

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

RENY ANGELA RENZETTI

**Estudo comparativo da recristalização de dois aços de atividade reduzida endurecidos
por dispersão de óxidos (9% Cr e 13% Cr)**

Lorena – SP
2011

RENY ANGELA RENZETTI

**Estudo comparativo da recristalização de dois aços de atividade reduzida endurecidos
por dispersão de óxidos (9% Cr e 13% Cr)**

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 Ciência na área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.

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

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP
Agosto - 2011

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

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Renzetti, Reny Angela

Estudo comparativo da recristalização de dois aços de atividade reduzida endurecidos por dispersão de óxidos (9%Cr e 13%Cr) / Reny Angela Renzetti ; orientador Hugo Ricardo Zschommler Sandim. –ed. reimp., corr.-Lorena, 2011.

129 p.: il.

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

1. ODS-Eurofer 2. Recristalização 3. Propriedades magnéticas 4. Textura 5. Fusão nuclear I. Título.

CDU 669.018

Esta Tese é dedicada aos meus pais, Valdomiro Renzetti e Josefina Aparecida Pesseti Renzetti, pelo incansável apoio ao longo do período de sua realização.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pela concessão da Bolsa de Doutorado.

À Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP pela oportunidade de realização do Doutorado.

Ao Prof. Dr. Hugo Ricardo Zschommler Sandim pela orientação e pelas valiosas discussões.

Aos Dr. Anton Möslang e Dr. Rainer Lindau (KIT - Alemanha) por disponibilizarem os materiais investigados neste trabalho, além do apoio na caracterização microestrutural via microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Prof. Dr. Antônio Domingues dos Santos (IF-USP) e a Prof^a. Maria José Ramos Sandim (EEL-USP) pelo auxílio nas medidas de magnetização.

Ao Prof. Dr. Dierk Raabe (MPI-E - Alemanha) por disponibilizar o sistema de medidas de EBSD de alta resolução e à Katja Angenendt pela operação do sistema.

Ao Prof. Dr. Paulo A. Suzuki (EEL/USP) pela colaboração com relação às medidas de difração de raios X.

Ao Prof. Dr. Raúl E. Bolmaro (IFIR – Argentina) pela colaboração com relação às medidas de textura via difração de raios X.

Ao LNLS pelo aceite da proposta n° 9761 (2010) para utilização de uma das linhas da fonte de luz síncrotron.

A todos os professores do PPGEM pelos conhecimentos transmitidos.

Aos colegas, amigos e familiares pela compreensão e apoio.

A todos que, mesmo não sendo citados, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

RENZETTI, R. A. **Estudo comparativo da recristalização de dois aços de atividade reduzida endurecidos por dispersão de óxidos (9% Cr e 13% Cr)**. 2011. 129 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

O crescente interesse em novos métodos para a geração de energia limpa e sustentável contribui para o desenvolvimento de materiais avançados destinados a aplicações estruturais em reatores de fusão nuclear. Os principais resultados obtidos quanto à caracterização microestrutural de dois aços endurecidos por dispersão de óxidos, candidatos potenciais a este tipo de aplicação, são apresentados. Um dos aços contém 9%Cr e o outro 13%Cr (% em massa). Os aços foram laminados até 80% de redução e recozidos até temperaturas próximas a $0,9 T_f$, onde T_f é o ponto de fusão. A cinética de amolecimento foi acompanhada por meio de medidas de dureza Vickers em função da temperatura de recozimento e do tempo. Amostras representativas foram caracterizadas via microscopia eletrônica de transmissão e de varredura e por difração de elétrons retroespalhados. As temperaturas das transformações de fases foram determinadas por técnicas como dilatométrica e análise térmica diferencial. Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado até 15 kOe foram obtidas para o aço com 9%Cr. Medidas de difração de raios X para determinar a densidade de discordâncias também foram realizadas em amostras representativas do aço com 9%Cr. Os resultados até o momento mostram que o engrossamento microestrutural destes aços só se torna significativo quando o recozimento é feito em temperaturas acima de $0,8 T_f$. Em temperaturas mais baixas, ainda no campo ferrítico, a recuperação prevalece e a fração recristalizada é baixa. A resistência destes materiais à recristalização se deve à presença das partículas de óxido de ítrio dispersas na matriz que dificultam a movimentação e o rearranjo das discordâncias e contornos durante sua migração. Por outro lado, partículas grosseiras como as dos carbonetos $M_{23}C_6$ estimulam a recristalização atuando como sítios preferenciais para a nucleação. O recozimento em temperaturas elevadas no campo austenítico resultou no aumento considerável na dureza Vickers e na densidade de discordâncias para o aço com 9%Cr devido à transformação martensítica. No aço com 13%Cr os resultados também sugerem a ocorrência da transformação martensítica.

Palavras-chave: ODS-Eurofer. Recristalização. Propriedades magnéticas. Textura. Fusão nuclear.

ABSTRACT

RENZETTI, R. A. **Comparative study of the recrystallization of two oxide dispersion strengthened reduced activation (9%Cr and 13%Cr) steels.** 2011. 129 p. Thesis (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

There is an increasing interest in the development of new, sustainable, clean and safe sources of energy. In view of these requirements, the development of advanced materials for future nuclear fusion reactors becomes essential. This work investigates the annealing behavior and the microstructural stability of two oxide dispersion strengthened steels with 9%Cr and 13%Cr ODS steels. These materials are potential candidates for structural applications in future fusion reactors. The two ODS steels were cold rolled to 80% thickness reduction. Samples were annealed in vacuum at temperatures of about $0.9 T_m$, where T_m is the melting point. The microstructural characterization was performed by Vickers hardness testing, transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and electron backscatter diffraction (EBSD) performed by a high-resolution SEM. Important temperatures related to the phase transformations were determined with aid of dilatometry and differential thermal analysis (DTA). Magnetization curves as a function of applied magnetic fields up to 15 kOe were obtained for 9%Cr ODS-Eurofer. X-ray diffraction experiments were also performed on 9%Cr steel to evaluate the dislocation density in several metallurgical conditions. Results show that microstructural coarsening becomes significant when annealing is performed above $0.8 T_m$. Below 800°C , static recovery is the main softening mechanism of these steels and the volume fraction of recrystallized grains is quite low. The resistance of these steels to recrystallization can be explained by the strong interaction between boundaries and mobile dislocations with fine particles of Y-based oxides. Contrastingly, coarse $M_{23}C_6$ particles act as preferential nucleation sites through the well-known particle stimulated nucleation (PSN) mechanism. Samples annealed above 800°C (austenitic phase field) display larger dislocation densities in the 9%Cr ODS steel. Results concerning to 13%Cr steel suggest the occurrence of martensitic transformation.

Keywords: ODS-Eurofer. Recrystallization. Magnetic properties. Texture. Nuclear fusion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1:** Dados da emissão de CO₂ por país em bilhões de toneladas por ano (adaptado de SAITO, 2010)..... 19
- Figura 2:** Vista geral do ITER com destaque para o *blanket* (região superior) e o divisor (região inferior) (ITER- the way..., 2011)..... 21
- Figura 3:** Dosagem calculada para aços ferrítico-martensíticos e para o ferro puro (adaptado de MÖSLANG; ADELHELM; HEIDINGER, 2008). 24
- Figura 4:** Comparação do limite de resistência à tração em função da temperatura do Eurofer com diferentes aços ODS (adaptado de LINDAU et al. , 2005). 25
- Figura 5:** Comparação de resistência à fluência do aço Eurofer com aços ODS-Eurofer (adaptado de LINDAU et al., 2005). 25
- Figura 6:** Micrografias (MET) dos aços de atividade reduzida: (a) ODS-Eurofer 9%Cr e (b) ODS 13%Cr (EISELT et al., 2009a) 28
- Figura 7:** Distribuição do tamanho das partículas de Y₂O₃ para os aços: (a) ODS-Eurofer 9%Cr e (b) ODS 13%Cr (adaptado de EISELT et al., 2009a)..... 29
- Figura 8:** (a) e (b) Reconstituição em 3-D dos átomos de Y e O, respectivamente. (c) composição em função da distância para uma região com partícula. Informações obtidas por APT (adaptado de WILLIAMS et al., 2010). 30
- Figura 9:** Comparação do limite de resistência à tração em função da temperatura do Eurofer, ODS-Eurofer, Fe-13%Cr e ODS 13%Cr (adaptado de EISELT et al., 2009b). 31
- Figura 10:** Efeito na recristalização (a) do tamanho e (b) espaçamento entre partículas em ligas de Al (adaptado de HUMPHREYS; HATHERLY, 2004). 33
- Figura 11:** Endurecimento para o Al em função do diâmetro das partículas (adaptado de HORNBOGEN; WARLIMONT, 2001)..... 36
- Figura 12:** A linha cheia representa a curva de magnetização inicial de um material desmagnetizado. A linha pontilhada representa o laço de histerese. H_c, campo coercivo, M_s, magnetização de saturação e M_R, magnetização remanente (LACHEISSERIE; GIGNOUX; SCHLENKER, 2005). 38
- Figura 13:** Dilatação em função da temperatura para o aço 9Cr com taxa de aquecimento de 5°C/s..... 47
- Figura 14:** Dilatação em função da temperatura para o aço 13Cr com taxa de aquecimento de 5°C/s..... 47

Figura 15: Curvas de DTA com taxa de aquecimento 10°C/min para o aço 9Cr. Os pontos marcados com 1, 2 e 3 correspondem, respectivamente, à temperatura de Curie, A_{C1} e fusão.	50
Figura 16: Curvas de DTA com taxa de aquecimento 10°C/min para o aço 13Cr. O ponto marcado com 1 corresponde à temperatura de fusão.	50
Figura 17: Curvas de DTA com taxa de aquecimento 20°C/min para o aço 9Cr. A seta indica a transformação em ferrita delta (Fe- δ).....	51
Figura 18: Curvas de DTA com taxa de aquecimento 20°C/min para o aço 13Cr.....	51
Figura 19: Curvas de amolecimento para os aços 9Cr e 13Cr recozidos entre 300 e 800°C por 1 h.....	54
Figura 20: Curvas de amolecimento para os aços ODS 9Cr e 13Cr tratados isotermicamente em 800°C.	54
Figura 21: Curvas de amolecimento para os aços ODS 9Cr e tratados isotermicamente em 800°C.	55
Figura 22: Curvas de amolecimento para os aços 9Cr e 13Cr recozidos entre 300 e 1350°C por 1 h.....	55
Figura 23: Diagrama de Schaeffler. Marcados em vermelho está o ponto referente ao aço 9Cr e azul ao 13Cr (adaptado de BEDDOES; PARR, 1999).	56
Figura 24: Curvas de amolecimento para o aço 9Cr recozido entre 300 e 1350°C por 1 h e revenido em 550°C e 750°C por 2 h para as amostras recozidas no campo austenítico.	57
Figura 25: Micrografias do aço 9Cr recozido em 800°C por 24 h: (a) aumento 1000x e (b) 2000x. A direção de laminação é paralela a barra de escala. As setas em (b) indicam alguns carbonetos.	59
Figura 26: Micrografias do aço 13Cr recozido em 800°C por 24 h: (a) aumento 1000x e (b) 2000x. A direção de laminação é paralela a barra de escala. As setas em (b) indicam alguns dos carbonetos.....	60
Figura 27: Micrografia do aço 13Cr recozido em 800°C por 48 h evidenciando grãos recristalizados em regiões alinhadas com a direção de laminação. A direção de laminação é paralela a barra de escala.....	61
Figura 28: Micrografia do aço 13Cr recozido em 900°C por 1 h. A direção de laminação é paralela a barra de escala.	61
Figura 29: Mapeamento de orientações (OIM) do aço 9Cr recozido em 800°C por 1 h. ...	64
Figura 30: Mapeamento de orientações (OIM) do aço 9 Cr recozido em 1100°C por 1 h.	64

Figura 31: Mapeamento de orientações (OIM) do aço 9 Cr recozido em 1350°C por 1 h.	65
Figura 32: Microtextura, função de distribuição de orientações, do aço 9Cr recozido em: (a) 800°C por 1 h, (b) 1100°C por 1 h e (c) 1350°C por 1 h.....	66
Figura 33: Principais componentes das fibras α e γ para materiais cúbicos de corpo centrado (adaptado de HUTCHINSON, 1999). $\phi_2 = 45^\circ$	67
Figura 34: Mapeamento de orientações (OIM) do aço 9Cr recozido em 1100°C por 1 h e revenido em 750°C por 2 h.....	67
Figura 35: Microtextura, função de distribuição de orientações, do aço 9Cr recozido em 1100°C por 1 h e revenido em 750°C por 2 h.....	68
Figura 36: Mapeamento de orientações (OIM) do aço 13 Cr recozido em 800°C por 1 h.	70
Figura 37: Mapeamento de orientações (OIM) do aço 13 Cr recozido em 1000°C por 1 h.	70
Figura 38: Mapeamento de orientações (OIM) do aço 13 Cr recozido em 1350°C por 1 h: (a) vista geral e (b) região detalhada.....	71
Figura 39: Microtextura, função de distribuição de orientações, do aço 13Cr recozido em: (a) 800°C por 1 h, (b) 1000°C por 1 h e (c) 1350°C por 1 h.....	72
Figura 40: (a) e (b): Micrografias do aço 9Cr recozido em 800°C por 48 h (MET, campo claro).	74
Figura 41: (a) e (b): Micrografias obtidas via MET de alta resolução das partículas de Y_2O_3 (indicadas pelas setas em (a)) do aço 9 Cr tratado em 800°C por 48 h (MET, campo claro).	75
Figura 42: Micrografias do aço 9Cr recozido em 800°C por 48 h. Interação partícula-contorno (MET, campo claro).	76
Figura 43: (a) e (b): Micrografias do aço 9Cr recozido em 1100°C por 1 h. Blocos de martensita estão indicados em (a) (MET, campo claro).	78
Figura 44: (a) e (b): Micrografias do aço 9Cr recozido em 1100°C por 1 h e revenido em 550°C por 2 h. Os carbonetos estão indicados por setas em (b) (MET, campo claro).	79
Figura 45: (a) e (b): Micrografias do aço 9Cr recozido em 1100°C por 1 h e revenido em 750°C por 2 h. Os carbonetos estão indicados por setas em (b) (MET, campo claro).	80
Figura 46: (a) e (b): Micrografias do aço 13Cr recozido em 800°C por 1 h. A micrografia (b) é uma ampliação da região com grãos mais finos em (a) (MET, campo claro). ...	81
Figura 47: (a) e (b): Micrografias do aço 13Cr recozido em 1100°C por 1 h (MET, campo claro).	82

Figura 48: (a) e (b): Partícula de TiO ₂ obtida no aço 13Cr recozido em 1100°C por 1 h e (c) espectro de energia da partícula.....	83
Figura 49: (a): Partícula do complexo Y-Ti-O obtida no aço 13Cr recozido em 1100°C por 1 h, a seta indica a bolha de Ar. (b), (c), (d) e (e) concentrações dos elementos Y, Ti, Ar e Cr, respectivamente, ao longo da linha de 0 a 1 marcada em (a).....	85
Figura 50: Textura (ODF) do aço 9Cr laminado até 80% de redução da espessura. ODFs com ϕ_2 constante e igual e 0° e 45°.....	86
Figura 51: Textura (ODF) do aço 9Cr laminado até 80% de redução da espessura e recozido em 800°C por 1 h. ODFs com ϕ_2 constante e igual e 0° e 45°.....	87
Figura 52: Textura (ODF) do aço 9Cr laminado até 80% de redução da espessura e recozido em 1100°C por 1 h. ODFs com ϕ_2 constante e igual e 0° e 45°.....	87
Figura 53: Textura (ODF) do aço 9Cr laminado até 80% de redução da espessura e recozido em 1350°C por 1 h. ODFs com ϕ_2 constante e igual e 0° e 45°.....	87
Figura 54: Curvas de M x H obtidas para o aço 9Cr nos estados deformado e recozido: (a) laço de histerese completo e (b) ampliação de uma das curvas M x H para campos baixos (-0,1 kOe < H < 0,1 kOe).....	90
Figura 55: Valores do campo coercivo, H _c , em função da temperatura de recozimento para amostras com a direção de laminação paralela e perpendicular à direção do campo aplicado.....	91
Figura 56: Valores do campo coercivo, H _c , e de dureza Vickers em função da temperatura de recozimento.	91
Figura 57: Valores do campo coercivo, H _c , e de dureza Vickers em função da temperatura de recozimento para as amostras revenidas em 550 e 750°C por 2 h.....	92
Figura 58: Valores do campo coercivo, H _c , e da magnetização de remanência, M _R , em função da temperatura de recozimento. Os dados correspondem às amostras com o campo aplicado tanto paralelamente como perpendicularmente à direção de laminação.	93
Figura 59: Valores do campo coercivo, H _c , e da magnetização de remanência, M _R , em função da temperatura de recozimento para as amostras revenidas em 550 e 750°C por 1 h. Os dados correspondem as amostras com o campo aplicado paralelamente à direção de laminação.	93
Figura 60: Difratoograma de raios X da chapa laminada com 80% de redução.....	95
Figura 61: Difratoograma de raios X da chapa laminada com 80% de redução e recozida em 800°C por 1 h.....	95
Figura 62: Difratoograma de raios X da chapa laminada com 80% de redução e recozida em 1100°C por 1 h.....	96

Figura 63: Comparação da posição dos picos (200) para as chapas laminada com 80% de redução e recozida em 1100°C por 1 h.	96
Figura 64: Pontos experimentais da distância interplanar em função do plano de reflexão para a determinação dos parâmetros de rede para a amostra recozida em 1100°C por 1 h. A reta vermelha é um ajuste linear.	97
Figura 65: Modelo modificado de Williamson-Hall para os picos de difração. Os índices de Miller referentes aos picos estão indicados na figura.	100
Figura 66: Valores de densidade de discordâncias obtidos pelo modelo modificado de Williamson-Hall em função da temperatura de recozimento.....	101
Figura 67: Valores da densidade de discordâncias e da dureza Vickers em função da temperatura de recozimento.	101
Figura 68: Valores da densidade de discordâncias e do campo coercivo em função da temperatura de recozimento.	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química dos aços utilizados neste trabalho (% massa).....	39
Tabela 2 - Sequência de redução durante o processo de laminação para os aços 9Cr e 13Cr.	40
Tabela 3 - Temperaturas de transformação de fases A_{c1} , A_{c3} e M_s , dos aços 9Cr e 13Cr em função da taxa de aquecimento.....	46
Tabela 4 - Composição química nominal fornecida pelo KIT do aço 9Cr em % mássica. Ferro complementa a composição.....	48
Tabela 5 - Composição química nominal fornecida pelo KIT do aço 13Cr em % mássica. Ferro complementa a composição.....	48
Tabela 6 - Parâmetros de rede estimados por meio das medidas de difração de raios X em diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	97

SUMÁRIO

1.	Introdução, objetivos e justificativas	17
2.	Revisão da literatura	19
2.1	Questões ambientais e o reator de fusão nuclear	19
2.2	Aços ferríticos (RAF) e ferrítico-martensíticos de atividade reduzida (RAFM).....	22
2.2.1	Aços ODS-Eurofer 9%Cr e ODS 13%Cr.....	26
2.3	Efeito das partículas na recristalização	32
2.4	Magnetismo	36
3.	Materiais e métodos.....	39
3.1	Materiais	39
3.2	Laminação a frio	39
3.3	Dilatometria	40
3.4	Análise térmica diferencial (DTA).....	41
3.5	Tratamento térmico das amostras	41
3.6	Preparação metalográfica	41
3.7	Medidas de dureza Vickers.....	42
3.8	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	42
3.9	Difração de elétrons retroespalhados (EBSD).....	42
3.10	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	43
3.11	Ensaio de magnetização	43
3.12	Difração de raios X	44
4.	Resultados e discussão.....	45
4.1	Curvas dilatométricas	45
4.2	Análise térmica diferencial (DTA).....	49
4.3	Curvas de amolecimento	52
4.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	57
4.5	Difração de elétrons retroespalhados (EBSD).....	62
4.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	73
4.7	Textura.....	86
4.8	Ensaio de magnetização	88
4.9	Difratometria de raios X.....	94
5.	Conclusões	103
6.	Trabalhos em andamento derivados desta Tese de Doutorado	106
	Referências.....	107

ANEXO A 116

1. Introdução, objetivos e justificativas

A futura demanda de energia em todo o mundo não pode ser suprida pelas fontes convencionais de energia disponíveis atualmente, baseadas fortemente na dependência de combustíveis fósseis. O atual e inovador projeto do futuro reator de fusão nuclear ITER¹ visa obter energia limpa e sustentável por meio da fusão nuclear. Para a utilização como material estrutural em reatores de fusão nuclear, os aços ferrítico-martensíticos de atividade reduzida (RAFM)² vêm sendo estudados, juntamente com outros candidatos potenciais tais como compósitos à base de carbono, carbetos de silício e metais refratários. Vale ressaltar que estes materiais **não** ficarão expostos diretamente ao plasma durante a operação destes reatores (*plasma facing materials*). Na primeira fase do projeto ITER, cuja geração do primeiro plasma é prevista para 2019, os aços ferrítico-martensíticos serão testados e avaliados para futura utilização no reator DEMO. Vale ressaltar que ainda não existem facilidades experimentais disponíveis à comunidade científica que permitam simular as reais condições de trabalho as quais os materiais serão submetidos em termos dos elevados fluxos térmicos e de nêutrons rápidos.

Os aços RAFM foram escolhidos por apresentarem boa resistência mecânica em altas temperaturas, boa resistência à corrosão, boa conformabilidade e elevada tenacidade. Com o objetivo de melhorar as propriedades destes aços em altas temperaturas, partículas de óxidos estáveis são adicionadas à matriz. Os aços ODS³-Eurofer, pertencentes à família dos RAFM, apresentam uma fina dispersão de partículas de Y_2O_3 responsáveis pelo endurecimento.

A utilização dos aços ODS-Eurofer na indústria nuclear envolve a fabricação de componentes conformados plasticamente para a utilização em temperaturas elevadas (550-650°C) por longos tempos de exposição. Deste modo, é de extrema importância avaliar a estabilidade microestrutural frente à recuperação e à recristalização para assegurar-se a integridade dos componentes durante a vida em serviço.

¹ ITER – “*International Thermonuclear Experimental Reactor*”, do latim “*iter*”, que quer dizer “*caminho*”.

² RAFM é a sigla correspondente a “*Reduced Activation Ferritic Martensitic*” usada para designar aços desta família.

³ Termo oriundo do inglês “*oxide particle dispersion strengthening*”.

A recristalização em materiais endurecidos por dispersão de óxidos não ocorre de modo convencional. A cinética de recristalização está associada ao tamanho e ao espaçamento entre as partículas e, em geral, tende a ser retardada ou até mesmo suprimida em materiais endurecidos por dispersão de óxidos. Por outro lado, os aços ODS-Eurofer apresentam partículas grosseiras de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ ($M = Cr, Fe$) oriundos do processo de revenimento e que atuam como sítios preferenciais para o início da recristalização por meio da nucleação estimulada por partículas (PSN⁴). Deste modo, estes materiais constituem-se num estudo de caso relevante onde partículas finas e grosseiras coexistem na microestrutura interferindo, cada qual a seu modo, no comportamento global do material frente à recristalização.

No presente trabalho, investigou-se o comportamento de dois aços endurecidos por dispersão de óxidos frente ao recozimento, em especial os aspectos microestruturais ligados à recuperação e à recristalização. Um dos aços, aquele com 9%Cr, sofre transformação martensítica quando aquecido acima de A_{c1} e resfriado ao ar. Este aço foi processado em escala industrial pela empresa austríaca Plansee AG e caracterizado do ponto de vista microestrutural e mecânico em diversos laboratórios em todo o mundo. O outro aço, com 13%Cr, foi processado em escala laboratorial visando uma estrutura ferrítica em todo o intervalo de temperatura. Os resultados mostram que apesar do teor de cromo mais elevado, há dúvidas, ainda, quanto à formação ou não de martensita neste aço e a sua uniformidade microestrutural.

Apesar de o reator de fusão ter sido projetado para operar em regime estacionário, sempre existe a preocupação de ocorrerem picos de temperatura causados pela interação plasma-material e paradas inesperadas que possam levar ao resfriamento do sistema e, portanto, promover a formação de martensita no aço com 9%Cr. Esta foi a principal motivação que levou à produção das amostras do aço com 13%Cr.

As técnicas de caracterização microestrutural utilizadas foram as medidas de dureza Vickers, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV), difração de elétrons retroespalhados (EBSD), medidas de dilatométrica, análise térmica diferencial (DTA), medidas de magnetização e difração de raios X. As técnicas de caracterização utilizadas se complementam e os resultados apresentados abordam as relações entre a microestrutura e as propriedades encontradas nos dois aços.

⁴ PSN é a sigla correspondente a “*Particle Stimulated Nucleation*”.

2. Revisão da literatura

2.1 Questões ambientais e o reator de fusão nuclear

A crescente demanda de energia e as questões ambientais associadas com a emissão de gases causadores do efeito estufa, em especial o CO₂, são fatores que contribuem para o desenvolvimento de novas fontes e a substituição de sistemas de obtenção de energia dependentes de combustíveis fósseis. Antes da revolução industrial, a concentração de CO₂ na atmosfera girava em torno de 280 ppm e em 2005 este valor aumentou para 380 ppm. A emissão de CO₂ no ano de 2004 foi de mais de 26 bilhões de toneladas e para o ano de 2030 a previsão é de mais de 40 bilhões de toneladas de CO₂, como mostra a Figura 1. Nesta figura também são mostrados os países que mais emitem CO₂. Anualmente, mais de 8 bilhões de toneladas de combustíveis fósseis são consumidas. A estimativa é de que esse número aumente em 60% em 2030 e em 240% até 2100 (SAITO, 2010). O consumo exagerado dos combustíveis fósseis pode contribuir para uma mudança climática, um tema ainda controverso. Para evitar um colapso ambiental, alguns países firmaram consórcios visando desenvolver outros métodos para a produção de energia em larga escala até a metade deste século.

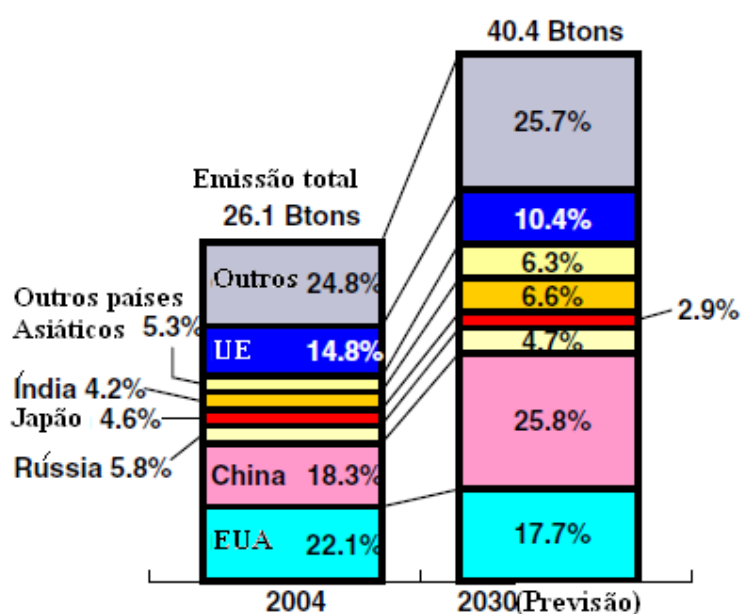


Figura 1: Dados da emissão de CO₂ por país em bilhões de toneladas por ano (adaptado de SAITO, 2010).

Há cerca de 20 anos, a União Européia, Estados Unidos, Rússia e Japão se uniram em um projeto para desenvolver uma nova fonte de energia limpa e sustentável. Posteriormente, a China, Coréia do Sul e Índia aderiram ao grupo inicial. Assim, nasceu o projeto do consórcio ITER que será instalado em Cadarache (França). O acordo foi oficialmente assinado pelos sete membros em 2006 e o início de operação do reator está previsto para 2019. O ITER é um experimento científico em larga escala que visa demonstrar que é possível produzir energia para fins comerciais por meio da fusão termonuclear controlada. O objetivo é produzir 10 vezes mais energia que a consumida no processo de fusão. Nos reatores de fusão não há emissão de gases poluentes. O gás produzido é o hélio (gás inerte e não tóxico). Outra vantagem da fusão nuclear reside no fato de ser uma reação controlada. Isto significa que qualquer instabilidade no plasma pode levar à interrupção da operação do reator em uns poucos segundos. A fusão consiste em juntar dois núcleos atômicos para formar um. Os núcleos de elementos leves necessitam de menor energia para a fusão e a energia gerada é maior. Assim, o combustível a ser utilizado no ITER será uma mistura de dois isótopos de hidrogênio, o deutério (D) e o trítio (T) ($D + T \rightarrow He + \text{nêutron} + \text{energia}$). Um quilograma desse combustível pode produzir energia equivalente a 10 milhões de litros de óleo. O deutério pode ser obtido por um processo de destilação da água. Para a obtenção de trítio é necessária a interação entre o lítio, que recobrirá as paredes internas do reator, com fluxo de nêutrons (ITER- the way..., 2011).

O complexo de prédios que abrigará o ITER, em Cadarache, já está em fase de construção. A previsão de término é para o final de 2012 e as primeiras peças do reator serão levadas ao complexo em 2013. No ano de 2014 é esperado um pico de atividade e mais de 4000 pessoas são previstas para participar do projeto. Atualmente, mais de 800 pessoas trabalham nas diversas áreas do projeto (ITER- the way..., 2011). Durante o seu tempo de vida, o ITER testará as tecnologias necessárias para o próximo passo, o reator DEMO (*DEMO*nstration fusion power). Este novo reator mais potente tentará demonstrar a viabilidade comercial de se obter energia por fusão e sua operação está prevista para 2030. (MÖSLANG; ADELHELM; HEIDINGER, 2008; MÖSLANG et al., 2005; ITER- the way..., 2011).

No reator ITER o combustível chegará a temperaturas superiores a 10^8 °C, formando um plasma quente. Este será mantido afastado das paredes por meio da aplicação de um forte campo magnético gerado por magnetos supercondutores à base de Nb₃Sn. As paredes que estarão próximas ao plasma serão dos componentes *blanket* e divisor. A alta

temperatura envolvida torna estes componentes críticos para o projeto (MÖSLANG; ADELHELM; HEIDINGER, 2008; ITER- the way..., 2011). Na Figura 2 é apresentada uma vista geral do ITER, estando em destaque o *blanket* (região superior) e o divisor (região inferior). Como materiais estruturais para o *blanket* e divisor são considerados os aços ferrítico-martensíticos de atividade reduzida (Eurofer-97). Entretanto, estes podem ser substituídos pelos ODS-RAFM que permitem um aumento substancial na temperatura de trabalho. A substituição dos aços RAFM pelos ODS-RAFM está prevista para ocorrer nas regiões do *blanket* e do divisor que estarão expostas às maiores temperaturas. Num primeiro momento, componentes formados por um aço RAFM reforçado com o ODS-RAFM serão testados (RAFFRAY et al., 2002). A necessidade de se conformar plasticamente estes materiais para a obtenção destes componentes e a operação em temperaturas elevadas possibilitam a ocorrência de recristalização estática (EISELT et al., 2009a). Deste modo, é de extrema importância investigar em qual faixa de temperatura a recristalização ocorre (se ocorrer) para garantir a estabilidade microestrutural e, portanto, a integridade dos componentes durante a vida em serviço.

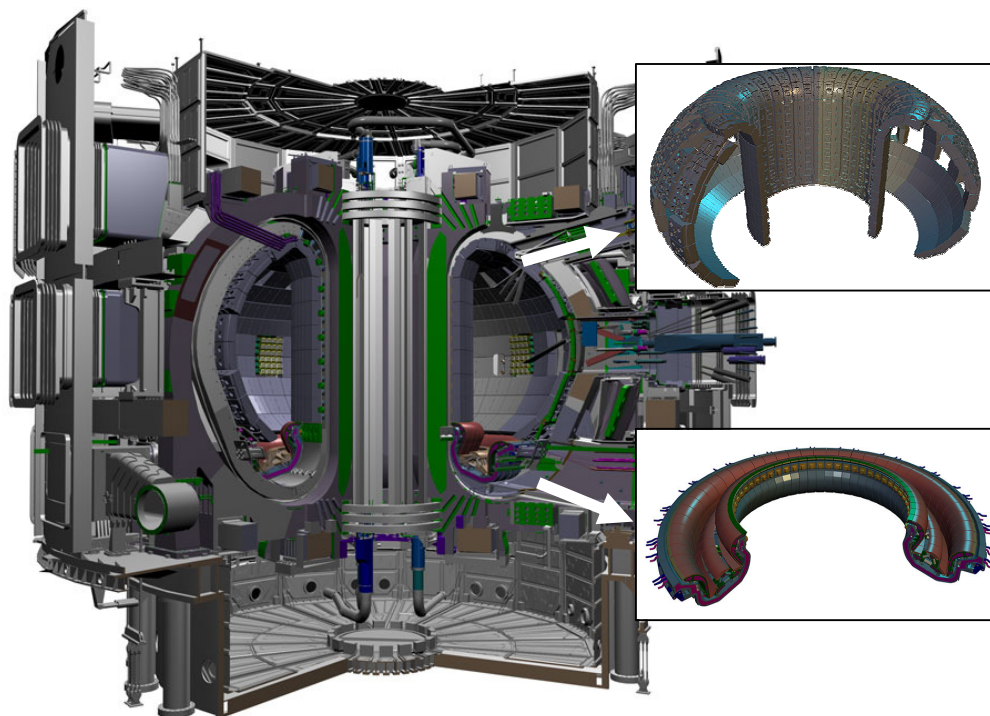


Figura 2: Vista geral do ITER com destaque para o *blanket* (região superior) e o divisor (região inferior) (ITER- the way..., 2011).

2.2 Aços ferríticos (RAF) e ferrítico-martensíticos de atividade reduzida (RAFM)

A obtenção de energia por fusão apresenta características atraentes, tais como rápido decaimento radioativo dos resíduos, baixo risco de acidentes severos e a existência de combustíveis em grande quantidade (basicamente lítio e água do mar) (MÖSLANG; ADELHELM; HEIDINGER, 2008; ZEMAN et al., 2007). Entretanto, as futuras instalações devem atender a requisitos de segurança e economia. De acordo com esses requisitos, a natureza dos materiais utilizados nos componentes do reator torna-se de extrema importância (ZEMAN et al., 2007; EHRLICH, 2001). Dentre os possíveis candidatos, os aços ferrítico e ferrítico-martensítico de atividade reduzida têm atraído a atenção por apresentarem boa resistência mecânica em altas temperaturas, boa resistência à corrosão, boa conformabilidade e elevada tenacidade (EISELT et al., 2009a; KLIMIANKOU; LINDAU; MÖSLANG, 2005; SAKASEGAWA et al., 2008). A vantagem dos RAF, quando comparados com os RAFM, é que esses não apresentam transformação de fase durante a fabricação, soldagem ou qualquer condição de serviço. Porém, a presença de uma estrutura martensítica nos aços RAFM faz com que esses sejam menos susceptíveis à formação de defeitos (vacâncias) quando irradiados (KIMURA et al., 2005). Os aços RAF e RAFM são modificações dos aços ferríticos e ferrítico-martensíticos convencionais. As modificações consistem principalmente na substituição de Mo, Nb e Ni por W e Ta para garantir-lhes baixa atividade (KLIMIANKOU; LINDAU; MÖSLANG, 2005; SAKASEGAWA et al., 2008; SAKASEGAWA et al., 2002).

Os aços ferrítico-martensíticos convencionais (9-12% peso de Cr) foram desenvolvidos durante a primeira metade do século passado e desde então são amplamente utilizados nas indústrias de geração de energia. Os aços originais eram baseados em composições com 12%Cr ou 9 - 12%Cr-Mo. A necessidade do aumento na eficiência dos processos de geração de energia, ou seja, o aumento na temperatura de trabalho contribuiu para o desenvolvimento de novas ligas. Isto garantiu um aumento na temperatura de menos de 450°C para 620°C. Estes aços só passaram a ser utilizados em aplicações nucleares nos anos 1970. Eles se tornaram atraentes para este tipo de aplicação devido à sua boa resistência ao inchamento (*swelling*), alta condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão, quando comparados aos aços austeníticos. A princípio, os aços austeníticos eram utilizados devido ao fato de poderem operar em temperaturas mais elevadas e por não serem magnetizados (KLUEH; HARRIES, 2001).

O conceito de baixa atividade só foi introduzido nos programas nucleares na metade dos anos 1980. O objetivo era construir reatores com materiais que não fossem ativados quando irradiados com nêutrons ou, se ativados, desenvolvessem um baixo nível de radioatividade que fosse capaz de decair rapidamente. O conceito de baixa atividade não foi possível devido à própria transmutação dos átomos de ferro. Entretanto, materiais de atividade reduzida foram considerados viáveis e na metade dos anos 1980 e início dos 1990 programas nucleares desenvolveram os aços ferríticos-martensíticos de atividade reduzida (KLUEH; HARRIES, 2001; KLUEH; NELSON, 2007). Um destes aços é conhecido como Eurofer e foi desenvolvido na União Européia (LINDAU et al., 2005; MÖSLANG et al., 2005). Na Figura 3, observa-se a influência dos elementos indesejáveis no nível de radiação. A diferença observada entre os aços F82H-modificado, RAFM de origem japonesa, e o Eurofer-97 (97 refere-se ao ano de obtenção) deve-se à presença de Nb, sendo 1 e 10 ppm, respectivamente. O aço Manet II é um aço ferrítico-martensítico comercial e o OPTIFER é um dos precursores do Eurofer. O aço Eurofer indicado com a legenda “*ref*” é aquele que contém os menores teores de elementos indesejáveis (Mo, Nb, Ni) (MÖSLANG; ADELHELM; HEIDINGER, 2008).

Os aços RAF e RAFM podem ter suas propriedades melhoradas adicionando-se partículas de óxidos estáveis na matriz. As partículas de óxido de ítrio adicionadas possuem tamanho típico médio na faixa de 6 - 20 nm (KLIMIANKOU; LINDAU; MÖSLANG, 2005; MÖSLANG; ADELHELM; HEIDINGER, 2008; RAMAR; BALUC; SCHÄUBLIN, 2007). Além da fina dispersão de Y_2O_3 , partículas maiores de carbonetos da família $M_{23}C_6$ ($M = Cr, Fe$) com tamanho de até 1 μm e fases de Laves são frequentemente reportados (MARUYAMA; SAWADA; KOIKE, 2001; SCHAEUBLIN et al., 2002; SAKASEGAWA et al., 2002). Estas partículas são preferencialmente encontradas nos contornos de baixo ângulo (MARUYAMA; SAWADA; KOIKE, 2001; SAKASEGAWA et al., 2002). As partículas de óxidos presentes dificultam a movimentação de discordâncias, melhorando a resistência à fluência e contribuindo para um comportamento não usual de recristalização (BHADESHIA, 1997; SAKASEGAWA et al., 2008). A recristalização desses materiais pode ocorrer apenas quando recozidos em altas temperaturas homólogas, da ordem de 0,9 T_f . Isto contrasta com a recristalização convencional que é aproximadamente 0,6 T_f (BHADESHIA, 1997). A influência das partículas na recristalização é abordada no item 2.3.

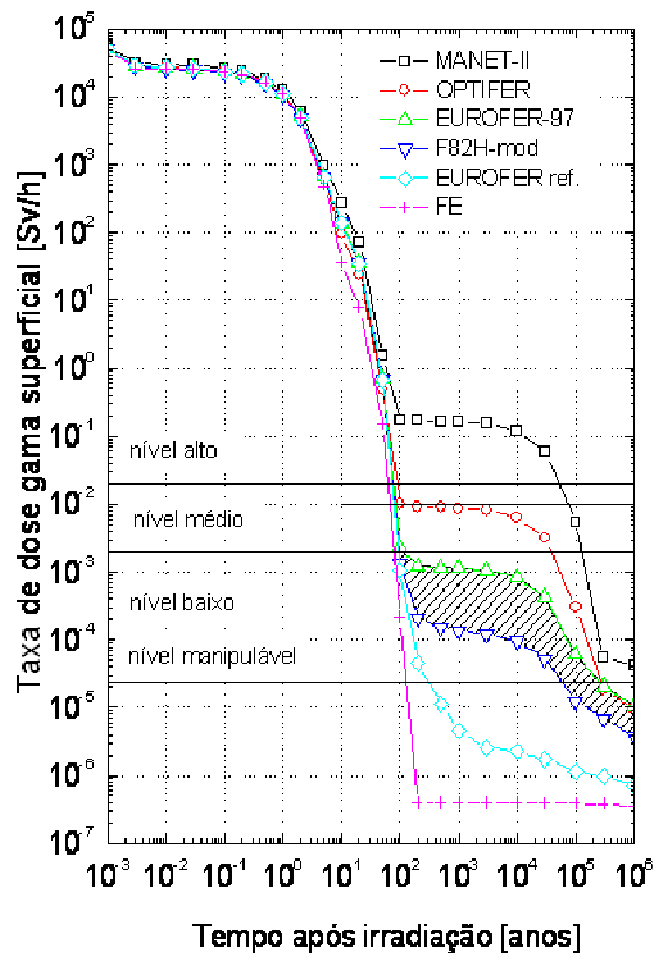


Figura 3: Dosagem calculada para aços ferrítico-martensíticos e para o ferro puro (adaptado de MÖSLANG; ADELHELM; HEIDINGER, 2008).

De acordo com a literatura (LINDAU et al., 2005), a presença de partículas de Y_2O_3 no aço RAFM Eurofer permite um aumento substancial na temperatura de trabalho de aproximadamente $550^\circ C$ para $650^\circ C$. Há também um aumento em torno de 35% no limite de resistência à tração até $700^\circ C$ e um aumento na tensão de fluência para esses aços. Os aços endurecidos por dispersão de óxido apresentam a mesma resistência à fluência que os aços sem adição das mesmas, mas em temperaturas $100^\circ C$ maior. (LINDAU et al., 2005). Nas Figuras 4 e 5 observam-se curvas do limite de resistência à tração e da tensão de fluência, respectivamente.

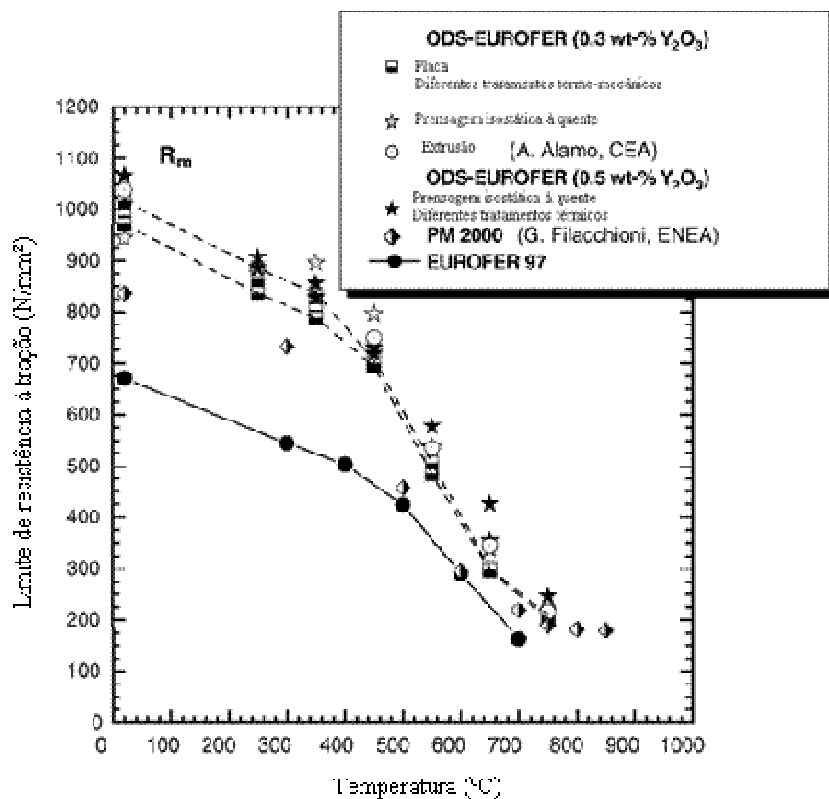


Figura 4: Comparação do limite de resistência à tração em função da temperatura do Eurofer com diferentes aços ODS (adaptado de LINDAU et al. , 2005).

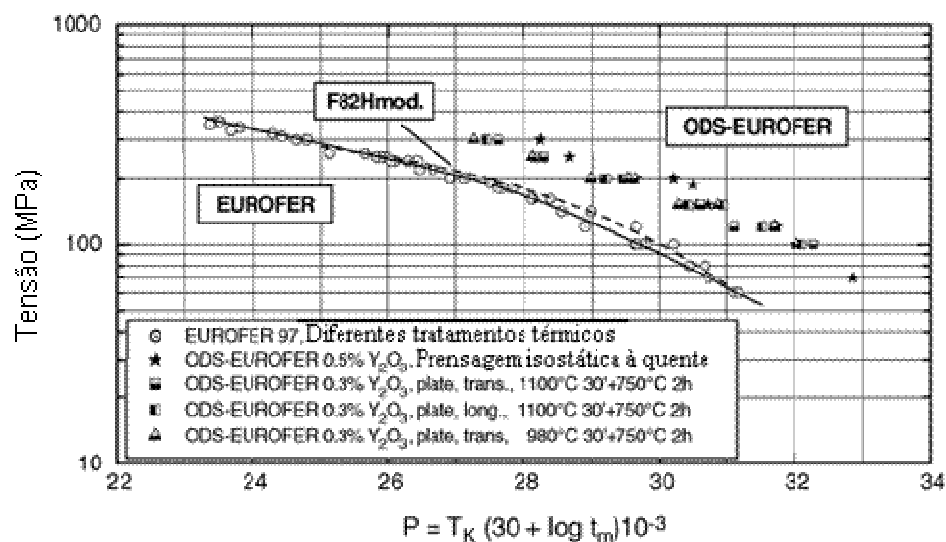


Figura 5: Comparação de resistência à fluência do aço Eurofer com aços ODS-Eurofer (adaptado de LINDAU et al., 2005).

Atualmente, diversos trabalhos que visam determinar as propriedades mecânicas dos aços ODS-RAF (GUO et al., 2010; OKSIUTA; BOEHM-COURJAULT; BALUC, 2010; PINTSUK et al., 2010) e dos aços ODS-RAFM (CHAOUADI et al., 2010; HASEGAWA et al., 2009; PETERSEN et al., 2009) estão em andamento. A China, por sua vez, vem desenvolvendo novos aços martensíticos para uso em fusão nuclear baseados em formulações já existentes, os chamados aços CLAM⁵ (HUANG et al., 2007; LI et al., 2007; ZHAO et al., 2008).

Os aços ODS-RAF investigados possuem teor de Cr variando entre 13 e 20% e nos aços ODS-RAFM o teor de Cr está entre 8 e 9%. As propriedades mecânicas e a microestrutura também estão sendo investigadas nos aços ODS-RAF e ODS-RAFM irradiados com nêutrons ou íons (ARBUZOV et al., 2010; CERTAIN et al., 2010; POUCHON et al., 2010; ROGOZHNIKIN et al., 2010). O estudo dos aços irradiados é de extrema importância, pois estes ficam expostos a fluxo de nêutrons de alta energia nos reatores. Os danos que são comumente reportados em aços irradiados incluem a fragilização, a redução da vida em fluência, a diminuição da resistência à corrosão e o surgimento de trincas nos contornos de grão (POUCHON et al., 2010).

