55 sugere a ocorrência de recuperação prolongada ou mesmo de recristalização contínua. Contudo, em outras regiões o nível de recuperação é incompleto e áreas com elevada densidade de discordâncias ainda podem ser observadas, como na Figura 57.

Figura 52 – Partículas grosseiras de $M_{23}C_6$ (setas amarelas) e nanopartículas de Y_2O_3 (setas vermelhas) na amostra recozida por 6 meses. A seta indica a direção de laminação (DL).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 53 – (a) Micrografia de MET mostrando duas partículas de Y_2O_3 e a posição da análise linear de EDS (a). Resultados das análises de EDS da partícula LG1 (b) e LG2 (c).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 54 – Comparação entre a composição química prevista pelo programa Thermo-Calc e a composição experimental, medida por EDS-MET.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 55 – Micrografia em MET da amostra recozida por 6 meses mostrando uma estrutura com elevado nível de recuperação. A seta indica a direção de laminação (DL).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma visão geral da microestrutura é mostrada na Figura 58. Esta montagem construída com micrografias consecutivas mostra uma estrutura bandada onde áreas com diferentes níveis de recuperação estão presentes. Já na Figura 59 pode-se observar um buraco (região clara) ao redor de uma partícula grosseira de $M_{23}C_6$. A vizinhança da partícula foi corroída preferencialmente durante o desbaste iônico devido ao maior acúmulo local de energia na forma de discordâncias durante a laminação. Apesar da presença destas regiões de maior energia armazenada, não foram observados indícios de PSN no material.

Utilizando-se micrografias com ampliação original entre 500 kx e 1 Mx, como as mostradas na Figura 60, foi determinada uma distribuição de tamanho para as nanopartículas de Y_2O_3 . Na Figura 60(a) é possível ver a interação entre partículas e discordâncias livres no interior de um grão. Duzentas partículas foram medidas com auxílio do programa *Image J*. O gráfico com a distribuição de tamanho de partícula

pode ser visto na Figura 61. O tamanho médio encontrado foi de 16 ± 7 nm, bastante próximo do reportado por Eiselt et al. [71] de 12 nm para a condição como-recebida deste material. Portanto, baseado nos resultados deste experimento, pode-se afirmar que não houve dissolução ou engrossamento significativo das partículas de Y_2O_3 no aço ODS-EUROFER mesmo após 6 meses de recozimento em 800 °C.

Considerando que não houve alteração no tamanho das partículas de Y_2O_3 , a ocorrência de recuperação prolongada está mais provavelmente relacionada com o engrossamento das partículas de $M_{23}C_6$ observado por MEV e com variações na composição química da matriz (homogeneização ou segregações, por exemplo).

Figura 56 – Micrografia em MET da amostra recozida por 6 meses mostrando contornos de alto (CAA) e de baixo ângulo (CBA). A seta indica a direção de laminação (DL).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 57 – Micrografia em MET da amostra recozida por 6 meses mostrando região com elevada densidade de discordâncias. A seta indica a direção de laminação (DL).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 58 – Montagem de cinco micrografias consecutivas da amostra recozida por 6 meses. A seta indica a direção de laminação (DL).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 59 – Micrografia em MET da amostra recozida por 6 meses mostrando uma região preferencialmente corroída ao redor de uma partícula de $M_{23}C_6$. A seta indica a direção de laminação (DL).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 60 – Exemplos de micrografias em MET utilizadas para a determinação da distribuição de tamanho de partícula de Y_2O_3 .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 61 – Distribuição de tamanho das partículas de Y_2O_3 . Duzentas partículas foram medidas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4.1. Microdureza Vickers

O valor da microdureza Vickers do aço ODS-EUROFER na condição *como-recebido* foi igual a 366 ± 6 HV-0,2. Este valor está de acordo com o reportado por Sandim et al. [139] de 362 HV-10. A Figura 62 mostra a cinética de amolecimento do material recozido por até 4320 h (6 meses). Pode-se observar que a maior parte do amolecimento ocorre já na primeira hora de tratamento, com uma redução na dureza de pouco mais de 10%. Com o prosseguimento do recozimento, o amolecimento é mínimo, atingindo 403 ± 5 HV após 4320 h, resultando num amolecimento total de 14%, mas ainda acima da dureza do material na condição recebida. O pequeno amolecimento sofrido pelo material é um indício da efetividade da dispersão de partículas de Y_2O_3 para retardar a recuperação e evitar a recristalização, corroborando com os resultados de MEV e MET. O pequeno amolecimento observado para tempos acima de 1 h pode estar relacionado ao engrossamento das partículas de carbonetos $M_{23}C_6$ e à ocorrência de recuperação prolongada no material. Contudo, a variação é muito pequena, dentro do erro experimental.

Figura 62 - Curva de amolecimento isotérmico do aço ODS-EUROFER recozido em 800 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4.2. Magnetização

Como todos os aços ferríticos, o aço ODS-EUROFER é um material ferromagnético, podendo possuir momento magnético líquido, M , mesmo na ausência de aplicação de um campo magnético externo, H . Estes materiais são divididos em domínios magnéticos, pequenas regiões da estrutura onde há um alinhamento mútuo dos momentos magnéticos na mesma direção. Domínios adjacentes são separados por paredes de domínios. Importante notar que as paredes de domínio magnético não necessariamente coincidem com os contornos de grão: um único grão de um material policristalino pode conter vários domínios magnéticos [94,140].

Em um material não-magnetizado, os domínios magnéticos estão orientados de maneira aleatória, resultando em um momento magnético líquido nulo. Quando o material ferromagnético é submetido a um campo magnético, ocorre a movimentação das paredes de domínio magnético, de modo a aumentar o volume dos domínios que estão alinhados favoravelmente ao campo à custa dos domínios desfavoráveis. Este processo segue até que toda a amostra comporte-se como um

único domínio orientado com o campo. Nesta condição, atinge-se a magnetização de saturação, M_s . Se o campo externo for removido, uma quantia de domínios maior que a inicial se manterá orientada na direção do campo que foi aplicado, resultando em uma magnetização remanescente, M_r . Para desmagnetizar totalmente o material é preciso aplicar um campo H_c em uma direção oposta à do campo H inicial. À intensidade do campo H_c se dá o nome de coercividade, ou simplesmente campo coercivo. Se um campo for aplicado de $-H$ até $+H$, atingindo M_s nos dois sentidos do campo, obtêm-se um laço de histerese [94,140].

O campo coercivo depende da microestrutura do material. Materiais com densidade de discordâncias elevada ou tamanho de grão refinado apresentam campos coercivos maiores, pois discordâncias e contornos de grão dificultam a movimentação das paredes de domínio magnético. Assim, ensaios de magnetização são de grande valia para o estudo de fenômenos como recuperação e recristalização em materiais metálicos ferromagnéticos [141,142].

A Figura 63 mostra a curva de magnetização das amostras nas condições laminada e recozida por diversos tempos. As magnetizações de saturação de todas as amostras são similares. A magnetização remanescente é pequena em todas as condições, podendo ser considerado um material ferromagnético mole. O detalhe da Figura 63 exemplifica a obtenção do valor do campo coercivo. O campo coercivo H_c foi calculado por meio da média entre os valores absolutos dos interceptos da curva de magnetização com o eixo do campo magnético.

Os resultados médios de H_c , calculados após três ensaios para cada condição, são mostrados na Figura 64. A confiabilidade de cada medida é de ± 3 Oe devido a diversas fontes de incerteza (alinhamento da amostra, incerteza intrínseca da sonda, homogeneidade do campo, dentre outras). A redução no H_c da condição laminada para as recozidas está ligada à aniquilação das discordâncias geradas durante a deformação. Comparando as amostras recozidas entre si, há uma leve tendência de diminuição do H_c para tempos de recozimento mais longos, o que estaria de acordo com a ocorrência de recuperação prolongada, mas todos os valores são praticamente idênticos, indicando que a microestrutura permanece praticamente inalterada. A Figura 65 compara os resultados de campo coercivo com os de microdureza Vickers, já mostrados na Figura 62. As duas propriedades mostram comportamento semelhante em função do tempo de recozimento, já que ambas são funções da densidade de discordância e do tamanho de grão [141].

Figura 63 - Curva de magnetização para as amostras na condição laminada e recozidas por longos tempos. No detalhe uma demonstração de como foram obtidos os valores de H_c a partir do intercepto das curvas com o eixo do campo magnético.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 64 - Valores de campo coercivo das amostras laminada e recozidas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 65 - Comparação entre os resultados de campo coercivo e microdureza

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4.3. Difração de raios X

A Figura 66 exibe todos os difratogramas de raios X obtidos no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS). A Figura 67 mostra os difratogramas de algumas condições selecionadas comparados com o difratograma calculado por meio do software PowderCell para a ferrita ($\text{Fe-}\alpha$, ficha cristalográfica 00-006-0696). A indexação dos picos foi realizada com auxílio do *software* Match! 2. A diferença nas intensidades dos picos das condições laminadas e recozidas em comparação com o difratograma calculado é um indicador da formação de forte textura cristalográfica. Devido à elevada intensidade da radiação sincrotron, alguns picos de difração referentes à fase M_{23}C_6 (ficha cristalográfica 00-005-0721) foram detectados, como pode ser visto na Figura 68. Não foi possível confirmar a presença dos demais carbonetos e nitretos previstos pelo Thermo-Calc (como TaC ou VN) nem a fase à base de ítrio (Y_2O_3).

4.4.3.1. Cálculo da densidade de discordâncias

Os difratogramas mostrados na Figura 66 foram utilizados para calcular a densidade de discordâncias nas amostras com o auxílio do modelo modificado de Williamson-Hall [143-149], um aperfeiçoamento proposto por Úngar e Borbély [150] ao modelo clássico proposto por Williamson e Hall em 1953 [151]. Trata-se de uma técnica indireta sujeita a aproximações nos valores das constantes utilizadas no modelo modificado de Williamson-Hall.

Difratogramas de raios X de materiais cristalinos apresentam picos bastante estreitos, mas desvios da cristalinidade ideal causam o alargamento dos picos de difração [152]. Analisando este alargamento é possível extrair informações sobre a microestrutura do material. O modelo modificado de Williamsom-Hall fornece, a partir da largura dos picos, informações sobre o tamanho de cristalito (zona de difração coerente) e estado de microtensões na estrutura devido às discordâncias. Há também uma componente instrumental na largura experimental dos picos, que surge devido a fatores como dispersão no comprimento de onda, transparência da amostra, divergência de eixos, geometria da amostra e resolução do detector. Além da maior intensidade do feixe de raios X incidente, a radiação sincrotron tem a vantagem de apresentar menor largura instrumental.

Para descontar a largura instrumental deve-se analisar, no mesmo difratômetro, um padrão feito de um material altamente cristalino no qual se pode desprezar a contribuição da amostra para a largura dos picos. Mede-se, então a largura dos picos pela técnica da largura à meia altura (FWHM - *Full Width at Half Maximum*) ou da largura integral. Na primeira mede-se a largura do pico na altura correspondente à metade da sua intensidade máxima e na segunda calcula-se a largura de um retângulo com a mesma área e altura igual à intensidade máxima do pico. Constrói-se, então, um gráfico de $\Delta\theta_p$ (largura dos picos da amostra padrão) em função de 2θ (ângulo de difração) e ajustam-se os valores experimentais com o auxílio de uma equação quadrática. A Figura 69 mostra as larguras dos picos de difração da amostra de LaB_6 usada como padrão neste trabalho. A largura foi calculada através das duas técnicas citadas, encontrando pouca diferença entre os resultados. Escolheu-se utilizar os resultados de largura integral por eles serem os menos afetados por assimetrias e irregularidades no formato dos picos [153].

