

## DESENVOLVIMENTO DE LIGAS DE AISI 316L ENDURECIDAS POR DISPERSÃO DE NANO-ÓXIDOS DE ÍTRIO

Tabatta Regina de Brito Martins

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia da Nanotecnologia, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia da Nanotecnologia.

Orientadores: Dilson Silva dos Santos

Sérgio Souto Maior Tavares

Rio de Janeiro  
Novembro de 2021

DESENVOLVIMENTO DE LIGAS DE AISI 316L ENDURECIDAS POR  
DISPERSÃO DE NANO-ÓXIDOS DE ÍTRIO

Tabatta Regina de Brito Martins

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DA NANOTECNOLOGIA.

Orientadores: Dilson Silva dos Santos

Sérgio Souto Maior Tavares

Aprovada por: Prof. Dilson Silva dos Santos

Prof. Sérgio Souto Maior Tavares

Prof. Leonardo Sales Araújo

Prof. Tiago Albertini Balbino

Prof. Juan Manuel Pardal

Prof. Marcello Filgueira

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

NOVEMBRO DE 2021

Martins, Tabatta Regina de Brito

Desenvolvimento de Ligas de AISI 316L Endurecidas  
por Dispersão de Nano-óxidos de Ítrio / Tabatta Regina de  
Brito Martins – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2021.

XV, 161 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Dilson Silva dos Santos

Sérgio Souto Maior Tavares

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de  
Engenharia da Nanotecnologia, 2021.

Referências Bibliográficas: p. 143-161.

1. AISI 316L endurecido por óxido de ítrio. 2.  
Metalurgia do Pó. 3. Difusão do Hidrogênio. I. Santos,  
Dilson Silva dos *et al.* II. Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia da  
Nanotecnologia. III. Título.

À minha amada mãe  
Lucia Regina de Brito e a minha avó  
Maria da Conceição de Brito (*in  
memoriam*) e ao meu avô Eden de Brito.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por minha vida, pela minha família e pelas pessoas maravilhosas que Ele colocou em meu caminho que me ajudaram a viabilizar esta tese.

A minha mãe Lucia Regina de Brito (*in memoriam*) que sempre foi pai e mãe que me proveu o suporte essencial sem o qual eu não poderia ter cursado uma universidade pública, muito menos um doutorado ou ser professora da UFRJ-Macaé. Além disso, sempre foi meu exemplo de pessoa, profissional e o seu amor, exemplo e incentivo com certeza me impulsionaram a batalhar pela conquista dos meus sonhos.

A minha família materna, em especial a minha avó Maria da Conceição de Brito (*in memoriam*) e ao meu avô Eden de Brito por seu suporte incondicional e grande incentivo nos momentos difíceis, principalmente ao meu avô por me levar à UFF e não dormir enquanto eu não retornasse para a casa desde a época da graduação. Ao meu noivo Thiago Pessoa Magalhães, pelo apoio, incentivo, carinho, caronas para a UFRJ e para a UFF e pela compreensão, principalmente por ir a UFF comigo um sábado para preparação de amostras. As minhas tias Luiza Mara de Brito e Fátima Emília Gehard pelo apoio e incentivo. As minhas primas Danielle de Brito e Alessandar do Carmo pela força, ajuda e incentivo. A minha tia Jane Martins pela torcida e orações para que tudo ocorresse da melhor forma. A minha prima Isabel Cristina que mesmo de longe sempre esteve na torcida e me incentivando.

Aos meus professores orientadores, Dilson Silva dos Santos e Sérgio Souto Maior Tavares por me oferecerem a oportunidade de fazer essa tese, por sua ajuda, disposição, conhecimentos, estímulos e orientações. Também pelos ensinamentos acadêmicos e pessoais, como pela capacidade de transformar o que parecia extremamente complexo e difícil de entender e executar em aprendizado e capacitação. E principalmente, por me acolherem e acreditarem no meu empenho e capacidade para realizar esta tese, mesmo com todos os obstáculos e dificuldades.

A banca composta pelos professores: Juan Manuel Pardal, Leonardo Sales Araújo, Marcello Filgueira e Tiago Albertini Balbino, por seu tempo, disponibilidade e conhecimentos para o aperfeiçoamento desta tese.

A Sandvik pela doação do material e em especial a Fernanda Freitas por viabilizar essa doação com grande atenção, ajuda e carinho.

Ao prof. Marcelo Filgueira da UENF onde as ligas foram sinterizadas por SPS, assim como ao Renan, ao Rafael, a Manu e a todos os colegas do LAMAV que me

receberam de forma carinhosa e receptiva e me ajudaram imensamente nas sinterizações.

Ao INT, em especial a Fernada e ao Alan que realizaram o MEV com dedicação, disponibilidade e paciência.

Aos funcionários do núcleo de microscopia do PEM, em especial ao Manoel pelas análises realizadas e paciência em fazê-las de forma remota.

Aos alunos e funcionários da PROPMEC por todo apoio, auxílio na execução dos ensaios, companheirismo, amizade e disponibilidade. Um agradecimento especial ao Leandro e ao Rafael que foram fundamentais na realização dos ensaios, a Sara, Vanessa, Angela, Lígia e Manoel por compartilharem seus conhecimentos. Agradeço também o apoio e a amizade da Laryssa, Débora e Fábio que sempre me apoiaram e incentivaram.

Agradeço também aos amigos da UFF do LABMETT em especial ao Hugo, Leosdan, Brígida, Pedro e aos professores: Gerônimo e Juan pela ajuda nos ensaios realizados na UFF, tratamento dos dados de DRX e análise de imagens, idéias, incentivo e momentos divertidos compartilhados durante a tese. Agradeço ao Sérgio que me incentivou e não me deixou desanimar perante as adversidades, o agradeço também pela amizade além do trabalho, por ter me aconselhado a começar o doutorado o mais rápido possível, me apresentando ao Dilson; por ter me avisado do concurso na UFRJ-Macaé e me incentivar a fazer, principalmente perto da prova, quando queria desistir e, principalmente, por ser um amigo que me ajuda nas horas difíceis, estando ao meu lado no pior momento da minha vida, a despedida de minha amada mãe.

Agradeço aos meus amigos e colegas de trabalho da UFRJ-Macaé pelo incentivo e apoio, em especial as minhas amigas Elisa e Monique pelos desabafos, incentivo, motivação, torcida e ao departamento de Engenharia Mecânica que aprovou meu afastamento para a dedicação exclusiva ao doutorado, viabilizando sua conclusão. Ao professor Ricardo por conseguir o contato com a Marinha do Brasil e a autorização para a realização do *HIP*, porém infelizmente devido à pandemia da Covid-19 não foi possível de se concretizar. Aproveito e agradeço também a todos da Marinha com quem entrei em contato no intuito de utilização da prensa *HIP*, em especial ao César Augusto que sempre foi muito solícito e cortês.

Muito obrigada a todos de coração, e caso tenha me esquecido de mencionar alguém, peço desculpas e agradeço de qualquer forma, pois foram muitas pessoas que contribuíram e ajudaram de alguma forma.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

DESENVOLVIMENTO DE LIGAS DE AISI 316L ENDURECIDAS POR  
DISPERSÃO DE NANO-ÓXIDOS DE ÍTRIO

Tabatta Regina de Brito Martins

Novembro/2021

Orientadores: Dilson Silva dos Santos

Sérgio Souto Maior Tavares

Programa: Engenharia da Nanotecnologia

Os aços inoxidáveis austeníticos são materiais estruturais muito importantes para os reatores nucleares de fusão e fissão, devido a sua excelente resistência à fluência em temperaturas elevadas e razoável resistência à corrosão e à oxidação em comparação aos aços inoxidáveis ferríticos. As tensões limite de escoamento e de resistência à tração e a resistência à corrosão sob tensão dos aços austeníticos são inferiores em elevadas temperaturas. A introdução de óxidos estáveis termodinamicamente, finos e dispersos através da matriz austenítica pode aprimorar significativamente a resistência mecânica e à irradiação em temperaturas altas, ampliando suas aplicações. As ligas endurecidas por dispersão de óxidos, ou ligas *ODS* (*Oxide Dispersion Strengthened*) foram desenvolvidas em aço inoxidável austenítico 316L com adições de 0,35% em peso de  $Y_2O_3$ , Ti, Cu ou todos os elementos. A moagem mecânica foi utilizada para a mistura do óxido e elementos ao AISI 316L, a sinterização foi por *SPS* (*spark plasma sintering*). As ligas foram caracterizadas por difração de raios-X, microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os ensaios de microdureza, permeação via gasosa e de espectroscopia de dessorção térmica (*TDS*) foram conduzidos para avaliação dos mecanismos de endurecimento e dos parâmetros relacionados ao transporte de hidrogênio. As ligas produzidas apresentam microdureza superior e menor difusividade de hidrogênio em comparação ao material base. Portanto, a dispersão de nano-óxidos é uma boa estratégia para a produção de materiais avançados com superiores propriedades mecânicas e relativas ao hidrogênio.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

DEVELOPMENT OF AISI 316L ALLOYS STRENGTHENED BY YTTRIUM  
NANO-OXIDES DISPERSION

Tabatta Regina de Brito Martins

November/2021

Advisors: Dilson Silva dos Santos

Sérgio Souto Maior Tavares

Department: Nanotechnology Engineering

Austenitic steels are very important structure materials for fusion and fission nuclear reactors due to their excellent creep resistance at high temperature, and reasonable corrosion and oxidation resistance compared to ferritic steels. However, the ultimate tensile properties and stress corrosion resistance of austenitic steels are inferior at high temperature. The introduction of nano-sized oxide particles are expected to improve the strength and irradiation resistance of austenitic steels, because the oxide particles are very stable even at temperature close to the melting point of the steel and can be effective barriers to the motion of dislocations during tensile deformation.

Therefore, the present work proposes a preparation of austenitic stainless steels with 0.35% wt. of  $Y_2O_3$ , Ti, Cu or all of them. They are characterized by X-ray diffraction, optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). The microhardness, gas permeation tests as well as thermal desorption spectroscopy (TDS) are conducted to evaluate the hardening mechanisms and hydrogen transport parameters. The alloys produced shows enhanced microhardness and hindered hydrogen transport. Therefore, nano-oxide dispersion is such a good strategy for producing advanced materials with superior mechanical and hydrogen-related properties.



# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
2.1	Histórico das Ligas Endurecidas por Dispersão de Óxidos .....	4
2.2	Mecanismo de Endurecimento.....	5
2.3	Teoria do Endurecimento por Dispersão .....	9
2.4	Fabricação dos Aços <i>ODS</i> .....	13
2.4.1	Rota Convencional .....	14
2.4.2	Moagem de Alta Energia.....	17
2.4.3	Compactação .....	25
2.5	Propriedades Mecânicas .....	34
2.6	Fragilização por Hidrogênio .....	44
2.6.1	Teoria da Pressão.....	46
2.6.2	Teoria da Adsorção ou da Energia Superficial.....	46
2.6.3	Teoria da Decoção .....	47
2.6.4	Teoria da Interação com Discordâncias ( <i>Local Plasticity Theories</i> ).....	47
2.6.5	Teoria da Fragilização por Formação de Hidretos .....	48
2.6.6	Fragilização por Hidrogênio nos Aços <i>ODS</i> .....	49
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>61</b>
3.1	Material .....	61
3.2	Fabricação das Ligas .....	62
3.2.1	Obtenção do Óxido de Ítrio .....	63
3.2.2	Caracterização dos Pós .....	64
3.2.3	Moagem Mecânica .....	65
3.2.4	Sinterização por <i>SPS</i> .....	66
3.2.5	Densificação dos Discos Sinterizados por <i>SPS</i> .....	68
3.2.6	Tratamento Térmico .....	70
3.3	Técnicas de Caracterização .....	70
3.3.1	Difração de Raios-X .....	70
3.3.2	Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura .....	70
3.3.3	Quantificações Baseadas na Microscopia.....	71
3.4	Ensaio .....	73
3.4.1	Microdureza.....	73

3.4.2	Permeação Gasosa .....	73
3.4.3	Espectroscopia de Dessorção Térmica ( <i>TDS</i> ) .....	75
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>78</b>
4.1	Composição Química .....	79
4.2	Ciclo Térmico do <i>SPS</i> .....	80
4.3	Densidades das Ligas Produzidas por <i>SPS</i> .....	82
4.4	Difração de Raios-X.....	86
4.5	Caracterização da Microestrutura.....	89
4.5.1	Pó de 316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Moído .....	90
4.5.2	316L HIP .....	91
4.5.3	316L CR .....	94
4.5.4	316L Moído .....	96
4.5.5	316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	97
4.5.6	316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ti .....	98
4.5.7	316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Cu .....	100
4.5.8	316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + +Cu.....	102
4.5.9	316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ti + Cu .....	104
4.6	Caracterização do Óxido de Ítrio .....	105
4.6.1	Pó.....	105
4.6.2	Dispersos nas Ligas .....	106
4.7	Tamanho de Grãos .....	110
4.8	Microdureza .....	114
4.9	Tratamento Térmico .....	120
4.10	Permeação Gasosa .....	121
4.11	Análises por <i>TDS</i> .....	135
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>140</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>142</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>143</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Variação do limite de escoamento em função da temperatura [adaptado de 22].....	9
Figura 2 – Representação do mecanismo de Orowan: (a) uma discordância em movimento encontra partículas dispersas no material; (b) as partículas interagem com a discordância, obrigando- a a contorná-las; (c) ao final da passagem da discordância formaram-se anéis de discordância ao redor das partículas; (d) Micrografia contendo exemplo de anéis (loops) ao redor de partículas incoerentes. [25].....	10
Figura 3 – Tensão cisalhante crítica versus distância vertical do plano médio do precipitado, onde $z$ é a coordenada cartesiana e $D$ é o diâmetro do precipitado [adaptado de 26]. .....	13
Figura 4 – Esquema do processamento de barras de ligas ODS comerciais [adaptado de 28].....	14
Figura 5 – Esquema dos processos concorrentes durante a moagem de alta energia [2]. .....	15
Figura 6 – Variação do tamanho das partículas, cristalito e deformação da rede em função do tempo de moagem de alta energia [adaptado de 40].....	18
Figura 7 – Curva microdureza <i>versus</i> tempo de moagem (a) e curvas de tensão limite de escoamento, limite de resistência à tração e dureza em função do tempo de moagem (b) [adaptado de 41].....	19
Figura 8 – Contribuição das partículas dispersas ( $\sigma_{dis}$ ), do tamanho de grãos ( $\sigma_{H-P}$ ) e $\sigma_m$ da matriz no limite de escoamento [adaptado de 41].....	19
Figura 9 – Esquema mostrando a evolução na estrutura e no tamanho da partícula de ítria durante a moagem de alta energia e o recozimento subsequente [adaptado de 42].....	20
Figura 10 – Difração de raios-X para o aço 304 (a) e 316 (b) [adaptado de 49].....	21
Figura 11 – Curvas de tração, taxa de deformação de $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [adaptado de 58]. .....	24
Figura 12 – Comparação do alongamento total e da tensão limite de escoamento entre os métodos de compactação [adaptado de 73].....	30
Figura 13 – Diagrama comparativo de alongamento total e limite de escoamento de vários tipos de aços inoxidáveis em temperatura ambiente [82].....	34
Figura 14 – Propriedades de tração do aço 304 e 304 ODS [adaptado de 60].....	35
Figura 15 – Comparação entre as propriedades de tração dos aços 304 ODS estudados por Zhou [adaptado de 83].....	35
Figura 16 – Evolução da tensão limite de escoamento e da dureza Vickers em função da temperatura para diferentes formas de processamento de um aço Eurofer 97 [adaptado de 84]. .....	36
Figura 17 – Tensão limite de resistência <i>versus</i> alongamento total à temperatura ambiente. ....	38
Figura 18 – Distribuição do tamanho das partículas [adaptado de 98].....	41
Figura 19 – Microdureza Vickers após HIP e tratamento térmico. [adaptado de 99]. ..	42
Figura 20 – Curvas de energia absorvida <i>versus</i> temperatura para diferentes taxas de resfriamento para um aço 9Cr ODS, onde $WC$ é resfriamento em água, $AC$ ao ar e $FC$ ao forno [adaptado de 101].....	44