Com relação à obtenção dos aços ODS-RAF e ODS-RAFM, esta não pode ser feita por processos convencionais de fusão (metalurgia de panela convencional), pois as partículas de óxido tenderiam a se agregar e engrossar na fase líquida. Assim, o material só pode ser obtido por meio de metalurgia do pó e consolidação via prensagem isostática ou extrusão a quente, o que garante uma fina dispersão das partículas de óxido na matriz. Entretanto, a prensagem isostática a quente é uma alternativa para a extrusão a quente a fim de evitar a presença de forte anisotropia no material (CASTRO et al., 2009). Uma terceira técnica seria a oxidação interna, entretanto, esta tecnologia não é aplicável à escala de produção desejada.

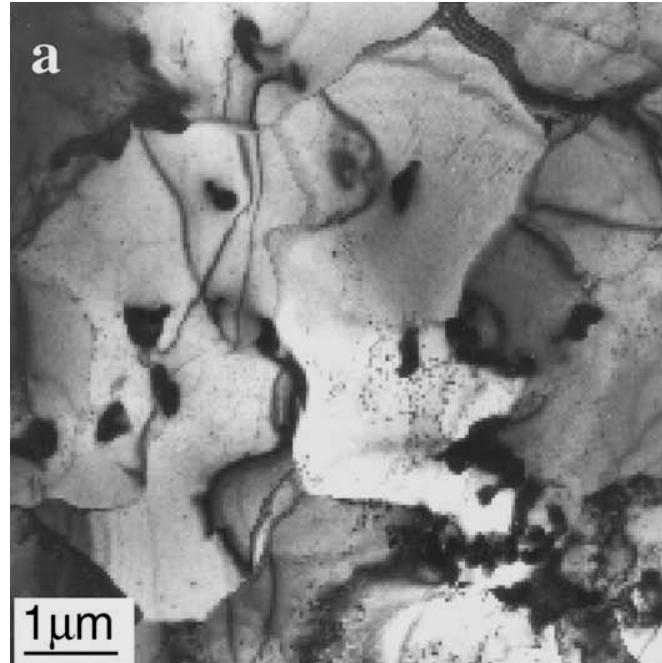
2.2.1 Aços ODS-Eurofer 9%Cr e ODS 13%Cr

Eiselt et al. (2009a) investigaram a microestrutura dos aços ODS-Eurofer 9%Cr e do aço ODS 13%Cr obtidos por metalurgia do pó com o auxílio de microscopia eletrônica de transmissão. A microestrutura descrita para o aço ODS 9%Cr é mais homogênea e

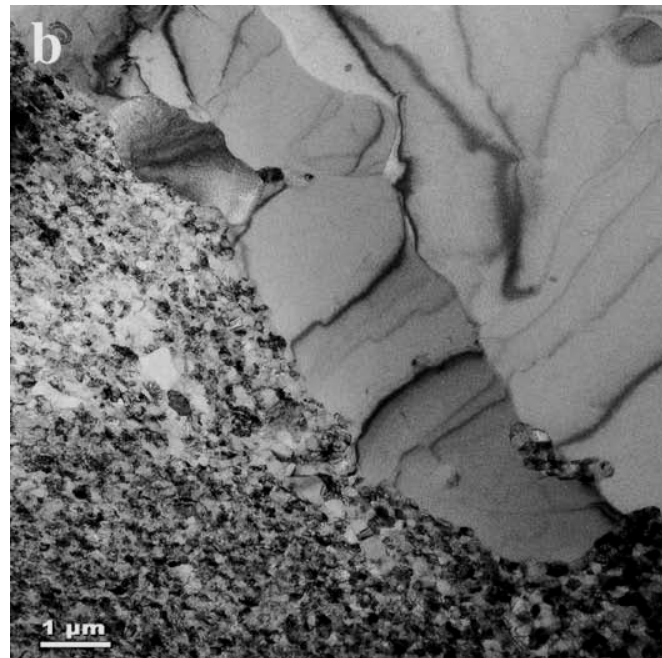
⁵ CLAM é a sigla correspondente a “China Low Activation Martensitic”.

formada por grãos equiaxiais com tamanhos entre 2 e 8 μm (Figura 6a). Para o aço 13%Cr, a microestrutura foi descrita como sendo mais heterogênea (Figura 6b), em especial quanto à distribuição das partículas na matriz. Este aço foi descrito como possuindo uma distribuição de tamanho de grão bimodal. Algumas regiões apresentavam grãos com tamanhos entre 1 e 8 μm e regiões com grãos nanométricos, com tamanhos na faixa de 20-500 nm. Os grãos nanométricos são equiaxiais, enquanto que os grãos micrométricos apresentam-se mais alongados. O aço 9%Cr pertence à família dos aços ferrítico-martensíticos de atividade reduzida, enquanto que o 13%Cr é considerado um aço ferrítico de atividade reduzida.

Eiselt et al. (2009a) também reportaram a distribuição do tamanho das partículas de óxido de ítrio nestes aços. De acordo com os resultados apresentados para os materiais, há uma distribuição de partículas desde muito finas (~ 4 nm) até aproximadamente 40 nm. Entretanto, a maior fração das partículas possui tamanho mais próximo ao menor extremo. Os resultados por eles obtidos são apresentados nas Figuras 7a e 7b para os aços 9%Cr e 13%Cr, respectivamente. Uma distribuição das partículas concentradas mais próxima dos contornos de grão também foi reportada. As partículas de Y_2O_3 no aço 9%Cr foram recentemente caracterizadas por APT (do inglês *atom-probe tomography*) (ALEEV et al., 2010; WILLIAMS et al., 2010). Esta técnica consiste, basicamente, em aplicar uma corrente elétrica em uma amostra na forma de uma agulha fina (dimensões micrométricas). A corrente elétrica aplicada deve ser suficiente para promover a ionização dos átomos da superfície e os íons formados são direcionados para um detector (KELLY; MILLER, 2007; MARQUIS; HYDE, 2010; MILLER; FORBES, 2010). Nas Figuras 8a e 8b é possível observar a distribuição dos átomos de ítrio e oxigênio em 3-D, respectivamente. Os átomos de ítrio e oxigênio estão concentrados em determinadas regiões que são as partículas de Y_2O_3 . A estequiometria das partículas, como sendo 2 átomos Y e 3 átomos O foi confirmada por Williams et al. (2010) e Aleev et al. (2010). Eles reportaram a presença de uma casca envolvendo as partículas de Y_2O_3 . Esta casca contém óxido de Cr e V, como pode ser observado na Figura 8c, que mostra a composição em função da distância. O centro da partícula corresponde à posição de 20 nm, onde a concentração de Y é maior. A concentração de Cr em torno de 10% é devido à presença de Cr na matriz.

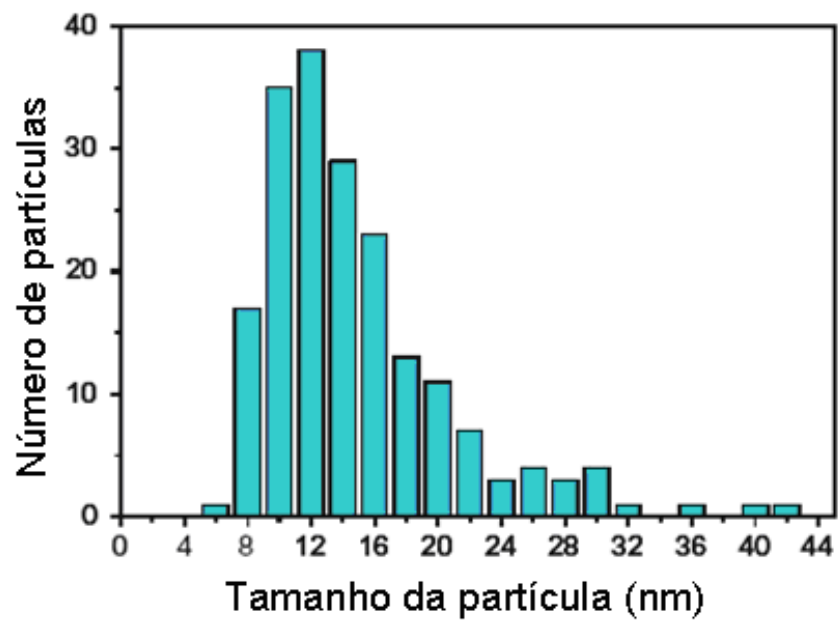


(a)

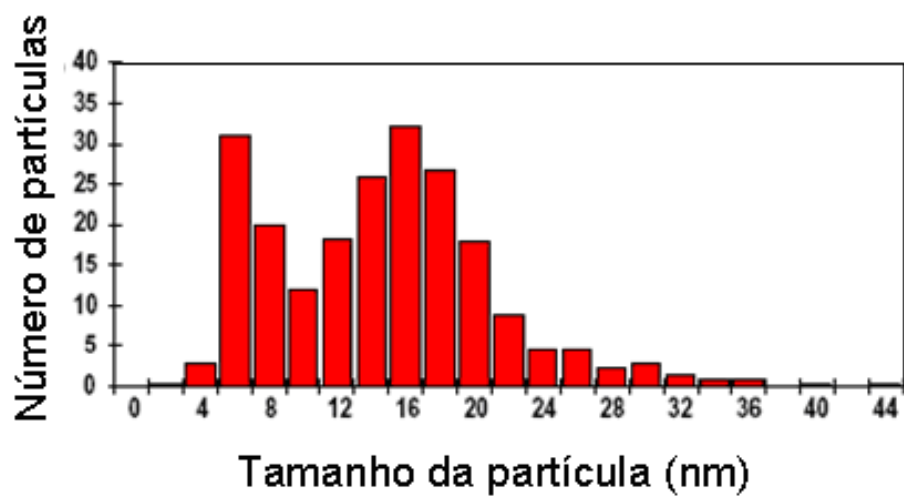


(b)

Figura 6: Micrografias (MET) dos aços de atividade reduzida: (a) ODS-Eurofer 9%Cr e (b) ODS 13%Cr (EISELT et al., 2009a)



(a)



(b)

Figura 7: Distribuição do tamanho das partículas de Y_2O_3 para os aços: (a) ODS-Eurofer 9%Cr e (b) ODS 13%Cr (adaptado de EISELT et al., 2009a).

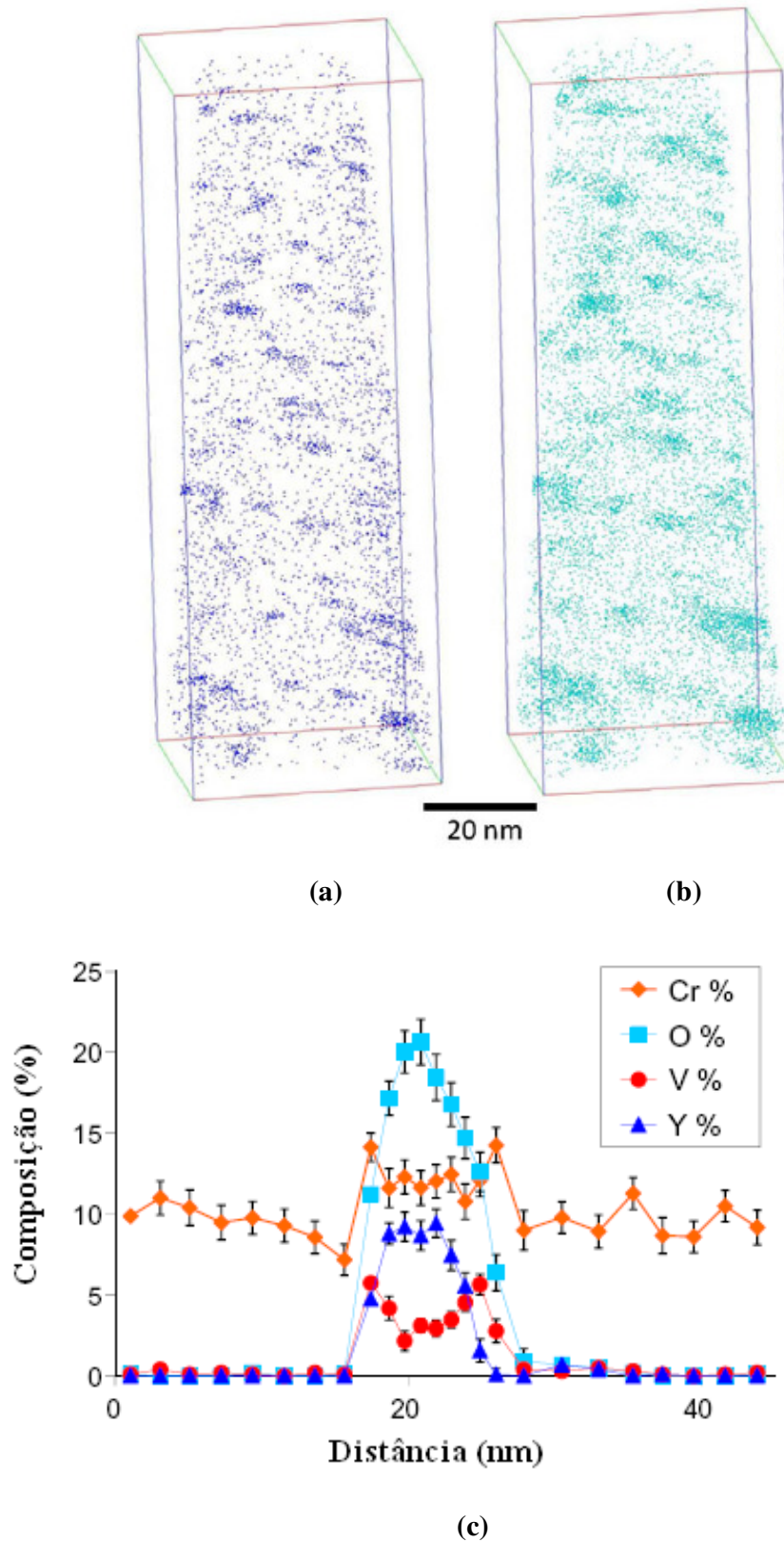


Figura 8: (a) e (b) Reconstituição em 3-D dos átomos de Y e O, respectivamente. (c) composição em função da distância para uma região com partícula. Informações obtidas por APT (adaptado de WILLIAMS et al., 2010).

Resultados de ensaios mecânicos para determinação do limite de resistência à tração são reportados para os aços ODS com 9 %Cr (ODS-Eurofer) e 13%Cr (EISELT et al., 2009b). Na Figura 9 são apresentados os resultados do limite de resistência à tração em função da temperatura. Na figura ainda são apresentados os valores obtidos para os aços sem a adição das partículas de óxido. Comparando os aços ODS-Eurofer e Eurofer, foi observado um aumento no limite de resistência à tração para o aço ODS-Eurofer. Este comportamento é atribuído à presença das partículas de óxido no aço ODS-Eurofer. Comportamento semelhante é observado quando os aços com 13%Cr com e sem (Fe 13%Cr) a adição de óxido são comparados. Com relação apenas aos aços ODS, não há uma diferença significativa no limite de resistência à tração, especialmente para temperaturas superiores à 500°C.

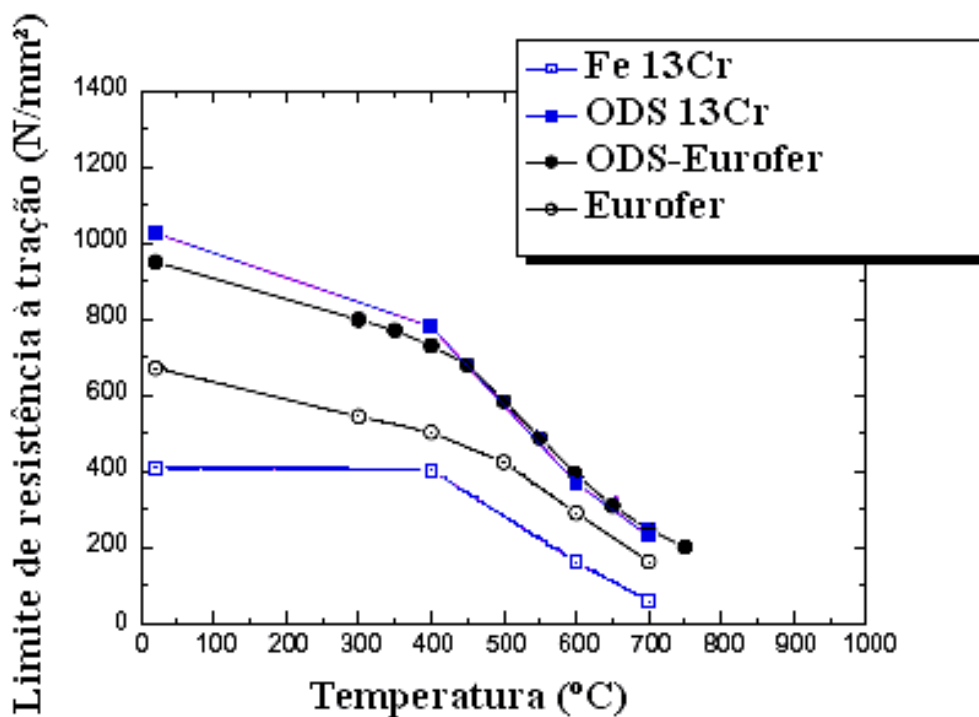
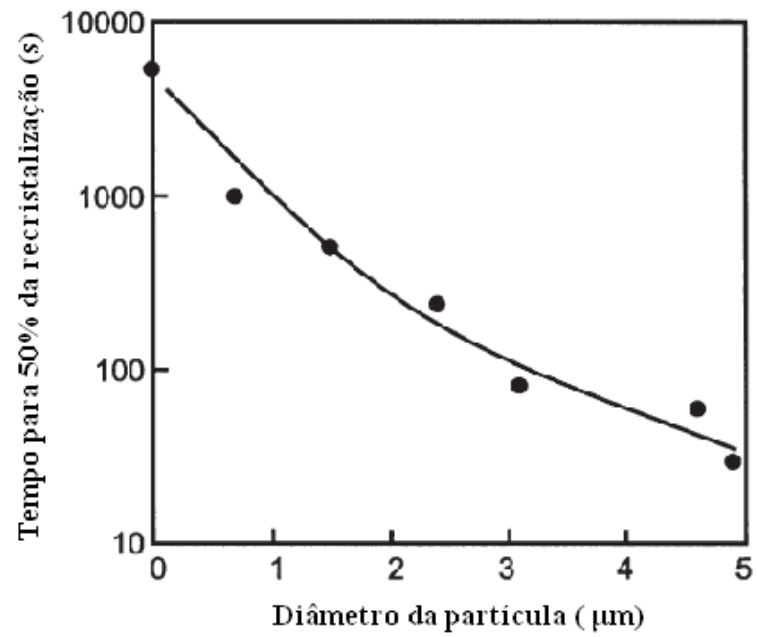


Figura 9: Comparação do limite de resistência à tração em função da temperatura do Eurofer, ODS-Eurofer, Fe-13%Cr e ODS 13%Cr (adaptado de EISELT et al., 2009b).

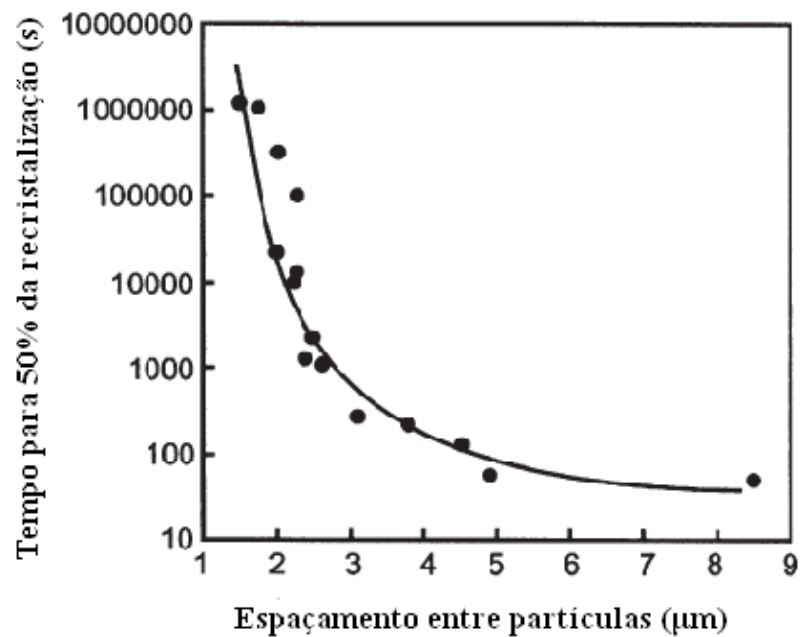
2.3 Efeito das partículas na recristalização

A recristalização envolve a formação de novos grãos livres de deformação e um subsequente crescimento dos mesmos consumindo regiões deformadas ou recuperadas. O potencial termodinâmico para a recristalização é a energia elástica armazenada na deformação na forma de lacunas e, especialmente, discordâncias (COTTERILL; MOULD, 1976; DOHERTY et al., 1997; HUMPHREYS; HATHERLY, 2004). A quantidade de energia armazenada na deformação é influenciada pela presença de partículas dispersas na matriz. Em geral, um aumento na quantidade de partículas aumenta a densidade de discordâncias e, conseqüentemente, o potencial termodinâmico para a recristalização. Porém, a distribuição das discordâncias varia consideravelmente de acordo com o tamanho das partículas. Durante a deformação, partículas grandes (em geral, maiores que 1 μm) contribuem para uma distribuição heterogênea das discordâncias. Estas se concentram na interface matriz-partícula que são sítios preferenciais para o início da recristalização (PSN). A nucleação por partículas ocorre não somente pela concentração de discordâncias ao redor das partículas, mas, principalmente, pelo desenvolvimento de subgrãos com elevada diferença de orientação em relação à matriz. Por outro lado, partículas finas propiciam uma distribuição mais homogênea das discordâncias e, como conseqüência, o número de sítios de nucleação da recristalização diminui (CHEN; TATLOCK; JONES, 2009; COTTERILL; MOULD, 1976; DOHERTY et al., 1997; HUMPHREYS; HATHERLY, 2004).

Outro fator que influencia a recristalização é o espaçamento entre as partículas. Este retarda ou até inibe a recristalização se for muito pequeno. Neste caso, os contornos de baixo ângulo são bloqueados pelas partículas antes de se tornarem contornos de alto ângulo, mais móveis e mais difíceis de serem bloqueados por elas. Para espaçamentos maiores a recristalização é facilitada e o tamanho de grão recristalizado é maior (COTTERILL; MOULD, 1976; DOHERTY et al., 1997; HAYAMA et al., 2004; HUMPHREYS; HATHERLY, 2004). As Figuras 10a e 10b mostram a influência do tamanho e espaçamento de partículas na recristalização de ligas de Al, respectivamente. O espaçamento e o tamanho a partir dos quais a recristalização é acelerada dependem do sistema em estudo e das condições de deformação, especialmente da quantidade de deformação. Um estudo comparando Fe e Al, com o mesmo grau de deformação, mostrou que o espaçamento crítico para o Fe é menor que para o Al (CAHN; HAASEN, 1996). Portanto, os estudos de diferentes sistemas em diferentes condições de deformação ainda são relevantes e necessários.



(a)



(b)

Figura 10: Efeito na recristalização (a) do tamanho e (b) espaçamento entre partículas em ligas de Al (adaptado de HUMPHREYS; HATHERLY, 2004).

O espaçamento entre as partículas incoerentes também está relacionado com o endurecimento de acordo com o mecanismo de Orowan. Neste caso, as discordâncias se curvam entre as partículas que atuam como barreiras à sua movimentação. A discordância pode envolver completamente a partícula deixando um anel ao redor da mesma e continuar seu movimento. O perímetro do anel de discordâncias deixado ao redor das partículas explica o encruamento sofrido por estes materiais. Para tanto, o espaçamento entre as partículas deve ser maior que 100 nm (DIENST, 1978). A Figura 11 mostra o endurecimento causado por partículas dispersas em alumínio em função do diâmetro da partícula. Observa-se que o endurecimento causado por partículas grosseiras, acima de 100 nm (0,1 µm) é muito pequeno. Entretanto, o endurecimento torna-se significativo à medida que o diâmetro das partículas diminui. A Equação 1 descreve o endurecimento de acordo com o mecanismo de Orowan:

$$\sigma = \sigma_o + \frac{Gb}{\lambda} \quad (1)$$

onde, **G** é o módulo de cisalhamento do material, **b** o módulo do vetor de Burgers, **λ** o espaçamento entre as partículas e **σ_o** é a tensão de escoamento do material sem partículas. O espaçamento entre as partículas pode ser estimado de acordo com a Equação 2.

$$\lambda = \frac{r}{\sqrt{f}} \quad (2)$$

Logo:

$$\sigma = \sigma_o + \frac{Gb\sqrt{f}}{r} \quad (3)$$

onde, **f** é a fração volumétrica das partículas e **r** o raio da partícula (DIENST, 1978; HORNBOGEN; WARLIMONT, 2001).

Com relação à dispersão de partículas de Y₂O₃ no aço com 9%Cr, Klimiankou; Lindau e Möslang (2004) reportaram a existência de coerência com a matriz em partículas bastante finas, com tamanhos de uns poucos nanômetros, utilizando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. Os autores puderam ainda identificar as relações de orientação entre a matriz (M) e as partículas de óxido (YO): [110]_{YO} || [111]_M e (111)_{YO} ||

(110) M. estes resultados mostram que ainda não há certeza sobre quais mecanismos efetivamente contribuem para o endurecimento destes materiais.

Com relação ao comportamento dos materiais endurecidos por dispersão de óxidos (ODS) durante o recozimento, alguns trabalhos reportam a ocorrência de recristalização primária seguida de recristalização secundária para obter microestruturas grosseiras (CAPDEVILA, 2005; CASTRO et al., 2009; CHEN; TATLOCK; JONES, 2009; GROSDIDIER; SUZON; WAGNER, 2004; HAESSNER, 1978; HAYAMA et al., 2004; HUPALO et al., 2004a, HUPALO et al., 2004b; LU et al., 2009; SANDIM; HAYAMA; RAABE, 2006; SUZOM; WAGNER; GROSDIDIER, 2003).

Há pelo menos dois fatores que atuam na recristalização desses materiais com partículas: (i) a energia armazenada na forma de defeitos que favorece a recristalização e (ii) a resistência imposta aos contornos pelas partículas que a inibe. As partículas de óxido finamente distribuídas na matriz causam uma força retardadora (*Zener pinning*) nas discordâncias livres e nos contornos, especialmente os de caráter de baixo ângulo. A migração dos contornos de alto ângulo é possível em altas temperaturas, onde a alta energia de ativação necessária para suprimir o efeito da força retardadora das partículas pode ser obtida (CHEN; TATLOCK; JONES, 2009; HUPALO et al., 2004b; RAABE; LÜCKE, 1992; SANDIM; HAYAMA; RAABE, 2006). A energia armazenada para a recristalização (E) pode ser estimada de acordo com a Equação 4:

$$E = \frac{Gb^2}{2} \rho \quad (4)$$

onde, ρ é a densidade de discordâncias. A energia retardadora devido às partículas (E_p) pode ser estimada de acordo com a Equação 5,

$$E_p = \frac{3f\gamma}{2r} \quad (5)$$

onde, γ é a energia dos contornos de grão. A energia retardadora é calculada assumindo uma distribuição homogênea de partículas na matriz. Quando a energia armazenada para a recristalização iguala-se a energia retardadora, a recristalização tende a ser suprimida (HAESSNER, 1978; HAYAMA et al., 2004; HUMPHREYS; HATHERLY, 2004).

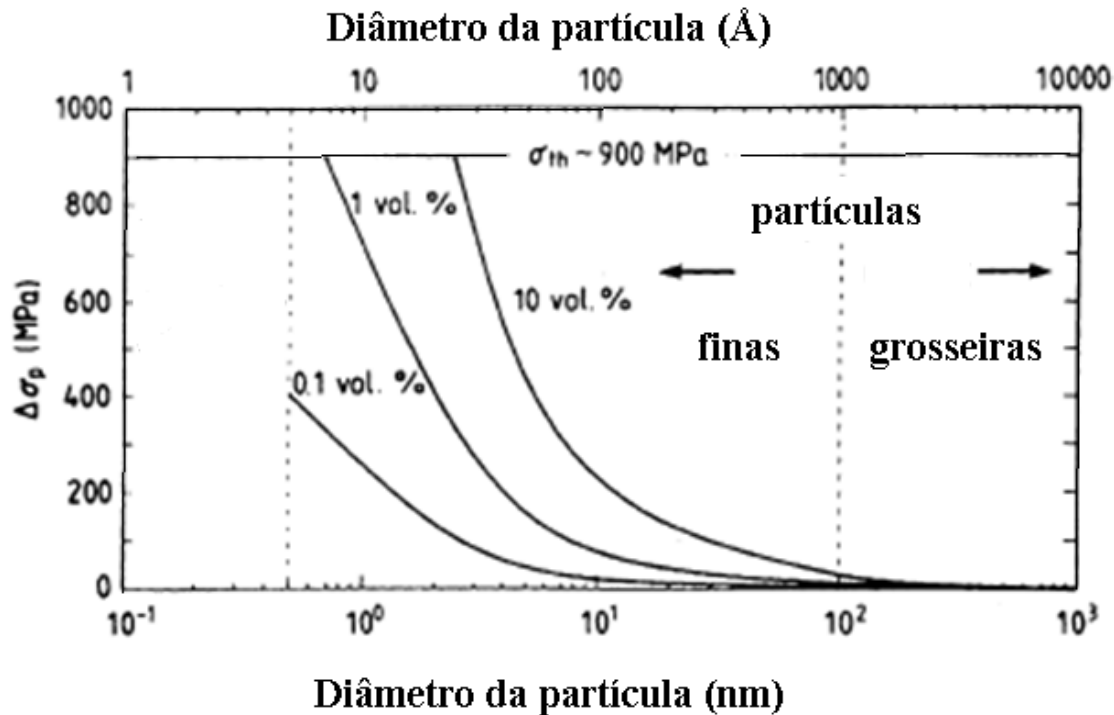


Figura 11: Endurecimento para o Al em função do diâmetro das partículas (adaptado de HORNBOGEN; WARLIMONT, 2001).

2.4 Magnetismo

Materiais ferromagnéticos, como o ferro α , são espontaneamente divididos em domínios magnéticos. Cada domínio possui uma magnetização espontânea que pode estar orientada aleatoriamente. Os domínios são separados por paredes de domínio. Sob a influência de um campo magnético, estas paredes tendem a se movimentar de modo a aumentar o volume dos domínios energeticamente favoráveis ao campo aplicado. Ou seja, quando um material ferromagnético que se encontra desmagnetizado é submetido a um campo, a distribuição dos domínios é modificada, dando origem à curva de magnetização inicial (linha cheia, Figura 12). A movimentação das paredes prossegue até a saturação, resultando na magnetização de saturação (M_s).

A magnetização é um processo irreversível, ou seja, se o campo aplicado for diminuído a curva não retornará ao seu trajeto inicial. Assim, sob ausência de campo, o material apresenta uma magnetização remanente (M_R). Para que o material esteja novamente desmagnetizado, um campo H_c (campo coercivo) deve ser aplicado, como

mostra a Figura 12 (CHEN, 1986; LACHEISSERIE; GIGNOUX; SCHLENKER, 2005; PADILHA, 1997; RENZETTI, 2008).

O campo coercivo, H_c , está relacionado com a microestrutura e variáveis como a densidade de discordâncias (ρ) e o tamanho médio dos grãos (d) o afetam. O campo coercivo H_c é proporcional à raiz quadrada da densidade de discordâncias (Equação 6). As discordâncias atuam como centros de aprisionamento para as paredes de domínio, impedindo a sua movimentação. Com relação ao tamanho de grão, quando este diminui, o aprisionamento das paredes aumenta. Grãos mais finos estão relacionados a uma maior quantidade de contornos que se constituem em obstáculos para a movimentação das paredes de domínio. O campo coercivo H_c é proporcional ao inverso do tamanho médio de grão, como descreve a Equação 7 (DUPRÉ et al., 2002; MARTÍNEZ-DE-GUERENU et al., 2004; RENZETTI, 2008; SABLİK, 2001; SABLİK; YONAMINE; LANDGRAF, 2004). Nas Equações 6 e 7 as grandezas k_1 e k_2 são constantes, respectivamente.

$$H_c \approx k_1 \rho^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$$H_c \approx \frac{k_2}{d} \quad (7)$$

A influência da microestrutura no campo coercivo é um fator de interesse no estudo de processos como a recuperação e recristalização. Estes processos causam mudanças na microestrutura dos materiais que, no caso de materiais ferromagnéticos, podem ser estudadas a partir de suas propriedades magnéticas (MARTÍNEZ-DE-GUERENU et al., 2004).

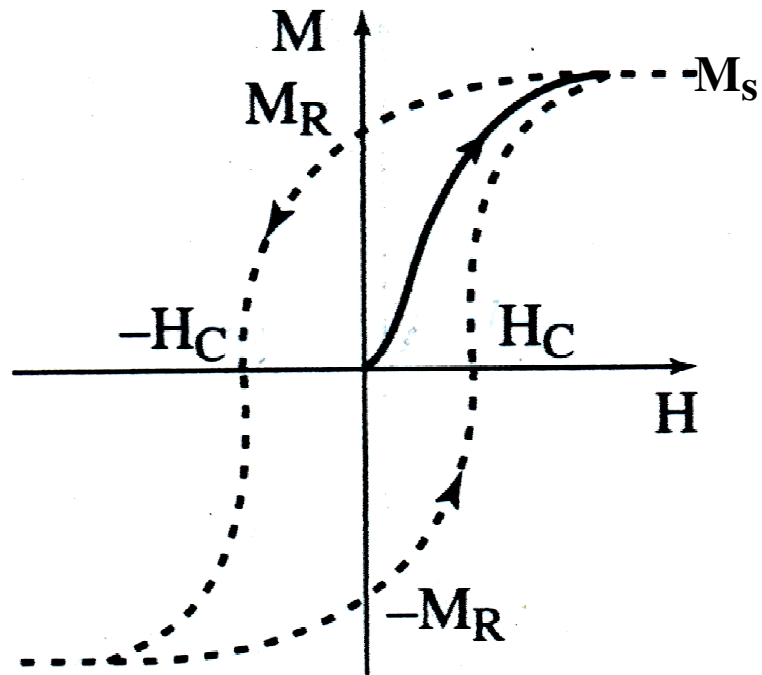


Figura 12: A linha cheia representa a curva de magnetização inicial de um material desmagnetizado. A linha pontilhada representa o laço de histerese. H_c , campo coercivo, M_s , magnetização de saturação e M_R , magnetização remanente (LACHEISSERIE; GIGNOUX; SCHLENKER, 2005).

3. Materiais e métodos

3.1 Materiais

Os materiais investigados neste trabalho são dois aços endurecidos por dispersão de óxidos de estrutura ferrítico-martensítica e ferrítica, respectivamente, com 9%Cr e 13%Cr em peso. O aço com 9%Cr foi processado pela Plansee AG (Áustria) e o aço com 13%Cr foi processado em escala laboratorial no *Karlsruhe Institute of Technology* (KIT, Karlsruhe, Alemanha). Nos dois casos, a rota escolhida envolveu a consolidação de uma mistura de pós (matriz metálica + dispersão de Y_2O_3) via prensagem isostática a quente. O aço com 9%Cr foi laminado a quente (laminação cruzada no campo austenítico) e revenido em 750°C por 2 h. Os materiais em questão serão referenciados no texto desta Tese como **9Cr** e **13Cr** e sua composição química encontra-se descrita na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química dos aços utilizados neste trabalho (% massa).

	Cr	W	Ta	V	C	Mn	Y_2O_3
9Cr	8,920	1,000	0,080	0,200	0,070	0,400	0,300
13Cr	13,010	0,900	0,015	0,020	0,056	-	0,300

3.2 Laminação a frio

Os aços 9Cr e 13Cr foram laminados a frio em múltiplos passes até cerca de 80% de redução da espessura. O aço 9Cr possuía dimensões iniciais de cerca de 200 mm de comprimento, 80 mm de largura e 6,25 mm de espessura. As dimensões iniciais do aço 13Cr eram 60 mm de comprimento, 16 mm de largura e 4 mm de espessura. Após cada passe, a espessura das chapas foi medida e esses valores encontram-se na Tabela 2. Para a laminação foi utilizado um laminador tipo *two-high/four-high* modelo 4-105 da Fenn instalado no LOM/EEL-USP.

Tabela 2 - Sequência de redução durante o processo de laminação para os aços 9Cr e 13Cr.

Passes	9Cr (mm)	13Cr (mm)
1°	6,13	3,68
2°	5,65	3,41
3°	5,13	3,34
4°	4,85	3,10
5°	4,55	3,04
6°	4,00	2,79
7°	3,75	2,68
8°	3,50	2,40
9°	3,30	2,32
10°	3,05	1,90
11°	3,00	1,83
12°	2,20	1,30
13°	1,84	1,17
14°	1,30	1,01
15°	1,20	0,90
16°	-	0,80

3.3 Dilatometria

Medidas de dilatometria foram realizadas para a determinação de temperaturas de transformação nos aços 9Cr e 13Cr. Para tanto, foram retiradas amostras em forma de cilindros com 2 mm de diâmetro e 20 mm de comprimento anteriormente ao processo de laminação. As medidas foram realizadas em um dilatômetro da Adamel Lhomargy LK02 instalado no CETEC (Minas Gerais). As taxas de aquecimento utilizadas foram 1, 5, e 30°C/s e as taxas de resfriamento foram estimadas em 10°C/s. A temperatura de patamar máxima foi de 1100°C com duração de 1 min. Os ensaios foram realizados em vácuo a 13,33 Pa.

3.4 Análise térmica diferencial (DTA)

Medidas de análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas nos aços 9Cr e 13Cr. O equipamento utilizado foi um DTA Labsys da Setaram instalado no LOM/EEL-USP. Dois experimentos foram realizados para cada aço. Um com taxa de aquecimento de 10°C/min e outro de 20°C/min e em ambos a taxa de resfriamento foi 20°C/min. As massas das amostras para as medidas foram de aproximadamente 80 mg. Os experimentos foram realizados em fluxo de argônio e em cadinhos de alumina.

3.5 Tratamento térmico das amostras

Após a laminação a frio, amostras das chapas do aço 9Cr e 13Cr foram retiradas descartando-se as bordas. Para isso foi utilizada uma cortadeira ISOMET 1000 da Buehler de baixa velocidade e disco diamantado. As amostras foram limpas no ultrassom com acetona e em seguida encapsuladas em vácuo em tubos de quartzo. Posteriormente, as amostras foram tratadas termicamente durante 1 h entre 200 e 800°C num forno Lindberg-Blue. Amostras também foram tratadas em 800°C entre 5 e 86400 min (60 dias) para avaliação da estabilidade microestrutural. Foram realizados tratamentos térmicos isócronos (1 h) em temperaturas superiores a 800°C até 1350°C. As amostras tratadas no campo austenítico (acima de 800°C) para o aço 9Cr foram revenidas em 550°C e 750°C por 2 h.

3.6 Preparação metalográfica

As amostras no estado recozido tiveram a face paralela à direção de laminação preparadas metalograficamente. Para tanto, as amostras foram embutidas a quente em resina fenólica e posteriormente lixadas e polidas mecanicamente. A etapa de polimento foi realizada em uma politriz automática da Leco, *Spectrum System™* 1000, utilizando-se feltro OP-CHEM e solução de polimento OP-U (Struers). Para melhor revelar a microestrutura do material, as amostras foram submetidas a um ataque químico utilizando-se 50 % álcool etílico comercial, 12,5% HNO₃ e 37,5% HCl. Após o ataque as amostras foram lavadas em água corrente e posteriormente submetidas à limpeza no ultrassom.

3.7 Medidas de dureza Vickers

Após a preparação metalográfica, foram feitas medidas de dureza Vickers nas amostras dos estados deformado e recozido. Foram realizadas aproximadamente 10 medidas de dureza com cargas de 200 e 300 g para os aços 9Cr e 13Cr durante 30 s, respectivamente. As medidas foram realizadas utilizando-se um microdurômetro Buhler modelo Micromet 2004.

3.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização microestrutural das amostras dos aços 9Cr e 13Cr recozidas foi realizada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura com filamento de tungstênio LEO modelo 1450VP instalado no LOM/EEL-USP. As imagens foram geradas no modo de elétrons retroespalhados (BSE) com uma tensão de 20 kV.

3.9 Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

O mapa de orientações e a microtextura de amostras representativas dos aços 9Cr e 13Cr recozidas a 800, 1100 e 1350°C por 1 h foram determinados com o auxílio da técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD- *Electron Backscatter Diffraction*) em amostras polidas e sem ataque químico.

Para tanto, foi utilizado um sistema de EBSD acoplado a um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (canhão de emissão de campo) JEOL modelo JSM-6500F instalado no MPI-E (Alemanha). O *step size* utilizado nos mapeamentos variou entre 20 e 1000 nm. Os dados das medidas de EBSD foram indexados e analisados com o auxílio de um *software* da TSL versão 5.0. Os resultados foram tratados mediante a aplicação do critério de limpeza $CI < 0,1$ (CI – *confidence index*) para remoção de pontos não-indexados.

3.10 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Chapas do aço 9Cr recozidas em 800°C por 48 h e 1100°C por 1 h e chapas do aço 13Cr recozidas em 800°C e 1100°C por 1 h foram observadas via microscopia eletrônica de transmissão. Duas chapas do aço 9Cr recozidas em 1100°C foram revenidas por 2 h, uma em 550°C e a outra em 750°C, para posterior observação no MET. Após os recozimentos, as chapas foram lixadas até espessura de 100 µm. Discos com 3 mm de diâmetro sofreram polimento eletrolítico final com uma solução de 80% de metanol e 20% H₂SO₄ (em volume) a 20°C e posterior desbaste iônico (*ion milling*). Os discos foram analisados no plano DL-DT (DL - direção de laminação e DT - direção transversal) utilizando-se dois microscópios, um Philips CM30 com tensão de aceleração de 200 kV e um Philips FEI TECNAI-20F, ambos instalados no KIT.

3.11 Ensaios de magnetização

Amostras do aço 9Cr no estado deformado e recozidas em diversas temperaturas foram cortadas com dimensões de aproximadamente 5 x 3 x 1,2 mm³. As amostras foram cortadas de dois modos distintos: (i) com a direção de laminação paralela à direção de aplicação do campo magnético e (ii) com a direção de laminação perpendicular à direção do campo magnético. Ambas com a maior dimensão (lado de 5 mm) paralela à direção do campo magnético aplicado. Foram obtidas curvas de magnetização para campo aplicado de até 15 kOe, em temperatura ambiente. O número de contagem de pontos durante a medida variou com o campo aplicado. No intervalo de 15 a 5 kOe o número total de pontos coletados foi de 10 pontos. De 5 a 0,5 kOe foram coletados 25 pontos. De 0,5 a -0,5 kOe (inversão no sentido do campo aplicado) o número total de pontos coletados foi de 25 pontos. A razão para tal metodologia deve-se ao fato de que ela melhora a definição das curvas facilitando a determinação de H_c. As medidas foram realizadas utilizando-se um magnetômetro de amostra vibrante (VSM – *vibrating sample magnetometer*) instalado no Instituto de Física da USP em São Paulo.

3.12 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X foi utilizada para a determinação da textura cristalográfica das chapas e na determinação da densidade de discordâncias.

Amostras do aço 9Cr no estado deformado e recozido foram lixadas e polidas até a metade da espessura e posteriormente foram realizadas medidas de difração de raios X de alta resolução (Síncrotron). Os experimentos foram realizados no Laboratório Nacional de luz Síncrotron, LNLS (Projeto nº 9761/2010). As medidas foram realizadas utilizando um feixe de luz monocromático com comprimento de onda, λ , igual a 0,11258 nm. Um monocristal de Ge (111) foi utilizado para aumentar a resolução em ± 5 eV. Varreduras rápidas com passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 1 s foram efetuadas entre ângulos $30^\circ \leq 2\theta \leq 115^\circ$ para determinar as posições dos picos. Posteriormente, foram realizadas varreduras lentas com passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 40 s em torno de cada pico. Pelo menos 7 picos individuais foram medidos para cada amostra. A parcela da largura do pico correspondente ao equipamento foi corrigida por meio de um padrão LaB₆. Os difratogramas foram analisados com o auxílio do programa Profile-Fit 1.0.

A difração de raios X num goniômetro de textura MPD Philips, instalado no Instituto de Física de Rosário (Argentina), foi realizada para a obtenção da textura para o aço 9Cr nos estados deformado e recozido. Para as medidas de textura, as chapas foram lixadas até a metade da espessura para assegurar que estas fossem realizadas em uma região de deformação homogênea. Para tanto, utilizou-se uma radiação CuK _{α} (40 kV, 20 mA) com passo de 5° . O processamento das figuras de pólo e as funções distribuição de orientação (ODF) foi realizado utilizando-se o *software* popLA.

4. Resultados e discussão

4.1 Curvas dilatométricas

Os valores das temperaturas de transformação de fase, A_{c1} , A_{c3} e M_s para o aço 9Cr e 13Cr em função da taxa de aquecimento encontram-se na Tabela 3. Nas Figuras 13 e 14 são apresentadas as curvas dilatométricas com taxa de aquecimento de 5°C/s para os aços 9Cr e 13Cr, respectivamente. A_{c1} é a temperatura de transição na qual o material deixa o campo ferrítico para o campo bifásico $\alpha + \gamma$. A_{c3} corresponde à temperatura na qual o material transita do campo bifásico para o monofásico (γ).

Os resultados mostram que a máxima temperatura de estabilidade da estrutura ferrítica para o 9Cr é aproximadamente 850°C. Durante o resfriamento, toda a austenita formada transformou-se em martensita. A temperatura de início da transformação martensítica, M_s , é aproximadamente 350°C. O aço 13Cr apresentou uma discreta mudança no comportamento da curva dilatométrica. A temperatura A_{c1} e M_s para este aço é aproximadamente 940°C e 340°C, respectivamente.

A mudança observada no comportamento do aço 13Cr foi inesperada, uma vez que sua formulação foi calculada de modo a possuir uma estrutura ferrítica. É importante mencionar que para aços baixo carbono a transformação de ferrita para austenita é acompanhada por uma significativa contração no comprimento da amostra e esta aumenta com a diminuição no teor de carbono (GARCÍA de ANDRÉS et al., 2002). Possíveis explicações para a discreta mudança no comportamento da curva dilatométrica serão abordadas nos itens 4.3 e 4.4.

As temperaturas de início da transformação martensítica (M_s) obtidas experimentalmente para os aços 9Cr e 13Cr foram comparadas com os valores obtidos por meio das Equações 8 e 9 (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; MAGNER et al., 2002). No caso do aço 13Cr, admite-se a ocorrência de transformação martensítica. Vale a ressalva que existem diversas equações empíricas como estas reportadas na literatura. Os valores da concentração dos elementos são dados em % mássica.

$$M_s \text{ (}^\circ\text{C)} \cong 539 - 423\%C - 30,4\%Mn - 17,7\%Ni - 12,1\%Cr - 7,5\%Mo \quad (8)$$

$$M_s \cong 388^\circ\text{C para o aço 9Cr}$$

$$M_s \cong 356^\circ\text{C para o aço 13Cr}$$

$$M_s \text{ (}^\circ\text{C)} \cong 561 - 474\%C - 33\%Mn - 17\%Ni - 17\%Cr - 21\%Mo \quad (9)$$

$$M_s \cong 361^\circ\text{C para o aço 9Cr}$$

$$M_s \cong 305^\circ\text{C para o aço 13Cr}$$

Os valores obtidos experimentalmente para os aços 9Cr e 13Cr, 350°C e 340°C, respectivamente, apresentam uma boa concordância com os valores obtidos nas equações. Deve-se ressaltar que existem, ainda, artigos na literatura que reportam a dependência de M_s com o tamanho de grão austenítico (GUIMARÃES, 2008; LEE; LEE, 2005). As Equações 8 e 9 tratam apenas da influência dos elementos ferritizantes (Cr e Mo) e austenitizantes (C, Ni e Mn) na estimativa de M_s . As composições química detalhadas dos aços 9Cr e do aço 13Cr encontram-se nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

Tabela 3 - Temperaturas de transformação de fases A_{c1} , A_{c3} e M_s , dos aços 9Cr e 13Cr em função da taxa de aquecimento.