Figura 66 - Difrátogramas de raios X de alta intensidade das amostras de aço ODS-EUROFER em diferentes condições.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Considerando o formato dos picos de difração como uma curva gaussiana, a largura corrigida $\Delta\theta$ da amostra de interesse pode então ser calculada, pico a pico, como sendo:

$$\Delta\theta = \sqrt{(\Delta\theta_{exp})^2 - (\Delta\theta_p)^2} \quad (8)$$

onde $\Delta\theta_{exp}$ é a largura experimental do pico da amostra de interesse e $\Delta\theta_p$ é a largura instrumental calculada para o ângulo do pico a partir do ajuste quadrático obtido para o LaB_6 . Uma vez descontada a parcela instrumental na largura dos picos de difração, pode-se aplicar o modelo modificado de Williamsom-Hall. Desde que foi primeiramente proposto por Úngar e Borbély em 1996 [150], este método sofreu diversas alterações e melhoramentos [144-150,152] até se chegar na forma mais aceita e empregada atualmente, apresentada na equação (6):

$$\Delta K \cong \frac{1}{D} + \frac{\pi M^2 b^2}{2} \rho^{1/2} K^2 C + O(K^4 C^2) \quad (9)$$

onde $\Delta K = (2\Delta\theta\cos\theta)/\lambda$ (sendo λ o comprimento de onda do raio X incidente); $K=(2\sin\theta)/\lambda$; D é o tamanho de cristalito; M é uma constante associada com a distribuição das discordâncias no cristal; b é o módulo do vetor de Burgers ($b = 0,25$ nm); ρ é a densidade de discordâncias; O é um termo que engloba termos de alta ordem sem interpretação; C é o fator de contraste proposto por Úngar e Borbély [150], que depende da orientação relativa entre o vetor de Burgers das discordâncias com o vetor de difração e pode ser calculado como [150]:

$$C = C_{h00} \left[1 - q \left(\frac{h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \right) \right] \quad (10)$$

onde C_{h00} é o fator de contraste médio para reflexões $h00$ e no caso do ferro CCC $C_{h00} = 0,285$ [146]; q é um parâmetro que depende do caráter das discordâncias (cunha ou hélice) [146]. Segundo Úngar et al. [145], o valor do parâmetro q para um material contendo apenas discordâncias puramente do tipo hélice seria 2,37, enquanto a presença apenas de discordâncias do tipo cunha implicaria em $q = 1,63$. Uma mistura equivalente de ambos os tipos de discordâncias resultaria em $q = 2,01$.

Como sugerido pela literatura [143,145], o parâmetro q foi obtido para cada amostra através da técnica dos mínimos quadrados dos ajustes lineares do gráfico de ΔK em função de $K^2 C$, mostrado na Figura 70. O gráfico de ΔK em função de $K^2 C$ consiste na linearização do modelo modificado de Williamson-Hall. A Figura 71 exemplifica a variação do coeficiente de ajuste (R^2) da técnica dos mínimos quadrados em função dos valores de q para uma amostra. Para o material de partida e para as amostras recozidas, os valores encontrados para o parâmetro q ficaram compreendidos no intervalo $2,0 \pm 0,2$, enquanto para a condição laminada o valor de q foi 1,6. Estes resultados indicam que as amostras recozidas, assim como o material de partida, possuem uma quantidade balanceada de discordâncias com caráter hélice e cunha, enquanto no material laminado a maior fração das discordâncias é de caráter cunha. Isto está em concordância com a teoria clássica de movimentação de discordâncias em metais, que diz que em temperatura ambiente, principalmente as discordâncias em hélice são aniquiladas [92,95].

Figura 67 - Difratogramas de raios X de condições selecionadas com os picos de Fe- α indexados.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 68 – Picos de $M_{23}C_6$ (assinalados com *) nos difratogramas de raios X de condições selecionadas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 69 - Largura dos picos de difração da amostra de LaB_6 usada como padrão para determinação da largura instrumental em função do ângulo de difração.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 70 - Linearização do modelo de Williamson-Hall modificado de algumas amostras selecionadas construídos utilizando o coeficiente q que propiciasse o melhor coeficiente de correlação na técnica dos mínimos quadrados (Figura 71).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 71 - Variação do coeficiente de ajuste (R^2) da técnica dos mínimos quadrados em função do parâmetro q para a amostra recozida por 1 mês.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A densidade de discordâncias pode ser calculada a partir do coeficiente angular do gráfico de ΔK em função de K^2C . Isolando ρ no termo correspondente ao coeficiente angular, β , na Equação (6) temos:

$$\rho = \left(\frac{2\beta}{\pi M^2 b^2} \right)^2 \quad (11)$$

O valor de M depende da distribuição das discordâncias. Distribuições uniformes, como as encontradas em materiais com baixa energia de defeito de empilhamento, resultam em $M > 1$, enquanto que discordâncias organizadas em contornos de baixo ângulo e outras estruturas de menor energia resultam em $M < 1$ [154]. Os aços ferríticos em geral apresentam elevada EDE, resultando em arranjos de discordâncias de baixa energia [92-95]. Contudo, a presença das nanopartículas de Y_2O_3 dificulta a movimentação e rearranjo das discordâncias, colaborando para o surgimento de uma estrutura de discordâncias mais uniforme. Desta forma, adotou-se um valor intermediário de $M = 1$. Técnicas mais sofisticadas, como o método modificado de Warren-Averbach ou o *Extended Convolutional Multiple Whole Profile*

(eCMWP) poderiam ser utilizados para determinar o valor de M mais adequado para cada amostra [143,154]. Porém, como o objetivo atual é meramente acompanhar a variação da densidade de discordâncias ao longo do recozimento, a análise semi-quantitativa oferecida pelo modelo modificado de Williamsom-Hall é satisfatória.

Os resultados dos cálculos para determinação da densidade de discordâncias utilizando a Equação (8) estão mostrados na Figura 72. De acordo com os resultados obtidos, a laminação a frio aumenta a densidade de discordâncias em relação ao material como recebido em praticamente uma ordem de grandeza (de $2,7 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ para $1,6 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$). Tipicamente, os valores de ρ em materiais deformados varia entre 10^{14} e 10^{16} , dependendo da deformação [92,97]. As amostras recozidas apresentam densidades de discordâncias menores que o material laminado, mas ainda muito acima dos valores tipicamente encontrados nos metais recozidos (10^8 - 10^{11} m^{-2}) [92,97]. Os valores de ρ para todas as amostras recozidas, desde 1 h até 6 meses, são bastante semelhantes, variando entre $3,5 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ e $3,9 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$. Estes valores no aço ODS-EUROFER, diversas ordens de grandeza acima dos valores típicos, são explicada pela presença das nanopartículas de Y_2O_3 .

A redução da densidade de discordâncias em um material recozido ocorre por meio dos fenômenos de recuperação e recristalização, sendo o segundo o mais eficiente [95,97]. Como discutido nos Itens 2.6.2 e 2.8.2, a presença de partículas de ítria retarda a formação de núcleos de recristalização e dificulta o seu crescimento. Até mesmo a recuperação é dificultada, pois as partículas ancoraram discordâncias e contornos de subgrão. A proximidade entre os valores de densidade de discordância das amostras recozidas por 1 h e 6 meses sugere que a maior parcela da recuperação no material ocorreu logo na primeira hora de recozimento. Com esta aniquilação de discordâncias no início do recozimento, há uma diminuição da força motriz para recristalização, que se torna igual ou inferior à força de arraste propiciada pelas partículas de Y_2O_3 . A ausência de reduções adicionais na densidade de discordâncias mesmo após 6 meses de tratamento significa que a dispersão mantém-se bastante eficiente no ancoramento de contornos mesmo após prolongada exposição em altas temperaturas, conferindo extraordinária estabilidade microestrutural ao aço ODS-EUROFER. Os resultados são qualitativamente coerentes com os obtidos por Renzetti et al. [143], sendo as diferenças nos valores

de densidades de discordâncias causadas pela utilização de versões diferentes da equação do modelo modificado de Williamsom-Hall.

Os resultados dos cálculos de densidade de discordâncias são comparados com os já apresentados resultados de microdureza e campo coercivo nas Figuras 73 e 74, respectivamente. Observa-se que a tendência no comportamento das três propriedades é bastante similar. A similaridade no comportamento era esperada, pois tanto o campo coercivo quanto a microdureza tem dependência direta de ρ [142,143].

Figura 72 - Resultados de densidade de discordância calculados a partir do modelo modificado de Williamsom-Hall.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 73 - Comparação entre os resultados experimentais das medidas de densidade de discordâncias e de microdureza Vickers.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 74 - Comparação entre os resultados experimentais das medidas de densidade de discordâncias e de campo coercivo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4.4. Macrotextura

A Figura 75 mostra as mudanças na textura do aço ODS- EUROFER durante o recozimento em 800 °C por meio de funções de distribuição de orientação. As intensidades máximas de cada amostra são mostradas na Tabela 11. Em todas as condições, as componentes mais intensas pertencem às texturas fibra α , fibra γ e cubo girado, típicas de aços ferríticos [155,156]. A fibra α , grãos com orientação $\langle 110 \rangle$ paralela à direção de laminação, apresenta-se incompleta e concentrada ao redor das componentes $\{001\}\langle 110 \rangle$ e $\{111\}\langle 110 \rangle$ (ver ábaco de textura na Figura 76 para identificação das componentes). Em algumas amostras, a componente $\{113\}\langle 110 \rangle$ também se mostra presente. A fibra γ , grãos com a direção $\langle 111 \rangle$ paralela à direção normal da chapa, também se mostra incompleta e concentrada próxima às componentes $\{111\}\langle 110 \rangle$, $\{111\}\langle 121 \rangle$ e $\{111\}\langle 112 \rangle$. Estas componentes são comuns em aços ferríticos laminados [155,156]. A componente cubo girado, $\{100\}\langle 110 \rangle$, pode ser vista na seção $\varphi_2 = 0^\circ$.

A amostra na condição como-recebida (Figura 75 (a)) apresenta uma textura fraca induzida pelo processo de laminação a quente usado no processamento do material. A componente de maior intensidade é apenas 4,43 vezes mais frequente do que o esperado para uma distribuição perfeitamente aleatória. A laminação a frio com redução de 80% na espessura produz uma textura de deformação mais intensa (intensidade máxima = 22,71), porém com as mesmas componentes. A textura de deformação não é apenas mantida como também é fortalecida com os recozimentos em 800 °C. As intensidades máximas apresentam uma tendência de aumento para tempos de recozimento mais longos, atingindo 42,87 para a amostra recozida por 6 meses. Este fortalecimento da textura durante o recozimento é reportado na literatura para materiais recuperados ou apenas parcialmente recristalizados e pode ser atribuída à ação da recuperação estática, que através da aniquilação de discordâncias ou do crescimento de subgrãos diminui as desorientações locais, fortalecendo ainda mais as componentes mais intensas [91,155-157].

Figura 75 – Secções de $\varphi_2 = 0$ e 45° das ODFs obtidas por DRX das amostras: (a) como-recebida, (b) laminada e recozidas em 800°C por (c) 1 h, (d) 24 h, (e) 720 h, (f) 1440 h, (g) 2880 h e (h) 4320 h.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 76 – Ábaco de componentes de textura para a secção $\varphi_2 = 45^\circ$ para estruturas CCC.

Fonte: Adaptado de [158].

Tabela 11 – Intensidades máximas das componentes das ODFs mostradas na Figura 75.

Condição	Intensidade máxima	Condição	Intensidade máxima
(a) Como-recebida	4,43	(b) Laminada (80%)	22,71
(c) 800 °C – 1 h	33,33	(d) 800 °C – 24 h	36,20
(e) 800 °C – 720 h	33,42	(f) 800 °C – 1440 h	40,84
(g) 800 °C – 2880 h	35,01	(h) 800 °C – 4320 h	42,87

4.4.5. Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

Mapas de orientação por Figura de Pólo Inversa (IPF, do inglês *inverse pole figure*) e mapas de desorientação de *kernel* (KAM, do inglês *kernel average misorientation*) de amostras do material laminado e recozido por diferentes períodos de tempos estão mostrados nas Figuras 77 a 82. Nos mapas de IPF, contornos de baixo ângulo (diferença de orientação $< 15^\circ$) estão marcados em branco, enquanto contornos de alto ângulo (diferença de orientação $> 15^\circ$) estão marcados em preto. Nos mapas de KAM apenas os contornos de alto ângulo são mostrados. Apesar da área mapeada por EBSD ter sido de 40 x 60 μm , estão apresentadas partes menores, porém representativas, para facilitar a visualização de detalhes pequenos. Os dados quantitativos, contudo, referem-se a toda a área mapeada. Enquanto os mapas de IPF mostram a orientação de grãos individuais, os mapas de KAM mostram o ângulo de desorientação médio entre cada pixel e os seus vizinhos mais próximos num círculo de 10 pixels de raio. Trata-se de uma forma útil de se detectar gradientes locais de orientação causados pelo armazenamento não homogêneo de energia na matriz deformada [159]. Para recozimentos mais longos, há uma redução na fração de ângulos de desorientação acima de 2° , indicando a atuação de processos de recuperação no material [157].

