

THALITA CABRAL DE MEDEIROS

**Análise microestrutural de um tubo de parede fina de aço inoxidável  
austenítico de grau nuclear 15%Cr-15%Ni-1,2%Mo-Ti (DIN 1.4970)**

São Paulo

2022

THALITA CABRAL DE MEDEIROS

**Versão Corrigida**

**Análise microestrutural de um tubo de parede fina de aço inoxidável  
austenítico de grau nuclear 15%Cr-15%Ni-1,2%Mo-Ti (DIN 1.4970)**

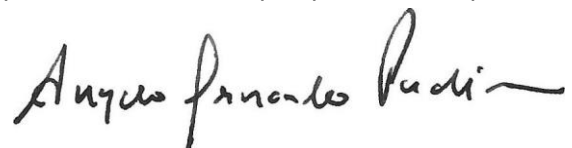
Trabalho de conclusão de curso  
apresentado à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo como requisito  
para conclusão da graduação do curso de  
engenharia metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Angelo Fernando  
Padilha

Coorientadora: M.a. Emanuelle Machado  
Amaral

São Paulo  
2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.



#### Catálogo-na-publicação

Cabral de Medeiros, Thalita

Análise microestrutural de um tubo de parede fina de aço inoxidável austenítico de grau nuclear 15%Cr-15%Ni-1,2%Mo-Ti (DIN 1.4970) / T. Cabral de Medeiros São Paulo, 2022. 83 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1 -Aço DIN 1.4970 2. Microestrutura 3. Carboneto de titânio 4. Nitreto de titânio 5.Recristalização I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha pela orientação, paciência, apoio e pelo aprendizado obtido durante a realização do presente trabalho.

À M.a. Emanuelle Machado Amaral pela coorientação, paciência, apoio e incentivo durante a realização do presente trabalho.

Aos meus pais, Juracy Z. Cabral e Nilson de Medeiros, por todo incentivo e apoio que me deram até aqui.

## RESUMO

No presente trabalho de formatura foram analisadas amostras extraídas de tubo do aço inoxidável austenítico DIN 1. 4970 utilizado como encamisante do combustível de reatores nucleares. O tubo estava inicialmente encruado (15% de redução em área) e foi recozido por 1 hora em quatro temperaturas diferentes: 350, 600, 900 e 1100 °C. Foram utilizadas técnicas complementares de análise microestrutural tais como metalografia óptica, microscopia eletrônica de varredura com análise por dispersão de energia e microdureza Vickers. Os resultados confirmaram que o aço analisado é isento de ferrita delta e de martensita induzida por deformação. Foi detectada em todas as amostras a presença do carboneto (Ti,Mo)C e do nitreto TiN. O tubo encruado apresentou acentuado amolecimento por recuperação e notável resistência à recristalização durante os posteriores recozimentos.

**Palavras-chave:** Aço DIN 1.4970; microestrutura; carboneto de titânio; nitreto de titânio; recristalização.

## **ABSTRACT**

In this work, samples extracted from austenitic stainless steel tube DIN 1. 4970 used as a nuclear fuel cladding were analysed. The tube was initially work hardened (15% reduction in area) and was annealed for 1 hour at four different temperatures: 350, 600, 900 and 1100 °C. Complementary techniques of microstructural analysis were used, such as optical metallography, scanning electron microscopy with energy dispersion analysis and Vickers microhardness. The results confirmed that the analysed steel is free of delta ferrite and strain-induced martensite. The presence of carbide (Ti,Mo)C and TiN nitride was detected in all samples. The cold worked tube showed marked softening due to recovery and notable resistance to recrystallization during annealing.

**Keywords:** DIN 1.4970 steel; microstructure; titanium carbide; titanium nitride; recrystallization.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Resistência à fluência na temperatura de 700 °C dos aços AISI 316H e AISI 347H (na condição inicial solubilizado e resfriado rapidamente), em comparação com o aço SANDVIK 12R72HV em duas condições (a) solubilizado e; b) solubilizado, encruado por 10% de redução seguido de recozimento apenas para recuperação. Fonte: adaptado de [4]. .....17
- Figura 2 - Diagramas ternários Fe-Cr-Ni em diferentes seções isotérmicas. ....19
- Figura 3 - Cristal com estrutura CFC: a) arranjo dos átomos no reticulado; b) e c) sequência de empilhamento dos planos de máxima densidade atômica. Fonte: Adaptado de [8]. .....21
- Figura 4 - Curva EDE versus <NLE>. Fonte: Adaptado de [9]. .....23
- Figura 5 - Dilatação observada para o aço inoxidável austenítico AISI 316 em função da temperatura e dose de irradiação. Fonte: adaptado de [11]. .....25
- Figura 6 - Inchamento em função da dose de vários materiais candidatos a cladding para reatores rápidos refrigerados com sódio líquido Fonte: adaptado de [13]. .....26
- Figura 7 - Variação da dureza Vickers versus tempo de recozimento em quatro temperaturas diferentes do aço 1.4970 (corrida B) após solubilização a 1130 °C por 30 minutos, seguida de deformação a frio (15% de redução em área) por forjamento rotativo (cold swaging). Fonte: adaptado de [15]. .....27
- Figura 8 - Diagrama tempo-temperatura-precipitação (TTP) para o aço DIN 1.4970 após solubilização a 1130 °C por 30 minutos, seguida de deformação a frio (15% de redução em área) por forjamento rotativo. Fonte: adaptado de [15]. .....28
- Figura 9 - Micrografia óptica (aumento de 1000x) após ataque com V2A-Beize da amostra envelhecida por 1000 horas a 800 °C do aço 1.4970 após solubilização a 1130 °C por 30 minutos, seguida de deformação a frio (15% de redução em área) por forjamento rotativo. Fonte: adaptado de [15]. .....28

Figura 10 - Ordem de ocorrência da recristalização em ligas supersaturadas. (a) Diagrama de fases esquemático mostrando liga solubilizada e deformada a temperatura ambiente no estado supersaturado. (b) Curva TTP envolvendo precipitação e recristalização. Fonte: adaptado de [16].	29
Figura 11 – Tubo do aço inoxidável austenítico 1.4970 estudado. Fonte: autoria própria.	30
Figura 12 – Resumo das atividades realizadas. MO: Microscopia Óptica; MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura; EDS: Espectroscopia por Energia Dispersiva (Energy Dispersive x-ray Spectrometer). Fonte: Autoria própria.	31
Figura 13 – Amostras nas capsulas de quartzo após os tratamentos térmicos realizados em 350°C, 600°C e 900°C por 1 hora. Fonte: Autoria própria.	33
Figura 14 – Rotação da amostra em 90° da direção de lixamento realizada a cada troca de lixa.	34
Figura 15 - Impressão deixada na superfície da amostra pelo penetrador utilizado no ensaio de dureza Vickers. Fonte: (a) adaptado de referência [18] e (b) autoria própria.	37
Figura 16 - Diagrama de Schaeffler mostrando as regiões de estabilidade de diferentes fases de acordo com os equivalentes em Cr e Ni. Fonte: Adaptado de [20].	42
Figura 17 - Diagramas ternários Fe-Cr-Ni nas seções isotérmicas de 600°C, 900°C, 1000°C e 1100°C.	45
Figura 18 - Diagrama tempo-temperatura-precipitação (TTP) para o aço DIN 1.4970 após solubilização a 1130 °C por 30 minutos, seguida de deformação a frio (15% de redução em área) por forjamento rotativo. Fonte: adaptado de [15].	47
Figura 19 - Micrografias da amostra sem tratamento térmico: a) visão macroestrutural do tubo após ataque químico com o reagente V2A-Beize; b) precipitado TiN; c) precipitado (Ti,Mo)C.	48



Figura 20 - Micrografia obtida por MEV da amostra sem tratamento térmico: a) carboneto através do detector de elétrons retroespalhados; b) carboneto obtido através do detector de elétrons secundários; c) nitreto através do detector de elétrons retroespalhados; d) nitreto obtido através do detector de elétrons secundários. ....	50
Figura 21 - EDS e mapa de composição do carboneto (Ti,Mo)C presente na amostra sem tratamento térmico.....	51
Figura 22 - EDS e mapa de composição do nitreto TiN presente na amostra sem tratamento térmico. ....	52
Figura 23 - Micrografia obtida por meio do microscópio óptico com aumento de 1000x na amostra sem tratamento térmico após ataque químico com o reagente Beraha. ....	53
Figura 24 - Micrografias da amostra com tratamento térmico a 350°C por 1h: a) visão macroestrutural do tubo após ataque químico com o reagente V2A-Beize; b) precipitado TiN; c) precipitado (Ti,Mo)C. ....	54
Figura 25 - Micrografia obtida por microscopia óptica com: a) 200x de aumento e b) 1000x de aumento para a amostra com tratamento térmico a 350°C por 1h após ataque químico com o reagente Beraha. ....	54
Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra com tratamento térmico a 350°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize.....	55
Figura 27 - Resultados de EDS sobre os precipitados encontrados na amostra com tratamento térmico a 350°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize. ....	56
Figura 28 - Mapa de composição para o precipitado facetado encontrado na amostra com tratamento térmico a 350°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize. ....	56
Figura 29 - Micrografias por microscopia eletrônica de varredura para a amostra tratada termicamente a 350°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize. ....	57

Figura 30 - Micrografias da amostra com tratamento térmico a 600°C por 1h: a) visão macroestrutural do tubo após ataque químico com o reagente V2A-Beize; b) precipitado (Ti,Mo)C; c) precipitado TiN e (Ti,Mo)C. ....	58
Figura 31 - Micrografia obtida por microscopia óptica com 200x de aumento para a amostra com tratamento térmico a 600°C por 1h após ataque químico com o reagente Beraha.....	59
Figura 32 - Resultados de EDS sobre os precipitados encontrados na amostra com tratamento térmico a 600°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize. ....	60
Figura 33 - Resultados de EDS para precipitados encontrados na amostra com tratamento térmico a 600°C durante 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize. ....	61
Figura 34 - EDS da matriz e precipitado no contorno de grão da amostra com tratamento térmico a 600°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize. ....	62
Figura 35 - Micrografias por microscopia eletrônica de varredura para a amostra tratada termicamente a 600°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize. ....	63
Figura 36 - Micrografias da amostra com tratamento térmico a 900°C por 1h: a) visão macroestrutural do tubo após ataque químico com o reagente V2A-Beize; b) precipitado TiN; c) precipitado (Ti,Mo)C. ....	64
Figura 37 - Micrografia obtida por microscopia óptica com 200x de aumento para a amostra com tratamento térmico a 900°C por 1h após ataque químico com o reagente Beraha.....	64
Figura 38 - Resultados de EDS realizados nos precipitados encontrados na amostra com tratamento térmico a 900°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize. ....	66

Figura 39 - EDS realizado em precipitado encontrado na amostra com tratamento térmico a 900°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize. ....	67
Figura 40 - Resultado de EDS em precipitado e na matriz da amostra com tratamento térmico a 900°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize. ....	67
Figura 41 - Resultado de EDS em precipitado encontrado na amostra com tratamento térmico a 900°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize. ....	68
Figura 42 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra tratada termicamente a 900°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize. ....	68
Figura 43 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra tratada termicamente a 900°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize. ....	69
Figura 44- Micrografias da amostra com tratamento térmico a 1100°C por 1h: a) visão macroestrutural do tubo após ataque químico com o reagente V2A-Beize; b) precipitado TiN e (Ti,Mo)C; c) precipitado TiN. ....	70
Figura 45 - Resultados de EDS para precipitados encontrados na amostra com tratamento térmico a 1100°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize. ....	71
Figura 46 - Resultado de EDS em precipitado encontrado na amostra com tratamento térmico a 1100°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize. ....	71
Figura 47 - Resultado de EDS em precipitado encontrado na amostra com tratamento térmico a 1100°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize. ....	72
Figura 48 - Resultado de EDS realizado no ponto de coloração mais escura no precipitado encontrado na amostra tratada termicamente a 1100° por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize. ....	72

Figura 49 - Resultado de EDS realizado no ponto de coloração mais clara no precipitado encontrado na amostra tratada termicamente a 1100° por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize. ....	73
Figura 50 - Micrografias realizadas por microscopia eletrônica de varredura na amostra com tratamento térmico a 1100°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize. ....	74
Figura 51 - Micrografia de precipitados feita por microscopia eletrônica de varredura na amostra tratada termicamente a 1100°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize. ....	75
Figura 52 - Valores de microdureza Vickers obtidos para o tubo 1.4970 para a condição inicial (15% de redução em área) e após 1 hora em 350°C, 600°C, 900°C e 1100°C. ....	78
Figura 53: Comparação entre as microestruturas de todas as amostras atacadas quimicamente com o reagente V2A-Beize indicando a queda no número de linhas de deformação com o aumento da temperatura de recozimento. ....	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do tubo do aço DIN 1.4970. ....	32
Tabela 2 - Composição química em massa dos principais aços inoxidáveis austeníticos apresentada % em massa.....	40
Tabela 3 – Equivalentes em cromo e níquel obtidos para os aços inoxidáveis mencionados na Tabela 2. ....	41
Tabela 4 - Valores de EDE calculados para alguns aços inoxidáveis austeníticos. ...	43
Tabela 5 - Valores de <NLE> calculados para alguns aços inoxidáveis austeníticos. ....	44
Tabela 6 - Características das partículas observadas no aço DIN 1.4970 de acordo com [15].....	49
Tabela 7 – Valores de $Cr_{EQ}$ calculados para alguns aços inoxidáveis austeníticos. .	76

## SUMÁRIO

Catologação-na-publicação .....	Erro! Indicador não definido.
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
2.1 Diagramas de Fase .....	19
2.1.1 Sistema ternário Fe-Cr-Ni.....	19
2.1.2 Equivalentes em cromo e níquel.....	20
2.2 Energia de defeito de empilhamento.....	20
2.3 Densidade de lacunas eletrônicas ( <i>Electron vacancy number</i> ) .....	22
2.4 Fases intermetálicas.....	23
2.5 Inchamento ( <i>void swelling</i> ) .....	24
2.6 Recuperação e recristalização.....	26
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>30</b>
3.1 Composição química do aço DIN 1.4970.....	31
3.2 Tratamentos Térmicos.....	32
3.3 Preparação metalográfica.....	33
3.4 Técnicas de caracterização microestrutural .....	34
3.4.1 Microscopia óptica .....	34
3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura .....	34
3.4.3 Microdureza Vickers .....	36
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>39</b>
4.1 Cálculo dos equivalentes em cromo e níquel.....	39
4.2 Cálculo da energia de defeito de empilhamento (EDE).....	42
4.3 Cálculo da densidade de lacunas eletrônicas .....	43
4.4 Análise teórica da microestrutura.....	45
4.5 Análise experimental da microestrutura .....	47
4.6 Cálculo da tendência à formação da fase $\sigma$ .....	76
4.7 Medidas de Microdureza.....	77
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>80</b>
<b>6 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>81</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são comumente classificados com base em suas microestruturas sendo divididos em cinco categorias: austeníticos, ferríticos, martensíticos, dúplex e endurecíveis por precipitação. O descobrimento dos aços inoxidáveis foi de fundamental importância para o desenvolvimento de materiais resistentes à corrosão e à oxidação. No caso dos aços inoxidáveis austeníticos, estes ainda eram suscetíveis à corrosão intergranular (também chamada de sensitização) a qual ocorre devido ao empobrecimento de cromo em regiões próximas aos contornos de grão devido à precipitação de carbonetos  $M_{23}C_6$  nestes locais [1,2].

Os primeiros aços inoxidáveis austeníticos foram descobertos e patenteados em 1912 pela firma Krupp, em Essen, na Alemanha. Esses aços foram denominados V2A (V de Versuch que, em alemão, significa tentativa e A de Austenit) e são fruto do trabalho do Dr. Brenno Strauss em conjunto com o Dr. Eduard Maurer. Os aços V2A continham 20% de cromo, 7% de níquel e 0,25% de carbono em massa e atualmente, com carbono mais baixo e balanceamento adequado do níquel e do cromo, são mais conhecidos como AISI 304 [1,2].

Em busca de contornar o problema da sensitização, duas abordagens foram utilizadas: a redução do teor de carbono e a adição de elementos de liga. A primeira rota deu origem aos aços da linha L, *low carbon*, como, por exemplo, AISI 304L e AISI 316L. A segunda abordagem buscou encontrar elementos que possuíssem uma maior afinidade com o carbono do que o cromo, tais como o titânio e o nióbio, que deram origem aos aços AISI 321 e AISI 347. O molibdênio também se tornou um elemento de liga utilizado para evitar problemas de corrosão, neste caso, corrosão por pite, e deu origem aos aços AISI 316 e AISI 316 L [1,2].

A grande utilização dos aços inoxidáveis austeníticos deve-se a excelente combinação de resistência à corrosão, conformabilidade, tenacidade e soldabilidade. Todavia, nem sempre a resistência mecânica destes aços, de composição mais comum, é suficiente, apresentando um limite de escoamento abaixo do necessário, entre 190 e 250 MPa. Uma alternativa para aumentar o limite de escoamento é adicionar nitrogênio, sendo 0,20% o teor mais comum, o qual pode ter sua solubilidade aumentada com adição de manganês, podendo elevar o limite de escoamento para

cerca de 500 MPa. Outra alternativa para elevar o limite de escoamento dos aços austeníticos é o encruamento obtido pela deformação a frio. A baixa energia de defeito de empilhamento e também a formação de martensita induzida por deformação contribuem para altas taxas de encruamento, as quais possibilitam obter um limite de escoamento superior a 1200 MPa [1,2].

A fase austenítica por si só não determina as propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos, os elementos de liga e a presença de determinadas fases também exercem influência nas propriedades. Fases como ferrita delta, martensita induzida por deformação, fases intermetálicas (sigma, Laves e qui), carbonetos, nitretos, boretos, sulfetos, entre outras, interferem fortemente nas propriedades e no desempenho do material durante o serviço [3].

No final da década de 1960, a companhia sueca Sandvik, fundada em 1862, especializada em aços especiais, passou a produzir comercialmente um novo aço inoxidável austenítico com a designação SANDVIK 12R72HV e com a seguinte composição (% em massa) típica: C = 0,10; Si = 0,5; Mn = 1,8; Cr = 15; Ni = 15; Mo = 1,2; Ti = 0,45; B = 0,006.

O novo aço, que visava principalmente aplicações em altas temperaturas, exibia resistência à fluência expressivamente superior aos seus potenciais concorrentes AISI 316 e AISI 347, conforme ilustra a Figura 1.



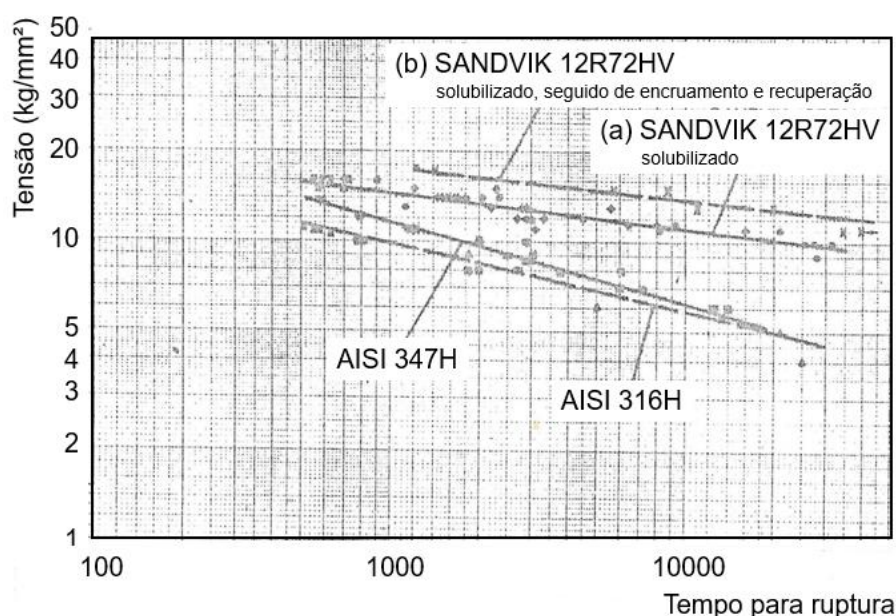


Figura 1 - Resistência à fluência na temperatura de 700 °C dos aços AISI 316H e AISI 347H (na condição inicial solubilizado e resfriado rapidamente), em comparação com o aço SANDVIK 12R72HV em duas condições (a) solubilizado e; b) solubilizado, encruado por 10% de redução seguido de recozimento apenas para recuperação. Fonte: adaptado de [4].

Além da resistência à fluência superior, o aço SANDVIK 12R72HV apresentava também maior resistência ao inchamento causado por irradiação (*void swelling*), especialmente para altas doses de nêutrons rápidos [4].

No início da década de 1970, mais precisamente a partir de 1972, o Centro Nuclear de Karlsruhe (atualmente KIT; Karlsruhe Institute of Technology) em cooperação com a companhia Interatom GmbH (subsidiária da Siemens AG) trabalhava no projeto do reator rápido regenerador resfriado com sódio líquido SNR 300, com a potência prevista de 327 MWe. Depois de extensiva pesquisa prospectiva com ligas de vanádio, iniciada ainda na década de 1960 [5], e com o aço inoxidável austenítico 16%Cr-16%Ni [6] também possível candidato, a escolha final do material para revestimento (*cladding*) das varetas combustíveis do SNR 300 incidiu sobre o aço inoxidável austenítico X10 CrNiMoTiB 15 15, que recebeu na RFA a denominação Wekstoff-Nr. 1.4970 e começou a ser produzido pela Stahlwerke Röchling-Durbach GmbH. Um histórico abrangente e detalhado do desenvolvimento e uso do aço W.-Nr. 1.4970 em elementos combustíveis de reatores rápidos pode ser encontrado na publicação [7].

Tendo em vista a importância e aplicabilidade do aço 1.4970, o presente trabalho tem como objetivo caracterizar a microestrutura de um tubo de aço inoxidável DIN 1.4970 em cinco condições: inicial, com redução em área de 15%, e após os tratamentos térmicos de recozimento realizados por 1 hora nas temperaturas de 350°C, 600°C, 900°C e 1100°C. As técnicas de caracterização utilizadas foram microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e medidas de microdureza Vickers.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Diagramas de Fase

#### 2.1.1 Sistema ternário Fe-Cr-Ni

O diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Ni é o sistema que serve de base para os aços inoxidáveis austeníticos. Nesse diagrama é possível observar três fases sólidas que ocorrem frequentemente: austenita ( $\gamma$ ), ferrita ( $\delta$ ) e fase sigma ( $\sigma$ ), sendo esta última uma fase intermetálica indesejável. A Figura 2 apresenta diferentes seções isotérmicas do sistema Fe-Cr-Ni nas temperaturas: 600°C; 900°C; 1000°C e 1100°C obtidas por meio do programa Thermocalc.

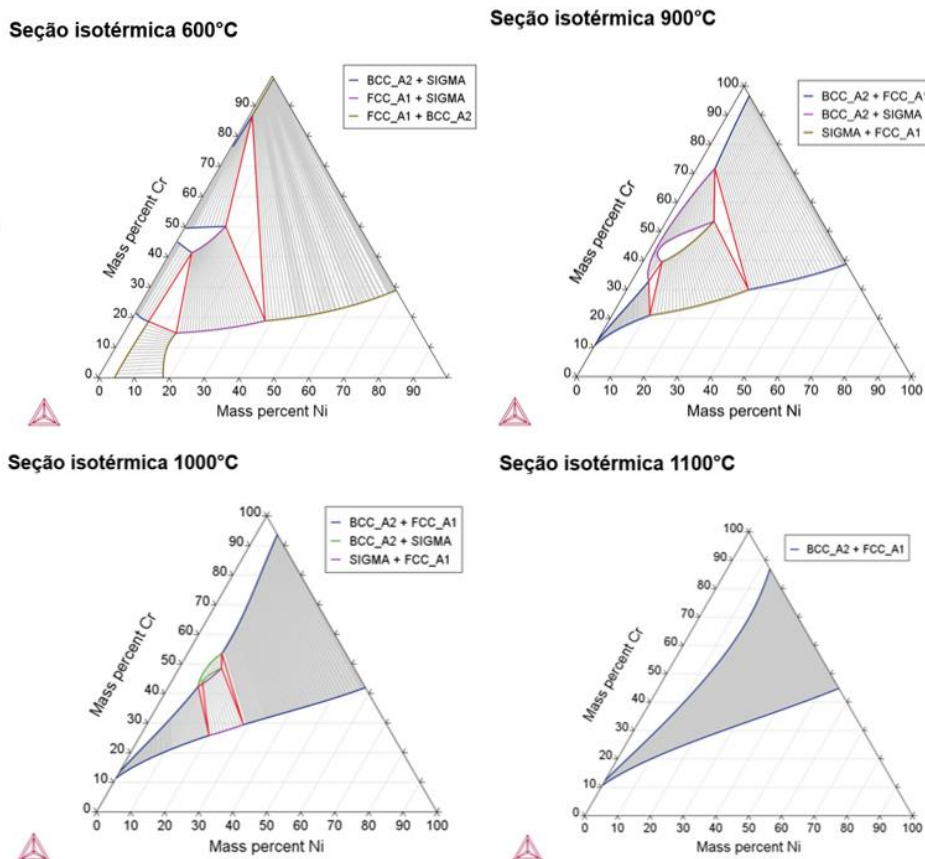


Figura 2 - Diagramas ternários Fe-Cr-Ni em diferentes seções isotérmicas.

Os campos apresentados na Figura 2 correspondem as seguintes fases: BCC\_A2 é a ferrita ( $\delta$ ), FCC\_A1 é a austenita ( $\gamma$ ) e SIGMA corresponde a fase sigma ( $\sigma$ ).