Figura 21 – Representação das teorias de fragilização por hidrogênio [ <i>adaptado de</i> 106]. .....	46
Figura 22 – Esquema dos Mecanismos a) HELP; b) HEDE adaptado de [114]. ....	48
Figura 23 – Efeito do Hidrogênio sobre a curva tensão versus deformação do aço ODS K2 (a) longitudinal (paralela à direção de extrusão) e (b) transversal (perpendicular à direção de extrusão) [adaptado de 118]. ....	49
Figura 24 – Esquema dos precipitados encontrados [adaptado de 119]. ....	51
Figura 25 – Esquema de captação e transporte de H no aço ODS proposto pelos autores Michler e Balogh [adaptado de 119]. ....	53
Figura 26 – Curva tensão versus deformação para os aços (a) Eurofer e ODS (b) [adaptado de 123]. ....	55
Figura 27 – Esquema do possível mecanismo de HIC (a) nucleação e (b) propagação [adaptado de 124]. ....	56
Figura 28 – (a) Micrografia de uma partícula de óxido distorcida (linha vermelha é a área de medição do EDS); (b) perfis de intensidade: área I - matriz, área II - zona distorcida, área III - partícula de óxido [adaptado de 126]. ....	58
Figura 29 – Simulação de células (a), no início e (b) no final da simulação por dinâmica molecular. As esferas amarelas são átomos de ferro, esfera azul é o átomo de hidrogênio, esferas cinza e vermelha são, respectivamente, o ítrio e o oxigênio [126].	59
Figura 30 – Esquema de fabricação das ligas ODS, moída, CR, HIP e solubilizada. ....	63
Figura 31 – Etapas da oxidação do ítrio. ....	64
Figura 32 – Micrografias realizadas por MEV dos pós empregados na fabricação das ligas: (a) 316L, (b) Ti, (c) Cu e (d) óxido de ítrio. ....	65
Figura 33 – Montagem da matriz utilizada no SPS. ....	67
Figura 34 – Ciclo térmico da sinterização por SPS. ....	68
Figura 35 – Discos produzidos por SPS antes e após o torneamento para a remoção da folha de grafite. ....	68
Figura 36 – Grãos revelados da liga 316L Moído. ....	71
Figura 37 – Procedimento para aferição da fração de poros (a) imagem original e (b) imagem binária, onde os pixels pretos são os poros. ....	72
Figura 38 – Bancada de teste de permeação gasosa. ....	74
Figura 39 – Fluxo normalizado de hidrogênio a 350°C através da amostra 316L Moído. ....	75
Figura 40 – Bancada de teste para TDS. ....	77
Figura 41 – Ciclo térmico de sinterização por SPS: (a) todo o processo e (b) detalhe da temperatura de manutenção. ....	81
Figura 42 – Micrografias por MO: (a) 316L CR, (b) 316L HIP, (c) 316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (d) 316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ti, (e) 316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Cu, (f) 316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + +Cu, (g) 316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ti + Cu e (h) 316L Moído. ....	83
Figura 43 – Comparação da densidade relativa das ligas estudadas com a literatura. ...	86
Figura 44 – Difratogramas: (a) pós utilizados na fabricação das ligas e (b) material sinterizado. ....	87
Figura 45 – Micrografias por MEV (a) 316L atomizado a gás, (b) Liga 316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após a moagem mecânica, (c) maior aumento de (b) e (d) EDS de (c). ....	91

Figura 46 – Micrografia por MEV (a) 316L HIP com reagente de ácido oxálico, (b) <i>EDS</i> pontual 1 e (c) <i>EDS</i> pontual 3.....	93
Figura 47 – Micrografia por MEV (a) 316L HIP, (b) <i>EDS</i> pontual 1 e (c) <i>EDS</i> pontual 2. ....	94
Figura 48 – Micrografias por MEV (a) 316L CR com ataque de ácido oxálico, (b) detalhe e (c) <i>EDS</i> da região 1. ....	95
Figura 49 – Micrografias por MEV (a) 316L Moído com reagente ácido oxálico, (b) 316L Moído sem ataque e (c) <i>EDS</i> pontual.....	97
Figura 50 – Micrografias por MEV do 316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> reveladas por ácido oxálico (a) utilizando o detector de elétrons secundários e (b) de elétrons retroespalhados com maior magnitude. ....	98
Figura 51 – Micrografias por MEV com reagente de ácido oxálico (a) Liga 316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ti (b) detalhe do precipitado e (c) <i>EDS</i> pontual do precipitado. ....	99
Figura 52 – Micrografias por MEV (a) Liga 316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ti (b) áreas ricas em Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (c) áreas ricas em Ti.....	100
Figura 53 – Micrografias por MEV do 316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Cu reveladas por ácido oxálico (a) utilizando o detector de elétrons retroespalhados, (b) de elétrons secundários com maior magnitude e (c) mapa de <i>EDS</i> de (b). ....	101
Figura 54 – Micrografias por MEV de 316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + +Cu (a) utilizando o detector de elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados com maior aumento. ....	102
Figura 55 – Mapa de <i>EDS</i> da região ilustrada na Figura 54 (b). ....	103
Figura 56 – Micrografias por MEV da liga 316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ti + Cu utilizando detectores de elétrons (a) secundários, (b) retroespalhado e (c) <i>EDS</i> da partícula em (b). ....	104
Figura 57 – Caracterização por MEV (a) pó do óxido de ítrio (b) <i>EDS</i> pontual.....	105
Figura 58 – Micrografias por MEV (a) distribuição do óxido de ítrio, (b) localização destes sobre os microporos.....	106
Figura 59 – Micrografias por MEV (a)-(b) distribuição de tamanhos dos óxidos de ítrio: partículas maiores e (c)-(d) combinação dos sinais dos detectores de elétrons secundários e retroespalhados com o mesmo aumento da imagem correspondente. ....	108
Figura 60 – Micrografia por MEV da distribuição de tamanhos dos óxidos de ítrio: partículas menores, (a)-(d) aumento de 80.000X e (e)-(h) aumento de 120.000X.....	109
Figura 61 – Micrografias por OM, reveladas por ácido nítrico, para a comparação dos diferentes métodos de fabricação: (a) solubilizado, (b) <i>HIP</i> , (c) <i>SPS</i> e (d) moagem + <i>SPS</i> , magnitude: 1200X.....	111
Figura 62 – Micrografias por MO das ligas 316L <i>ODS</i> , reveladas por ácido nítrico: (a) 316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (b) 316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ti, (c) 316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Cu, (d) 316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + +Cu e (e) 316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ti + Cu, magnitude: 1200X.....	112
Figura 63 – Tamanho de grãos <i>versus</i> material estudado.....	113
Figura 64 – Microdureza <i>versus</i> processo de fabricação.....	116
Figura 65 – Microdureza <i>versus</i> densidade relativa das ligas estudadas e uma comparação com a literatura.....	117
Figura 66 – Microdureza <i>versus</i> o inverso do quadrado do tamanho de grãos. ....	119
Figura 67 – Comparação de microdureza entre as ligas estudadas e a literatura. ....	120
Figura 68 – Fluxo e pressão de Argônio <i>versus</i> tempo para o aço 316L CR. ....	122

Figura 69 – Micrografia por MO da amostra 316L CR, mostrando dimensões de poros. .....	122
Figura 70 – Fluxo de hidrogênio <i>versus</i> tempo: (a) fluxo normalizado, (b) detalhe inicial da curva (a), (c) fluxo em $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ e (d) detalhe inicial da curva (c). ....	124
Figura 71 – Fluxo de hidrogênio <i>versus</i> tempo para todas as temperaturas ensaiadas: (a) 316L HIP e (b) 316L + $\text{Y}_2\text{O}_3$ . ....	126
Figura 72 – Fluxo de hidrogênio, a 350°C, aferido pelo espectrômetro e pelo fluxímetro e fluxo teórico <i>versus</i> tempo: (a) 316L HIP e (b) 316L + $\text{Y}_2\text{O}_3$ . ....	128
Figura 73 – Fluxo teórico <i>versus</i> tempo a 350°C para todos os materiais estudados: (a) fluxo normalizado, (b) detalhe de (a), (c) fluxo em $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ e (d) detalhe de (c). ...	129
Figura 74 – Gráfico de Arrhenius para o coeficiente de difusão em função do inverso da temperatura absoluta. ....	134
Figura 75 – Espectros de dessorção para as ligas: (a) 316L Solubilizada, (b) 316L HIP, (c) 316L Moída e (d) 316L + $\text{Y}_2\text{O}_3$ . ....	136
Figura 76 – Espectros de dessorção para as ligas: (a) 316L + $\text{Y}_2\text{O}_3$ + Ti, (b) 316L + $\text{Y}_2\text{O}_3$ + Cu, (c) 316L + $\text{Y}_2\text{O}_3$ + Cu e (d) 316L + $\text{Y}_2\text{O}_3$ + Ti + Cu. ....	137

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relação entre os mecanismos de endurecimento e a temperatura de fusão absoluta [ <i>adaptado de 14</i> ]. .....	6
Tabela 2 – Propriedades mecânicas de tração dos aços: <i>ODS</i> EUROFER 97 com 0,3%, 0,5% de ítria (em peso) e do EUROFER 97 [ <i>adaptado de 34</i> ]. .....	16
Tabela 3 – Rotas de processamento das ligas <i>ODS</i> [ <i>adaptado de 58</i> ]. .....	24
Tabela 4 – Comparação entre as propriedades mecânicas para ligas sinterizadas a 1000°C [ <i>adaptado de 80</i> ]. .....	33
Tabela 5 – Endurecimento devido aos defeitos cristalinos, calculado pela Equação 7 [ <i>adaptado de 84</i> ]. .....	37
Tabela 6 – Composição química típica dos aços <i>ODS</i> estudados na literatura, Fe em balanço. ....	38
Tabela 7 – Resumo das propriedades mecânicas e composição química dos aços austeníticos <i>ODS</i> . [ <i>adaptado de 97</i> ]. .....	40
Tabela 8 – Composição química dos aços <i>ODS</i> (K1, K2 e K4) e <i>RMS</i> 9Cr-2W [118]. ..	49
Tabela 9 – Energia de Ligação de alguns Aprisionadores [ <i>adaptado de 119</i> ]. .....	51
Tabela 10 – Resultados dos Ensaio de Tração [ <i>adaptado de 119</i> ]. .....	52
Tabela 11 – Composição química das ligas de AISI 316L, com o Fe em balanço. ....	62
Tabela 12 – Reagentes utilizados na microscopia. ....	71
Tabela 13 – Densificação das ligas produzidas. ....	82
Tabela 14 – Quantificação de fases presentes nos pós. ....	88
Tabela 15 – Influência do tratamento térmico à 500°C durante 4h na microdureza da liga 316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + + Cu. ....	121
Tabela 16 – Influência do tamanho de grãos, poros, presença de Ti, Cu e óxido de ítrio na difusividade de H. ....	132
Tabela 17 – Parâmetros relacionados ao transporte de hidrogênio. ....	134

## 1 INTRODUÇÃO

As ligas endurecidas por dispersão de óxidos, ou ligas *ODS* do inglês *Oxide Dispersion Strengthened alloys*, surgiram com o objetivo de ampliar sua utilização em temperaturas elevadas. A distribuição fina e homogênea dos óxidos através da matriz tem os seguintes benefícios: (1) impede o movimento de discordâncias pelo mecanismo de Orowan; (2) estabiliza os contornos de grãos, impedindo o seu crescimento, portanto aumenta a resistência à fluência; (3) aprisionam o H, He e outras partículas, evitando o inchamento (*swelling*) na indústria nuclear [1].

Essas ligas são fabricadas por metalurgia do pó, onde a liga base é misturada ao óxido endurecedor por moagem mecânica de alta energia. A compactação é realizada geralmente por prensagem isostática a quente (*HIP*), sinterização por plasma pulsado (*SPS*) ou extrusão a quente (*HE*). O *HIP* produz um material isotrópico, porém com menor ductilidade e tenacidade à fratura comparado ao *HE*. O *SPS* é um processo que necessita de um tempo muito curto de fabricação e resulta em um material com grãos refinados. Um tratamento termomecânico pode ser efetuado após a consolidação para melhorar as propriedades mecânicas. Os parâmetros de fabricação, assim como a rota utilizada (ordem e processos de fabricação selecionados), interferem nas propriedades mecânicas das ligas *ODS*. O óxido de ítrio é o mais utilizado, devido a sua estabilidade termodinâmica em temperaturas superiores a 2000°C e à baixa solubilidade na matriz ferrosa à temperatura ambiente [2-4].

A primeira liga *ODS* foi desenvolvida antes de 1910 por metalurgia do pó convencional, porém esse método era limitado a pequenos tamanhos. Em 1958, progressos no processamento permitiram a obtenção de peças maiores e com preços elevados. A partir de 1970, a confecção de ligas por moagem mecânica de alta energia inseriu um processo promissor para a fabricação dessas ligas. [3]. As ligas *ODS* foram desenvolvidas exclusivamente por empresas privadas nos Estados Unidos e no Reino Unido até meados de 1980. A partir desta data, os governos do Japão, da Alemanha e da Áustria começaram a investir na pesquisa e no desenvolvimento das mesmas [4].