A microestrutura do material laminado, mostrada na Figura 77, apresenta grãos deformados com elevada razão de aspecto e alinhados paralelamente a direção de laminação. Esta característica é preservada ao longo do recozimento, como se pode observar nas microestruturas do material recozido por 1 h, 1 mês, 2 meses, 4 meses e 6 meses, mostradas nas Figuras 78 a 82.

Os grãos vistos nos mapas de IPF apresentam duas tonalidades predominantes: azul e vermelho. Os grãos azulados pertencem à componente de textura fibra γ enquanto os grãos avermelhados pertencem à fibra α . Os grãos pertencentes à fibra γ armazenam mais discordâncias durante a deformação plástica [160]. Isto pode ser visualizado pela maior fragmentação apresentada pelos grãos com esta orientação.

Pequenos grãos recristalizados podem ser observados nas amostras recozidas, como mostrado na Figura 83. Eles podem ser distinguidos dos grãos deformados no mapa de IPF por causa da morfologia equiaxial e orientação distinta dos grãos vizinhos. Nos mapas de KAM correspondentes, eles aparecem como pequenas áreas com baixa desorientação. A fração de grãos recristalizados é muito baixa para ser quantificada, mas não ultrapassa 5% e aumenta com o tempo de recozimento. Esta baixa fração de grãos recristalizados é mais um indício da eficácia da dispersão de Y_2O_3 em retardar a movimentação de contornos e, assim, garantir a estabilidade microestrutural do aço ODS- EUROFER. Frações recristalizadas maiores, de aproximadamente 10%, são reportadas na literatura para o aço ODS- EUROFER [114]. Pode se tratar de um problema estatístico, pois a área mapeada na referência [114] era maior do que a usada neste trabalho.

Figura 77 – Mapas de IPF (imagem superior) e KAM (imagem inferior) da amostra laminada. Direção de laminação paralela à escala.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 78 – Mapas de IPF (imagem superior) e KAM (imagem inferior) da amostra recozida por 1 h. Direção de laminação paralela à escala.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 79 – Mapas de IPF (imagem superior) e KAM (imagem inferior) da amostra recozida por 1 mês. Direção de laminação paralela à escala.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 80 – Mapas de IPF (imagem superior) e KAM (imagem inferior) da amostra recozida por 2 meses. Direção de laminação paralela à escala.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 81 – Mapas de IPF (imagem superior) e KAM (imagem inferior) da amostra recozida por 4 meses. Direção de laminação paralela à escala.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 82 – Mapas de IPF (imagem superior) e KAM (imagem inferior) da amostra recozida por 6 meses. Direção de laminação paralela à escala.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Áreas maiores com baixa desorientação também são observadas nos mapas de KAM, principalmente nas amostras recozidas por tempos mais longos, como mostrado em detalhe nas Figuras 83 e 84. Como se pode ver nos mapas de IPF, estas áreas possuem razão de aspecto e orientação similar à matriz deformada e grande presença de contornos de grão de baixo ângulo. Muito provavelmente estas áreas foram formadas por uma pronunciada recuperação estática, envolvendo tanto a aniquilação de discordâncias quanto o crescimento de subgrãos [161].

O recozimento de longa duração promove poucas mudanças na distribuição de tamanho de grão, mostrada na Figura 85. Todas as distribuições possuem um formato log-normal. Os valores médios de tamanho de grão de todas as condições mapeadas são mostrados na Figura 86. Devido à proximidade dos valores, pode-se afirmar que eventos como a recristalização descontínua e crescimento de grão não ocorrem de maneira significativa durante o recozimento do material.

Mudanças mais perceptíveis podem ser vistas nas distribuições de desorientação de contorno de grão, Figura 87, que podem fornecer indícios dos mecanismos de amolecimento atuantes no material. Há uma redução significativa na fração de contornos de baixo ângulo, como já observado nos mapeamentos de IPF. A quantidade de contornos de alto ângulo mudou pouco, assim como o seu valor de desorientação. Se o principal mecanismo de amolecimento ativo fosse a recristalização descontínua, um grande aumento na fração de contornos de alto ângulo e uma mudança no formato da distribuição em si seriam vistos [97,99]. Mesmo considerando a ocorrência de recristalização contínua, uma fração ainda mais baixa de contornos de baixo ângulo seria esperada. Por outro lado, a recuperação prolongada não promove mudanças na distribuição de desorientação mesmo quando há crescimento substancial de subgrãos [91]. Portanto, o mais provável é a ocorrência de um mecanismo intermediário entre a recristalização contínua e a recuperação prolongada na vasta maioria do material, com recristalização descontínua acontecendo em pequenas regiões com grande quantidade de energia armazenada, como nos contornos de grãos da fibra γ e em heterogeneidades de deformação.

As microtexturas do material foram calculadas a partir dos mapeamentos de EBSD e estão mostradas na Figura 88. Assim como nos resultados de macrotextura obtidos por DRX (Figura 75), as ODFs geradas apresentam as componentes de fibras- α e γ e cubo girado, características de materiais CCC laminados [91,155-157].

A intensidade máxima de cada textura manteve-se praticamente constante. A fibra- α apresenta máximos de intensidade próximos às componentes $\{001\}\langle 110 \rangle$ e $\{111\}\langle 110 \rangle$ e os máximos da fibra γ , por sua vez, encontram-se próximos às componentes $\{111\}\langle 121 \rangle$, $\{111\}\langle 231 \rangle$ e $\{111\}\langle 112 \rangle$, como pode-se ver nas Figuras 89 e 90, que mostra a intensidade da textura ao longo das fibras α e γ , respectivamente. Importante ressaltar que a posição exata dos máximos de intensidade das fibras está sujeita a erros de alinhamento da amostra. Pequenas variações no alinhamento da amostra durante o corte para preparação metalográfica ou durante o mapeamento de EBSD acabam por causar deslocamentos na função de distribuição de orientações.

Figura 83 – Mapas de IPF (a) e KAM (b) da amostra recozida por 6 meses. As setas brancas indicam possíveis grãos recristalizados. A elipse preta marca regiões recuperadas com baixos níveis de tensões internas. Linhas pretas e brancas correspondem a contornos de alto e baixo ângulo respectivamente. Direção de laminação paralela à escala.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 84 – Mapas de IPF (a) e KAM (b) da amostra recozida por 6 meses. A elipse preta marca regiões recuperadas com baixos níveis de tensões internas. Linhas pretas e brancas correspondem a contornos de alto e baixo ângulo respectivamente. Direção de laminação paralela à escala.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 85 – Distribuições de tamanho de grão das amostras recozidas em 800 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 86 - Variação do tamanho médio de grão com o tempo de recozimento em 800 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 87 - Distribuições de desorientação de contorno grão das amostras recozidas em 800 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 88 - Secções de $\varphi_2 = 0^\circ$ e 45° das ODFs obtidas por EBSD das amostras: (a) laminada e recozidas em 800°C por (b) 1 h, (c) 720 h, (d) 1440 h, (e) 2880 h e (f) 4320 h.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 89 – Variação da intensidade das componentes de textura ao longo da fibra- α .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 90 – Variação da intensidade das componentes de textura ao longo da fibra- γ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4.6. Tomografia de sonda atômica (APT)

A Figura 91 mostra etapas do processo de preparação da amostra para APT por FIB. As amostras foram cortadas de uma superfície previamente preparada para metalografia usando o feixe de íons de gálio. Depois de retiradas com o auxílio de um micro-manipulador, as amostras eram soldadas com platina num porta-amostras de silício. Nesta etapa, a amostra tem a aparência mostrada na Figura 91(a). A amostra é sucessivamente afinada (Figura 92(b)) até obter o formato de agulha (Figura 93(c)) cuja ponta deve ter dimensões aproximadas de 20 nm de diâmetro e ângulo de 30°.

A Figura 92 mostra, de forma esquemática, a configuração interna das principais partes de um equipamento de APT operando no modo de pulso de tensão. A amostra é colocada em uma câmara de ultra-alto vácuo ($< 10^{-8}$ Pa) e resfriada até temperaturas criogênicas (60~65 K neste estudo). A amostra é alinhada com um orifício de aproximadamente 50 μm no centro do eletrodo local. Uma voltagem positiva é aplicada à amostra, causando a ionização dos átomos da superfície. Pulsos de tensão são aplicados entre a amostra e o eletrodo local, causando a evaporação dos íons carregados positivamente na superfície da amostra. Os íons voam através do orifício do eletrodo e colidem com o detector, onde um espectrômetro de massa por tempo de voo identifica a relação massa/carga de cada átomo individualmente, enquanto um microscópio de projeção pontual (PPM) identifica a posição original do íon na amostra. Mais detalhes sobre a técnica podem ser encontrados em artigos de revisão disponíveis na literatura [162,163].

O conjunto de dados coletado pelo APT consiste em uma sequência de coordenadas atômicas e da relação massa/carga de cada átomo coletado. Estes dados são utilizados para construir uma representação tridimensional, na forma de um cone truncado, do volume da amostra analisada.

Foram analisadas agulhas do material em duas condições: como-recebida e recozida por 6 meses. Um problema inerente à técnica de APT é o risco de a amostra fraturar prematuramente durante o ensaio. Para contornar este problema, diversas agulhas das duas condições foram preparadas e evaporadas. Os resultados das amostras com o maior número de íons coletados foram selecionados para reconstrução. Foram reconstruídas 3 amostras da condição como recebida e 2 amostras da condição recozida por 6 meses.

A identificação dos íons é feita com o auxílio de um espectro de massa/carga mostrado na Figura 93. O espectrômetro de massa por tempo de voo é sensível o bastante para diferenciar isótopos diferentes de uma mesma espécie atômica. Em todas as amostras, diferentes isótopos dos seguintes elementos foram identificados: Fe, Cr, W, V, Mn, C, Y, Si, O e Ga. Os íons de gálio não são considerados durante a reconstrução, uma vez que foram implantados durante a preparação das agulhas por FIB. Ta, P e S foram encontrados em pequenas quantidades em algumas das amostras. Além de íons individuais, os íons moleculares VN^{2+} , VO^{2+} , CrO^{2+} e YO^{2+} também foram encontrados nas posições 32,5, 33,48, 33,97 e 52,5, respectivamente. Íons moleculares são detectados apenas quando há uma forte afinidade entre espécies atômicas presentes no material [84].

Figura 91 – Etapas de preparação de amostras em formato de agulha para APT usando FIB.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os mapas tridimensionais de átomos para o material como-recebido são mostrados na Figura 94. Estes mapas contêm todos os íons identificados. A cada espécie atômica (ou molecular) foi atribuída uma cor, sendo a tonalidade rosa causada pela grande proporção de átomos de Fe. Para permitir a visualização das demais espécies, mapas tridimensionais individuais foram gerados e estão mostrados nas Figuras 95 a 97. Da mesma maneira, os mapas tridimensionais completos das amostras recozidas por 6 meses estão mostrados na Figura 98 e os mapas para cada espécie separadamente nas Figuras 99 e 100. Cada ponto corresponde a um íon detectado. Visualmente, C, Mn e W estão distribuídos homogeneamente no volume da amostra. Por outro lado, O, Y, V, C, Cr, Si e os íons moleculares VN^{2+} , VO^{2+} , CrO^{2+} e YO^{2+} estão concentrados em aglomerados, regiões enriquecidas, como já observado em estudos anteriores que estudaram aços ODS por APT [84,164,165]. O N não foi detectado individualmente, sendo detectado somente junto ao V na forma de VN^{2+} .

Figura 92 – Representação esquemática das principais partes de um equipamento de APT.

Fonte: Adaptado de [162].