### 2.1.2 Equivalentes em cromo e níquel

Com o objetivo de prever a microestrutura dos aços inoxidáveis após a solidificação, foram desenvolvidas equações empíricas por diversos autores para determinar o teor de cromo equivalente ( $Cr_{EQ}$ ) e níquel equivalente ( $Ni_{EQ}$ ). Estas equações buscam agrupar o efeito dos distintos elementos presentes na composição química do aço em ferritizantes ou austenitizantes. As expressões para o cálculo do  $Cr_{EQ}$  e  $Ni_{EQ}$  são apresentadas abaixo, nas equações 2.1.2.1 e 2.1.2.2 sendo A, B, ... , N constantes [3].

$$Ni_{EQ} = \% Ni + A(\% Mn) + B(\% C) + C(\% N) + D(\% Cu) + E(\% Co) \quad (2.1.2.1)$$

$$Cr_{EQ} = \% Cr + F(\% Si) + G(\% Mo) + H(\% Al) + I(\% Nb) + J(\% Ti) + K(\% W) + L(\% V) \quad (2.1.2.2)$$

O valor de cada coeficiente varia conforme o autor. Isso se deve as distintas condições em que foram determinadas, variando as composições químicas e utilizando diferentes técnicas para determinar a equação [3].

## 2.2 Energia de defeito de empilhamento

A estrutura de um cristal pode ser representada tanto pelos reticulados de Bravais quanto pela sequência de empilhamento de seus planos mais compactos. No caso da estrutura CFC, como a do aço DIN 1.4970, os planos mais compactos são os que contém as diagonais do cubo (do tipo  $\{111\}$ ) e a sequência de empilhamento é do tipo ABCABCABC. Esta sequência de empilhamento regular pode ser alterada caso haja deformação plástica ou devido à aglomeração de defeitos puntiformes, a qual pode ser gerada por têmpera ou por irradiação do material. Quando essa alteração ocorre, esta região passa a ser denominada defeito de empilhamento [8].

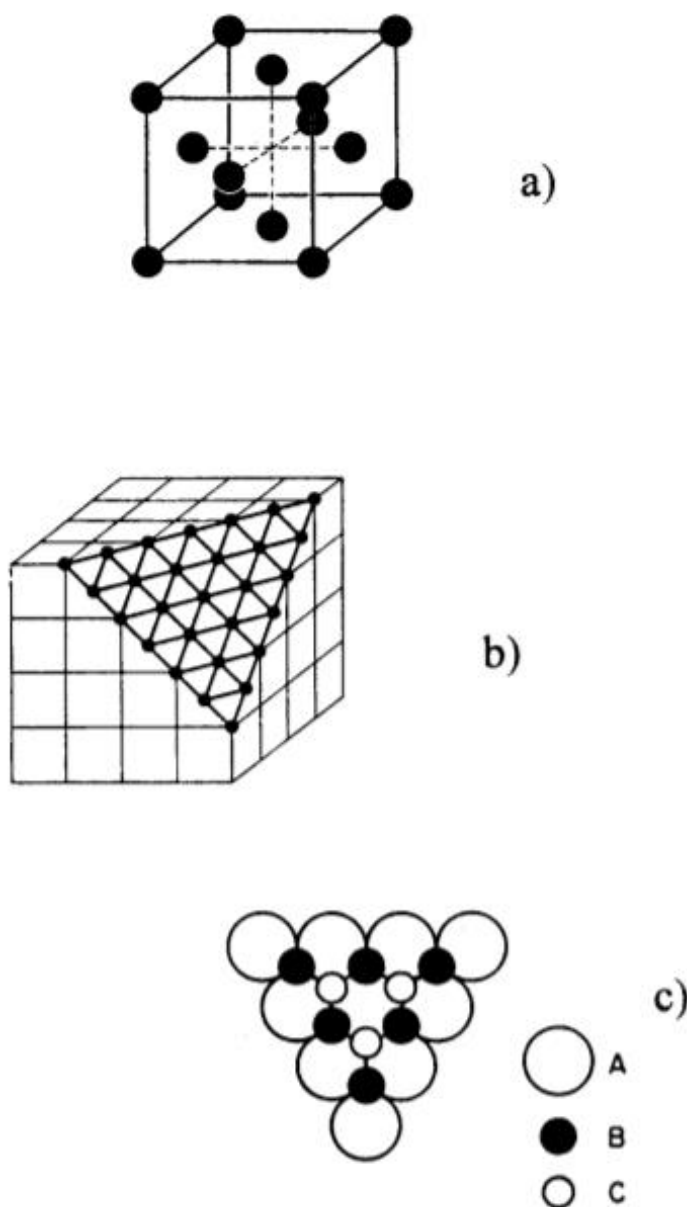


Figura 3 - Cristal com estrutura CFC: a) arranjo dos átomos no reticulado; b) e c) sequência de empilhamento dos planos de máxima densidade atômica. Fonte: Adaptado de [8].

Os defeitos de empilhamento são delimitados por discordâncias parciais, que se repelem. A distância entre estas discordâncias parciais é o que determina a energia de defeito de empilhamento [8].

A energia de defeito de empilhamento (EDE) é importante devido sua relação com algumas propriedades do material: resistência à fluência, taxa de encruamento, frequência de maclas de recozimento, inchamento sob irradiação, densidade de lacunas eletrônicas, entre outros. Dessa forma, obter a medida da EDE permite

também obter informações importantes a respeito das propriedades mecânicas do material, da distribuição de defeitos cristalinos e da estabilidade da microestrutura [9].

É possível afirmar que um aumento na EDE é a causa ou relaciona-se à queda na resistência à fluência, a uma menor taxa de encruamento, menor frequência de maclas de recozimento, menor inchamento sob irradiação, maior estabilidade da fase CFC, menor susceptibilidade à corrosão sob tensão, arranjos não uniformes de discordâncias e a variações na relação elétron/átomo e no número de lacunas eletrônicas [9].

A energia de defeito de empilhamento (EDE) é calculada segundo a equação 2.2.1 apresentada abaixo:

$$EDE \left( \frac{mJ}{m^2} \right) = 30,5 + 2,10(Ni) - 1,27(Cr) - 6,57(Si) - 0,27(Mn) \quad (2.2.1)$$

Onde as porcentagens de cada elemento são dadas em peso.

Buscando discutir a dependência compositiva da energia de defeito de empilhamento e da estabilidade de fases intermetálicas, procurou-se relacionar este parâmetro com o número médio de lacunas eletrônicas, que será explicado no tópico seguinte [9].

### 2.3 Densidade de lacunas eletrônicas (*Electron vacancy number*)

A densidade de lacunas eletrônicas indica a propensão que uma liga tem de formar fases intermetálicas. Esse parâmetro pode ser determinado por meio da equação 2.3.1 mostrada abaixo, a qual utiliza a porcentagem atômica de cada elemento multiplicada pelo seu respectivo número médio de lacunas eletrônicas.

$$< NLE > = 0,61(Ni) + 4,66(Cr + Mo) + 2,66(Fe) + 3,66(Mn) + 5,66(Nb) + 6,66(Si + Ti) \quad (2.3.1)$$

De forma a correlacionar a composição da matriz com a EDE, o <NLE> foi determinado para diferentes matrizes austeníticas com teores de Cr ≤ 20% e

comparado aos valores de EDE reportados na literatura. A curva que correlaciona essas duas grandezas é apresentada abaixo (Figura 4).

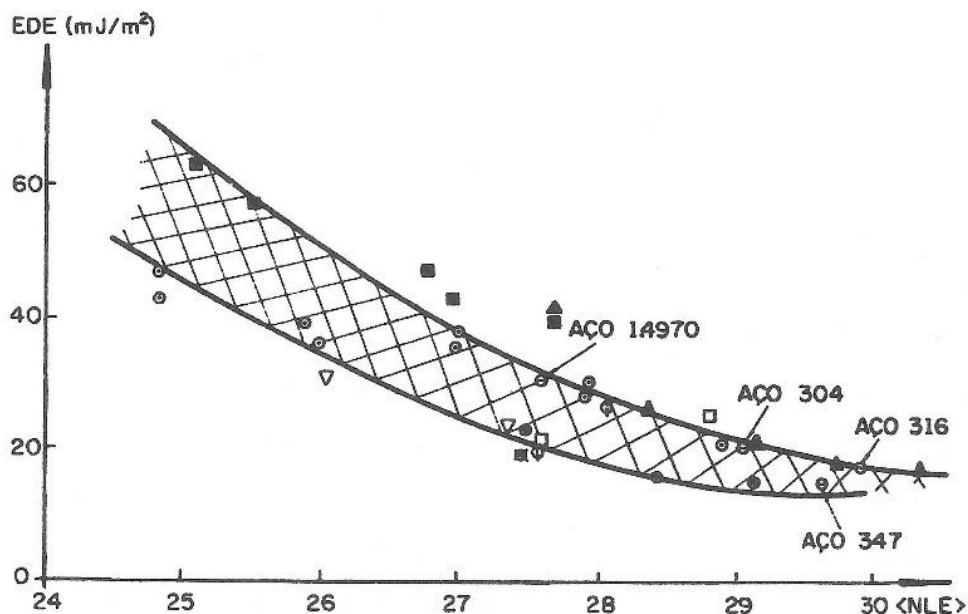


Figura 4 - Curva EDE versus <NLE>. Fonte: Adaptado de [9].

A Figura 4, conforme mencionado em [9], sugere uma tendência de a EDE decrescer com o aumento da <NLE>.

## 2.4 Fases intermetálicas

Há três tipos mais comuns de fases intermetálicas que ocorrem frequentemente em aços inoxidáveis austeníticos: fase sigma ( $\sigma$ ), fase qui ( $\chi$ ) e fases de Laves.

A fase sigma apresenta cinética de precipitação bastante lenta devido à dificuldade de nucleação e de crescimento. Esta fase nucleia incoerentemente em locais de alta energia como contornos de grão, contornos de macla e junções triplas de grão. Para que haja precipitação da fase sigma, é necessário que a matriz passe por um empobrecimento prévio de carbono, boro e nitrogênio obtido através da precipitação de carbonetos e boretos, visto que é incapaz de dissolver estes elementos intersticiais. A composição e morfologia dessa fase são bastante variáveis, o que dificulta sua identificação [3,10].

A fase qui apresenta composição próxima à composição da fase sigma e assim como esta apresenta diversas morfologias. Ao contrário da fase  $\sigma$ , a fase  $\chi$  pode dissolver o carbono e pode precipitar de forma coerente com a matriz. Além disso, a presença da fase  $\chi$ , assim como da fase  $\sigma$ , traz efeitos negativos pois fragiliza o material e empobrece a matriz em Cr, Mo, Ti, Nb e V [3].

As fases de Laves podem ser de três tipos:  $C_{14}(MgZn_2)$ ,  $C_{15}(Cu_2Mg)$  e  $C_{36}(MgNi_2)$ . As fases que ocorrem de forma mais frequente nos aços inoxidáveis austeníticos são as hexagonais, sendo estas:  $Fe_2Mo$ ,  $Fe_2Ti$  e  $Fe_2Nb$  ou uma mistura delas, como,  $Fe_2(Nb,Mo)$  [3,10].

Uma forma utilizada para analisar a tendência à formação da fase  $\sigma$  é por meio do cálculo de cromo equivalente, seguindo a equação 2.4.1 mostrada abaixo [23].

$$Cr_{EQ} = Cr + 0,31(Mn) + 1,76(Mo) + 0,97(W) + 2,02(V) + 1,58(Si) + 2,44(Ti) \\ + 1,7(Nb) + 1,22(Ta) - 0,226(Ni) - 0,177(Co) \quad (2.4.1)$$

## 2.5 Inchamento (*void swelling*)

Uma das consequências da irradiação por nêutrons é o deslocamento dos átomos de suas posições na rede cristalina produzindo defeitos cristalinos, como lacunas e intersticiais. As lacunas produzidas durante a exposição do material à radiação coalescem e formam vazios (“*voids*”) dentro do material, resultando em sua perda dimensional. De acordo com a Figura 5, o inchamento causado devido à irradiação por nêutrons é dependente do fluxo de nêutrons e da temperatura [11].



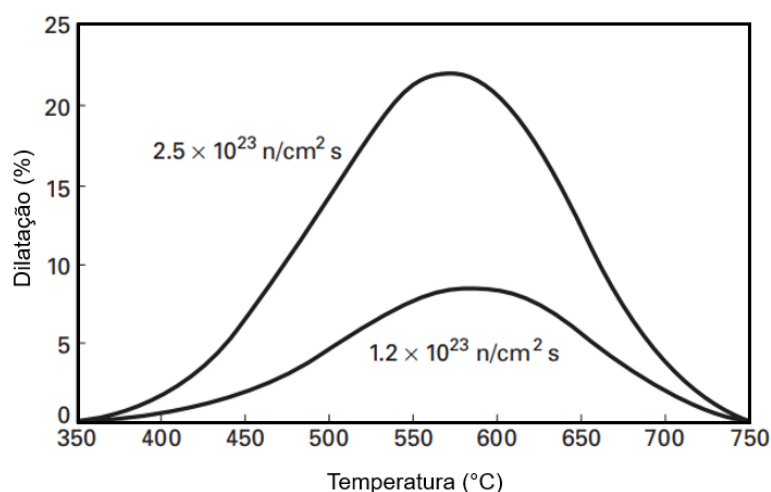


Figura 5 - Dilatação observada para o aço inoxidável austenítico AISI 316 em função da temperatura e dose de irradiação. Fonte: adaptado de [11].

A formação dos vazios além de levar à perda dimensional do material, também afeta suas propriedades. Após irradiação, são observados aumentos na dureza e limite de escoamento e quedas na ductilidade e na tenacidade. Um ponto importante, é que o excesso de lacunas produzidas pode acelerar as taxas de difusão tornando o material menos resistente à fluência [11].

A Figura 6 compara o inchamento em função da dose de vários materiais candidatos a encamisante (*cladding*) para reatores rápidos refrigerados com sódio líquido. O aço 1.4970 apresenta resistência ao inchamento por irradiação (*void swelling*) superior, em comparação com outros aços inoxidáveis austeníticos, justificando seu uso. Os aços ferríticos-martensíticos apresentam menor inchamento em comparação com os inoxidáveis austeníticos, contudo, possuem menor resistência à fluência [12].

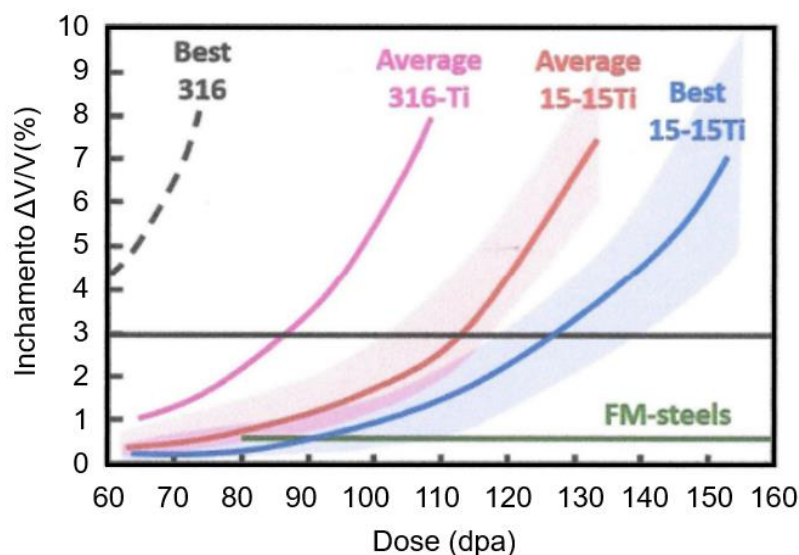


Figura 6 - Inchamento em função da dose de vários materiais candidatos a encamisante para reatores rápidos refrigerados com sódio líquido Fonte: adaptado de [13].

Os aços inoxidáveis austeníticos, que podem ser usados em aplicações nucleares, são utilizados na condição de trabalho a frio. Esse processo de fabricação além de auxiliar a atingir as dimensões necessárias também traz outras vantagens. Há dados suficientes na literatura que permitem inferir que o trabalho a frio pode melhorar o desempenho do material sob fluência e também reduzir o inchamento (*void swelling*), embora para esta última ainda haja discussão sob quão extensa é essa supressão [29].

## 2.6 Recuperação e recristalização

A maioria dos aços inoxidáveis austeníticos, tais como AISI 301, 304, 304L, 316, 316L, 321 e 347, após a deformação na temperatura ambiente apresentam alta densidade de discordâncias, defeitos de empilhamento, maclas de deformação e martensitas induzidas por deformação, principalmente a martensita alfa linha (CCC e ferromagnética) [14]. O aço 1.4970, por ter a energia de defeito de empilhamento um pouco mais elevada que os aços acima mencionados, não apresenta martensitas induzidas por deformação [14].

Quando os aços inoxidáveis austeníticos são recozidos após a deformação a frio eles estão sujeitos aos fenômenos de reversão da martensita induzida por deformação em austenita, recuperação e recristalização [14].

A força motriz para a recristalização é a energia armazenada da deformação plástica, enquanto que, para o crescimento dos grãos, a força motriz vem da diminuição da energia superficial. O crescimento de grão durante a recristalização pode ser de duas formas: normal ou anormal. O crescimento normal de grão ocorre de forma gradual e resulta em um aumento no tamanho médio de grão. O crescimento anormal de grão ocorre quando alguns grãos crescem muito mais rápido do que o tamanho médio dos grãos normais, neste caso, diz-se que a recristalização foi secundária [30,31].

Na Figura 7 abaixo são apresentadas as curvas de amolecimento (dureza versus tempo de recozimento) do aço 1.4970 após a deformação a frio de 15% (redução em área) para quatro temperaturas de recozimento (600, 700, 800 e 900 °C). Nesta figura pode-se notar que a recristalização se completa apenas a 900 °C após 100 horas de recozimento.

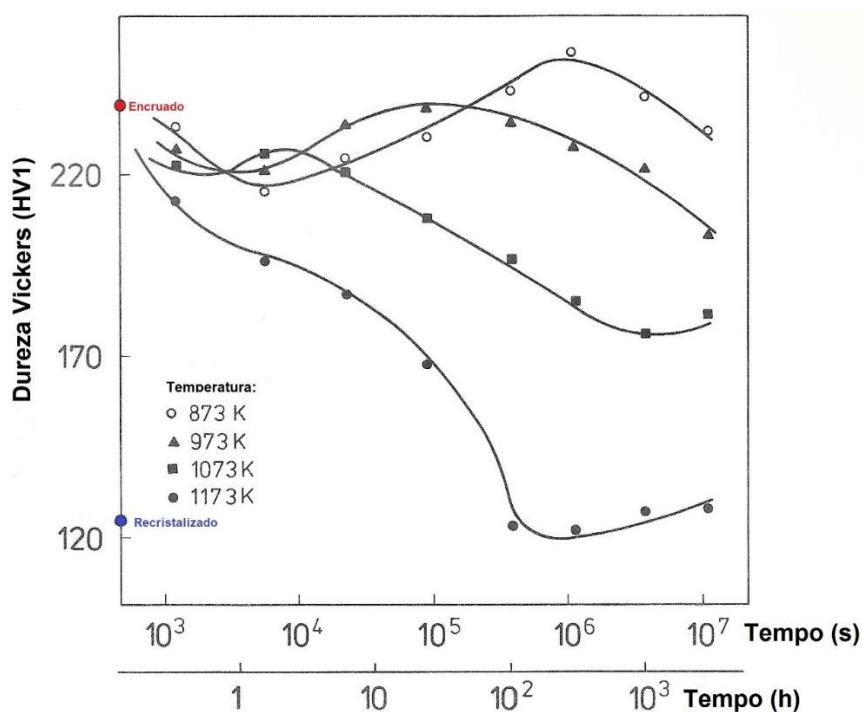


Figura 7 - Variação da dureza Vickers versus tempo de recozimento em quatro temperaturas diferentes do aço 1.4970 (corrida B) após solubilização a 1130 °C por 30 minutos, seguida de deformação a frio (15% de redução em área) por forjamento rotativo (*cold swaging*). Fonte: adaptado de [15].

A resistência à recristalização, exibida na Figura 7, está associada com a precipitação das fases secundárias  $M_{23}C_6$ , MC e  $M_2B$ , conforme pode-se notar no diagrama TTP (tempo-temperatura-precipitação) na Figura 8.

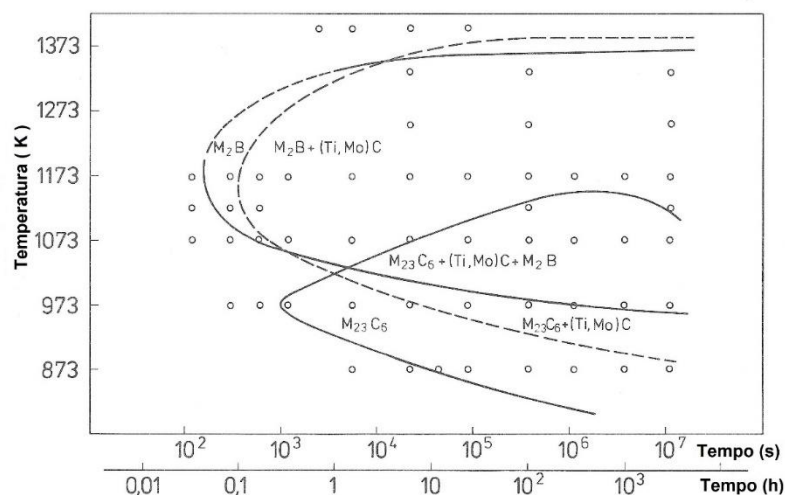


Figura 8 - Diagrama tempo-temperatura-precipitação (TTP) para o aço DIN 1.4970 após solubilização a 1130 °C por 30 minutos, seguida de deformação a frio (15% de redução em área) por forjamento rotativo. Fonte: adaptado de [15].

Uma evidência metalográfica da ocorrência de precipitação antes da recristalização (retardando-a) é mostrada na micrografia da Figura 9.

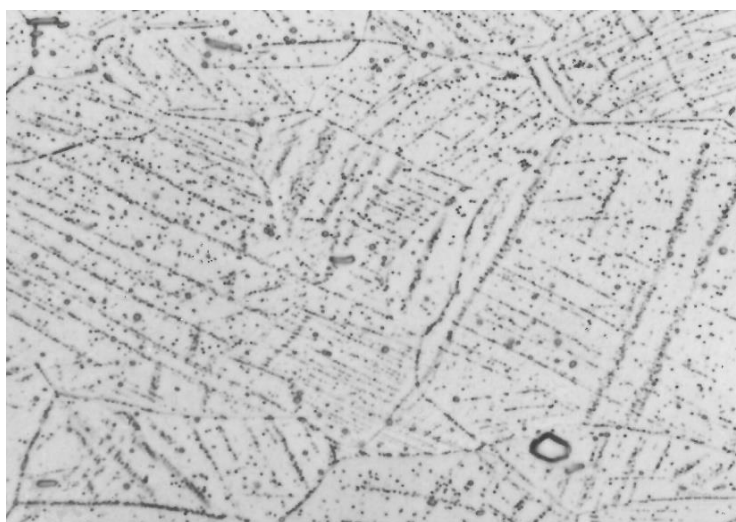


Figura 9 - Micrografia óptica (aumento de 1000x) após ataque com V2A-Beize da amostra envelhecida por 1000 horas a 800 °C do aço 1.4970 após solubilização a 1130 °C por 30 minutos, seguida de deformação a frio (15% de redução em área) por forjamento rotativo. Fonte: adaptado de [15].

A ocorrência de precipitação durante o envelhecimento do material previamente encruado dificulta o rearranjo das discordâncias e a formação de subgrãos e de novos grãos recristalizados, conforme ilustra o esquema da Figura 10b. Nota-se que em temperaturas de recozimento maiores que  $T_1$  ocorre apenas a recristalização sem precipitação. Em temperaturas entre  $T_1$  e  $T_2$  há ocorrência de

precipitação após o término da recristalização. Para recozimentos em temperaturas menores que  $T_2$ , a precipitação de partículas ocorre antes da recristalização, influenciando no rearranjo de discordâncias durante a recuperação e na migração dos contornos de baixo e alto ângulo. Dessa forma, a recristalização é atrasada quando ocorre a precipitação de partículas no material (em temperaturas menores que  $T_2$ ).

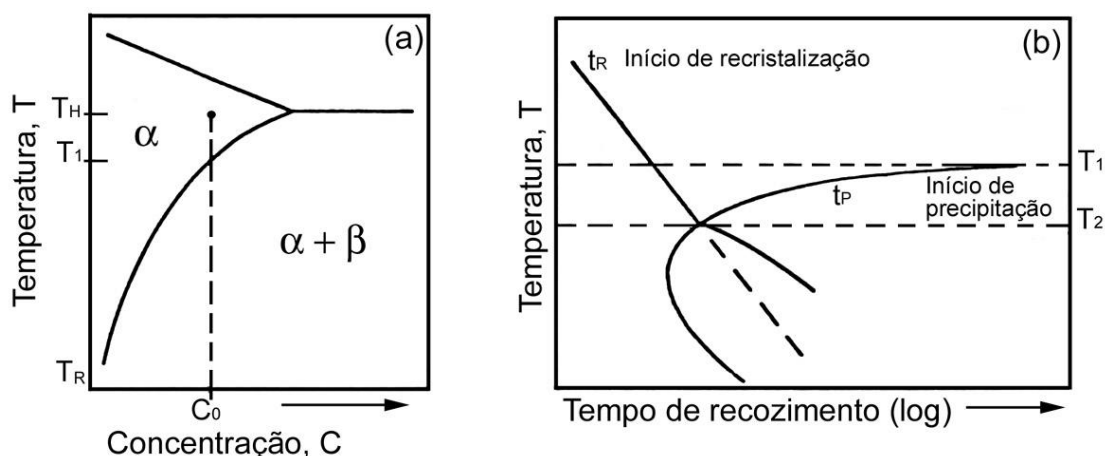


Figura 10 - Ordem de ocorrência da recristalização em ligas supersaturadas. (a) Diagrama de fases esquemático mostrando liga solubilizada e deformada a temperatura ambiente no estado supersaturado. (b) Curva TTP envolvendo precipitação e recristalização. Fonte: adaptado de [16].