Aço	Taxa ($^\circ\text{C/s}$)	A_{c1} ($^\circ\text{C}$)	A_{c3} ($^\circ\text{C}$)	M_s ($^\circ\text{C}$)
9Cr	1	835	915	345
	5	850	940	350
	30	875	985	360
13Cr	1	920	940	340
	5	940	960	340
	30	990	1010	340

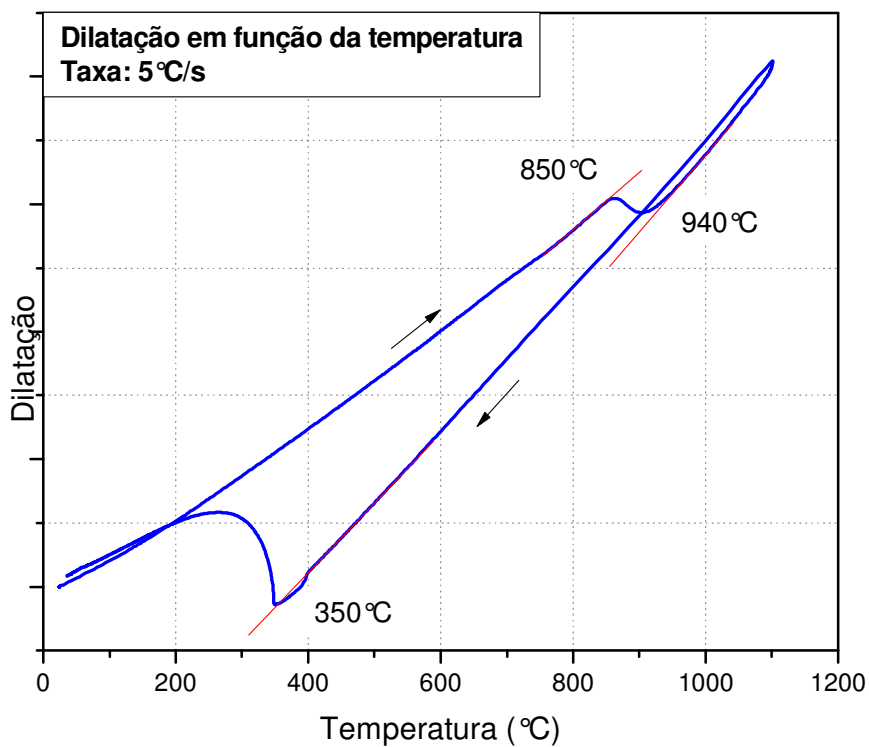


Figura 13: Dilatação em função da temperatura para o aço 9Cr com taxa de aquecimento de 5°C/s.

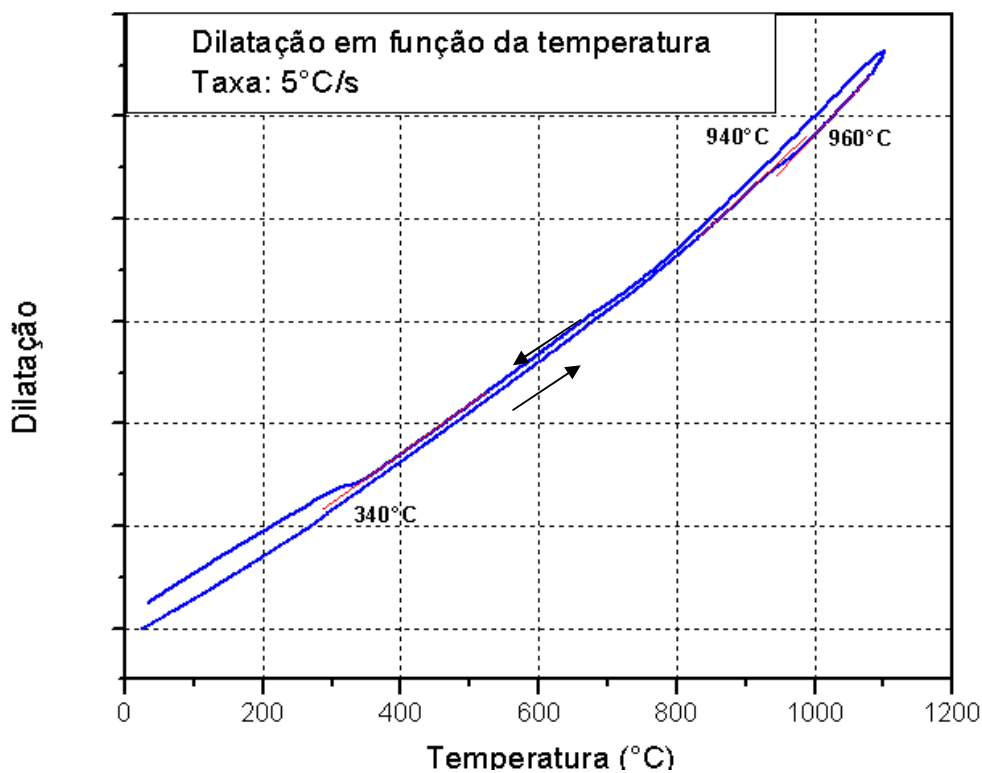


Figura 14: Dilatação em função da temperatura para o aço 13Cr com taxa de aquecimento de 5°C/s.

Tabela 4 - Composição química nominal fornecida pelo KIT do aço 9Cr em % mássica. Ferro complementa a composição.

Elemento	% em massa	Elemento	% em massa
Cr	8,92000 ± 0,03000	Y	0,19200 ± 0,00500
C	0,07100 ± 0,00050	Nb	0,00021 ± 0,00001
Mn	0,40800 ± 0,00500	Mo	0,00370 ± 0,00010
Si	0,11100 ± 0,00050	Ni	0,05120 ± 0,00030
P	0,01050 ± 0,00100	Cu	0,01270 ± 0,00040
S	0,00310 ± 0,00010	Al	0,00360 ± 0,00020
V	0,19300 ± 0,00050	Ti	0,00070 ± 0,00005
W	1,11000 ± 0,03000	Co	0,01110 ± 0,00005
Ta	0,08100 ± 0,00050	O	0,14400 ± 0,00200
B	0,00090 ± 0,00010	N	0,02780 ± 0,00020

Tabela 5 - Composição química nominal fornecida pelo KIT do aço 13Cr em % mássica. Ferro complementa a composição.

Elemento	% em massa	Elemento	% em massa
Cr	12,9800	Y	0,19200 ± 0,00500
C	0,05600 ± 0,00100	Nb	< 0,00200
Mn	0,05220 ± 0,00060	Mo	0,02540 ± 0,00010
Si	-	Ni	0,03090 ± 0,00010
P	< 0,01000	Cu	0,01150 ± 0,00030
S	< 0,00150	Al	0,00200 ± 0,00010
V	0,01930 ± 0,00020	Ti	0,22400 ± 0,00600
W	0,89600 ± 0,01900	Co	0,17600 ± 0,00300
Ta	< 0,01500	O	0,14400 ± 0,01300
B	< 0,00500	N	0,02700 ± 0,00050

4.2 Análise térmica diferencial (DTA)

Nas Figuras 15 e 16 são mostrados os resultados das medidas de DTA para os aços 9Cr e 13Cr com taxa de aquecimento de 10°C/min. Na legenda das figuras, *exo* e *endo* correspondem às reações exotérmicas e endotérmicas, respectivamente. Os pontos marcados com 1, 2 e 3 na Figura 15 correspondem, respectivamente, a temperatura de Curie⁶, transformação de ferrita para austenita e ao ponto de fusão. A temperatura de Curie para o aço em questão é aproximadamente 753°C. Este valor é próximo ao reportado para o ferro puro, 771°C (OGUCHI; TERAURA; HAMADA, 1983). A partir do ponto 2, os valores de A_{c1} e A_{c3} foram determinados como sendo iguais a 840 e 910°C, respectivamente. Estes valores apresentaram boa concordância com os valores obtidos nas medidas de dilatométrica. O valor encontrado para a temperatura de fusão do aço 9Cr foi de aproximadamente 1532°C. Para o aço 13Cr a temperatura de fusão foi de aproximadamente 1512°C (ponto 1 da Figura 16).

Nas Figuras 17 e 18 são mostrados os resultados das medidas de DTA com taxa de aquecimento de 20°C/min para os aços 9Cr e 13Cr, respectivamente. A seta na Figura 17 indica a temperatura na qual ocorre a transformação em ferrita delta (Fe- δ), aproximadamente 1340°C, temperatura esta bem próxima da máxima temperatura de tratamento térmico investigada nesta Tese. Nesta figura também estão presentes os picos relacionados com a temperatura de Curie e de transformação ferrita para austenita. Para o aço 13Cr (Figura 18), apenas o pico correspondente à temperatura de Curie (~ 717°C) é observado. Estes resultados sugerem que o aço 13Cr apresentou estrutura ferrítica em toda a faixa de temperatura. Deve-se ressaltar que nas medidas de DTA, eventuais transformações de fases envolvem quantidades de calor liberadas ou absorvidas muito pequenas, difíceis de serem detectadas. Além disso, no presente caso, a fração volumétrica de martensita no aço 13Cr deve ser baixa (ver item 4.4), dificultando sua detecção via DTA. Os resultados, tanto para o aço 9Cr quanto para o 13Cr, indicam que as transformações ocorridas nos materiais são reversíveis. Na curva de DTA do aço 13Cr (Figura 16) observa-se um pico durante o resfriamento. Entretanto, este não foi observado na curva da Figura 18, que corresponde a uma mesma taxa de resfriamento (20°C/min). Isto pode ter ocorrido por alguma perturbação no sistema durante a realização da medida.

⁶ A temperatura de Curie é aquela onde o material deixa de ter comportamento ferromagnético e passa a ser paramagnético.

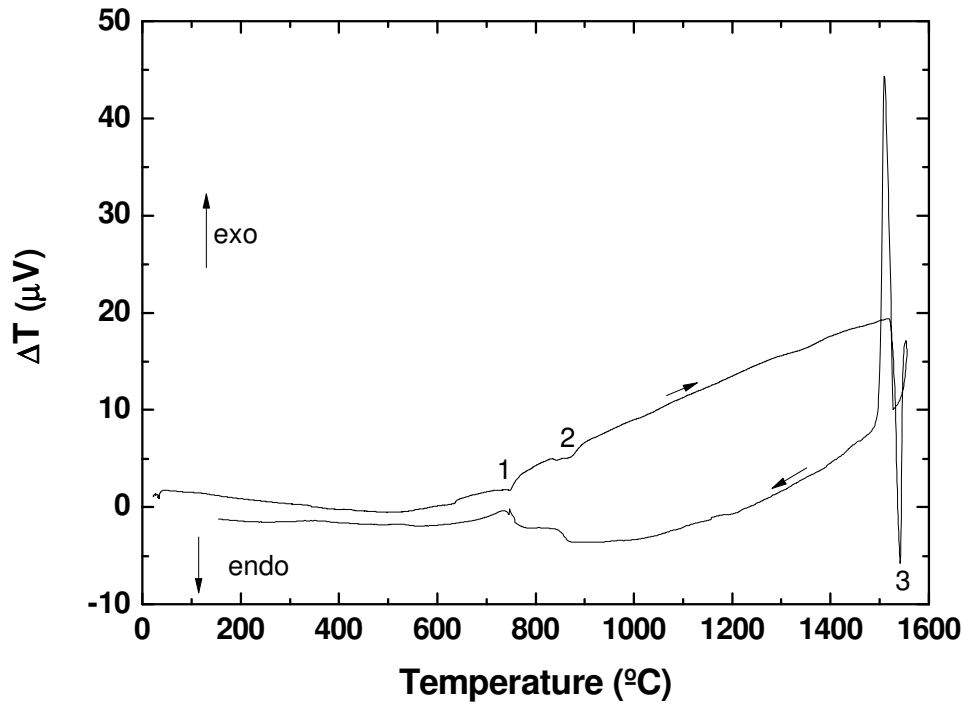


Figura 15: Curvas de DTA com taxa de aquecimento $10^{\circ}C/min$ para o aço 9Cr. Os pontos marcados com 1, 2 e 3 correspondem, respectivamente, à temperatura de Curie, A_{C1} e fusão.

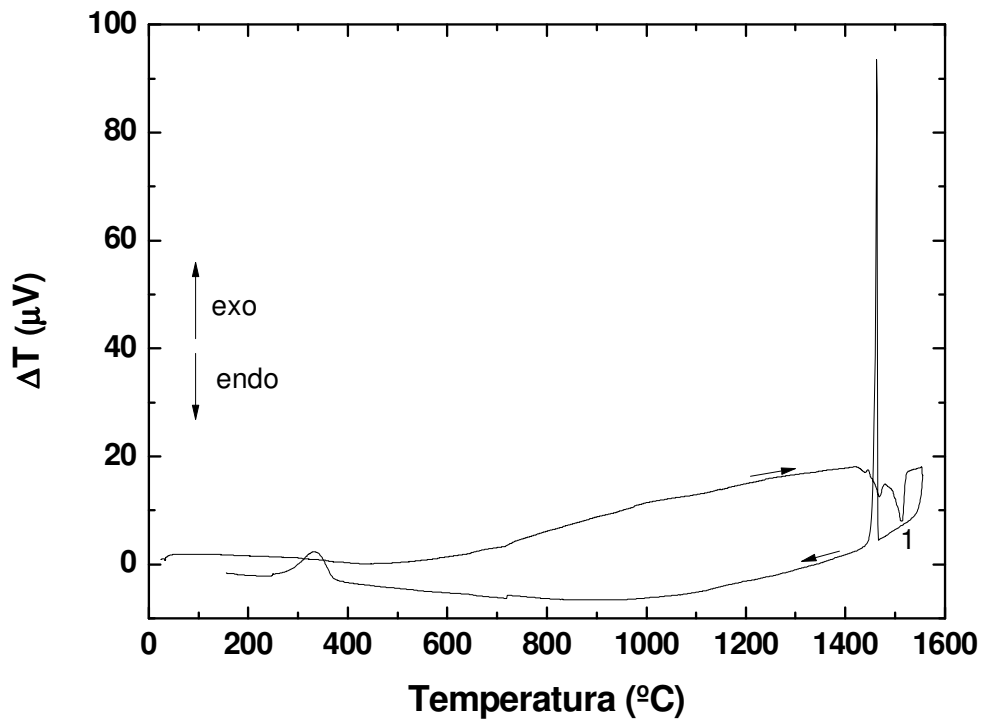


Figura 16: Curvas de DTA com taxa de aquecimento $10^{\circ}C/min$ para o aço 13Cr. O ponto marcado com 1 corresponde à temperatura de fusão.

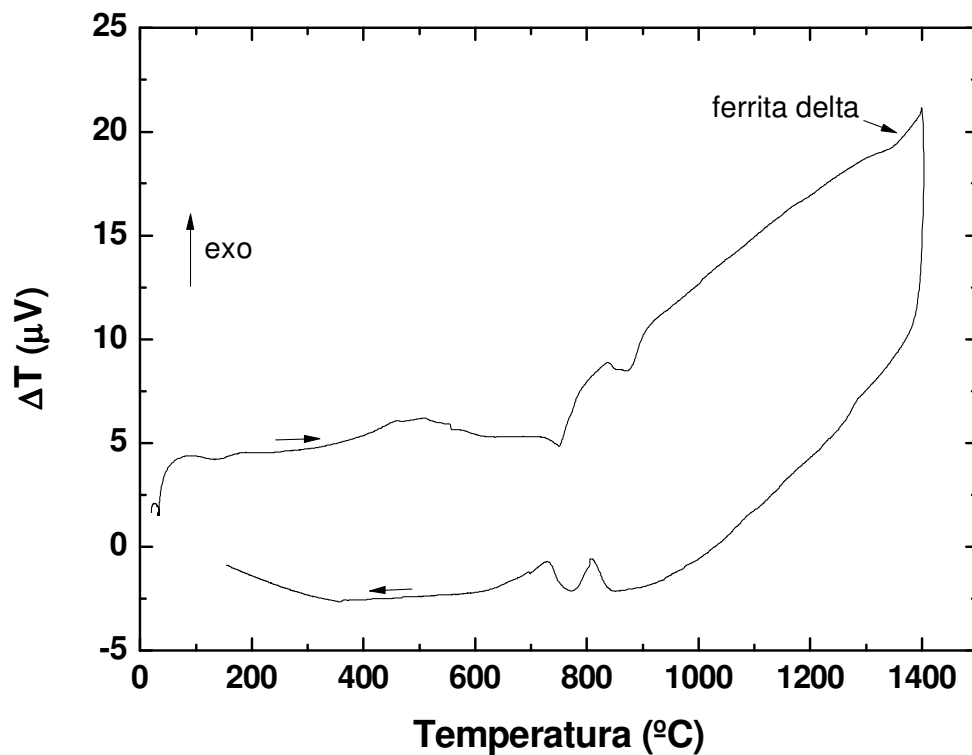


Figura 17: Curvas de DTA com taxa de aquecimento 20 $^{\circ}C$ /min para o aço 9Cr. A seta indica a transformação em ferrita delta (Fe- δ).

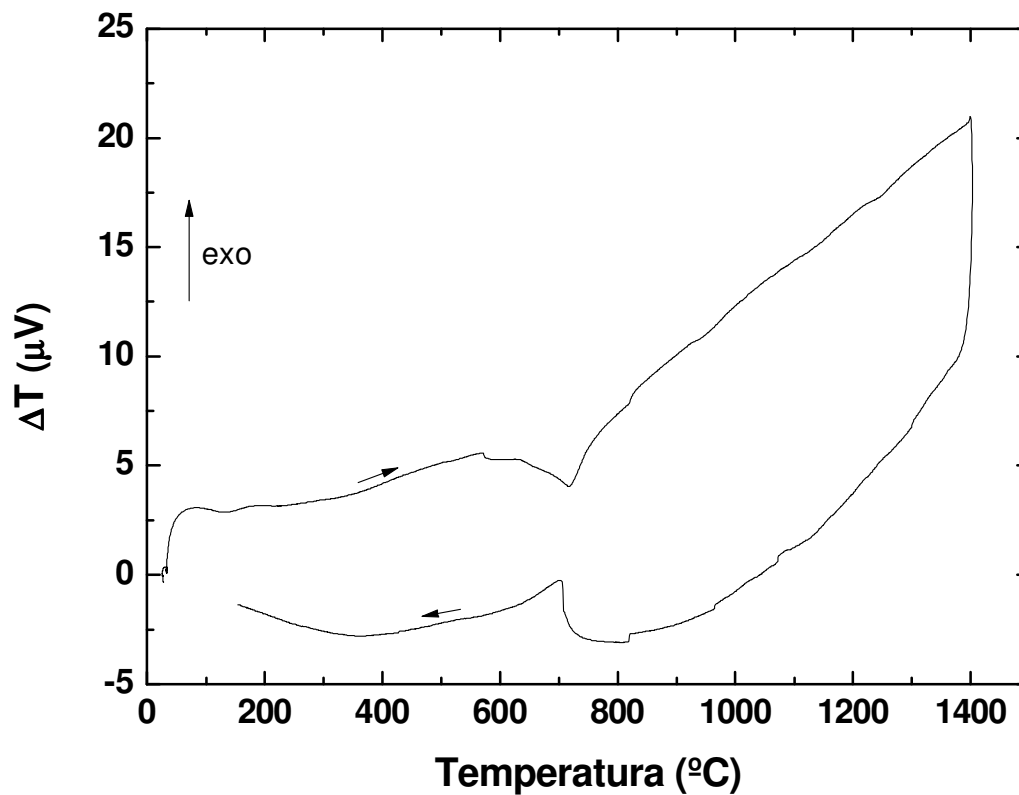


Figura 18: Curvas de DTA com taxa de aquecimento 20 $^{\circ}C$ /min para o aço 13Cr.

4.3 Curvas de amolecimento

Amostras dos aços 9Cr e 13Cr foram recozidas no campo ferrítico em temperaturas variando de 300 a 800°C durante 1 h para avaliar a estabilidade microestrutural e o comportamento frente ao amolecimento. Após cada tratamento foram realizadas medidas de dureza Vickers e esses valores são mostrados na Figura 19. Para o aço 9Cr, os valores de dureza Vickers nas temperaturas de 25 e 800°C são iguais a 425 e 396 HV-0,2, respectivamente. Isto resulta em um amolecimento total de aproximadamente 7%. Com relação ao aço 13Cr, o amolecimento foi ainda menor, aproximadamente 4%. Os valores de dureza Vickers para o aço 13Cr nas temperaturas de 25 e 800°C são 428 e 412 HV-0,3, respectivamente. O pequeno amolecimento obtido para as amostras é consequência da presença de partículas que dificultam a movimentação dos contornos.

A partir dos resultados da Figura 19, a temperatura de 800°C foi escolhida para os recozimentos utilizados para avaliar a cinética de amolecimento. Os resultados de dureza Vickers dos tratamentos realizados nesta temperatura para os aços 9Cr e 13Cr são mostrados na Figura 20. É possível observar que mesmo para tempos longos de tratamento, 14400 min (10 dias), não houve amolecimento significativo para os dois aços. Os altos valores do desvio-padrão do aço 13Cr, observados nas Figuras 19 e 20, são resultados de uma microestrutura mais heterogênea. Amostras deste aço foram obtidas apenas em escala laboratorial (massa inferior a 500 g). De um modo geral, regiões com grãos mais grosseiros coexistem com regiões mais refinadas, contribuindo para aumentar a dispersão dos resultados (EISELT et al., 2009a). No item 4.4 serão apresentadas de forma mais elucidativa as microestruturas dos aços após tratamentos térmicos. Para o aço 9Cr foram realizados recozimento isotérmicos em 800°C até 86400 min (60 dias). Os resultados referentes a esses tratamentos térmicos adicionais são mostrados na Figura 21. Para as amostras tratadas em tempos longos, também não houve um amolecimento significativo. Entretanto, é possível observar uma maior dispersão dos valores em torno da média, maior desvio padrão. Isto pode indicar um aumento na presença de regiões que sofreram um maior amolecimento.

Com base nos resultados apresentados, foram realizados recozimentos no campo austenítico para o aço 9Cr para avaliar o amolecimento em temperaturas mais altas. O aço 13Cr também foi recozido em temperaturas elevadas. Para tanto, amostras foram tratadas termicamente durante 1 h em até 1350°C (Figura 22). Nesta figura observa-se um aumento na dureza Vickers das amostras do aço 9Cr tratadas em temperaturas acima de 800°C. Isto

se deve ao fato da formação de martensita neste aço. A martensita formada neste caso é macia (pequena distorção devido ao baixo teor de carbono no aço), explicada pelo aumento não tão elevado no valor de dureza Vickers. Na temperatura de 1350°C observou-se uma queda brusca no valor de dureza.

Para o aço 13Cr tratado em temperaturas acima de 800°C, observou-se também um aumento no valor da dureza Vickers nas amostras resfriadas até a temperatura ambiente. A hipótese mais provável seria a formação de martensita durante o resfriamento ao ar. Como já mencionado anteriormente, este aço foi processado para possuir uma estrutura perfeitamente ferrítica. Entretanto, os resultados de dureza e de dilatométrica sugerem que há uma mudança de fase. Este resultado também é compatível com as microestruturas previstas no diagrama de Schaeffler (Figura 23) para o aço 13Cr, que possui teores de cromo (Cr_{eq}) e níquel (Ni_{eq}) equivalentes iguais a 13% e 1,7%, respectivamente. De acordo com o diagrama, o aço 13Cr (ponto marcado em azul) estaria em uma região onde coexistem as estruturas ferrítica e martensítica.

O diagrama de Schaeffler prevê uma microestrutura totalmente martensítica para o aço 9Cr (ponto marcado em vermelho na Figura 23). Os teores de Cr_{eq} e Ni_{eq} para este aço são iguais a 9% e 2,4%, respectivamente. É importante mencionar que o diagrama de Schaeffler foi construído originalmente para prever microestruturas em aços oriundas do processo de soldagem, onde taxas de resfriamento relativamente altas estão presentes. Em todo o caso, os resultados são comparáveis, uma vez que a taxa de resfriamento nas amostras recozidas pode ser relativamente alta devido ao pequeno tamanho das mesmas. Existem versões modificadas do diagrama de Schaeffler com diferentes formas empíricas de cálculo dos valores de Ni_{eq} e Cr_{eq} (WOO; KIKUCHI, 2002; GINZBURG; BALLAS, 2000). Nestes dois casos adicionais, para a composição dos aços investigados, os resultados foram mantidos, ou seja, previsão de microestrutura martensítica para o aço 9Cr e ferrítico-martensítica para o aço 13Cr.

O amolecimento significativo em 1350°C para os dois aços está de acordo com o descrito na literatura para os aços endurecidos por dispersão de óxido ($0,9 T_f$) (BHADESHIA, 1997). Nesta temperatura os contornos de alto ângulo poderiam, mais facilmente, superar a barreira imposta pelas partículas de Y_2O_3 . Outra razão para o amolecimento seria o crescimento do grão austenítico. Neste caso, os grãos austeníticos seriam maiores com o aumento da temperatura, resultando em ripas de martensita maiores e conseqüentemente mais macias.

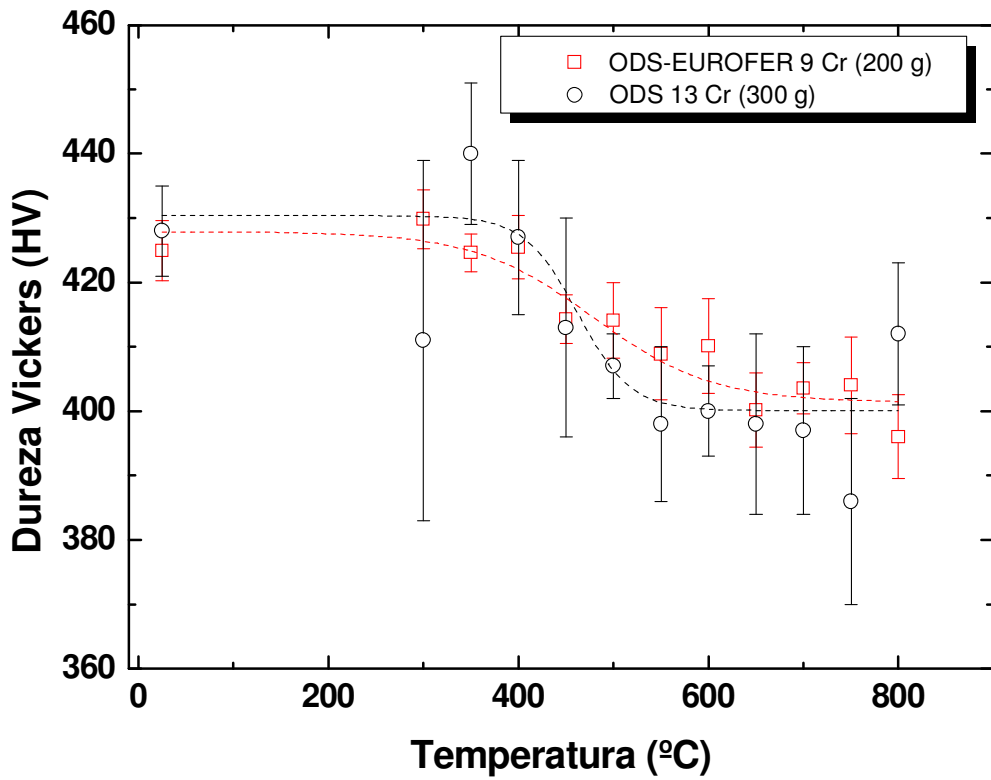


Figura 19: Curvas de amolecimento para os aços 9Cr e 13Cr recozidos entre 300 e 800°C por 1 h.

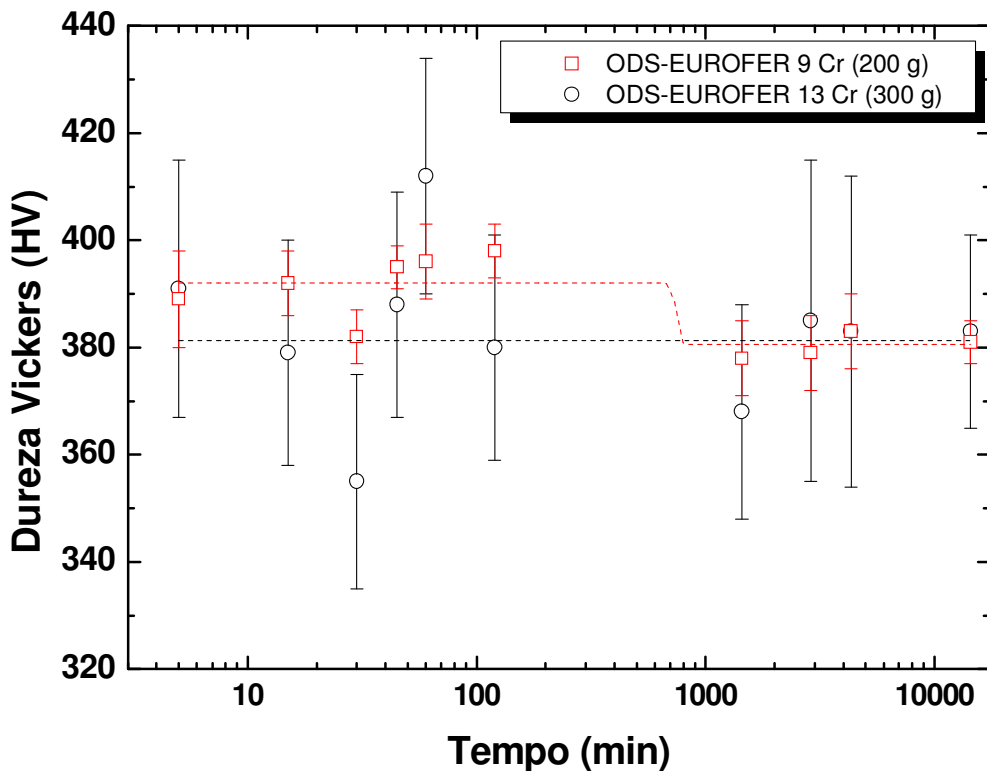


Figura 20: Curvas de amolecimento para os aços ODS 9Cr e 13Cr tratados isotermicamente em 800°C.

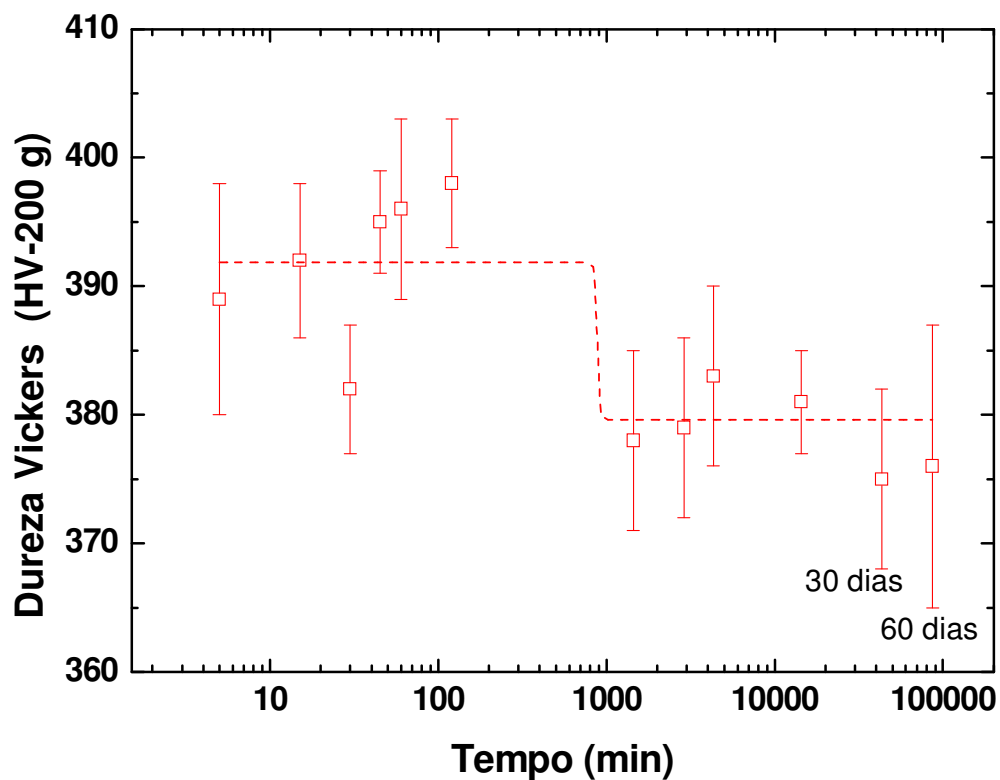


Figura 21: Curvas de amolecimento para os aços ODS 9Cr e tratados is termicamente em 800°C.

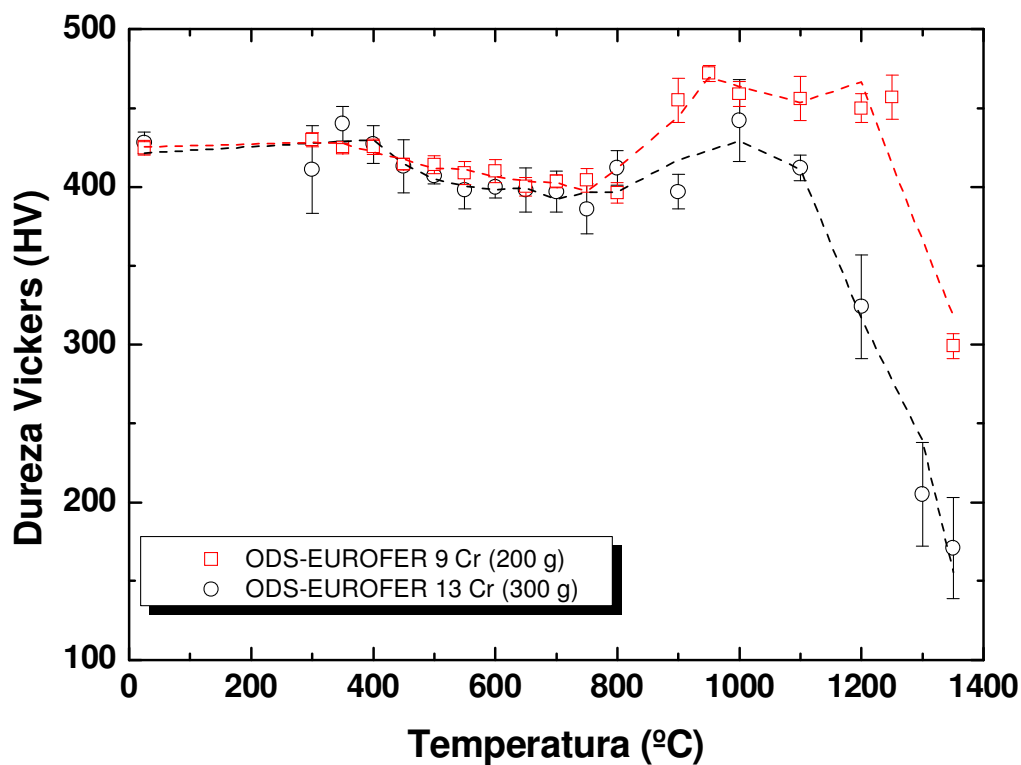


Figura 22: Curvas de amolecimento para os aços 9Cr e 13Cr recozidos entre 300 e 1350°C por 1 h.

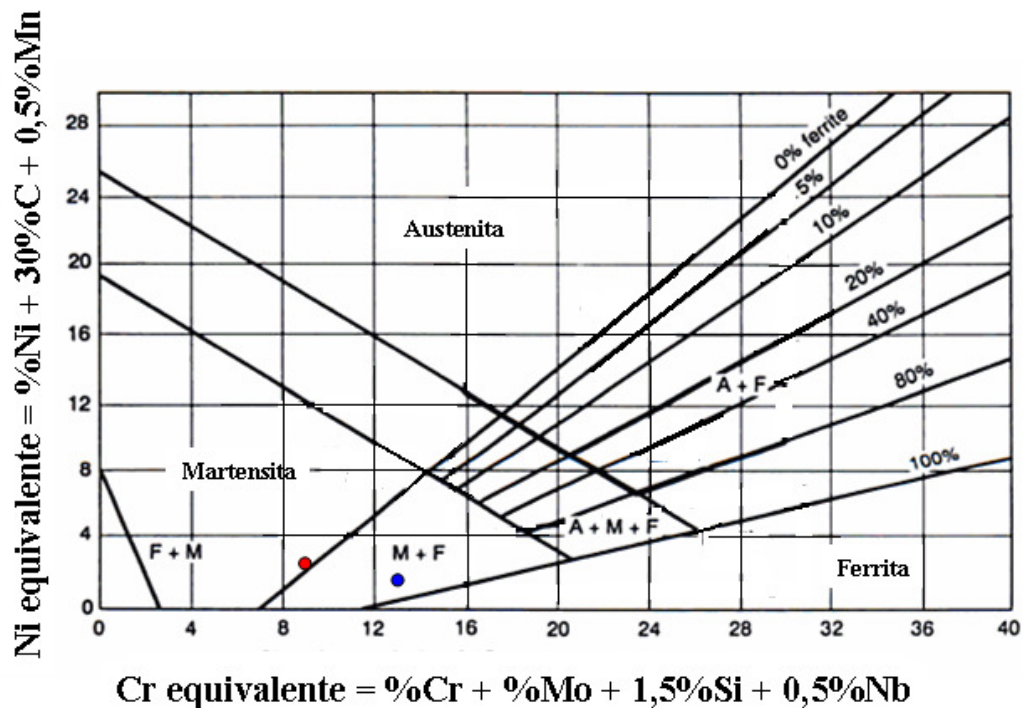


Figura 23: Diagrama de Schaeffler. Marcados em vermelho está o ponto referente ao aço 9Cr e azul ao 13Cr (adaptado de BEDDOES; PARR, 1999).

As amostras do aço 9Cr recozidas em temperaturas acima de 800°C foram posteriormente revenidas em 750°C por 2 h. Algumas amostras também foram revenidas em 550°C por 2 h. A Figura 24 mostra os resultados de dureza Vickers obtidos para as amostras revenidas. Nesta figura também são mostrados os resultados dos tratamentos térmicos realizados entre 300 e 1350°C para o aço 9Cr. A escolha para essas temperaturas de revenimento se deve ao fato de que estas são as comumente utilizadas para o aço em questão. Um estudo baseado na temperatura de transição dúctil-frágil mostrou que um revenimento em 750°C por 2 h é o ideal neste caso (LU et al., 2009).

Nas amostras revenidas há a decomposição da martensita e o amolecimento torna-se mais pronunciado. O amolecimento foi maior para as amostras revenidas em 750°C. O amolecimento obtido, neste caso, para a temperatura de 1350°C foi bastante significativo, aproximadamente 54%. Resultado semelhante foi observado por Lu et al. (2009) em um aço com composição muito próxima a do aço 9Cr. Eles avaliaram a influência da temperatura de têmpera na dureza e no tamanho de grão. Para tanto, realizaram recozimentos entre 980 e 1350°C por 30 min e posterior revenimento em 700°C por 2 h. O amolecimento significativo citado foi para a amostra tratada em 1350°C.

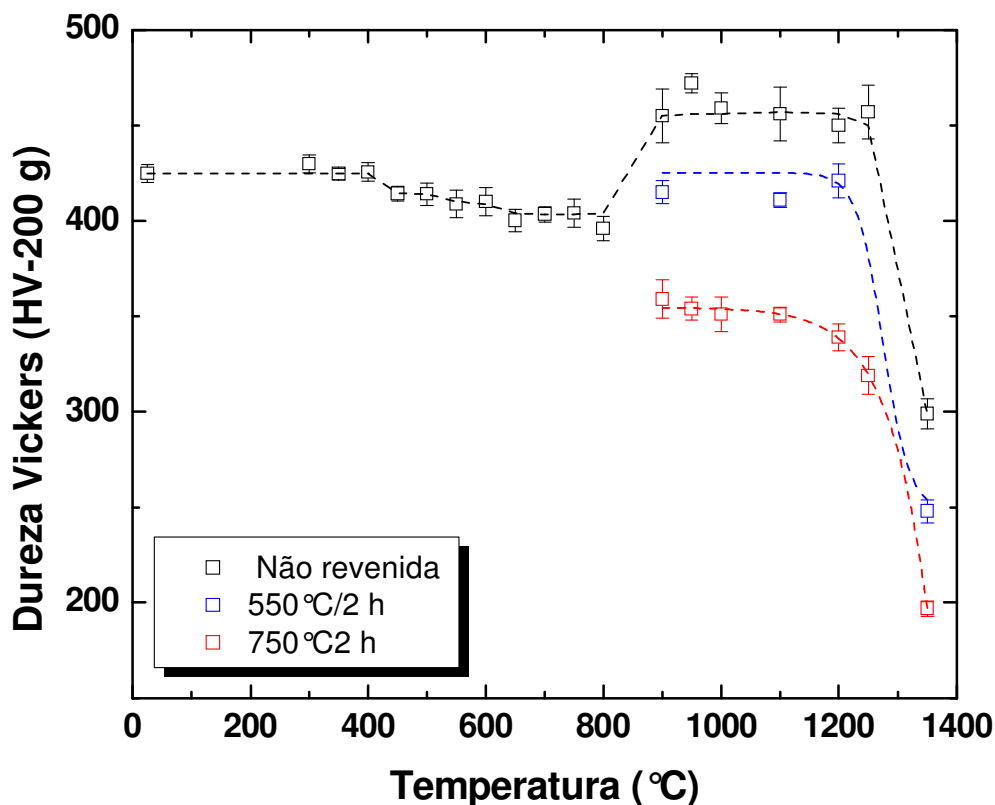


Figura 24: Curvas de amolecimento para o aço 9Cr recozido entre 300 e 1350°C por 1 h e revenido em 550°C e 750°C por 2 h para as amostras recozidas no campo austenítico.

Nesta temperatura os autores também reportaram um aumento no tamanho de grão, até então inexistente nas demais temperaturas. Estes fatores indicam que as partículas de óxidos não são efetivas em barrar a movimentação dos contornos de alto ângulo nesta temperatura (LU et al., 2009).

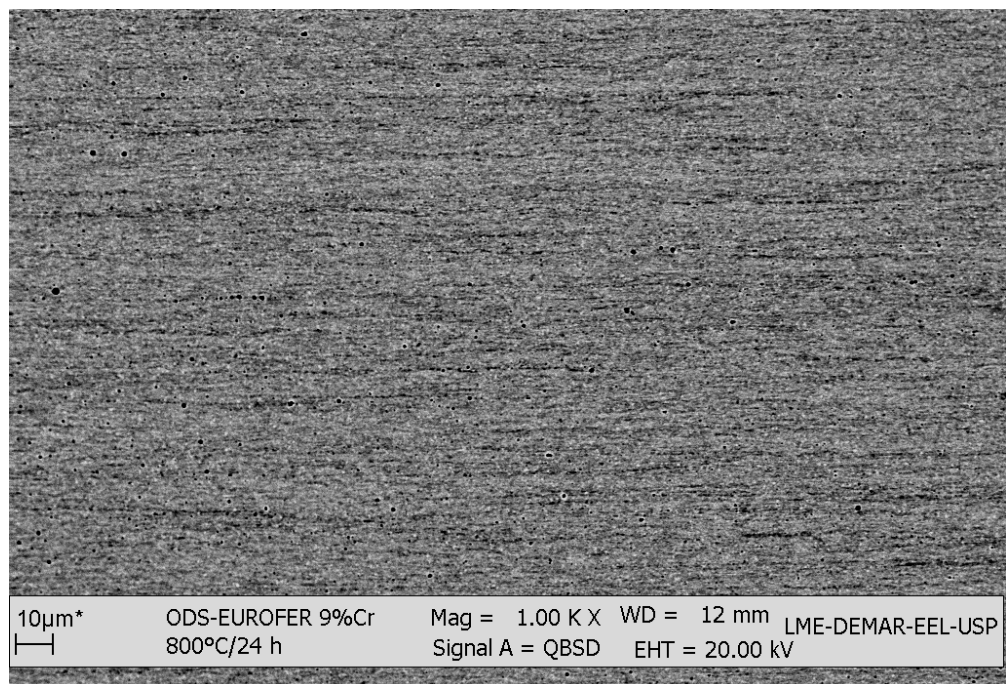
4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 25a e 25b mostram a microestrutura do aço 9Cr recozido em 800°C por 24 h. O aço em questão apresenta uma estrutura de grãos bastante fina que, mesmo em maiores aumentos (Figura 25b), é difícil de ser resolvida. Entretanto, o aço 13Cr, tratado nas mesmas condições, apresenta uma microestrutura heterogênea, como mostram as Figuras 26a e 26b. Neste aço é possível observar a presença de regiões recristalizadas em meio às regiões apenas recuperadas. As regiões recristalizadas apresentam-se em uma

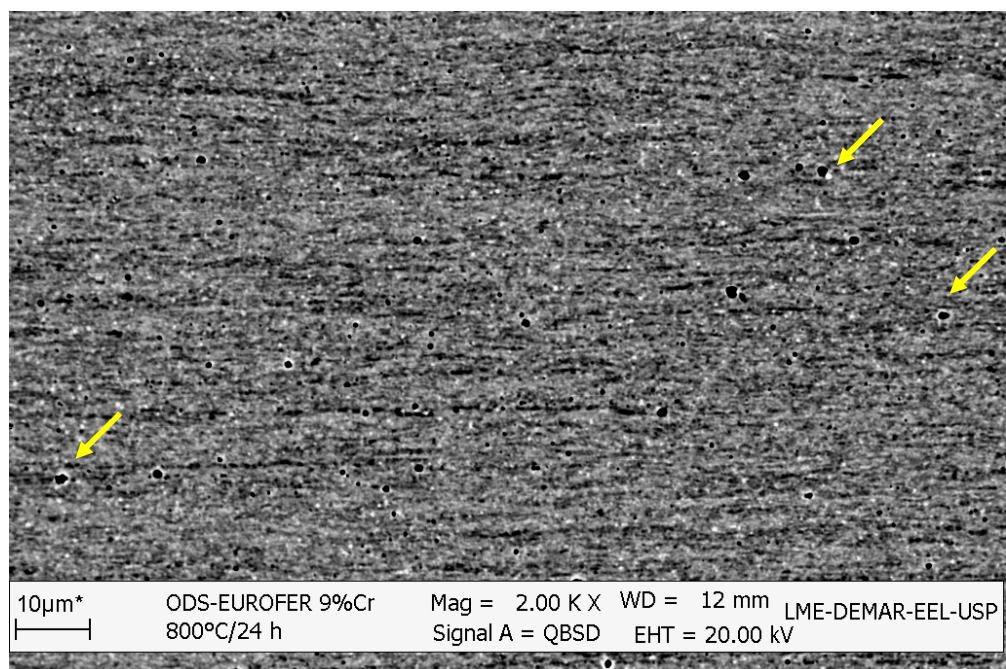
estrutura de grãos alinhados com a direção de laminação. De acordo com a literatura (UKAI et al., 1998), este tipo de estrutura deve ser evitado uma vez que pode contribuir com a anisotropia mecânica do material. Esta estrutura pode ser mais bem visualizada na região em destaque da Figura 27 que se refere ao aço 13Cr tratado em 800°C por 48 h. A direção de laminação nas micrografias é paralela à barra de escala. Na Figura 28 observa-se a microestrutura para o aço tratado em 900°C. Trabalhos recentes (EISELT et al., 2009a; EISELT et al., 2009b) sobre o aço 13Cr relataram que este apresenta uma estrutura bimodal de tamanho de grãos após processamento. Esta estrutura de grãos recristalizados alinhados com a direção de laminação pode ser resultante de dois mecanismos: efeitos de orientação e a existência de uma estrutura bimodal de tamanho de grão no aço 13Cr. A literatura reporta que grãos com orientações cristalográficas pertencentes à chamada fibra gama⁷ acumulam mais discordâncias durante a deformação plástica e, portanto, recristalizam primeiro (HUTCHINSON, 1999). A recristalização também depende do tamanho de grão de partida no material. Como o aço 13Cr possui regiões com grãos bastante refinados, estas regiões tendem a acumular mais discordâncias uma vez que o número de interfaces para barrar a movimentação das mesmas é grande. A ação combinada ou independente destes dois mecanismos explicaria a formação destas bandas recristalizadas.