As ligas *ODS* são divididas, principalmente, em dois grupos: ligas a base de Fe e a base de Ni. As ligas a base de ferro contém Cr, Al, Ti, Mo e adições de 0,25-0,75% de óxido de ítrio, enquanto que as ligas a base de níquel possuem uma composição mais complexa. Além disso, elas possuem as mais variadas aplicações: lâminas e câmaras de



turbinas a gás, câmara de pré-combustão de motores a diesel, equipamentos para ensaio de tração em elevada temperatura, equipamento para ensaio de fluência, peças de fornos, reatores nucleares, câmaras de incineração de lixo nuclear e os novos reatores nucleares avançados [4-5].

O aço ODS 9Cr foi desenvolvido pela agência de energia atômica do Japão para aplicações em revestimentos de elementos do combustível do reator rápido de sódio. A sua composição química padrão é de 9Cr-0,13C-0,2Ti-2W-0,35Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com microestrutura de martensita revenida [6]. A transformação martensítica proporciona uma isotropia favorável na microestrutura homogênea e nas propriedades mecânicas, porém a transformação só ocorre com teores de Cr até 13% [5]. Portanto, a quantidade de cromo foi selecionada em termos de ductilidade, tenacidade à fratura e resistência à corrosão. A concentração de Ti foi escolhida para balancear a resistência e a capacidade de trabalho a frio, 2% de W aperfeiçoa a resistência em elevadas temperaturas devido ao endurecimento por solução sólida [6].

Os aços inoxidáveis austeníticos são materiais estruturais muito importantes para os reatores nucleares de fusão e fissão devido à sua excelente resistência à fluência em temperaturas elevadas e razoável resistência à corrosão e a oxidação comparada ao aço inoxidável ferrítico. Entretanto, suas propriedades de resistência à tração e resistência à corrosão sob tensão são inferiores em temperaturas elevadas. Além disso, o inchamento severo causado pela irradiação é o principal fator limitante de desempenho para a aplicação dos aços inoxidáveis austeníticos em reatores nucleares avançados. A introdução de óxidos, estáveis termodinamicamente, finos e dispersos através da matriz austenítica pode aperfeiçoar significativamente a resistência mecânica em temperaturas altas, como já foi demonstrado para os aços ODS ferrítico-martensíticos. Ademais, a interface entre os óxidos e a matriz pode aprisionar átomos de He ou H, melhorando a resistência à irradiação ou à fragilização por hidrogênio [7].

Nesse sentido, o presente trabalho tem o propósito de produzir ligas de aço inoxidável austenítico AISI 316L por moagem mecânica e sinterização por *spark plasma sintering* (SPS). A composição química das ligas é: 316L com adição de 0,35% em peso de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a mesma adição de ítria em conjunto com (0,35% em peso) de Ti, Cu e ambos os elementos, além de uma liga contendo 0,35% em peso de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1,5% de Cu, para que o efeito deste elemento na microestrutura possa ser analisado. O óxido de ítrio é produzido por oxidação interna a partir do ítrio metálico e moagem mecânica. As ligas são caracterizadas por difração de raios-X, microscopia ótica (MO) e microscopia

eletrônica de varredura (MEV). A densificação é avaliada pelo método de Arquimedes e por imagens. A microdureza é medida e o tamanho de grãos é estimado para a verificação da relação entre estas propriedades. Os ensaios de permeação via gasosa são conduzidos para avaliar o transporte de hidrogênio através das ligas produzidas. Os ensaios de espectroscopia de dessorção térmica (*TDS*) são realizados para investigar os sítios aprisionadores de hidrogênio presentes nas ligas *ODS* sinterizadas por *SPS*. Além disso, os ensaios e caracterizações também são efetuados em uma barra de AISI 316L fabricada por prensagem isostática a quente (*HIP*), em uma chapa comercial solubilizada, no pó atomizado sinterizado por *SPS* e no pó moído, sem nenhuma adição, sinterizado por *SPS*. O objetivo é avaliar os efeitos dos nano-óxidos e dos processos de fabricação nas propriedades mecânicas e nos parâmetros relacionados ao transporte de hidrogênio. As ligas *ODS* produzidas foram, de fato, endurecidas pela dispersão de nano-óxidos em conjunto com o endurecimento pelo refino de grãos. As ligas apresentaram o pico de dessorção referente aos óxidos de ítrio e a difusividade, a 350°C, foi inferior em relação à barra *HIP*. Portanto, a produção de ligas *ODS* por moagem mecânica e *SPS* é uma boa estratégia para a confecção de materiais avançados com superior microdureza e transporte de hidrogênio reduzido em comparação ao material base.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta um breve histórico dos materiais endurecidos por dispersão de nano-óxidos, aborda sobre seus mecanismos de endurecimento com foco para o endurecimento por dispersão. A rota de fabricação empregada pela empresa austríaca PLANSEE AG é a mais usual para a fabricação dos aços e ligas *ODS*. A moagem mecânica de alta energia e as formas de compactação também são amplamente discutidas. A influência desses processos e de outros parâmetros de interesse sobre as propriedades mecânicas permite a seleção da melhor rota de fabricação e materiais a serem empregados. A fragilização por hidrogênio é recorrente em materiais de resistência mecânica muito elevada aplicados em meios agressivos em que há fontes de hidrogênio. Portanto, a fragilização por hidrogênio aplicada aos aços *ODS* é também apresentada.

### 2.1 Histórico das Ligas Endurecidas por Dispersão de Óxidos

O reforço de materiais metálicos por dispersão de óxidos é estudado desde 1910, quando Coolidge publicou o seu trabalho sobre a adição de tória ( $\text{ThO}_2$ ) em matriz de tungstênio com o objetivo de retardar o crescimento de grãos em temperaturas elevadas. O material foi produzido por metalurgia do pó convencional, porém este método era inadequado para a produção de componentes grandes. [3, 8, 9]. A liga SAP (*Sintered Aluminum Powder*) foi desenvolvida comercialmente a partir da década de 1950. Este material consistia em uma liga de alumínio reforçada por partículas de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [9]. Já em 1958, é a vez de ligas de níquel serem endurecidas por dispersão de tória, foi considerado o marco principal do desenvolvimento de materiais *ODS*. O “níquel TD” ou níquel toriado foi desenvolvido pela DuPont através da mistura de pó muito fino de óxido com o pó da matriz para alcançar o endurecimento apropriado. Entretanto, o preço dos materiais produzidos desta forma era muito elevado [3, 4, 9, 10]. O processo de moagem de alta energia foi introduzido como um novo método para a produção de novas ligas *ODS* [2, 9]. Esta técnica ainda é a mais utilizada para fabricação de materiais *ODS* [2, 3, 9, 11]. A aplicação da dispersão de ítria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) em matriz de aços com o objetivo de aperfeiçoar as suas propriedades para as aplicações nucleares foi investigada pela INCO, por volta de 1978 [9, 12]. Já no final da década seguinte, as ligas a base de Fe contendo: Cr, Al, Ti, Mo, teores de C reduzidos e óxido de ítrio (0,5%

em peso) foram pesquisadas. A finalidade destas pesquisas era ampliar às aplicações das ligas ferrosas devido à dispersão do óxido de ítrio [13]. Desde então, o endurecimento por dispersão de óxidos foi investigado para inúmeros materiais, entre eles: diversos aços, ligas: de níquel, alumínio, tugnestênio, cobre [9]. No início dos anos 1990, os aços ferríticos-martensíticos *ODS* passaram a atrair a atenção para sua aplicação na indústria nuclear. Desta forma, as pesquisas sobre o endurecimento por dispersão de óxidos foram concentradas sobre estes aços [3, 9, 12]. Entretanto, a estabilidade de fase destes materiais em temperaturas elevadas é um problema. A utilização de teores de cromo mais elevados para aperfeiçoar sua resistência à corrosão tende a conduzir a separação de fases, após ciclo térmico ou irradiação, degradando assim suas propriedades mecânicas, especialmente a temperatura de transição dúctil-frágil. Portanto, os aços inoxidáveis austeníticos; com superior resistência à corrosão e à fluência, porém menor resistência mecânica e ao inchamento por irradiação; passaram a concentrar as pesquisas de materiais *ODS*. A dispersão de óxidos através da matriz do aço austeníticos pode aumentar sua resistência mecânica e ao inchamento por irradiação e manter sua superior resistência à fluência e à corrosão. Deste modo, os aços austeníticos *ODS* se tornam materiais competitivos para a fabricação da estrutura dos reatores nucleares [12].

## 2.2 Mecanismo de Endurecimento

A microestrutura complexa e a excelente resistência à fluência das ligas *ODS* são resultantes da combinação dos seguintes mecanismos de endurecimento: encruamento, solução sólida, redução do tamanho de grãos e dispersão de partículas finas ao longo da matriz. Essas técnicas de endurecimento se baseiam no princípio de restrição ao movimento das discordâncias, resultando, desta forma, em um material mais resistente. A contribuição individual desses diferentes mecanismos de endurecimento ainda não está estabelecida. Entretanto, o limite de escoamento  $\sigma_y$ , geralmente, é uma função de algumas componentes importantes, como apresentado na Equação 1 [14]:

$$\sigma_y = f(\sigma_p + \sigma_d + \sigma_{gb} + \sigma_{ss} + \sigma_{lf}) \quad (1)$$

Onde:  $\sigma_y$  = limite de escoamento,  $\sigma_p$  = incremento na resistência devido a dispersão das partículas,  $\sigma_d$  = aumento na resistência devido a densidade de discordâncias,  $\sigma_{gb}$  = endurecimento devido a redução do tamanho de grãos,  $\sigma_{ss}$  = endurecimento por solução sólida e  $\sigma_{lf}$  = fricção intrínseca da rede que pode ser desconsiderada para temperaturas elevadas.

A eficácia do mecanismo de endurecimento está relacionada com sua temperatura efetiva que é expressa em termos da temperatura de fusão,  $T_m$ , do metal ou liga. A Tabela 1 apresenta esta relação para os mecanismos de endurecimento presentes nas ligas ODS [14]. A análise da tabela mostra que as técnicas de endurecimento mais viáveis para aumentar a resistência do material em elevadas temperaturas são o endurecimento por precipitação e por dispersão, pois permitem sua aplicação em temperaturas superiores a metade da temperatura de fusão ( $> 0,5T_m$ ).

Tabela 1 – Relação entre os mecanismos de endurecimento e a temperatura de fusão absoluta [adaptado de 14].

Mecanismo de Endurecimento	Temperatura Efetiva [K]	Efeito Principal
Encruamento	$\sim 0,3 T_m$	Interação discordância-discordância
Refino de Grãos	$\sim 0,3 T_m$	Interação contorno-discordância
Solução Sólida	$\sim 0,4 T_m$	Interação campo de tensão da rede-discordância
Precipitação	$\sim 0,6 T_m$	Partículas de segunda fase metaestáveis que impedem o movimento das discordâncias
Dispersão	$\sim 0,9 T_m$	Partículas de segunda fase insolúvel que estabiliza os grãos, subgrãos e a deformação

O endurecimento devido ao encruamento é anulado em temperaturas de trabalho relativamente baixas. Enquanto que o endurecimento por solução sólida, com adições de W e Mo, é, provavelmente, pouco efetivo em elevadas temperaturas devido à habilidade das discordâncias se moverem por processos não conservativos através da assistência de energia térmica. Embora os grãos finos sejam estáveis nessas ligas às temperaturas altas, eles resultam em caminhos de grande difusividade, ocasionando fluência térmica. O limite de escoamento  $\sigma_y$  em baixas temperaturas para os materiais policristalinos está relacionado com o tamanho de grãos pela Equação de Hall-Petch (Equação 2) [16]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (2)$$

Onde  $\sigma_0$  é a tensão de fricção na ausência do contorno de grão,  $k_y$  é uma constante positiva do material que depende da resistência imposta ao movimento das discordâncias pelo contorno de grãos e  $d$  é o tamanho de grãos. A Equação de Hall-Petch foi explicada por vários modelos como um empilhamento de discordâncias nos contornos de grãos, que agem como uma fonte de discordâncias, e pela influência do tamanho de grãos na densidade de discordâncias. Quando  $d > 10 \mu\text{m}$ , ou seja, materiais policristalinos convencionais, o termo  $d^{-1/2}$  na Equação 2 pode ser desprezado para as ligas *ODS*. Para  $10 \mu\text{m} > d > 100 \text{ nm}$  a relação de Hall-Petch está de acordo com os resultados experimentais. Porém, se  $d < 20 \text{ nm}$ , grãos nanocristalinos, essa relação perde a validade e um valor limiar é esperado como o limite de escoamento máximo que pode ser atingido. Em outras palavras, o coeficiente angular da equação se torna negativo para tamanhos de grãos menores que o valor crítico, esse fenômeno é conhecido como Efeito Hall-Petch Inverso. Além disso, essa transição no coeficiente angular ocorre, normalmente, para tamanhos de grãos entre 20 e 100 nm [17, 18].

O endurecimento por precipitação possui desvantagens quando os precipitados formados, em altas temperaturas, se tornam metaestáveis. Em baixas temperaturas há uma solução sólida supersaturada, com a formação de precipitados que incluem: carbeto, nitreto e compostos intermetálicos, para os materiais a base de Fe. Esses precipitados impedem o movimento das discordâncias, melhorando, assim, a resistência do material. Porém, com o aumento da temperatura, o precipitado metaestável coalesce ou se dissolve, ocasionando a perda da resistência que a precipitação havia proporcionado.

Já o conceito de endurecimento por dispersão se baseia na introdução de uma segunda fase insolúvel até temperaturas próximas ao ponto de fusão da matriz, sendo essa a premissa dos sistemas *ODS*. A dispersão de partículas de óxidos estáveis através da matriz supera muitas desvantagens da utilização do endurecimento por precipitação convencional, entretanto essa inovação tem algumas dificuldades. As técnicas de fusão convencionais não são adequadas para o processamento das ligas *ODS*, justamente pela grande diferença no ponto de fusão e na densidade entre a matriz e o óxido, e a insolubilidade termodinâmica das partículas de óxidos dispersas.