No processo de recristalização, grãos sem defeitos nucleiam na matriz deformada e por serem caracterizados como grãos de alta mobilidade, tais grãos varrem a estrutura. Nessas condições, a estrutura obtida após o encruamento a frio é removida. Porém, observou-se que, sob irradiação, os grãos recristalizados não estavam totalmente livres de defeitos. Isso se deve porque, durante a nucleação e crescimento, esses grãos foram continuamente submetidos a danos por irradiação e defeitos de rede adicionais, como discordâncias, vazios (*voids*) e precipitados, que foram gerados simultaneamente durante a recristalização. A dissolução dos vazios formados pela irradiação facilita o crescimento de grãos recristalizados. Lacunas adicionais decorrente da irradiação aceleram o crescimento do grão e tornam a recristalização viável mesmo sob condições térmicas desfavoráveis, ou seja, durante o uso sob irradiação a recristalização poderá ocorrer em temperaturas distintas às temperaturas observadas quando não está sob irradiação [29].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O material estudado neste trabalho é um tubo de aço inoxidável austenítico DIN 1.4970, mostrado na Figura 11, deformado na temperatura ambiente com 15% de redução em área, que será utilizado como vareta combustível do reator multipropósito de pesquisa (*Multipurpose Hybrid Research Reactor for High-tech Applications*) do projeto Myrrha, coordenado pelo Belgian Nuclear Research Centre (SCK-CEN). O reator terá potência de 57MWt, utilizará combustível do tipo MOX, que é um óxido misto de urânio e plutônio, será refrigerado por metal líquido (liga Pb-Bi) e operará na temperatura de 500 °C.

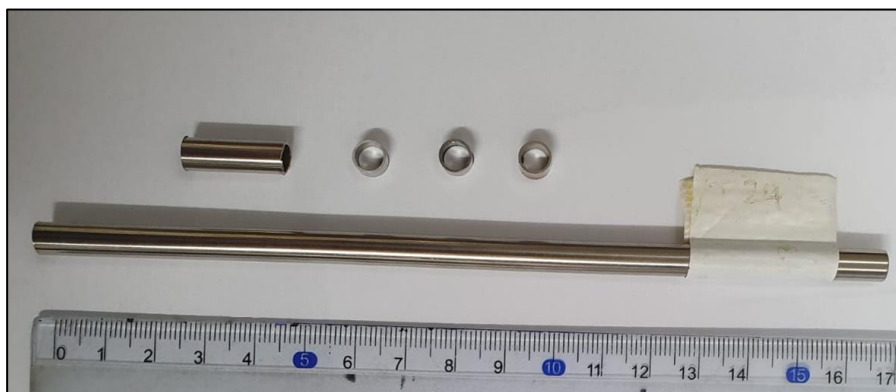


Figura 11 – Tubo do aço inoxidável austenítico 1.4970 estudado. Fonte: autoria própria.

A etapa experimental consistiu em submeter amostras provenientes do tubo do aço DIN 1.4970 a tratamentos térmicos de 1 hora em diferentes temperaturas, seguida de preparação metalográfica e, posteriormente, caracterização microestrutural. A sequência de atividades realizadas pode ser resumida conforme mostra o diagrama na Figura 12. A composição química completa do material e maiores detalhes das demais etapas estão descritas nos subtópicos seguintes.

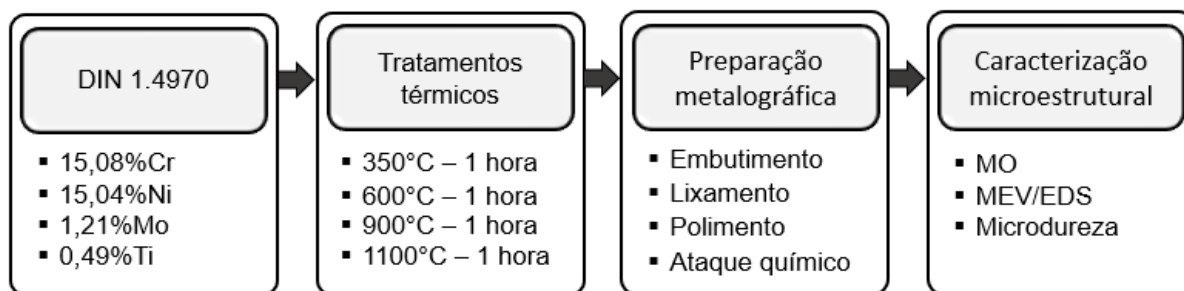


Figura 12 – Resumo das atividades realizadas. MO: Microscopia Óptica; MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura; EDS: Espectroscopia por Energia Dispersiva (Energy Dispersive x-ray Spectrometer).

Fonte: Autoria própria.

### 3.1 Composição química do aço DIN 1.4970

A Tabela 1 mostra a composição química do tubo do aço DIN 1.4970, determinada pela empresa SANDVIK. Os teores de carbono e enxofre foram determinados pelas técnicas de HFIR, conforme a norma ASTM E1019 [17]; o de nitrogênio pela técnica de EXTR, também descrita na norma ASTM E1019 [17]; o de cálcio pela OESG (norma ASTM E1086 [18]). Os teores dos demais elementos foram medidos por fluorescência de raios X.

Tabela 1 – Composição química do tubo do aço DIN 1.4970.

<b>Elemento</b>	<b>Massa (%)</b>	<b>Atômica (%)</b>
C (HFIR)	0,10 ± 0,01	0,46 ± 0,05
Cr	15,08 ± 0,08	16,04 ± 0,09
Ni	15,04 ± 0,15	14,17 ± 0,14
Mn	1,83 ± 0,03	1,84 ± 0,03
Mo	1,21 ± 0,01	0,698 ± 0,006
Ti	0,49 ± 0,02	0,57 ± 0,02
Si	0,56 ± 0,06	1,10 ± 0,1
B (ICP-MS)	0,0028 ± 0,0005	0,014 ± 0,003
P	0,013 ± 0,001	0,023 ± 0,002
N (EXTR)	0,011 ± 0,001	0,043 ± 0,004
S (HFIR)	<0,001	
V	0,034 ± 0,005	0,037 ± 0,005
Ta	<0,005	
Cu	0,026 ± 0,001	0,023 ± 0,001
Co	0,020 ± 0,002	0,019 ± 0,002
Ca (OESG)	<0,001	
Fe	Bal.	Bal.

Fonte: SANDIVIK.

### 3.2 Tratamentos Térmicos

Primeiramente, amostras foram cortadas transversalmente do tubo do aço DIN 1.4970 utilizando a máquina ISOMET da marca Buehler com disco diamantado. Em seguida, as amostras foram encapsuladas à vácuo em tubos de quartzo (Figura 13) e submetidas a tratamentos térmicos nas temperaturas de 350°C, 600°C e 900°C com duração de 1 hora cada. Posteriormente, foi realizado um tratamento térmico adicional na temperatura de 1100°C por 1 hora.



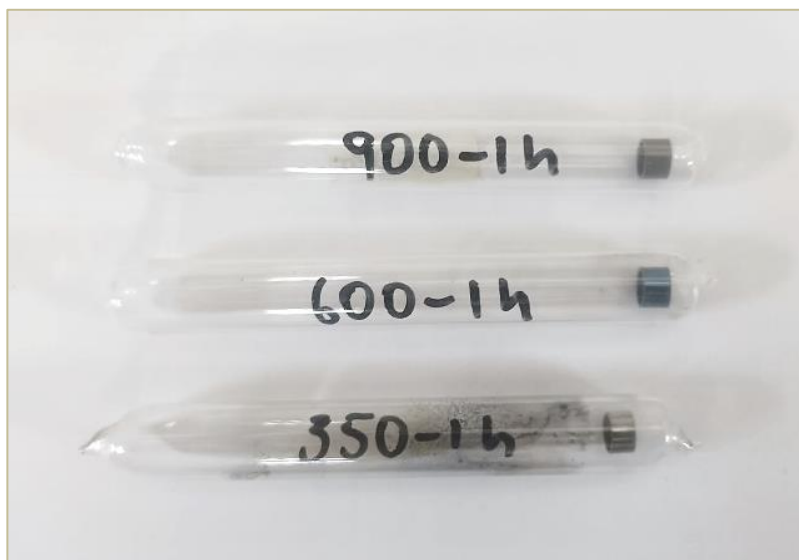


Figura 13 – Amostras nas capsulas de quartzo após os tratamentos térmicos realizados em 350°C, 600°C e 900°C por 1 hora. Fonte: Autoria própria.

### 3.3 Preparação metalográfica

A primeira etapa da preparação metalográfica consistiu no embutimento das amostras, que foi realizado em temperatura ambiente utilizando resina acrílica. A proporção utilizada entre resina e endurecedor foi de 2:1 em massa, que foi pesada em uma balança analítica. Após a etapa de pesagem, resina e endurecedor foram misturados manualmente e a mistura foi vertida no molde de silicone cilíndrico de diâmetro de 3 centímetros em que a amostra estava posicionada. O desmolde foi realizado após o tempo de 24 horas de secagem. Para o embutimento de cada amostra a quantidade de resina e endurecedor utilizada foi de aproximadamente 8 gramas e 4 gramas, resultando em uma mistura de 12 gramas.

Após o desmolde, as amostras foram desbastadas manualmente com as lixas de carbeto de silício (SiC) de grão 800#, 1200# e 2000#. Foi utilizado água como lubrificante e, a cada troca de lixa, a amostra foi rotacionada 90° em relação a direção de lixamento, conforme mostra o desenho esquemático na Figura 14. Em seguida, as amostras foram polidas mecanicamente utilizando álcool etílico e as pastas de diamante de 6, 3 e 1 micrometros.

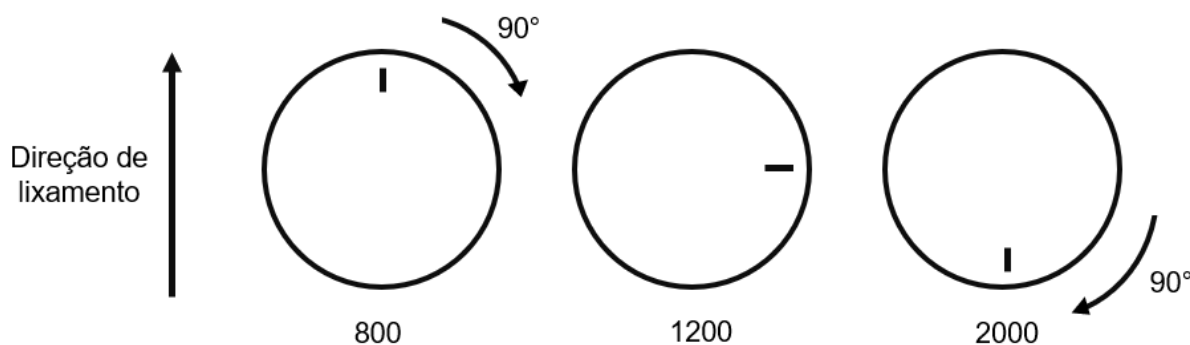


Figura 14 – Rotação da amostra em 90° da direção de lixamento realizada a cada troca de lixa.

Após a etapa de polimento, a superfície das amostras foi limpa utilizando ultrassom por 10 minutos antes de serem atacadas quimicamente por imersão. Foram utilizados dois reagentes para revelar a microestrutura do material:

- V2A-Beize: 100mL de água destilada, 100 mL de HCl, 10 mL de HNO<sub>3</sub> e 0,3 mL de reagente de Vogel.
- Beraha: 80 mL de água destilada, 20 mL de HCl e 1,5 gramas de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 3.4 Técnicas de caracterização microestrutural

#### 3.4.1 Microscopia óptica

O microscópio óptico utilizado para fazer todas as micrografias foi o da marca Olympus modelo BX60. Foram feitas micrografias das amostras após o polimento para melhor observação das partículas presentes na microestrutura do aço DIN 1.4970 e também após o ataque químico. As barras de escala foram colocadas nas imagens utilizando o software aberto ImageJ.

#### 3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o da marca Philips modelo FEG Inspect 50. Para realizar a análise química de determinadas regiões da matriz e de precipitados, utilizou-se o espectrômetro de raios-X acoplado ao microscópio. Para

fazer isso, um feixe de elétrons é incidido na amostra a ser analisada, ao atingir a superfície da amostra, o elétron do feixe estacionário irá interagir com os átomos da amostra e terá sua velocidade inicial modificada. Essa variação de velocidade pode ser somente na direção ou tanto na direção como no módulo. As interações que modificam apenas a direção, mudando a trajetória do elétron sem modificar sua velocidade, são classificadas como interações elásticas. Quando há uma alteração na magnitude da velocidade, devido à transferência de energia dos elétrons primários (vindos do feixe) para os átomos da amostra, a interação é classificada como inelástica. Ao adentrar um átomo da amostra, o elétron pode alcançar o núcleo, onde irá interagir elasticamente, e pode interagir com os elétrons ao redor do próprio átomo fazendo com que vários elétrons das camadas mais externas do átomo sofram interações inelásticas podendo ser liberados ou excitados [19].

Em decorrência das interações elásticas e inelásticas, o elétron pode se tornar um elétron retroespalhado, com energia máxima igual à energia do elétron primário, ou um elétron secundário [19].

Os elétrons secundários são aqueles ejetados da amostra devido a interações inelásticas dos elétrons vindos do feixe primário com os elétrons de valência do átomo. Estes são emitidos com energia inferior a 50 eV. Como possuem baixa energia, os elétrons secundários apresentam baixa profundidade de escape fazendo com que apenas os que serão gerados próximos à superfície possam atingir a energia necessária para escapar da amostra e contribuir para o sinal. Além disso, como a superfície da amostra não é perfeitamente lisa, podendo apresentar alguma rugosidade, o caminho percorrido pelos elétrons secundários até o detector podem ser ou não obstruídos. No caso de uma superfície lisa, o elétron secundário atingiria o detector, mas quando há rugosidade, o elétron pode encontrar novamente uma superfície da amostra em seu caminho e ser reabsorvido. Isso gera um contraste na imagem e faz com que as regiões que estão direcionadas para o detector apareçam mais claras que outras. Esse contraste permite identificar a superfície da amostra [19].

O sinal dos elétrons retroespalhados decorre das interações elásticas e inelásticas, nas quais a mudança de direção é suficiente para que o elétron seja ejetado da amostra. Esses elétrons possuem energia superior a 50 eV e podem apresentar energias próximas àsquelas dos elétrons primários, sendo estes os que mais contribuem para a formação do sinal. O coeficiente de emissão dos elétrons

retroespalhados está diretamente relacionado ao número atômico, este aumenta juntamente com o número atômico da amostra. Isso permite determinar contraste de composição na amostra e analisar quais elementos estão presentes na mesma [19].

### 3.4.3 Microdureza Vickers

As medidas de microdureza Vickers foram realizadas conforme recomenda a norma ASTM E 92 [20]. O durômetro utilizado foi o da marca Shimadzu modelo HMV-2. Foram feitas 12 medidas aleatórias em cada amostra utilizando carga de 100 gramas e tempo de aplicação de 15 segundos. As medidas com maior e menor valor foram descartadas e o cálculo da dureza média foi realizado com as 10 medidas restantes.

O cálculo do número de dureza Vickers (*Vickers Hardness*, HV) é dado pela divisão entre a carga (kgf) aplicada pela área superficial da indentação ( $\text{mm}^2$ ) formada no material. O indentador é uma pirâmide de diamante de base quadrada com ângulo de  $136^\circ$  entre as faces. A Figura 15 (a) é um desenho esquemático que mostra a diagonal de impressão formada na superfície do material e (b) impressão obtida na amostra após 1 hora em  $350^\circ\text{C}$ .

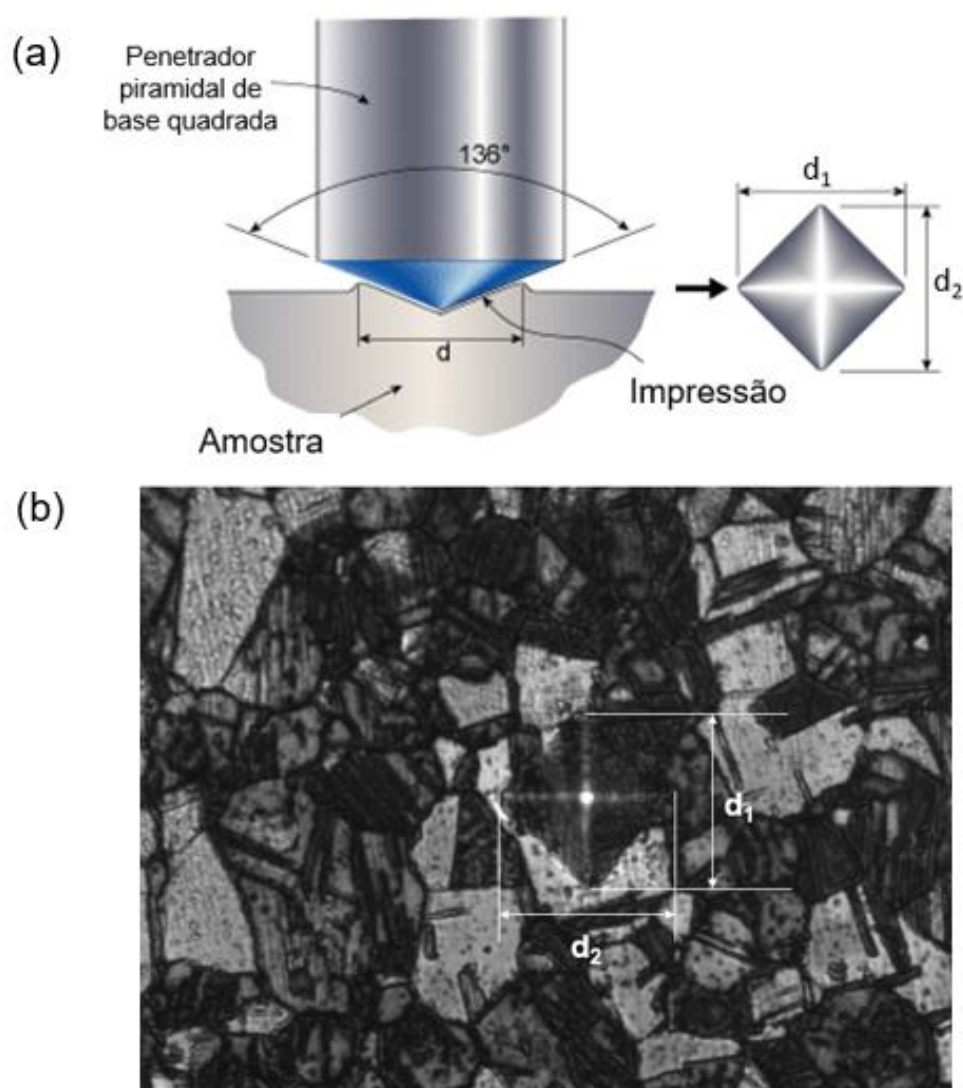


Figura 15 - Impressão deixada na superfície da amostra pelo penetrador utilizado no ensaio de dureza Vickers. Fonte: (a) adaptado de referência [18] e (b) autoria própria.

A área ( $A$ ) deixada pela indentação na superfície do material é dada por:

$$A = \frac{d^2}{2 \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \quad (3.4.3.1)$$

$$A = \frac{d^2}{1,8544} \quad (3.4.3.2)$$

Onde:

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (3.4.3.3)$$

Dessa forma, a equação da medida de dureza é dada por:

$$HV = \frac{Carga\ (kgf)}{A\ (mm^2)} \quad (3.4.3.4)$$

$$HV = 1,8544 \cdot \frac{Carga\ (kgf)}{d^2\ (mm^2)} \quad (3.4.3.5)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Cálculo dos equivalentes em cromo e níquel

Neste item, são apresentados os resultados dos equivalentes em cromo e níquel, calculados conforme as equações 2.1.2.1 e 2.1.2.2 descritas no item 2.1.2. Para fins comparativos, estes equivalentes também foram calculados para outros aços inoxidáveis austeníticos comumente utilizados.

A tabela abaixo mostra a composição química do aço DIN 1.4970 pesquisado no presente trabalho, assim como duas especificações alemãs (a original e a modificada), quatro composições da variante norte-americana D9, uma variante chinesa do DIN 1.4970, uma variante indiana do aço DIN 1.4970 e de alguns aços inoxidáveis austeníticos comuns como: AISI 304; 304L; 316; 316L; 347 e 321. Os aços AISI 304L e 316L possuem teores de carbono mais baixos (até 0,03% em massa) em comparação com seus similares AISI 304 e 316. O aço AISI 347 é estabilizado com nióbio e o AISI 321 com titânio. Estes dois últimos elementos possuem uma afinidade maior com o carbono do que o cromo e, ao serem expostos na faixa de temperatura de 500 a 900° C, formam carbonetos do tipo MC (onde M = Ti, Nb) ao invés de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ , como é o caso do carboneto de cromo. Dessa forma, para esses aços, o cromo permanece em solução sólida, aumentando a resistência à corrosão do aço.

Tabela 2 - Composição química dos principais aços inoxidáveis austeníticos, apresentadas em % em massa.

Material	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti	B	Ref.
AISI 304L	<0.03	<2.0	<1.0	18.0-20.0	8.0-12.0	-	-	-	-	[22]
AISI 304	<0.08	<2.0	<1.0	18.0-20.0	8.0-10.5	-	-	-	-	[22]
AISI 316L	<0.03	<2.0	<1.0	16.0-18.0	10.0-14.0	2.0-3.0	-	-	-	[22]
AISI 316	<0.08	<2.0	<1.0	16.0-18.0	10.0-14.0	2.0-3.0	-	-	-	[22]
AISI 347	<0.08	<2.0	<1.0	17.0-19.0	9.0-13.0	-	>10xC	-	-	[22]
AISI 321	<0.08	<2.0	<1.0	17.0-19.0	9.0-12.0	-	-	>5xC	-	[22]
DIN 1.4970 (Deste trabalho)	0.1	1.8	0.56	15.0	15.0	1.2	-	0.5	0.003	[13]
W. Nr. 1.4970 Original (Alemão)	0.08-0.12	≤2.0	0.3-0.55	14.5-15.5	14.5-15.5	1.0-1.40	≤0.020	0.3-0.55	0.0030-0.0080	[15]
W. Nr. 1.4970 modificado (Alemão)	0.08-0.10	1.0-2.0	0.70-0.90	14.0-16.0	14.0-16.0	1.3-1.70	Nb/Ta≤0.03	0.3-0.5	0.004-0.008	[24]
D9 (83508) Westinghouse (Americano)	0.039	2.03	0.80	13.70	15.67	1.65	-	0.34	<0.0005	[25]
D9 (83510) Westinghouse (Americano)	0.036	2.06	0.82	13.53	15.61	1.68	-	0.34	<0.0005	[25]
D9 (1) Artigo (Americano)	0.04	2.0	0.75	13.5	15.5	2.0	-	0.25	-	[26]
D9 (2) Artigo (Americano)	0.04	2.1	0.85	13.6	13.6	1.11	-	0.31	-	[26]
14Cr-15Ni SS (Indiano)	0.045	1.72	0.95	14.3	15.45	2.37	-	0.31	0.0056	[27]
15Cr-15Ni (Chinês)	0.05	1.6	0.46	15.32	15.1	2.08	-	0.30	-	[28]



Os equivalentes em cromo e níquel obtidos para cada um dos aços mencionados são apresentados na tabela abaixo (Tabela 3).

Tabela 3 – Equivalentes em cromo e níquel obtidos para os aços inoxidáveis mencionados na Tabela 2.

<b>Material</b>	<b>Cr<sub>eq</sub></b>	<b>Ni<sub>eq</sub></b>	<b>Referência</b>
AISI 304L	20.0	11.0	[22]
AISI 304	20.0	11.0	[22]
AISI 316L	21.8	13.0	[22]
AISI 316	21.8	13.7	[22]
AISI 347	19.7	12.7	[22]
AISI 321	19.3	12.2	[22]
DIN 1.4970	18.8	18.9	[13]
W. Nr. 1.4970 Original	18.3	18.5	[15]
W. Nr. 1.4970 Modificado	19.5	18.5	[24]
D9 (83508) Westinghouse	18.3	17.9	[25]
D9 (83510) Westinghouse	18.2	17.7	[25]
D9 (1) Artigo	18.4	17.7	[26]
D9 (2) Artigo	17.4	15.9	[26]
14Cr-15Ni SS	20.2	17.7	[27]
15Cr-15Ni	19.8	17.4	[28]

A Figura 16 mostra a posição dos diferentes aços no diagrama de Schaeffer. É possível notar que o aço DIN 1.4970 é o único que está inteiramente no campo austenítico. Dessa forma, ao passar pelo processo de solidificação, este aço não teria risco de apresentar ferrita  $\delta$  residual.