Ainda com relação ao aço 13Cr, foram feitas medidas de EDS (espectroscopia de energia dispersa) para verificar o teor de Cr. As medidas foram realizadas em duas diferentes amostras num total de 10 medidas por amostra. O que se observou nas amostras foi uma variação no teor de Cr. A concentração máxima de Cr encontrada foi de 13,7 % e a concentração mínima foi de 11,6 %. A média dos valores da concentração de Cr é $12,6 \pm 0,6$. De acordo com o valor mínimo da concentração de Cr, o aço 13Cr poderia ser passivo de uma transformação martensítica. Ou seja, a região que apresenta o teor de Cr baixo está sujeita à formação de austenita acima de A_{c1} e posteriormente, quando resfriada, martensita. As regiões que apresentam o teor de Cr mais elevado seriam regiões ferríticas em qualquer temperatura. A possibilidade de uma transformação de fase em apenas algumas regiões do aço 13Cr está de acordo com o que foi observado nos resultados de dilatométrica.

⁷ Grãos da fibra gama (γ) são aqueles onde a direção normal é perpendicular à $\{111\}$.

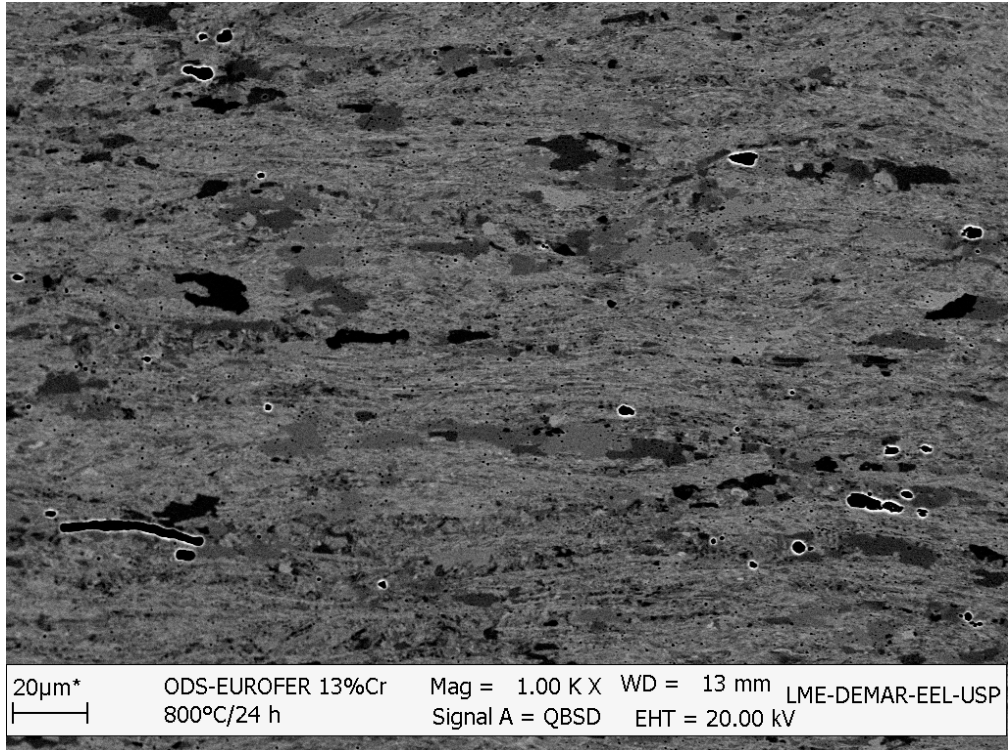


(a)

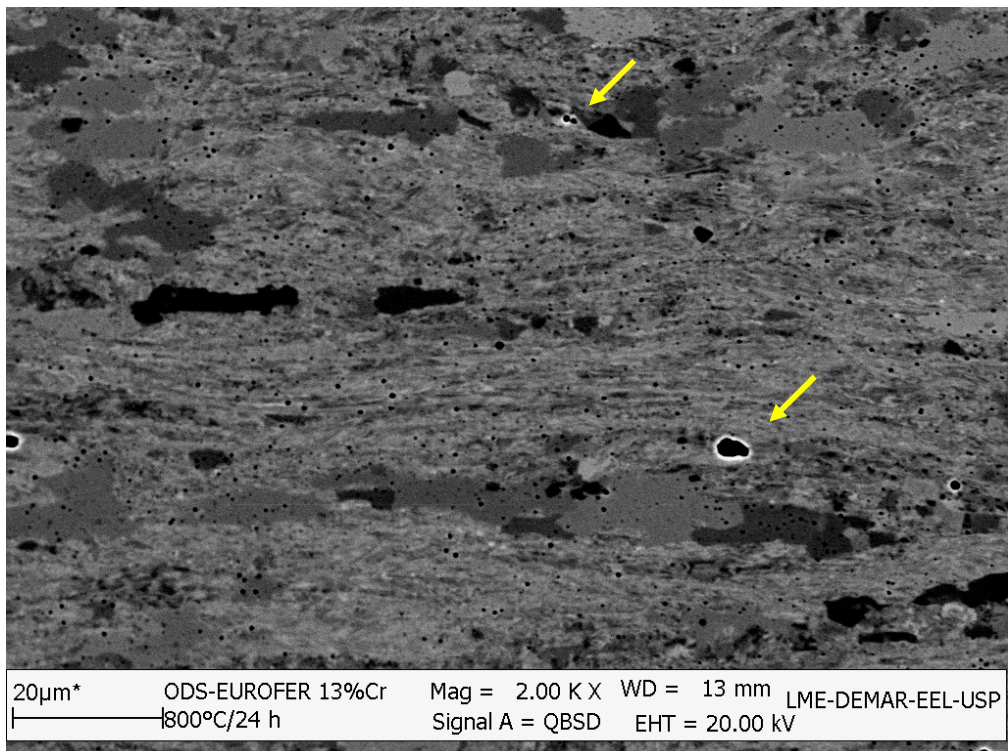


(b)

Figura 25: Micrografias do aço 9Cr recozido em 800°C por 24 h: (a) aumento 1000x e (b) 2000x. A direção de laminação é paralela a barra de escala. As setas em (b) indicam alguns carbonetos.



(a)



(b)

Figura 26: Micrografias do aço 13Cr recozido em 800°C por 24 h: (a) aumento 1000x e (b) 2000x. A direção de laminação é paralela a barra de escala. As setas em (b) indicam alguns dos carbonetos.

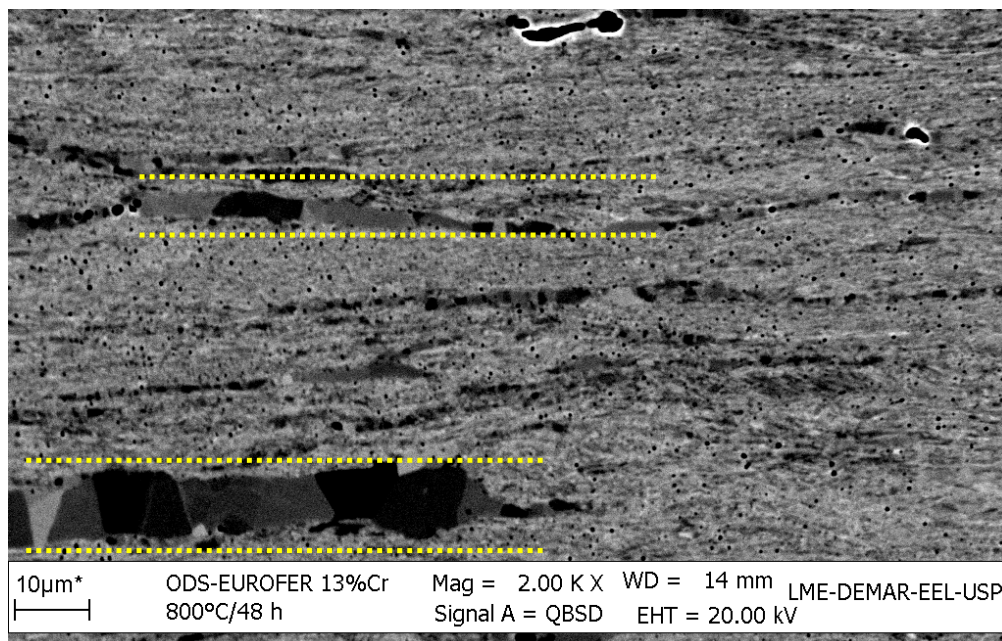


Figura 27: Micrografia do aço 13Cr recozido em 800°C por 48 h evidenciando grãos recristalizados em regiões alinhadas com a direção de laminação. A direção de laminação é paralela a barra de escala.

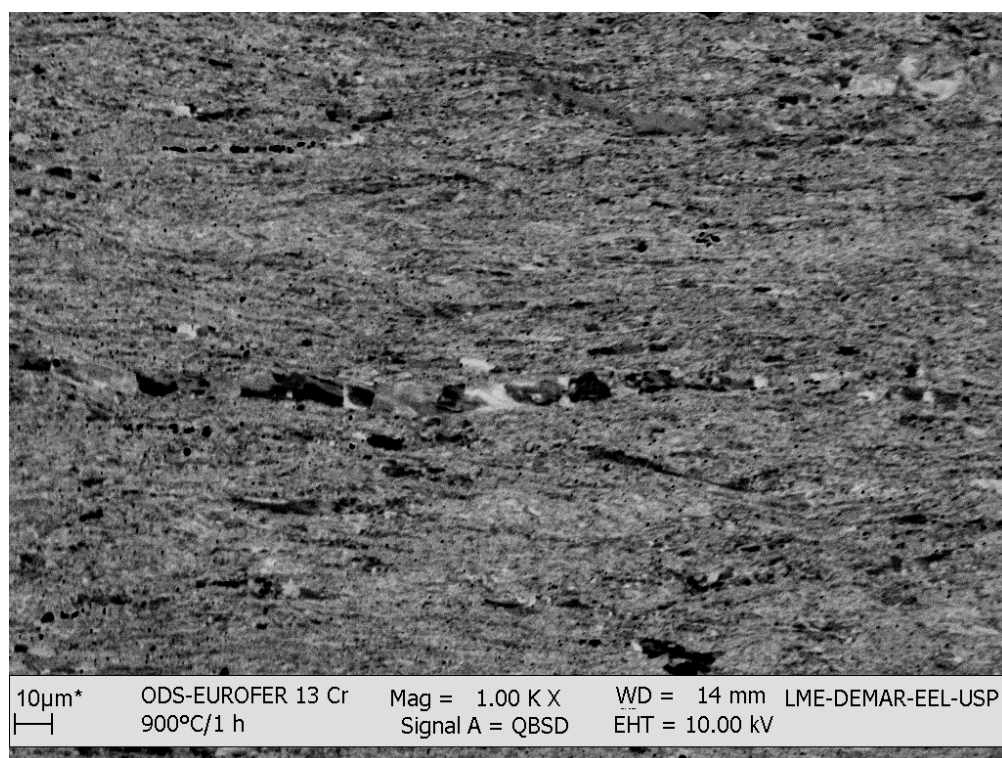


Figura 28: Micrografia do aço 13Cr recozido em 900°C por 1 h. A direção de laminação é paralela a barra de escala.

Nas micrografias dos aços 9Cr e 13Cr observa-se a presença de carbonetos grosseiros. Alguns carbonetos ou os prováveis locais onde eles seriam encontrados (removidos durante a preparação metalográfica) estão indicados com setas nas Figuras 25b e 26b. A fração máxima de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ foi estimada para os dois aços a partir da composição. A princípio considerou-se que todo o carbono presente nos aços se combinaria formando o carboneto. Considerando o $Cr_{23}C_6$ (23 mols de Cr e 6 mols de C) obteve-se 1267,97 g/mol. Para o aço 9Cr que contém 0,07% em peso de C o teor do $Cr_{23}C_6$ foi de aproximadamente 1,2% peso. O teor obtido para o aço 13Cr, que contém 0,056% C foi de aproximadamente 1% peso. Sendo a densidade do $Cr_{23}C_6$ igual a 6,97 g/cm³ e a dos aços de aproximadamente 7,6 g/cm³, as frações volumétricas obtidas foram iguais a 0,013 e 0,011 para o aço 9Cr e 13Cr, respectivamente. O carboneto $M_{23}C_6$ pode dissolver até 45% de ferro, $Fe_{10}Cr_{13}C_6$ (MARSHALL, 1984). Neste caso os valores obtidos para os aços 9Cr e 13Cr foram praticamente os mesmos, algo em torno de 1,1%. Isto se deve ao fato da massa atômica do ferro (55,847 g/mol) ser muito próxima a do cromo (51,996 g/mol).

4.5 Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

Amostras do aço 9Cr tratadas termicamente em 800, 1100 e 1350°C por 1 h foram mapeadas por EBSD. Nos mapeamentos, os contornos de alto ângulo (> 15°) estão marcados em preto e os de baixo ângulo (< 15°) em branco. Na Figura 29 é apresentado o resultado do mapeamento de orientações do material recozido em 800°C por 1 h. Nela nota-se a presença de uma estrutura de grãos alongados paralelos à direção de laminação. Para esta temperatura, há uma baixa fração de regiões recristalizadas. A microestrutura se caracteriza em sua grande maioria por regiões deformadas e recuperadas.

Nas Figuras 30 e 31 são mostrados os resultados do mapeamento de orientações para as amostras tratadas em 1100 e 1350°C por 1 h, respectivamente. Para estas amostras não se observa a presença de uma estrutura de grãos alongados como a observada na amostra recozida em 800°C. A microestrutura destas amostras é formada por grãos na forma de ripas típicas de uma estrutura martensítica. O tamanho de grão para as amostras tratadas em 1100 e 1350°C são 1,2 μm and 1,7 μm, respectivamente (RENZETTI et al., 2011). Os grãos são ainda maiores para a amostra tratada em 1350°C e apresentam razão de aspecto mais próxima de 1. Uma estrutura de grãos mais grosseira, como a da amostra

tratada em 1350°C, pode explicar o amolecimento significativo observado nas medidas de dureza Vickers. O número de núcleos de martensita formados depende da quantidade de contornos da austenita. Em grãos maiores a área total de contornos é menor. Assim, grãos maiores estão relacionados com uma menor quantidade de núcleos, os quais possuem uma região maior para crescerem antes de terem seu crescimento barrado por outro. Como consequência, os grãos martensíticos formados são maiores e mais macios (GUIMARÃES, 2008; PORTER; EASTERLING, 2000).

Com base nos mapeamentos de EBSD, determinou-se a microtextura do aço 9Cr recozido em 800, 1100 e 1350°C por 1 h, como mostram as Figuras 32a, 32b e 32c, respectivamente. As componentes mais intensas pertencem às fibras α e γ . A componente de textura fibra α tem $\langle 110 \rangle$ paralela à direção de laminação. As componentes dessas fibras para ϕ_2 constante e igual a 45° encontradas em materiais de estrutura cúbica de corpo centrado estão destacadas na Figura 33. Estas fibras são algumas das componentes de textura mais comuns reportadas em aços de estrutura cúbica de corpo centrado laminados e recristalizados (LÜCKE; HÖLSCHER, 1991). Para a amostra tratada em 800°C as componentes da fibra α são mais intensas que as da fibra γ . A máxima intensidade está associada com a componente $(113)[\bar{1}\bar{1}0]$. O que se observa é um espalhamento em torno desta componente. A fibra γ para esta temperatura está incompleta e a sua componente mais intensa é $(111)[0\bar{1}1]$. A microtextura das amostras tratadas em 1100 e 1350°C também apresenta componentes das fibras α e γ ; contudo, houve um enfraquecimento das componentes da fibra α . A componente de textura $\{100\}\langle 110 \rangle$, cubo girado, também foi observada em todas as temperaturas de tratamento. Esta componente é mais intensa para a amostra recozida em 800°C por 1 h.

Um mapeamento por EBSD também foi realizado na amostra recozida em 1100°C por 1 h e revenida em 750°C por 2 h. O mapeamento de orientações e a microtextura para a amostra são mostrados nas Figuras 34 e 35, respectivamente. De acordo com o mapa de orientações, os grãos da amostra revenida possuem morfologia similar a da amostra não-revenida (Figura 30). A morfologia da estrutura martensítica se mostrou estável para essa temperatura de revenimento. De acordo com a literatura (TOKIZANE et al., 1982) para que os grãos percam a morfologia de ripas são necessários longos tempo de tratamento em temperaturas mais elevadas. A microtextura da amostra revenida também se mostrou semelhante à da amostra sem revenimento (Figura 32b). As componentes de textura com intensidades máximas são as mesmas para ambas as amostras.

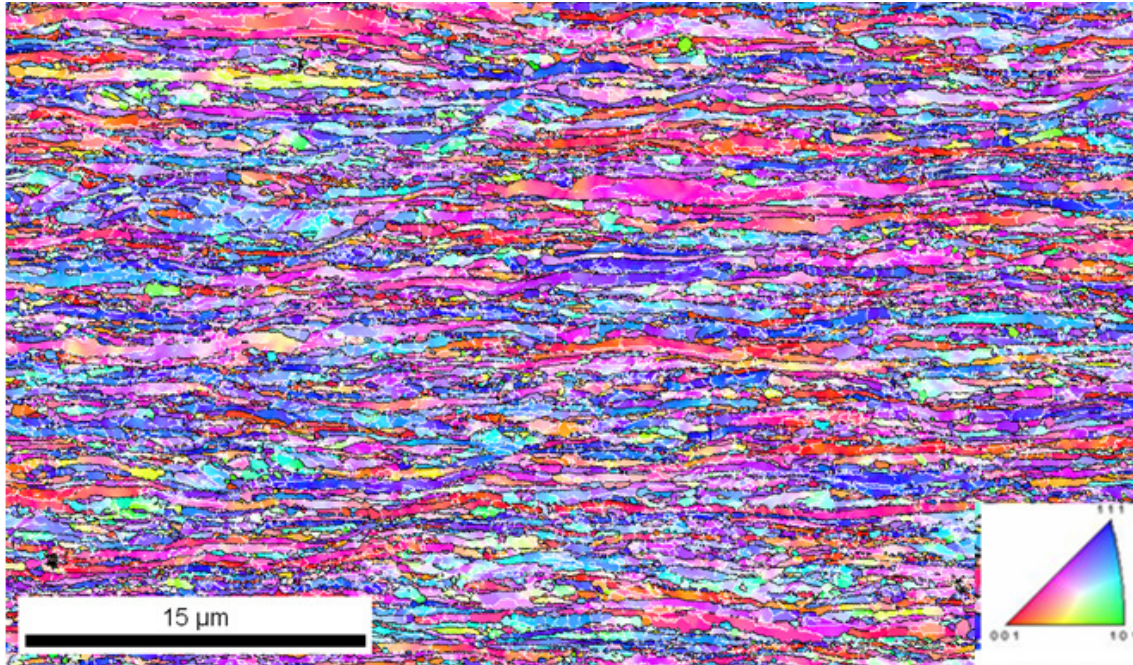


Figura 29: Mapeamento de orientações (OIM) do aço 9Cr recozido em 800°C por 1 h.

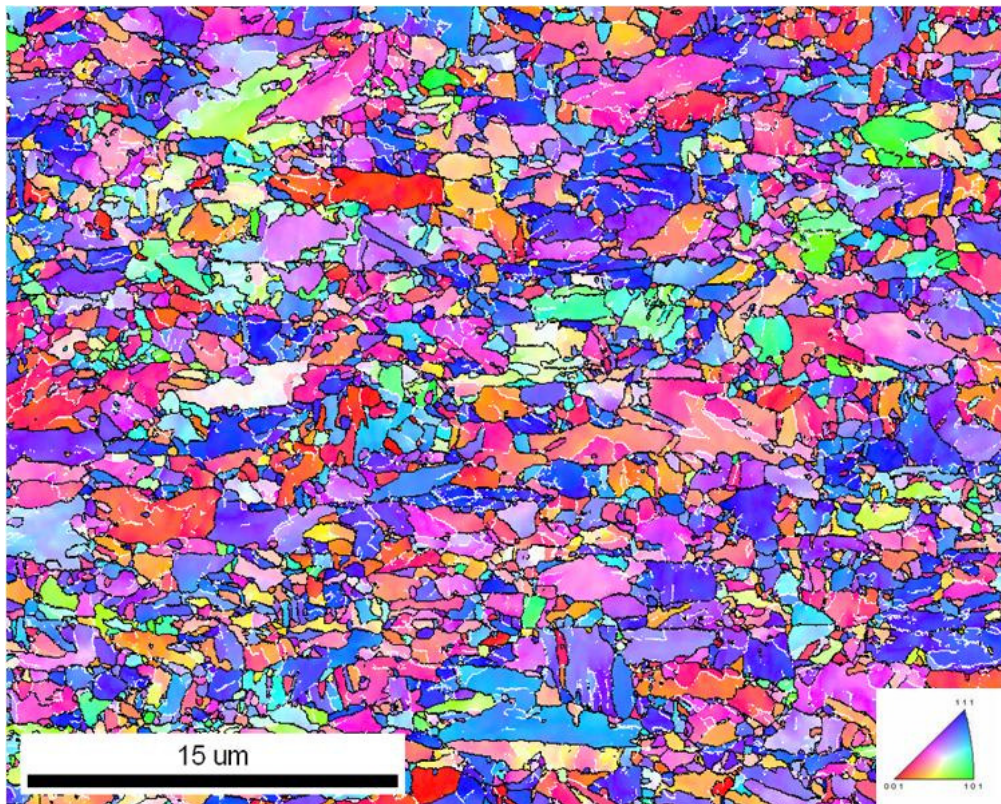


Figura 30: Mapeamento de orientações (OIM) do aço 9 Cr recozido em 1100°C por 1 h.

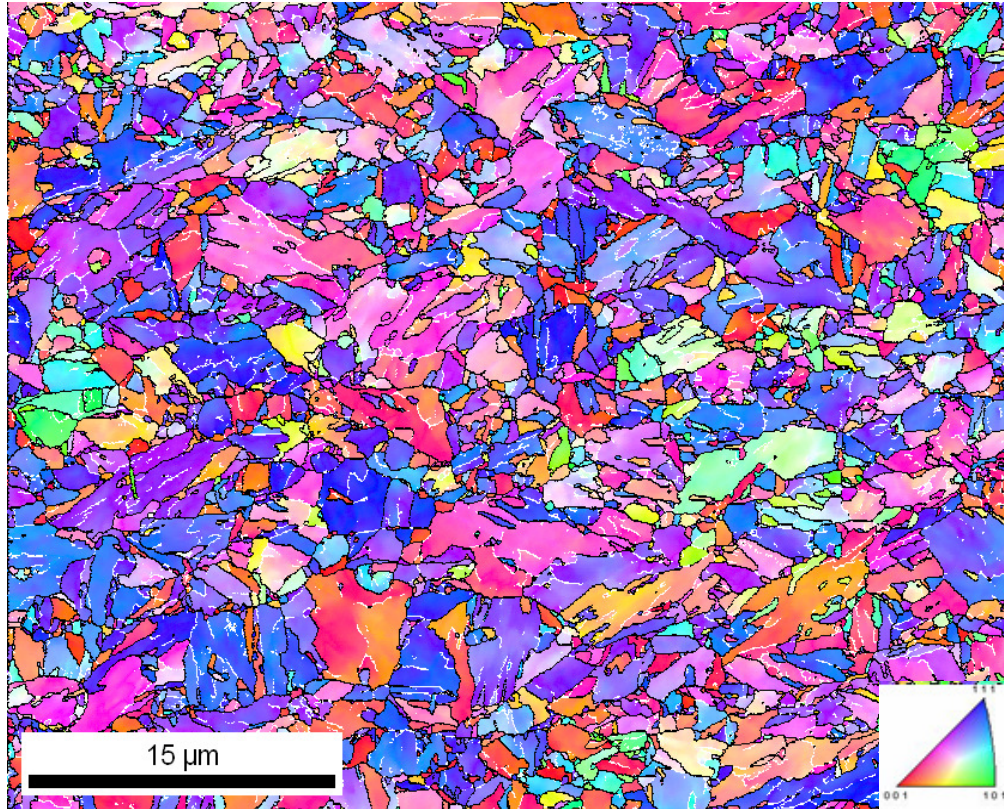


Figura 31: Mapeamento de orientações (OIM) do aço 9 Cr recozido em 1350°C por 1 h.

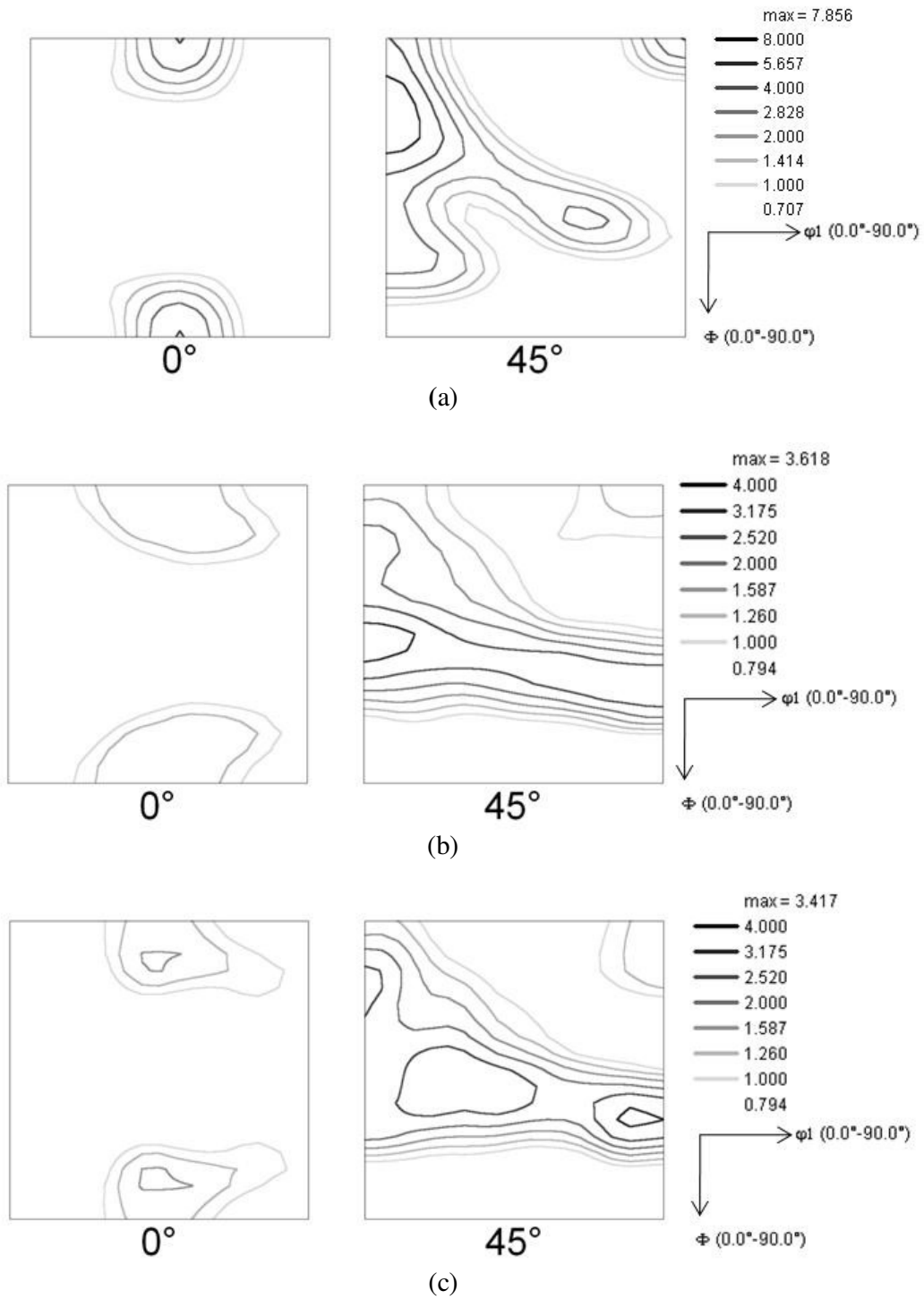


Figura 32: Microtextura, função de distribuição de orientações, do aço 9Cr recozido em: (a) 800°C por 1 h, (b) 1100°C por 1 h e (c) 1350°C por 1 h.

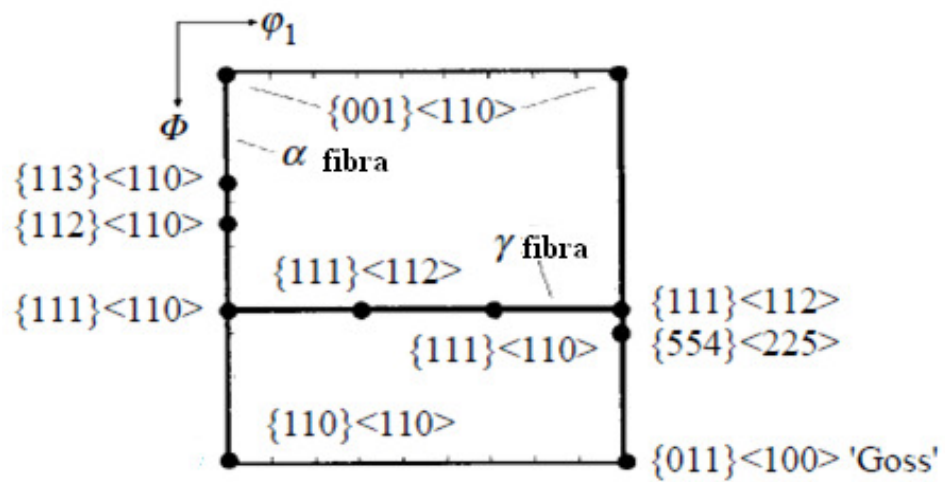


Figura 33: Principais componentes das fibras α e γ para materiais cúbicos de corpo centrado (adaptado de HUTCHINSON, 1999). $\phi_2 = 45^\circ$.

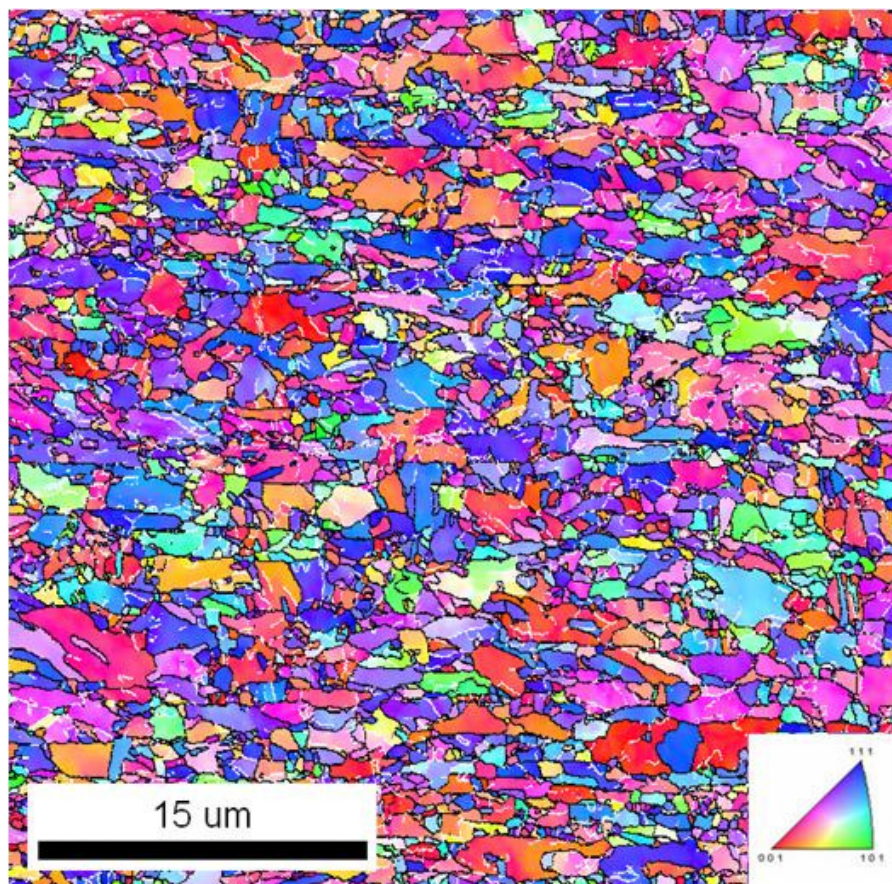


Figura 34: Mapeamento de orientações (OIM) do aço 9Cr recozido em 1100°C por 1 h e revenido em 750°C por 2 h.

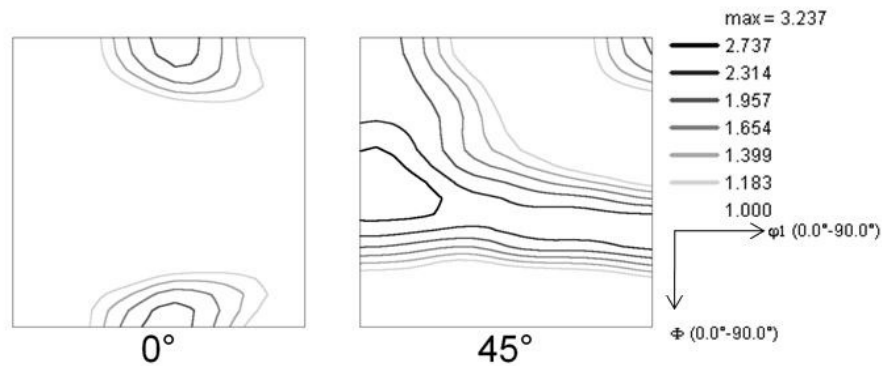


Figura 35: Microtextura, função de distribuição de orientações, do aço 9Cr recozido em 1100°C por 1 h e revenido em 750°C por 2 h.

Com o objetivo de comparar as microestruturas e microtexturas dos aços estudados (9Cr e 13Cr), foram realizados mapeamentos de EBSD para o aço 13Cr tratado termicamente nas mesmas condições que o 9Cr. Os mapas de orientação para o aço 13Cr recozido em 800, 1100 e 1350°C são apresentados nas Figuras 36, 37 e 38, respectivamente. Na amostra tratada em 800°C é possível observar uma distribuição bimodal de tamanho de grãos. A região superior da Figura 36 apresenta grãos muito finos, enquanto que a região inferior possui grãos grosseiros. A fração de regiões livres de deformação, recristalizadas, é baixa para esta condição de tratamento. Regiões recristalizadas são facilmente observadas na amostra tratada em 1100°C. Os grãos recristalizados podem ser identificados no mapeamento de orientações por não apresentarem um gradiente de coloração. Ou seja, os grãos apresentam uma coloração única e geralmente não estão associados aos contornos de baixo ângulo em seu interior. A fração de grãos recristalizados aumenta para a amostra tratada em 1350°C. Esse aumento na fração recristalizada explica o amolecimento sofrido por esta amostra. A Figura 38a apresenta uma vista geral da microestrutura, onde grãos grosseiros coexistem com grãos finos. Os grãos grosseiros, em sua grande maioria, são livres de deformação. Uma região desta amostra foi mapeada mais detalhadamente, Figura 38b. Nesta figura é possível observar a presença de regiões recuperadas ou deformadas em meio a regiões recristalizadas. Contornos de baixo ângulo ainda estão presentes no interior destas regiões. Isto, pois os contornos de baixo ângulo têm sua mobilidade dificultada pelas partículas. Enquanto que a migração dos contornos de alto ângulo é possível para altas temperaturas, onde a alta energia de ativação necessária para suprimir o efeito da força retardadora das partículas pode ser obtida (CHEN; TATLOCK; JONES, 2009; HUPALO et al., 2004b;

SANDIM; HAYAMA; RAABE, 2006). Por meio dos mapas de orientação do aço 13Cr recozido em 1100 e 1350°C não é possível afirmar se ocorreu uma transformação martensítica no mesmo.

Com relação à microtextura do aço 13Cr recozido em 800, 1100 e 1350°C, esta apresenta componentes das fibras α e γ para todas as condições de tratamento, como mostrado nas Figuras 39a, 39b e 39c. Com o aumento na temperatura de tratamento térmico houve uma diminuição na intensidade das componentes da fibra α , enquanto que as componentes da fibra γ se intensificaram. Este fator é devido ao aumento significativo na fração recristalizada da amostra recozida em 1350°C do 13Cr. Assim como para o aço 9Cr, a componente de textura cubo girado também foi observada em todas as temperaturas de tratamento térmico. Esta componente é pouco intensa para o aço 13Cr recozido em 1350°C.

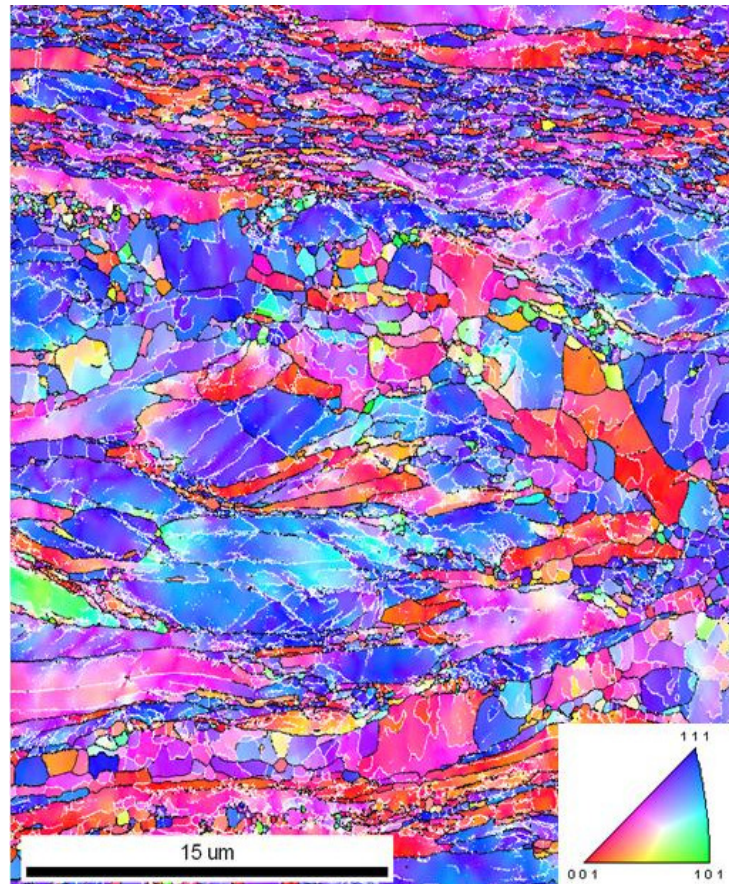


Figura 36: Mapeamento de orientações (OIM) do aço 13 Cr recozido em 800°C por 1 h.

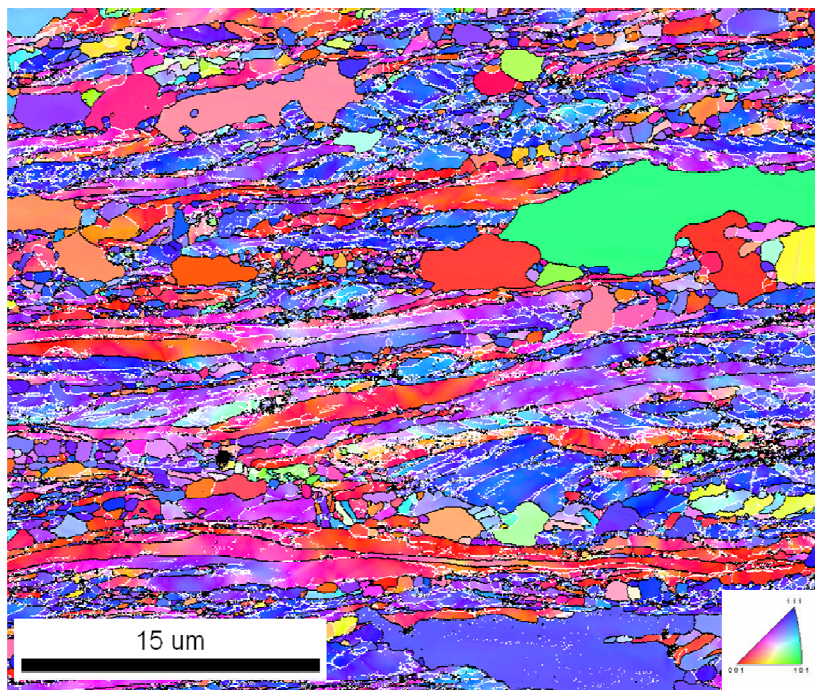
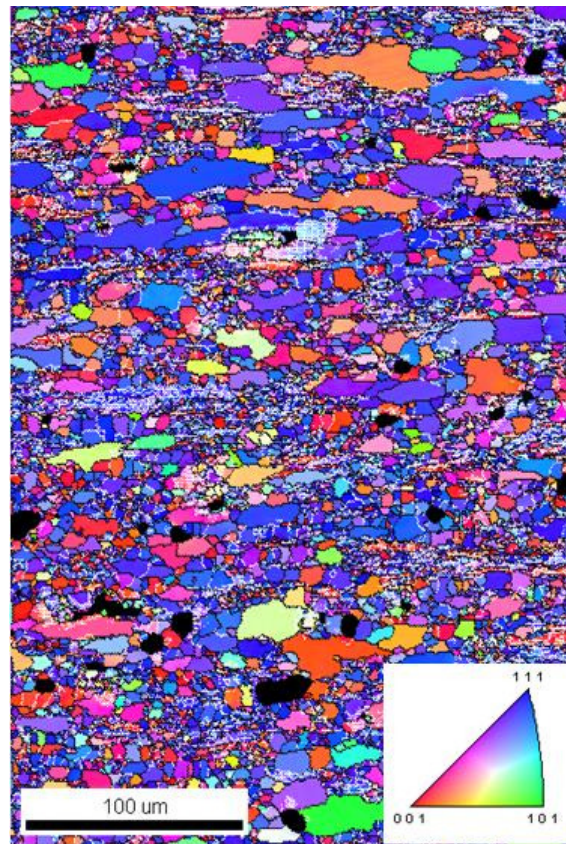
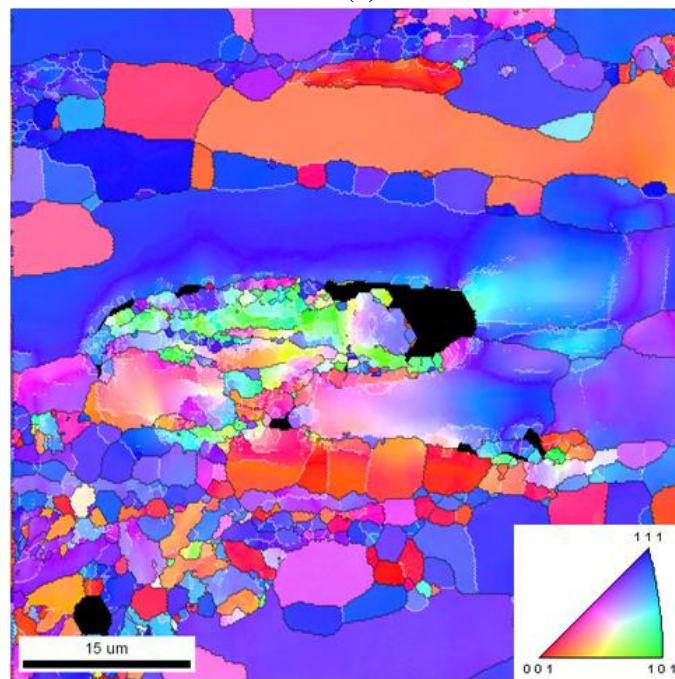


Figura 37: Mapeamento de orientações (OIM) do aço 13 Cr recozido em 1000°C por 1 h.



(a)



(b)

Figura 38: Mapeamento de orientações (OIM) do aço 13 Cr recozido em 1350°C por 1 h: (a) vista geral e (b) região detalhada.

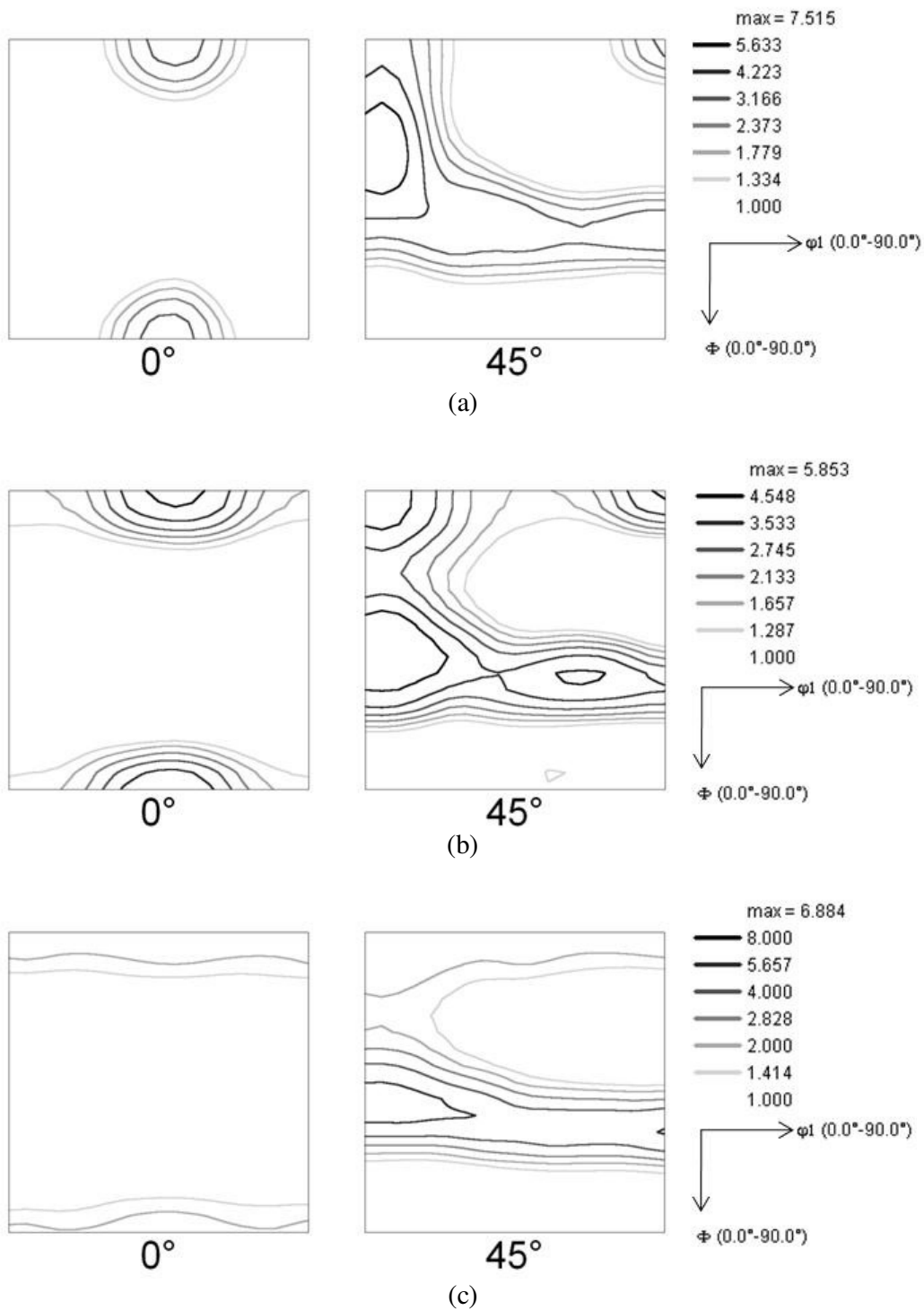


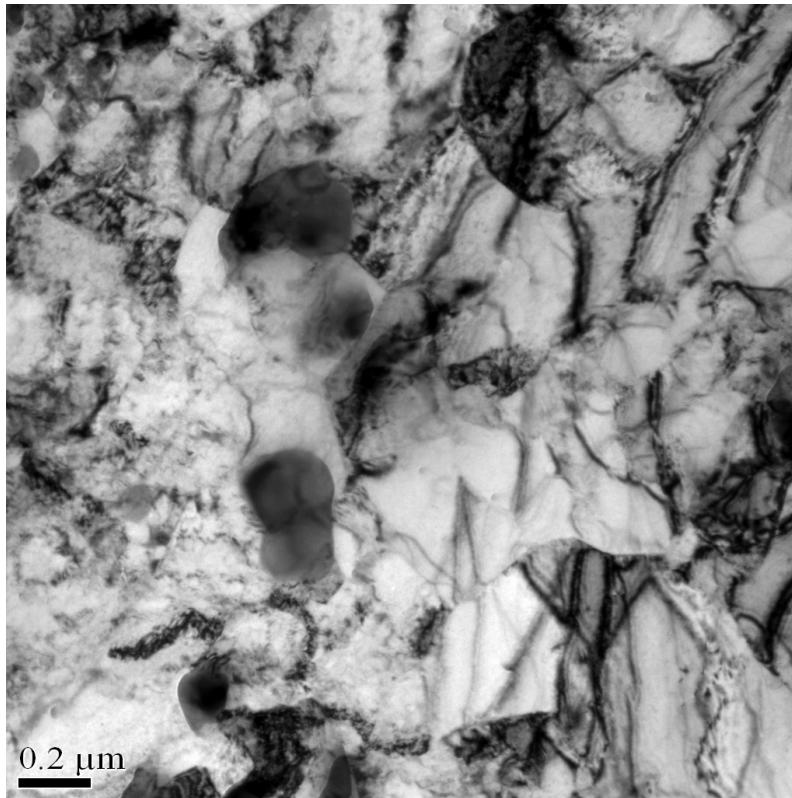
Figura 39: Microtextura, função de distribuição de orientações, do aço 13Cr recozido em: (a) 800°C por 1 h, (b) 1000°C por 1 h e (c) 1350°C por 1 h.