Figura 93 - Espectro completo de massa/carga (a). Espectro de massa/carga mostrando picos de Si, O, V, Cr, Fe, Mn, Y, VN, VO e CrO (b).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nas Figuras 95, 96, 97, 99 e 100 também são mostrados os aglomerados (*clusters*, em inglês) de átomos presentes no material. Os aglomerados foram identificados e separados da matriz usando o método da máxima separação proposto por Hyde [166]. Este método admite que em uma região com enriquecimento de uma ou mais espécies a distância entre dois íons destas espécies será menos que na matriz não enriquecida [162]. Uma distância crítica $d_{\max}$ é definida de modo que átomos de soluto que possuam vizinhos em uma distância menor que $d_{\max}$ são considerados parte do aglomerado, enquanto que os demais são atribuídos a matriz, como mostra de forma esquemática a Figura 101. O valor de $d_{\max}$ depende, entre outros fatores, da concentração de soluto na liga e é calculada levando em consideração a distância média entre as espécies em uma solução sólida completamente aleatória. Para evitar flutuações estatísticas, um número mínimo de íons ($N_{\min}$) é requerido para que um aglomerado seja reconhecido como tal. Neste trabalho, consideraram-se as seguintes espécies ao se aplicar o método da máxima separação: V, Y, VN, VO, CrO, Si, YO e O. Os demais parâmetros utilizados foram $d_{\max} = 0.55$ nm e $N_{\min} = 30$.

Há uma dificuldade inerente à técnica de APT quando se analisam sistemas compósitos como os aços ODS. Como materiais metálicos e cerâmicos possuem energias de ligação muito diferentes entre si, a taxa de evaporação destes materiais durante o ensaio de APT também é diferente. Assim, os íons não atingem o detector em uma sequência cronológica representativa da sequência espacial que assumiam na amostra, projetando átomos pertencentes à matriz no interior das partículas e vice-versa. A este artefato dá-se o nome de *efeito de magnificação local* [167].

Vinte e quatro aglomerados foram identificados na condição como recebida, contra setenta e cinco na condição recozida. Esta disparidade se deve à diferença de volumes analisados, uma vez que as amostras recozidas demoraram mais para fraturar durante a análise. Apesar da diferença na quantidade de aglomerados identificados, a densidade de partículas por unidade de volume foi similar para as duas condições: $3,84\text{E}+23 \pm 2,49\text{E}+23$ aglomerados/ m^3 do material como-recebido contra $3,24\text{E}+23 \pm 1,08\text{E}+23$ aglomerados/ m^3 do material recozido. O grande espalhamento de valores é causado pela distribuição não uniforme dos aglomerados no material. Considerando o espalhamento, não houve mudança na densidade de aglomerados, o que indica que não ocorreu dissolução ou precipitação de partículas durante o recozimento de 6 meses.

Figura 94 – Mapa tridimensional de átomos das amostras da condição como-recebida. A quantidade de íons coletados foi 2.082.702 (a), 874.929 (b) e 1.195.810 (c).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 95 – Mapas dos aglomerados e das espécies mostradas individualmente para a amostra da Figura 94(a).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 96 – Mapas dos aglomerados e das espécies mostradas individualmente para a amostra da Figura 94(b).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 97 – Mapas dos aglomerados e das espécies mostradas individualmente para a amostra da Figura 94(c).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 98 - Mapa tridimensional de átomos das amostras da condição recozida. A quantidade de íons coletados foi 3.579.553 (a) e 2.495.545 (b).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 99 – Mapas dos aglomerados e das espécies mostradas individualmente para a amostra da Figura 98(a)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 100 – Mapas dos aglomerados e das espécies mostradas individualmente para a amostra da Figura 98(b).

Fonte: Elaborada pelo autor.

O diâmetro estimado de cada aglomerado foi calculado a partir do seu volume, aproximando os aglomerados a esferas. A distribuição de diâmetro dos aglomerados está mostrada na Figura 102. O diâmetro médio diminuiu de $3,83 \pm 0,88$ nm para $2,94 \pm 0,92$ nm após o recozimento, mas não há base estatística suficiente, principalmente para o material como recebido, para afirmar que houve dissolução parcial das partículas. O tamanho médio dos aglomerados é consideravelmente menor do que o tamanho médio das partículas, medido por MET. Esta diferença surge da dificuldade de se determinar o espaço efetivamente ocupado pelo aglomerado. Devido ao efeito de magnificação local, o resultado de APT obtido permite apenas visualizar regiões de enriquecimento (por isso adota-se a terminologia de “*aglomerados*” ao invés de “*partículas*”), sem permitir uma distinção objetiva da interface matriz/partícula.

Figura 101 – Detecção de aglomerados através do método da máxima separação. Se nenhum átomo adicional de soluto é encontrado no interior de uma esfera de raio $d_{\max}$ centrada em um átomo de soluto, aquele átomo é considerado parte da matriz (círculos vazios). Se átomos adicionais são encontrados dentro da esfera, o átomo é considerado parte do aglomerado (círculos azuis e vermelhos preenchidos). Átomos de outras espécies (círculos brancos) dentro do espaço ocupado pelo aglomerado (quadrados verdes) também são considerados parte do aglomerado.

Fonte: Adaptado de [162].

Figura 102 – Distribuições de tamanho de aglomerados obtidas via APT.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com relação à composição química, há grandes diferenças entre aglomerados de uma mesma condição. A Figura 103 mostra a concentração de elementos nos aglomerados das duas condições. A maioria dos aglomerados apresenta um grande enriquecimento em V, Y, O e N, e um enriquecimento mais discreto (em comparação à matriz) em Cr, Si e Mn. Alguns aglomerados também possuem traços de C e Ta e um aglomerado isento de Y (aglomerado #5 na Figura 103) também foi encontrado. A maioria dos aglomerados possui mais V do que Y, resultado similar ao encontrado por Aleev et al. [84]. Apesar de as análises de EDS-MET não apontarem este enriquecimento, os já mencionados efeitos de matriz podem ser responsáveis pela falta de detecção do V por aquela técnica. Uma grande quantidade de átomos de Fe foi identificada nos aglomerados, em alguns casos ultrapassando 60%, devido ao efeito de magnificação local.

Estudos anteriores usando APT e HRTEM já reportaram uma grande afinidade entre as partículas de Y_2O_3 e átomos de soluto da matriz metálica Lu et al. [83] reportaram a difusão de Ta para as partículas, evitando a formação de carbonetos MX ricos em Ta. Isto também foi reportado por Williams et al. [167], que também encontraram uma estrutura núcleo/casca, onde o núcleo é basicamente Y e O enriquecido com Si e Mn, enquanto a casca mostra maior enriquecimento em V, Cr, Ta, N e C. De acordo com Castro et al. [168], em um estudo de uma liga modelo Fe-12Cr-0,4Y₂O₃ (%mássica) recozida por 96 h em 750 °C, algumas partículas apresentavam esta estrutura núcleo/casca enquanto outras eram constituídas de óxidos complexos com estequiometria YCrO₃. A produção de óxidos mistos é bem conhecida em ligas contendo Ti, onde áreas ricas em Ti servem de sítios de nucleação para partículas de Y-Ti-O [74,169-172].

Na Tabela 12 estão comparadas as composições médias dos aglomerados e da matriz nas duas condições. É apresentado também o enriquecimento dos aglomerados em cada espécie. O enriquecimento é calculado como a razão entre a concentração de uma espécie nos aglomerados e na matriz. Um enriquecimento > 1 significa uma probabilidade maior de encontrar aquela espécie nos aglomerados do que na matriz. Há um enriquecimento muito pronunciado em Y, V, N, O e Si. Enriquecimentos menos pronunciados foram encontrados para o Mn, Ta, C e Cr. Apenas Fe e W apresentaram enriquecimentos < 1, ou seja, maior afinidade pela matriz do que pelas partículas. A tendência do V de se encontrar nos aglomerados ajuda a entender porque esta espécie não foi detectada nas partículas de M₂₃C₆ por

meio de EDS-MET, como visto no Item 4.4.2. A composição química da matriz da condição recozida é comparada com a composição calculada termodinamicamente na Figura 104. Assim como para os resultados de EDS, há uma boa concordância entre os resultados experimentais e simulados, com a vantagem do APT ter sido sensível o bastante para detectar com boa precisão os teores de Mn e V, que não foram identificados por EDS.

Comparando-se os resultados de composição química nas duas condições, houve variações nos teores médios de Y, O, Ta, N e Mn nos aglomerados. Esta variação foi pequena e, provavelmente, causada pela baixa estatística de partículas analisadas e variações locais. A composição da matriz também se manteve estável, havendo variação significativa apenas para o Y. Contudo os teores de Y, O e outros elementos na matriz, assim com as variações destes, podem ser artefatos causados pela projeção de átomos da partícula para a matriz causada pelo efeito de magnificação local.

Um dos efeitos da segregação de V para as partículas é a ausência de partículas grosseiras de VN (>50 nm) comumente encontradas em aços RAFM não-ODS. Uma possibilidade é que as partículas de uma fase (Y_2O_3 ou VN) atuem como sítios preferenciais de nucleação para a outra. Contudo, mesmo se considerarmos que todo o N dos aglomerados encontra-se na forma de VN estequiométrico, há ainda um grande excesso de V, que deve estar na forma de uma mistura de óxidos como V_2O_3 , YVO_3 e YVO_4 . Da mesma forma, a relação (V,Y):O com valores entre 3,98 e 5,08, para as amostras como-recebida e recozida respectivamente, é muito alta para respeitar a estequiometria de qualquer óxido estável no sistema Y-V-O. As proporções Y:V e (V,Y):O estão próximas das reportadas por Aleev [84] para o ODS-EUROFER, mas diferem de outras encontradas por outros autores [85,167]. O desrespeito à estequiometria dos óxidos pode ser causado pelo forte efeito de magnificação local apresentado em sistemas compósitos como aços ODS.

Perfis de composição 1D foram levantados para 4 aglomerados (#15, #23, #27 e #37) e estão mostrados na Figura 105. As composições de Fe e Cr foram omitidas por estarem fora da escala do gráfico devido à magnificação local. Em todos os perfis é possível observar o enriquecimento de V, Y, O e, em menor proporção, de Si, N e Mn. Os perfis de C e Ta não apresentaram uma tendência bem definida, enquanto o teor de W é ligeiramente inferior no interior dos aglomerados do que na matriz adjacente. Nos aglomerados #15 e #27 os máximos

de Y, V, Si e O coincidem, reforçando a ideia da presença de um óxido misto. Ainda no cluster #15, ha um máximo secundário de V que coincide com o máximo de N, enquanto o máximo secundário de O coincide com um mínimo de Y e um aumento de Si, sugerindo que um mesmo aglomerado pode ser composto de diversas fases diferentes. No aglomerado #23 novamente os máximos de Si e O coincidem, enquanto o máximo de V coincide com o máximo de N. No entanto, o aglomerado #37 apresenta um resultado diferente, pois o máximo de N coincide com o máximo de Y e não de V, sugerindo que talvez a interferência da magnificação local impeça esta forma direta de correlação entre espécies.

Figura 103 – Concentração de elementos nos aglomerados identificados nas amostras das duas condições.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 12 – Composição da matriz e dos aglomerados nas condições como-recebida (CR) e recozidas (Rec.) e o nível de enriquecimento determinado por APT (% mássica).

Elemento	Matriz		Aglomerados		Enriquecimento (Aglomerado/Matriz)	
	CR	Rec.	CR	Rec.	CR	Rec.
Cr	7,98	8,40	15,59	14,43	1,95	1,72
Fe	90,45	89,70	63,97	64,12	0,71	0,71
W	0,955	0,895	0,673	0,603	0,70	0,67
V	0,119	0,129	8,529	8,255	71,67	63,99
Mn	0,325	0,357	0,754	1,581	2,32	4,43
C	0,013	0,015	0,026	0,024	2,00	1,60
Y	0,064	0,160	7,272	8,628	113,63	53,93
Si	0,045	0,061	0,946	1,038	21,02	17,02
O	0,029	0,026	0,957	0,769	33,00	29,58
Ta	0,013	0,007	0,066	0,033	5,08	4,71
N	0,003	0,005	0,154	0,206	51,33	41,20
P	-	0,006	0,011	0,006	-	1,00

Figura 104 – Comparação entre a composição química prevista pelo programa Thermo-Calc e a composição experimental da matriz, medida por APT.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 105 – Perfil de concentração 1D de 4 aglomerados (identificados como #15, #23, #27 e #37 na Figura 103).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Dentro dos limites da estatística de aglomerados analisados, pode-se afirmar que as nanopartículas presentes no aço ODS- EUROFER apresentam uma boa estabilidade em 800 °C. Isto é muito desejável para aplicações em projetos de engenharia, pois apesar de a janela de operação do material ser limitada em 650 °C, garante a estabilidade microestrutural dos componentes no caso de um moderado superaquecimento local das paredes do componente. A migração de átomos de soluto da matriz para os aglomerados ricos em Y apresenta a vantagem de retardar ou mesmo inibir a precipitação de fases intermetálicas, como as fases Z ou σ , danosas às propriedades mecânicas do material, da mesma maneira que preveniu a precipitação de partículas grosseiras de VN neste estudo.