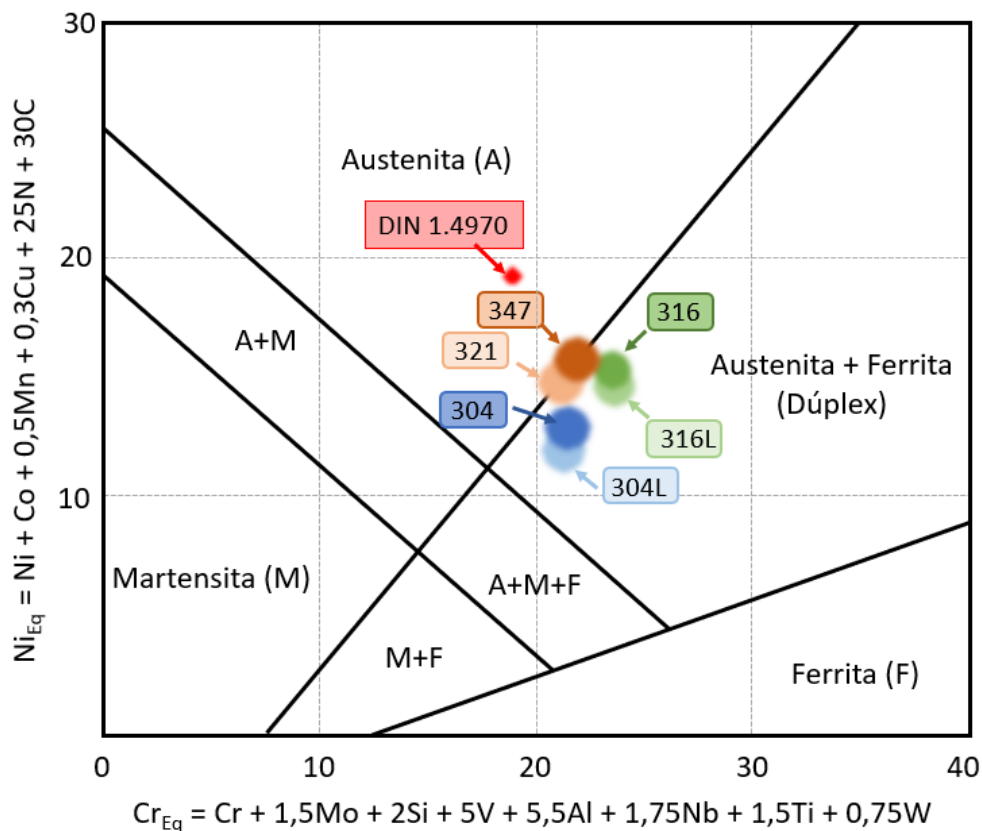


Figura 16 - Diagrama de Schaeffler mostrando as regiões de estabilidade de diferentes fases de acordo com os equivalentes em Cr e Ni. Fonte: Adaptado de [20].

#### 4.2 Cálculo da energia de defeito de empilhamento (EDE)

Neste item, são apresentados os resultados do cálculo da energia de defeito de empilhamento para os mesmos aços inoxidáveis austeníticos comentados anteriormente. Para os cálculos, foram consideradas as porcentagens em massa média de cada elemento. A Tabela 4 mostra os dados em ordem decrescente de EDE.

Tabela 4 - Valores de EDE calculados para alguns aços inoxidáveis austeníticos.

<b>Material</b>	<b>EDE (mJ/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Referência</b>
D9 (1) Artigo	40.4	[26]
D9 (83508)	40.2	[25]
D9 (83510)	40.2	[25]
W. Nr. 1.4970 Original	39.9	[15]
15Cr-15Ni	39.3	[28]
DIN 1.4970	38.8	[13]
14Cr-15Ni	38.1	[27]
W. Nr. 1.4970 Modificado	37.3	[24]
D9 (2) Artigo	35.6	[26]
AISI 316L	30.6	[22]
AISI 316	30.6	[22]
AISI 347	27.2	[22]
AISI 321	26.1	[22]
AISI 304L	23.8	[22]
AISI 304	22.2	[22]

O aço DIN 1.4970, bem como suas variações, apresenta maior EDE que os outros aços inoxidáveis austeníticos mais comuns. Esse valor mais elevado traz consequências positivas como estabilizar a austenita (fase CFC), inchar menos sob irradiação e ser menos suscetível à corrosão sob tensão. Como visto na Figura 4, uma maior EDE está relacionada a uma menor <NLE>. Dessa forma, esse aço também é o que apresenta menor suscetibilidade a formar fases intermetálicas.

A pequena diferença no valor de EDE encontrado para o aço DIN 1.4970 deste trabalho em comparação com outro aço DIN 1.4970 apresentado em [9], o qual apresentou uma EDE de 30 mJ/m<sup>2</sup>, deve-se à diferença composicional entre as duas corridas. O mesmo é válido para as outras variações deste aço apresentadas na Tabela 4.

#### 4.3 Cálculo da densidade de lacunas eletrônicas

Neste item, são apresentados os resultados do cálculo da densidade de lacunas eletrônicas para os mesmos aços inoxidáveis austeníticos comentados anteriormente. Para o cálculo foram consideradas as porcentagens em massa média de cada elemento e a porcentagem em massa do ferro foi obtida por meio do balanceamento, exceto para os casos onde a composição do aço não foi descrita em intervalos (Tabela

2). Essas porcentagens em massa foram convertidas para porcentagens atômicas para poder utilizar a equação 2.3.1. A Tabela 5 mostra os dados em ordem crescente de <NLE>.

Tabela 5 - Valores de <NLE> calculados para alguns aços inoxidáveis austeníticos.

<b>Material</b>	<b>&lt;NLE&gt;</b>	<b>Referência</b>
W. Nr. 1.4970 Original	291.8	[15]
D9 (1) Artigo	293.0	[26]
D9 (83508)	294.3	[25]
D9 (83510)	294.5	[25]
DIN 1.4970	297.5	[13]
15-Cr-15Ni	298.4	[28]
W. Nr. 1.4970 Modificado	301.7	[24]
14Cr-15Ni SS	302.2	[27]
D9 (2) Artigo	306.6	[26]
AISI 316	325.4	[22]
AISI 316L	326.4	[22]
AISI 347	333.2	[22]
AISI 321	337.8	[22]
AISI 304L	344.7	[22]
AISI 304	349.7	[22]

Comparando as Tabelas 4 e 5, nota-se que o aço com maior EDE é o que apresenta menor <NLE>, conforme esperado e apresentado na Figura 4. Para alguns casos esta ordem varia um pouco, uma possível razão para isto é que não havia a composição exata para todos os aços listados e, para estes, utilizou-se o valor médio da porcentagem em massa de cada elemento para realizar o cálculo. Para o cálculo também foi considerada a formação de TiC, ou seja, considerou-se que todo carbono foi gasto para formar carbonetos e descontou-se a quantidade de titânio necessário para a formação deste carboneto da massa total de titânio da matriz. Esse valor final de massa de titânio foi convertido em porcentagem atômica e aplicado na equação 2.3.1 para determinar a <NLE> de cada aço.

#### 4.4 Análise teórica da microestrutura

A Figura 17 apresenta os diagramas ternários Fe-Cr-Ni para as seções isotérmicas de 600°C, 900°C, 1000°C e 1100°C. Nesses diagramas, foram plotados os mesmos aços inoxidáveis austeníticos mais comumente utilizados apresentados nos itens anteriores e apenas o DIN 1.4970 deste presente trabalho.

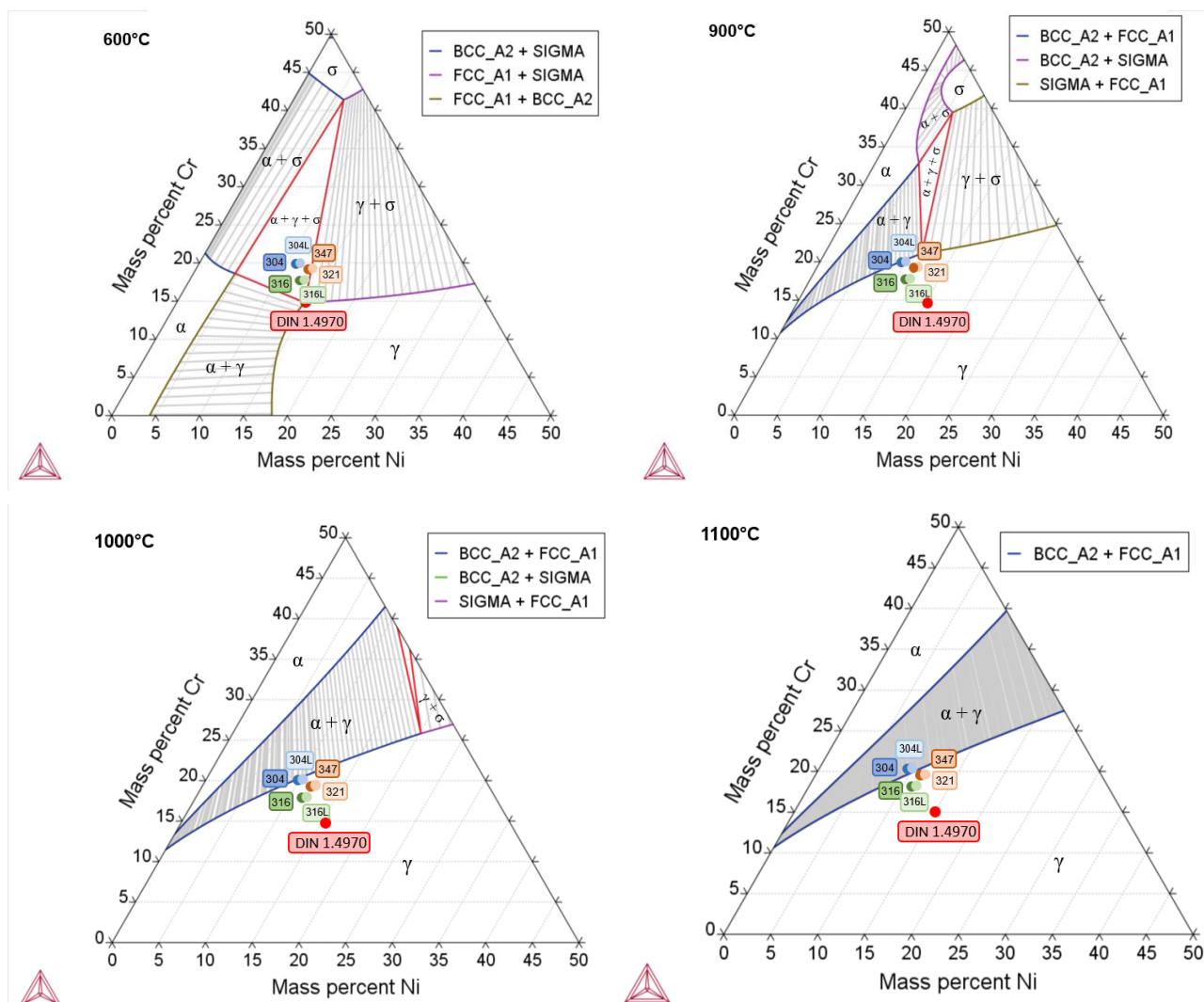


Figura 17 - Diagramas ternários Fe-Cr-Ni nas seções isotérmicas de 600°C, 900°C, 1000°C e 1100°C.

Relembrando que os campos apresentados na Figura 17 correspondem às seguintes fases: BCC\_A2 é a ferrita ( $\delta$ ), FCC\_A1 é a austenita ( $\gamma$ ) e SIGMA corresponde à fase sigma ( $\sigma$ ).

É possível notar que, em todos os diagramas, o aço DIN 1.4970 é o que se encontra mais adentro dos campos austeníticos ( $\gamma$ ). Nas temperaturas de 900°C, 1000°C e 1100°C, o DIN 1.4970 está completamente dentro do campo da austenita, ou seja, é imune à formação de fase sigma ( $\sigma$ ) e de ferrita delta ( $\delta$ ). Dessa forma, ao analisar a microestrutura desse aço nessas temperaturas, espera-se que não sejam encontradas fases intermetálicas na matriz. Para a temperatura de 600°C, o aço DIN 1.4970 encontra-se em um ponto onde há austenita ( $\gamma$ ) podendo haver também ferrita ( $\delta$ ) ou fase sigma ( $\sigma$ ), lembrando que os dados apresentados nos diagramas de fase da Figura 17 consideram que o estado de equilíbrio foi atingido, o que nem sempre é válido para situações reais. Além disso, outros parâmetros como a energia de defeito de empilhamento (EDE) e a densidade de lacunas eletrônicas ( $\langle NLE \rangle$ ) também exercem influência sob a propensão de formação de fases intermetálicas, que como foi discutido nos tópicos 4.2 e 4.3, fazem com que o aço DIN 1.4970 tenha uma predisposição consideravelmente menor em formar fase sigma ( $\sigma$ ).

O diagrama Tempo-Temperatura-Precipitação (TTP) também fornece informações sobre o que pode ser encontrado na microestrutura de cada uma das amostras. Na Figura 18 é apresentado o diagrama TTP, com a temperatura em graus celsius, para o aço DIN 1.4970, adaptado de [15]. Para um tratamento térmico de 1 hora, na temperatura de 600° C, é possível encontrar carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ , além de outras fases que possam estar presentes inicialmente na microestrutura. Após 1 hora de tratamento térmico na temperatura de 900° C, é possível encontrar a presença de carbonetos do tipo (Ti,Mo)C e boretos do tipo  $M_2B$ . Na temperatura de 1100° C, após 1 hora de tratamento térmico, espera-se que estes precipitados tenham dissolvido.

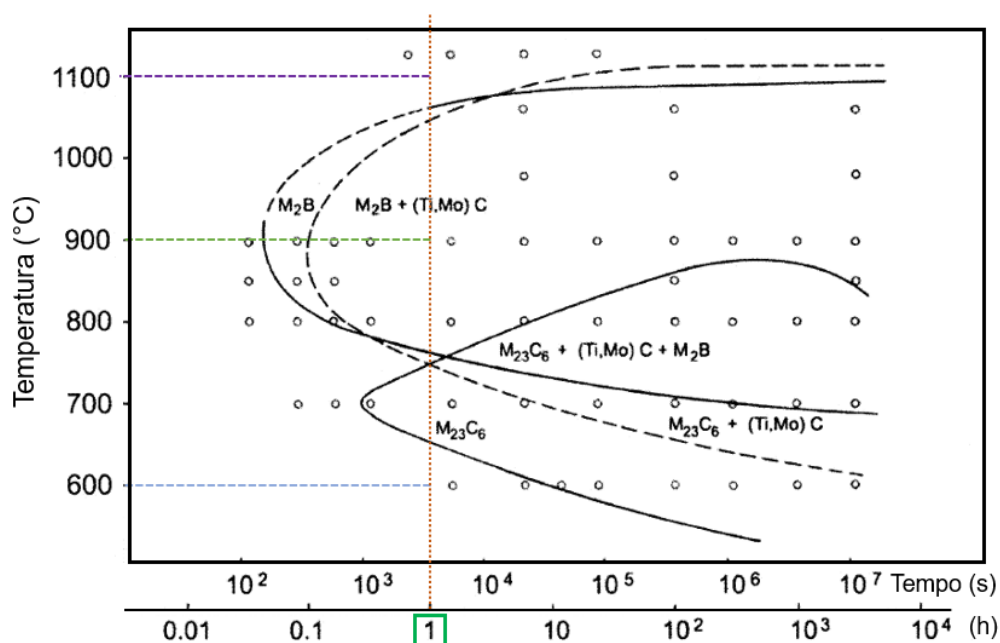


Figura 18 - Diagrama tempo-temperatura-precipitação (TTP) para o aço DIN 1.4970 após solubilização a 1130 °C por 30 minutos, seguida de deformação a frio (15% de redução em área) por forjamento rotativo. Fonte: adaptado de [15].

#### 4.5 Análise experimental da microestrutura

A Figura 19 refere-se à amostra sem tratamento térmico e apresenta uma visão macroestrutural do tubo analisado, após ser atacado quimicamente com o reagente V2A-Beize. Nas micrografias realizadas com a amostra polida e na condição inicial, são observados dois tipos de precipitados de colorações distintas, correspondentes ao TiN e ao carboneto do tipo (Ti,Mo)C. Por meio da microscopia óptica, foi possível identificar que o TiN possui uma coloração amarelada com uma morfologia mais facetada e quadrática, enquanto que o (Ti,Mo)C possui uma coloração mais próxima do cinza e uma morfologia mais arredondada. Esses aspectos de coloração e morfologia estão em acordo com o que foi observado em [15] e resumido na Tabela 6.

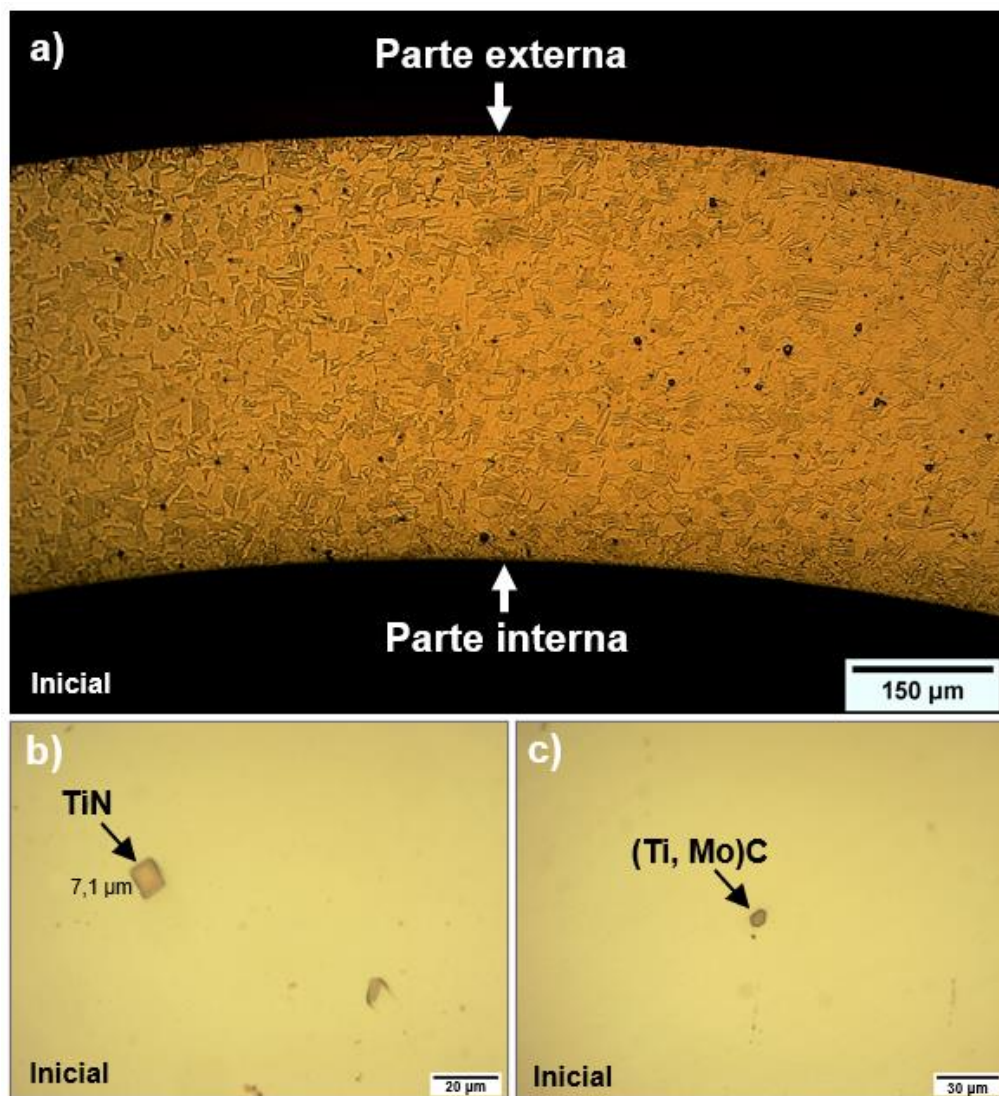


Figura 19 - Micrografias da amostra sem tratamento térmico: a) visão macroestrutural do tubo após ataque químico com o reagente V2A-Beize; b) precipitado TiN; c) precipitado (Ti,Mo)C.



Tabela 6 - Características das partículas observadas no aço DIN 1.4970 de acordo com [15].

Fase	TiN	(Ti,Mo)C	Ti <sub>2</sub> (S,C)
<b>Cor</b>	amarelo	cinza claro	cinza avermelhado
<b>Morfologia</b>	facetado, quadrático	arredondado	facetado, parcialmente arredondado
<b>Distribuição</b>	homogênea	alinhados na direção de deformação	alinhados na direção de deformação
<b>Tamanho</b>	10 - 15 µm	3 - 10 µm	2 - 5 µm
<b>Frequência</b>	frequente	muito frequente	pouco frequente
<b>Epitáxia</b>	TiN/(Ti,Mo)C	(Ti,Mo)C/TiN;Ti <sub>2</sub> (S,C)	Ti <sub>2</sub> (S,C)/(Ti,Mo)C
<b>Estrutura</b>	CFC	CFC	HC
<b>Parâmetros</b>	a = 0,42517 nm	a = 0,43232 nm	a = 0,32046 nm c = 1,12086 nm
<b>Observação</b>	estável durante a solubilização	dissolve-se parcialmente durante a solubilização	estável durante a solubilização

A Figura 20 apresenta uma micrografia, também referente à amostra sem tratamento térmico, feita por microscopia eletrônica de varredura onde é possível observar os precipitados com maior ampliação.

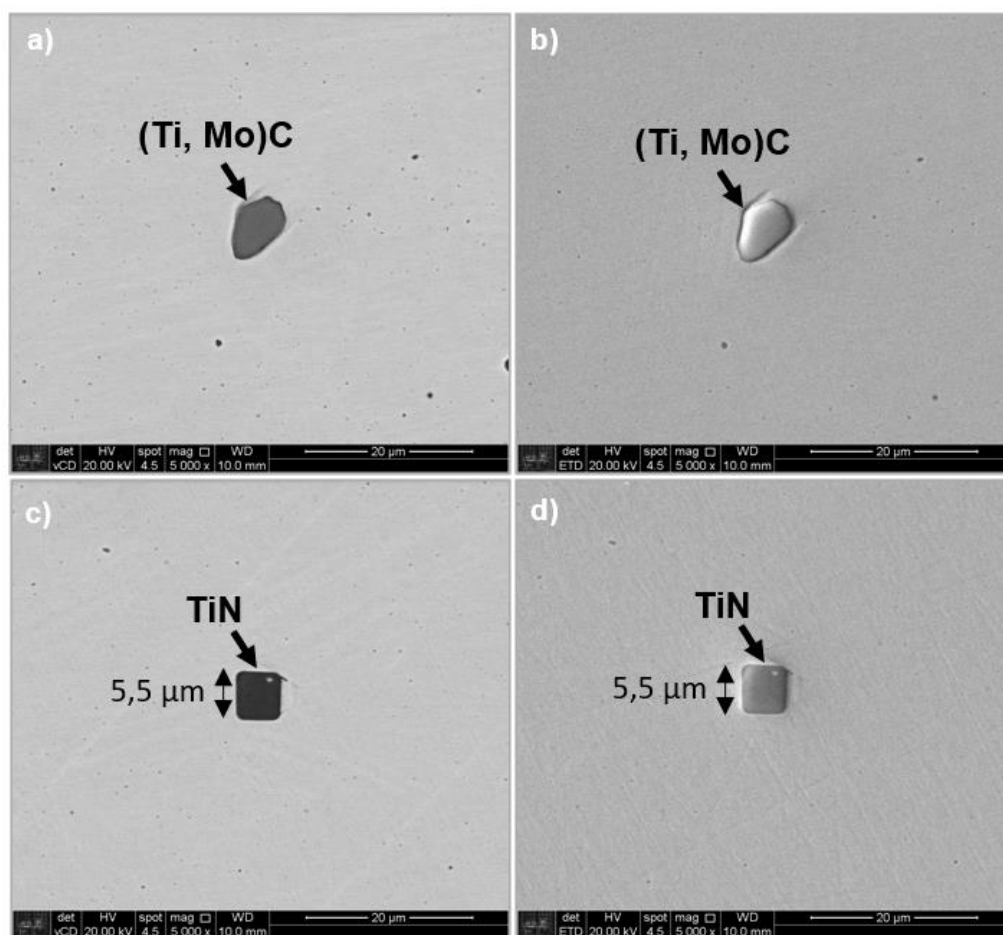


Figura 20 - Micrografia obtida por MEV da amostra sem tratamento térmico: a) carboneto através do detector de elétrons retroespalhados; b) carboneto obtido através do detector de elétrons secundários; c) nitreto através do detector de elétrons retroespalhados; d) nitreto obtido através do detector de elétrons secundários.

Além da morfologia e da coloração, a caracterização final dos precipitados foi feita com base na composição química. Utilizando o detector de elétrons secundários do microscópio eletrônico de varredura, foi possível observar esses contrastes composicionais (dependentes do número atômico) presentes na amostra.

As Figuras 21 e 22 mostram os resultados do EDS e os mapas de composição feitos nas partículas observadas na imagem 19.

Na Figura 21, é possível notar pelo mapa de composição que o carboneto encontrado é mais rico em titânio e molibdênio, e mais pobre em cromo e ferro do que a matriz austenítica.