4.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

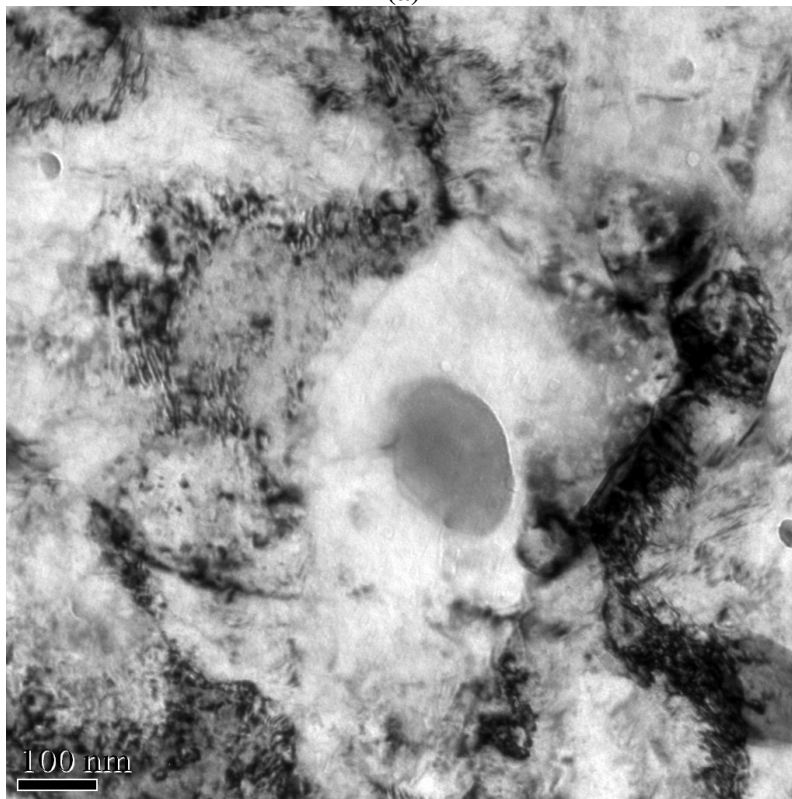
O aço 9Cr recozido no campo ferrítico em 800°C por 48 h foi caracterizado via microscopia eletrônica de transmissão. De acordo com as Figuras 40a e 40b, é possível observar a presença de regiões com baixa densidade de discordâncias circundadas pela matriz recuperada (maior densidade de discordâncias). Estas regiões, em geral, estão associadas à presença de partículas grosseiras (carbonetos $M_{23}C_6$), maiores que 100 nm, caracterizando a ocorrência de recristalização pelo mecanismo PSN. Assim, durante a deformação há um acúmulo de discordâncias ao redor da partícula e estas regiões tornam-se mais susceptíveis à nucleação da recristalização. Em geral, as estruturas formadas ao redor destas partículas grosseiras são formadas por subgrãos que podem crescer rapidamente, tanto em tamanho como na diferença de orientação acumulada, atuando como núcleos de recristalização quando a diferença de orientação fica superior a 15° (HUMPHREY; HATHERLY, 2004).

As Figuras 41a e 41b mostram algumas partículas de Y_2O_3 presentes no aço 9Cr recozido em 800°C por 48 h. Pode-se observar nestas figuras que o tamanho das partículas está de acordo com a faixa reportada na literatura (6-12 nm) (EISELT et al., 2009a; KLIMIANKOU; LINDAU; MÖSLANG, 2005; MÖSLANG; ADELHELM; HEIDINGER, 2008; RAMAR; BALUC; SCHÄUBLIN, 2007). Mesmo após este tratamento mais severo, não foi observado o coalescimento das partículas.

O rearranjo das discordâncias e a movimentação dos contornos de baixo e alto ângulo durante o tratamento tornam-se difíceis devido à força retardadora imposta pelas partículas. A Figura 42 mostra a interação partícula-contorno para o aço tratado termicamente em 800°C por 48 h. Esta interação dificulta a movimentação do contorno e, assim, retarda os processos de recuperação e de recristalização.

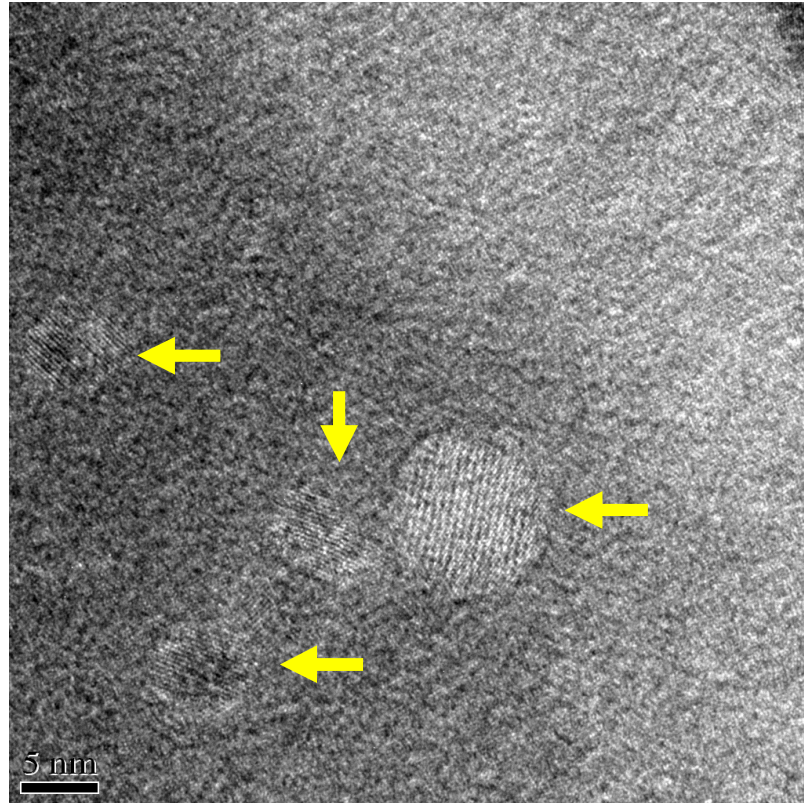


(a)

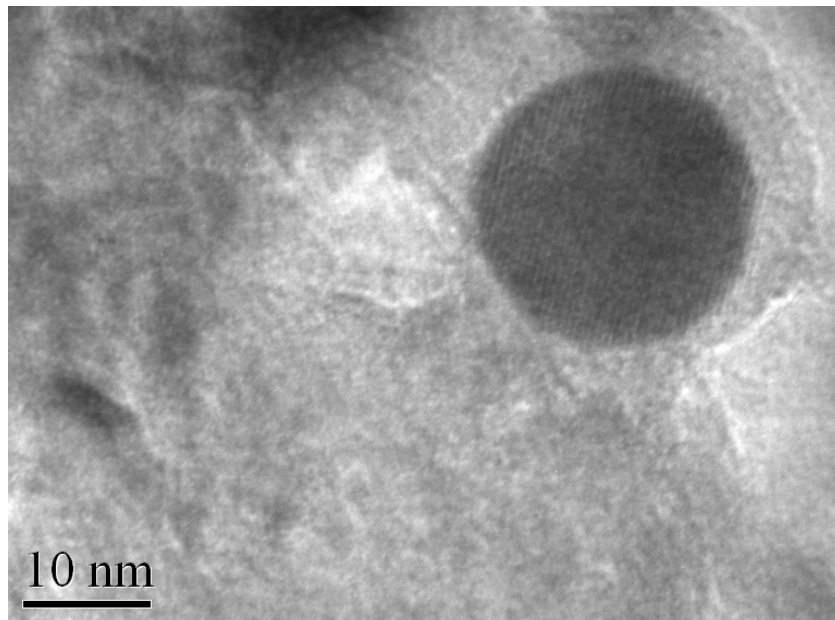


(b)

Figura 40: (a) e (b): Micrografias do aço 9Cr recozido em 800°C por 48 h (MET, campo claro).



(a)



(b)

Figura 41: (a) e (b): Micrografias obtidas via MET de alta resolução das partículas de Y_2O_3 (indicadas pelas setas em (a)) do aço 9 Cr tratado em $800^\circ C$ por 48 h (MET, campo claro).

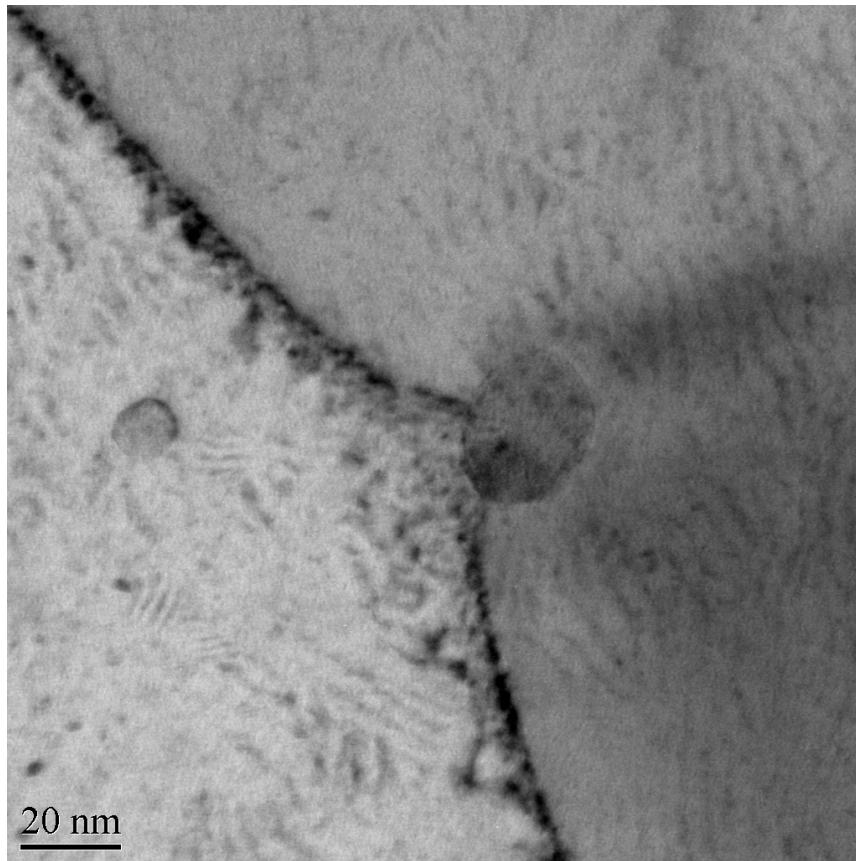


Figura 42: Micrografias do aço 9Cr recozido em 800°C por 48 h. Interação partícula-contorno (MET, campo claro).

As Figuras 43a e 43b mostram a estrutura martensítica obtida no aço 9Cr recozido em 1100°C por 1 h. Pode-se observar a presença de blocos de martensita subdivididos por ripas com orientações próximas. Este arranjo de ripas de martensita em blocos é reportado na literatura para aços com baixo teor de carbono (KRAUSS, 1999; MORITO et al., 2006). As ripas de martensita apresentam orientações próximas, sendo separadas por contornos de baixo ângulo (KRAUSS, 1999; MORITO et al., 2006). Nas micrografias, os blocos diferem entre si quanto aos tons de cinza devido à diferença de orientação. Para o tratamento em 1100°C, não foi observada a presença de carbonetos, uma vez que o carbono encontra-se dissolvido na matriz. Com relação à distorção causada pela formação da martensita, esta introduz uma grande quantidade de discordâncias no material. Um aumento na densidade de discordâncias contribui para aumentar o potencial termodinâmico para a recristalização. Entretanto, a formação da martensita causa uma distribuição

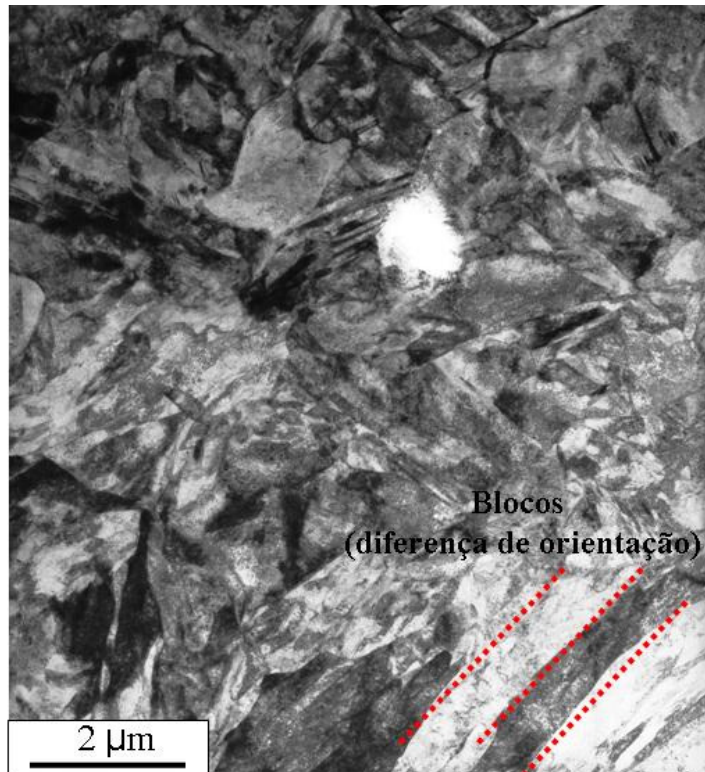
razoavelmente uniforme das discordâncias, o que dificulta a formação de núcleos para a recristalização (TOKIZANE, et al., 1982).

O aço 9Cr recozido em 1100°C foi revenido em 550°C por 2 h e as micrografias são apresentadas nas Figuras 44a e 44b. Pode-se observar que a morfologia de ripas ainda está presente. Carbonetos já podem ser visualizados na amostra revenida (Figura 44b).

As micrografias para o aço 9Cr revenido em 750°C por 2 h são apresentadas nas Figuras 45a e 45b. Na Figura 45b observam-se carbonetos grosseiros nos contornos. Antes de ser laminado a frio até a redução de 80% da espessura, o material foi submetido a esta mesma condição de revenimento. Ou seja, o aço na condição inicial já conteria carbonetos grosseiros que durante a laminação acumulariam discordâncias ao seu redor. Deste modo, estes locais atuariam como sítios preferenciais para o início da recristalização, caracterizando a ocorrência de PSN. Os carbonetos encontrados para esta condição de revenimento são mais grosseiros que os encontrados para a amostra revenida em 550°C por 2 h.

Com relação ao aço 13Cr, a amostra tratada em 800°C por 1 h apresentou uma distribuição bimodal de tamanho de grão (Figura 46a). Nesta figura os grãos recristalizados se encontram alinhados com a direção de laminação. As regiões com grãos finos possuem uma grande quantidade de discordâncias em seu interior. Estas regiões podem ser mais bem observadas na Figura 46b.

O aço 13Cr tratado em 1100°C por 1 h também apresentou uma distribuição bimodal de tamanho de grão, como mostra a Figura 47a. Nesta temperatura de tratamento não foi possível confirmar a presença de grãos com morfologia de ripas, que caracterizariam a formação de martensita (Figuras 47a e 47b). Embora os resultados de MET não indiquem a presença de martensita, não se pode inferir que esta não esteja presente, pois em microscopia de transmissão a área analisada é pequena e pode não ser representativa (estatística precária). Como discutido anteriormente, embora este aço tenha sido projetado para possuir uma estrutura perfeitamente ferrítica, os resultados de dureza, dilatométrica e as microestruturas previstas no diagrama de Schaeffler (Figura 23) sugerem a ocorrência da transformação martensítica.

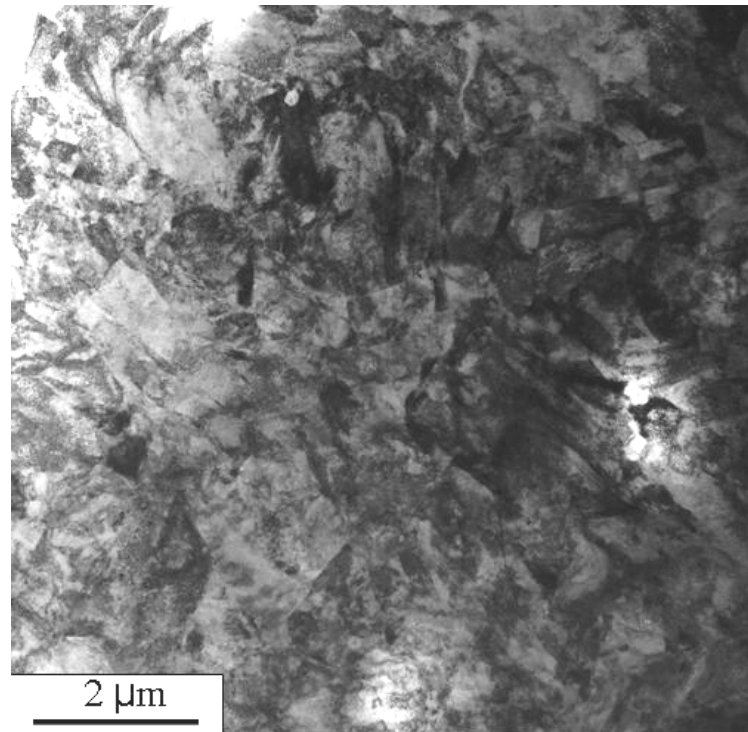


(a)



(b)

Figura 43: (a) e (b): Micrografias do aço 9Cr recozido em 1100°C por 1 h. Blocos de martensita estão indicados em (a) (MET, campo claro).

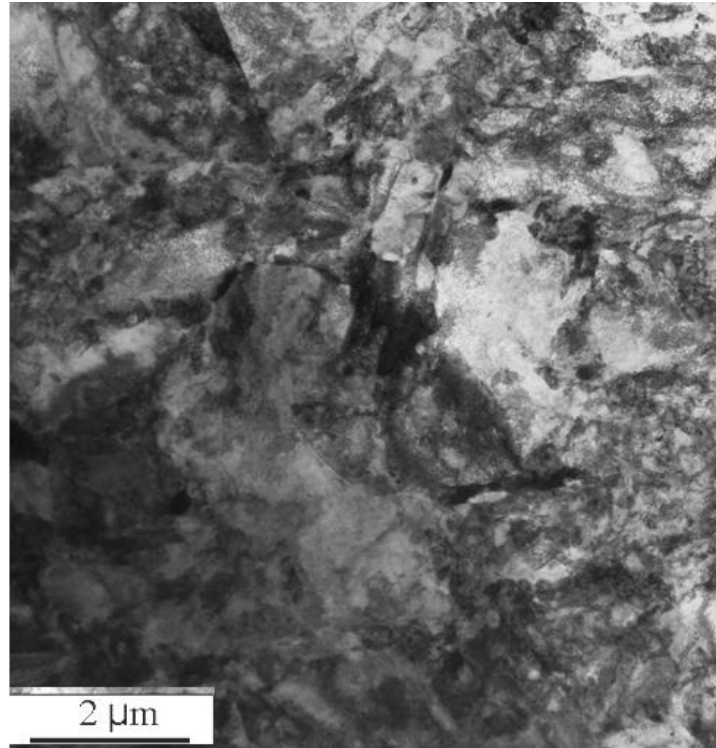


(a)

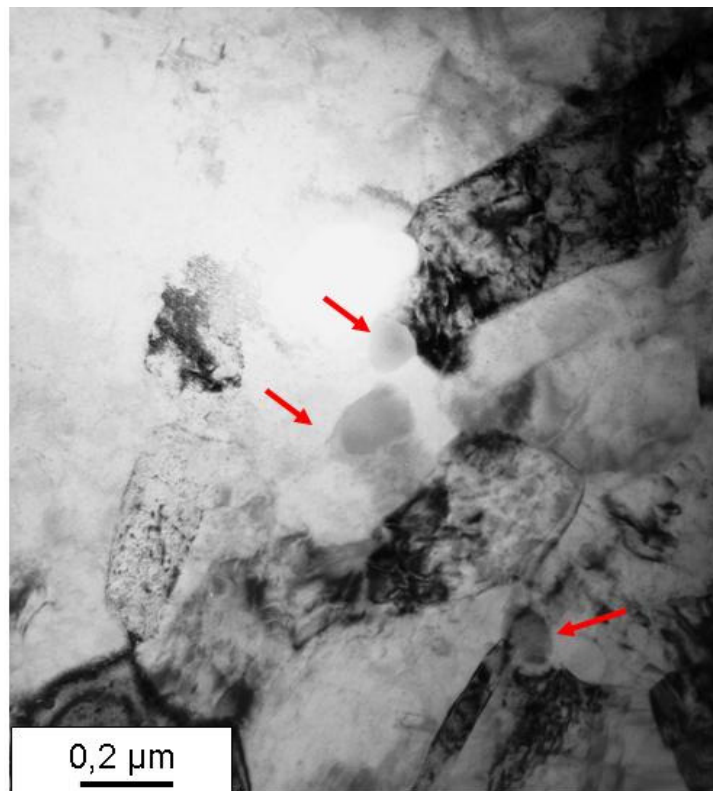


(b)

Figura 44: (a) e (b): Micrografias do aço 9Cr recozido em 1100°C por 1 h e revenido em 550°C por 2 h. Os carbonetos estão indicados por setas em (b) (MET, campo claro).

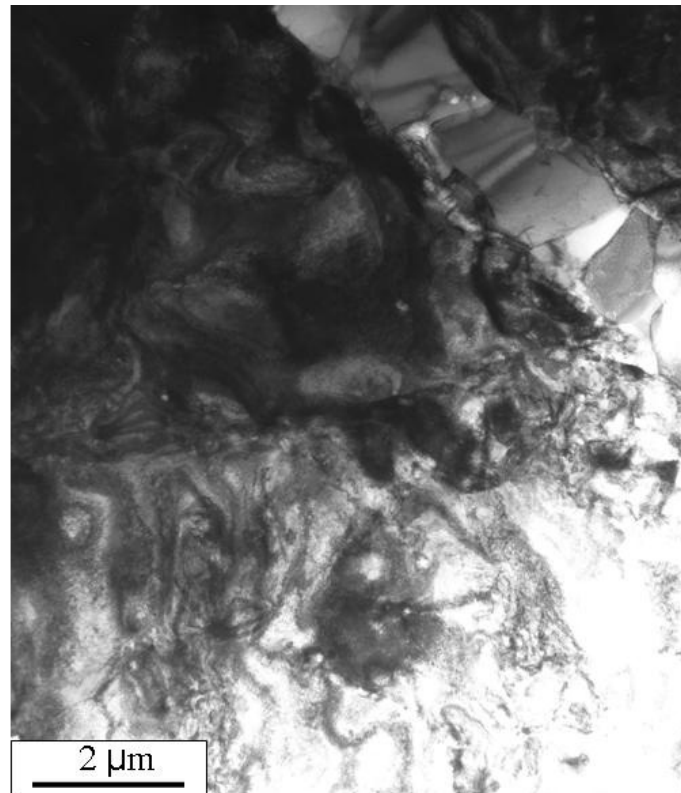


(a)



(b)

Figura 45: (a) e (b): Micrografias do aço 9Cr recozido em 1100°C por 1 h e revenido em 750°C por 2 h. Os carbonetos estão indicados por setas em (b) (MET, campo claro).

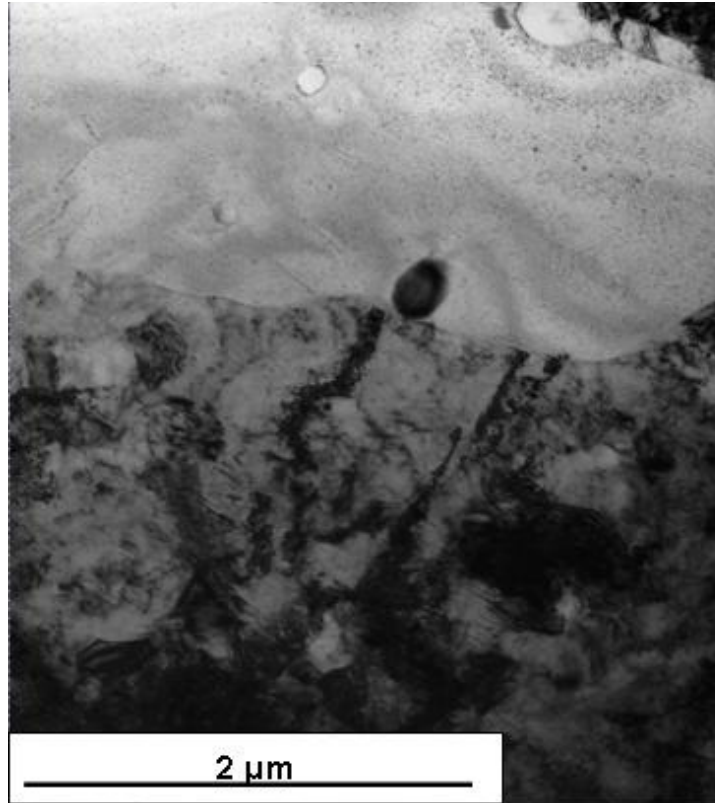


(a)

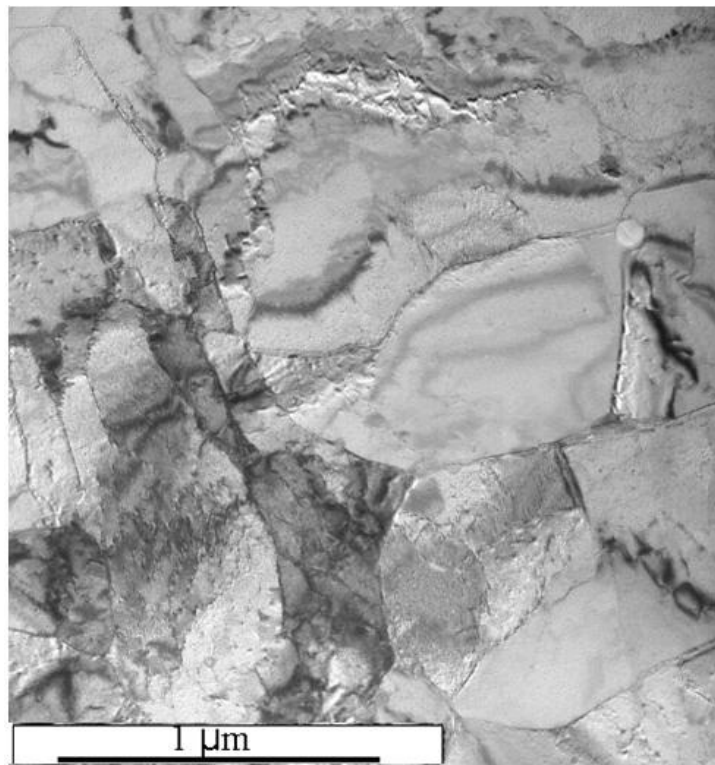


(b)

Figura 46: (a) e (b): Micrografias do aço 13Cr recozido em 800°C por 1 h. A micrografia (b) é uma ampliação da região com grãos mais finos em (a) (MET, campo claro).



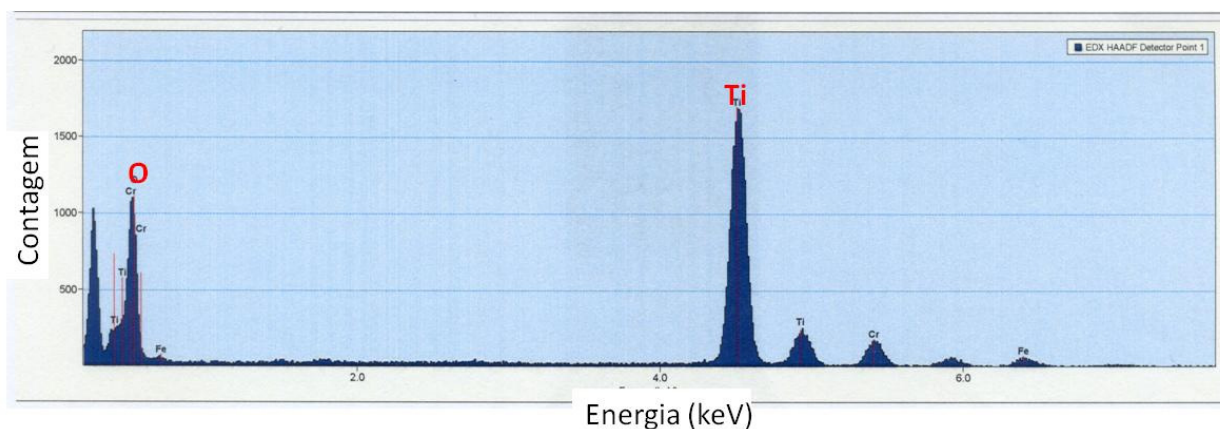
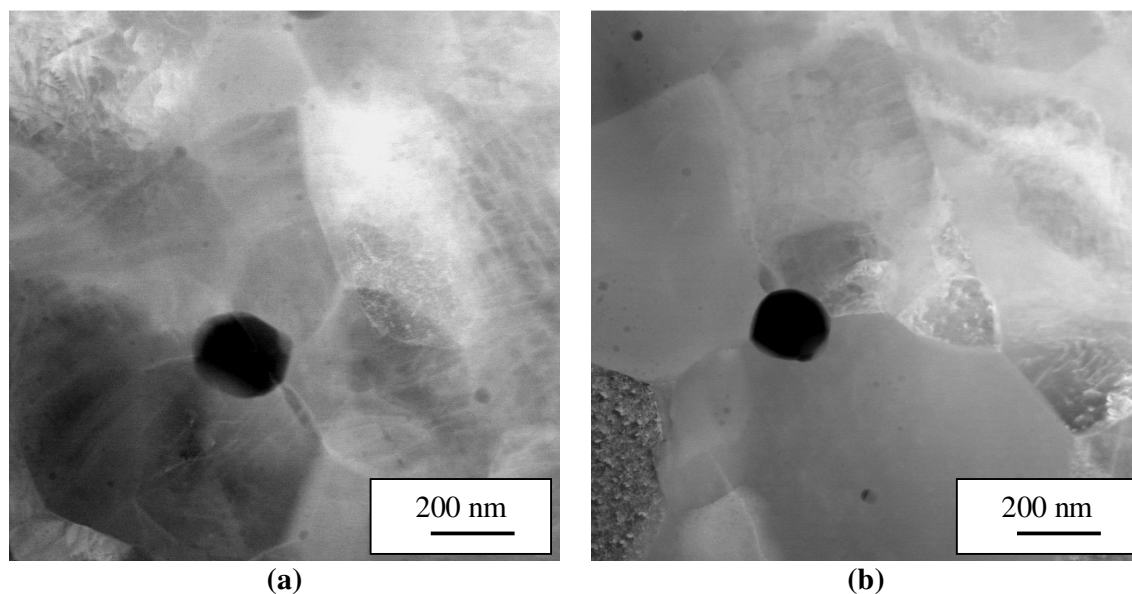
(a)



(b)

Figura 47: (a) e (b): Micrografias do aço 13Cr recozido em 1100°C por 1 h (MET, campo claro).

Ainda com relação ao aço 13Cr tratado em 1100°C por 1 h, este possui partículas grosseiras nos contornos de grão, como pode ser observado nas Figuras 48a e 48b. A composição de diversas partículas semelhantes foi determinada e um exemplo do espectro de energia característico é mostrado na Figura 48c. Nesta figura, os picos correspondentes ao Cr e Fe são oriundos da matriz e os picos de Ti e O são das partículas. Estas partículas, muito provavelmente, são de TiO_2 e não foram observadas no aço com 9Cr. Isto se deve ao fato do teor de Ti no aço 13Cr ser muito superior ao do 9Cr, 0,2240% e 0,0007% massa, respectivamente. O oxigênio proveniente para esta reação provém da ligeira oxidação na superfície dos pós moídos.



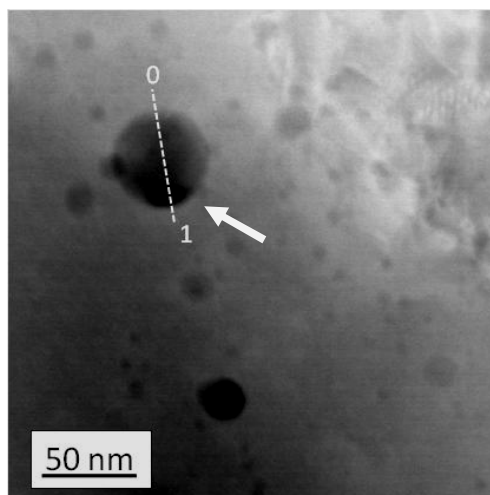
(c)

Figura 48: (a) e (b): Partícula de TiO_2 obtida no aço 13Cr recozido em 1100°C por 1 h e (c) espectro de energia da partícula.

Uma partícula de ítria também foi analisada de acordo com o espectro de energia característico obtido. Entretanto, para esta foi feito um mapeamento da concentração de Y, Ti, Ar e Cr na linha marcada de 0 a 1 na Figura 49a. Nas Figuras 49b a 49e tem-se os resultados das concentrações dos elementos Y, Ti, Ar e Cr, respectivamente. De acordo com as figuras, a partícula é constituída majoritariamente de Y e Ti. Ukai e Fujiwara (2002) também reportaram a presença de partículas complexas do sistema Y-Ti-O. De acordo com eles, as partículas de Y_2O_3 durante os processos de moagem de alta energia e posteriores tratamentos térmicos resultam em partículas estáveis do sistema Y-Ti-O. A presença de Ar na partícula é resultado do processo de moagem que é realizado em atmosfera inerte de Ar. O Ar não faz parte do complexo Y-Ti-O, ele está presente em forma de bolha ao redor da partícula, região mais escura indicada com a seta na Figura 49a. A indicação da presença de Cr no espectro é resultado da matriz.

A partícula do sistema Y-Ti-O analisada possui tamanho em torno de 50 nm. Esta partícula é considerada grande quando comparada com os valores obtidos neste mesmo aço por Eiselt et al. (2009a), os quais foram apresentados na Figura 7b. Contudo, é possível observar também a presença de partículas menores na Figura 49a. As partículas mais finas que puderam ser observadas nesta figura possuem tamanho em torno de 10 nm. A quantidade das partículas menores é maior quando comparada com a de partículas de tamanho maior. A distribuição dessas partículas no aço 13Cr é heterogênea, conforme reportado por Eiselt et al. (2009a). Tal fator pode ter contribuído para a distribuição bimodal de tamanho de grão observada. Este aço foi processado por moagem de alta energia com um tempo de moagem de 28 h. Entretanto, o tempo de moagem não foi suficiente para a obtenção de um material com uma distribuição homogênea de partículas. Novos processamentos estão sendo realizados no KIT para aços ODS com 14%Cr com um tempo de moagem maior, passando de 28 h para algo em torno de 100 h para aumentar a homogeneidade (informação pessoal)⁸.

⁸ Comunicação pessoal com Dr. Michael Rieth (KIT) em 24/11/2010.



(a)

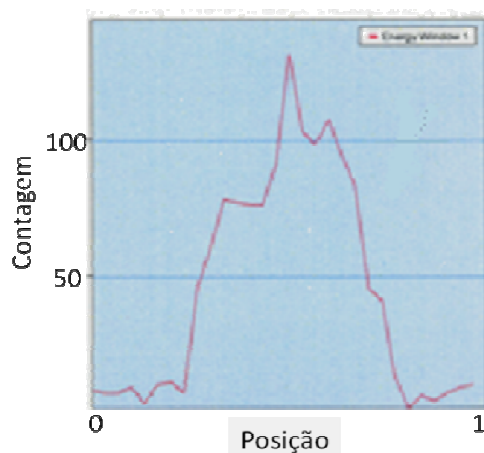
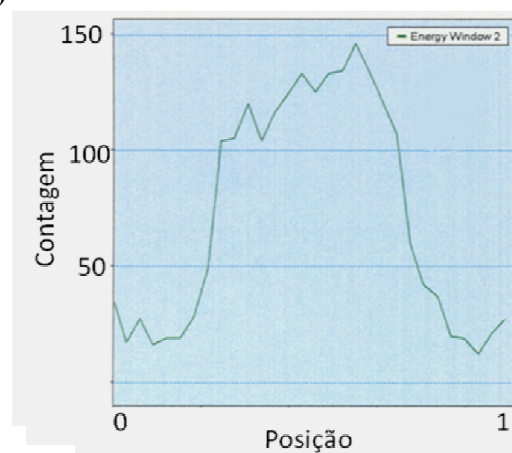
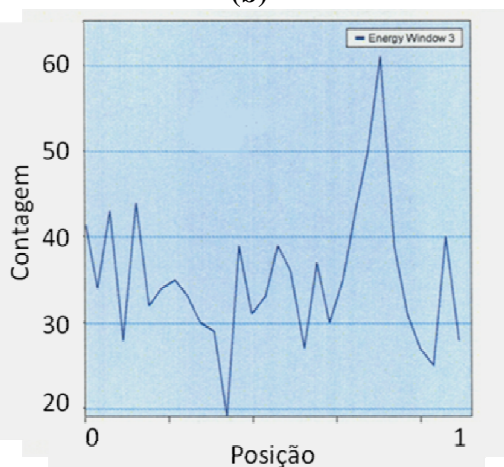
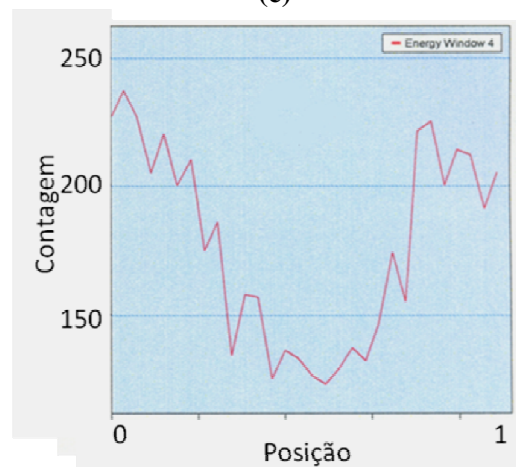
**Y**
(b)**Ti**
(c)**Ar**
(d)**Cr**
(e)

Figura 49: (a): Partícula do complexo Y-Ti-O obtida no aço 13Cr recozido em 1100°C por 1 h, a seta indica a bolha de Ar. (b), (c), (d) e (e) concentrações dos elementos Y, Ti, Ar e Cr, respectivamente, ao longo da linha de 0 a 1 marcada em (a).

4.7 Textura

A textura do aço 9Cr laminado até 80% de redução da espessura é mostrada na Figura 50. As componentes mais intensas para esta condição são as pertencentes às fibras α e γ e a cubo girado, típicas de aços ferríticos. Essas componentes de textura também estão presentes no aço 9Cr recozido em 800, 1100 e 1350°C por 1 h, como mostrado nas Figuras 51, 52 e 53, respectivamente. Os resultados da textura cristalográfica para a chapa recozida em 800°C mostram o enfraquecimento da componente cubo girado. A componente mais intensa é a $(111)[0\bar{1}1]$ que é 12 vezes mais intensa que em um material de textura aleatória. Nas chapas tratadas em 1100 e 1350°C houve um enfraquecimento da textura devido à ocorrência da transformação martensítica no resfriamento. A intensidade máxima obtida foi de aproximadamente 4.

Comparando-se os resultados de textura do aço 9Cr com os de microtextura discutidos no item 4.5, observa-se uma boa concordância entre os mesmos. Ou seja, as componentes de textura observadas são as mesmas e o enfraquecimento da textura devido à transformação martensítica também foi observado.

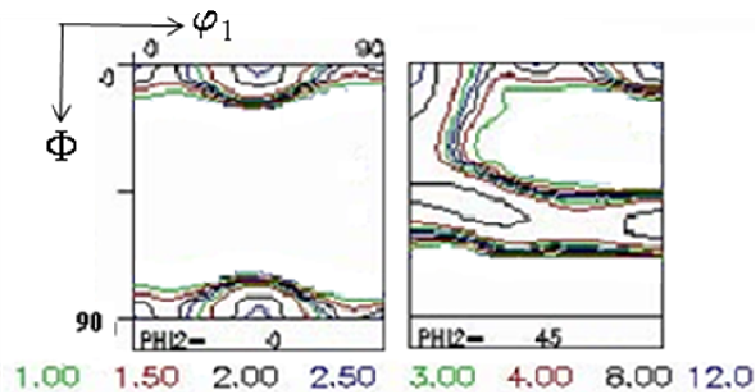


Figura 50: Textura (ODF) do aço 9Cr laminado até 80% de redução da espessura. ODFs com ϕ_2 constante e igual a 0° e 45°.

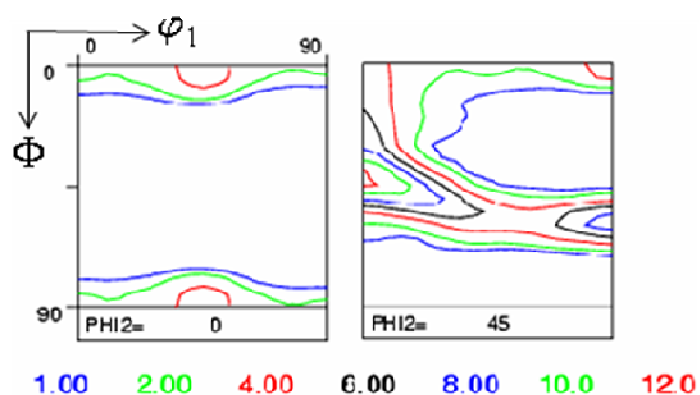


Figura 51: Textura (ODF) do aço 9Cr laminado até 80% de redução da espessura e recozido em 800°C por 1 h. ODFs com ϕ_2 constante e igual a 0° e 45°.

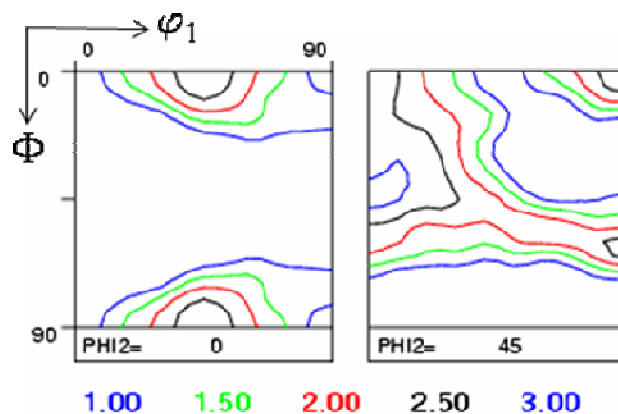


Figura 52: Textura (ODF) do aço 9Cr laminado até 80% de redução da espessura e recozido em 1100°C por 1 h. ODFs com ϕ_2 constante e igual a 0° e 45°.

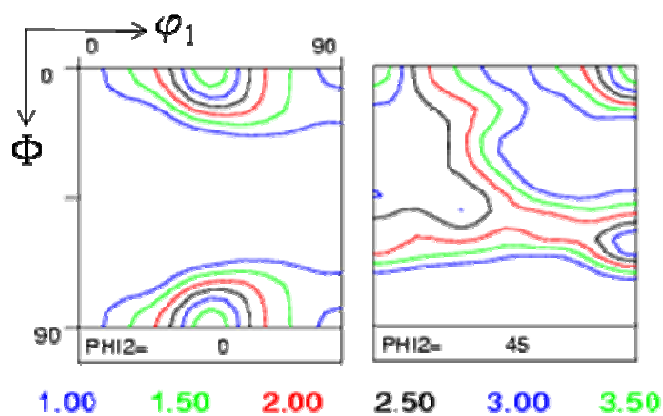


Figura 53: Textura (ODF) do aço 9Cr laminado até 80% de redução da espessura e recozido em 1350°C por 1 h. ODFs com ϕ_2 constante e igual a 0° e 45°.

4.8 Ensaios de magnetização

Curvas de magnetização em função do campo aplicado ($M \times H$) foram obtidas para amostras do aço 9Cr no estado deformado e recozido. As curvas foram obtidas para amostras com a direção de laminação paralela e perpendicular à direção do campo aplicado. As Figuras 54a e 54b mostram as curvas de magnetização para as amostras com a direção de laminação paralela ao campo aplicado. O campo máximo aplicado foi de 15 kOe e o laço de histerese completo para as diferentes condições de tratamento térmico pode ser observado na Figura 54a. Uma ampliação de uma das curvas $M \times H$ para campos baixos é mostrada na Figura 54b. Os valores de campo coercivo utilizados neste trabalho foram determinados pela média aritmética dos valores de H_c obtidos no laço de histerese como os mostrados na figura (campo aplicado quando a magnetização é zero).