Chauhan e colaboradores [19] estudaram os mecanismos de endurecimento nos aços *ODS* com 9 e 14%Cr através de observações no MET (microscópio eletrônico de

transmissão), EBSD (*electron backscatter diffraction*). O mecanismo de endurecimento predominante é devido às partículas dispersas que é responsável por mais de 45% do limite de escoamento para os aços *ODS* estudados. O endurecimento causado pelas discordâncias e pela redução do tamanho de grãos são mecanismos secundários a temperatura ambiente.

Shen *et al.* [20] elaboraram uma pesquisa similar a feita por Chauhan, porém eles usaram o aço *ODS* 12% Cr, corroborando com seus resultados. Ambos os autores verificaram que a contrubuição das partículas dispersas e da densidade de discordâncias no limite de escoamento, a temperatura ambiente, é a soma quadrática de suas raízes quadradas, já a contribuição devido ao tamanho de grãos é uma soma linear. A diferença entre as duas abordagens foi que Chauhan desprezou a parcela devido ao endurecimento por solução sólida, obtendo assim um limite de escoamento muito próximo ao valor experimental. Li e coautores [21] fizeram um estudo similar ao de Shen para o aço *ODS* 15% Cr siterizado a plasma (*SPS – Spark Plasma Sintering*), confirmando assim seus resultados.

O mecanismo de endurecimento a temperaturas entre -196 e 1000°C foi investigado por Kim *et al.* para o aço *ODS* 14YWT (Fe–14Cr–3W–0,4Ti–0,25Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [22]. A Figura 1 mostra a variação do limite de escoamento em função da temperatura, apresentando três regiões distintas. Na primeira região, o limite de escoamento decresce rapidamente até a temperatura ambiente, onde aproximadamente um patamar ocorre até 400°C, seguido por uma redução ainda maior que na primeira região para temperaturas elevadas. Esse comportamento demonstra que há uma forte contribuição de mecanismos termicamente ativados a baixas e elevadas temperaturas (regiões 1 e 3, na Figura 1), enquanto que na região 2 o mecanismo predominante é o endurecimento devido as partículas de óxido dispersas, conforme Chauhan, Shen e Li comprovaram em suas pesquisas.

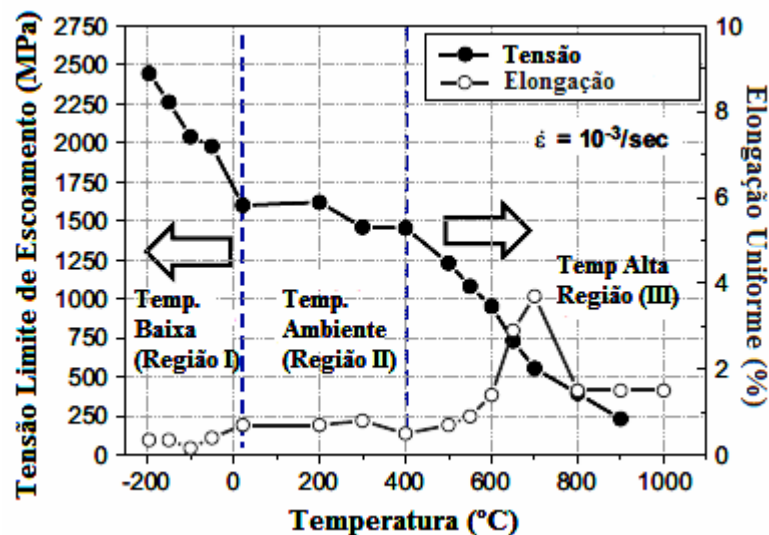


Figura 1 – Variação do limite de escoamento em função da temperatura [adaptado de 22]

### 2.3 Teoria do Endurecimento por Dispersão

A resistência mecânica em altas temperaturas e a resistência à fluência das ligas ODS são notavelmente melhoradas pela dispersão uniforme de partículas de segunda fase extremamente finas [23]. As partículas de segunda fase dos aços ODS podem ser divididas em duas categorias. Na primeira categoria se enquadram as partículas grosseiras, com tamanhos superiores a 100 nm, com baixa densidade e sua composição química é substancialmente diferente dos nano-óxidos dispersos, sendo, por isso, chamados de precipitados. Essas partículas grandes possuem pequena influência na resistência e ductilidade e são raramente objetos de investigações detalhadas. Em contrapartida, o segundo grupo é caracterizado pelos nano-óxidos com elevada densidade e fração volumétrica, são considerados o principal agente no aperfeiçoamento da resistência à fluência, resistência à irradiação e resistência em altas temperaturas [24]. Eles servem como obstáculos termodinamicamente estáveis ao movimento das discordâncias. É, conseqüentemente, considerado somente o endurecimento advindo das partículas de nano-óxidos.

As partículas de segunda fase podem agir de duas formas distintas para dificultar o movimento das discordâncias. Elas podem ser partículas fortes e impenetráveis, obrigando a discordância a fazer um anel ao seu redor, e assim continuar seu movimento, como mostra a Figura 2. Esse tipo de interação partícula-discordância é conhecido como endurecimento Orowan. Por outro lado, as partículas podem atuar



como partículas coerentes através das quais as discordâncias podem passar, através de um corte na partícula, porém apenas com tensões muito superiores aquelas requeridas para movimentar as discordâncias através da matriz. Em ambos os casos, é necessário um aumento de tensão para movimentar as discordâncias através da matriz contendo partículas de segunda fase dispersas. Em muitos sistemas endurecidos por dispersão é provável que ambos os mecanismos operem, onde um mecanismo domina, tipicamente, o outro [25].

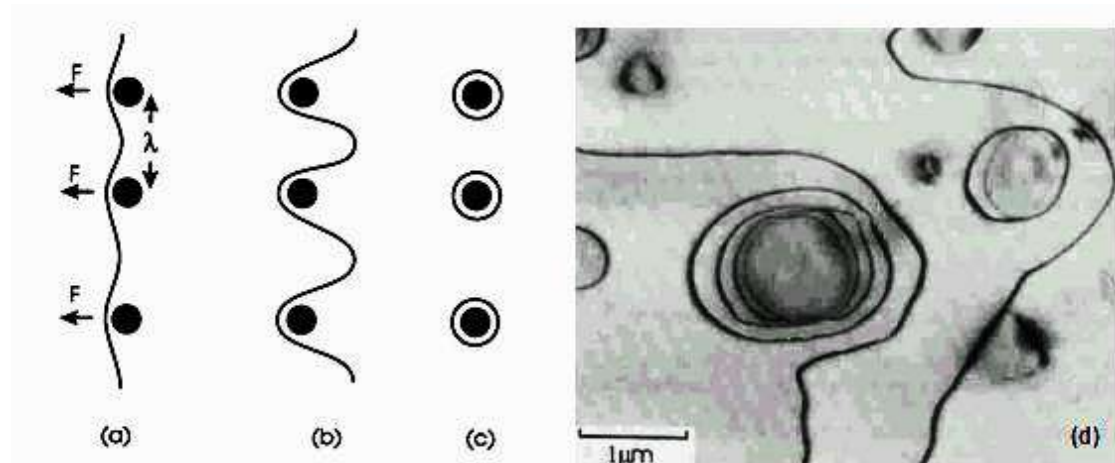


Figura 2 – Representação do mecanismo de Orowan: (a) uma discordância em movimento encontra partículas dispersas no material; (b) as partículas interagem com a discordância, obrigando-a a contorná-las; (c) ao final da passagem da discordância formaram-se anéis de discordância ao redor das partículas; (d) Micrografia contendo exemplo de anéis (*loops*) ao redor de partículas incoerentes. [25]

O mecanismo de interação partícula-discordância é bastante influenciado pela resistência da partícula, que é geralmente proporcional ao seu tamanho. Quando a partícula é menor que um tamanho crítico, as partículas são fracas e deformáveis e o mecanismo de corte domina. A tensão requerida para a discordância cortar uma partícula de óxido é dada pela Equação 3 [14]:

$$\Delta\tau_{corte} = \frac{\gamma\pi d}{2b\lambda} \quad (3)$$

Onde  $\gamma$  é a energia da superfície criada pela discordância em corte,  $d$  é diâmetro da partícula,  $b$  é o vetor de burgers e  $\lambda$  é o espaçamento interpartícula. Kubena *et al.* [14] estimaram, de forma grosseira, um valor muito elevado para  $\Delta\tau_{corte}$  (em torno de 10 GPa), usando  $\gamma = 20 \text{ J/m}^2$ ,  $d = 2,2 \text{ nm}$  e  $\lambda = 30\text{-}40 \text{ nm}$ . A tensão necessária ao

mecanismo de corte é maior, até mesmo, que a tensão teórica para o ferro, fazendo com que esse mecanismo seja energeticamente desfavorável.

No caso de partículas grandes e incoerentes, as partículas são fortes e indeformáveis, logo a interação partícula-discordância é controlada principalmente pelo mecanismo Orowan. O resultado líquido da passagem de uma discordância pela matriz é a geração de mais discordâncias na forma de anéis (*loops*) de Orowan (Figura 2) sobre a partícula. A tensão cisalhante crítica aumenta além daquela para um material sem as barreiras dispersas,  $\Delta\tau_0$  é calculado pela Equação 4:

$$\Delta\tau_0 = \frac{\alpha G b}{\lambda} \quad (4)$$

Onde  $\alpha$  é o coeficiente de resistência da barreira,  $G$  é o módulo de cisalhamento,  $b$  é o vetor de burgers e  $\lambda$  é o espaçamento interpartícula. Quando a barreira é impenetrável  $\alpha = 1$ , o que é conhecido como endurecimento Orowan. Esse resultado mostra que a tensão limite de escoamento varia inversamente com o espaçamento entre as partículas.

A Equação de Orowan (Equação 4) base foi modificada para introduzir estimativas mais refinadas da tensão referente às discordâncias, usando o espaçamento planar e adicionando um coeficiente de correção. Esta abordagem gera várias versões da equação, onde a mais comum é a equação de Orowan-Ashby, apresentada na Equação 5:

$$\Delta\tau_0 = \frac{0,13 G b}{\lambda} \ln \frac{r}{b} \quad (5)$$

Na equação 5, a partícula foi considerada esférica. O  $\Delta\tau_0$  é a tensão local necessária para o movimento da discordância no plano de deslizamento. Para relacionar essa tensão de cisalhamento ( $\Delta\tau_0$ ) com o limite de escoamento (Equação 6) de um material policristalino na escala macroscópica, um fator de orientação médio é adicionando. O  $M$  é conhecido como fator de Taylor e o valor mais apropriado para metais e ligas ccc (cúbico de corpo centrado) é 3,06 [15].

$$\Delta\sigma_0 = M \Delta\tau_0 \quad (6)$$

Com o objetivo de obter uma compreensão mecanística da interação entre as discordâncias na matriz ferrosa e os precipitados  $Y_2O_3$  das ligas *ODS*, Takahashi e co-autores [26] utilizaram um modelo atomístico contínuo. Os autores verificaram que um

possível sistema de deslizamento para a partícula de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  é  $\{1\ 0\ 0\} \langle 1\ 1\ 0 \rangle$ , enquanto que para a matriz de Fe é  $\{1\ 1\ 0\} \langle 1\ 1\ 1 \rangle$ , desta forma a discordância precisa trocar de sistema de deslizamento quando alcança a interface matriz-precipitado, para que possa deslizar pela partícula. A energia da superfície  $\gamma$  foi calculada usando o método *ab initio* com o pacote Viena *Ab initio* Simulation (VASP). A energia para a interface Fe-Y é menor que  $1\text{ J/m}^2$ , já para a interface Fe-O é de aproximadamente  $4\text{ J/m}^2$ , enquanto para o  $\text{Y}_2\text{O}_3$  chega a  $20\text{ J/m}^2$ . Essas energias elevadas são devido à ligação iônica entre o oxigênio e os átomos metálicos.

Usando essas informações, um estado de tensão que propicia o deslizamento das discordâncias e os parâmetros de rede do Fe e do precipitado, foi possível calcular a tensão crítica para a discordância passar completamente pela partícula de óxido de ítrio. Ambas as tensões são muito elevadas (21 GPa para a interface Fe-Y e 128 GPa para a interface Fe-O) e superiores aos módulos de cisalhamento tanto do Fe como do  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Esses valores de tensão elevados são atribuídos às altas energias de superfície. Quando a discordância chega à interface, o seu movimento é retido, pois não podem penetrar o precipitado em condições realistas de tensão cisalhante. Assim, devem formar os anéis de Orowan em torno do óxido, para que possam continuar o seu deslizamento.

A Figura 3 mostra a tensão cisalhante crítica para a discordância passar pelos precipitados utilizando o mecanismo de Orowan em função da posição do plano de deslizamento. A análise da Figura 3 ressalta que a curva obtida pela simulação é assimétrica, diferentemente da teórica. Os autores perceberam que a formação do anel de Orowan é facilitada quando a maior parte do óxido de ítrio está localizada no campo trativo da discordância, pois a deformação ocasionada pela incompatibilidade da rede auxilia a formação do anel ao redor do precipitado. Porém, quando está no campo compressivo, esse favorecimento não ocorre, levando a uma tensão assimétrica.

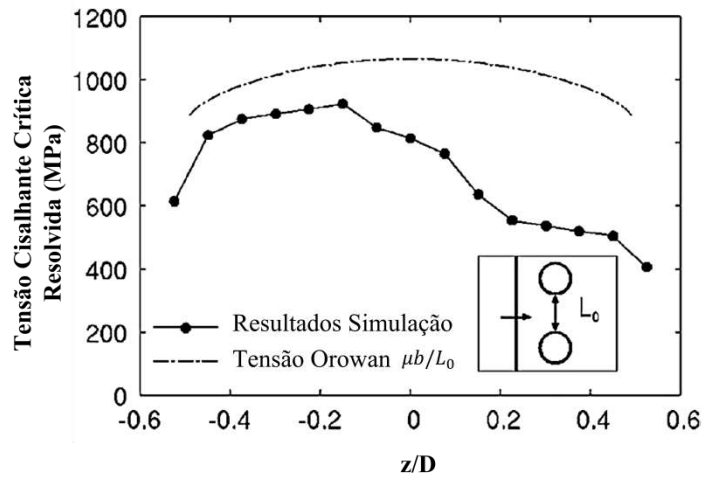


Figura 3 – Tensão cisalhante crítica *versus* distância vertical do plano médio do precipitado, onde  $z$  é a coordenada cartesiana e  $D$  é o diâmetro do precipitado [adaptado de 26].