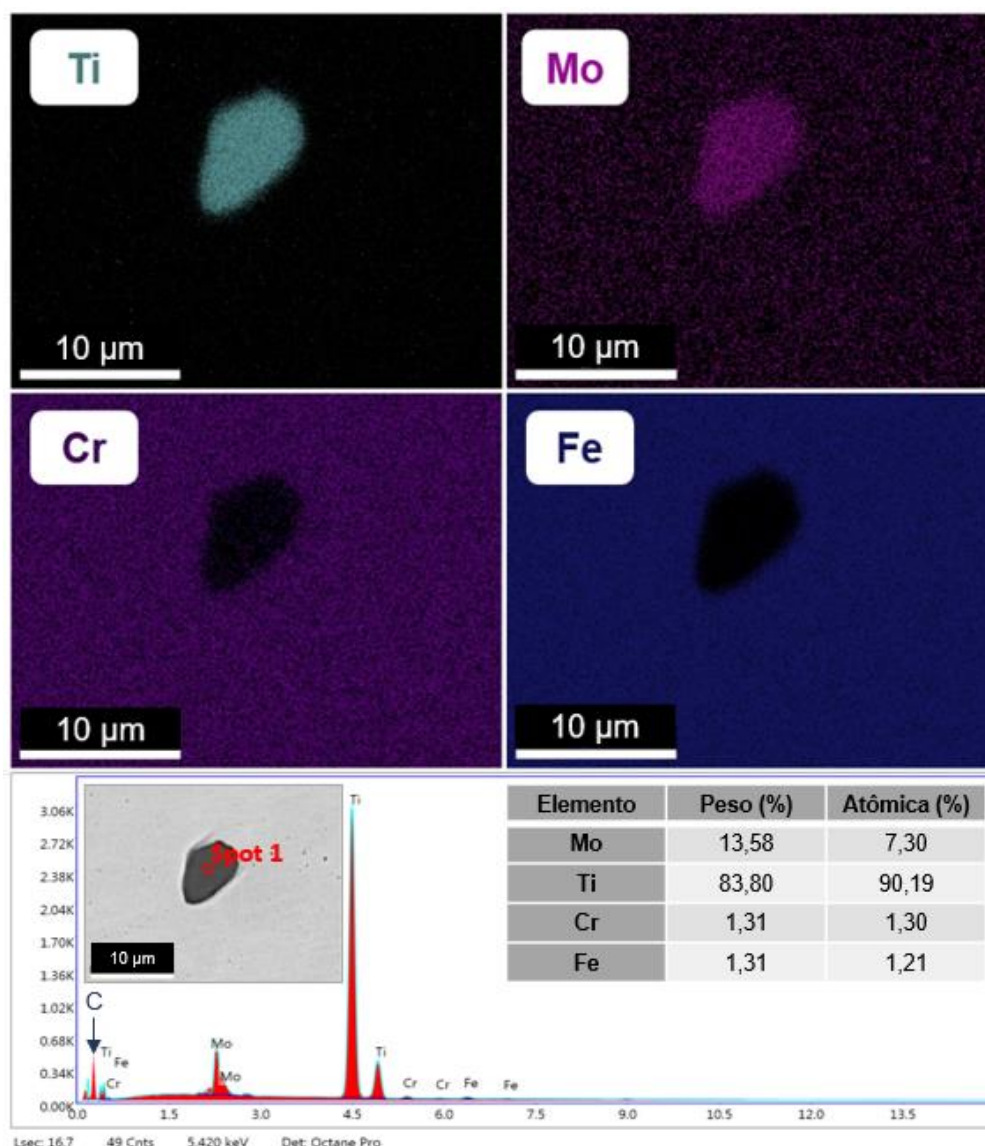


Figura 21 - EDS e mapa de composição do carboneto (Ti,Mo)C presente na amostra sem tratamento térmico.

Sendo o carboneto (Ti,Mo)C do tipo MC, é possível determinar a estequiometria do mesmo por meio das análises de EDS. Considerando que M corresponde somente ao Ti e Mo ( $Ti + Mo = 1$ ), de acordo com o resultado de EDS obtido (considerando as porcentagens atômicas), de 100% um total de 97,49% corresponde ao Ti e ao Mo, ou seja, (Ti+Mo), e o restante corresponde aos teores de ferro e cromo medidos.

Dos 97,49% de (Ti+Mo), 90,19% corresponde a porcentagem de Ti. Em 100% de somente (Ti+Mo), o teor de Ti é de 92,51% e o de Mo de 7,49%. Logo, a estequiometria encontrada, com a ajuda do EDS, para o carboneto (Ti,Mo)C é

aproximadamente:  $(\text{Ti}_{0,925}\text{Mo}_{0,0749})\text{C}$ . Tal valor é próximo ao encontrado por [19] que foi de  $(\text{Ti}_{0,92}\text{Mo}_{0,08})\text{C}$ .

Na Figura 22, o mapa de composição mostra que o TiN é mais rico em titânio e mais pobre em cromo e ferro do que a matriz austenítica.

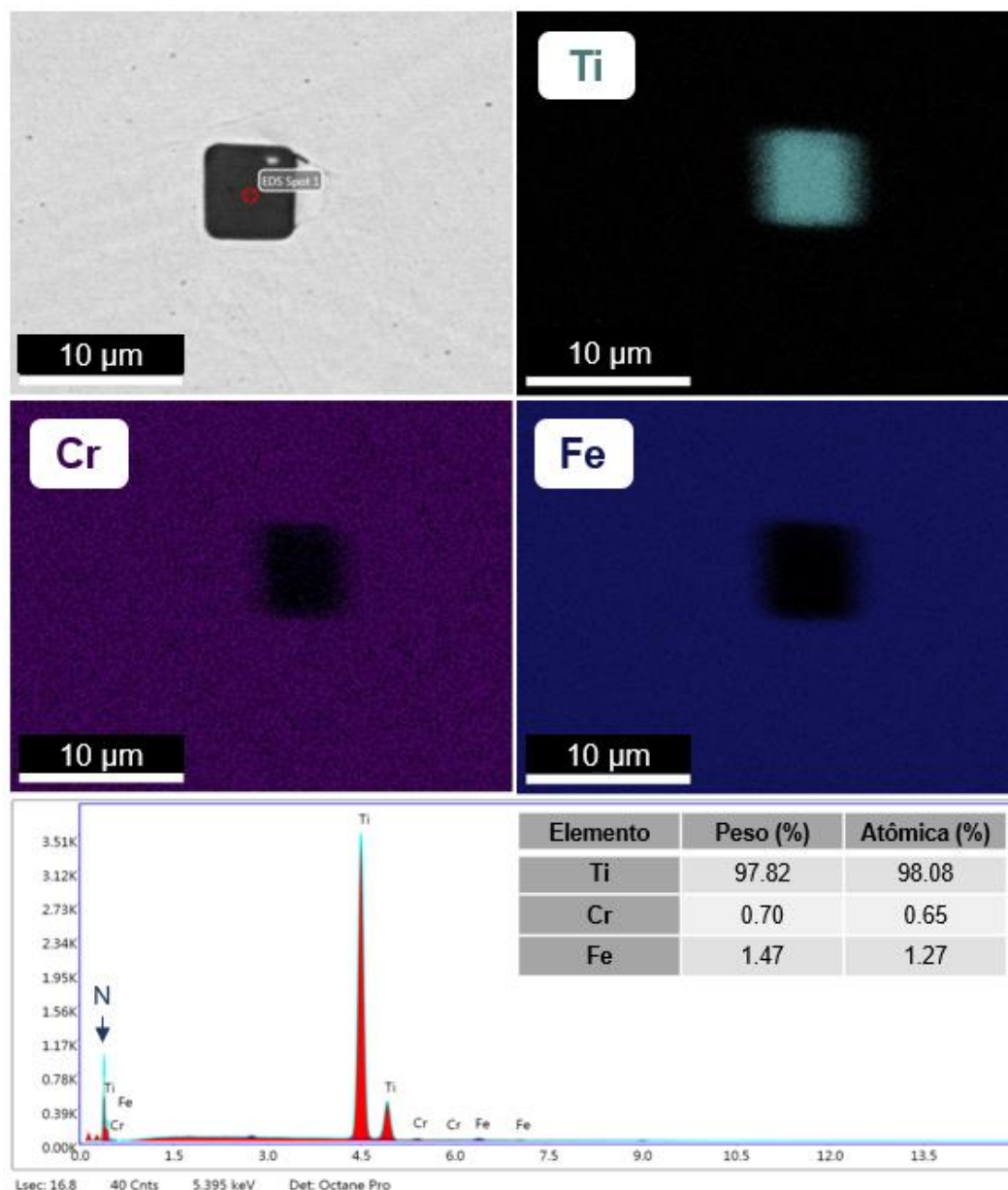


Figura 22 - EDS e mapa de composição do nitreto TiN presente na amostra sem tratamento térmico.

A Figura 23 mostra a microestrutura da amostra sem tratamento térmico após ataque químico com o reagente Beraha. Com este reagente, foi possível evidenciar melhor os contornos de grão e as maclas, as quais também foram coloridas pelo reagente. Da mesma forma que com o ataque químico realizado com V2A-Beize,

também é possível notar as linhas de deformação decorrentes do processo de encruamento a frio.

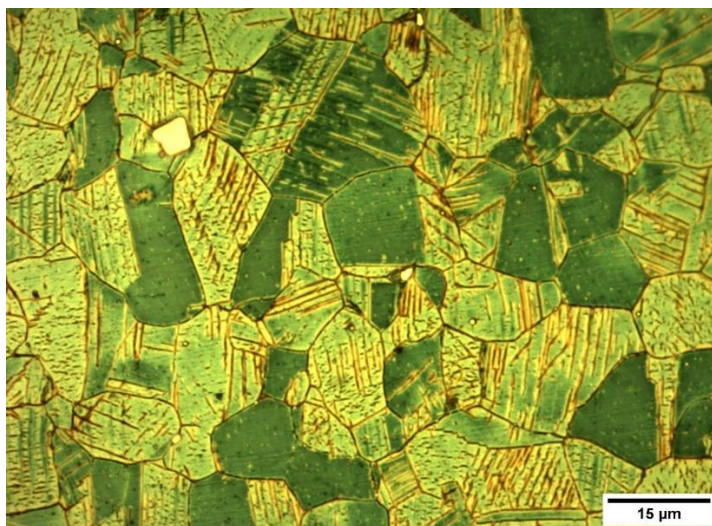


Figura 23 - Micrografia obtida por meio do microscópio óptico com aumento de 1000x na amostra sem tratamento térmico após ataque químico com o reagente Beraha.

A Figura 24 apresenta a macroestrutura do tubo submetido a tratamento térmico a 350°C por 1 hora, após ataque químico com o reagente V2A-Beize. Também foi possível observar, por meio da microscopia óptica com a amostra polida, os precipitados de nitreto e carboneto.



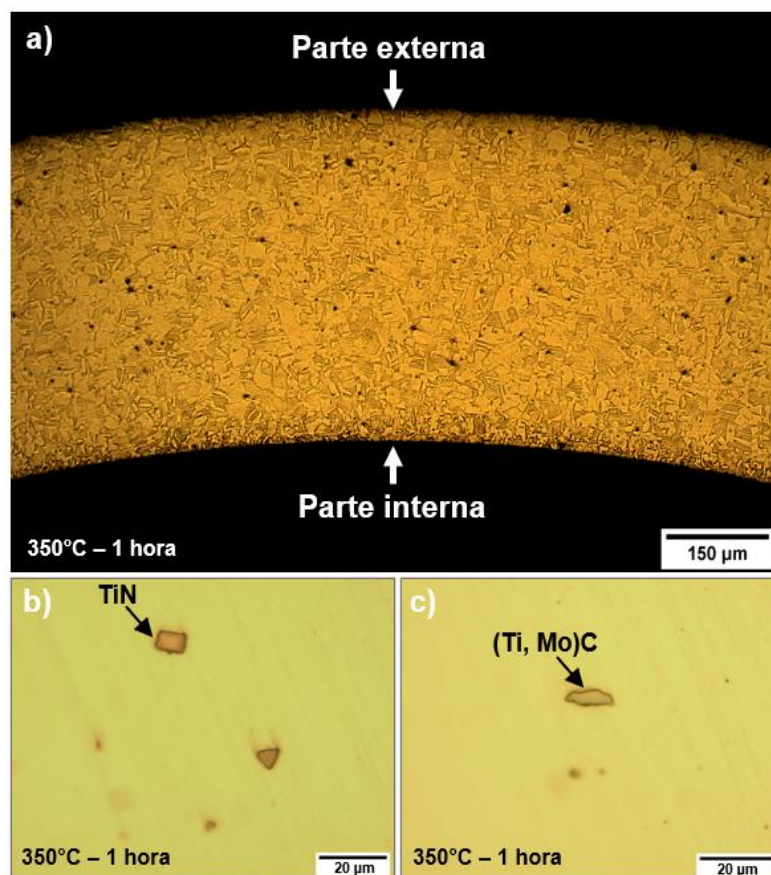


Figura 24 - Micrografias da amostra com tratamento térmico a 350°C por 1h: a) visão macroestrutural do tubo após ataque químico com o reagente V2A-Beize; b) precipitado TiN; c) precipitado (Ti,Mo)C.

A Figura 25 mostra a microestrutura da amostra com tratamento térmico a 350°C por 1h após ataque químico com o reagente Beraha. A presença das linhas de deformação e a evidência de maclação, também observadas na amostra sem tratamento térmico, permanecem.

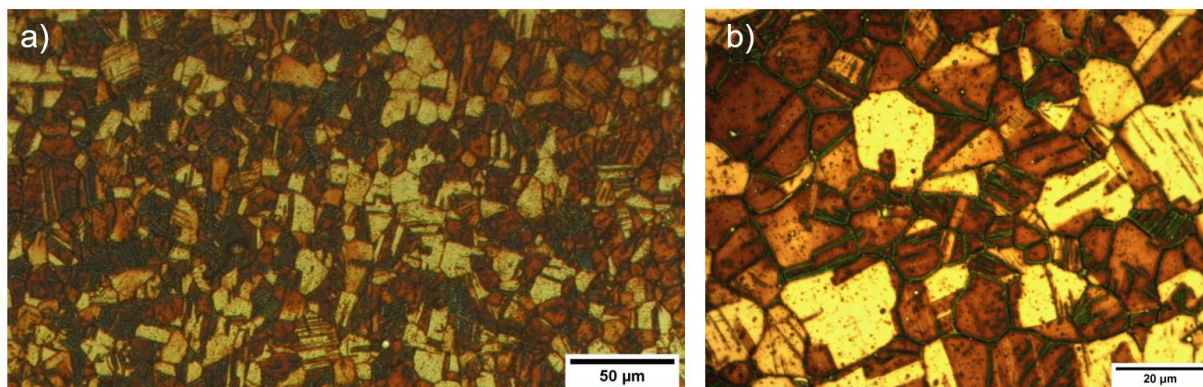


Figura 25 - Micrografia obtida por microscopia óptica com: a) 200x de aumento e b) 1000x de aumento para a amostra com tratamento térmico a 350°C por 1h após ataque químico com o reagente Beraha.

A Figura 26 feita por microscopia eletrônica de varredura mostra um precipitado facetado e outros, de menor tamanho, mais arredondados. Também é possível observar as linhas de deformação, as quais mudam sua inclinação ao longo do grão devido à ocorrência de maclação.

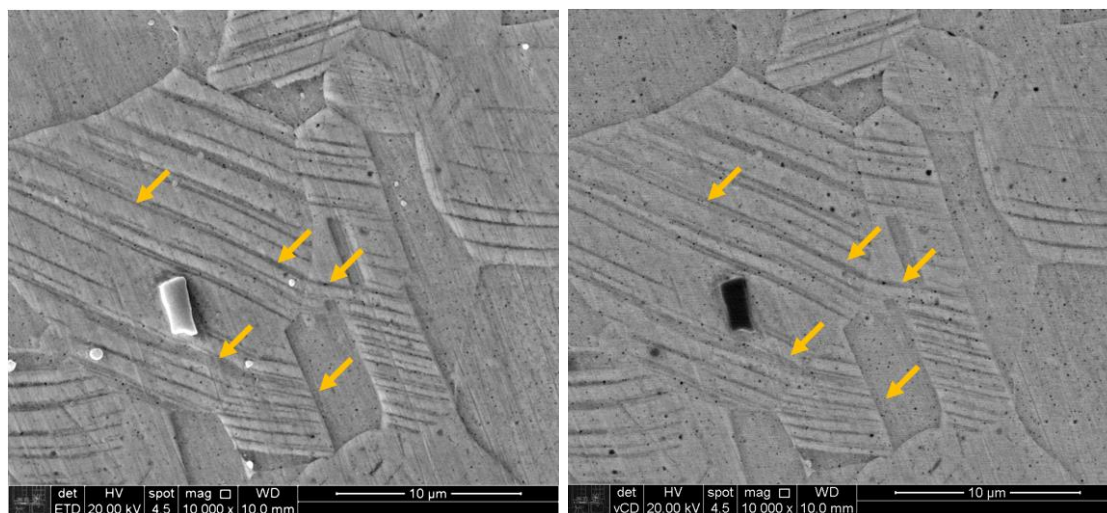


Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra com tratamento térmico a 350°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize.

Para conferir a composição química dos precipitados da imagem anterior, foi realizado um EDS onde os resultados são mostrados abaixo na Figura 27. Apesar da pequena dimensão do precipitado analisado no *Spot 2*, surpreendentemente, foi possível analisar apenas este sem que houvesse interferência da matriz. Caso, durante a análise, parte da matriz fosse analisada em conjunto ao precipitado, haveria um pico maior de Fe no EDS, o que não é notado na Figura 27.

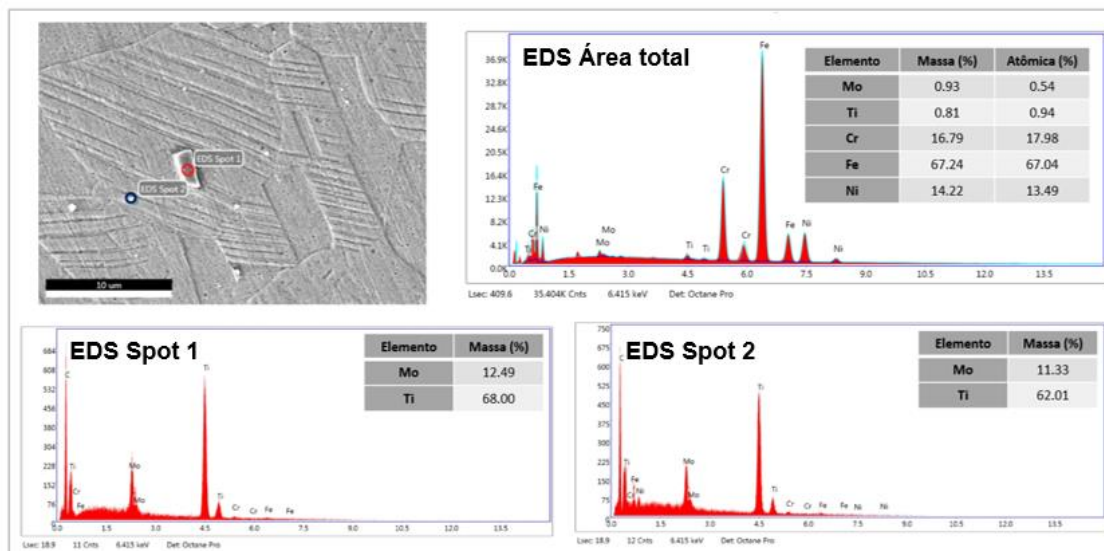


Figura 27 - Resultados de EDS sobre os precipitados encontrados na amostra com tratamento térmico a 350°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize.

Além do EDS, foi feito o mapa de composição para a mesma região, que é apresentado na Figura 28. A partir disso, é possível notar que o precipitado facetado é mais rico em titânio e mais pobre em ferro do que a matriz austenítica, apesar de não apresentar muito molibdênio, nota-se que é mais rico neste elemento que a matriz. Com base nesta composição química, determinou-se que se trata de um carboneto. Devido à pequena dimensão dos precipitados mais arredondados vistos nas imagens anteriores, não foi possível construir um mapa de composição para os mesmos, porém, com base na morfologia, suspeita-se que sejam carbonetos do tipo (Ti,Mo)C.

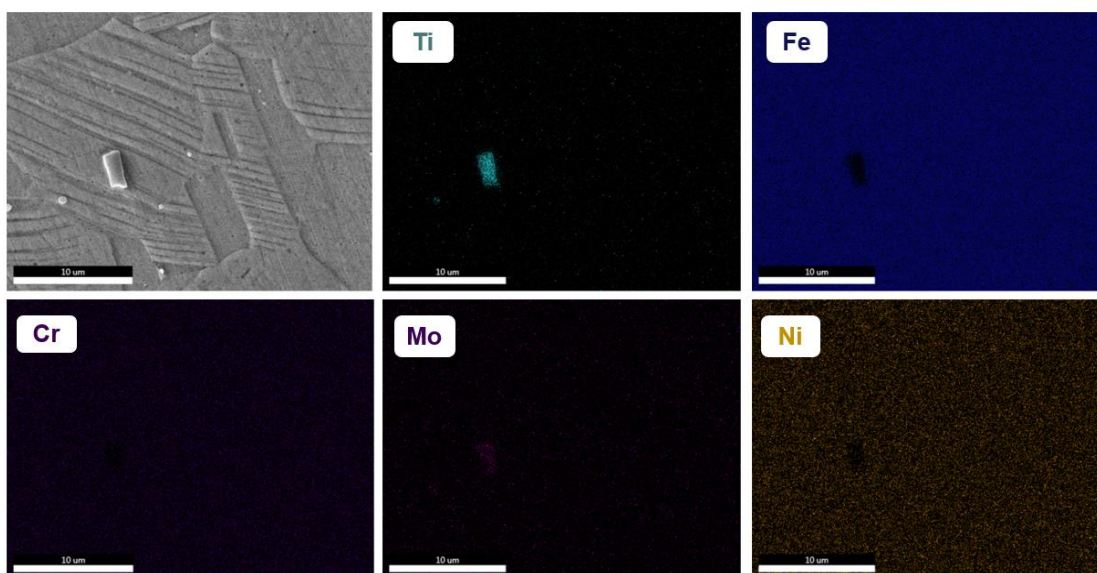


Figura 28 - Mapa de composição para o precipitado facetado encontrado na amostra com tratamento térmico a 350°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize.



Abaixo na Figura 29 são apresentadas algumas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra tratada termicamente a 350°C por 1h. Também se nota a presença de diversas linhas de deformações provenientes do encruamento a frio.

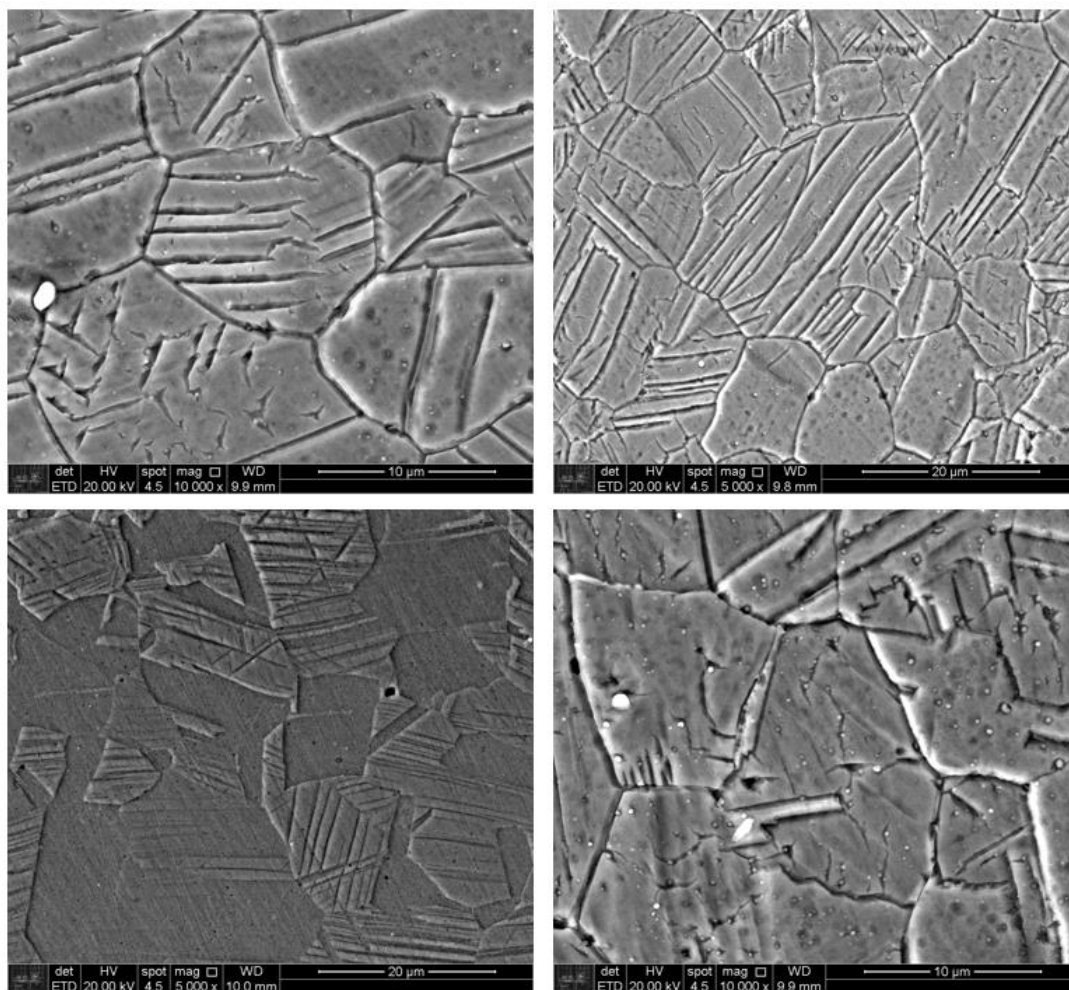


Figura 29 - Micrografias por microscopia eletrônica de varredura para a amostra tratada termicamente a 350°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize.

A Figura 30 apresenta a visão macroestrutural do tubo submetido a tratamento térmico a 600°C por 1 hora, após ataque químico com o reagente V2A-Beize, e os precipitados observados por microscopia óptica após o polimento da amostra.