Na Figura 55 são mostrados os valores de H_c obtidos em função da temperatura de tratamento para as amostras com a direção de laminação paralela e perpendicular à direção do campo aplicado. Nesta figura, os valores do campo coercivo estão em Oe. Comparando os valores do campo coercivo para as duas condições, não se observou nenhuma mudança significativa nos valores de H_c , principalmente para as amostras tratadas no campo austenítico. Tal comportamento pode ser relacionado com a textura do aço, pois a magnetização é uma propriedade que está ligada à orientação cristalográfica (RENZETTI et al., 2011). Como discutido anteriormente, o aço possui uma textura fraca, de modo que nenhuma mudança no laço de histerese e conseqüentemente no comportamento de H_c relacionada à textura era esperada. Os valores de H_c das amostras com o campo paralelo à direção de laminação foram comparados aos valores de dureza Vickers (HV), como pode ser observado na Figura 56. Os valores de H_c e da dureza Vickers têm como fator comum uma dependência mais clara com $\sqrt{\rho}$ e apresentam comportamentos semelhantes (RENZETTI et al., 2011).

A diminuição nos valores de H_c e HV medidos nas amostras tratadas até 800°C indica a redução na densidade de discordâncias. Esta redução causa um aumento na mobilidade das paredes de domínio. A redução do valor de H_c foi de aproximadamente 65% e de 7% para o HV. Para temperaturas de tratamento térmico mais elevadas (campo austenítico), houve um aumento nos valores de H_c e HV. Isto é em decorrência da formação de martensita que introduz carbono em condição supersaturada na matriz e mais discordâncias no material e dificulta a movimentação das paredes de domínio. Os valores de H_c e HV se mantiveram constantes até 1200°C. Entretanto, houve uma diminuição

nestes valores para a amostra tratada em 1350°C por 1 h. Tal comportamento está relacionado com o aumento no tamanho de grão austenítico, que resulta em um aumento no tamanho da martensita e uma diminuição em sua dureza.

Ainda com relação às amostras tratadas no campo austenítico, estas foram revenidas em 550 e 750°C por 2 h e os valores de campo coercivo foram determinados (Figura 57). Nesta figura também foram acrescentados os valores de campo coercivo antes do revenimento e os valores de dureza para todas as condições investigadas. O campo magnético foi aplicado paralelamente à direção de laminação. Os valores de H_c e HV para as amostras revenidas diminuíram e a diminuição foi maior para a amostra revenida em 750°C por 2 h. A microestrutura obtida após o revenimento consiste de uma martensita revenida (ferrita + carbonetos). Os valores de H_c e HV apresentaram praticamente a mesma tendência, porém, o comportamento difere para as amostras tratadas em 1350°C e revenidas. Este comportamento de H_c para as amostras revenidas pode ser atribuído à formação de carbonetos oriundos da decomposição da martensita. Ou seja, a formação de carbonetos exerce um papel mais importante nos valores H_c do que o aumento no tamanho de grão, que é o responsável pela queda no valor de H_c para a amostra não revenida. De acordo com a literatura (MERGIA; BOUKOS, 2007), a presença de uma pequena fração de precipitados ou solutos intersticiais ou substitucionais aumenta drasticamente o valor de campo coercivo.

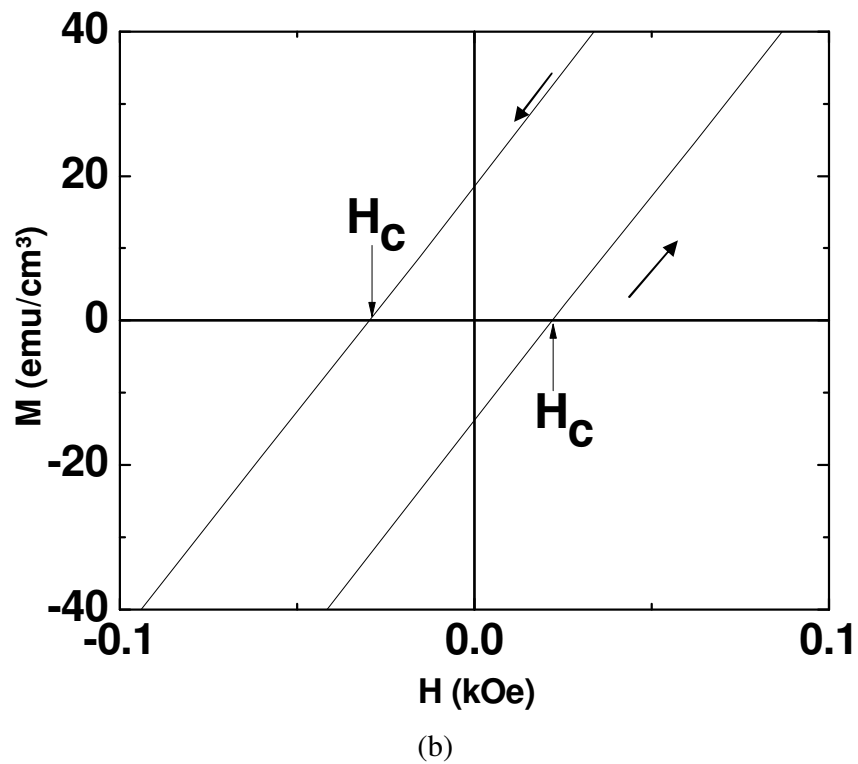
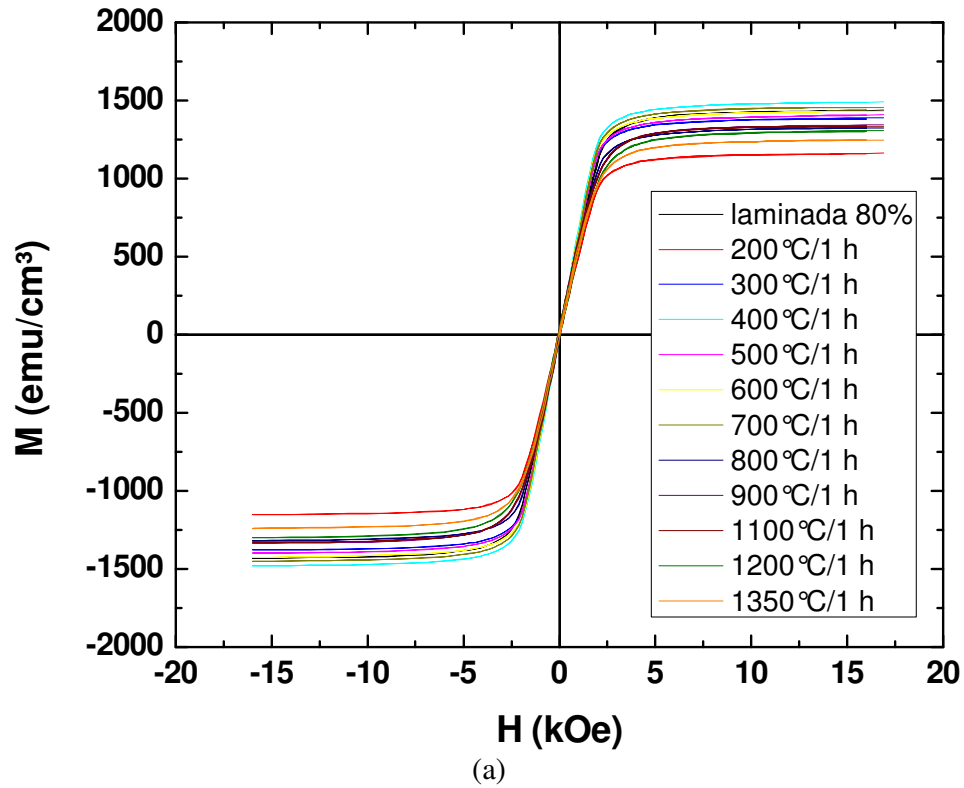


Figura 54: Curvas de $M \times H$ obtidas para o aço 9Cr nos estados deformado e recozido: (a) laço de histerese completo e (b) ampliação de uma das curvas $M \times H$ para campos baixos ($-0,1 \text{ kOe} < H < 0,1 \text{ kOe}$).

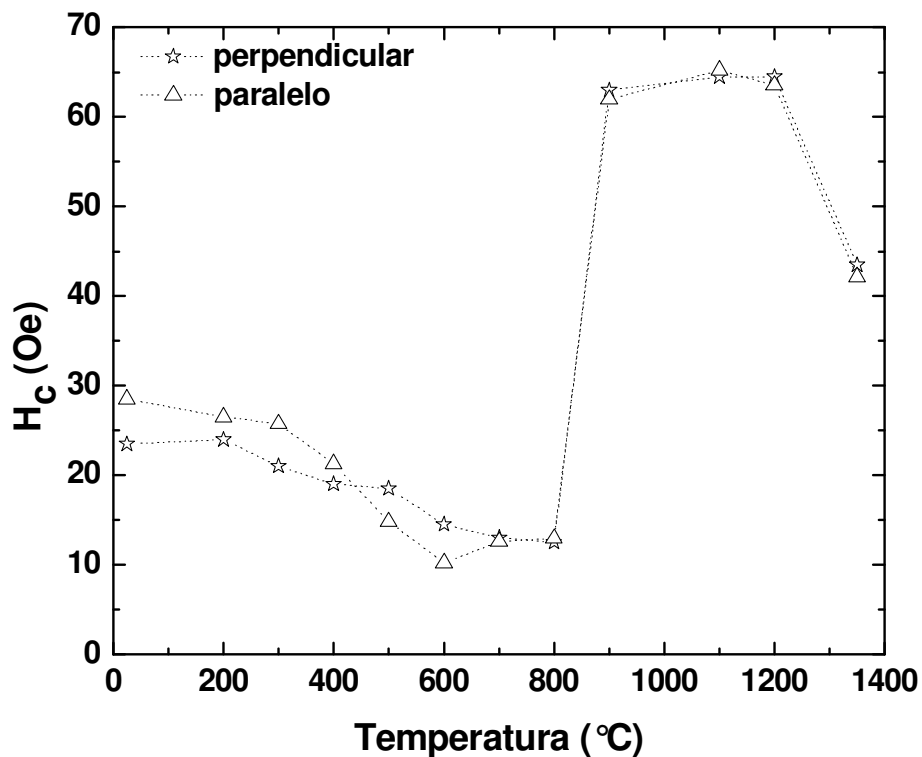


Figura 55: Valores do campo coercivo, H_c , em função da temperatura de recozimento para amostras com a direção de laminação paralela e perpendicular à direção do campo aplicado.

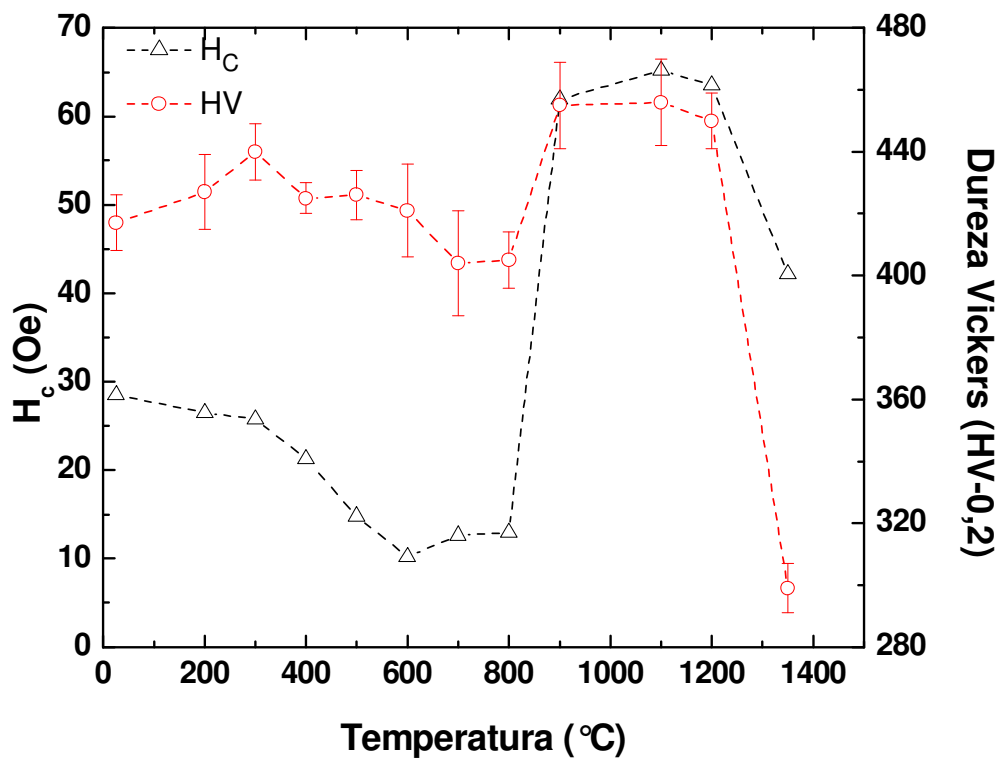


Figura 56: Valores do campo coercivo, H_c , e de dureza Vickers em função da temperatura de recozimento.

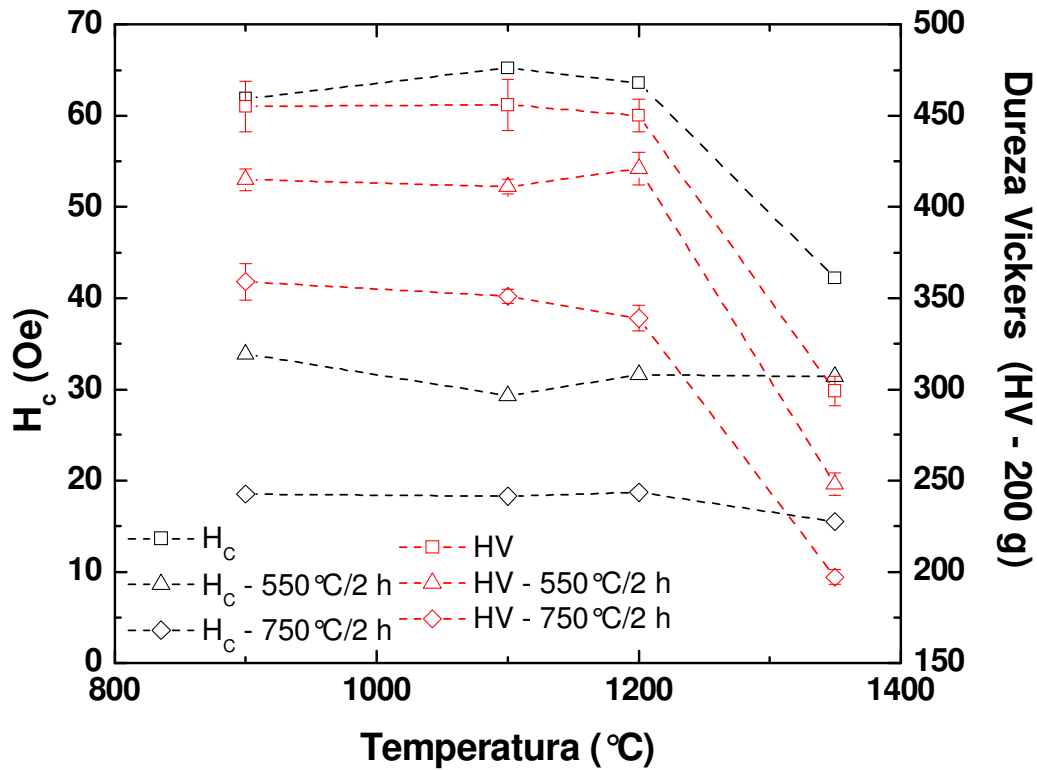


Figura 57: Valores do campo coercivo, H_c , e de dureza Vickers em função da temperatura de recozimento para as amostras revenidas em 550 e 750°C por 2 h.

Outras informações relevantes também podem ser obtidas a partir das curvas do ciclo de histerese, tais como o valor da magnetização de remanência. A M_R , tanto para o campo aplicado perpendicularmente como para o campo aplicado paralelamente à direção de laminação, apresentou comportamento semelhante ao H_c (Figura 58). Os valores foram comparados qualitativamente, uma vez que os valores de M_R são influenciados pelo fator de desmagnetização. O fator de desmagnetização está relacionado com a forma da amostra e tem um importante efeito no valor de M_R , mas não altera o valor de H_c (MERGIA; BOUKOS, 2007). Contudo, como as amostras para o ensaio de magnetização foram cortadas aproximadamente nas mesmas dimensões, o fator de desmagnetização pouco se diferenciará de uma amostra para outra. Assim, o comportamento da curva será o mesmo observado para os valores sem o fator de correção. O comportamento de M_R semelhante ao de H_c tem sido reportado para alguns aços (BYEON; KWUN, 2003; MERGIA; BOUKOS, 2007; VORHAUER et al., 2006). Para as amostras tratadas no campo austeníticos e revenidas em 550 e 750°C por 1 h. os resultados de M_R também apresentaram um comportamento semelhante ao de H_c , Figura 59.

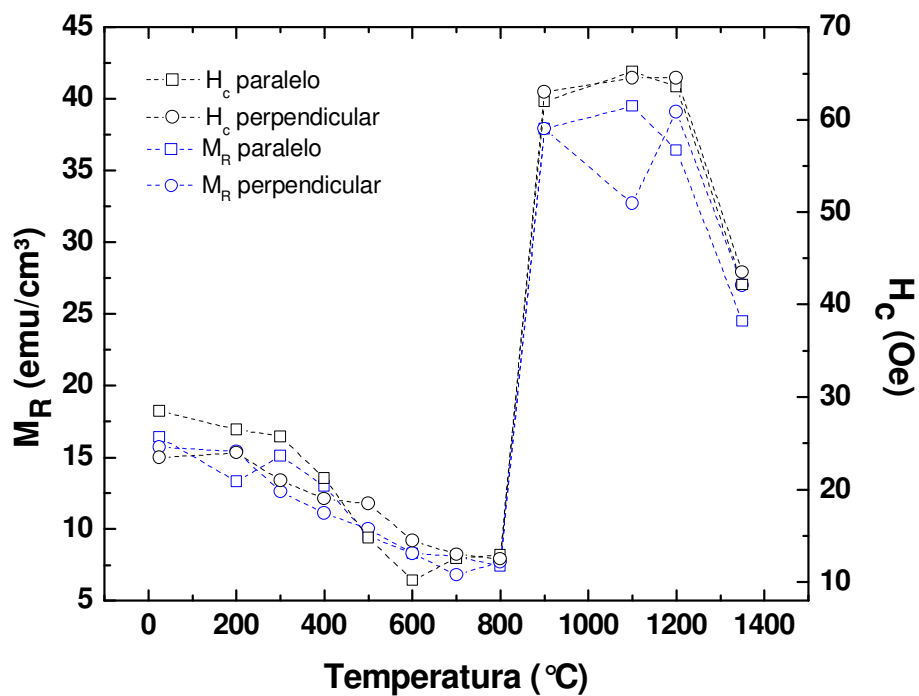


Figura 58: Valores do campo coercivo, H_c , e da magnetização de remanência, M_R , em função da temperatura de recozimento. Os dados correspondem às amostras com o campo aplicado tanto paralelamente como perpendicularmente à direção de laminação.

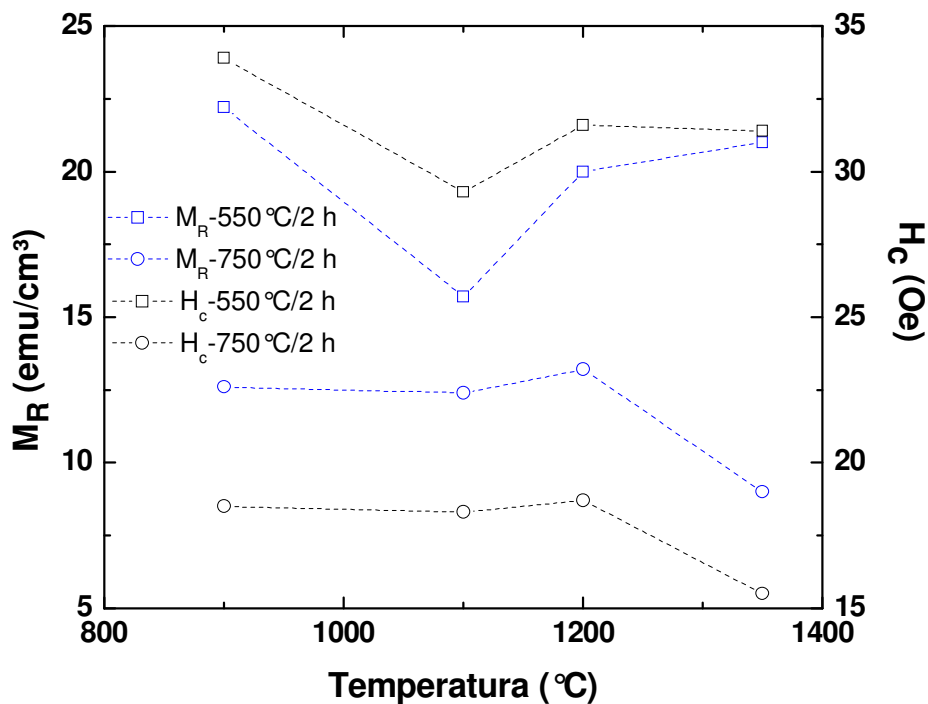


Figura 59: Valores do campo coercivo, H_c , e da magnetização de remanência, M_R , em função da temperatura de recozimento para as amostras revenidas em 550 e 750°C por 1 h. Os dados correspondem às amostras com o campo aplicado paralelamente à direção de laminação.

4.9 Difractometria de raios X

Chapas do aço 9Cr laminadas a frio até 80% de redução e recozidas em 400, 800, 1100 e 1350°C por 1 h foram avaliadas por meio de medidas de difração de raios X de alta resolução (luz síncrotron). Os difratogramas das chapas laminadas com 80% de redução e recozidas em 800 e 1100°C por 1 h são apresentados nas Figuras 60, 61 e 62, respectivamente. Nas Figuras 60 e 61 a fase ferrítica foi identificada. A fase ferrítica também está presente na chapa recozida em 400°C. Para a amostra tratada em 1100°C (Figura 62) e 1350°C, a fase predominante é a martensita. Nestas condições de recozimento ainda foram observados picos referentes à austenita retida. Os picos referentes à austenita retida para a amostra recozida em 1100°C são mostrados na Figura 62. Os índices de Miller para a ferrita ou para a martensita estão identificados nas figuras. Comparando um dos picos dos difratogramas do aço com estrutura ferrítica com o de estrutura martensítica (Figura 63), observa-se uma distorção na posição dos picos. O pico em questão é o (200) e esta distorção na posição foi observada para os demais picos. A distorção pode ser explicada pela formação de martensita que causa uma distorção na rede, neste caso, pequena, devido à baixa concentração de carbono. A distorção na rede é realmente muito pequena, pois quando um ajuste linear da distância interplanar (d) para uma estrutura cúbica é feito o valor do coeficiente de correlação do ajuste é próximo a 1 (Figura 64). Na figura, o ajuste linear (reta vermelha) coincide com todos os pontos experimentais. Tal comportamento é geralmente observado para estruturas perfeitamente cúbicas (KING; PAYZANT, 1993). A distância interplanar é calculada de acordo com a lei de Bragg e o plano de reflexão:

$$d = \frac{a}{\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}} = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)} \quad (10)$$

sendo θ o ângulo de difração e λ o comprimento de onda. O parâmetro de rede foi obtido pelo coeficiente angular da reta de ajuste. O parâmetro de rede para as demais condições foi determinado com o mesmo método descrito para a chapa recozida em 1100°C. Os valores dos parâmetros de rede para todas as condições são apresentados na Tabela 6. Praticamente não foram observadas diferenças entre os valores de parâmetro de rede. A diferença observada na terceira casa decimal não pode ser interpretada como uma distorção na rede, uma vez que esta diferença também pode estar associada à precisão do equipamento.

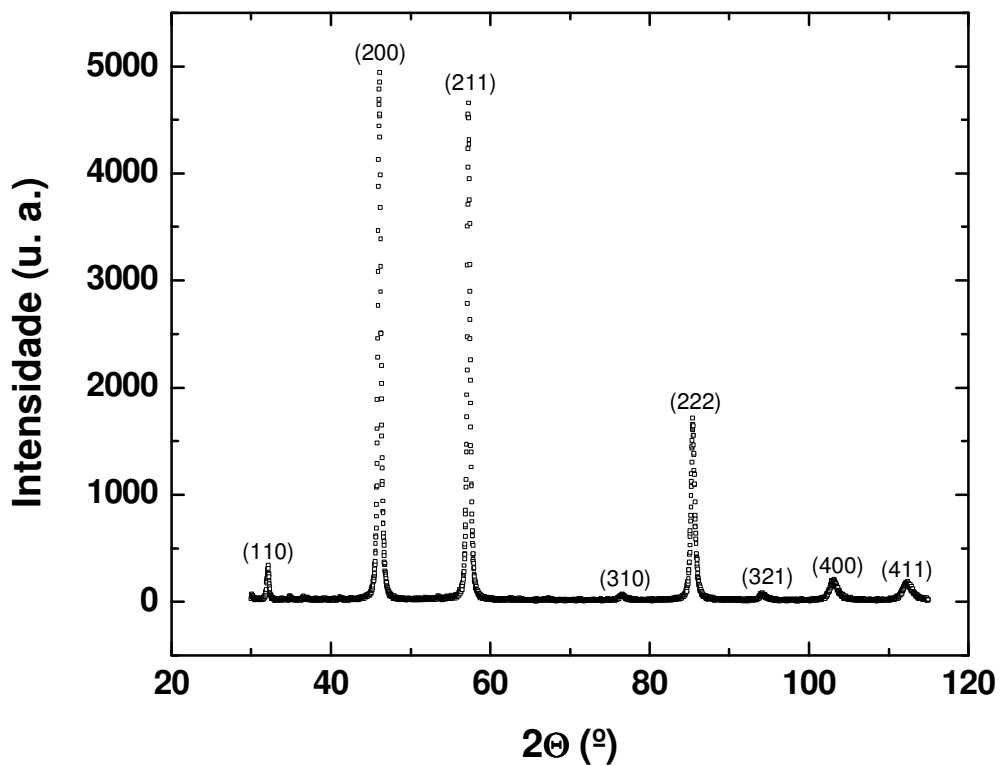


Figura 60: Difratoograma de raios X da chapa laminada com 80% de redução.

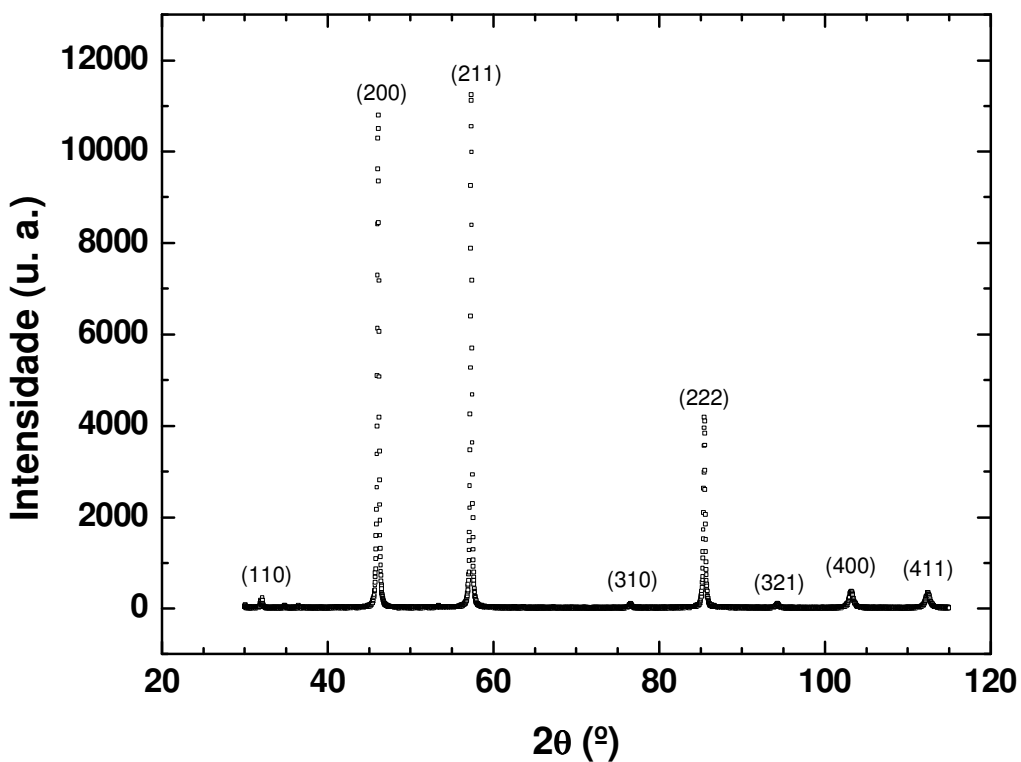


Figura 61: Difratoograma de raios X da chapa laminada com 80% de redução e recozida em 800°C por 1 h.

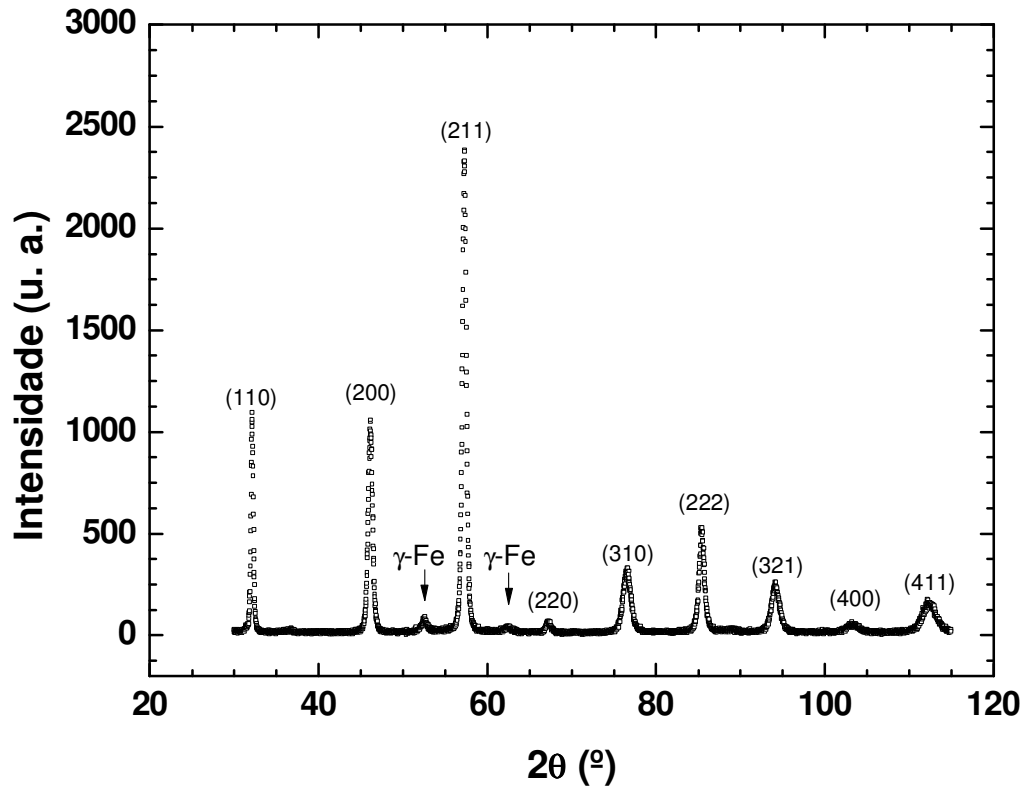


Figura 62: Difratograma de raios X da chapa laminada com 80% de redução e recozida em 1100°C por 1 h.

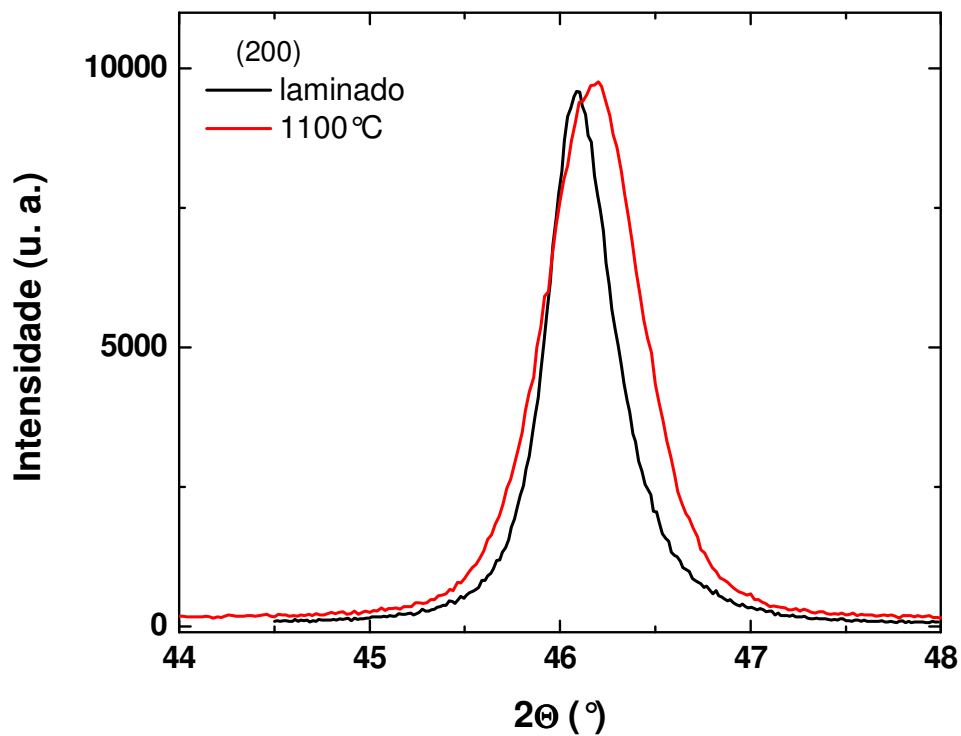


Figura 63: Comparação da posição dos picos (200) para as chapas laminada com 80% de redução e recozida em 1100°C por 1 h.

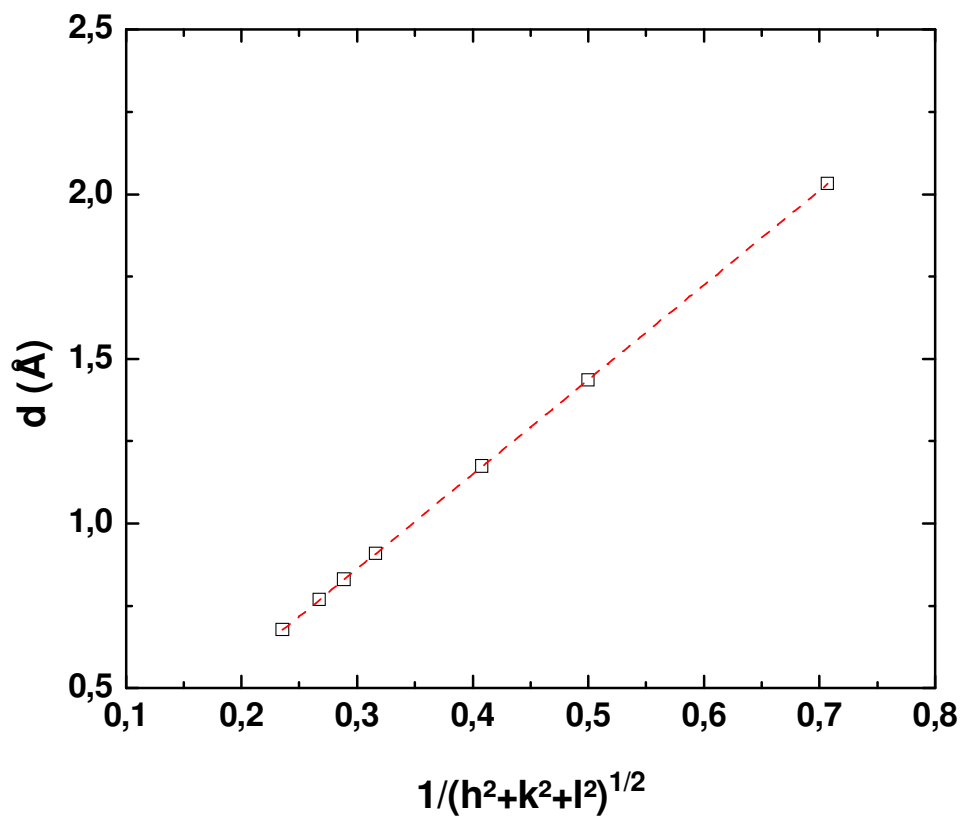


Figura 64: Pontos experimentais da distância interplanar em função do plano de reflexão para a determinação dos parâmetros de rede para a amostra recozida em 1100°C por 1 h. A reta vermelha é um ajuste linear.

Tabela 6 - Parâmetros de rede estimados por meio das medidas de difração de raios X em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Temperatura (°C)	Parâmetro de rede (Å)
25	2,874
400	2,872
800	2,873
1100	2,874
1350	2,873

A partir dos difratogramas obtidos para a amostra laminada e para as amostras recozidas em 400, 800, 1100 e 1350°C por 1 h foi calculada a densidade de discordâncias. A literatura reporta diversos métodos para quantificar a densidade de discordâncias utilizando medidas de raios X, incluindo o modelo modificado de Williamson-Hall e o modelo de Warren-Averbach (SCHAFLENER; ZEHETBAUER; UNGÁR, 2001; UNGÁR et al., 1999; UNGÁR et al., 2000). Ambos os métodos são baseados na medida da largura dos picos de difração. A largura dos picos obtidos por raios-X está relacionada com o tamanho de grão, ou do domínio cristalino, e com as microtensões elásticas causadas pela presença das discordâncias. Um erro de origem instrumental também está associado à largura dos picos, a chamada “*largura de origem do equipamento*”. A correção é feita subtraindo-se do valor da largura do pico obtido para uma determinada posição ($\Delta\theta_i$) o valor obtido para o padrão de LaB₆ cristalino ($\Delta\theta_p$):

$$\Delta\theta(\text{corrigido}) = \sqrt{(\Delta\theta_i)^2 - (\Delta\theta_p)^2} \quad (11)$$

O valor de $\Delta\theta$ (corrigido) foi utilizado para determinar a densidade de discordâncias (relacionado com as microtensões). O modelo modificado de Williamson-Hall foi utilizado para tal propósito (SCHAFLENER; ZEHETBAUER; UNGÁR, 2001; UNGÁR et al., 1999; UNGÁR et al., 2000):

$$\Delta K \cong \frac{1}{D} + \left(\frac{\pi A b^2}{2}\right)^{1/2} \rho^{1/2} (K C)^{1/2} + O(K^2 C) \quad (12)$$

onde $K = 2\sin\theta/\lambda$, $\Delta K = 2\cos\theta\Delta\theta/\lambda$. Na Equação 12, D , b e ρ são o tamanho médio de grão, o módulo do vetor de Burgers e a densidade de discordância, respectivamente. A é uma constante que depende da discordância e O indica um termo de alta ordem sem interpretação. C é um fator de contraste médio das discordâncias para cada reflexão em particular. O valor de C para diferentes reflexões é definido como:

$$C = C_{h00} \left[1 - q \left(\frac{h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2}{h^2 + k^2 + l^2} \right) \right] \quad (13)$$

sendo C_{h00} o fator de contraste correspondendo a reflexão $h00$. Pequenas variações no valor de C_{h00} não produzem grandes mudanças no valor final. Deste modo, o valor

utilizado foi $C_{h00} = 0.20$ (UNGÁR et al., 1999). O parâmetro q foi determinado pela minimização da diferença entre os valores de ΔK medidos e os calculados por meio do ajuste linear da Equação 13. O melhor ajuste linear foi encontrado para um $q = 2,1$. O valor de q está associado ao tipo de discordância, cunha ou hélice, presente no material. Um valor de $q = 2,1$ indica que o material possui mais discordâncias em hélice do que em cunha (UNGÁR et al., 2000). Os dados do modelo modificado de Williamson-Hall ($\Delta K \times KC^{1/2}$) que correspondem às amostras laminada e recozidas são mostrados na Figura 65.

O modelo modificado de Williamson-Hall fornece duas informações importantes sobre a microestrutura. A primeira é a intersecção da regressão linear ($K = 0$) que fornece a informação sobre o tamanho de grão, $1/D$, ou tamanho do domínio difratado. A segunda é o coeficiente angular da curva que está relacionada com a densidade de discordâncias, $((\pi Ab^2/2)\rho)^{1/2}$. Para o aço ODS-Eurofer foi utilizado um valor de $b = 0,2861 \cdot 10^{-9}$ m e o valor de $A = 0,3$.

O valor da densidade de discordâncias estimado pelo método modificado de Williamson-Hall em função da temperatura de recozimento da chapa é mostrado na Figura 66. O aço na condição laminado com 80% de redução na espessura apresenta uma alta densidade de discordâncias, $2,4 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$. Durante o recozimento no campo ferrítico a densidade de discordância diminuiu. Para a chapa tratada em 800°C o valor da densidade de discordâncias encontrado é de 1/6 do valor obtido para a chapa deformada. A diminuição na densidade de discordâncias está relacionada com os processos de recuperação e recristalização. Para o aço investigado a recristalização é dificultada devido à presença da fina dispersão das partículas de óxidos (RENZETTI et al., 2011; SANDIM et al., 2010).

Com relação às amostras tratadas termicamente em 1100 e 1350°C , a densidade de discordâncias aumenta significativamente. A transformação martensítica aumentou a densidade de discordâncias para aproximadamente $3,5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$. A transformação martensítica introduz uma grande quantidade de discordâncias no material (KEHOE; KELLY, 1970; TOKIZANE et al., 1982). A densidade de discordâncias na estrutura martensítica tem sido estudada em alguns trabalhos envolvendo aços (KEHOE; KELLY, 1970; TAKEBAYASHI et al., 2010). No trabalho de Kehoe e Kelly (1970), eles avaliaram por meio de MET a influência do teor de carbono no valor da densidade de discordâncias na martensita. O valor por eles obtido para um aço com 0,07 %C (mesmo teor de C para o ODS-Eurofer) foi de aproximadamente $1,0 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$. Este valor é menor que os valores encontrados para o aço ODS-Eurofer após a transformação martensítica. Um fator

importante que contribui para esta diferença é a presença das partículas de Y_2O_3 . A composição química dos aços é outro fator que contribui para uma diferença na densidade de discordâncias. Recentemente, Takebayashi et al. (2010) reportaram $\rho = 2,0 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ para um aço com 0,3 %C na condição temperado. Eles utilizaram o modelo modificado de Williamson-Hall para tal determinação.

A evolução da densidade de discordâncias em função da temperatura de recozimento foi comparada com a evolução da dureza Vickers e do campo coercivo, (Figuras 67 e 68, respectivamente). Os valores de dureza e da densidade de discordâncias são qualitativamente semelhantes. A diminuição ou o aumento de uma das variáveis é espelhado pela diminuição ou aumento da outra. Resultado semelhante foi observado para a comparação feita entre campo coercivo e a densidade de discordâncias. As três técnicas de medidas utilizadas foram sensíveis ao amolecimento do aço recozido no campo ferrítico e à transformação martensítica do aço recozido no campo austenítico.

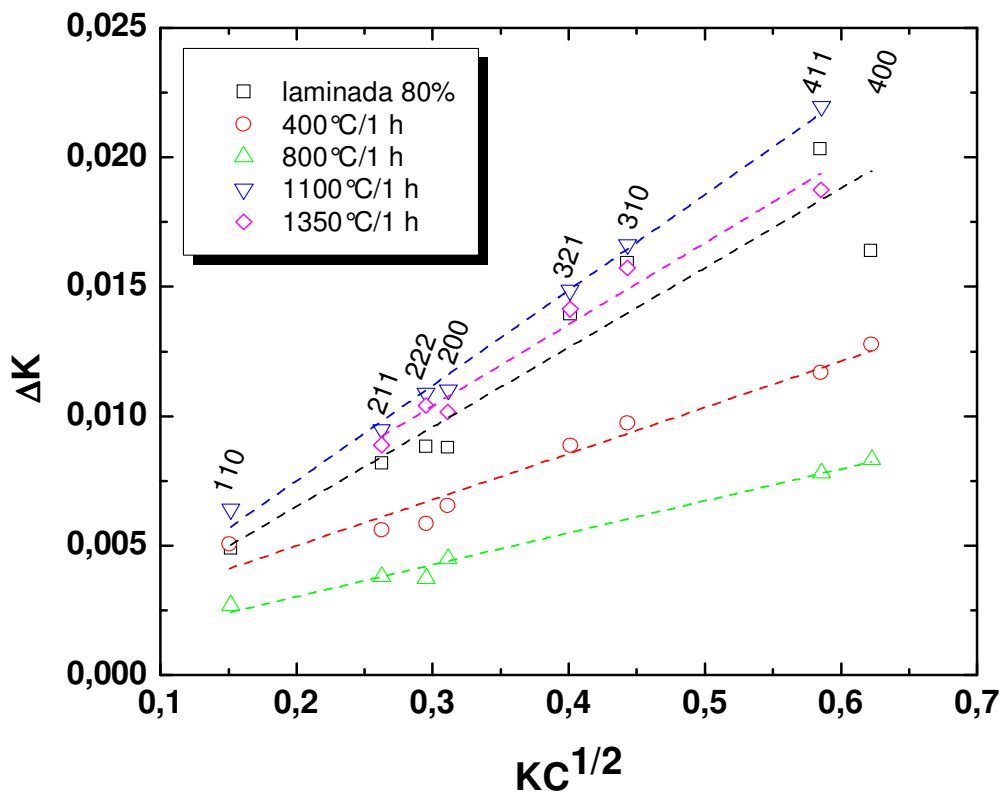


Figura 65: Modelo modificado de Williamson-Hall para os picos de difração. Os índices de Miller referentes aos picos estão indicados na figura.

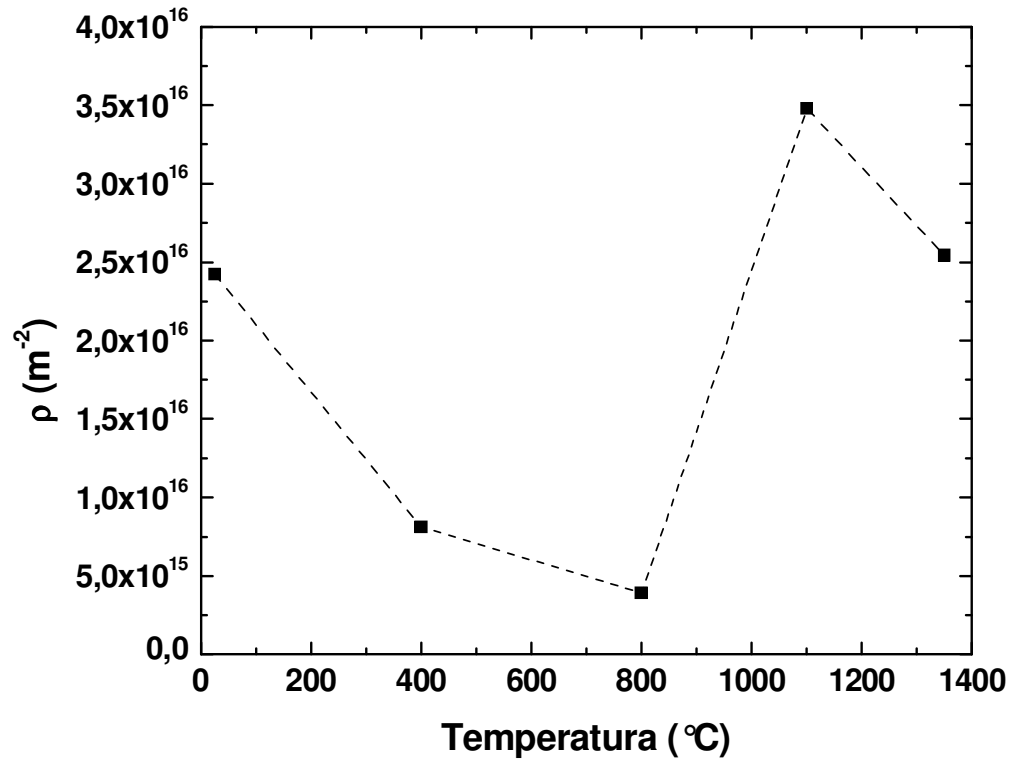


Figura 66: Valores de densidade de discordâncias obtidos pelo modelo modificado de Williamson-Hall em função da temperatura de recozimento.