Entretanto, Häussler *et al.* [27] observaram o movimento das discordâncias *in situ* em uma superliga *ODS*, a base de níquel, MA 754. Eles constataram que o movimento das discordâncias é impedido, pelo mecanismo de Fixação Interfacial (*interfacial pinning*), pelos óxidos dispersos na matriz. Para a discordância passar através dessas partículas é necessário usar o mecanismo de Orowan em baixas temperaturas, e neste trabalho só as partículas maiores apresentaram o anel de Orowan. Assim sendo, as partículas menores constituem verdadeiras barreiras ao movimento das discordâncias a temperaturas da ordem da temperatura ambiente.

## 2.4 Fabricação dos Aços *ODS*

A rota de fabricação dos aços e ligas *ODS*, assim como os parâmetros utilizados em cada processo influenciam diretamente na microestrutura, tamanho de grãos, densidade de defeitos; estequiometria, estrutura e formato do óxido endurecedor, densidade e distribuição de tamanhos das partículas de óxido, assim como nas propriedades mecânicas. Nesta seção será discutido: a rota de fabricação convencional, a influência da moagem, dos métodos de consolidação e efeitos do teor e da composição dos óxidos, densidade e distribuição de tamanho dos óxidos nas propriedades mecânicas dos aços *ODS*.

### 2.4.1 Rota Convencional

A Figura 4 exibe um esquema característico do processo de fabricação do aço ODS EUROFER utilizado pela empresa austríaca PLANSEE AG. Os pós são produzidos por atomização. A moagem de alta energia é utilizada para homogeneizar os pós da liga base juntamente com o óxido de ítrio; 0,3 % em peso. A sinterização é feita por pressagem isostática a quente (HIP) ou extrusão a quente (HE). Os tratamentos termomecânicos podem ser aplicados após a consolidação dos pós, entre estes: laminação a quente, a frio, extrusão. Além disso, diversos tratamentos térmicos são conduzidos para que a sua influência sobre as propriedades mecânicas possa ser investigada [28].

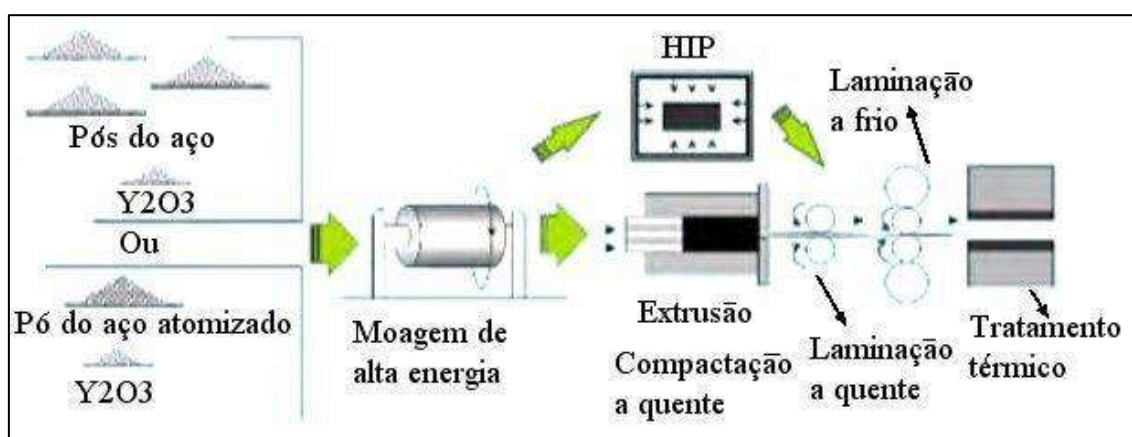


Figura 4 – Esquema do processamento de barras de ligas ODS comerciais [adaptado de 28]

O processo de *mechanical alloying* (MA) ou moagem de alta energia é uma técnica de processamento de pós em estado sólido que permite reunir duas ou mais matérias-primas pouco miscíveis por outros processos. Os pós são misturados em um moinho de alta energia, onde as partículas dos pós sofrem repetidos processos de soldagem a frio e redução da partícula por fratura. A Figura 5 mostra um esquema desses processos concorrentes que ocorrem durante a moagem de alta energia. Além disso, a colisão entre os pós, as bolas e a parede do vaso do moinho proporciona um forte encruamento do material, resultando um aumento de dureza. Portanto, uma condição fundamental para que haja a ligação entre os diferentes pós é que pelo menos um deles tenha características dúcteis e propriedade de encruamento. O aumento da densidade de defeitos proporciona uma maior difusão de átomos de soluto que são, assim, inseridos na matriz, formando uma solução sólida [2].

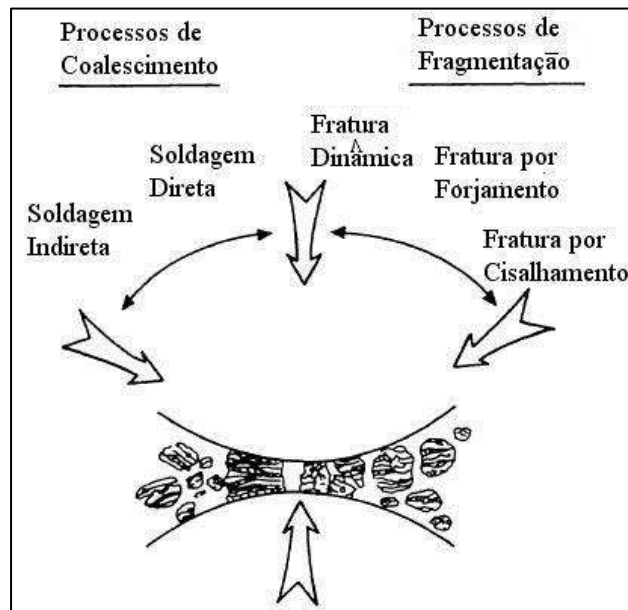


Figura 5 – Esquema dos processos concorrentes durante a moagem de alta energia [2].

O processo de moagem de alta energia empregado na fabricação de materiais *ODS* era anteriormente utilizado para a manufatura de componentes aplicados na indústria aeroespacial [29] e para reatores de fissão [30]. O óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ) é o mais amplamente empregado [12]. Entretanto, há pesquisas utilizando diversas composições de óxidos:  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $FeAl_2O_4$ ,  $Fe_2Y$ ,  $MgO$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $AlYO_3$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $TiO_2$ ,  $Y_2TiO_5$ ,  $Y_2Ti_2O_7$ ,  $La_2O_3$ ,  $Y_2Hf_2O_7$ ,  $HfO_2$ ,  $CeO_2$ , entre outros [12, 31-33].

O teor ótimo de óxido de ítrio também é extensamente investigado. A adição de 0,3% em peso de  $Y_2O_3$  aperfeiçoa mais a resistência mecânica em relação à adição de 0,5% em peso de óxido de ítrio. Além disso, foi constatado que o aumento de resistência mecânica e à fluência é pequeno para adições de óxido de ítrio superiores a 0,3% em peso. A Tabela 2 apresenta as propriedades mecânicas de tração dos aços EUROFER 97 e ODS EUROFER 97 com diferentes adições de óxido de ítrio. A análise da Tabela 2 permite concluir que a adição de 0,3% em peso de ítria é melhor tanto para as tensões: limite de escoamento e resistência à tração quanto para a ductilidade do aço *ODS* às temperaturas ambiente e elevada [34].

Tabela 2 – Propriedades mecânicas de tração dos aços: ODS EUROFER 97 com 0,3%, 0,5% de ítria (em peso) e do EUROFER 97 [adaptado de 34].

T	ODS 0,3% ítria				ODS 0,5% ítria				EUROFER97			
(°C)	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_u$	$\epsilon_u$	$\epsilon_f$	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_u$	$\epsilon_u$	$\epsilon_f$	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_u$	$\epsilon_u$	$\epsilon_f$
	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)
20	698	915	9,7	14,8	633	745	3	3,3	565	655	4,8	14,8
150									532	600	3,4	13
200	643	832	13,5	17,2	456	640	4,1	4,2				
250									485	564	3,1	12,7
300	671	821	12,8	13,9	472	594	2,8	2,8				
350									480	528	2,2	11,1
400	600	800	10,6	14,5	454	570	3,3	3,4				
450									440	490	2,2	11,1
500	516	694	4,9	10,5	344	464	2,9	3	400	440	2	23
600	326	415	4	10,7	242	296	4,3	4,6	300	320	1,5	33
700	210	272	5,1	9,3	146	146	2	2,3				

Legenda:  $\sigma_{0,2}$  é a tensão limite de escoamento,  $\sigma_u$  é a tensão limite de resistência à tração,  $\epsilon_u$  é o alongamento uniforme e  $\epsilon_f$  é o alongamento total.

O processo de sinterização por prensagem isostática a quente (*hot isostatic pressing, HIP*), é uma técnica de consolidação de pós à temperatura elevada, aplicando uma pressão isostática alta através da utilização de um gás inerte. A densificação dos materiais obtidos pelo *HIP* é considerada superior em comparação aos outros métodos de sinterização. Além disso, a utilização da pressão isostática resulta em materiais isotrópicos de excelentes propriedades mecânicas. As pressões características deste processo são em torno de 150 MPa, apesar do relato de prensas *HIP* que podem ultrapassar a pressão de 690 MPa [35].

Na fabricação dos aços inoxidáveis ferrítico-martensíticos de atividade reduzida (RAFM) ODS, a prensagem isostática a quente é geralmente empregada utilizando os seguintes parâmetros: 1000°C de temperatura, 100 MPa de pressão, tempo de 4h. Além disso, o *HIP* também pode ser conduzido em dois estágios, como por exemplo: 3h a 1000°C sob 100 MPa e 1h a 1150°C sob 120 MPa. Os materiais sinterizados podem apresentar os contornos entre os pós compactados, chamados de contornos de partícula prévia (*prior particle boundary, PPB*). A utilização do *HIP* reduz ou até mesmo evita que os materiais apresentem os *PPB*. A porcentagem volumétrica de *PPBs* diminui

consideravelmente após o *HIP*. Em contrapartida, há o coalescimento dos  $M_{23}C_6$  com morfologia alongada, localizados nos contornos de grão, deteriorando a resistência ao impacto. Portanto, a aplicação de um tratamento termomecânico adequado posterior à sinterização ajusta a morfologia dos carbeto, os transformando em esféricos [36-39].

#### 2.4.2 Moagem de Alta Energia

A moagem de alta energia ou *mechanical alloying (MA)* é de longe o método predominante na fabricação das ligas ODS, entre as suas vantagens estão: solução sólida através da mistura de elementos a temperatura ambiente, que é mais seguro que processamentos com elevada pressão e temperatura; preço acessível; método de fabricação conveniente e flexível para a fabricação de ligas complexas; as nanopartículas de ítria podem ser dissolvidas e precipitadas em óxidos complexos ultrafinos, após o tratamento térmico apropriado. Esse tipo de precipitação melhora significativamente a tensão limite de resistência à tração e a resistência à irradiação. O processo envolve a repetição dos seguintes fenômenos: soldagem a frio, fragmentação, deformação, recristalização e interdifusão conduzida mecanicamente que converte a mistura inicial de elementos em uma solução sólida monofásica. Além disso, uma grande densidade de discordância e outros defeitos é introduzida devido às colisões do pó com as bolas e com a parede do vaso de moagem [2].

Portanto, inúmeros estudos foram realizados com o objetivo de aperfeiçoar os parâmetros de moagem de alta energia. A maior parte destes se concentra em correlacionar o tempo de processamento com algumas propriedades de interesse [40-51]. Inúmeros pesquisadores [40-47] efetuaram estudos similares para aços inoxidáveis ODS ferríticos-martensíticos, onde a composição química da liga base foi levemente alterada, porém seus resultados apresentam o mesmo comportamento. Nesse sentido, a Figura 6 mostra a variação no tamanho da partícula de óxido, do cristalito e da distorção da rede em função do tempo de moagem.



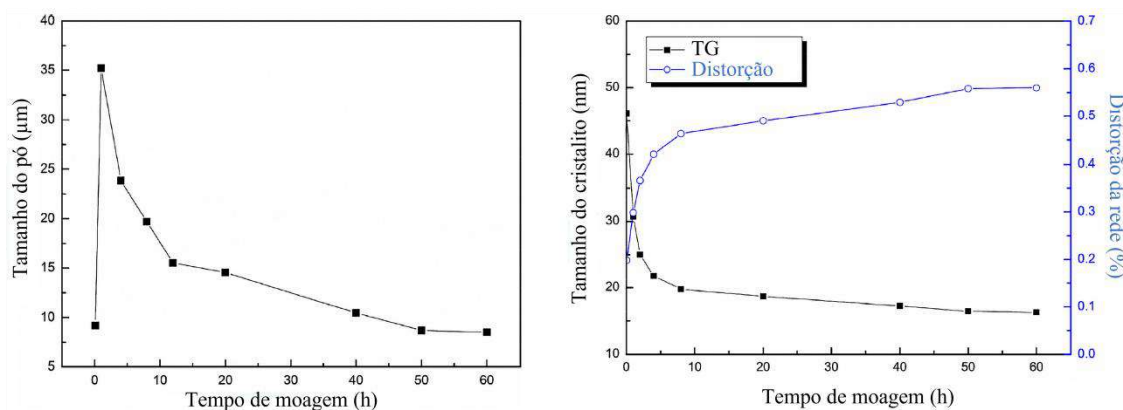


Figura 6 – Variação do tamanho das partículas, cristalito e deformação da rede em função do tempo de moagem de alta energia [adaptado de 40].

Nas primeiras horas ocorre um aumento no tamanho das partículas devido à aglomeração das partículas por soldagem a frio, após 10h a redução no tamanho das partículas é progressiva até atingir o estado estacionário a partir de 50h. A redução no tamanho das partículas é causada por uma fragilização severa decorrente da deformação acumulada, encruamento e fratura por fadiga. Tanto o tamanho do cristalito como a distorção da rede sofrem, respectivamente, uma redução e um aumento acentuado nas primeiras horas de processamento, tornando-se mais tênue com o progresso da moagem, justamente devido aos dois mecanismos competitivos: encruamento e recuperação que se tornam balanceados quando o estado estacionário é atingido a partir de 50h [40].