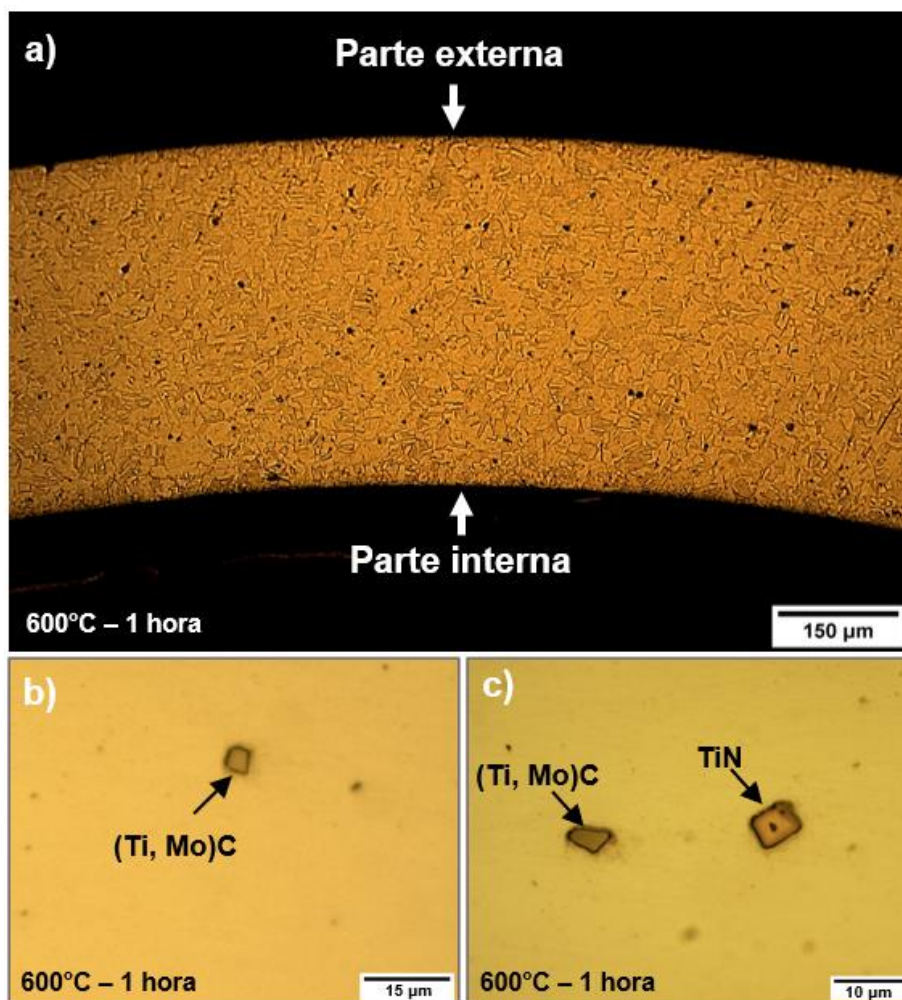


Figura 30 - Micrografias da amostra com tratamento térmico a 600°C por 1h: a) visão macroestrutural do tubo após ataque químico com o reagente V2A-Beize; b) precipitado (Ti,Mo)C; c) precipitado TiN e (Ti,Mo)C.

A Figura 31 mostra a microestrutura da amostra com tratamento térmico a 600°C por 1h após ataque químico com o reagente Beraha.

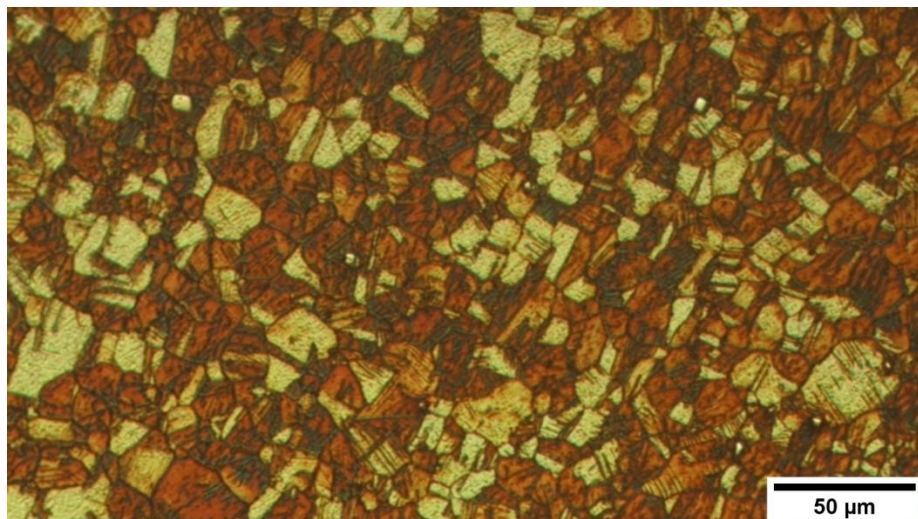


Figura 31 - Micrografia obtida por microscopia óptica com 200x de aumento para a amostra com tratamento térmico a 600°C por 1h após ataque químico com o reagente Beraha.

Foi feito o EDS de uma região aleatória da amostra para analisar a composição de pequenos precipitados dispersos pela matriz. Os resultados são mostrados abaixo na Figura 32. No ponto 4, é possível observar que o teor de molibdênio é baixo, enquanto que o de ferro é o mais elevado. Isso indica que, devido à pequena dimensão do precipitado e a uma pequena instabilidade durante a medição, a região analisada tenha sido a matriz e não o precipitado. A presença de elementos como alumínio (Al) e silício (Si) deve-se a oxidação que a amostra sofreu durante o tratamento o térmico. Já nos demais pontos (1, 2 e 3), sendo predominante a presença de Ti e Mo, presume-se que sejam precipitados de carbonetos do tipo (Ti,Mo)C.

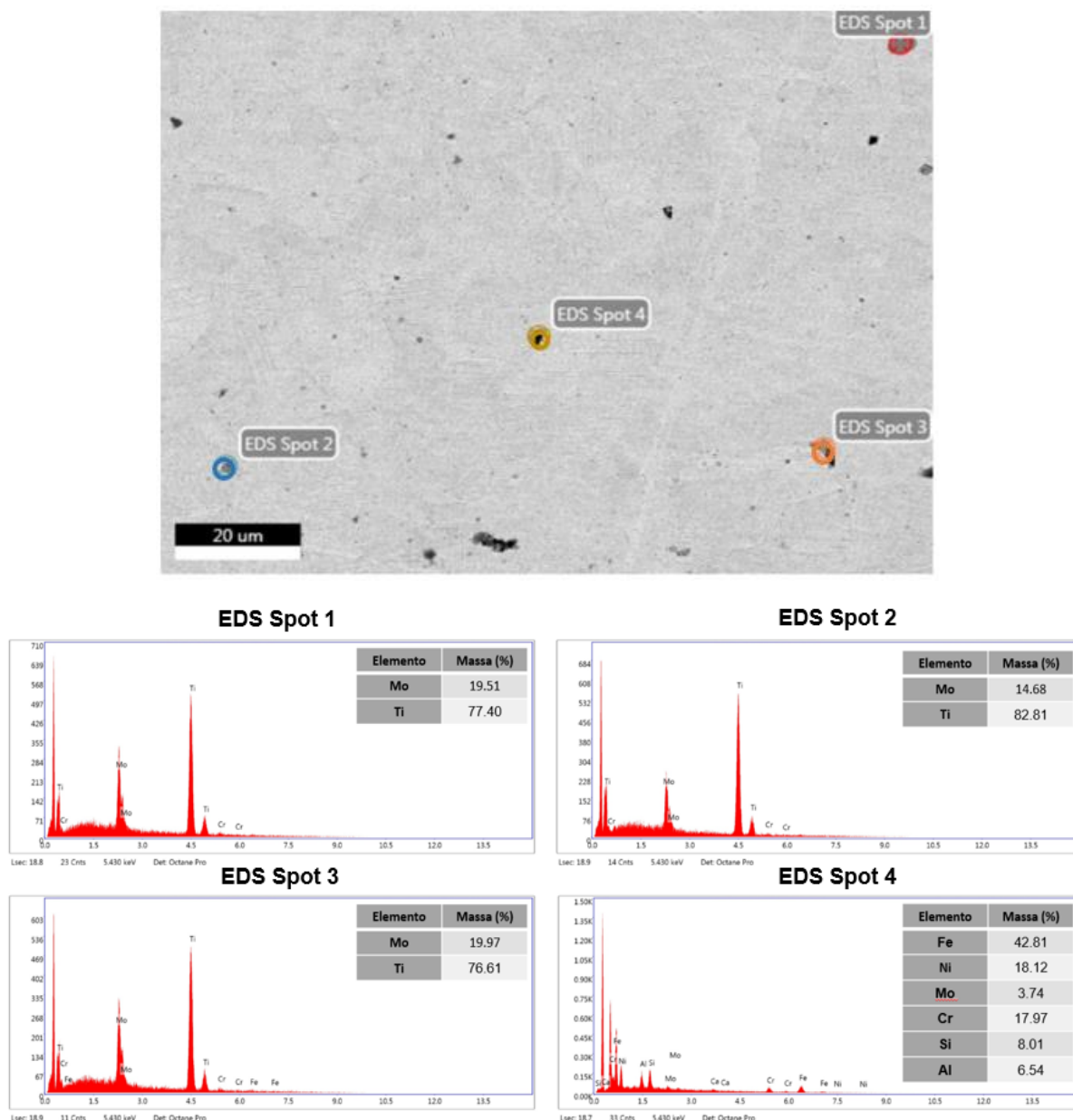


Figura 32 - Resultados de EDS sobre os precipitados encontrados na amostra com tratamento térmico a 600°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize.

Também foram analisados precipitados de maiores dimensões encontrados na amostra, para os quais os resultados são apresentados abaixo na Figura 33. Nota-se que, no ponto 1, há a presença apenas de titânio indicando que se trata de um precipitado TiN. Enquanto que, no ponto 2, é encontrado um pequeno teor de molibdênio, indicando que o precipitado deve ser um carboneto do tipo (Ti,Mo)C, o que é coerente com a morfologia mais arredondada.

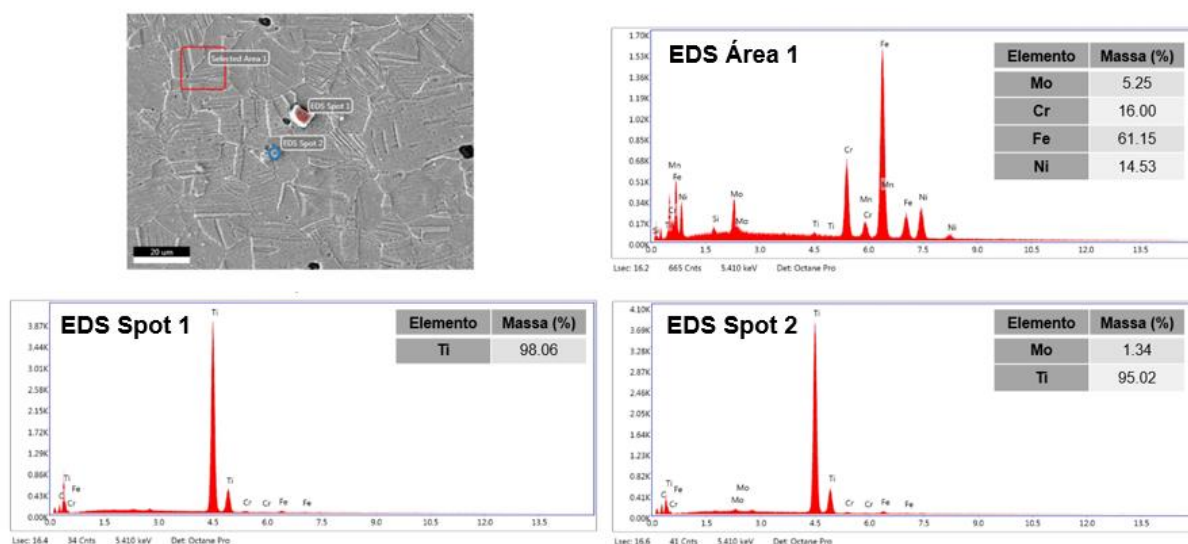


Figura 33 - Resultados de EDS para precipitados encontrados na amostra com tratamento térmico a 600°C durante 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize.

Além das áreas anteriores, realizou-se um EDS em uma região próxima ao contorno de grão a fim de determinar a composição química de um precipitado de pequena dimensão presente no contorno de grão. A Figura 34 apresenta os resultados obtidos. Nota-se que, para o ponto 1, há uma grande porcentagem de ferro e também a presença de Ni indicando que a análise química semiquantitativa não se restringiu ao precipitado, mas também pegou parte da matriz. Devido à presença conjunta de titânio e molibdênio, à pequena dimensão e à morfologia não facetada, conclui-se que o precipitado analisado é um carboneto. Observando o EDS para a área 1 (matriz), nota-se que os teores de ferro e cromo aumentaram, enquanto que os teores de molibdênio e titânio diminuíram pois estes estão mais presentes nos precipitados.



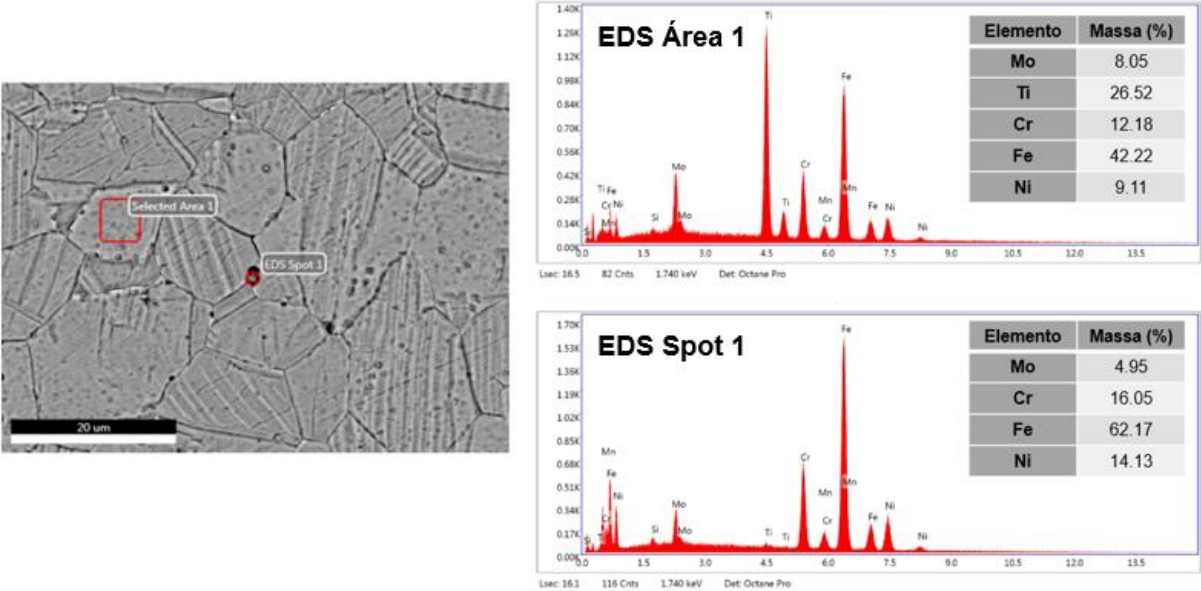


Figura 34 - EDS da matriz e precipitado no contorno de grão da amostra com tratamento térmico a 600°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize.

Na Figura 35 são mostradas algumas das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra tratada termicamente a 600°C por 1h.

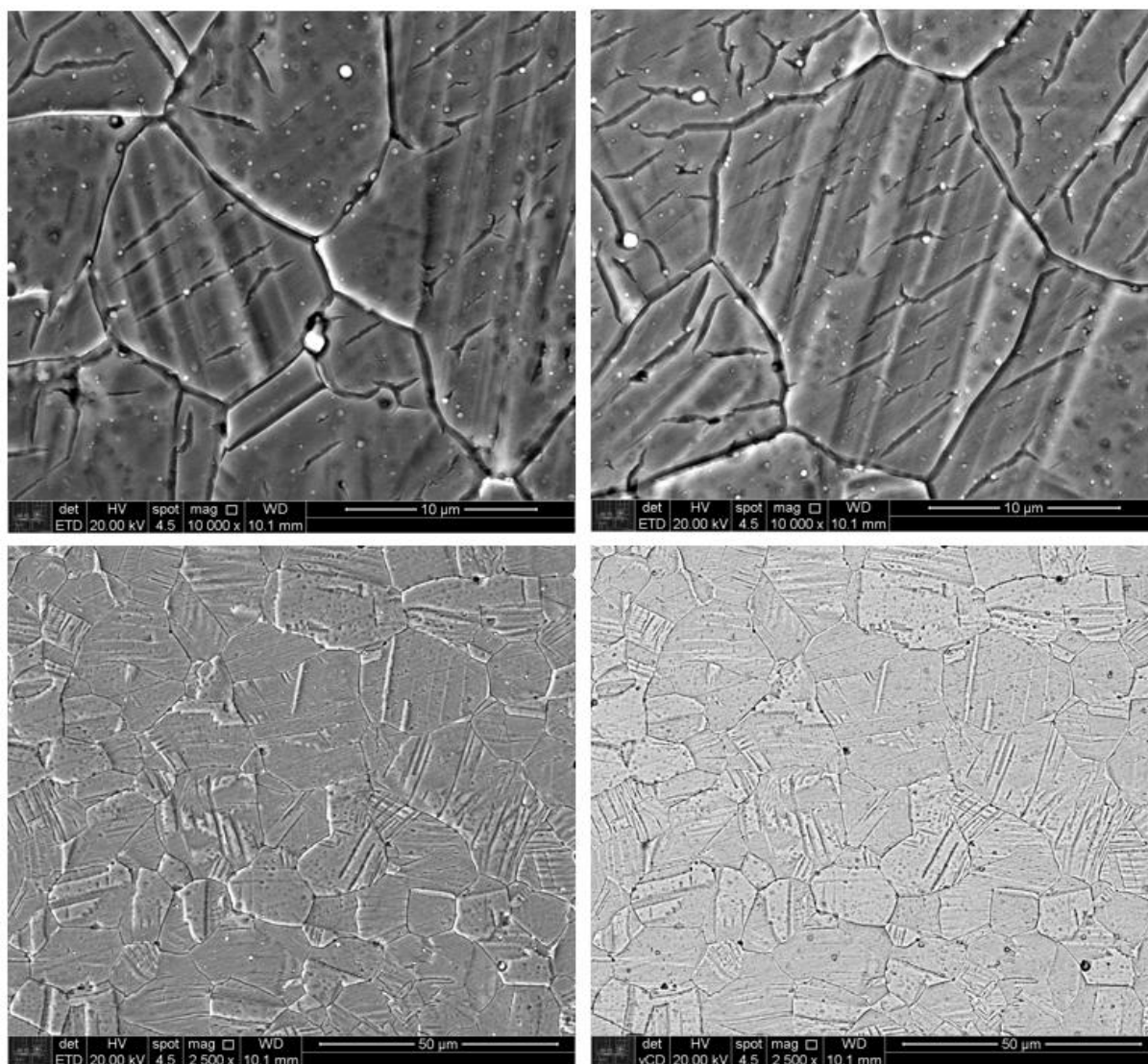


Figura 35 - Micrografias por microscopia eletrônica de varredura para a amostra tratada termicamente a 600°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize.

A Figura 36 apresenta a macroestrutural do tubo submetido a tratamento térmico a 900°C por 1 hora, após ataque químico com o reagente V2A-Beize, e os precipitados observados por microscopia óptica após o polimento.

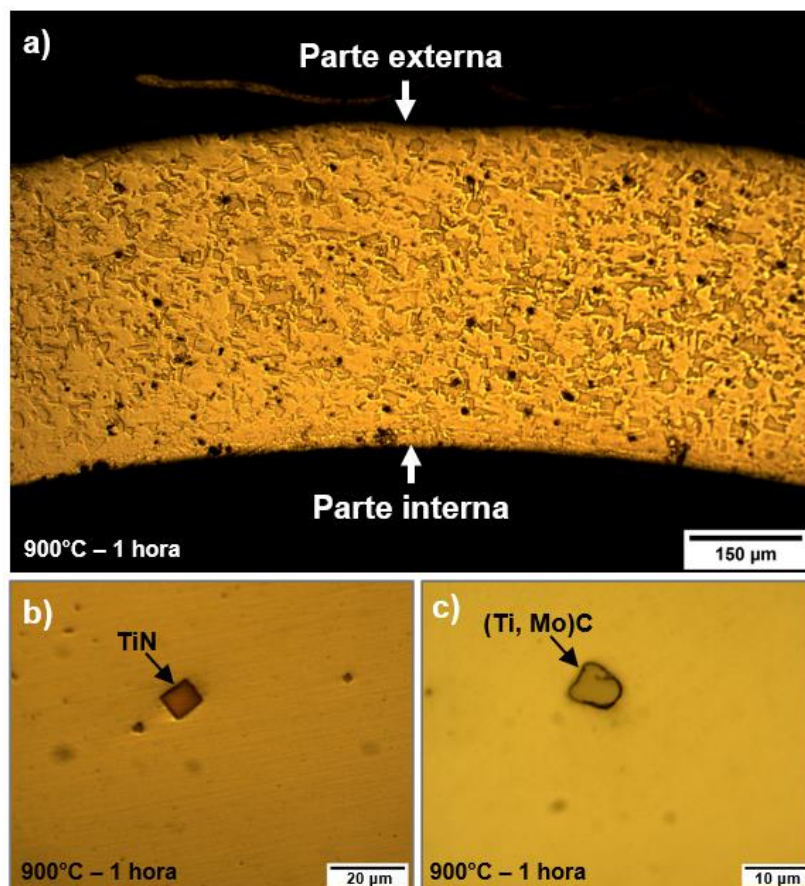


Figura 36 - Micrografias da amostra com tratamento térmico a 900°C por 1h: a) visão macroestrutural do tubo após ataque químico com o reagente V2A-Beize; b) precipitado TiN; c) precipitado (Ti,Mo)C.

A Figura 37 mostra a microestrutura da amostra com tratamento térmico a 900°C por 1h após ataque químico com o reagente Beraha.

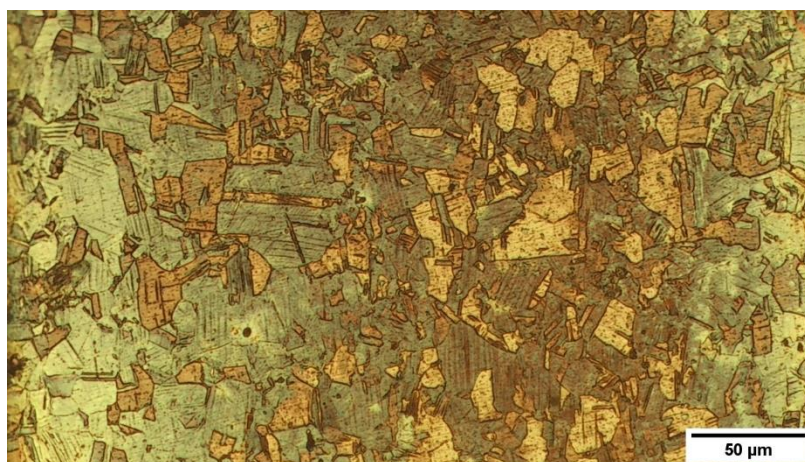


Figura 37 - Micrografia obtida por microscopia óptica com 200x de aumento para a amostra com tratamento térmico a 900°C por 1h após ataque químico com o reagente Beraha.



A partir da imagem a) da Figura 36 e da Figura 37, é possível observar que há menos linhas de deformação na amostra de 900°C em comparação com as amostras anteriores indicando um possível início de recristalização.

Para analisar a composição química de pequenos precipitados distribuídos pela matriz da amostra com tratamento térmico a 900°C, foram feitos EDS nos pontos abaixo apresentados na Figura 38. Observa-se que, para os pontos 1 e 2, há a presença de titânio e molibdênio indicando que o precipitado é um carboneto do tipo (Ti,Mo)C. Nos pontos 3 e 4, devido ao tamanho reduzido dos precipitados, é difícil determinar quais são estes, visto que pela análise química realizada com o EDS a maior parte da porcentagem provém da matriz e não do precipitado.

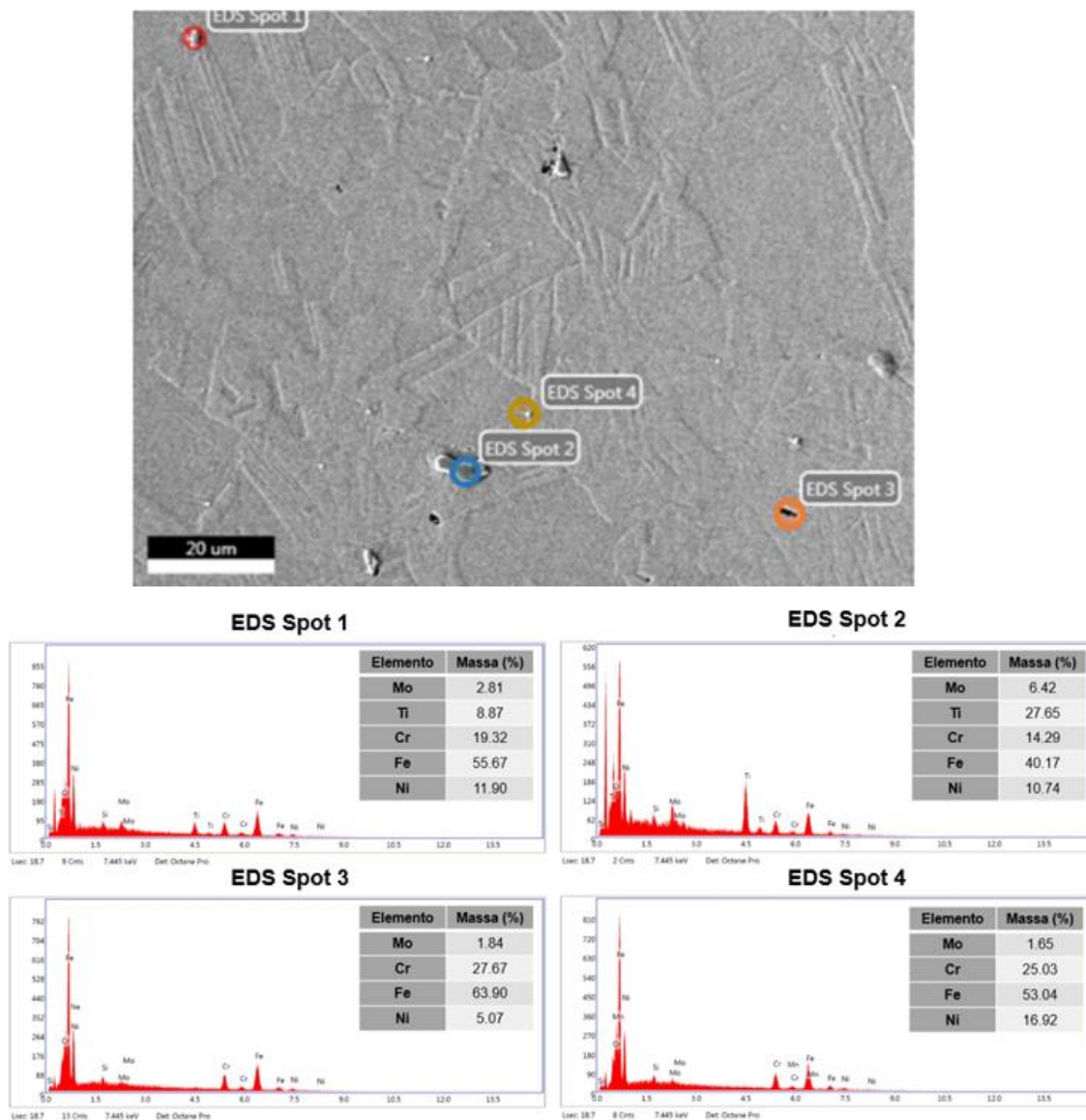


Figura 38 - Resultados de EDS realizados nos precipitados encontrados na amostra com tratamento térmico a 900°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize.