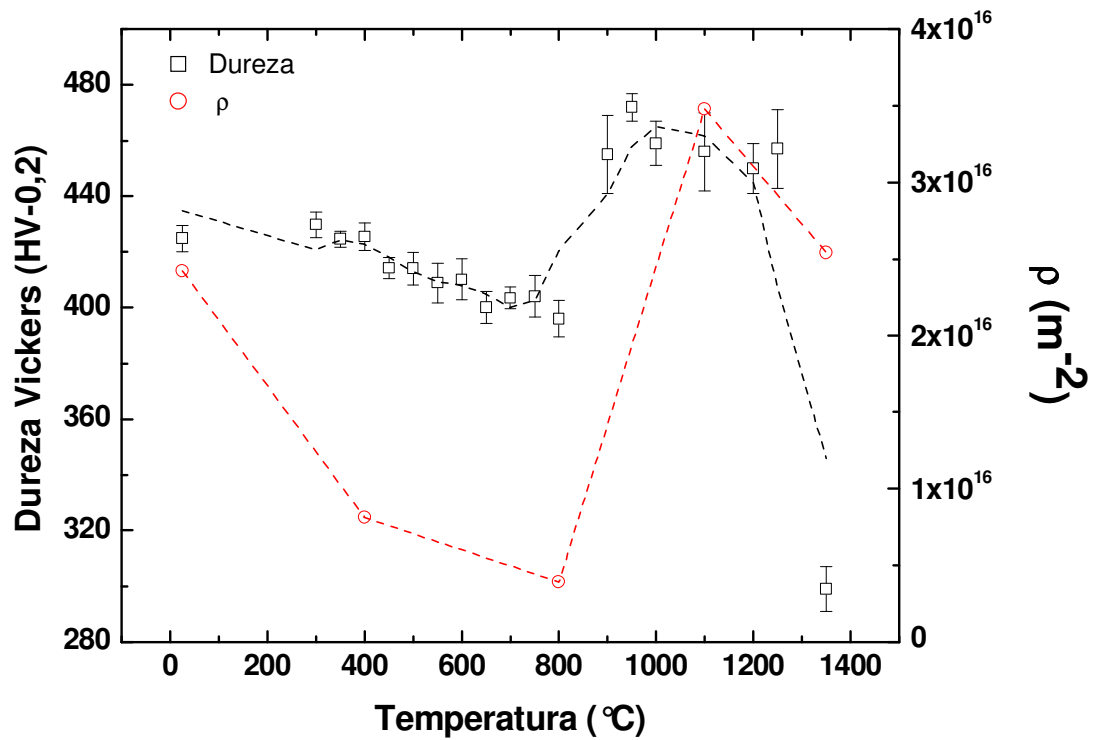


Figura 67: Valores da densidade de discordâncias e da dureza Vickers em função da temperatura de recozimento.

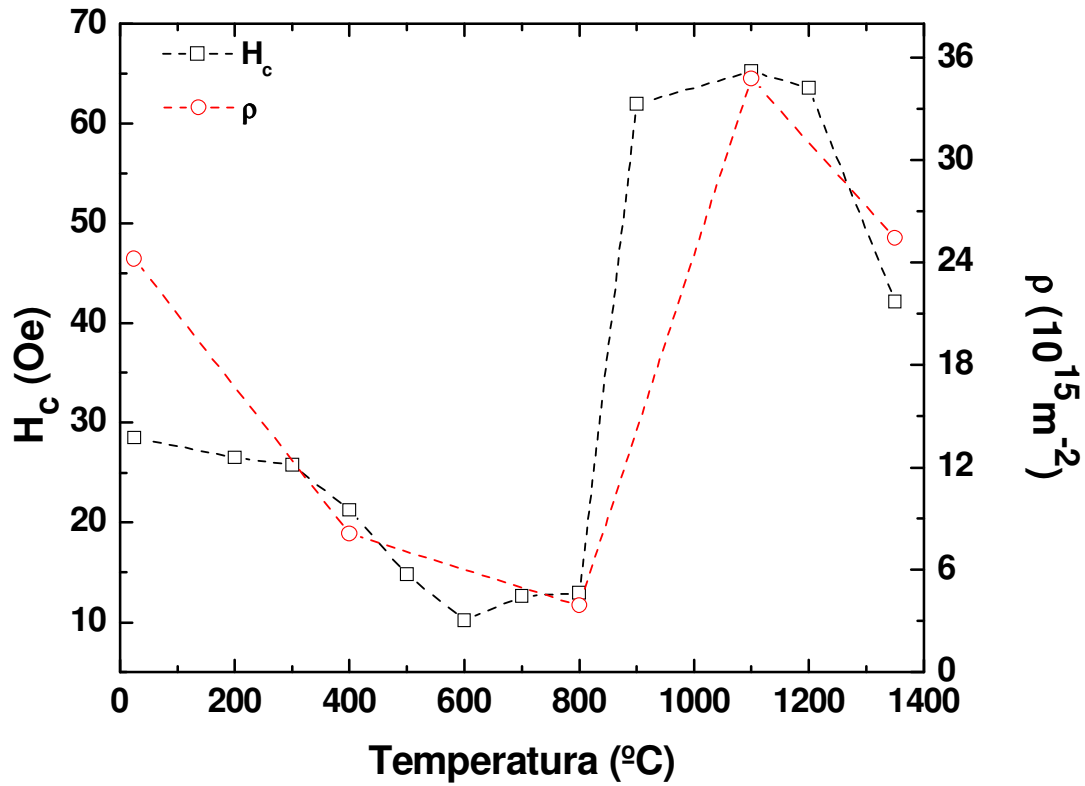


Figura 68: Valores da densidade de discordâncias e do campo coercivo em função da temperatura de recozimento.

Alguns dos resultados apresentados e discutidos nesta Tese de Doutorado foram publicados e os artigos estão no Anexo A (“*Annealing behavior of ferritic-martensitic 9%Cr-ODS-Eurofer steel*” e “*Annealing effect on microstructure and coercive field of ferritic-martensitic ODS Eurofer steel*”).

5. Conclusões

Dois aços endurecidos por dispersão de óxidos e de atividade reduzida com teores de cromo iguais a 9 e 13% (em peso) foram laminados e recozidos numa ampla faixa de temperaturas. Os principais resultados obtidos são os seguintes:

- O aço 9Cr apresentou temperaturas de transição de fase bem definidas (A_{c1} , A_{c3} e M_s), ao passo que no aço 13Cr estas temperaturas foram mais difíceis de serem identificadas em virtude do sinal menos pronunciado obtidos nas curvas de dilatométrica. Variações locais no teor de cromo, detectadas por análise de energia dispersiva (EDS), poderiam explicar a ocorrência da transformação martensítica neste aço.
- Os aços exibiram comportamento semelhante e não apresentaram amolecimento significativo quando recozidos isotermicamente até 800°C; entretanto, quando tratados em temperaturas maiores, o comportamento não foi o mesmo. O aço 9Cr apresentou um endurecimento mais pronunciado devido à formação de martensita no material tratado entre 900 e 1300°C. O endurecimento para o aço 13Cr foi bem mais discreto entre 900 e 1100°C.
- O aço 13Cr apresentou uma microestrutura menos uniforme que a do aço 9Cr após os recozimentos. Os resultados do mapeamento de orientações obtidos por meio de EBSD para as amostras do aço 9Cr tratadas em 1100 e 1350°C por 1 h mostram a ocorrência de engrossamento microestrutural com o aumento da temperatura. Contudo, contornos de baixo ângulo ainda se mostram presentes no interior dos grãos. Isto se deve ao fato de os contornos de baixo ângulo terem sua mobilidade dificultada pelas partículas. Para o aço 13Cr não foi observada a presença de uma estrutura martensítica nas amostras recozidas em 1100 e 1350°C. Com o aumento da temperatura de recozimento neste aço a fração recristalizada aumentou. As microtexturas dos aços 9Cr e 13Cr tratados em diversas condições metalúrgicas apresentam as componentes de textura das fibras α e γ comumente observadas em aços ferríticos de baixo carbono. Essas mesmas componentes também foram observadas na macrotextura (textura) do aço 9Cr. A transformação martensítica no aço 9Cr provocou um enfraquecimento na textura.

- As partículas de Y_2O_3 mostraram-se estáveis durante os tratamentos térmicos, enquanto que os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ sofreram engrossamento. A recristalização ou não nestes aços depende do balanço entre as forças de aprisionamento devido às partículas finas de Y_2O_3 dispersas na matriz e o potencial para recristalização encontrado ao redor das partículas grosseiras por meio do mecanismo de nucleação estimulada por partículas. Nos recozimentos realizados até temperaturas de $800^\circ C$, a recuperação estática prevalece como principal mecanismo de amolecimento. A fração volumétrica recristalizada é baixa nos dois aços. No aço 13Cr observou-se, ainda, a formação de partículas de TiO_2 grosseiras dispersas na matriz.
- As curvas de magnetização em função do campo aplicado para o aço 9Cr mostraram que os valores do campo coercivo H_c guardam boa correlação qualitativa com os valores encontrados nas medidas de dureza Vickers e a densidade de discordâncias (ρ). Os valores de H_c encontrados foram capazes de acompanhar a transformação martensítica, tendo seu valor aumentado em função do aumento do teor de carbono supersaturado na matriz e o aumento da densidade de discordâncias. O amolecimento significativo observado em $1350^\circ C$ devido ao engrossamento microestrutural causou uma diminuição no valor de H_c . Para as amostras tratadas no campo austenítico e revenidas, o campo coercivo H_c foi muito mais sensível à presença de carbonetos que a dureza Vickers.
- Nos resultados obtidos via difração de raios X para o aço 9Cr nota-se uma diferença na posição dos picos após a transformação martensítica. Nos difratogramas obtidos para as amostras recozidas no campo austenítico e resfriadas ao ar há picos correspondentes à austenita retida. Os valores de densidade de discordâncias obtidos para este aço foram altos e próximos aos reportados na literatura. Estas diferenças podem ser explicadas pela presença das partículas de Y_2O_3 e pela diferença de composição química.

Com base nos principais resultados da caracterização microestrutural destes dois aços, algumas conclusões foram estabelecidas quanto à aplicabilidade dos aços nos futuros reatores de fusão nuclear:

- Fatores como microestrutura mais homogênea e mais estável quanto ao processo de recristalização tornam o aço 9Cr um melhor candidato para aplicações em altas

temperaturas. A microestrutura do aço 9Cr mostrou-se estável em temperaturas bem superiores às projetadas para sua vida em serviço (600°C). Esta constatação despertou um grande interesse em investigar as propriedades desse aço em temperaturas mais elevadas.

- Embora a quantidade do aço 13Cr fornecida pelo KIT não tenha sido suficiente para a utilização de todas as técnicas de caracterização empregadas no aço 9Cr, os resultados são suficientes para mostrar que o processamento deste aço ainda precisa de ajustes, como em todo o desenvolvimento de novos materiais. O processo de moagem deve ser mais efetivo no que diz respeito à homogeneização do material. Uma distribuição mais uniforme das partículas de Y_2O_3 e um teor de Cr também mais homogêneo na matriz aumentariam o interesse em aplicar este aço.

6. Trabalhos em andamento derivados desta Tese de Doutorado

Com base nos resultados obtidos e discutidos até o momento, diversos trabalhos continuam em andamento com o aço ODS-Eurofer (9Cr) e não puderam ser incluídos nesta Tese de Doutorado:

- Medidas de magnetostricção. No reator de fusão o plasma ficará afastado das paredes por meio de confinamento magnético. A interação do campo magnético com os aços ferríticos provoca uma contração e/ou expansão nas dimensões do material. A variação dimensional ocasionada pela aplicação de um campo magnético pode ser determinada com medidas de magnetostricção.
- Recozimento em tempos longos. Os materiais estruturais ficarão expostos durante o tempo de operação do reator a temperaturas em torno de 600°C. Desta forma, a investigação da estabilidade microestrutural das amostras recozidas durante longos tempos, em temperaturas próximas às previstas durante a vida em serviço, está sendo realizada.
- Espectroscopia Mössbauer. Os carbonetos grosseiros presentes no aço contribuem para o amolecimento do material. Para determinar a natureza dos carbonetos, medidas de espectroscopia Mössbauer estão sendo realizadas no IF-USP em amostras em diferentes condições metalúrgicas.

Referências

ARBUZOV, V. L.; GOSHCHITSKII, B. N.; SAGARADZE, V. V.; DANILOV, S. E.; KAR'KIN, A. E. 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.

ALEEV, A. A.; ISKANDAROV, N. A.; KLIMENKOV, M.; LINDAU, R.; MÖSLANG, A.; NIKITIN, A. A.; ROGOZHNIKIN, S. V.; VLADIMIROV, P.; ZALUZHNYI, A. G. Investigation of oxide particles in unirradiated ODS Eurofer by tomographic atom probe. **Journal of Nuclear Materials**, v. 409, p. 65-71, 2010.

BEDDOES, J.; PARR, J. G. **Introduction to stainless steels**. 3rd ed. [S. L.] ASM international, 1999.

BHADESHIA, H. K. D. H. Recrystallization of practical mechanically-alloyed iron-base and nickel-base superalloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 223, p. 64-77, 1997.

BHADESHIA, H. K. D. H.; HONEYCOMBE, R. W. K. **Steel: microstructure and properties**. 3rd ed. London: Elsevier Ltd, 3^a ed., 2006.

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

CAHN, R. W.; HAASEN, P. **Physical metallurgy**, 4th ed. Oxford: Elsevier Science, 1996, v. 3.

CAPDEVILA, C. Oxide coarsening and its influence on recrystallization in a mechanically alloyed Fe-base oxide-dispersion- strengthened alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.36A, p. 1547-1555, 2005.

CASTRO de, V.; LEGUEY, T.; MUÑOZ, A.; MONGE, M. A.; PAREJA, R.; MARQUIS, E. A.; LOZANO-PEREZ, S.; JENKINS, M. L. Microstructural characterization of Y₂O₃ ODS–Fe–Cr model alloys. **Journal of Nuclear Materials**, v. 386–388, p. 449-452, 2009.

CERTAIN, A. G.; FIELD, K. G.; ALLEN, T. R.; MILLER, M. K.; BENTLEY, J.; BUSBY, J. T.; Response of nanoclusters in a 9Cr ODS steel to 1 dpa, 525°C proton irradiation. **Journal of Nuclear Materials**, v. 407, p. 2-9, 2010.

CHAOUADI, R.; COEN, G.; LUCON, E.; MASSAUT, V. Crack resistance behavior of ODS and standard 9%Cr-containing steels at high temperature. **Journal of Nuclear Materials**, v. 403, p. 15-18, 2010.

CHEN, C.-L.; TATLOCK, G. J.; JONES, A. R. Effect of annealing temperatures on the secondary recrystallization of extruded PM2000 steel bar. **Journal of Microscop**, v. 233, p. 474-481, 2009.

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

COTTERILL, P.; MOULD, P. R. **Recrystallization and grain growth in metals**. London: Surrey University Press, 1976.

DIENST, W. **Hoch temperatur Werkstoffe**. Karlsruhe: Werkstofftechnische verlagsgesellschaft, 1978.

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

DUPRÉ, L.; SABLİK, M. J.; VAN KEER, R.; MELKEBEEK, J. Modeling of microstructural effects on magnetic hysteresis properties. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 35, p. 2086-2090, 2002.

EHRlich, K. Materials research towards a fusion reactor. **Fusion Engineering and Design**, v. 56-57, p. 71-82, 2001

EISELT, CH. CH.; KLIMENKOV, M.; LINDAU, R.; MÖSLANG, A. Characteristic results and prospects of the 13Cr-1W-0.3Ti-0.3Y₂O₃ ODS steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 386-388, p. 525-528, 2009b.

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

GARCÍA de ANDRÉS, G.; CABALLERO, F. G.; CAPDEVILA, C.; ÁLVAREZ, L. F. Application of dilatometric analysis to the study of solid–solid phase transformations in steels. **Materials Characterization**, v. 48, p. 101-111, 2002.

GINZBURG, V. B.; BALLAS, R. **Flat rolling fundamentals**. New York: Marcel Dekker, 2000.

GROSDIDIER, T.; SUZON, E.; WAGNER, F. Primary recrystallization in an ODS FeAl alloy: an effective way to modify texture and microstructure. **Intermetallics**, v. 12, p. 645-654, 2004.

GUIMARÃES, J. R. C. Isothermal martensite: austenite grain size and kinetics of ‘spread’. **Materials Science and Technology**, v.24, n. 7, p. 843-847, 2008.

GUO, L.; JIA, C.; HU, B.; LI, H. Microstructure and mechanical properties of an oxide dispersion strengthened ferritic steel by a new fabrication route. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, p. 5220-5224, 2010.

HAESSNER, F. **Recrystallization of metallic materials**. 2nd ed. Stuttgart: Dr. Riederer Verlag GmbH, 1978.

HASEGAWA, A.; EJIRI, M.; NOGAMI, S.; ISHIGA, M.; KASADA, R.; KINURA, A.; ABE, K.; JITSUKAWA, S. Effects of helium on ductile-brittle transition behavior of reduced-activation ferritic steels after high-concentration helium implantation at high temperature. **Journal of Nuclear Materials**, v. 386-388, p. 241-244, 2009.

HAYAMA, A. O. F.; SANDIM, H. R. Z.; LINS, J. F. C.; HUPALO, M. F.; PADILHA, A. F. Annealing behavior of the ODS nickel-based superalloy PM 1000. **Materials Science and Engineering A**, v. 371, p. 198-209, 2004.

HORNBOGEN, E.; WARLIMONT, H. **Metallkunde: Aufbau und Eigenschaften von Metallen und Legierungen**. 4th ed. Berlin: Springer, 2001.

HUANG, Q.; LI, C.; LI, Y.; CHEN, M.; ZHUANG, M.; PENG, L.; ZHU, Z.; SONG, Y.; GAO, S.; Progress in development of China Low Activation Martensitic steel for fusion application. **Journal of Nuclear Materials**, v. 367–370, p. 142–146, 2007.

HUMPHREYS, F. J.; HATHERLY, M. **Recrystallization and related annealing phenomena**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2004.

HUPALO, M. F.; PADILHA, A. F.; SANDIM, H. R. Z.; KLIAUGA, A. M. Cold swaging, recovery and recrystallization of oligocrystalline INCOLOY MA 956-part I: deformed state. **ISIJ International**, v. 44, n. 11, p. 1894-1901, 2004a.

HUPALO, M. F.; PADILHA, A. F.; SANDIM, H. R. Z.; KLIAUGA, A. M. Cold swaging, recovery and recrystallization of oligocrystalline INCOLOY MA 956- part II: annealed state. **ISIJ International**, v. 44, n. 11, p. 1902-1910, 2004b.

HUTCHINSON, B. Deformation microstructures and textures in steels **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A**, v. 357, p. 1471-1485, 1999.

ITER- the way to new energy. Disponível em: <<http://www.iter.org/default.aspx>>. Acesso em diversas datas durante 2009, 2010 e 2011.

KEHOE, M.; KELLY, P. M. The role of carbon in the strength of ferrous martensite. **Scripta Metallurgica**, v. 4, p. 473-476, 1970.

KELLY, T. F.; MILLER, M. K. Invited Review Article: Atom probe tomography. **Review of Scientific Instruments**, v. 78, p. 1-20, 2007.

KIMURA, A.; SUGANO, R.; MATSUSHITA, Y.; UKAI, S. Thermal helium desorption behavior in advanced ferritic steels. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 66, p. 504-508, 2005.

KING, H. W.; PAYZANT, E. A. An experimental examination of error functions for Bragg-Brentano powder diffractometry. **Advances in X-Ray Analysis**, v. 36, p. 663-670, 1993.

KLIMIANKOU, M.; LINDAU, R.; MÖSLANG, A. MET 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.

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

KLUEH, R. L.; HARRIES, D. R. **High-chromium ferritic and martensitic steels for nuclear applications**. Bridgeport: ASTM international, 2001, v.3.

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

KRAUSS, G. Martensite in steel: strength and structure. **Materials Science and Engineering A**, v. 273-275, p. 40-57, 1999.

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

LEE, S-J.; LEE, Y-K. Effect of austenite grain size on martensitic transformation of a low alloy steel. **Materials Science Forum**, v. 475-479, p. 3169-3172, 2005.

LI, Y.; HUANG, Q.; WU, Y.; ZHENG, Y.; ZUO, Y.; ZHU, S. Effects of addition of yttrium on properties and microstructure for China Low Activation Martensitic (CLAM) steel. **Fusion Engineering and Design**, v. 82, p. 2683–2688, 2007.

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

LU, Z.; FAULKNER, R. G.; RIDDLE, N.; MARTINO, F. D.; YANG, K. 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.

LÜCKE, K.; HÖLSCHER, M. Rolling and recrystallization textures of bcc steel. **Textures and Microstructures**, v. 14-18, p. 585-596, 1991.

MAGNER, S. H.; de ANGELIS, R. J.; WEINS, W. N.; MAKINSON, J. D. A historical review of retained austenite and its measurement by x-ray diffraction, JCPDS-International Center for Diffraction. **Advances in X-ray Analysis**, v. 52, p. 3657-3664, 2004.

MARQUIS, E. A.; HYDE, J. M. Applications of atom-probe tomography to the characterisation of solute behaviours. **Materials Science and Engineering R**, v. 69, p. 37-62, 2010.

MARSHALL, P. **Austenitic stainless steels: microstructure and mechanical properties**. England: Ed. Springer, 1984

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

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

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

MILLER, M. K.; FORBES, R. G.; Atom probe tomography. **Materials Characterization**, v. 60, p. 461-469, 2010.

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

MÖSLANG A.; ADELHELM C.; HEIDINGER, R. Innovative materials for energy technology. **International Journal of Materials Research**, v. 99, p. 1045-1054, 2008.

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

OGUCHI, T.; TERAOKA, K.; HAMADA, N. Magnetism of iron above the Curie temperature. **Journal of Physics F : Metal Physics**, v. 13, p. 145-160, 1983.

OKSIUTA, Z.; BOEHM-COURJAULT, E.; BALUC, N. Relation between microstructure and Charpy impact properties of an elemental and pre-alloyed 14Cr ODS ferritic steel powder after hot isostatic pressing. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 3921-3930, 2010.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia**. São Paulo: Hemus, 1997.

PETERSEN, C.; POVSTYANKO, A.; PROKHOROV, V.; FEDOSEEV, A.; MAKAROV, O.; WALTER, M. Tensile and low cycle fatigue properties of different ferritic/martensitic steels after the fast reactor irradiation 'ARBOR 1'. **Journal of Nuclear Materials**, v. 386-388, p. 299-302, 2009.

PINTSUK, G.; OKSIUTA, Z.; LINKE, J.; BALUC, N. High heat flux testing of 12–14Cr ODS ferritic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 396, p. 20-25, 2010.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase transformations in metals and alloys**, 2nd ed. New York: CRC Press, 2000.

POUCHON, M. A.; CHEN, J.; GHILENI, R.; MICHLER, J.; HOFFELNER, W. Characterization of irradiation damage of ferritic ODS alloys with advanced micro-sample methods. **Experimental Mechanics**, v. 50, p. 79-84, 2010.

RAABE, D.; LÜCKE, K. Selective particle drag during primary recrystallization of Fe-Cr alloys. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 26, p. 19-24, 1992.

RAFFRAY, A. R.; AKIBA, M.; CHUYANOV, V.; GIANCARLI, L.; MALANG, S. Breeding blanket concepts for fusion and materials requirements. **Journal of Nuclear Materials**, v. 307-311, p. 21-30, 2002.

RAMAR, A.; BALUC, N.; ACHÄUBLIN, R. Effect of irradiation on the microstructure and the mechanical properties of oxide dispersion strengthened low activation ferritic/martensitic steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 367-370, p. 217-221, 2007.

RENZETTI, R. A. **Avaliação da estabilidade microestrutural e sua influência nas propriedades magnéticas do ferro puro severamente deformado**. 2008. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo. Lorena.

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

ROGOZHNIKIN, S. V.; ALEEV, A. A.; ZALUZHNYI, A. G.; NIKITIN, A. A.; ISKANDAROV, N. A.; VLADIMIROV, N. A.; LINDAU, R.; MÖSLANG, A. Atom probe characterization of nano-scaled features in irradiated ODS Eurofer steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 409, p. 94-99, 2010.

SABLIK, M. J. Modeling the effect of grain size and dislocation density on hysteretic magnetic properties in steels. **Journal of Applied Physics**, v. 89, n. 10, p. 5610-5613, 2001.

SABLIK, M. J.; YONAMINE, T.; LANDGRAF, F. J. G. Modeling plastic deformation effects in steel on hysteresis loops with the same maximum flux density. **IEEE Transactions on Magnetism**, v. 40, n. 5, p. 3219-3226, 2004.

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.

SAKASEGAWA, H.; HIROSE, T.; KOHYAMA, A.; KATOH, Y.; HARADA, T.; ASAKURA, K.; KUMAGAI, T. Effects of precipitation morphology on toughness of reduced activation ferritic/martensitic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 307-311, p. 490-494, 2002.

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

SANDIM, H. R. Z.; HAYAMA, A. O. F.; RAABE, D. Recrystallization of the ODS superalloy PM-1000. **Materials Science and Engineering A**, v. 430, p. 172-178, 2006.

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

SCHAEUBLIN, R.; LEGUEY, T.; SPÄTIG, P.; BALUC, N.; VICTORIA, M. Microstructure and mechanical properties of two ODS ferritic/martensitic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 307-311, p. 77-782, 2002.

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.

SUZOM, E.; WAGNER, F.; GROSDIDIER, T. Recrystallization texture and microstructure of an ODS Fe40Al alloy. **Materials Science Forum**, v. 426-432 p. 1667-1672, 2003.

TAKEBAYASHI, S.; KUNIEDA, T.; YOSHINAGA, N.; USHIODA, K.; OGATA, S. Comparison of the dislocation density in martensitic steels evaluated by some X-ray diffraction methods. *ISIJ International*, v. 50, p. 875-882, 2010.

TOKIZANE, M.; MATSUMURA, N.; TSUZAKI, K.; MAKI, T.; TAMURA, I. Recrystallization and formation of austenite in deformed lath martensitic structure of low carbon steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 13A, p. 1379-1388, 1982

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

UKAI, S.; NISHIDA, T.; OHUDA, 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.

UNGÁR, T.; DRAGOMIR, I.; RÉVÉSZ, Á.; BORBÉLY, A. 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.

UNGÁR, T.; VICTORIA, M.; MARMY, P.; HANÁK, P.; SZENES, G. 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.

VORHAUER, A.; RUMPF, K.; GRANITZER, P.; KLEBER, S.; KRENN, H.; PIPPAN, R. Magnetic properties and microstructure of a FeCo ferritic steel after severe plastic deformation. **Materials Science Forum**, v. 503-504, p. 299-304, 2006.

WILLIAMS, A. C.; MARQUIS, E. A.; CERESO, A.; SMITH, G. D. W. Nanoscale characterisation of ODS–Eurofer 97 steel: An atom-probe tomography study. **Journal of Nuclear Materials**, v. 400, p. 37-45, 2010.

WOO, I.; KIKUCHI, Y. Weldability of high nitrogen stainless steel. **ISIJ International**, v. 42, n. 12, p. 1334-1343, 2002.

ZEMAN, A.; DEBARBERIS, L.; KOČÍK, J.; SLUNGEŇ, V.; KEILOVÁ, E. Microstructural analysis of candidate steels pre-selected for new advanced reactor systems. **Journal of Nuclear Materials**, v. 362, p. 259-267, 2007.

ZHAO, F.; QIAO, J.; HUANG, Y.; WANA, F.; OHNUKIC, S. Effect of irradiation temperature on void swelling of China Low Activation Martensitic steel (CLAM). **Materials Characterization**, v. 59, p. 344-347, 2008.

ANEXO A



Annealing behavior of ferritic–martensitic 9%Cr–ODS–Eurofer steel

H.R.Z. Sandim^{a,*}, R.A. Renzetti^a, A.F. Padilha^b, D. Raabe^c, M. Klimenkov^d, R. Lindau^d, A. Möslang^d

^a Department of Materials Engineering, EEL-USP, 12600-970 Lorena, Brazil

^b Department of Metallurgical and Materials Engineering, Escola Politécnica – USP, 05508-900 São Paulo, Brazil

^c Max-Planck-Institut für Eisenforschung, D-40237 Düsseldorf, Germany

^d Karlsruher Institut für Technologie (KIT), IMF 1, PO Box 3640, 72061 Karlsruhe, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 December 2009

Received in revised form 15 February 2010

Accepted 17 February 2010

Keywords:

Steel

Thermomechanical processing

Recrystallization

EBSD

ABSTRACT

Oxide dispersion strengthened ferritic–martensitic steels are potential candidates for applications in future fusion power plants. High creep resistance, good oxidation resistance, reduced neutron activation and microstructural long-term stability at temperatures of about 650–700 °C are required in this context. In order to evaluate its thermal stability in the ferritic phase field, samples of the reduced activation ferritic–martensitic 9%Cr–ODS–Eurofer steel were cold rolled to 50% and 80% reductions and further annealed in vacuum from 300 to 800 °C for 1 h. The characterization in the annealed state was performed by scanning electron microscopy in the backscattered electron mode, high-resolution electron backscatter diffraction and transmission electron microscopy. Results show that the fine dispersion of Y-based particles (about 10 nm in size) is effective to prevent recrystallization. The low recrystallized volume fraction (<0.1) is associated to the nuclei found at prior grain boundaries and around large $M_{23}C_6$ particles. Static recovery was found to be the predominant softening mechanism of this steel in the investigated temperature range.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Oxide dispersion strengthened materials are good candidates for high-temperature applications including the manufacture of structural parts for nuclear fusion technology. Within the worldwide fusion community, the major objective is the development of structural materials with high irradiation resistance, high mechanical strength and ductility and low activation. The latter means, that their composition should make radioactive activation when exposed to neutron irradiation as low and quickly decaying as possible, thus allowing simple re-use or disposal. As a result, candidate fusion structural materials and plasma facing materials should consist of the following low or reduced activation elements to meet low level waste criteria: Cr, Ti, V, Fe, W, Si, and C [1,2].

Because of the creep properties, RAFM–9%CrWVTa steels [3–5] are presently limited to an upper operating temperature of about 550 °C. The replacement of RAFM steels by suitable ODS alloys would allow a substantial increase of the operating temperature to about 650 °C or even more [6,7]. The addition of nanoscaled ODS particles (Y_2O_3 or $Ti_2Y_2O_7$) is multifunctional: originally to increase high-temperature creep resistance. But meanwhile it has been recognized that – if the trapping strength at the matrix–particle

surface is high enough – they could also trap noble gases like helium, or suppress/retard materials aging at high temperature. The matrix–particle interface should act as “market place” for trapping and recombination of irradiation induced defects, trapping of diffusing atoms like Cr, Nb, Mo and V that otherwise might be the origin of alloy dissolution and aging embrittlement.

At the mesoscale, a proper dispersion of fine and chemically stable particles is very effective to interact with mobile dislocations and also with low and high angle boundaries rendering recrystallization very sluggish or even leading to its suppression. This effect is referred to as Zener pinning. The Zener drag is proportional to the grain boundary energy (γ_b), hence the interaction with low angle interfaces is rather small owing to the Read–Shockley relation between interface energy and misorientation angle. On the other hand, individual particles or particle aggregates with sizes above 100 nm tend to speed up recrystallization via the particle stimulated nucleation (PSN) mechanism [8]. Deformed and re-oriented regions around large particles increase the stored energy locally by forming highly misoriented subgrains (nuclei) able to trigger recrystallization and sustain their growth upon subsequent annealing [9]. The kinetics of static recrystallization in particle-containing materials depends on the balance between these driving (stored dislocations) and retarding pressures (Zener drag) in the deformed microstructure. Therefore, the amount of applied strain, particle volume fraction, size distribution and spacing are key parameters to estimate whether a material can undergo recrystallization [10,11].

* Corresponding author at: Department of Materials Engineering, EEL-USP, PO Box 116, 12600-970 Lorena, Brazil. Tel.: +55 12 3159 9916; fax: +55 12 3153 3006. E-mail address: hsandim@demar.eel.usp.br (H.R.Z. Sandim).

The material chosen for the present investigation is a 9%Cr–ODS–RAFM–Eurofer steel. It has a microstructure where a fine dispersion of Y-based particles with diameter in the range 10–12 nm coexist with coarse $M_{23}C_6$ (M=Cr, Fe) carbides with sizes of about 0.2–1 μm in the tempered condition [12]. Other minor phases like NbC, VN and the Laves compounds Fe_2Mo and Fe_2W have also been reported in this steel [12]. The $M_{23}C_6$ (M=Cr, Fe) carbide particles are most frequently observed at low and high angle boundaries whereas NbC and VN particles are found in the interior of the ferritic grains after tempering [13]. Pešička et al. reported very inhomogeneous microstructures of this steel in the tempered condition which were characterized by the coexistence of recovered and recrystallized regions [14].

Complex microstructures like that are very interesting model systems for recrystallization studies. The aim of this paper is to study the annealing behavior and the microstructural stability of cold rolled 9%Cr–ODS–Eurofer steel in the ferritic phase field. Electron backscatter diffraction (EBSD) and transmission electron microscopy (TEM) were the main characterization techniques used to follow the microstructural changes in this steel.

2. Experimental

The RAFM–9%Cr–ODS–Eurofer steel has been produced in cooperation with Plansee AG (Austria). The initial RAFM steel powder together with the Y_2O_3 powder was mechanically alloyed. After hot-isostatic pressing, sintered slabs were hot cross-rolled in the austenitic field and then air cooled. The nominal composition of this steel is 9Cr–1W–0.08Ta–0.2V–0.07C–0.4Mn–0.3Y₂O₃ (in wt%). For details, see Ref. [6].

The hot-rolled sheets were tempered at 750 °C for 2 h for the recrystallization study since martensite forms in this steel even when it is air cooled (cooling rate of 5 K/min [4]). The contents of critical elements regarding neutron activation during service life like niobium and cobalt must be kept at very low levels, 0.00021 and 0.0111 wt%, respectively. The carbon and nitrogen contents are, respectively, 0.144 and 0.0278 wt%. Sheets of the ODS–Eurofer steel with dimensions of 80 mm \times 200 mm \times 6 mm were cold rolled to 50% and 80% thickness reductions in multiple passes. The Vickers microhardness of the steel in the as-received condition was 340 ± 4 HV-0.2. The hardness values after 50% and 80% reductions are, respectively, 391 ± 4 and 425 ± 5 (HV-0.2). Samples were then annealed in vacuum from 300 °C up to 800 °C with a holding time of 1 h. Dilatometric tests were carried out in vacuum (10^{-1} mbar) to determine the A_{c1} and A_{c3} temperatures to set the maximum admissible annealing temperature in the ferritic field using an Adamel Lhomargy dilatometer. This equipment allows heating rates as high as 50 K/s in the samples. The maximum temperature was limited to 1100 °C for a holding time of 1 min. The cooling rate in all cases was 10 K/s.

High-resolution EBSD mappings were performed in the longitudinal section of both samples in order to investigate its recrystallization behavior. The microstructure of the annealed specimens was imaged using a JEOL-6500F field emission gun scanning electron microscope (FEG-SEM) operated at 15 kV. Texture data at the grain scale were obtained by automated acquisition and further indexing of Kikuchi patterns after image processing in a TSL system interfaced to the SEM. Vickers microhardness testing was performed in longitudinal sections of the specimens using a load of 200 g. Following, TEM samples were obtained from this material by applying electropolishing at a potential of 12 V using an 80% methanol–20% H_2SO_4 solution (in vol.%) at 20 °C and precise ion polishing at both sides. TEM investigation was performed on the rolling plane (RD–TD plane, where RD and TD are the rolling direc-

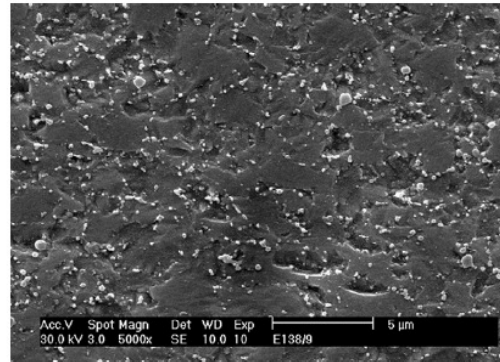


Fig. 1. Microstructure of the reduced activation ferritic–martensitic 9% Cr–ODS–Eurofer steel in the as-received condition (SEM, secondary electrons image). The rolling direction (RD) is parallel to the scale bar.

tion and the transverse direction, respectively) using Philips CM30 (300 kV) and FEI TECNAI-20F microscopes.

3. Results and discussion

3.1. Initial microstructure

The microstructure of this steel in the as-received condition (quenched and tempered martensite at 750 °C for 2 h) consists of grains with a mean size of about 3 μm (Fig. 1). They are slightly elongated as the hot rolling process did not lead to complete recrystallization of the sheets. Both nanoscale Y_2O_3 and coarse $M_{23}C_6$ particles are found in the ferritic Fe–Cr matrix. Their respective volume fractions are about 0.5% and 1.5%. A detailed description of the microstructure of this steel in terms of particle sizes and their distributions are found elsewhere [15,16].

3.2. Softening behavior

The softening behavior of the steel is shown in Fig. 2. Two distinct rolling reductions (50% and 80%) were chosen for comparison. The data reveal that the amount of softening experienced by this steel is quite small even after annealing at 800 °C for 1 h. The respective values of the calculated amount of softening are 3% and 7% for 50% and 80% reductions. This clearly means that recrystallization is not pronounced in this steel even after such large straining. In

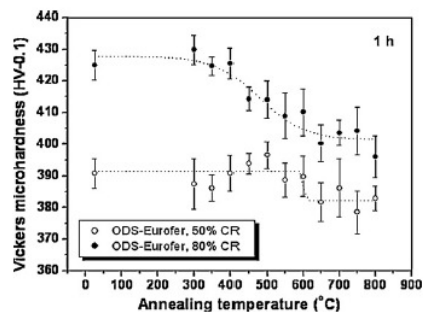


Fig. 2. Softening behavior of the reduced activation ferritic–martensitic 9%Cr–ODS–Eurofer steel after 50% and 80% reductions.

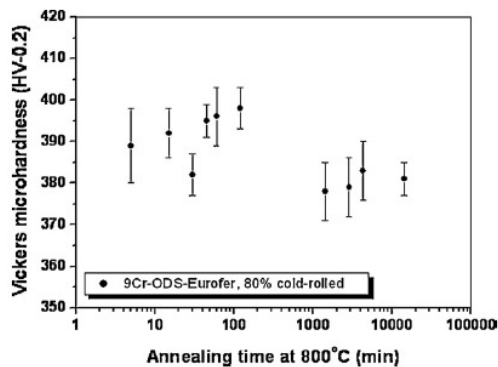


Fig. 3. Softening kinetics of the RAFM-9%Cr-ODS-Eurofer steel at 800 °C after 80% cold rolling.

order to follow its behavior for longer isothermal annealing periods, the corresponding softening kinetics curve was determined for the 80% cold rolled steel annealed at 800 °C (see Fig. 3). Results show that the hardness remains nearly unchanged even after isothermal annealing for 10 days at this temperature indicating that this steel has a high thermal stability. The maximum annealing temperature was set at 800 °C to ensure that annealing was performed in the ferritic phase field. The limit temperature for the ferritic phase field was confirmed by high-temperature dilatometry tests and Table 1 shows the values of A_{c1} , A_{c3} and M_s found for three different heating rates.

3.3. EBSD investigation

The EBSD scans were carried out in longitudinal sections of representative samples in two conditions: 50% and 80% cold rolling both followed by annealing at 800 °C for 1 h (Fig. 4a and b, respectively). EBSD sampling points were taken in 50 nm steps. The EBSD scans revealed important details of the annealed structure of the ODS-Eurofer steel. Elongated grains along the rolling direction are found throughout the microstructure in the sample rolled to 80%.

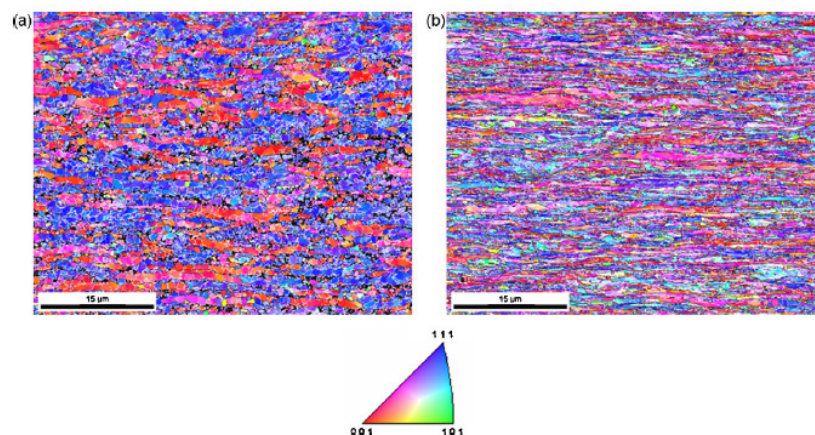


Fig. 4. High-resolution EBSD scans in longitudinal sections of RAFM-9%Cr-ODS-Eurofer steel: (a) 50% reduction + annealing at 800 °C for 1 h. (b) 80% reduction + annealing at 800 °C for 1 h. High angle boundaries (above 15°) are marked by black lines while low angle boundaries (2–15°) are marked by white lines (step size: 50 nm). The rolling direction (RD) is parallel to the scale bar.

Table 1

A_{c1} , A_{c3} and M_s temperatures determined by dilatometric tests in the RAFM-9%Cr-ODS-Eurofer steel.

Heating rate (K/s)	A_{c1} (°C)	A_{c3} (°C)	M_s (°C)
1	835	915	345
5	850	940	350
30	875	985	360

Coarser features are noticed in the less deformed specimen, i.e. grains are less flattened than at 80% reduction. The analysis of the corresponding microtexture data from EBSD scans reveals orientations that mostly belong to the α - and γ -fibers [8]. The α -fiber texture component has a $\langle 110 \rangle$ fiber axis parallel to the rolling direction (RD) of the rolled sheet. The γ -fiber has a fiber axis $\langle 111 \rangle$ perpendicular to the sheet surface. These orientation fibers are found in bcc metals and alloys and they can be easily visualized at the corresponding orientation distribution function (ODF) sections with $\varphi_2 = 0^\circ$ and $\varphi_2 = 45^\circ$ (Bunge notation). An overview of the textures in such ferritic stainless steels is given in Ref. [17].

The ODFs corresponding to the samples deformed to 50% and 80% and annealed at 800 °C for 1 h are shown in Fig. 5. The texture components found in these samples are typical of low-carbon steels (α - and γ -fibers at $\varphi_2 = 45^\circ$, rotated cube at $\varphi_2 = 0^\circ$) [18]. The large orientation spread around the rotated cube orientation in the 50% rolled material may be caused by local effects. For 50% reduction, the γ -fiber appears more intense than the α -fiber. For 80% reduction, the α -fiber is strengthened with a maximum close to $\{112\}\langle 110 \rangle - \{113\}\langle 110 \rangle$ while γ -fiber is slightly weakened with a maximum close to $\{111\}\langle 110 \rangle$. The strength of the γ -fiber in low-carbon steels depends on the applied strain. Hutchinson reported that it increases up to 70% and the remains nearly constant for larger strains [19]. The results shown in Fig. 5 are similar to those reported in the literature for the deformation texture of cold rolled low-carbon and Fe-Cr steels [19,20]. They match quite reasonably texture data obtained from XRD within statistical limits. The low recrystallized volume fraction found in the annealed samples does not change significantly the texture. Recovery does not change the texture so that these samples retain most of the rolling texture components.

In the EBSD scans it is also possible to notice the presence of a low volume fraction of tiny equiaxed grains at the prior grain

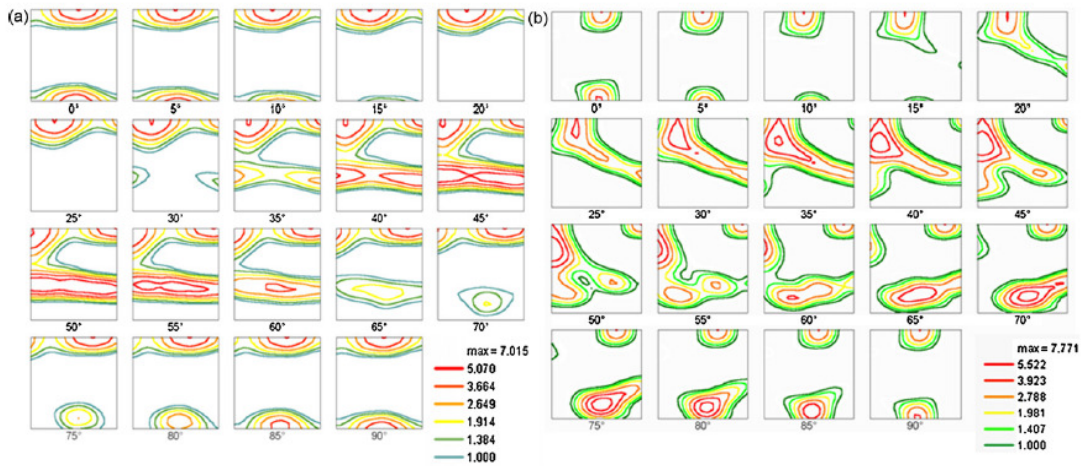


Fig. 5. Orientation distribution function (ODF) plots of RA FM-9%Cr-ODS-Eurofer corresponding to the EBSD scans shown in Fig. 4: (a) 50% reduction + annealing at 800 °C for 1 h; (b) 80% reduction + annealing at 800 °C for 1 h.

boundaries. These small grains result from static recrystallization during annealing at 800 °C. The new recrystallized grains can be distinguished from the recovered matrix in the EBSD scans because they are most equiaxed whereas the prior grains are larger, elongated in shape and subdivided by low angle boundaries. The microstructures depicted in Fig. 4 are rather similar to those found in low-carbon steels (recovered state) with elon-

gated grains belonging to both α - and γ -fiber texture components [8,19]. A closer inspection at the EBSD scans reveals the occurrence of important orientation effects regarding grain subdivision in this steel. Fig. 6a shows an enlarged view of a sample deformed to 80% reduction and annealed at 800 °C for 1 h. Misorientation profiles were taken at two distinct grains: grain A (α -fiber) and grain B (γ -fiber) and the results are shown respectively,

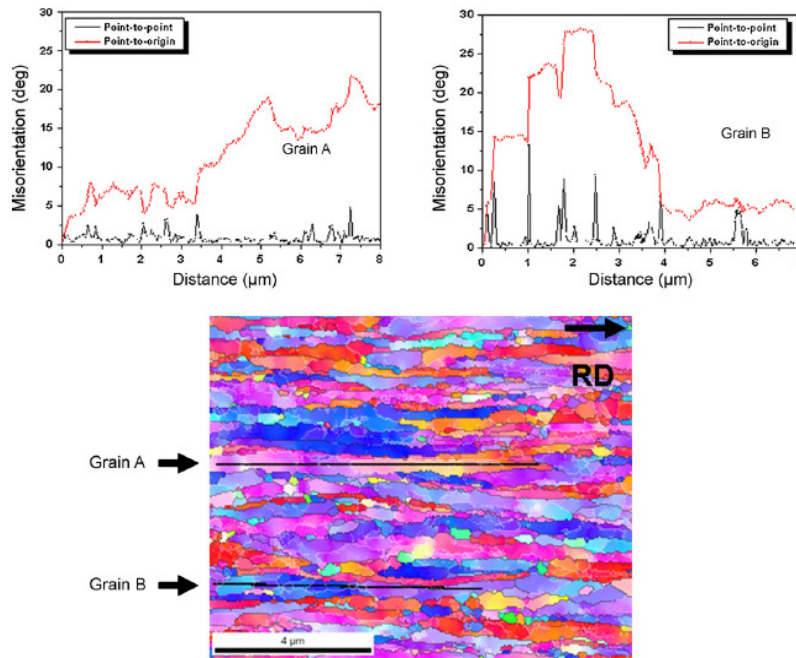


Fig. 6. Misorientation profiles taken in grains A and B showing distinct fragmentation in the RA FM-9%Cr-ODS-Eurofer steel deformed to 80% and annealed at 800 °C for 1 h. HABs (above 15°) are marked in black and LABs (2–15°) in white. The rolling direction (RD) is parallel to the scale bar.