A Figura 7 (a) apresenta a variação da microdureza dos pós da liga ODS com 9%Cr após a moagem em diferentes tempos. Os parâmetros de moagem utilizados foram: velocidade de rotação 700 rpm, atmosfera de argônio, razão massa bola-pó 10:1, com bolas de 5 mm de diâmetro. A análise da microdureza foi efetuada no pó, enquanto que as propriedades mecânicas foram feitas nas barras prensadas a 1050°C com 250 t e extrudadas a 1150°C com uma razão de extrusão de 9. A microdureza possui valores bem mais elevados que aqueles atingidos pelo trabalho a frio convencional, devido à deformação acumulada durante a moagem, formando subestruturas com células finas e com ângulos de misorientação relativamente elevados. A densidade de discordâncias é elevada nos contornos das células e relativamente baixa no interior destas, logo a redução no tamanho das células devido ao aumento no tempo de moagem leva também ao aumento na densidade de discordâncias. Além do tamanho da partícula reduzir com o avanço do tempo de moagem, também ocorre uma melhora na homogeneidade da

distribuição de tamanhos. Os efeitos da moagem persistem mesmo após a consolidação e o tratamento térmico subsequentes, justamente devido ao efeito concomitante da diminuição do tamanho das partículas dispersas com o aumento da densidade de discordâncias. Na Figura 8, o limite de escoamento experimental ( $\sigma_y$ ) é dado em função das contribuições: das partículas dispersas ( $\sigma_{dis}$ ), do tamanho de grãos ( $\sigma_{H-P}$ ) e da matriz ( $\sigma_m$ ). A Figura 8 ilustra que o aumento do limite de escoamento com o tempo de moagem é atribuído principalmente ao aumento na componente referente ao endurecimento pela dispersão das nanopartículas ( $\sigma_{dis}$ ) [41].

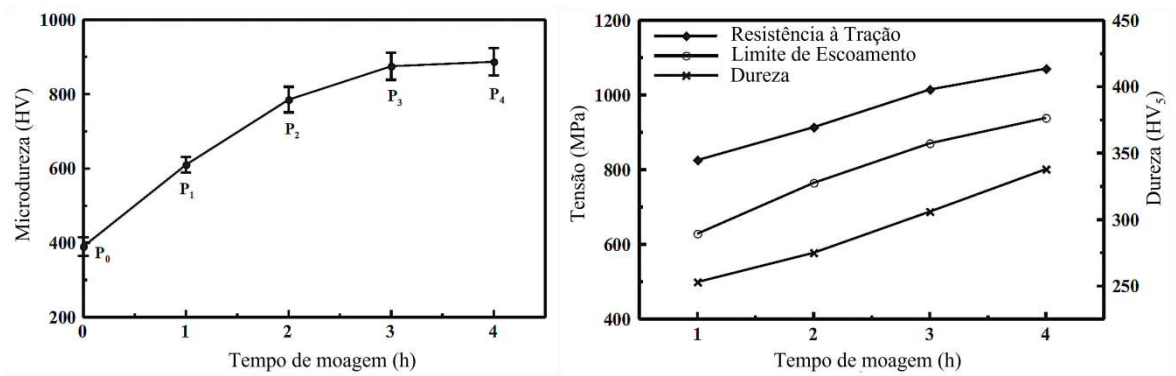


Figura 7 – Curva microdureza *versus* tempo de moagem (a) e curvas de tensão limite de escoamento, limite de resistência à tração e dureza em função do tempo de moagem (b) [adaptado de 41].

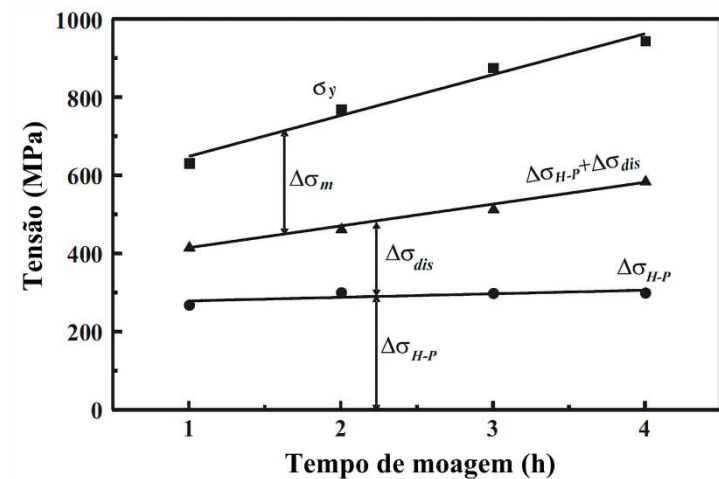


Figura 8 – Contribuição das partículas dispersas ( $\sigma_{dis}$ ), do tamanho de grãos ( $\sigma_{H-P}$ ) e  $\sigma_m$  da matriz no limite de escoamento [adaptado de 41].

A Figura 9 compila os resultados encontrados para um aço *ODS* com 9% Cr e 15% de  $Y_2O_3$ , onde a moagem foi realizada a 290 rpm em atmosfera de argônio, com uma razão massa bola-pó de 15:1, com tempos de moagem até 100h. A redução no tamanho da partícula de ítria é acompanhada por uma transformação no seu formato, passando de esférica a irregular. O recozimento subsequente não tende a aumentar o tamanho da partícula e ajuda na obtenção de um formato mais esférico. Entretanto, o tamanho de grãos pode aumentar com o recozimento, devido ao mecanismo de Ostwald Ripening, onde a força motriz para esse crescimento é a redução da energia total do sistema, com a eliminação de interfaces [42].

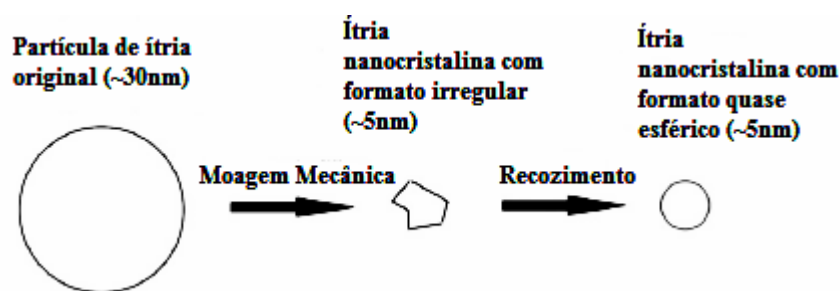


Figura 9 – Esquema mostrando a evolução na estrutura e no tamanho da partícula de ítria durante a moagem de alta energia e o recozimento subsequente [adaptado de 42].

O pó da liga base possui um limite de redução por moagem, após esse limite ser atingido, a partícula tende a crescer. Ele depende do material do pó e / ou das partículas de óxido. Além disso, foi verificado que é difícil reduzir o tamanho da partícula de Fe dúctil por moagem de alta energia. [43].

A diferença entre ligas *ODS* apenas misturadas e as processadas por moagem mecânica de alta entergia foi avaliada para uma liga contendo 11% Cr, 0,34%  $Y_2O_3$  1,4% W e 0,28% Ti em termos de ensaio de impacto Charpy. As propriedades de impacto são notavelmente aperfeiçoadas com a utilização da moagem, porque resulta em uma matriz homogênea com poucos poros e inclusões que são locais preferenciais para a nucleação de trincas [48].

Aços inoxidáveis austeníticos também são endurecidos por dispersão de nano-óxidos, sendo os parâmetros de moagem também investigados para essa classe de aços [49, 50]. Os aços 304, 310 e 316 foram utilizados como base para a dispersão de 3% em peso de Ti e  $Y_2O_3$  e a evolução de sua microestrutura foi observada. A moagem foi

realizada a 300 rpm, em atmosfera de nitrogênio, com razão massa bola-pó de 5:1 e diferentes tempos de moagem. O recozimento foi realizado a 700, 900 e 1200°C por 1h, a consolidação foi realizada por prensagem isostática a quente (*HIP*) a 100 MPa em dois estágios: 1100°C por 2h e então 1150°C por 1h. Após 5h de moagem o pó do aço 310 se tornou achatado com redução no tamanho das partículas de 150 para 100  $\mu\text{m}$ . Já após 30h, a morfologia de disco achatado se tornou arredondada e a partícula passou a ter 200  $\mu\text{m}$ , devido ao efeito da soldagem a frio também relatada para os aços inoxidáveis ferríticos-martensíticos [40-47, 49]. Com 50h a maior parte das partículas adquiriram tamanhos menores que 20  $\mu\text{m}$ . A microdureza também apresentou um comportamento similar aos aços inoxidáveis ferríticos-martensíticos. Entretanto, a diminuição da partícula de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  é proporcional ao tempo de moagem.

A difração de raios-X mostrou que o Ti e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  se dissolveram na matriz após 5h, e os picos se tornaram alongados devido à redução do tamanho das partículas, com o aumento do tempo de moagem [49]. Em contrapartida, para um aço 316 com 3,5% em peso de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  é preciso 6h de moagem para a completa solução sólida do  $\text{Y}_2\text{O}_3$  na matriz em um estado fora do equilíbrio [50]. Além disso, aço 304 apresentava as fases  $\alpha$  e  $\gamma$  e após 5h de moagem, apenas picos de  $\alpha$  foram detectados. Já o aço 310 apresentou somente a fase  $\gamma$ , enquanto que o 316 exibiu as duas fases, independente do tempo de moagem. A Figura 10 mostra a transformação de fases decorrente da consolidação por *HIP* para os aços 304 e 316. O aço 304, que após a moagem, era monofásico ferrítico se transforma para predominantemente austenítico com uma pequena presença de ferrita. O inverso ocorre com o aço 316, passando de bifásico para apenas austenítico, enquanto que o 310 se mantém austenítico [49]. Portanto, todas as etapas do processamento conferem alterações importantes na microestrutura e propriedades dos aços *ODS*.

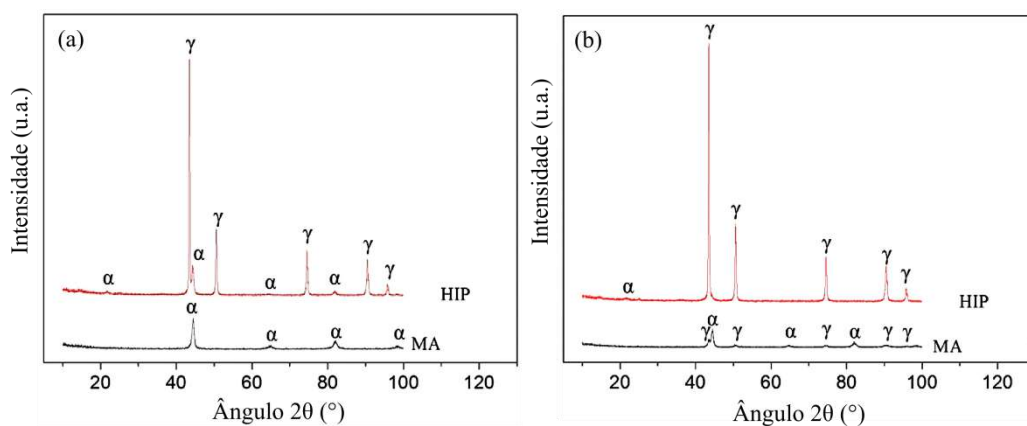


Figura 10 – Difração de raios-X para o aço 304 (a) e 316 (b) [adaptado de 49].

A moagem de 15% em peso de  $ZrO_2$  em matriz ferrítica também foi investigada. A influência do tempo de moagem na dureza, densidade de discordância e tamanho das partículas foi similar à apresentada pelos aços inoxidáveis autênticos e ferríticos-martensíticos com adição de ítria. Porém, mesmo após 100h de moagem, o  $ZrO_2$  não amorfiza, o que não ocorre com o  $Y_2O_3$ . A amorfização pode levar ao crescimento rápido das partículas dispersas durante o processo de consolidação em elevadas temperaturas. Portanto, a escolha do  $ZrO_2$  como partícula dispersa nas ligas *ODS* se torna razoável para evitar um crescimento excessivo das partículas de óxido [51].

O estudo da otimização dos parâmetros de moagem foi realizado para um aço 9Cr-2W-0,1C-0,2Ti +  $Y_2O_3$ . A razão massa bola-pó foi variada entre 10:1, 15:1 e 20:1, as rotações utilizadas foram: 250, 300 e 350 rpm por 5h. Tanto o aumento na rotação como na razão massa bola-pó resultaram em uma redução progressiva no tamanho das partículas, dos cristalitos e aumento da deformação interna. Porém, os parâmetros ótimos, em relação às propriedades mecânicas, encontrados foram velocidade de rotação 300 rpm e razão de 10:1. Ademais, o método de compactação por sinterização a plasma pulsado, *SPS*, mostrou resultados superiores em comparação à compactação a quente seguida por sinterização. O *SPS* é um processo de consolidação rápido, com menores tempos de manutenção em altas temperaturas, prevenindo assim, o crescimento de grãos durante a compactação [52].

A atmosfera na qual a moagem é conduzida também é um fator de influência no processo [53-55]. Oksiuta & Baluc [54] concluíram para um aço 14Cr que uma atmosfera tanto de argônio quanto de hidrogênio não influenciam na morfologia e na distribuição de tamanhos das partículas. Entretanto, a utilização da atmosfera de hidrogênio resultou em sólidos com maior densidade, energia absorvida no impacto e perda de massa durante a desgaseificação, menor microdureza e temperatura de transição dúctil frágil. Contudo, Iwata e colaboradores [53] mostraram para um aço 15,5Cr que, em atmosfera de hidrogênio, o tamanho das partículas é menor com uma distribuição de tamanhos bimodal, enquanto que uma atmosfera de argônio resultou em uma distribuição monomodal com partículas maiores. A influência da atmosfera de hidrogênio foi negativa nas propriedades de impacto e alongamento, as tensões de escoamento e limite de resistência apresentaram valores semelhantes. Um terceiro estudo foi conduzido para avaliar o efeito das atmosferas de Ar, He e uma mistura de Ar +  $H_2$  sob a moagem mecânica para um aço 14Cr [55]. Diferentemente dos outros autores, esses resultados apontaram que uma atmosfera de Ar produz partículas finas de formato

irregular, menor concentração de oxigênio em excesso, gerando uma microestrutura homogênea com uma distribuição fina de óxidos dispersos que possui excelente resistência à fluência. Os demais meios originaram partículas mais grosseiras, com formato esférico e superfície lisa.

O tamanho inicial das partículas empregadas na moagem também é uma característica importante no processo. Os efeitos da utilização de partículas grandes na confecção do aço *ODS* 9Cr são: o teor de oxigênio diminui, o teor de titânio na matriz aumenta, a transformação martensítica é inibida, as cavidades de fluência são reduzidas e a ruptura por fluência é prolongada [37].

Além da razão massa bola pó, o material das bolas utilizadas na moagem interfere nas propriedades mecânicas dos materiais assim produzidos. Nesse sentido, o uso de bolas de aço inoxidável e de carbeto de tungstênio foi analisado para uma liga *ODS* de tungstênio. O emprego de bolas de WC proporcionou uma microestrutura mais homogênea e de maior densidade relativa, além de uma maior redução no tamanho das partículas, devido a sua maior densidade e capacidade de proporcionar maior energia de impacto ao pó [56]. Portanto, o uso de bolas de material adequado, assim como a compreensão dos seus efeitos na formação de compostos intermetálicos é crucial para o aprimoramento da liga produzida por *MA*.