4.5. TRATAMENTOS TÉRMICOS ACIMA DE A_{C3}

As Figuras 106 a 110 mostram a microestrutura das amostras austenitizadas entre 900 e 1300 °C e temperadas ao ar observadas no MEV. Em todas as amostras a microestrutura é totalmente martensítica e finamente subdividida em ripas. Não é possível, a partir das imagens, observar mudanças no tamanho das ripas martensíticas entre as condições de austenitização. Nas amostras tratadas em 1200 °C e 1300 °C foram observadas quantidades superiores de partículas grosseiras ricas em Cr e O. Nestas temperaturas, o vidro de quartzo utilizado no encapsulamento para o tratamento térmico permite a difusão de oxigênio para o interior da cápsula, o que pode ter causado alguma oxidação interna no material.

Os cálculos de CALPHAD mostrados na Figura 38 preveem que o recozimento em 1300 °C acontece no campo bifásico $\gamma + \delta$, com uma fração de ferrita δ de aproximadamente 40%. No entanto não foram encontrados indícios da existência de ferrita δ na microestrutura da amostra austenitizada nessa temperatura. As temperaturas de formação de ferrita δ , A_{C4} , determinadas por dilatometria e DTA (Tabela 9) são próximas a 1300 °C. Portanto, a fração de ferrita δ em 1300 °C, caso realmente exista, deve ser baixa.

Figura 106 - Micrografias da amostra austenitizada em 900 °C. Aumentos originais de 2000x (a) e 10000x (b). Direção de laminação paralela à escala.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 107 - Micrografias da amostra austenitizada em 1000 °C. Aumentos originais de 2000x (a) e 10000x (b). Direção de laminação paralela à escala.

Figura 108 - Micrografias da amostra austenitizada em 1100 °C. Aumentos originais de 2000x (a) e 10000x (b). Direção de laminação paralela à escala.

Figura 109 - Micrografias da amostra austenitizada em 1200 °C. Aumentos originais de 2000x (a) e 10000x (b). Direção de laminação paralela à escala.

Figura 110 - Micrografias da amostra austenitizada em 1300 °C. Aumentos originais de 2000x (a) e 10000x (b). Direção de laminação paralela à escala.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os mapeamentos de EBSD mostrados na Figura 111 corroboram as observações feitas por MEV. Assim como para as amostras recozidas (seção 4.4.5), regiões menores do mapeamento de $60 \times 40 \mu\text{m}^2$ são mostradas. A hierarquia de estruturas (grão primário, pacotes, blocos e ripas) não é facilmente identificada, possivelmente devido ao pequeno tamanho de grão austenítico que deu origem a esta microestrutura. É possível visualizar a fragmentação da microestrutura causada pela transformação. Esta fragmentação promove uma textura cristalográfica fraca [173], como se pode observar nas ODFs da Figura 112. Nenhuma componente típica de textura em materiais ferríticos encontra-se bem representada.

A Figura 113(a) mostra as distribuições de desorientação das amostras martensíticas. Há claramente dois conjuntos de desorientações predominantes: um próximo a 60° e outro para desorientações menores que 10° . Uma distribuição bastante similar foi reportada por Suikkanen et al. [174] num aço 0.2C-2.0Mn-1.5Si-0.6C após têmpera, com máximos em $3,5^\circ$ e $59,8^\circ$. Ainda segundo os autores, o ângulo de desorientação igual a 60° é esperado entre duas variantes adjacentes oriundas do mesmo plano austenítico {111}. Consideremos um pacote de martensita composto pelas variantes V1 a V6, onde o plano $(011)\alpha$ origina-se a partir do plano $(111)\gamma$. Pela Tabela 5, o ângulo mais provável entre os blocos neste pacote será 60° . A ausência de outros picos com desorientações diferentes é um indício de que as variantes não são todas equiprováveis, havendo, portanto, uma seleção de variantes. Este comportamento também foi observado por Barcelo et al. no aço EUROFER -97 [104].

Figura 111 – Mapas de IPF das amostras austenitizadas por 1 h em 900 °C (a), 1000 °C (b), 1100 °C, (c), 1200 °C (d) e 1300 °C (e). Direção de laminação paralela à escala.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 112 - Secções de $\varphi_2 = 0$ e 45° das ODFs obtidas por EBSD das amostras austenizadas por 1 h em 900°C (a), 1000°C (b), 1100°C (c), 1200°C (d) e 1300°C (e).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nas temperaturas de austenitização mais elevadas, a fração de contornos de baixo ângulo ($<15^\circ$) diminui. Contudo, considerando-se apenas os contornos de alto ângulo (fazendo a fração de contornos $>15^\circ = 100\%$), como mostrado na Figura 113(b), as distribuições tornam-se quase idênticas. O pico de desorientação próximo a 2° não pode ser atribuído à natureza cristalográfica da martensita, uma vez que a menor desorientação entre variantes é igual a $10,53^\circ$. A presença desta grande quantidade de contornos de baixo ângulo pode ser atribuída à formação de estruturas de discordância dentro dos blocos durante a transformação e aos contornos de ripas dentro de blocos individuais. Como evidência disto, pode-se observar nos mapeamentos de EBSD da Figura 111 a grande quantidade de contornos de baixo ângulo (linhas brancas) que se encontra dentro dos grãos (blocos de martensita).

As distribuições de tamanho de grão, medido por EBSD, estão mostradas na Figura 114. Todas as distribuições seguem um comportamento log-normal. O tamanho de grão médio em todos os casos encontra-se entre $1,65$ e $1,9 \mu\text{m}$. Ao contrário de aços RAFM não-ODS, onde um significativo crescimento de grão é observado acima de 980°C [46,47,138], o tamanho de grão do material manteve-se inalterado até 1300°C . Esta diferença de comportamento pode ser explicada pela presença de partículas diferentes nos dois materiais. Enquanto o ODS- EUROFER é endurecido por partículas de óxidos estáveis em altas temperaturas, os aços RAFM convencionais contam apenas com os carbonetos e nitretos naturalmente encontrados em aços e sujeitos a dissolução e coalescimento.

Figura 113 - Distribuições de desorientação de contorno grão das amostras austenitizadas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 114 - Distribuições de tamanho de grão das amostras austenitizadas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 115 mostra a fração de austenita retida (γ_R) no material, medida por DRX e refinamento Rietveld. Esta é uma análise semi-quantitativa, pois a quantidade de γ_R em todas as amostras é pequena e está próxima do limite de detecção da técnica de DRX. De qualquer forma, a quantidade de γ_R aparenta aumentar de forma monotônica com a temperatura de austenitização.

A temperatura de austenitização pode influenciar a fração de γ_R de duas maneiras: por meio do crescimento de grão austenítico e pela dissolução de partículas. Reduções no tamanho de grão primário aumentam a fração de γ_R . Por ser uma transformação displaciva, a nucleação da martensita não é favorecida pelo aumento da quantidade de contornos, como ocorre com reações difusionais [118]. Os contornos de grão servem, inclusive, como obstáculos para o crescimento da martensita. Além disso, como a transformação em si depende da movimentação de uma interface glíssil, o aumento de resistência na austenita pelo mecanismo de Hall-Petch aumenta a barreira energética contrária à transformação [119]. Importante ressaltar que a dispersão de partículas pode interferir diretamente na movimentação das interfaces de transformação [175].

Em temperaturas de austenitização mais elevadas, a dissolução de carbonetos e nitretos é favorecida, por questões cinéticas. Uma maior quantidade de

C e N dissolvidos na matriz aumenta a fração de γ_R . Apesar dos cálculos de CALPHAD (Figura 38) preverem a dissolução das partículas de $M_{23}C_6$ em 900 °C, Raju et al. [176] mostraram por análise térmica (DSC) que a dissolução das partículas de $M_{23}C_6$ em um aço similar ao EUROFER-97 é lenta devido ao alto teor de W nestas partículas, elemento com baixa difusividade. Os autores utilizaram uma taxa de aquecimento de apenas 5 K/min e encontraram que a dissolução completa das partículas de $M_{23}C_6$ só ocorreu em 1277 °C. No aço ODS-EUROFER, onde o crescimento de grão é severamente limitado pela dispersão de nanopartículas, o efeito da dissolução de carbonetos é preponderante, resultando em frações de γ_R maiores em temperaturas de austenitização mais elevadas.

A Figura 116 mostra os valores de dureza do material em função da temperatura de austenitização. Considerando o desvio padrão, a dureza mantém-se praticamente inalterada até 1200 °C, com valores próximos a 480 HV-0,2. Para se ter uma ideia do severo endurecimento provocado pela transformação martensítica, este valor é 30% maior que a dureza do material na condição como recebida, e comparável à dureza do material laminado até 80% de redução na espessura.

A amostra austenitizada em 1300 °C sofreu um amolecimento de aproximadamente 13% após o resfriamento. Este amolecimento já havia sido reportado por Sandim et al. [114] e por Renzetti et al. [70] e foi atribuída pelos autores à ocorrência de engrossamento de Ostwald nas partículas de Y_2O_3 ao crescimento de grão austenítico. A literatura reporta o engrossamento das nanopartículas em RAFMs ODS para temperaturas acima de 1300 °C. Oksiuta et al. [177], usando difração de raios X de baixo ângulo, reportaram que as partículas são estáveis até 1250 °C, mas engrossam em 1350 °C. Ribis e de Carlan [82] também observaram por meio de MET o engrossamento em 1300 °C.

Quanto ao crescimento de grão austenítico, Renzetti et al. [70] observaram, por meio de EBSD, um engrossamento da microestrutura martensítica após austenitização em 1350 °C, que seria causada por intenso crescimento de grão austenítico. No presente trabalho, entretanto, não foi observado engrossamento da microestrutura martensítica em 1300 °C. Um estudo mais aprofundado envolvendo MET para investigar o engrossamento das partículas e reconstrução da microestrutura austenítica por meios computacionais [178,179] para investigar o crescimento de grão austenítico ajudaria a confirmar ou não a hipótese lançada por Renzetti et al. [70].

Figura 115 – Fração volumétrica de austenita retida (γ_R) em função da temperatura de austenitização.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 116 – Dureza Vickers do material em função da temperatura de austenitização.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5 SUMÁRIO E CONCLUSÕES

A estabilidade microestrutural do aço ODS-EUROFER foi avaliada quanto à ocorrência dos fenômenos de recuperação, recristalização, crescimento de grão, precipitação, engrossamento de Ostwald e transformação martensítica numa ampla faixa de temperaturas. Para tanto, o material foi caracterizado nas condições revenida (como-recebida), deformada a frio, recozida e temperada utilizando-se de diversas técnicas de caracterização de materiais. Os principais resultados obtidos e as conclusões traçadas a partir deles são as seguintes:

- Por meio de dilatometria e análise térmica diferencial, foi possível determinar as principais temperaturas de transformação de fase no aço ODS-EUROFER. Para as transformações detectadas por ambas as técnicas, os valores de temperatura encontrados foram similares.
- Simulações termodinâmicas de equilíbrio de fases foram realizadas com uma base de dados comercial. As temperaturas de transformações de fase calculadas foram próximas das determinadas experimentalmente. Algumas fases previstas pelos cálculos (TaC e VN) não foram encontradas na microestrutura do material, devido à reação de átomos de soluto com as partículas de óxido de ítrio dispersas na matriz, hipótese essa confirmada por APT. Para as demais fases (Fe- α e $M_{23}C_6$), houve boa concordância entre a composição química de equilíbrio calculada e as composições experimentais determinadas por MET e APT.
- A microestrutura do material na condição inicial é constituída de martensita revenida. Após a laminação a frio, os grãos tornam-se alongados e com elevada razão de aspecto. O material mantém esta microestrutura lamelar, típica de materiais deformados, mesmo após 6 meses de recozimento em 800 °C. Regiões que sofreram recuperação mais pronunciada e outras parcialmente recristalizadas coexistem com regiões com elevada densidade de defeitos.