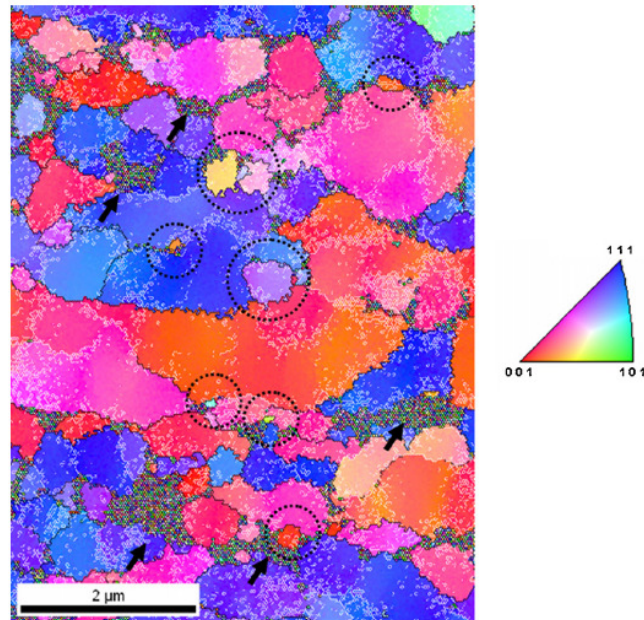


Fig. 7. Orientation map showing small angle ($2\text{--}15^\circ$, white lines) and high angle boundaries (above 15° , black lines) in the RAFM-9%Cr-ODS-Eurofer steel deformed to 50% and annealed at 800°C for 1 h (step size of 30 nm). Coarse $M_{23}C_6$ particles were not indexed and are indicated by arrows. The rolling direction (RD) is parallel to the scale bar.

in Fig. 6b and c. Point-to-point and point-to-origin misorientations are plotted for both grains. Notice that grain A has much smaller in-grain orientation gradients than grain B. The misorientations found in grain A are within the range $2\text{--}4^\circ$ whereas in grain B this value commonly reaches $10\text{--}14^\circ$. These features are frequently observed throughout the microstructure. Grains belonging to the α -fiber are less fragmented than grains with individual orientations belonging to the γ -fiber [21]. Misorientation profiles taken across many cells/subgrains in annealed samples confirm this trend. This finding is very important because it

affects the amount of stored energy for recrystallization, i.e., the more fragmented a grain is, the higher is its stored energy. Also the occurrence of highly curved zones in as-deformed grains is an essential pre-requisite for the formation of recrystallization nuclei.

Thus, our results also confirm that γ -fiber oriented grains are more prone to undergo recrystallization than α -fiber grains. These findings are in agreement with those reported in the literature for iron and conventional low-carbon steels using several characterization techniques [22–24].

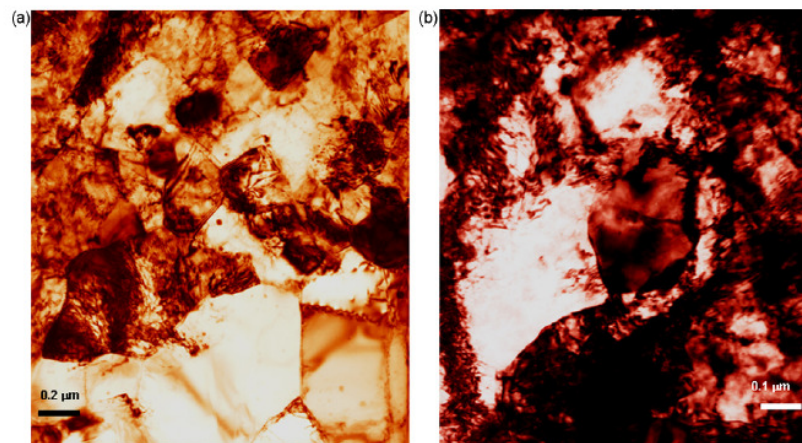


Fig. 8. TEM bright field images of a sample deformed to 80% and annealed at 800°C for 1 h showing: (a) $M_{23}C_6$ carbide particles, recrystallized, and recovered grains in close vicinity; (b) enlarged view of a large carbide particle and a recrystallization nucleus around it in detail (PSN). The rolling direction (RD) is parallel to the scale bar.

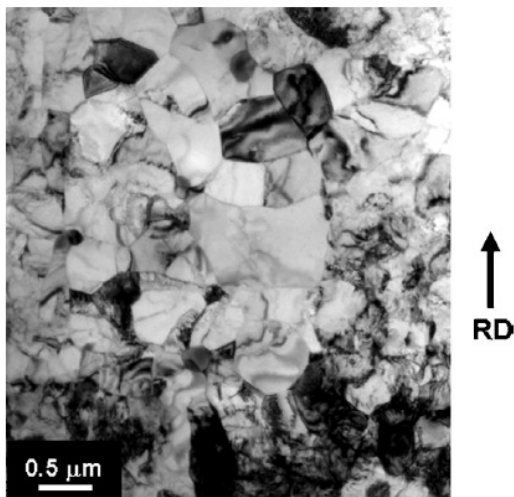


Fig. 9. TEM bright field micrograph showing the general view of the microstructure of the steel deformed to 80% and annealed at 800 °C for 48 h. Recrystallized grains (center) and recovered regions are noticeable.

Another important result depicted in Fig. 6a reveals where the recrystallization nuclei are found. They typically occur at prior grain boundaries, either at α - α , α - γ or γ - γ grain boundaries. This nomenclature refers to the orientation fiber to which each grain belongs (α - or γ -fibers). In most cases, the recrystallization front tends to migrate towards the interior of γ -fiber oriented grains because of their higher stored energy. Only in a very few cases, nucleation in the interior of the grains is observed and when it occurs, it is associated with the presence of lamellar boundaries. In all cases, the new grains do not grow very much and remain in a size range of 0.2–1 μm . The assumptions to explain why they do not grow are discussed later when the TEM results are presented and discussed.

We have also performed an additional EBSD mapping with a finer step size of 30 nm in the less deformed specimen (50% + annealing at 800 °C for 1 h), as shown in Fig. 7. In this figure it is possible to identify recrystallized grains (marked by circles) and

nearly equiaxed cell structures (or subgrains) with misorientations above 2° subdividing the grains. Boundaries with misorientations below 2° cannot be properly indexed by EBSD. In this case, TEM provides a better resolution of the misorientation across these boundaries. This microstructure is typical of recovered or partially recrystallized metals. It is worth mentioning that there are regions where indexing of Kikuchi patterns was not possible like those corresponding to coarse $M_{23}C_6$ particles, pores, or deformed areas at grain boundaries (higher dislocation density). Jagged high angle grain boundaries (marked with black lines) are also noticeable as a result of particle–boundary interaction (Zener pinning).

3.4. TEM investigation

The microstructures of annealed samples were observed in TEM to resolve details of the particle–boundary interaction and to determine the preferential nucleation sites for recrystallization. As a general remark, recovered structures (diffuse dislocation tangles and low angle boundaries) as well as free dislocations are the predominant microstructural features in the annealed samples. Recrystallized grains are mostly observed at the prior grain boundaries and around coarse carbide particles. These findings are in agreement with those obtained from high-resolution EBSD mappings.

Fig. 8 shows the typical microstructure of a sample deformed to 80% reduction and annealed at 800 °C for 1 h. Fig. 8a shows the general view of the microstructure. Particles, subgrains and a few recrystallized areas (lower part of the micrograph) can be noticed. Fig. 8b, on the other hand, shows an enlarged view of a neighboring area where a recrystallized grain formed around a coarse $M_{23}C_6$ particle can be seen, another evidence of particle stimulated nucleation in this material. It is worth mentioning that only a minor portion of the recrystallized grains can be explained by PSN mechanism in ODS–Eurofer steel. Further TEM investigation is necessary to obtain more quantitative data.

Even for longer annealing times at 800 °C (48 h, for instance), the microstructure did not change too much (Fig. 9). The micrograph shows a cluster of recrystallized grains surrounded by a recovered matrix. The volume fraction of recrystallized grains remains below 10%. The fine dispersion of Y-based particles cannot be properly resolved at this low magnification. Fig. 10a shows a typical Y-based particle (high-resolution TEM). The former Y_2O_3 particles added to the metallic powder for high energy milling may react with chromium during high-temperature hot-isostatic con-

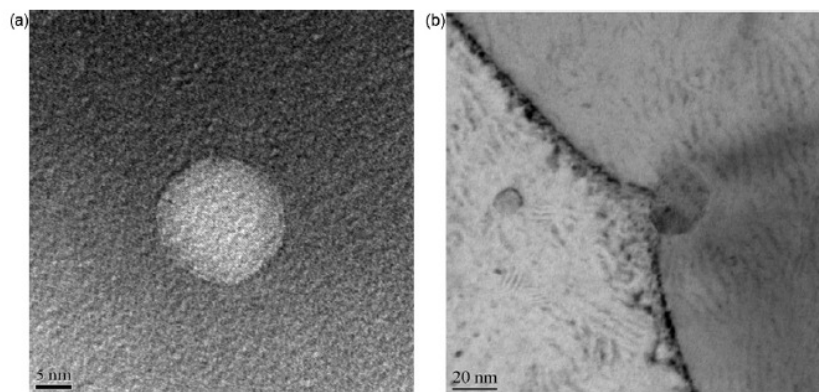


Fig. 10. High-resolution transmission electron micrographs of a sample deformed to 80% and annealed at 800 °C for 48 h showing: (a) individual $YCrO_3$ particle in the ferritic matrix; (b) dragging effect (particle–boundary interaction) during annealing. The rolling direction (RD) is parallel to the scale bar.

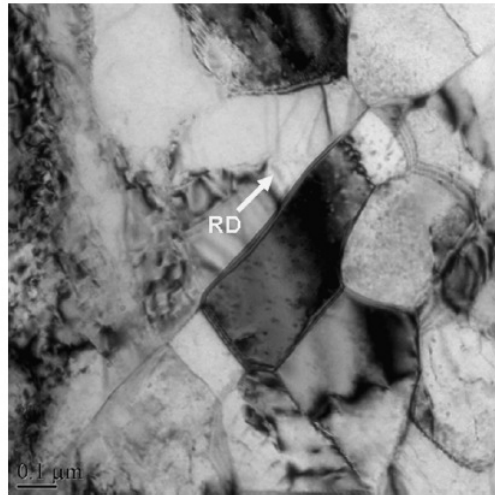


Fig. 11. TEM bright field micrograph showing nucleation of recrystallized grains at prior grain boundaries in a sample deformed to 80% and annealed at 800 °C for 1 h.

solidation forming, for instance, YCrO_3 particles [25]. It is worth mentioning that this compound is already present in the steel in the as-received condition.

Fig. 10b provides a good example of the retarding effect found during particle–boundary interaction in this steel. The rearrangement of dislocations and the thermally-assisted migration of low and high angle boundaries during annealing become difficult since they are pinned or retarded by particles making recrystallization very sluggish. In our view, the presence of tiny recrystallized grains in the annealed state can be explained by the following nucleation mechanisms:

- Highly deformed regions evolve around coarse particles during cold rolling. Upon annealing, subgrain growth takes place and the misorientations around particles may reach high angle character (above 15°). The local stored energy is large enough to sustain its growth until reaching a critical size (smaller than $1 \mu\text{m}$). Due to competing recovery reactions, the driving force decreases continuously and recrystallization stops.
- High angle boundaries are also present in the deformed state, especially after such a large straining. Prior grain boundaries and deformation-induced lamellar boundaries (see Fig. 11) can be noticed in the microstructure and provide the necessary mobile interface to trigger recrystallization. The stored energy at prior grain boundaries is larger than the one found in the interior of the grains which helps to sustain the growth of the recrystallization nuclei.

The explanation for why static recrystallization is almost suppressed in this steel can be summarized as follows:

Nucleation takes place in deformation zones around coarse M_{23}C_6 carbide particles and at the grain boundaries. The combination of retarding effects such as Zener pinning and competing recovery decrease the local stored energy and impede further growth of the recrystallization nuclei. These results confirm the

expected high thermal stability of this steel, at least when annealing is performed in the ferritic phase field (below 800 °C).

4. Conclusions

- It has been shown that static recovery is the main softening mechanism in 9%Cr–ODS–Eurofer steel when annealed in the ferritic regime (below 800 °C).
- Complete static recrystallization is prevented due to the strong interaction between boundaries and the fine dispersion of stable Y_2O_3 particles even after severe cold rolling to 80% reduction and annealing at 800 °C for long periods (240 h). The recrystallized volume fraction is very small (below 0.10) and the few recrystallization nuclei were found predominantly clustered at prior grain boundaries and around large M_{23}C_6 carbide particles.
- It has also been observed that nucleation for recrystallization occurs preferentially in grains whose orientation belongs to the γ -fiber texture component. When nucleation occurs at grain boundary regions, the recrystallization front tends to migrate towards the interior of γ -fiber grains due to their higher stored energy.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the support provided by FAPESP (Grants 07/56.436-0 and 08/54.064-1) and CNPq (Grant 484.355/2007-4) for the development of this work. HRZS is also indebted to Katja Angenendt (MPI-E) for her kind assistance in high-resolution EBSD measurements.

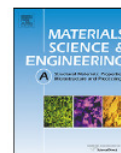
References

- K. Ehrlich, W. Cierjacks, S. Kelzenberg, A. Moeslang, in: D. Gelles et al. (Eds.), 17th International Symposium on Effects of Radiation on Materials, ASTM STP 1270, 1996, pp. 1109–1122.
- M.R. Gilbert, R.A. Forrest, Handbook of Activation Data Calculated Using EASY-2003, Report UKAEA FUS 509, July 2004.
- S. Jitsukawa, M. Tamura, B. van der Schaaf, R.L. Klueh, A. Alamo, C. Petersen, M. Schirra, P. Spaetig, G.R. Odette, A.A. Tavassoli, K. Shiba, A. Kohyama, A. Kimura, J. Nucl. Mater. 307–311 (2002) 179–186.
- R. Lindau, A. Möslang, M. Schirra, Fusion Eng. Des. 61–62 (2002) 659–664.
- B. van der Schaaf, F. Tavassoli, C. Fazio, E. Rigal, E. Diegele, R. Lindau, G. Le Marois, Fusion Eng. Des. 69 (2003) 197–203.
- R. Lindau, A. Möslang, M. Rieth, Fusion Eng. Des. 75–79 (2005) 989–996.
- A. Möslang, Ch. Adelhelm, R. Heidinger, Int. J. Mater. Res. 99 (2008) 1045–1054.
- F.J. Humphreys, M. Hatherly, Recrystallization and Related Annealing Phenomena, Pergamon, 1996.
- J. Konrad, S. Zaeferrer, D. Raabe, Acta Mater. 54 (2006) 1369–1380.
- F.J. Humphreys, M.G. Ardakani, Acta Mater. 44 (1996) 2711–2716.
- A.O.F. Hayama, H.R.Z. Sandim, J.F.C. Lins, M.F. Hupalo, A.F. Padilha, Mater. Sci. Eng. A 371 (2004) 198–209.
- M. Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang, J. Nucl. Mater. 367–370 (2007) 173–178.
- K. Maruyama, K. Sawada, J. Koike, ISIJ Int. 41 (2001) 641–653.
- J. Pešička, R. Kužel, A. Dronhofer, G. Eggeler, Acta Mater. 51 (2003) 4847–4862.
- R. Schaeublin, T. Leguey, P. Spätig, N. Baluc, M. Victoria, J. Nucl. Mater. 307–311 (2002) 778–782.
- M. Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang, J. Nucl. Mater. 329–333 (2004) 347–351.
- M. Hölscher, D. Raabe, K. Lücke, Steel Res. 62 (1991) 567–575.
- D. Raabe, Steel Res. Int. 74 (2003) 327–337.
- B. Hutchinson, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 357 (1999) 1471–1485.
- D. Raabe, K. Lücke, Mater. Sci. Technol. 9 (1993) 302–312.
- D. Raabe, Steel Res. 66 (1995) 222–229.
- L. Dillamore, C.J.E. Smith, T.W. Watson, Met. Sci. J. 1 (1967) 49–54.
- I. Samajdar, B. Verlinden, P. Van Houtte, D. Vanderschueren, Mater. Sci. Eng. A 238 (1997) 343–350.
- A. Borbély, J.H. Driver, T. Ungár, Acta Mater. 48 (2000) 2005–2016.
- M. Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang, J. Cryst. Growth 249 (1–2) (2003) 381–387.



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Science and Engineering A

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

Annealing effects on microstructure and coercive field of ferritic–martensitic ODS Eurofer steel

R.A. Renzetti^a, H.R.Z. Sandim^{a,*}, M.J.R. Sandim^a, A.D. Santos^b, A. Möslang^c, D. Raabe^d

^a Escola de Engenharia de Lorena – USP, 12600-970 Lorena, SP, Brazil

^b Instituto de Física – USP, 05314-970 São Paulo, SP, Brazil

^c Karlsruher Institut für Technologie (KIT), IMF I, D-72061 Karlsruhe, Germany

^d Max-Planck Institut für Eisenforschung (MP-E), D-40237 Düsseldorf, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 August 2010

Received in revised form 13 October 2010

Accepted 18 October 2010

Keywords:

Steel

Magnetic measurements

Coercive field

Recrystallization

EBSD

ODS

ABSTRACT

Oxide dispersion strengthened reduced-activation ferritic–martensitic steels are promising candidates for applications in future fusion power plants. Samples of a reduced activation ferritic–martensitic 9 wt.%Cr–oxide dispersion strengthened Eurofer steel were cold rolled to 80% reduction in thickness and annealed in vacuum for 1 h from 200 to 1350 °C to evaluate its thermal stability. Vickers microhardness testing and electron backscatter diffraction (EBSD) were used to characterize the microstructure. The microstructural changes were also followed by magnetic measurements, in particular the corresponding variation of the coercive field (H_c), as a function of the annealing treatment. Results show that magnetic measurements were sensitive to detect the changes, in particular the martensitic transformation, in samples annealed above 850 °C (austenitic regime).

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Important microstructural changes occur during annealing of deformed metals including recovery of structural defects, recrystallization, grain growth and other phase transformations. These changes can be followed by several characterization techniques including classical metallography, hardness testing and electron backscatter diffraction. In this work, we investigate the annealing behavior of a ferromagnetic material presenting coercivity below 30 Oe for the initial condition. The magnetic properties of ferritic steels are strongly dependent on their microstructure [1]. In particular, the microstructure affects the motion of magnetic domain walls and, in consequence, the characteristic parameters of the hysteresis loop. High and low angle boundaries, dislocations, precipitates and solute atoms act as pinning sites against magnetic domain wall motion [1–6]. Among several magnetic parameters the coercive field (H_c), which is the intensity of the magnetic field needed to reduce the magnetization of a ferromagnetic material to zero after it has reached magnetic saturation, can be used to monitor microstructural changes in different materials [2,3,7]. The coercive field H_c reflects the amount and strength of pinning of

domain walls and is strongly dependent on microstructural parameters such as grain size (d) and dislocation density (ρ). Theoretical considerations demonstrate that H_c is proportional to the square root of ρ , $H_c \propto \sqrt{\rho}$, and directly proportional to the inverse of d , $H_c \propto 1/d$ [1–3].

The thermal stability of reduced-activation 9%Cr oxide dispersion strengthened (ODS) ferritic/martensitic (RAFM) steel in the ferritic regime was reported elsewhere [8]. The RAFM steels have been widely investigated due to their high irradiation resistance, high mechanical strength, reasonable ductility (about 15–20%) and low activation. The chemical composition of an ODS RAFM steel should make radioactive activation, when exposed to neutron irradiation, as low and quickly decaying as possible to allow re-use or disposal. Due to these properties, these materials are good candidates for high temperature applications for nuclear fusion technology [9–11]. Typically, the RAFM steels are limited to an upper operating temperature of about 550 °C. However, the replacement of RAFM steel by suitable oxide dispersion strengthened (ODS) alloy increases the operating temperature to about 650 °C or even more [10,12]. Only a few works reported about magnetic properties of RAFM steels developed for the requirements of the European fusion technology program [13,14]. In previous works [13,14] only non-ODS steels like Eurofer 97 in the as-tempered condition were investigated. In the present work, therefore, we report about the annealing effects on the microstructure and coercive field of an ODS RAFM steel. The analysis is extended for samples

* Corresponding author at: Escola de Engenharia de Lorena – USP, P. O. Box 116, 12600-970 Lorena, SP, Brazil. Tel.: +55 12 3159 9916; fax: +55 12 3153 3006.
E-mail address: hsandim@demar.eel.usp.br (H.R.Z. Sandim).

annealed at much higher temperatures in the austenite phase followed by air cooling where martensite forms. The specimens were characterized by conventional metallography, electron backscatter diffraction (EBSD), Vickers hardness measurements and magnetic measurements.

2. Experimental

The ODS-Eurofer steel was processed by a powder metallurgy route including mechanical alloying of powders, hot isostatic pressing and further hot rolling followed by tempering. Details are given elsewhere [15]. The nominal composition of ODS-Eurofer used in the present investigation was 9Cr–1W–0.08Ta–0.2V–0.07C–0.4Mn–0.3Y₂O₃ (wt.%). The tempered steel was cold rolled to 80% thickness reduction in multiple passes. Samples were annealed in vacuum from 200 °C up to 1350 °C for 1 h followed by air cooling. Only the specimens annealed in the austenitic regime (900–1350 °C) were tempered at 550 °C and 750 °C for 2 h in vacuum in sealed glass.

Vickers microhardness testing was performed using a load of 200 g for 30 s on the longitudinal sections of polished samples. A JEOL-6500F field emission gun scanning electron microscope (FEG-SEM) operating at 15 kV was used to image the microstructure of the specimens annealed at 800, 1100 and 1350 °C for 1 h. High resolution microtexture evaluation with a step size of 50 nm was conducted by automated acquisition and further indexing of Kikuchi patterns after image processing in a TSL system interfaced to the scanning electron microscope [16,17].

The magnetic measurements were performed using a vibrating sample magnetometer (VSM) from EG&G Princeton Applied Research. The maximum applied field was 16 kOe. The hysteresis loops were carried out at room temperature using the following sweep rates: 0.4 kOe/min for $|H| < 0.5$ kOe, 1.8 kOe/min for $0.5 < |H| < 5$ kOe and 10 kOe/min for $6 < |H| < 16$ kOe. Using this protocol we obtained complete magnetization curves in a suitable time (25 min each) and determined the coercive field with an accuracy of ± 5 Oe.

The methodology for the determination of the coercive field from the hysteresis loop is discussed in Section 3. Taking into account the possibility of anisotropic effects, two sets of samples were cut into approximate dimensions 5 mm \times 3 mm \times 1.5 mm, with the larger dimension taken at two conditions, viz. parallel and perpendicular to the rolling direction (RD). The magnetization curves were obtained with the external field parallel to the larger dimension of the sample (5 mm). The hysteresis loops were obtained for two field configurations, i.e. the magnetic field is applied parallel and perpendicular to RD. The hysteresis loops were not corrected for demagnetization effects as it has no significant effect on the coercive field values [14].

3. Results and discussion

3.1. Microstructure

The microstructure of 9%Cr-ODS-RAFM Eurofer steel in the as-received condition consists of grains with size of about 3 μ m [5]. Both nanoscale Y₂O₃ and coarse M₂₃C₆ (M = Cr, Fe) particles are found dispersed in the ferritic Fe–Cr matrix with volume fractions of about 0.5% and 1.5%, respectively [8,18,19].

The critical temperatures A_{c1} , A_{c3} and M_s determined by dilatometry were reported to be 850 °C, 940 °C and 350 °C, respectively, for a heating rate of 5 °C/s [8]. The softening curve of 9%Cr-ODS Eurofer steel annealed within the ferritic phase field, i.e., below 850 °C, shows a drop in hardness of about 7%, as shown in Fig. 1. This small amount of softening is caused by

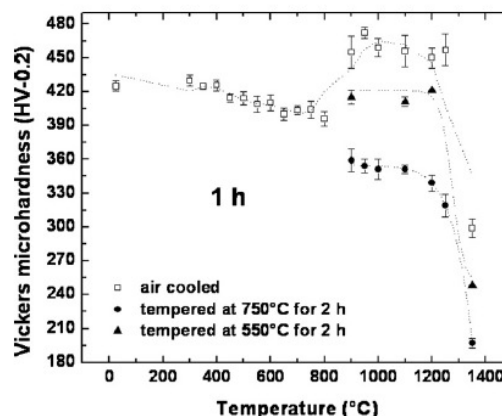


Fig. 1. Softening behavior of 80% cold-rolled 9%Cr-ODS-RAFM Eurofer steel followed by 1 h annealing at several temperatures (open symbols). Results for tempered conditions are also shown (full symbols).

static recovery¹ as the volume fraction of recrystallized grains after annealing at 800 °C for 1 h is below 0.1. Such a behavior is attributed to the presence of nanosized Y₂O₃ particles which prevent the rearrangement of dislocations and the migration of high angle boundaries during annealing [8]. Contrasting to the effect promoted by large carbide particles (M₂₃C₆) which stimulate static recrystallization, the influence of nanosized oxide particles is much more pronounced, rendering recrystallization very sluggish. It is worth mentioning that the presence of large non-deformable particles contributes to an increase in the dislocation density around particles (deformation zones). With increasing strain, large lattice rotations develop and mobile deformation-induced boundaries may trigger recrystallization. Details of the microstructural characterization of 9%Cr-ODS-Eurofer steel in the ferritic phase field are given elsewhere [8].

Important changes in the microstructure occur when annealing is performed at higher temperatures. Above 850 °C, a martensitic structure appears even upon air cooling. The martensitic transformation is accompanied by significant hardening due to the increase in dislocation density and by the increase in interfaces density associated with the phase transformation. Fig. 1 reveals that the hardness remains almost unchanged when annealing is performed between 900 °C and 1250 °C leveling at about 450 HV and it drops substantially to about 300 HV after annealing at 1350 °C. The effect of 2 h-tempering either at 550 °C or at 750 °C on the softening behavior is also shown in Fig. 1. Softening occurs due to intensive dislocation annihilation, carbide precipitation and later grain- and particle coarsening during tempering. The tempered microstructure consists of ferritic grains and carbides, mainly M₂₃C₆ and MC types [15,20,21]. Notice that tempering at 750 °C is much more effective than at 550 °C to soften this steel. One possible explanation for the much lower value of hardness found for the sample annealed at 1350 °C for 1 h compared to the samples annealed between 900 °C and 1100 °C is the occurrence of intense austenite grain growth.

¹ In static recovery, there occurs dislocation annihilation and/or rearrangement followed by rapid subgrain growth. The term "static" refers to the changes occurring during annealing of deformed metals whereas "dynamic" refers to similar microstructural changes which occur during straining.

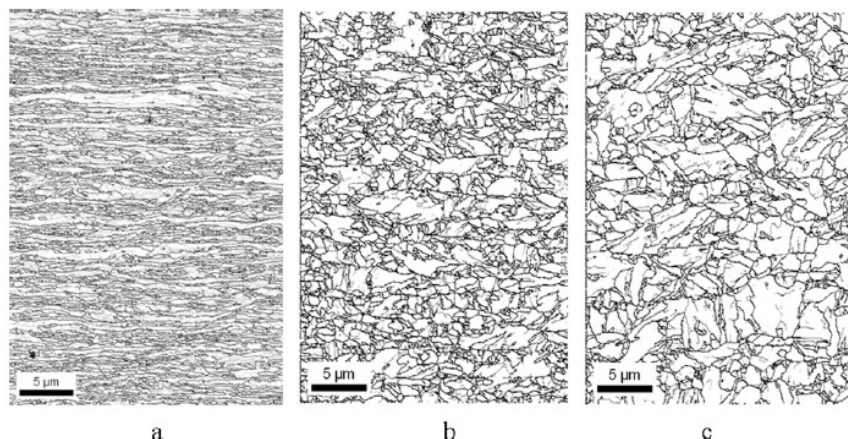


Fig. 2. High resolution EBSD scans in longitudinal sections of 80% cold-rolled 9%Cr-ODS-RAFM Eurofer steel annealed for 1 h at: (a) 800 °C for 1 h; (b) 1100 °C for 1 h; (c) 1350 °C. High angle boundaries (above 15° misorientation) are marked by black lines. Low angle boundaries are marked by gray lines. RD is parallel to the scale bar.

The EBSD technique was used to image the microstructure at the grain and sub-grain scale. The advantage of using EBSD is that it allows the observation of grain boundaries in the microstructure much more clearly than by using conventional metallographic inspection (light optical or scanning electron microscopy). Important differences in grain size and morphology are noticeable. The microstructure of the 9%Cr-ODS Eurofer steel annealed at 800 °C for 1 h consists of elongated grains aligned parallel to the rolling direction, as shown in Fig. 2a. The mean grain size of the recovered structure cannot be easily determined since grains are non-equiaxed. Fig. 2b and c shows the corresponding microstructures after annealing for 1 h in the austenitic phase field (1100 °C and 1350 °C, respectively) followed by air cooling. The resulting microstructures are very different. Both display a martensite structure and differ mainly in terms of grain size, Fig. 3. Their average grain sizes are 1.2 μm and 1.7 μm, respectively. Annealing at 1350 °C promotes intense coarsening and grains with sizes above 5 μm appear. The size distribution for the sample annealed to 1350 °C is also slightly broader than at 1100 °C.

The microtextures of samples annealed at 800, 1100 and 1350 °C were determined by EBSD, as shown in Fig. 4. Only sections of $\varphi_2 = 0^\circ$ and 45° of the orientation distribution function (ODF) are shown as they contain the most relevant texture components of Fe–Cr steels [22]. The textures of bcc steels can be described by a set of texture fibers such as the α -fiber collecting all grains with a $\langle 110 \rangle$ direction parallel to the rolling direction (RD) and the γ -fiber sum-

marizing all crystals with a $\{111\}$ plane parallel to the sheet surface [23–25]. Results for the sample annealed at 800 °C for 1 h shows texture components belonging to α and γ fibers commonly found in cold rolled bcc steels. It is worth mentioning that static recovery is the main softening mechanism acting below 850 °C (ferritic phase field). The α fiber has a maximum close to $\{113\}\langle 110 \rangle$ whereas the γ fiber is incomplete with a maximum centered in $\{111\}\langle 110 \rangle$. The rotated cube component $\{100\}\langle 110 \rangle$ is also present. The orientation density of the texture is about 7.8 times random. Fig. 4b and c shows the ODF sections for the sample annealed at 1100 °C and 1350 °C. The martensitic transformation changed the texture rendering the γ fiber component a bit sharper [26]. The spread around the ideal orientation of the rotated cube component becomes larger as well. In both conditions the texture intensities are rather weak, being equal to 3.6 and 3.4 times random, respectively.

These changes in the microstructure determined by using classical metallography and Vickers hardness measurements could be also followed by means of magnetic measurements of heat-treated specimens as discussed in the following.

3.2. Magnetic properties

A typical hysteresis loop obtained for the 9%Cr-ODS-RAFM Eurofer steel is displayed in the main panel of Fig. 5. Each sample used for magnetic characterization had a volume of about 23 mm³. Based on metallographic observations and assuming spherical grains with

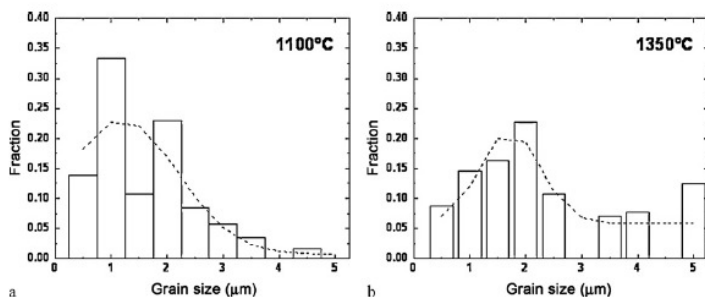


Fig. 3. Grain size distribution of 9%Cr-ODS-RAFM Eurofer steel after 80% cold rolling and 1-h annealing at: (a) 1100 °C; (b) 1350 °C.

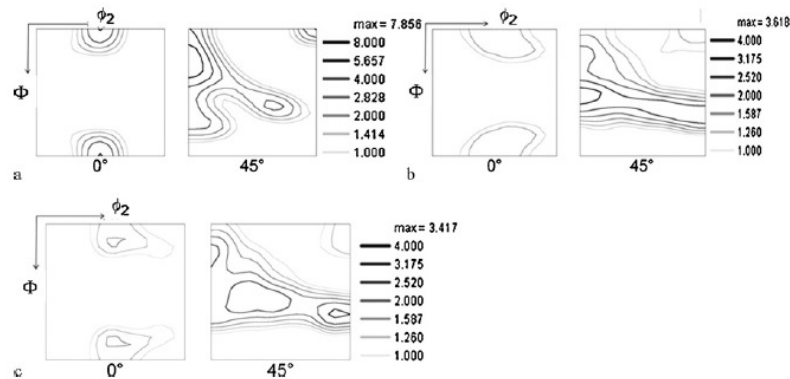


Fig. 4. Orientation distribution function (sections of $\phi_2 = 0^\circ$ and 45°) of 80% cold-rolled 9%Cr-ODS-RAFM Eurofer steel after 1-h annealing at: (a) 800 °C, (b) 1100 °C and (c) 1350 °C. Euler axes range from 0° to 90° .

sizes of 3–5 μm , the magnetization curves mirror the collective behavior of about 10^8 grains. It is worth mentioning that the grain size slightly varies from one condition to another. Nevertheless the total number of sampled grains is high enough to ensure sufficient statistics of the magnetic measurements. The inset of Fig. 5 shows the central region of the hysteresis loop, where the coercive field values from both branches are indicated.

In this work the coercive field value (H_c) is defined as the average of the absolute values from both branches, in order to eliminate the offset error of the Hall sensor. The H_c values for the 9%Cr-ODS-RAFM Eurofer steel, in both as-rolled (deformed state) and annealed conditions, taken with magnetic field applied parallel to the rolling direction, are displayed in Fig. 6. In the same figure, the corresponding Vickers microhardness values (HV) are shown for comparison.

Fig. 6 shows that H_c and hardness display quite similar trends. However, H_c seems to be more sensitive to the microstructural changes experienced by the 9%Cr-ODS-RAFM Eurofer steel when annealing is performed above 800 °C. As discussed before, for annealing temperatures up to 800 °C, the material undergoes monotonic softening. H_c , in turn, displays a small decrease up to

300 °C, followed by a significant decrease up to 600 °C (about 65%) and then increases slowly until 800 °C. This result is important as there is no change in grain size when annealing is performed up to 800 °C. There are also no significant changes in size of nanosized Y_2O_3 and coarse M_{23}C_6 particles [8]. Only static recovery reactions take place within this interval of temperature. Such a decrease rate of H_c between 300 and 600 °C indicates changes in the microstructure due to static recovery that are not detected by microhardness testing. Martínez-de-Guerenu et al. have reported similar observations during annealing of low-carbon steels [2].

In Fig. 6 we observed that the annealing of the 9%Cr-ODS-RAFM Eurofer steel at 900 °C promotes a noticeable increase in the H_c value, about five times higher than the corresponding value at 800 °C. For this temperature range also an increase in hardness was observed, although not of the same proportion, which was correlated with a martensitic transformation. Both, H_c and hardness remain almost unchanged until 1200 °C, followed by a sharp drop at 1350 °C. Such a behavior can be attributed to austenite grain coarsening when the steel is annealed at 1350 °C, Fig. 2. When annealing is performed at such a high temperature the dispersion of the nanosized Y_2O_3 particles becomes less effective to retard grain boundary

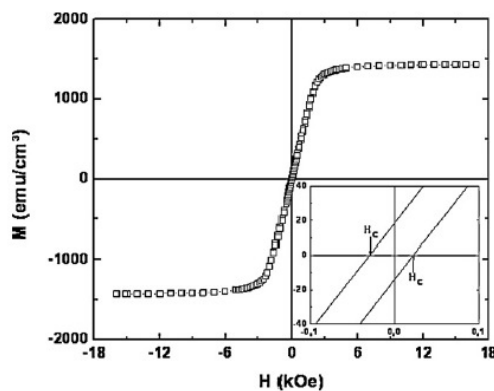


Fig. 5. Hysteresis loop obtained for the 9%Cr-ODS-RAFM Eurofer steel in the as-rolled condition, with field applied parallel to the rolling direction. The inset shows the center of the hysteresis loop, where the coercive field values for both branches are indicated.

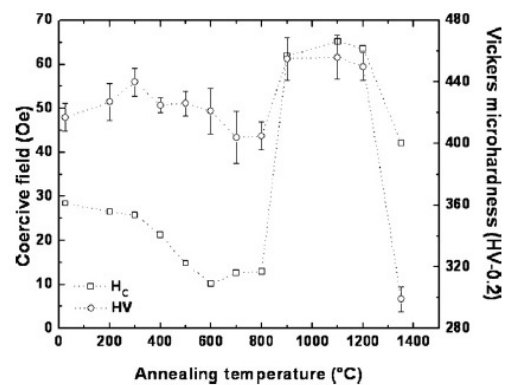


Fig. 6. H_c values obtained for the 9%Cr-ODS-RAFM Eurofer steel for as-rolled and annealed conditions, obtained from the hysteresis loops carried out with field applied parallel to the rolling direction. In the same figure the values of Vickers microhardness for the same annealing conditions are shown.

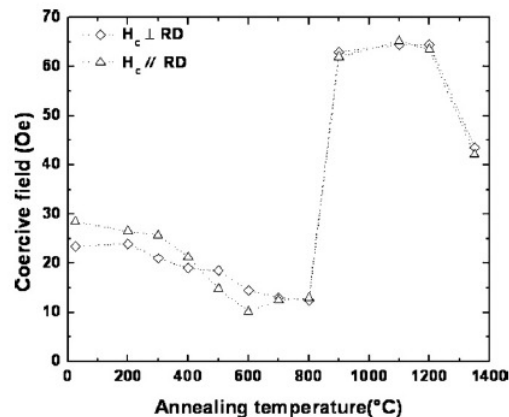


Fig. 7. H_c values obtained for the 9%Cr-ODS-RAFM Eurofer steel for both field configurations: applied parallel and perpendicular to the rolling direction.

migration and hence grain growth. However, it must be noted that the drop at 1350 °C was more intense for hardness than for H_c .

In order to evaluate the influence of anisotropy on the coercive field, Fig. 7 displays the H_c values obtained for a magnetic field applied parallel (as in Fig. 6) and perpendicular to the RD. From this figure no significant differences were found for both field configurations especially for the samples annealed in the austenitic regime where the crystallographic texture is rather weak. As the magnetization is a property with rather pronounced crystallographic anisotropy this means that orientation changes between sample and external field are not expected to occur in the case of weak or random textures.

The results of H_c and hardness for 9%Cr-ODS-RAFM Eurofer steel annealed in the austenitic range followed by tempering are displayed in Fig. 8. In this figure, the H_c values were obtained for a field applied parallel to RD, as the data displayed in Fig. 5. Annealing within the austenitic field promotes the dissolution of the $M_{23}C_6$ particles and causes a significant increase in the dislocation density due to the martensitic transformation during air cooling, as indicated by the Vickers hardness values. After tempering at the two chosen temperatures, the resulting microstructure consists of a ferritic matrix, nanosized Y_2O_3 particles and coarse $M_{23}C_6$ carbides.

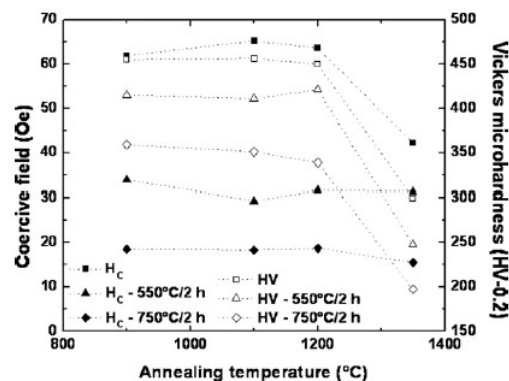


Fig. 8. H_c and HV values obtained for the 9%Cr-ODS-RAFM Eurofer steel annealed in the austenitic field and also tempered at 550 °C and 750 °C for 2 h.

Fig. 8 also reveals that under such conditions the softening is more pronounced for the samples tempered at 750 °C. It must be noticed that the softening behavior of the tempered samples follows the same trend as observed for the samples annealed in the austenitic field (untempered condition).

Regarding the magnetic behavior, the coercive field of the samples annealed in the austenitic phase field shows a pronounced drop when annealing is performed at 1350 °C for 1 h. This behavior is mainly attributed to the increase in grain size in the martensitic structure, as shown in Fig. 2. Concerning the magnetic behavior of the tempered samples we have observed a systematic decrease in the H_c values in comparison with the as-annealed samples. This drop in the H_c values is much more pronounced when tempering is carried out at 750 °C. However, it is also worth mentioning that for the tempered samples the values of H_c remain almost unchanged for all annealing temperatures. During tempering, the main microstructural changes are the intensive dislocation annihilation and concurrent precipitation of Cr-containing carbides. Tempering at these temperatures does not cause any increase in grain size. Therefore, in such a condition, the magnetic behavior of the samples annealed at 1350 °C is likely much more influenced by the presence of $M_{23}C_6$ particles which pin the domain walls than by grain size effects.

4. Summary and conclusions

The microstructure evolution of 9%Cr-ODS-RAFM Eurofer steel during isothermal annealing from 200 °C up to 1350 °C was investigated. In addition to the softening curves, microstructural changes were also followed by magnetic coercive field measurements. Based on the obtained results, the following conclusions can be drawn:

- (1) The changes in coercive field and Vickers microhardness display similar trends, i.e. the magnetic properties mirror the microstructure changes upon isothermal annealing within a wide range of temperatures (200–1350 °C).
- (2) For samples annealed in the ferritic regime (up to 850 °C) the main softening mechanism is static recovery. However, the relative decrease of H_c was more pronounced than the observed for Vickers microhardness. Such a feature suggests that the magnetic coercive field shows a higher sensitivity to detect microstructural changes related to recovery (dislocation annihilation and subgrain growth).
- (3) Both values of H_c and hardness increased for samples annealed in the austenitic regime (above 850 °C) due to the martensitic transformation upon air cooling, but not in the same proportion. Due to intensive austenite grain growth above 1250 °C, we have observed a decrease for both H_c and hardness values.
- (4) Tempering promoted the decrease of the absolute values of both H_c and Vickers hardness. Concerning the magnetic behavior of the tempered samples we have observed a systematic decrease in the H_c values in comparison with the as-annealed samples. This drop in the H_c values is much more pronounced when tempering is carried out at 750 °C. The values of H_c in the tempered condition remain nearly unchanged for all annealing conditions. The magnetic behavior of the samples annealed at 1350 °C is likely much more influenced by the presence of $M_{23}C_6$ particles which pin the domain walls than by grain size effects.

Acknowledgments

Authors are grateful to FAPESP (Grants 07/56436-0 and 08/54064-1) and to CNPq (Grant 384.455/2007-4) for the financial

support. Authors are also acknowledged to Dr. Rainer Lindau (KIT, Karlsruhe) for supplying the samples for this investigation and to Mrs. Katja Angenendt (MPI-E, Düsseldorf) for her kind assistance in the EBSD measurements.

References

- [1] M.J. Sablik, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 7254–7256.
- [2] A. Martínez-de-Guerenu, F. Arizti, M. Dias-Fuentes, I. Gutiérrez, *Acta Mater.* 52 (2004) 3657–3664.
- [3] M. Oyarzábal, K. Gurruchaga, A. Martínez-de-Guerenu, I. Gutiérrez, *ISIJ Int.* 47 (2007) 1458–1464.
- [4] B.D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, Boston, MA, 1972.
- [5] Y.B. Cai, S.K. Chang, *ISIJ Int.* 47 (2007) 1680–1686.
- [6] M.F. de Campos, T. Yonamine, M. Fukuhara, F.J.G. Landgraf, C.A. Achete, F.P. Missell, *IEEE Trans. Magn.* 42 (2006) 2812–2814.
- [7] Y. Sidor, F. Kovac, T. Kvackaj, *Acta Mater.* 55 (2007) 1711–1722.
- [8] H.R.Z. Sandim, R.A. Renzetti, A.F. Padilha, D. Raabe, M. Klimenkov, R. Lindau, A. Möslang, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010) 3602–3608.
- [9] K. Ehrlich, *Fusion Eng. Des.* 56–57 (2001) 71–82.
- [10] R. Lindau, A. Möslang, M. Rieth, M. Klimenkov, E. Materna-Morris, A. Alamo, A.-A.F. Tavassoli, C. Caryon, A.-M. Lancha, P. Fernandez, N. Baluc, R. Schäublin, E. Diegele, G. Filacchioni, J.W. Resman, B.v.d. Schaaf, E. Lucon, W. Dietz, *Fusion Eng. Des.* 75–79 (2005) 989–996.
- [11] A. Möslang, E. Diegele, M. Klimenkov, R. Lässer, R. Lindau, E. Lucon, E. Materna-Morris, C. Petersen, R. Pippan, J.W. Renaman, M. Rieth, *Nucl. Fusion* 45 (2005) 649–655.
- [12] A. Möslang, Ch. Adelhelm, R. Heidinger, *Int. J. Mater. Res.* 99 (2008) 1045–1054.
- [13] A.A.F. Tavassoli, et al., *J. Nucl. Mater.* 329–333 (2004) 257–262.
- [14] K. Mergia, N. Boukos, *J. Nucl. Mater.* 373 (2008) 1–8.
- [15] M. Klimiankou, R. Lindau, A. Moslang, *J. Nucl. Mater.* 367–370 (2007) 173.
- [16] R. Song, D. Ponge, R. Kaspar, D. Raabe, *Z. Metallk.* 95 (2004) 513–517.
- [17] R. Song, D. Ponge, D. Raabe, R. Kaspar, *Acta Mater.* 53 (2004) 845–858.
- [18] R. Schaeublin, T. Leguey, P. Spätig, N. Baluc, M. Victoria, *J. Nucl. Mater.* 307–311 (2002) 778–782.
- [19] M. Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang, *J. Nucl. Mater.* 329–333 (2004) 347–351.
- [20] K. Maruyama, K. Sawada, J. Koike, *ISIJ Int.* 41 (2001) 641–653.
- [21] H. Sakasegawa, T. Hirose, A. Kohyama, Y. Katoh, T. Harada, K. Asakura, T. Kumagai, *J. Nucl. Mater.* 307–311 (2002) 490–494.
- [22] D. Raabe, K. Lücke, *Mater. Sci. Technol.* 9 (1993) 302–312.
- [23] M. Hölscher, D. Raabe, K. Lücke, *Steel Res.* 62 (1991) 567–575.
- [24] D. Raabe, K. Lücke, *Scripta Metall. Mater.* 27 (1992) 1533–1538.
- [25] B. Hutchinson, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* 357 (1999) 1471–1485.
- [26] D. Raabe, M. Ylitalo, *Metal. Mater. Trans. A* 27 (1996) 49–57.