A seleção dos métodos de *MA* também é objeto de interesse na confecção das ligas *ODS*. O processo de moagem por bolas foi comparado ao por atrito para ligas *ODS* 14 e 18Cr. Apesar da moagem por atrito resultar em uma favorável distribuição homogênea de ítrio em um tempo relativamente menor, a moagem por bolas tem a vantagem de reduzir a contaminação de carbono. Ao usar uma atmosfera de Ar, ao invés de H<sub>2</sub>, o tamanho da partícula e a contaminação de nitrogênio são maiores na moagem por atrito [57].

Kim *et al.* [58] estudaram os efeitos das condições de processamento na microestrutura e propriedades de tração para um aço *ODS* 14Cr. A análise da Tabela 3 e da Figura 11 demonstra que a redução da temperatura de moagem provoca um aumento nas tensões de escoamento e limite de resistência a tração, resultantes de uma microestrutura de grão finos e uma distribuição homogênea de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A utilização da moagem criogênica reduz de forma pronunciada o tamanho das partículas, pois ocasiona a fratura frágil das partículas e uma consequente diminuição da incidência de soldagem a frio. A energia cinética transferida, pelo impacto, às partículas menores é

grande, e assim uma maior intensidade de moagem e melhor mistura são conferidas ao pó.

Tabela 3 – Rotas de processamento das ligas *ODS* [adaptado de 58].

Ligas	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%p)	Moagem Mecânica (MM)	Temperatura <i>HIP</i> [°C]
C <sub>1</sub>	0	sem MM e <i>HIP</i> , fundido a arco sob vácuo	
C <sub>2</sub>	0,3	sem MM, apenas misturado	1170
D <sub>0</sub>	0,3	moído a T <sub>amb</sub> , velocidade: 100 rpm	1170
D <sub>1</sub>	0,3	moído a T <sub>amb</sub> , velocidade: 100 rpm	1100
D <sub>2</sub>	0,3	moído a T <sub>amb</sub> , velocidade: 250 rpm	1100
D <sub>3</sub>	0,3	moído a -70°C, velocidade: 100 rpm	1100
D <sub>4</sub>	0,3	moído a -150°C, velocidade: 100 rpm	1100
D <sub>5</sub>	0,3	moído a -150°C, velocidade: 100 rpm	1170

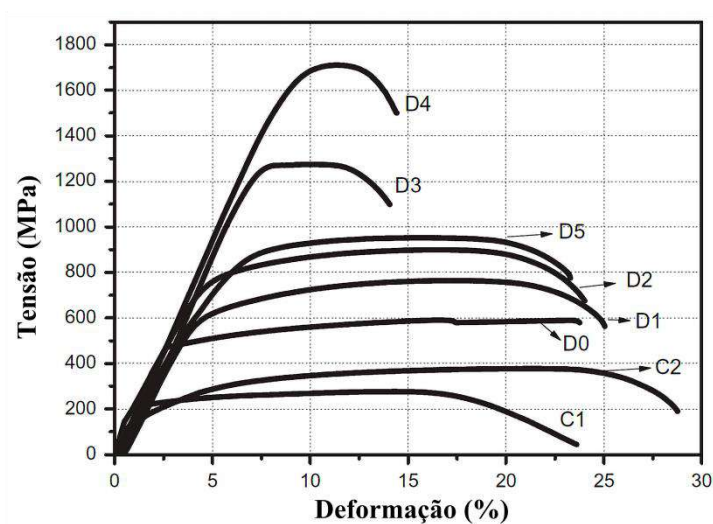


Figura 11 – Curvas de tração, taxa de deformação de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  [adaptado de 58].

Além disso, nessas condições de moagem há uma incidência maior de lacunas, beneficiando a estabilidade das nanopartículas. A energia de ligação entre o oxigênio e as lacunas é a chave principal para a excelente estabilidade térmica dos nano-óxidos dispersos. Outra característica marcante é o aumento da fração e do tamanho de poros com a redução da temperatura de moagem. Consequentemente, a redução do alongamento é atribuída a este fato, pois poros grandes são locais preferenciais para a nucleação de trincas, gerando uma fratura prematura durante o carregamento à tração. A distribuição mais homogênea de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode afetar na porosidade, pois as nanopartículas se precipitam preferencialmente nos contornos de grãos durante a consolidação, impedindo o movimento dos contornos e a eliminação da porosidade. O aumento na

velocidade de rotação do moinho de 100 rpm (D1 na Figura 11) para 250 (D2 na Figura 11) também ocasiona uma pequena melhora nas tensões [58].

### 2.4.3 Compactação

O pó da liga produzido por *MA* precisa ser consolidado para a obtenção de um material volumétrico. Entre os processos de consolidação estão: compactação a frio e sinterização sem pressão, extrusão a quente (*HE – Hot Extrusion*), *ECAP (Equal Channel Angular Pressing)*, sinterização a plasma pulsado (*SPS – Spark Plasma Sintering*), sinterização a pressão elevada, sinterização a laser, prensagem isostática a quente (*HIP - Hot Isostatic Pressing*). O *HIP* é a opção ideal para produzir sólidos isotrópicos e homogêneos, com dispersão de óxidos leves e ultrafinos; porém com a ductilidade e a tenacidade à fratura inferiores quando comparados aos outros métodos de compactação e sinterização.

Com a observação da Tabela 3 em conjunto com a Figura 11 é possível verificar que para a moagem a temperatura ambiente e a  $-150^{\circ}\text{C}$ , duas temperaturas diferentes foram utilizadas no processo *HIP*  $1100^{\circ}\text{C}$  e  $1170^{\circ}\text{C}$ . A consolidação a temperatura menor levou a maiores tensões limite de escoamento e de resistência à tração. Esse comportamento pode ser explicado devido ao crescimento dos grãos e redução da densidade de discordâncias e defeitos gerados durante a moagem, processos, estes, que são termicamente ativados [58].

As condições mais utilizadas de *HIP* para os aços *ODS* são: temperatura entre  $950$  e  $1150^{\circ}$ , pressão  $100 - 300$  MPa e tempo  $1 - 4$  h [58-62]. A pressão em que o *HIP* é efetuado interfere na densidade relativa da peça produzida, sendo diretamente proporcional. Apesar do emprego de pressões extremamente elevadas, é difícil obter um volume totalmente denso apenas por *HIP*. A densidade de poros diminui e a densidade relativa da peça aumenta, com o uso de pressões maiores. Entretanto, a distribuição dos poros é heterogênea, havendo um aumento contínuo no número de poros da superfície para o interior.

O oxigênio em excesso, ou seja, aquele que não está envolvido na formação das partículas de ítria forma uma camada de óxido no pó proveniente da moagem. Essa camada é deléria e possui um impacto significativo no processo de consolidação. As ligações difusionais são suprimidas durante o *HIP*, criando poros. O teor de oxigênio em excesso depende da moagem, conforme foi discutido na seção 2.4.2.



O aço *ODS* após o *HIP* possui óxido de Ti e Cr com tamanhos da ordem de poucas centenas de nanômetros, localizados normalmente nos contornos de grãos. Os grãos possuem geralmente uma distribuição de tamanhos bimodal, com um pico na centena dos nanômetros e o outro na unidade dos micrômetros. Além desses óxidos, nanopartículas, menores que 50 nm, de Y-Ti-O estão presentes. As nanopartículas atuam como estabilizadoras dos grãos durante o *HIP*. Portanto, grãos finos e homogêneos são esperados na microestrutura de peças produzidas por *HIP*. Porém, uma distribuição heterogênea dos óxidos de ítrio pode gerar uma distribuição não homogênea de tamanhos de grãos. Apesar dos inúmeros defeitos introduzidos pela moagem de alta energia, a densidade de discordâncias é relativamente baixa, devido à recristalização que ocorre durante o *HIP* que se processa em temperaturas elevadas por tempos prolongados.

Como a microestrutura é afetada pelo *HIP* e por toda a rota de fabricação, as propriedades mecânicas também são. O aumento na pressão do *HIP* gera microdurezas levemente superiores, estando de acordo com o incremento na densidade relativa. Entretanto, não foi encontrado diferenças significativas nas tensões limite de escoamento e de resistência à tração, para ensaios de tração realizados desde a temperatura ambiente até 750°C. No entanto, menores pressões levaram a um menor alongamento uniforme e total, portanto, uma ductilidade inferior a dos materiais processados a maiores pressões. Este fato pode ser explicado por uma maior presença de cavidades resultante da aceleração da deformação localizada, durante o ensaio de tração. Os poros reduzem a área efetiva da seção transversal que suporta a carga e atuam como locais de concentração de tensão para o início da trinca [59].

O efeito da temperatura de *HIP* apresenta uma tendência similar a influência da pressão, ou seja, temperaturas superiores elevam a densidade do material e reduzem a porosidade. A ligação difusional entre as partículas de pó é incompleta a baixas temperaturas. As propriedades mecânicas e a resistência ao desgaste são aperfeiçoadas dessa forma. Contudo, temperaturas muito elevadas, próximas ao ponto de fusão, resultam em materiais com grãos mais grosseiros e no coalescimento de compostos intermetálicos [61-62].

A viabilidade da fabricação de ligas *ODS* por pressão uniaxial a quente (*HUP* – *Hot Uni-axial Pressing*) também foi estudada através da comparação da microestrutura resultante, densidade relativa e dureza com aqueles obtidos pelos processos *HIP* e *HE*, já consolidados. A consolidação por *HUP* foi conduzida pelo preenchimento de um

cadinho de aço doce com o pó proveniente da *MA*. Um tratamento térmico a 400°C por 2h foi realizado a vácuo. Outro tratamento térmico realizado a 1100° por 1h. O tarugo pré-aquecido foi colocado em uma matriz cônica acionada por uma prensa hidráulica de 575 t, a pressão de processamento foi 900 MPa durante 5s, o resfriamento foi realizado ao ar, o tarugo extraído do molde por corte. Os autores concluíram que o processo permitiu a confecção de um material totalmente denso, com quantidade de poros comparáveis aquela encontrada nos materiais processados por *HIP* e *HE*. Além disso, a dureza, medida nas seções longitudinal e transversal nas duas extremidades do tarugo, não apresentou gradientes, o valor médio foi de 425 HV<sub>20</sub>. Um aço de composição similar fabricado por *HE* possui 404 HV<sub>1</sub>, por causa do aumento no tamanho de grãos e partículas de óxido que reduz as contribuições do endurecimento devido ao Efeito Orowan e Hall-Petch [63]. A microestrutura obtida apresenta uma distribuição bimodal do tamanho de grãos e partículas de óxidos, similar aquela apresenta pelo processo *HIP* [59]. Os grãos maiores são atribuídos a uma recristalização estática incompleta. A precipitação das nanopartículas é muito similar à apresentada pelo *HE*, onde as partículas nanométricas estão distribuídas tanto nos grãos maiores quanto nos menores. Ao se comparar o *HUP* ao tratamento térmico isolado, mesmo os grãos maiores, que são recristalizados nos estágios iniciais do tratamento térmico, apresentam uma misorientação cristalográfica interna significativa. A compactação rápida durante o *HUP* gera uma deformação plástica severa, levando, assim, a essa misorientação [63].

A produção em larga escala de tarugos anelares é importante para as aplicações nucleares. Nesse sentido, sua produção foi investigada pelos processos de *HE* com cápsula oca, *HIP+HE* e prensagem isostática a frio (*CIP – cold isostatic pressing*). A utilização do *HE* possui capacidade para produção em massa, com razão de extrusão de 13, porém a cápsula utilizada é custosa, tornando o processo oneroso. Os lingotes produzidos por *HIP*, por sua vez, possuem um limite de escoamento alto, restringindo a razão de extrusão a valores inferiores aos empregados na *HE*. Entretanto, um processo conjugando o *HIP* e o *HE* pode ser considerado prático do ponto de vista econômico. O *CIP* realizado a 600 MPa e subsequente sinterização a 1150°C durante 6h a vácuo produz um volume com densidade relativa (em torno de 70%) insuficiente para uma posterior *HE* [64].

A consolidação por extrusão a quente (*HE*) é utilizada principalmente devido à produção de materiais com ductilidade e tenacidade a fratura superiores às obtidas por *HIP*, apesar do alto custo para a produção dos cadinhos e grãos anisotrópicos

alongados e texturizados. Portanto, a influência da temperatura de *HE* nas propriedades mecânicas e na microestrutura resultante é recorrente na literatura [65-66].

Dou *et al.* [65] verificaram, para uma liga Fe–15,5Cr–2W–0,1Ti–4Al–0,35Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extrudadas a quente a 1050 e 1150°C, que a diminuição na temperatura de *HE* implica em uma redução significativa no tamanho de grãos médios, no tamanho das partículas de óxido e um aumento em sua densidade devido a um menor espaçamento entre elas. A extrusão a 1150°C produz nanopartículas de óxido semi-corentes (78%), em contrapartida a 1050°C, a maioria das partículas é coerente (86%). Uma influência similar foi encontrada ao se utilizar temperaturas de extrusão de 850 e 1175°C para um aço de composição Fe–14Cr–3W–0,4Ti. Ensaios de tração foram realizados a partir da temperatura ambiente até 800°C, e o material extrudado a 850°C exibiu maiores tensões limite de escoamento e de resistência à tração e menor ductilidade. Porém, essa diferença foi atribuída aos diferentes óxidos presentes em cada microestrutura: Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> para a extrusão a 1175°C [66].

Um efeito parecido para o tamanho de grãos e nano-óxidos foi encontrado para aços *ODS*, ao se reduzir a temperatura de *HIP* de 1150 para 1000 e 850°C [67]. Entretanto, os autores não verificaram a influência dessa diminuição de temperatura na densidade de poros e nas propriedades mecânicas, pois, como já discutido, a diminuição da densificação prejudica estas propriedades [64-65]. Portanto, a seleção da temperatura de consolidação deve equilibrar o tamanho de grãos, das nanopartículas de óxido e sua densidade, dos precipitados; como também, a densificação do material e densidade de poros. Ademais, foi reportado que o formato final da peça tem influência sobre as propriedades de impacto na *HE*. As barras têm essas propriedades melhoradas em relação aos chapas, devido ao fenômeno de delaminação que ocorre nas barras que consome muita energia. Entretanto, se apenas a energia da etapa de inicial da fratura for considerada, ambos os formatos tem respostas similares [68].