- O aço ODS-EUROFER apresentou uma extraordinária resistência à recristalização descontínua, exibindo uma fração volumétrica de grãos recristalizados muito baixa ($< 10\%$) mesmo após recozimento em $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 meses.
- Não houve engrossamento ou dissolução das partículas de Y_2O_3 mesmo após 6 meses de recozimento em $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. As partículas de M_{23}C_6 sofreram engrossamento, passando de algumas poucas centenas de nanômetros para até $5\text{ }\mu\text{m}$.
- A cinética de amolecimento foi investigada por meio de ensaios de microdureza Vickers e medidas de magnetização. A maior parcela do amolecimento total ocorre logo na primeira hora de recozimento. Um pequeno amolecimento adicional ocorre para tempos de recozimento mais longos.
- A densidade de discordâncias no material foi estimada usando o modelo de Williamson-Hall modificado. Grande parte das discordâncias geradas durante a deformação é aniquilada logo durante a primeira hora de recozimento.
- Uma forte textura de deformação, com componentes das fibras α e γ , é produzida durante a laminação a frio. Após os recozimentos há um fortalecimento da textura cristalográfica devido à recuperação estática no material. Recozimentos de longa duração promoveram poucas alterações na mesotextura do material. Há uma diminuição na fração de contornos de baixo ângulo e o tamanho médio de grão é pouco afetado.
- Apesar de a maior parte da recuperação acontecer durante a primeira hora de recozimento em $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, há indícios que ocorre recuperação prolongada no material para tempos de recozimento mais longos. O fortalecimento da textura, o amolecimento detectado tanto por microdureza Vickers como por medidas de magnetização, a redução na quantidade contornos de baixo ângulo medido por EBSD e o crescimento de áreas com baixa desorientação nos mapeamentos de desorientação média de *kernel* suportam esta teoria.

- As amostras austenitizadas em todas as temperaturas apresentaram tamanho de grão martensítico semelhante. A dispersão de nanopartículas de Y_2O_3 foi eficiente para suprimir o crescimento de grão austenítico até, pelo menos, 1200 °C. A amostra austenitizada em 1300 °C sofreu amolecimento, o que pode estar relacionado ao engrossamento das partículas de Y_2O_3 , como sugere a literatura.
- A fração de austenita retida aumentou em temperaturas de austenitização mais elevadas. Como o crescimento de grão austenítico é suprimido pela dispersão de partículas de Y_2O_3 , a influência da temperatura de austenitização na fração de austenita retida limitou-se basicamente a dissolução dos carbonetos. Teores mais elevados de carbono em solução sólida na austenita desfavorecem a transformação martensítica, aumentando a fração de austenita retida.
- As distribuições de desorientação encontradas foram bastante semelhantes para todas as temperaturas de austenitização. Há dois picos na distribuição, um próximo a 2° e outro próximo a 60°. O primeiro pico está relacionado às estruturas de discordâncias geradas durante a transformação martensítica e aos contornos de sub-blocos. O segundo pico é referente aos contornos entre blocos adjacentes dentro de um mesmo pacote de martensita. A ausência de outros picos é um forte indício da existência de seleção de variantes no material.
- Mesmo que estudos futuros confirmem o engrossamento microestrutural acima de 1300 °C, o ODS-EUROFER apresenta excelente estabilidade microestrutural. A dispersão de partículas é estável e mantém-se eficiente em ancorar contornos de grão até temperaturas homólogas de 0,86. Do ponto de vista da estabilidade microestrutural térmica em condições de não-irradiação por nêutrons, não haveriam restrições metalúrgicas quanto à aplicação do aço ODS-EUROFER no reator de demonstração DEMO e nos reatores de fissão de nêutrons rápidos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Parte dos resultados apresentados no Item 4.4 desta Tese de Doutorado foi publicada no artigo “*Long-term microstructural stability of oxide-dispersion strengthened Eurofer steel annealed at 800 °C*”, publicado no periódico *Journal of Nuclear Materials* em 2014. Outros resultados, apresentados nas seções 4.3. e 4.5 foram publicados no artigo “*Martensitic transformation in Eurofer-97 and ODS-Eurofer steels: a comparative study*”, também publicado no *Journal of Nuclear Materials*, em 2015.

REFERÊNCIAS

- 1 MALTHUS, T. **An Essay on the Principle of Population**. Londres: J. Johnson, 1798. Disponível em: <<http://129.237.201.53/books/malthus/population/malthus.pdf>> Acesso em: 10 abr. 2012.
- 2 LAHART, J; BARTA, P; BATSON, A. New Limits to Growth Revive Malthusian Fears. **Wall Street Journal**, New York, 24 mar. 2008. Disponível em: <<http://online.wsj.com/article/SB120613138379155707.html>> Acesso em: 10 maio 2012.
- 3 SAITO, S. Role of nuclear energy to a future society of shortage of energy resources and global warming. **Journal of Nuclear Materials**, v. 398, p. 1-9, 2010.
- 4 GRAND Challenges for Engineering. Nacional Academy of Engineering. Disponível em: < <http://www.engineeringchallenges.org/cms/8996/9079.aspx>> Acesso em: 03 jun. 2014.
- 5 LOCATELLI, G.; MANCINI, M.; TODESCHINI, N. Generation IV nuclear reactors: Current status and future prospects. **Energy Policy**, v. 61, p. 1503–1520, 2013.
- 6 BILGEN, S. Structure and environmental impact of global energy consumption. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 890–902, 2014.
- 7 AKHMAT, G. et al. Does energy consumption contribute to climate change? Evidence from major regions of the world. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 123–134, 2014.
- 8 SMITH, C. L. The need for fusion. **Fusion Engineering and Design**, v. 74, p. 3–8, 2005.
- 9 WILLIAMS, D.R. Sun Fact Sheet. **Planetary Fact Sheets**, NASA Goddard Space Flight Center Disponível em: <<http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/sunfact.html>> Acesso em: 16 jun. 2012.
- 10 ITER- the way to new energy. Disponível em: <<http://www.iter.org/>> Acesso em: 16 jun. 2012.
- 11 CLERY, D. ITER's \$12 bi gamble. **Science**, v. 314, p. 238-242, 2006.
- 12 MÖSLANG, A. et al. Towards reduced activation structural materials data for fusion DEMO reactors. **Nuclear Fusion**, v. 45, p. 649-655, 2005.

- 13 UKAI, S.; FUJIWARA, M. Perspective of ODS alloys application in nuclear environments. **Journal of Nuclear Materials**, v. 307-311, p. 749–757, 2002.
- 14 IZARD, J.-B.; PERROT, Y.; FRICONNEAU, J.-P. Review of design principles for ITER VV remote inspection in magnetic field. **Fusion Engineering and Design**, v. 84, p. 969–973, 2009.
- 15 SCHNEIDER, M.; FROGGATT, A. - World Nuclear Industry Status Report 2014 Disponível em: < <http://www.worldnuclearreport.org/IMG/pdf/201408msc-worldnuclearreport2014-hr-v4.pdf>> Acesso em 19 dez. 2014.
- 16 TECHNOLOGY Systems – GIF. Disponível em: <https://www.gen-4.org/gif/jcms/c_9353/systems> Acesso em 10 dez. 2014.
- 17 FAST reactor starts clean nuclear energy era in Russia. Disponível em: <<http://rt.com/news/168768-russian-fast-breeder-reactor/>>. Acesso em: 03 dez. 2014.
- 18 ZINKLE, S. J.; WAS, G. S. Materials challenges in nuclear energy. **Acta Materialia**, v. 61, p. 735–758, 2013.
- 19 DUNNING, J. et al. Interaction of neutrons with matter. **Physical Review**, v. 48, p. 265–280, 1935.
- 20 WAS, G.S. **Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys**. Londres: Springer, 2007.
- 21 CALDER, A.C. Displacement Cascades. Disponível em: <<http://www.liv.ac.uk/~afcalder/dispcasc.html>> Acesso em: 25 jul. 2012.
- 22 KLUEH, R.L. HARRIES, D.R. **High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications**. EUA: ASTM, 2001.
- 23 SHAMARDIN, V. Mechanical properties and microstructure of advanced ferritic–martensitic steels used under high dose neutron irradiation. **Journal of Nuclear Materials**, v. 271-272, p. 155-161, 1999.
- 24 FÖLL, H. Stacking Fault Tetrahedra in Gold. Disponível em: <http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_5/illustr/i5_4_4.html> Acesso em: 15 jul. 2012.
- 25 MARINICA, M.-C.; WILLAIME, F.; CROCOMBETTE, J.-P. Irradiation-induced formation of nanocrystallites with C15 Laves phase structure in bcc iron. **Physical Review Letters**, v. 108, p. 025501, 2012.

- 26 ARBUZOV, V.L. et al. Accumulation and annealing of radiation defects under low-temperature electron and neutron irradiation of ODS steel and Fe-Cr alloys. **The Physics of Metals and Metallography**, v. 110, p. 366-377, 2010.
- 27 CAWTHORNE, C.; FULTON, E.J. Voids in irradiated stainless steel. **Nature**, v. 216, p. 575-576, 1967.
- 28 KIMURA, A. et al. Thermal helium desorption behavior in advanced ferritic steels. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 66, p. 504-508, 2005.
- 29 POUCHON, M.A. et al. Characterization of irradiation damage of ferritic ODS alloys with advanced micro-sample methods. **Experimental Mechanics**, v. 50, p. 79-84, 2008.
- 30 DIENST, W. **Materialverhalten unter Bestrahlung**. Karlsruhe: Kernforschungszentrum, 1994.
- 31 CARDOSO, E.M. **Apostila Educativa Radioatividade**. Rio de Janeiro: Comissão Nacional de Energia Nuclear. Disponível em: www.cnen.gov.br/ensino/apostilas/radio.pdf Acesso em: 15 jul. 2012.
- 32 SHAMARDIN, V. In: IEA WORKING GROUP MEETING ON RAFM STEELS, JAERI, Tokyo, 3-4 Nov. 1997. **Proceedings...**
- 33 KOHYAMA, A. et al. Low-activation ferritic and martensitic steels for fusion application. **Journal of Nuclear Materials**, v. 233-237, p. 138-147, 1996.
- 34 RAFFRAY, A. et al. Breeding blanket concepts for fusion and materials requirements. **Journal of Nuclear Materials**, v. 307-311, p. 21-30, 2002.
- 35 LINDAU, R. et al. Present development status of EUROFER and ODS-EUROFER for application in blanket concepts. **Fusion Engineering and Design**, v. 75-79, p. 989-996, 2005.
- 36 EHRLICH, K. Materials research towards a fusion reactor, **Fusion Engineering and Design**, v. 56-57, p. 71-82, 2001.
- 37 KOHYAMA, A. et al. Interactions between fusion materials R&D and other technologies **Journal of Nuclear Materials**, v. 283-287, p. 20-27, 2000.
- 38 SUBLET, J.; BUTTERWORTH, G. The neutronic basis for elemental substitution in martensitic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 212-215, p. 695-700, 1994.

- 39 KIMURA, A. et al. Dependence of impact properties on irradiation temperature in reduced-activation martensitic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 258-263, p. 1340-1344, 1998.
- 40 HISHINUMA, A. et al. Current status and future R&D for reduced-activation ferritic/martensitic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 258-263, p. 193-204, 1998.
- 41 ULLMAIER, H. The influence of helium on the bulk properties of fusion reactor structural materials, **Nuclear Fusion**, v. 24, p. 1039-1083, 1984.
- 42 SCHROEDER, H. High temperature helium embrittlement in austenitic stainless steels - correlations between microstructure and mechanical properties. **Journal of Nuclear Materials**, v. 155-157, p. 1032-1037, 1988.
- 43 HASEGAWA, A. et al. Behavior of helium gas atoms and bubbles in low activation 9Cr martensitic steels **Journal of Nuclear Materials**, v. 212-215, p. 720-724, 1994.
- 44 ULLMAIER, H.; CAMUS, E. Low temperature mechanical properties of steels containing high concentrations of helium. **Journal of Nuclear Materials**, v. 251, p. 262-268, 1997.
- 45 LINDAU, R.; SCHIRRA, M. First results on the characterisation of the reduced-activation-ferritic-martensitic steel EUROFER. **Fusion Engineering and Design**, v. 58-59, p. 781-785, 2001.
- 46 VAN DER SCHAAF, B. et al. The development of EUROFER reduced activation steel. **Fusion Engineering and Design**, v. 69, p. 197-203, 2003.
- 47 LINDAU, R.; MÖOSLANG, A.; SCHIRRA, M. Thermal and mechanical behavior of the reduced-activation-ferritic-martensitic steel EUROFER. **Fusion Engineering and Design**, v. 61-62, p. 659-664, 2002.
- 48 JITSUKAWA, S. et al. Development of an extensive database of mechanical and physical properties for reduced-activation martensitic steel F82H. **Journal of Nuclear Materials**, v. 307-311, p. 179-186, 2002.
- 49 FINKLER, H.; SCHIRRA, M. Transformation behaviour of high temperature martensitic steels with 8-14% chromium. **Steel Research**, v. 67-68, p. 328-342, 1996.
- 50 KLUEH, R. et al. Development of ferritic steels for reduced activation: the US program. **Journal of Nuclear Materials**, v. 143, p. 1081-1087, 1986.
- 51 KLUEH, R. et al. Ferritic/martensitic steels – overview of recent results. **Journal of Nuclear Materials**, v. 311, p. 455-465, 2002.