Em busca de melhorar a análise, aproximou-se mais, com o zoom do microscópio, dos pontos 2 e 4 apresentados na Figura 39. Após isso, o EDS foi refeito no ponto 4 e o resultado é apresentado abaixo na Figura 40. Nota-se que, mesmo aproximando-se mais do ponto de análise, ainda há uma parte da matriz sendo analisada em conjunto com o precipitado, porém foi possível determinar a presença de titânio, o que não tinha sido detectado na análise anterior. Isso leva a presumir que o precipitado seja uma carboneto do tipo (Ti,Mo)C.

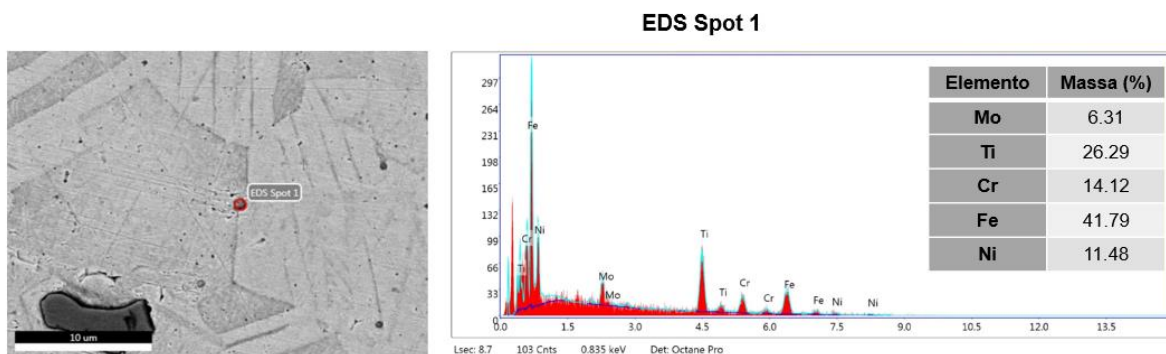


Figura 39 - EDS realizado em precipitado encontrado na amostra com tratamento térmico a 900°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize.

Também foram realizadas análises em precipitados com dimensões maiores e precipitados com morfologia mais arredondada distribuídos pela matriz da amostra com tratamento térmico a 900°C. Esses resultados são apresentados nas Figuras 40 e 41, respectivamente.

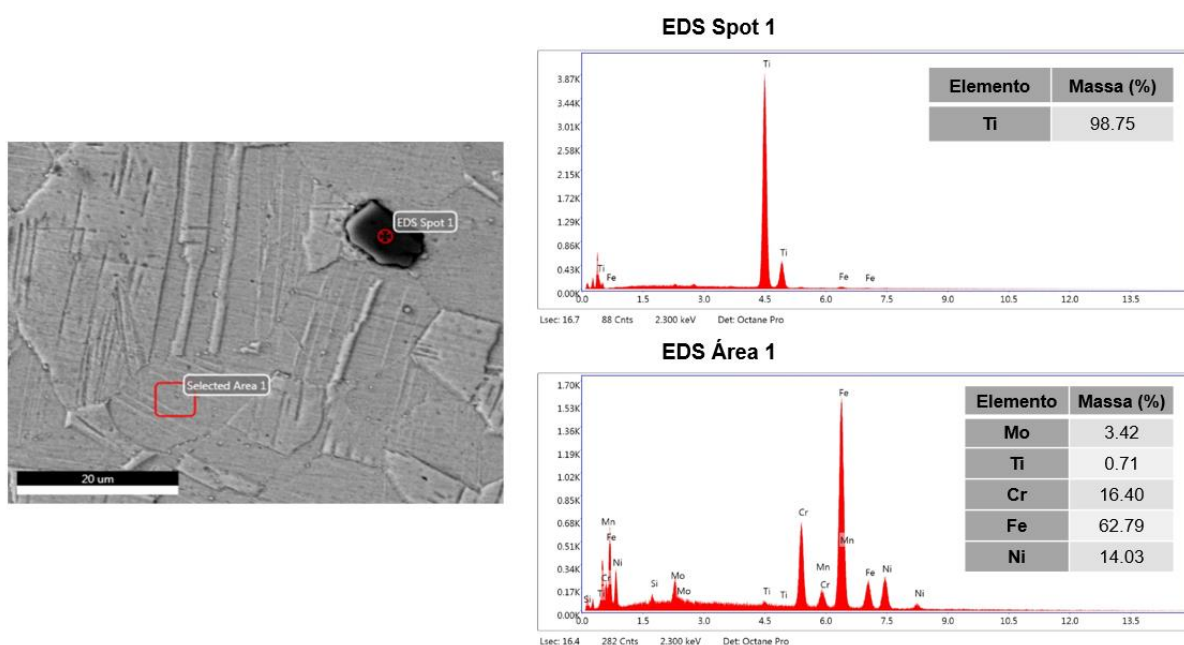


Figura 40 - Resultado de EDS em precipitado e na matriz da amostra com tratamento térmico a 900°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize.

Na Figura 40 acima, é possível notar que há apenas a presença de titânio, sem que haja uma porcentagem em massa de molibdênio acompanhando, indicando que o precipitado é um nitreto (TiN).

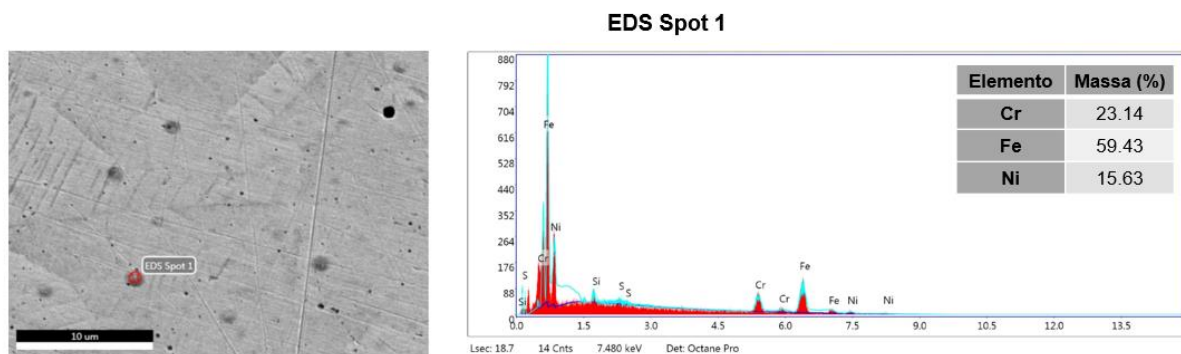


Figura 41 - Resultado de EDS em precipitado encontrado na amostra com tratamento térmico a 900°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize.

Na Figura 41 acima, novamente não foi possível determinar qual seria a composição química do precipitado devido à sua pequena dimensão, o que faz com que seja captado apenas os elementos presentes na matriz e não unicamente no precipitado. Baseando-se na morfologia, o mais provável é que sejam precipitados de carboneto visto que são mais arredondados e não facetados como os nitretos.

Abaixo são mostradas algumas das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra tratada termicamente a 900°C por 1h. Com a Figura 42, fica mais evidente que as linhas de deformação nesta amostra estão presentes em menor quantidade quando comparada com as amostras anteriores, isso indica um início de recristalização conforme comentado anteriormente.

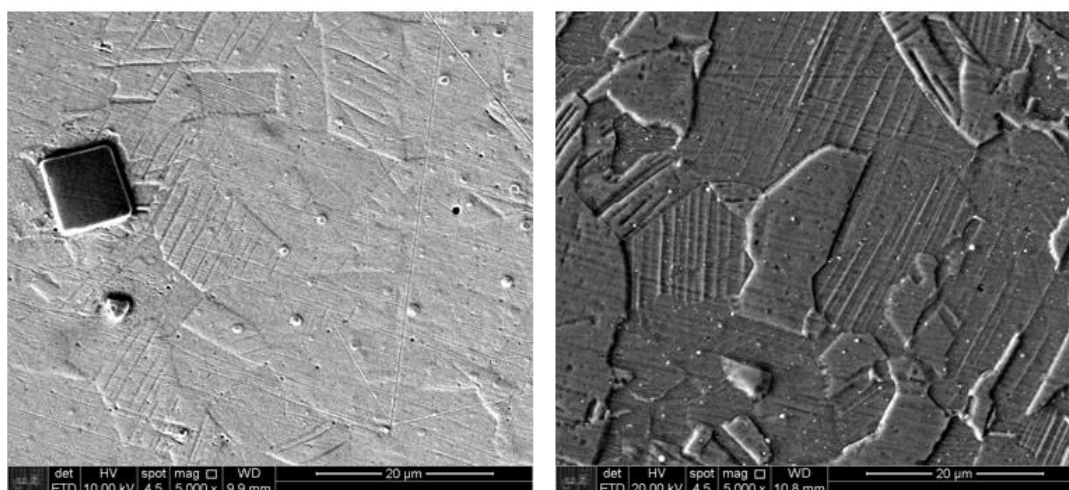


Figura 42 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra tratada termicamente a 900°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize.

Na Figura 43, é possível notar a presença de pequenas partículas ao longo dos contornos de grão, local onde é esperado haver precipitados de boro. Devido ao pequeno tamanho das partículas, não foi possível realizar um EDS apenas do precipitado para analisar a composição química.

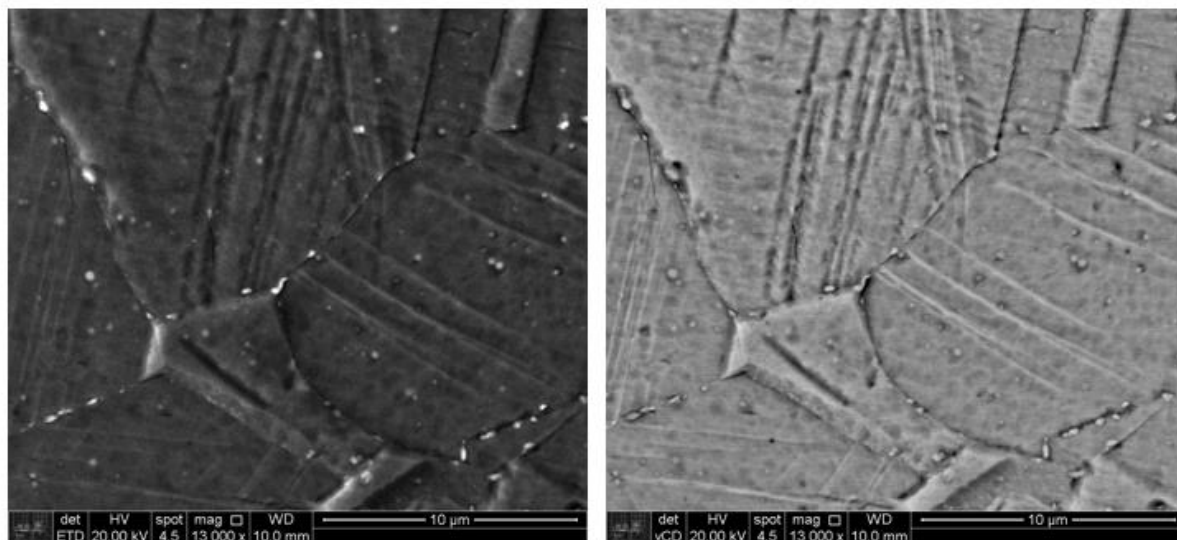


Figura 43 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra tratada termicamente a 900°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize.

A Figura 44 apresenta a macroestrutura do tubo submetido a tratamento térmico a 1100°C por 1 hora, após ataque químico com o reagente V2A-Beize, e os precipitados observados por microscopia óptica após o polimento.



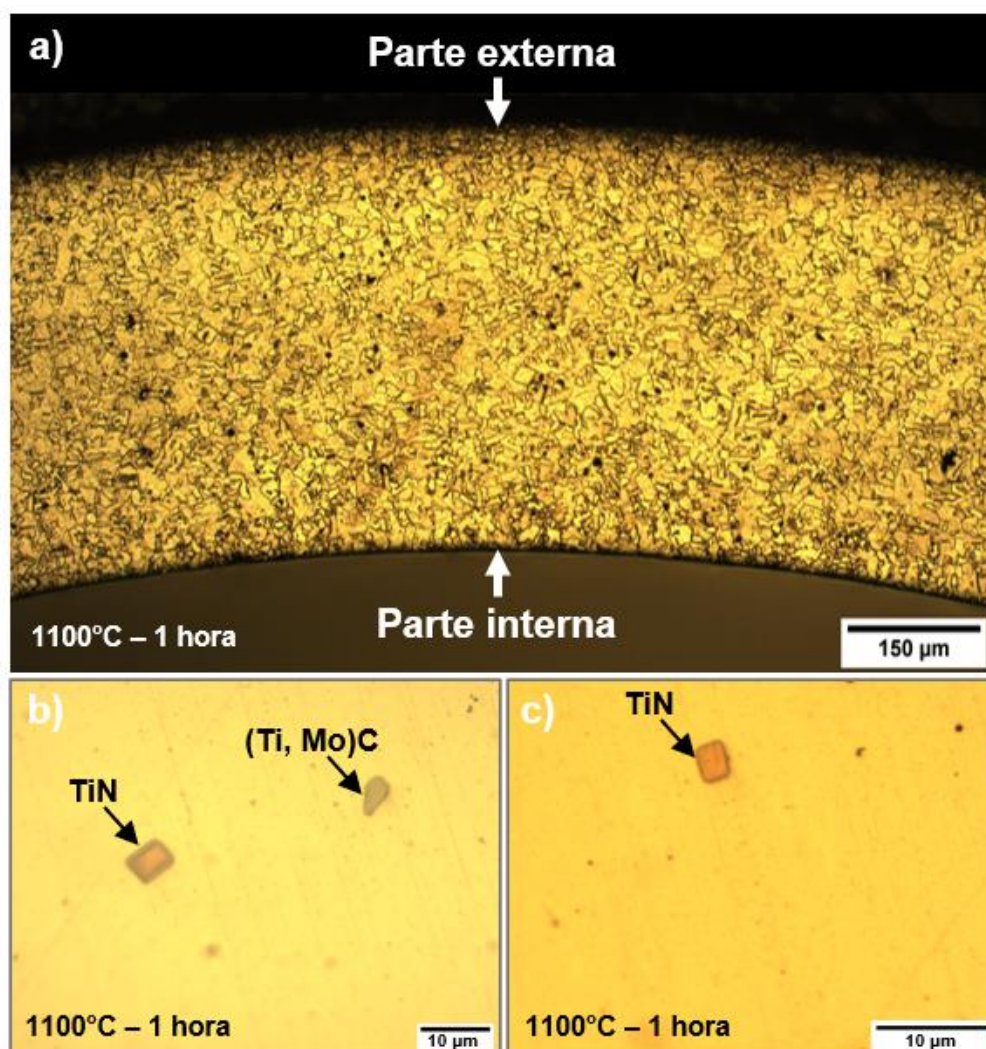


Figura 44- Micrografias da amostra com tratamento térmico a 1100°C por 1h: a) visão macroestrutural do tubo após ataque químico com o reagente V2A-Beize; b) precipitado TiN e (Ti,Mo)C; c) precipitado TiN.

A Figura 45 mostra a análise química semiquantitativa realizada por EDS para alguns precipitados encontrados na amostra tratada termicamente a 1100°C por 1h. No ponto 1, nota-se que parte da matriz foi analisada em conjunto com o precipitado, o que explica a presença de teores de ferro, cromo e níquel mais elevados. A presença de titânio e molibdênio nesse ponto indica que o precipitado é um carboneto (Ti,Mo)C. No ponto 2, como a morfologia já indica, trata-se de um precipitado TiN, o que é confirmado pelo EDS que mostra apenas um teor em massa de titânio sem que haja molibdênio.

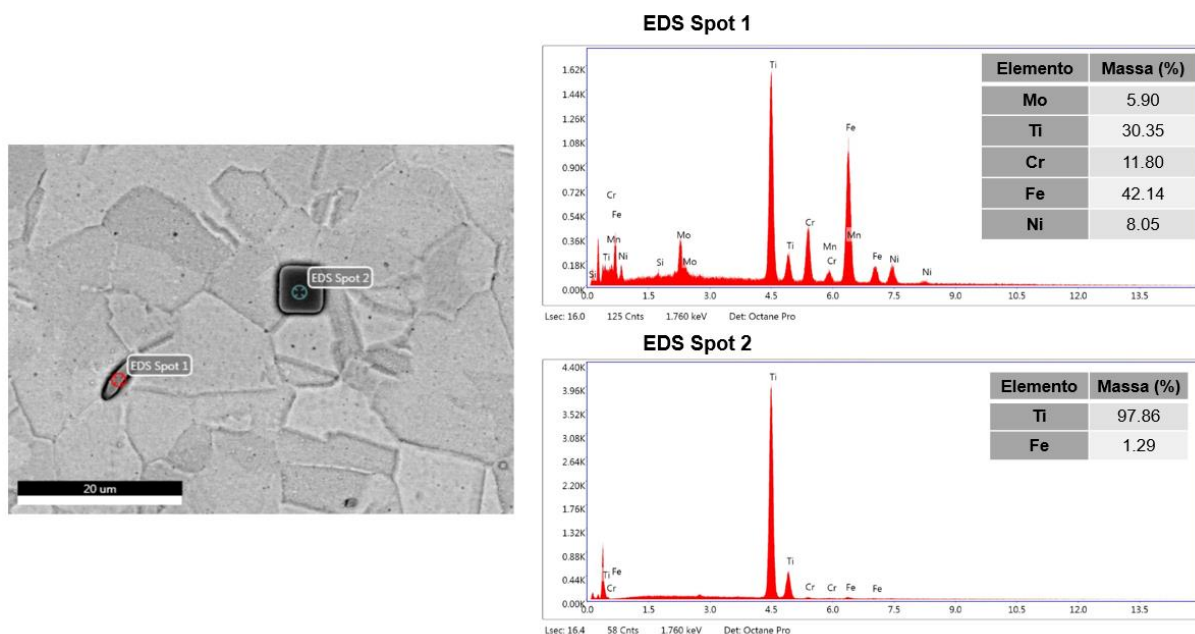


Figura 45 - Resultados de EDS para precipitados encontrados na amostra com tratamento térmico a 1100°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize.

A figura 46 abaixo mostra a presença de um precipitado com uma morfologia aparentemente mais facetada. Foi realizado o EDS nesse ponto e no pequeno precipitado ao lado para determinar a composição química de ambos.

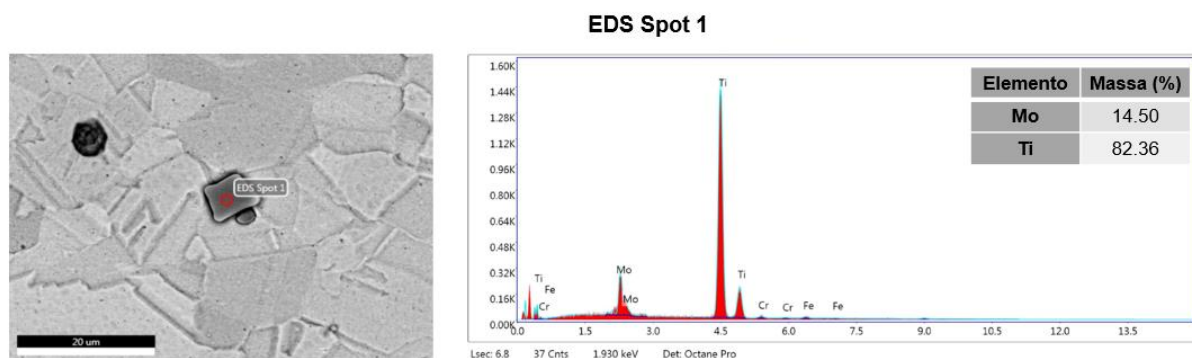


Figura 46 - Resultado de EDS em precipitado encontrado na amostra com tratamento térmico a 1100°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize.

Pelo resultado apresentado na Figura 46 acima, apesar da morfologia um pouco facetada, o precipitado é um carboneto. Nota-se isso pela presença de titânio e molibdênio, além de não apresentar uma coloração tão escura na imagem obtida por elétrons retroespalhados no microscópio eletrônico de varredura. Essa variação na coloração fica mais evidente ao comparar a Figura 46 com a Figura 45, onde o precipitado é um nitreto.

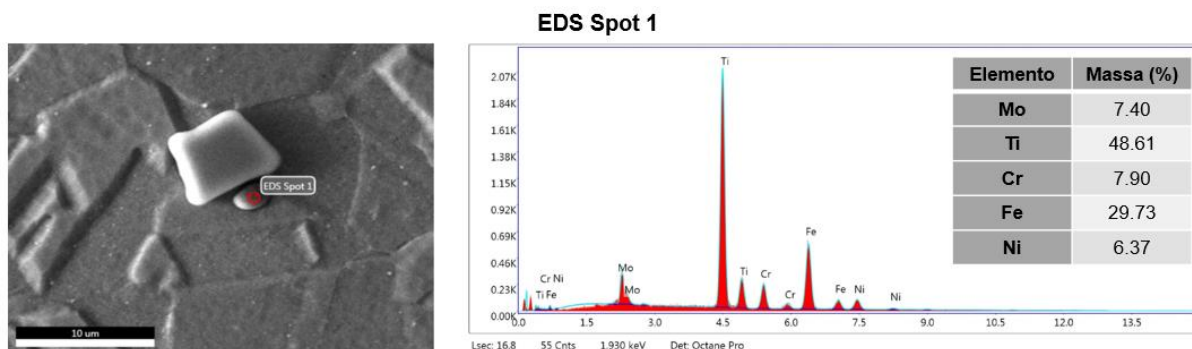


Figura 47 - Resultado de EDS em precipitado encontrado na amostra com tratamento térmico a 1100°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize.

A partir do resultado apresentado na Figura 47, é possível notar que o precipitado menor, ao lado do carboneto com morfologia mais facetada, também se trata de um carboneto. Devido à pequena dimensão do precipitado, o resultado de EDS traz também elementos presentes na matriz e não só no precipitado que se desejava analisar.

O precipitado apresentado na Figura 48 abaixo chamou a atenção por apresentar duas colorações distintas, como se houvesse dois precipitados, onde um engloba o outro. Realizou-se uma análise de EDS em dois pontos distintos indicados nas Figuras 47 e 48 para determinar a composição química.

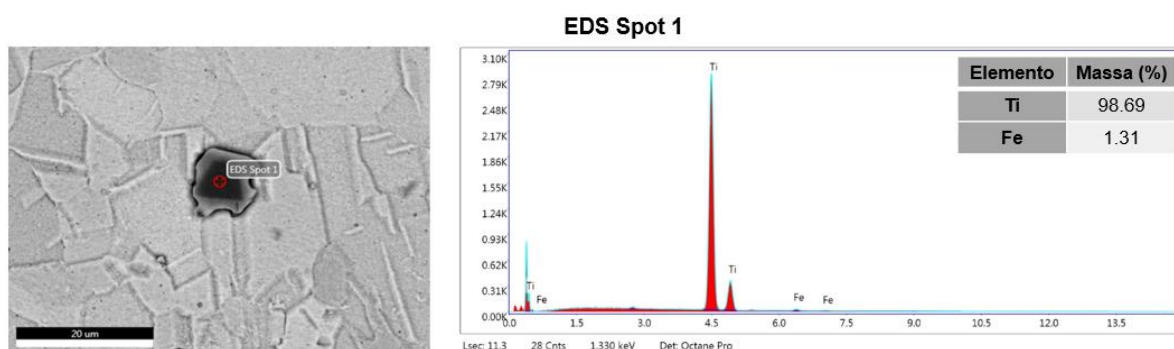


Figura 48 - Resultado de EDS realizado no ponto de coloração mais escura no precipitado encontrado na amostra tratada termicamente a 1100° por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize.

A partir do espectro de EDS apresentado na Figura 48, nota-se que a região de coloração mais escura é um precipitado TiN, coerente com a coloração vista anteriormente na Figura 45.