- 52 MÖSLANG, A.; ADELHELM, C.; HEIDINGER, R. Innovative materials for energy technology. **International Journal of Materials Research**, v. 99, p. 1045-1054, 2008.
- 53 GASPAROTTO, M. et al. Demo blanket technology R&D results in EU. **Fusion Engineering and Design**, v. 61-62, p. 263-271, 2002.
- 54 MITRA, A. et al. Magnetic evaluation of creep in modified 9Cr-1Mo steel. **Scripta Materialia**, v. 57, p. 813-816, 2007.
- 55 FERNÁNDEZ, P. Metallurgical properties of reduced activation martensitic steel Eurofer 97 in the as-received condition and after thermal ageing. **Journal of Nuclear Materials**, v. 307–311, p. 495-499, 2002.
- 56 PLANSEE AG. **ODS Superlegierung**. Catálogo Técnico. Áustria, 2001.
- 57 HUPALO, M.F. **Estudos de Encruamento, Recristalização e Textura na Superliga Incoloy MA 956**. 2003. 138 p. Tese de Doutorado. Escola Politécnica – USP. São Paulo, 2003.
- 58 LUCON, E.; LEENAERS, A.; VANDERMEULEN, W. Mechanical response of oxide dispersion strengthened (ODS) EUROFER97 after neutron irradiation at 300°C. **Fusion Engineering and Design**, v. 82, p. 2438-2443, 2007.
- 59 KLIMIANKOU, M.; LINDAU, R.; MÖSLANG, A. Direct correlation between morphology of (Fe,Cr)₂₃C₆ precipitates and impact behavior of ODS steels **Journal of Nuclear Materials**, v. 367–370, p. 173–178, 2007.
- 60 BENJAMIN, J.S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. **Metallurgical Transactions**, v. 1, p. 2943-2951, 1963.
- 61 HIGH-Strength Aluminum P/M Alloys. In: **ASM Handbook: v. 2, Nonferrous Alloys And Special-Purpose Materials**. Metals Handbook. Ohio: ASM International, 1993.
- 62 CZYRSKA-FILEMONOWICZ, A., DUBIEL, B., Mechanically alloyed, ferritic oxide dispersion strengthened alloys: structure and properties. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 64, p. 53-64, 1997.
- 63 WILCOX, B.A , CLAUER, A H., **Dispersion Strengthening**. In: SIMS, C.T.; HAGEL, W.C. (Eds.). The Superalloys, Nova Jersey: John Wiley and Sons, 1972.
- 64 SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Material Science**, v. 46, p. 1-184, 2001.

- 65 BRADLEY, E.F. **Superalloys: A Technical Guide**. Ohio: ASM International, 1988.
- 66 FISHER, J. J. **Dispersion strengthened ferritic alloy for use in liquid metal fast breeder reactors**. US Patent 4,075,010, 1978.
- 67 COHEUR, L.; DELAVIGNETTE, P. **Recrystallization behaviour of ODS Fe-based alloys for high temperature applications**. In: INTERNATIONAL PLANSEE SEMINAR 1989, Reutte, Austria, 1989, v. 4, p. 183-190. **Proceedings...**
- 68 BALUC, N. et al. Status of R&D activities on materials for fusion power reactors. **Nuclear Fusion**, v. 47, p. S696-S717, 2007.
- 69 BALUC, N. et al. Status of reduced activation ferritic/martensitic steel development. **Journal of Nuclear Materials**, v. 367-370, p. 33-41, 2007.
- 70 RENZETTI, R.A. **Estudo comparativo da recristalização de dois aços de atividade reduzida endurecidos por dispersão de óxidos (9%Cr e 13%Cr)** 2011. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de Lorena – USP. Lorena, 2011.
- 71 EISELT, C.H. et al. High-resolution transmission electron microscopy and electron backscatter diffraction in nanoscaled ferritic and ferritic–martensitic oxide dispersion strengthened–steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 385, p. 231–235, 2009.
- 72 RAMAR, A. et al. Effect of mechanical alloying on the mechanical and microstructural properties of ODS EUROFER 97. **Fusion Engineering and Design**, v. 82, p. 2543–2549, 2007.
- 73 KLIMIANKOU, M.; LINDAU, R.; MOSLANG, A. HRTEM study of yttrium oxide particles in ODS steels for fusion reactor application. **Journal of Crystal Growth**, v. 249, p. 381–387, 2003.
- 74 KLIMIANKOU, M.; LINDAU, R.; MOSLANG, A. TEM characterization of structure and composition of nanosized ODS particles in reduced activation ferritic/martensitic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 329-333, p. 347–351, 2004.
- 75 YU, G.; NITA, N.; BALUC, N. Thermal creep behaviour of the EUROFER 97 RAFM steel and two European ODS EUROFER 97 steels. **Fusion Engineering and Design**, v. 75-79, p. 1037-1041, 2005.
- 76 DE CASTRO, V. et al. Microstructural characterization of Y₂O₃ ODS–Fe–Cr model alloys. **Journal of Nuclear Materials**, v. 386-388, p. 449-452, 2009.

- 77 UKAI, S.; NISHIDA, T.; OKUDA, T.; YOSHITAKE, T. R&D of oxide dispersion strengthened ferritic martensitic steels for FBR. **Journal of Nuclear Materials**, v. 258-263, p. 1745–1749, 1998.
- 78 YAMAMOTO, M. et al. Formation of residual ferrite in 9Cr-ODS ferritic steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, p. 4418-4423, 2010.
- 79 KLUEH, R.L. Impact toughness of irradiated reduced-activation ferritic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 212-215, p. 736-740, 1994.
- 80 WAKAI, E. et al. Reduction method of DBTT shift due to irradiation for reduced-activation ferritic/martensitic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 398, p. 64–67, 2010.
- 81 SCHAEUBLIN, R. et al. Microstructure and mechanical properties of two ODS ferritic/martensitic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 307–311, p. 778–782, 2002.
- 82 RIBIS, J.; DE CARLAN, Y. Interfacial strained structure and orientation relationships of the nanosized oxide particles deduced from elasticity-driven morphology in oxide dispersion strengthened materials. **Acta Materialia**, v. 60, p. 238–252, 2012.
- 83 LU, Z. et al. Effect of heat treatment on microstructure and hardness of Eurofer 97, Eurofer ODS and T92 steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 386-388, p. 445-448, 2009.
- 84 ALEEV, A.A. et al. Investigation of oxide particles in unirradiated ODS Eurofer by tomographic atom probe. **Journal of Nuclear Materials**, v. 409, p. 65–71, 2011.
- 85 ROGOZHNIKIN, S.V. et al. Atom probe characterization of nano-scaled features in irradiated ODS Eurofer steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 409, p. 94-99, 2011.
- 86 HE, J. et al. Stability of nanoclusters in 14YWT oxide dispersion strengthened steel under heavy ion-irradiation by atom probe tomography. **Journal of Nuclear Materials**, v. 455, p. 41–45, 2014.
- 87 IGATA, N.; NAGATO, T.; YUMOTO, H. Cavity formation by thermal treatment in ODS steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 179-181, p. 279-281, 1991.
- 88 ORTEGA, Y. et al. Void formation in ODS EUROFER produced by hot isostatic pressing. **Journal of Nuclear Materials**, v. 386-388, p. 462-465, 2009.
- 89 KLIMENKOV, M.; LINDAU, R.; MÖSLANG, A. Tem study of internal oxidation in an ODS-EUROFER alloy, **Journal Of Nuclear Materials**, v. 386–388, p. 557-560, 2009.

- 90 PAÚL, A. et al. Microstructural characterization of Eurofer-ODS RAFM steel in the normalized and tempered condition and after thermal aging in simulated fusion conditions. **Fusion Engineering and Design**, v. 75-79, p. 1061-1065, 2005.
- 91 HUMPHREYS, F.J.; HATHERLY, M. **Recrystallization and Related Annealing Phenomena**. Oxford: Pergamon Press, 1995.
- 92 MEYERS M.A.; CHAWLA, K.K. **Mechanical Behavior of Materials**. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- 93 DIETER, G.E. **Metalurgia Mecânica**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.
- 94 PADILHA, A.F. **Materiais de Engenharia**. São Paulo: Hemus, 1997.
- 95 PADILHA, A.F.; SICILIANO JR., F. **Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura**. 3.ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM), 1996.
- 96 PORTER, J.R.; HUMPHREYS, F.J. Nucleation of recrystallization at second-phase particles in deformed copper alloys. **Metal Science Journal**, v. 13, p.83-88, 1979.
- 97 HUMPHREYS, F.J. Recrystallization mechanisms in two-phase alloys. **Metal Science**, v. 13, p. 136-145, 1979.
- 98 HAYAMA, A.O.F. et al. Annealing behavior of the ODS nickel-based superalloy PM 1000. **Materials Science and Engineering A**, v. 371, p. 198–209, 2004.
- 99 DOHERTY, R.D. et al. Current issues in recrystallization: a review. **Materials Science and Engineering A**, v. 238, p. 219–274, 1997.
- 100 REED-HILL, R.E. **Physical metallurgy principles**. 2nd ed. Nova York: D. Van Nostrand Company, 1973.
- 101 KITAHARA, H. et al. Crystallographic features of lath martensite in low-carbon steel. **Acta Materialia**, v. 54, p. 1279–1288, 2006.
- 102 MORRIS Jr, J.W.; LEE, C.S.; GUO, Z. The nature and consequences of coherent transformations in steel. **ISIJ International**, v. 43, p. 410–419, 2003.
- 103 VERBEKEN, K.; BARBÉ, L.; RAABE, D. Evaluation of the Crystallographic Orientation Relationships between FCC and BCC Phases in TRIP Steels. **ISIJ International**, v. 49, p. 1601–1609, 2009.
- 104 BARCELO, F. et al. Orientation relationship in Eurofer martensitic steels. **Phase Transitions**, v. 82, p. 808–820, 2009.

- 105 RIOS, P.R.; PADILHA, A.F. **Transformações de Fase**, São Paulo: Artliber, 2007.
- 106 KURDJUMOV, G.V.; SACHS, G. Über den Mechanismus der Stahllärtung. **Zeitschrift für Physik**, v. 64, p. 325, 1930.
- 107 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.
- 108 CAYRON, C.; BARCELO, F.; CARLAN, Y. DE. The mechanisms of the fcc–bcc martensitic transformation revealed by pole figures. **Acta Materialia**, v. 58, p. 1395–1402, 2010.
- 109 BAIN, C.E. The nature of martensite. **Trans. AIME**, v. 70, p. 25, 1924.
- 110 JASWON, M.A.; WHEELER, J.A. Atomic displacements in the austenitic–martensite transformation. **Acta Crystallographica**, v. 1, p. 216–224, 1948.
- 111 BHADESHIA, H.K.D.H.; KUNDU, S.; ABREU, H. **Mathematics of Crystallographic Texture in Martensitic and Related Transformations**. In: HALDAR, A.; SUWAS, S.; BHATTACHARJEE, D. Microstructure and Texture in Steels and Other Materials. London: Springer, p. 33–42, 2009.
- 112 WAYMAN, C. The phenomenological theory of martensite crystallography: Interrelationships. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 25, p. 1787–1795, 1994.
- 113 BOWLES, J.; MACKENZIE, J. The crystallography of martensite transformations. **Acta Metallurgica**, v. 2, p. 129–137, 1954.
- 114 SANDIM, H.R.Z. et al. Annealing behavior of ferritic–martensitic 9%Cr–ODS–Eurofer steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, p. 3602–3608, 2010.
- 115 CHEMICAL and Electrolytic Polishing, **ASM Handbook: v. 9, Metallography and Microstructures**. Ohio: ASM International, p. 281–293, 2004
- 116 SCHMITT, B. et al. Mythen detector system. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 501, p. 267–272, 2003.
- 117 KALLEND, J.S. et al. PopLA - An Integrated Software System for Texture Analysis. **Textures and Microstructures**, v. 14, p. 1203–1208, 1991.
- 118 GUIMARÃES, J.R.C.; RIOS, P.R. Martensite start temperature and the austenite grain-size. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 1074–1077, 2009.

- 119 BROFMAN, P.J.; ANSELL, G.S. On the effect of fine grain size on the M_s temperature in Fe-27Ni-0.025C alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 14, p. 1929-1931, 1984.
- 120 TOUALBI, L. et al. Assessment of a new fabrication route for Fe-9Cr-1W ODS cladding tubes. **Journal of Nuclear Materials**, v. 428, p. 47-53, 2012.
- 121 UKAI, S. et al. Development of 9Cr-ODS Martensitic Steel Claddings for Fuel Pins by means of Ferrite to Austenite Phase Transformation, **Journal of Nuclear Science and Technology**, v. 39, p. 778-788, 2002.
- 122 BHADOSHIA, H.K.D.H.; HONEYCOMBE, R. W. K. **Steel: microstructure and properties**. 3rd ed. London: Elsevier, 2006.
- 123 OGUCHI, T.; TERAURA, K.; HAMADA, N. Magnetism of iron above the Curie temperature. **Journal of Physics F: Metal Physics**, v. 13, p. 145-160, 1983.
- 124 XIAO, X. et al. Effect of V and Ta on the precipitation behavior of 12%Cr reduced activation ferrite/martensite steel. **Materials Characterization**, v. 82, p. 130–139, 2013.
- 125 KENTA, S. et al. Two-phase separation of primary MX carbonitride during tempering in creep resistant 9Cr1MoVNb steel. **ISIJ International**, v. 43, p. 1089–1094, 2003.
- 126 SCHAFFERNAK, B.C.; CERJAK, H.H. Design of improved heat resistant materials by use of computational thermodynamics. **Calphad**, v. 25, p. 241-251, 2001.
- 127 LIU, Z.K. Thermodynamic calculations of carbonitrides in microalloyed steels. **Scripta Materialia**, v. 50, p. 601–606, 2004.
- 128 KNEŽEVIĆ, V. et al. Design of martensitic/ferritic heat-resistant steels for application at 650°C with supporting thermodynamic modeling. **Materials Science and Engineering: A**, v. 477, p. 334–343, 2008.
- 129 DANON, C.A.; SERVANT, C. Thermodynamic modeling in reduced activation steels. **ISIJ International**, v. 45, p. 903-912, 2005.
- 130 DANIELSEN, H.K., HALD, J. On the nucleation and dissolution process of Z-phase Cr(V,Nb)N in martensitic 12%Cr steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 505, p. 169–177, 2009.
- 131 PRASAD, B.S.S., RAJKUMAR, V. B., KUMAR, K. C. H. Numerical simulation of precipitate evolution in ferritic – martensitic power plant steels. **CALPHAD**, v. 36, p. 1–7, 2012.

- 132 LI, Q. Precipitation of Fe_2W laves phase and modeling of its direct influence on the strength of a 12Cr-2W steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37, p. 89–97, 2006.
- 133 LEE, J.S. et al. Causes of breakdown of creep strength in 9Cr-1.8W-0.5Mo-VNb steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 428, p. 270, 2006.
- 134 HUANG, L. et al. Laves-phase in the China low-activation martensitic steel after long-term creep exposure. **Materials & Design**, v. 63, p. 333–335, 2014.
- 135 HUANG, L. et al. Influence of thermal aging on microstructure and mechanical properties of CLAM steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 443, p. 479–483, 2013.
- 136 NAGASAKA, T. et al. Extraction residue analysis on F82H-BA07 heat and other reduced activation ferritic/martensitic steels. **Fusion Engineering and Design**, v. 86, p. 2581–2584, 2011.
- 137 TAN, L.; YANG, Y.; BUSBY, J. T. Effects of alloying elements and thermomechanical treatment on 9Cr reduced activation ferritic–martensitic (RAFM) steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 442, p. S13–S17, 2012.
- 138 RAJU, S. et al. A study on martensitic phase transformation in 9Cr–1W–0.23V–0.063Ta–0.56Mn–0.09C–0.02N (wt.%) reduced activation steel using differential scanning calorimetry. **Journal of Nuclear Materials**, v. 405, p. 59–69, 2010.
- 139 SANDIM, H.R.Z. et al. Annealing behavior of ferritic-martensitic ODS-Eurofer steel: effect of Y_2O_3 particles on recrystallization. **Materials Science Forum**, v. 715, p. 629–634, 2012.
- 140 CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- 141 MARTÍNEZ-DE-GUERENU, A. et al. Recovery during annealing in a cold rolled low carbon steel. Part I: Kinetics and microstructural characterization. **Acta Materialia**, v. 52, p. 3657–3664, 2004.
- 142 RENZETTI, R.A. et al. Annealing effects on microstructure and coercive field of ferritic–martensitic ODS Eurofer steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, p. 1442–1447, 2011.
- 143 RENZETTI, R.A. et al. X-ray evaluation of dislocation density in ODS-Eurofer steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 534, p. 142–146, 2012.

- 144 SCHAFLER, E.; ZEHETBAUER, M.; UNGÁR, T. Measurement of screw and edge dislocation density by means of X-ray Bragg profile analysis. **Materials Science and Engineering A**, v. 319-321, p. 220–223, 2001.
- 145 UNGÁR, T. et al. A new procedure of X-ray line profile analysis applied to study the dislocation structure and subgrain size-distributions in fatigued MANET steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 276, p. 278–282, 2000.
- 146 UNGÁR, T. et al. The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 992–1002, 1999.
- 147 FÁBIÁN, E.; CSISZÁR, G.; UNGÁR, T. **Dislocation density and the hydrogen permeability of low carbon enamel-grade steel**. *Disponível em* <http://www.kfki.hu/anyagokvilaga/tartalom/2011/2/fabian_1.pdf> Acesso em 28 ago. 2012.
- 148 REVESZ, A. et al. Dislocations and grain size in ball-milled iron powder. **Nanostructured materials**, v. 7, p. 779–788, 1996.
- 149 UNGÁR, T. et al. Densities and character of dislocations and size-distribution of subgrains in deformed metals by X-ray diffraction profile analysis. **Materials Science and Engineering A**, v. 321, p. 274–278, 2001.
- 150 UNGÁR, T.; BORBÉLY, A. The effect of dislocation contrast on xray line broadening : A new approach to line profile analysis. **Applied Physics Letters**, v. 69, p. 3173–3175, 1996.
- 151 WILLIAMSON, G.K.; HALL, W.H. X-Ray line broadening from filed aluminum and wolfram. **Acta Materialia**, v. 1, p. 22–31, 1953.
- 152 UNGÁR, T. Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening. **Scripta Materialia**, v. 51, p. 777–781, 2004.
- 153 HOWARD, S.A.; PRESTON, K.D. Modern Powder Diffraction. In: BISH, D.L.; POST, J.E. **Reviews in Mineralogy**, Mineralogical Society of America, 1989, cap. 8, v. 20.
- 154 RIBÁRIK, G; UNGÁR, T. Characterization of the microstructure in random and textured polycrystals and single crystals by diffraction line profile analysis. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, p. 112–121, 2010.
- 155 RAABE, D.; LÜCKE, K. Annealing textures of BCC metals, **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 27, p. 1533-1538, 1992.
- 156 RAABE, D.; LÜCKE, K. Textures of ferritic stainless steels. **Materials Science and Technology**, v. 9, p. 302-312, 1993.

- 157 THOMAS, I. et al. High-Resolution EBSD Investigation of Deformed and Partially Recrystallized IF Steel. **Advanced Engineering Materials**, v. 5, p. 566–570, 2003.
- 158 MARUMA, M.G.; SIYASIYA, C.W.; STUMPF, W.E. Effect of cold reduction and annealing temperature on texture evolution of AISI 441 ferritic stainless steel. **Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 113, p. 115-120, 2013.
- 159 CALCAGNOTTO, M. et al. Orientation gradients and geometrically necessary dislocations in ultrafine grained dual-phase steels studied by 2D and 3D EBSD, **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, p. 2738-2746, 2010.
- 160 HUTCHINSON, B. Deformation microstructures and textures in steels **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A**, v. 357, p. 1471-1485, 1999.
- 161 RAABE, D. Investigation of the orientation dependence of recovery in low-carbon steel by use of single orientation determination. **Steel Research**, v. 66, p. 222-229, 1995.
- 162 MILLER, M.K.; FORBES, R.G. Atom probe tomography. **Materials Characterization**, v. 60, p. 461–469, 2009.
- 163 KELLY, T. F.; MILLER, M.K. Invited review article: Atom probe tomography. **The Review of scientific instruments**, v. 78, p. 031101, 2007.
- 164 MILLER, M.K.; RUSSELL, K.F.; HOELZER, D.T. Characterization of precipitates in MA/ODS ferritic alloys. **Journal of Nuclear Materials**, v. 351, p. 261-268, 2006.
- 165 ALLEN T.R. et al. Radiation response of a 9 chromium oxide dispersion strengthened steel to heavy ion irradiation. **Journal of Nuclear Materials**, v. 375, p.26-37, 2008.
- 166 HYDE, J.M. et al. A sensitivity analysis of the maximum separation method for the characterisation of solute clusters. **Ultramicroscopy**, v. 111, p. 440–447, 2011.
- 167 WILLIAMS, C.A. et al. Nanoscale characterisation of ODS–Eurofer 97 steel: An atom-probe tomography study. **Journal of Nuclear Materials**, v. 400, p. 37–45, 2010.
- 168 DE CASTRO, V. et al. Stability of nanoscale secondary phases in an oxide dispersion strengthened Fe–12Cr alloy. **Acta Materialia**, v. 59, p. 3927–3936, 2011.

- 169 WILLIAMS, C.A.; SMITH, G.D.W.; MARQUIS, E.A. The effect of Ti on the coarsening behavior of oxygen-rich nanoparticles in oxide-dispersion-strengthened steels after annealing at 1200°C. **Scripta Materialia**, v. 67, p. 108–111, 2012.
- 170 YAMASHITA, S. et al. Effect of mechanical alloying parameters on irradiation damage in oxide dispersion strengthened ferritic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 283–287, p. 647–651, 2000.
- 171 MILLER, M.K.; PARISH, C.M. Role of alloying elements in nanostructured ferritic steels. **Materials Science and Technology**, v. 27, p. 729–734, 2011.
- 172 AUGER, M.A. et al. Effect of yttrium addition on the microstructure and mechanical properties of ODS RAF steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 455, p. 600–604, 2014.
- 173 KOCKS, U.F.; TOMÉ, C.N.; WENK, H.-R. **Texture and anisotropy**. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- 174 SUIKKANEN, P.P. et al. Crystallographic Analysis of Martensite in 0.2 C-2.0 Mn-1.5 Si-0.6 Cr Steel using EBSD. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 27, p. 920–930, 2011.
- 175 GRUJICIC, M.; OLSON, G.; OWEN, W. Kinetics of Martensitic Interface Motion. **Le Journal de Physique Colloques**, v. 43, p. 173–178, 1982.
- 176 RAJU, S. et al. Measurement of transformation temperatures and specific heat capacity of tungsten added reduced activation ferritic–martensitic steel. **Journal of Materials Science**, v. 389, p. 385–393, 2009.
- 177 OKSIUTA, Z. et al. Microstructural changes upon annealing in ODS-strengthened ultrafine grained ferritic steel. **Journal of Materials Science**, v. 48, p. 4620–4625, 2013.
- 178 CAYRON, C.; ARTAUD, B.; BRIOTTET, L. Reconstruction of parent grains from EBSD data. **Materials Characterization**, v. 57, p. 386–401, 2006.
- 179 CAYRON, C. ARPGE: a computer program to automatically reconstruct the parent grains from electron backscatter diffraction data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 40, p. 1183–1188, 2007.