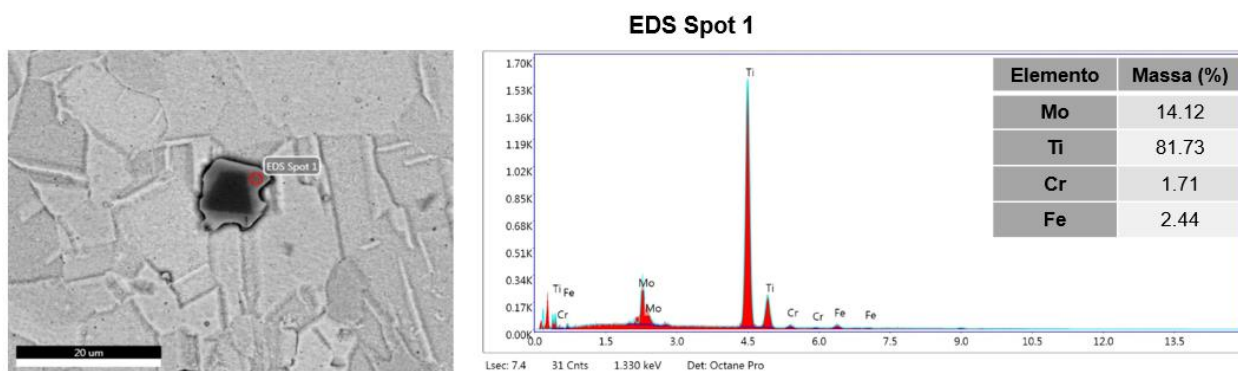


Figura 49 - Resultado de EDS realizado no ponto de coloração mais clara no precipitado encontrado na amostra tratada termicamente a 1100° por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize.

De acordo com o resultado apresentado na Figura 49, a região mais clara contém porcentagens em massa de titânio e molibdênio, o que caracteriza um carboneto do tipo (Ti,Mo)C.

A partir das micrografias apresentadas na Figura 50, nota-se que não há a presença de linhas de deformação e bandas de escorregamento como observado nas outras amostras analisadas. Isso indica que houve recristalização na amostra de 1100°C.

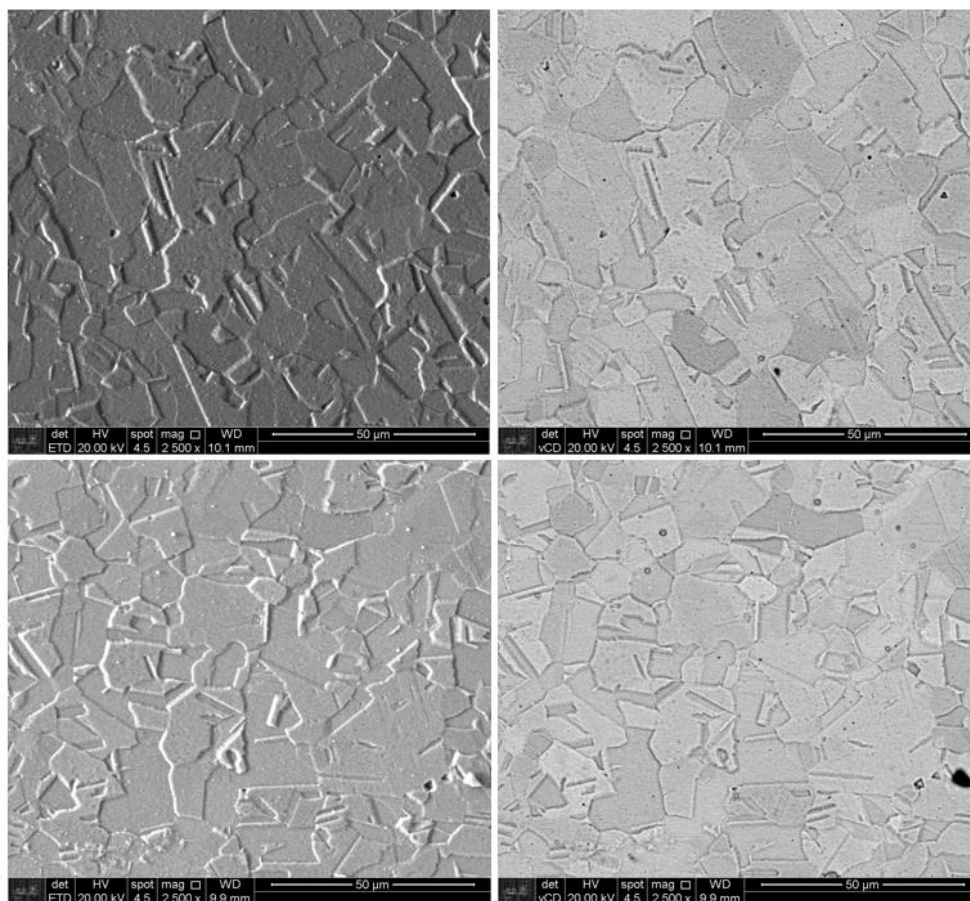


Figura 50 - Micrografias realizadas por microscopia eletrônica de varredura na amostra com tratamento térmico a 1100°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize.

Abaixo na Figura 51, são apresentadas algumas micrografias obtidas para amostra tratada termicamente a 1100°C, por meio da microscopia eletrônica de varredura, onde se nota a presença de alguns precipitados já analisados por EDS.

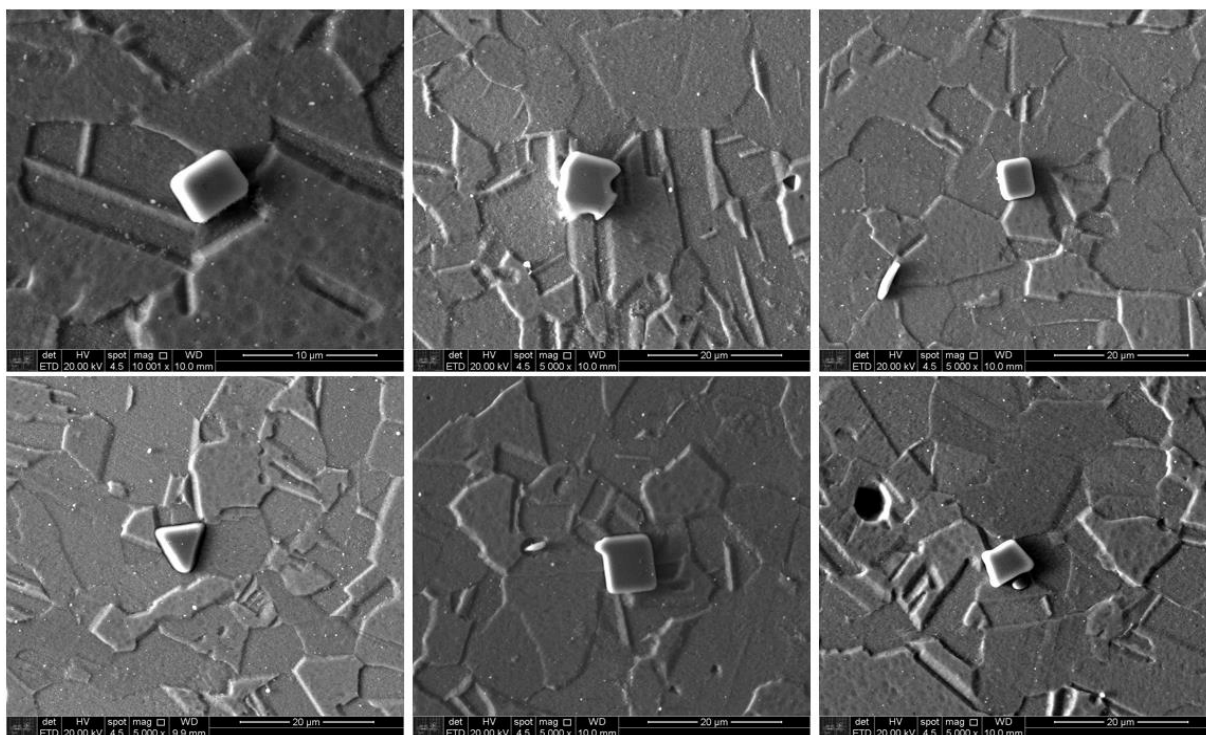


Figura 51 - Micrografia de precipitados feita por microscopia eletrônica de varredura na amostra tratada termicamente a 1100°C por 1h atacada quimicamente com o reagente V2A-Beize.

Não foram observadas partículas correspondentes ao carbossulfeto de titânio. Isso pode ser justificado devido ao teor de enxofre na composição química do aço DIN 1.4970 estudado ser inferior a 0.001% em massa. Contudo, é importante mencionar que na análise por EDS nas partículas, é difícil diferenciar o  $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$  do  $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ , uma vez que o  $\text{SK}_\alpha$  e  $\text{MoL}_\alpha$  tem energias parecidas, sendo os valores de 2.31 keV e 2.29 keV respectivamente.

Não foram observadas partículas correspondentes aos precipitados de boro  $(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{B}$ . Isso pode ser justificado devido ao teor de boro na composição química do aço DIN 1.4970 estudado ser baixo, correspondendo a 0.0028% em massa. Isso está em acordo com o que foi observado em [13], tese a qual trabalha com o aço DIN 1.4970 da mesma corrida do aço deste presente trabalho. Em [15] foi possível observar boretos e carbossulfetos na microestrutura do aço DIN 1.4970 analisado, o aço da corrida em questão o dobro dos teores de boro e de enxofre quando comparado ao aço analisado neste presente trabalho.

#### 4.6 Cálculo da tendência à formação da fase $\sigma$

Neste item, são apresentados os resultados do cálculo da tendência à formação da fase  $\sigma$  realizado por meio da equação 2.4.1 do equivalente em cromo, mostrada no item 2.4, para os mesmos aços inoxidáveis austeníticos comentados anteriormente. Os resultados são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de  $Cr_{EQ}$  calculados para alguns aços inoxidáveis austeníticos.

<b>Material</b>	<b><math>Cr_{EQ}</math> (%)</b>	<b>Referências</b>
AISI 316L	19.8	[22]
AISI 316	19.8	[22]
AISI 304	18.0	[22]
AISI 304L	17.8	[22]
14Cr-15Ni SS (Indiano)	17.8	[27]
15Cr-15Ni (Chinês)	17.5	[28]
AISI 347	17.3	[22]
AISI 321	17.2	[22]
W. Nr. 1.4970 Modificado (Alemão)	17.0	[24]
DIN 1.4970	16.5	[13]
D9 (1) Artigo (Americano)	15.9	[26]
D9 (83508) (Americano)	15.8	[25]
W. Nr. 1.4970 Original (Alemão)	15.8	[15]
D9 (83510) (Americano)	15.6	[25]
D9 (1) Artigo (Americano)	15.2	[26]

Segundo [23], para valores de  $Cr_{EQ} \geq 18$ , é esperado que haja a precipitação de fase  $\sigma$ . No mesmo artigo, é relatado que para casos com  $Cr_{EQ}$  igual a 17,62% tiveram a presença de fase  $\sigma$ . A presença dessa fase no aço DIN 1.4970 foi observada apenas para o material 15Cr-15Ni (Chinês), não sendo encontrada nos outros materiais listados.

#### 4.7 Medidas de Microdureza

A Figura 52 mostra os valores de microdureza Vickers obtidos para o tubo 1.4970 para as condições estudadas. O tubo na condição inicial, após 15% de redução em área, possui maior microdureza. Isso pode ser explicado porque a deformação plástica introduz defeitos no material.

É observada uma queda nos valores de microdureza do tubo após 1 hora em 350°C, 600°C e 900°C, sendo o menor valor obtido para o tubo após 1 hora em 900°C. Ao ser submetido ao encruamento a frio, o aço DIN 1.4970 melhora suas propriedades mecânicas, conforme visto na Figura 51, sendo o ponto de maior dureza. Durante o recozimento do material ocorrem mudanças microestruturais que buscam diminuir a energia armazenada na deformação do mesmo. O processo onde ocorrem essas mudanças é denominado recuperação e as principais alterações que podem acontecer são: a reação entre defeitos puntiformes levando a uma redução dos mesmos; aniquilação de discordâncias de sinais opostos; rearranjo de discordâncias de modo a formar uma configuração de menor energia; formação de contornos de alto ângulo e absorção de discordâncias por estes; entre outros. Esses fenômenos restauram parcialmente as propriedades do material. Com isto, a microdureza que antes era mais elevada por conta do processo de encruamento a frio pelo qual passou o material, indicado no primeiro ponto da curva da Figura 51, passa a decair e os valores vão reduzindo.

Após 1 hora em 1100°C observou-se um aumento novamente dos valores de microdureza, embora o material tenha recristalizado. Essa diferença de comportamento na curva deve-se a forma como a amostra foi resfriada após o tratamento térmico. Enquanto as amostras de 350°C, 600°C e 900°C tiveram um rápido resfriamento em água, a amostra de 1100°C resfriou lentamente ao ar. Com a temperatura mais elevada, houve a dissolução de precipitados, porém, como o

resfriamento foi lento, houve re-precipitação e os precipitados, que antes eram de tamanhos mais grosseiros, precipitaram novamente, mas em maior número e com tamanhos nanométricos. Essa dissolução levou a um endurecimento por solução sólida da matriz fazendo com que a amostra acabasse apresentando uma microdureza maior que a de 900°C ao invés de manter a tendência de queda.

A diferença significativa entre os valores de microdureza obtidos para as amostras tratadas termicamente a 900 °C e a 1100° C sugerem uma forte dependência da velocidade de resfriamento do aço após o tratamento de recozimento. Para verificar esse comportamento é necessário manter as mesmas condições de resfriamento para todas as amostras, o que pode ser objeto de estudo para futuros trabalhos.

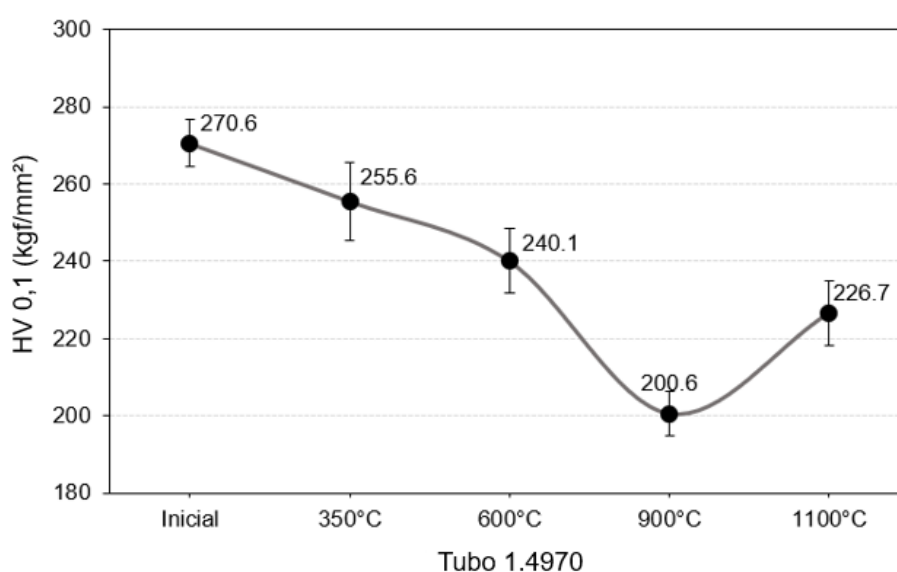


Figura 52 - Valores de microdureza Vickers obtidos para o tubo 1.4970 para a condição inicial (15% de redução em área) e após 1 hora em 350°C, 600°C, 900°C e 1100°C.

Nas micrografias apresentadas, foi possível observar um início de recristalização na amostra de 900°C por meio da diminuição do número de linhas de deformação em relação às amostras anteriores (inicial, tratada termicamente a 350° e tratada termicamente a 600°), mas este fenômeno só se tornou mais evidente na amostra de 1100°C, onde não há mais linhas de deformação decorrentes do trabalho a frio ao qual o material foi submetido. A Figura 53 mostra esse comparativo entre o número de linhas de deformação na microestrutura das diferentes amostras. A provável causa para isto é o grande número de precipitados observados na amostra. Conforme mostrado na Figura 10, a presença de precipitados na matriz atrasa o início da recristalização. Por conta disso, na amostra de 900°C ainda era possível observar

algumas poucas linhas resultantes da deformação a frio. Os precipitados atuam como barreiras dificultando o rearranjo das discordâncias, o que atrasa a formação de subgrãos e novos grãos recristalizados, os quais são ausentes de linhas de deformação providas do encruamento anterior.

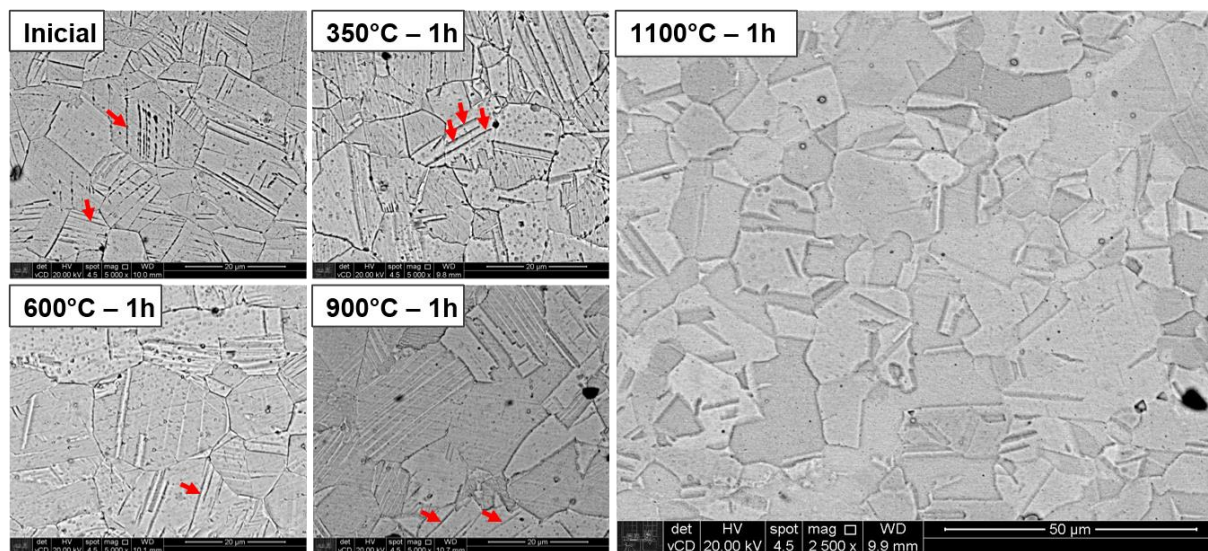


Figura 53: Comparação entre as microestruturas de todas as amostras atacadas quimicamente com o reagente V2A-Beize indicando a queda no número de linhas de deformação com o aumento da temperatura de recozimento.

## 5 CONCLUSÕES

Cálculos utilizados usando a composição química, fórmulas empíricas, diagrama de Schöffler e diagramas de equilíbrio indicam que o aço DIN 1.4970 é completamente austenítico (isento de ferrita delta).

Cálculos utilizados usando a composição química e fórmulas empíricas indicam que o aço DIN 1.4970 tem uma energia de defeito de empilhamento significativamente mais elevada que aços inoxidáveis austeníticos tradicionais, tais como AISI 304, 304L, 316, 316L, 321 e 347.

Não foi detectada a presença da martensita alfa linha (ferromagnética) induzida por deformação em nenhuma amostra, inclusive na condição inicial (encruada).

Foram detectadas (e analisadas) as presenças do carboneto de titânio e do nitreto de titânio em todas as amostras.

Não foram detectadas as presenças de boretos e carbossulfetos como em [15]. Uma possível causa para isso é o baixo teor de boro e de enxofre da corrida do tubo de paredes finas do aço DIN 1.4970 utilizado no presente trabalho. A não observação desses precipitados está em acordo com o que foi visto em [13], no qual o aço estudado pertence a mesma corrida do aço analisado no presente trabalho.

Mesmo em temperaturas relativamente baixas, tais como 350 e 650 °C, o aço apresentou significativo amolecimento por recuperação.

O aço DIN 1.4970 apresentou notável resistência à recristalização, que pode ser atribuída à precipitação de carbonetos de titânio secundários dificultando o rearranjo das discordâncias e a migração de subcontornos e de contornos de grãos. Não foi observada a ocorrência de recristalização secundária.



## 6 REFERÊNCIAS

- [1] TOTTEN, George E. (Ed.). **Steel heat treatment: metallurgy and technologies**. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2006.
- [2] PADILHA, Angelo Fernando. Aços inoxidáveis: histórico e desenvolvimento. **Aços: perspectivas para os próximos 10 anos**, Rio de Janeiro, 2002.
- [3] PADILHA, Angelo Fernando; GUEDES, Luís Carlos. **Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades**. Hemus Editora Ltda, São Paulo, 1994.
- [4] G. Lagerberg and L. Egnell: Canning materials for fast reactors rods. **Nuclear Engineering International**, Vol. 15, pp. 203-207, March 1970.
- [5] H. Böhm, W. Dienst, H. Hauek, and H. J. Laue: Irradiation effects on the mechanical properties of vanadium-base alloys. In: *Irradiation Effects Radiation on Structural Metals*, ASTM STP 426, American Society for Testing Materials., pp. 95-106, 1967.
- [6] M. Bocek: Effect of the cold work in the stress components of copper, V-20Ti-10Nb, and austenitic steel type 1616 at elevated temperatures. **Zeitschrift für Metallkunde**, Vol. 65, nº 5, pp. 388-395, 1974.
- [7] H.-J. Bergmann, W. Dietz, K. Ehrlich, G. Mühling and M. Schirra: Entwicklung des Werkstoffs X10CrNiMoTiB als Strukturmaterial für Brennelemente, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6864, Forschungszentrum Karlsruhe, Juni 2003.
- [8] PADILHA, Angelo Fernando. *Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades*. **São Paulo: Hemus**, 1997.
- [9] J. F. A. Borges, A. F. Padilha e K. Imakuma: Determinação da energia de defeito de empilhamento em metais e ligas com estrutura cúbica de face centrada por difração de raios-X. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, Vol. 1, n. 4, pp. 335-351, 1986.
- [10] AF, Padilha; PR, Rios. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. **ISIJ international**, v. 42, n. 4, p. 325-327, 2002.
- [11] MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical behavior of materials**. Cambridge university press, 2008.
- [12] ALLEN, Todd et al. Advanced structural materials and cladding. **MRS bulletin**, v. 34, n. 1, p. 20-27, 2009.
- [13] CAUTAERTS, N. **Nanoscale study of ageing and irradiation induced precipitates in the DIN 1.4970 alloy**. 2019. Tese de Doutorado. University of Antwerp.

- [14] A. F. Padilha, R. L. Plaut and P. R. Rios: Annealing of cold-worked austenitic stainless steels (Review). **ISIJ International**, Tokyo, Japão, v. 43, n.2, p. 135-143, 2003.
- [15] A. F. Padilha: **Ausscheidungsverhalten des titanstabilisierten austenitischen rostfreien 15%Cr-15%Ni-1.2%Mo Stahles (DIN 1.4970)**, KfK 3151, Kernforschungszentrum Karlsruhe, BRD, Mai 1981.
- [16] U. Koster: Recrystallization involving a second phase. **Metal Science Journal**, Vol. 8, pp. 151-160, 1974.
- [17] ASTM E1019-18. Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel, Iron, Nickel, and Cobalt Alloys by Various Combustion and Inert Gas Fusion Techniques. 2018.
- [18] ASTM E1086-14. Standard test method for analysis of austenitic stainless steel by spark atomic emission spectrometry. 2014.
- [19] MALISKA, Ana Maria. Microscopia eletrônica de varredura. **Florianópolis: Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. Universidade Federal de Santa Catarina**, 2005.
- [20] ASTM E92-17. Standard test methods for Vickers hardness and Knoop hardness of metallic materials. 2017.
- [21] Shenzhen Aoli Technology. Vickers Hardness Testing. 2020. Disponível em: <<https://www.hardnessgauge.com/testing-types/vickers-hardness-testing/>>
- [22] DAVIS, Joseph R. et al. (Ed.). **Stainless steels**. ASM international, 1994.
- [23] SASMAL, B. Critical appraisal of the concept of "equivalent chromium" for  $\sigma$ -phase formation in austenitic stainless steels. **Journal of materials science letters**, v. 6, n. 1, p. 100-102, 1987.
- [24] H.-J. Bergmann, W. Dietz, K. Ehrlich, G. Mühling und M. Schirra: Entwicklung des Werkstoffs X10CrNiMoTiB 15 15 als Strukturmaterial für Brennelemente, **Bericht FZKA-6864**, Forschungszentrum Karlsruhe, BRD, Juni 2003.
- [25] R. J. Puigh and M. L. Hamilton: In-Reactor creep rupture behavior of the D19 and 316 alloys. ASTM STP 956, American Society for Testing Materials, pp. 22-29, 1987.
- [26] KOURY, D. et al. Study of the corrosion of austenitic stainless steel D9 in Lead–Bismuth Eutectic (LBE): Extension of the Available Space Model to a ternary alloy. **Journal of nuclear materials**, v. 429, n. 1-3, p. 210-215, 2012.
- [27] VIJAYANAND, V. D. et al. Influence of thermo-mechanical treatment on the tensile properties of a modified 14Cr–15Ni stainless steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 453, n. 1-3, p. 188-195, 2014.

[28] WANG, Zhi-Nan et al.  $\sigma$ -Phase Precipitation Mechanism of 15Cr–15Ni Titanium-Modified Austenitic Stainless Steel During Long-Term Thermal Exposure. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 31, n. 3, p. 281-289, 2018.

[29] VAIDYA, Waman V.; EHRLICH, Karl. Radiation-induced recrystallization, its cause and consequences in heavy-ion irradiated 20% cold-drawn steels of type 1.4970. **Journal of Nuclear Materials**, v. 113, n. 2-3, p. 149-162, 1983.

[30] PADILHA, Angelo Fernando; SICILIANO JUNIOR, Fulvio. Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura. **São Paulo: ABM**, 2005.

[31] PADILHA, A. F.; DUTRA, J. C.; RANDLE, V. Interaction between precipitation, normal grain growth, and secondary recrystallisation in austenitic stainless steel containing particles. **Materials science and technology**, v. 15, n. 9, p. 1009-1014, 1999.