As ligas *ODS* processadas por *HE* apresentam uma dureza levemente superior às fabricadas por *HIP* na mesma temperatura, pois a primeira apresenta uma densidade de discordâncias maior. Durante a extrusão, há aplicação de uma força muito alta necessária para que o lingote passe através da matriz, gerando um encruamento severo e alta densidade de discordâncias. Porém, sua cinética de recristalização é mais rápida, porque há uma maior energia armazenada na forma de defeitos [69].

Ainda comparando os materiais processados por *HIP* e *HE*, uma pesquisa [70] mostrou que a densidade de poros é parecida, apesar do tamanho médio dos poros

encontrados no *HIP* ser maior. Entretanto, tratamentos termomecânicos podem ser empregados após a consolidação para reduzir a porosidade. Ambos os materiais contêm grãos bastante equiaxiais, com um diâmetro médio na faixa de 40-80nm e uma alta densidade de partículas de óxido nanométricas. O alongamento dos grãos não é substancialmente maior no aço *HE*. Em ambos os materiais, os óxidos maiores aparecem enriquecidos com Cr, Ti e Y. A presença de óxidos de  $\text{YTiO}_3$  de cerca de 10 nm no aço fabricado por *HE* foi relatada.

O aço compactado por *HE* apresenta uma maior resistência à tração em temperaturas baixas e moderadas do que o feito por *HIP*, devido a uma microestrutura deformada com alta densidade de defeitos aliada aos efeitos de encruamento, e também a presença de uma densidade de óxidos nanométricos elevada. Em temperaturas mais altas, embora ambos os aços tenham resistência à tração similar, o aço *HE* apresenta maior alongamento uniforme, o que poderia indicar uma tendência mais pronunciada da microestrutura aos mecanismos de recuperação, melhorando o fluxo plástico [70].

A sinterização por plasma pulsado (*SPS - Spark Plasma Sintering*) é uma técnica de sinterização mais recente na qual o pó a ser consolidado é carregado em um molde de grafite eletricamente e termicamente condutivo e uma alta corrente pulsada (1000–5000 A) é aplicada sob uma pressão uniaxial. Quando a corrente passa pelo molde de grafite (e quando o pó é eletricamente condutor), o pó é aquecido tanto na parte externa (o molde atua como elemento de aquecimento) quanto no interior (devido ao efeito Joule da resistência elétrica intrínseca do pó).

O *SPS* é caracterizado por um aquecimento muito rápido (até 2000°C / min), com taxas de resfriamento e tempos de processamento pequenos (minutos) para atingir valores próximos à densidade teórica. Assim, o *SPS* possui uma proporção de tempo-temperatura-densidade muito diferente quando comparado com métodos convencionais, como a sinterização a quente e *HIP*, com taxas entre 50-80°C / min e algumas horas de tempo processamento [71].

Um aço *ODS* ferrítico  $\text{Fe-14Cr-0,4Ti} + 0,25\text{Y}_2\text{O}_3$  foi investigado, sua consolidação foi por *SPS* sob vácuo com 5–8 Pa e temperaturas entre 900 e 1150°C durante 5 minutos em uma pressão de patamar de 50 MPa. O efeito da temperatura de *SPS* foi averiguado em função da densidade relativa e um comportamento linear foi apontado. Em adição, entre seus principais resultados estão: uma densidade relativa de 99,6% foi alcançada em apenas 5 min, alta densidade de nanopartículas ( $10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) de  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (menores que 5 nm) com boa dispersão produzidas a pressões e tempo

significativamente menores que os necessários para a consolidação por *HIP* [71]. Portanto, o *SPS* se mostra um método com bom custo benefício para a consolidação de geometrias simples de ligas *ODS* de alto rendimento.

Os aços *ODS* ferríticos com teor de Cr variando de 13,5 a 25,5% produzidos por *MA* e *SPS* exibiram de 1,5 a 2 vezes maior resistência à compressão e elevados limite de escoamento, módulo de Young, dureza, nanoindentação e ductilidade do que os produzidos por: sinterização a quente e *HIP*, sendo atribuída à presença de nanopartículas, com tamanhos variando entre 10-20 nm, de  $Y_2Ti_2O_7$  ou  $Y_2O_3$  observadas por MET [72].

Um aço Fe-14Cr – 1W – 0,3Ti +  $Y_2O_3$  foi preparado por *MA* e *SPS* e avaliado por difração de nêutrons de baixo ângulo (*SANS* - *small angle neutron scattering*), que possibilita a medição em amostras maiores, ou seja, um volume de material mais representativo do que as outras técnicas comumente empregadas para esse fim, como o MET. O raio médio das nanopartículas foi 1,4 nm e densidade  $1,4 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ . Quando comparadas com os equivalentes *HIP*, essas ligas *SPS* apresentaram maior tensão limite de escoamento à temperatura ambiente, maiores alongamentos a 600°C e tensão limite de escoamento a 700°C semelhantes. A liga tinha uma distribuição de tamanho de grãos bimodal atribuída possivelmente a uma distribuição espacial inicial heterogênea da energia armazenada, levando a uma recristalização não homogênea. A Figura 12 apresenta uma comparação entre os três principais processos de consolidação: *SPS*, *HE* e *HIP*, onde é possível observar que a *HE* resulta no maior limite de escoamento, porém o *SPS* conduz a um maior alongamento em temperaturas elevadas [73-74].

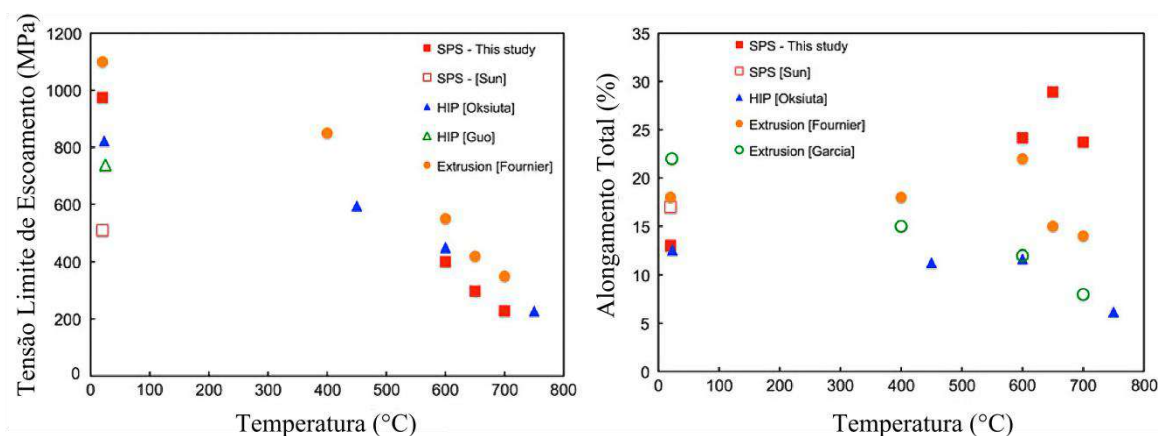


Figura 12 – Comparação do alongamento total e da tensão limite de escoamento entre os métodos de compactação [adaptado de 73].

A cinética de densificação do pó de *MA* composto por Fe-13Cr-2Mo-0,3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante o *SPS* foi estudada e foi relatado que uma alta taxa de aquecimento até 400°C / min tem um efeito benéfico na densidade relativa, após essa taxa, os ganhos de densidade são muito pequenos. Um comportamento similar foi observado para a temperatura. O tempo de encharcamento na temperatura isotérmica tem um efeito não linear na densidade, revelando um máximo no tempo zero e um mínimo em um minuto. Portanto, os parâmetros ótimos apontados foram: temperatura de 890°C, pressão 80 MPa e taxa de aquecimento entre 300 e 400°C / min [75]. Staltsov e coautores [76] elaboraram uma pesquisa similar a [75] para o Fe-0.12C-13Cr-2Mo + 0,3 a 1% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, porém variando o teor de ítria e a pressão. Ambas as pesquisas encontraram as mesmas tendências para as variáveis analisadas. Staltsov apontou as seguintes condições para maximizar a densidade e reduzir a porosidade: teor de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 0,2 e 0,5%, taxa de aquecimento maior que 300°C / min, pressão: 70-80 MPa, tempo de exposição sob carga: 0 ou maior ou igual a 3 min, temperatura de sinterização: 1098 a 1163°C.

O efeito dos dispersóides de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na cinética de sinterização do aço Fe-9Cr-1Mo foi analisado. A presença desses óxidos não condutores induziu a acumulação de carga nas interfaces metal-partícula, melhorando assim, a geração de calor localizada e o transporte de massa. Portanto, a densificação ocorre mais rápido nas ligas *ODS* do que nas ligas de mesma composição sem os óxidos dispersos [77]. Ji e colaboradores [78] desenvolveram uma nanoestrutura heterogênea contendo grãos nano (<100 nm), ultrafinos (<500 nm) e micrométricos fabricados por *MA* e *SPS* em uma liga Fe-39,78Al-0,054Zr-0,01B-0,2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes temperaturas. Eles apontaram que uma ligação fraca entre as partículas e um teor de oxigênio elevado possuem um impacto negativo na ductilidade. Entretanto, a mesma pode ser aprimorada com a utilização de um pó com baixa contaminação e evitando o contato com o oxigênio durante a sinterização.

A sinterização por *SPS* de uma liga austenítica Fe-13Cr-20Mn-N-0,35Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sem Ni foi investigada através de variações na temperatura de sinterização (950 e 1000°C) e no tempo (5 e 15 min). As ligas sinterizadas exibiram uma elevada densidade relativa, uma matriz austenítica com precipitados de MnO e martensita-ε. O tamanho de grãos depende da temperatura de sinterização. Nas ligas consolidadas por *SPS* a 950°C e na confeccionada a 1000°C-5 min as seguintes partículas foram encontradas: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>0,835</sub>MnO<sub>0,165</sub> e MnO, enquanto que para a liga 1000°C-15 min foi constatada a presença de óxidos de ítrio maiores. A maior fração de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi observada para a liga

950°C-15 min, com um tamanho médio de 3,2 nm. O tamanho do cristalito é proporcional à temperatura e ao tempo de sinterização, portanto foi verificado a maior dureza para a liga 950°C-5 min ( $554 \pm 25 \text{ HV}_{0,1}$ ) e a menor para 1000°C-15 min ( $471 \pm 25 \text{ HV}_{0,1}$ ) [79].

A influência do teor de Cr e dos diferentes processos de consolidação sobre as propriedades mecânicas foi averiguada para as ligas: 13,5Cr-2.0Al-0,5Ti (A), 17,5Cr-2.0Al-0,5Ti (B), 21,5Cr-2.0Al-0,5Ti (C) e 25,5Cr-2.0Al-0,5Ti (D). A Tabela 4 exhibe seus resultados. Teores de cromo crescentes aprimoram todas as propriedades mecânicas listadas na Tabela 4. A compactação por *HIP* e *SPS* revelam propriedades similares, onde o *HIP* tem uma pequena superioridade no módulo de Young e resistência à compressão. O processo de *HE* hidrostático aponta a melhor tenacidade à fratura, com uma resistência apreciável na direção transversal. Entretanto, na direção longitudinal há uma queda considerável, devido à anisotropia provocada pelos grãos alongados na direção de extrusão [80].

Tabela 4 – Comparação entre as propriedades mecânicas para ligas sinterizadas a 1000°C [adaptado de 80].

Processo de Consolidação	Propriedades Mecanica	A	B	C	D
Sinterização a Elevada Pressão	Dureza (GPa)	16,7	16,7	17,2	18,5
	Módulo de Young (GPa)	240	246	250	265
	Limite de Escoamento (MPa)	1125	1166	1225	1436
	Resistência à Compressão (MPa)	2012	2150	2395	2550
	Tenacidade à Fratura (MPa.m <sup>-1/2</sup> )	4,9	6,3	11,9	15,4
Prensagem Isostática a Quente (HIP)	Dureza (GPa)	17,5	18,3	18,8	19,7
	Módulo de Young (GPa)	254	280	285	295
	Limite de Escoamento (MPa)	1256	1312	1385	1505
	Resistência à Compressão (MPa)	2456	2748	2986	3325
	Tenacidade à Fratura (MPa.m <sup>-1/2</sup> )	6,5	8,5	16,3	21,8
Sinterização por Plasma Pulsado (SPS)	Dureza (GPa)	14,7	15,6	16,2	17,5
	Módulo de Young (GPa)	224	230	240	251
	Limite de Escoamento (MPa)	1328	1365	1425	1545
	Resistência à Compressão (MPa)	2550	2580	2645	2850
	Tenacidade à Fratura (MPa.m <sup>-1/2</sup> )	6,5	8,5	16,3	21,8
Extrusão a Quente (HE) hidrostática	Dureza (GPa)	14,7	15,2	16,5	17,8
	Módulo de Young (GPa)	240	246	250	265
	Limite de Escoamento (MPa) Transversal	1025	1035	1354	1505
	Resistência à Compressão (MPa) Transversal	1240	1650	1850	2260
	Limite de Escoamento (MPa) Longitudinal	525	856	1015	1094
	Resistência à Compressão (MPa) Longitudinal	850	1250	1525	1660
	Tenacidade à Fratura (MPa.m <sup>-1/2</sup> )	11,4	15,8	20,7	26,3

Outra forma de compactação investigada, ainda em estagio inicial, é a consolidação por fricção (*FC - Friction Consolidation*) que ocorre através da aplicação de deformação torsional severa. Os resultados demonstram a precipitação dos mesmos óxidos encontrados para a mesma liga processada por processos convencionais, porém apenas técnicas de caracterização foram empregadas, ou seja, as propriedades mecânicas não foram mensuradas [81].



## 2.5 Propriedades Mecânicas

A Figura 13 mostra a faixa de valores típicos do limite de escoamento e alongamento total de aços inoxidáveis: austeníticos (AUST), ferrítico - martensíticos (FER / MAR), dúplex (DPLX), endurecidos por precipitação (EP), ferrítico - martensíticos de atividade reduzida (RAFM) e ferrítico - martensíticos de atividade reduzida endurecidos por dispersão de óxidos (ODS-RAFM). Esta figura ilustra o aperfeiçoamento da resistência mecânica alcançada pela dispersão de óxidos de ítrio no aço de atividade reduzida. Uma vantagem do ODS-RAFM em relação aos aços EP é a sua maior resistência ao coalescimento dos precipitados, durante a vida em serviço, em função da alta estabilidade dos óxidos de ítrio, até mesmo em temperaturas próximas à temperatura de fusão do aço [82].

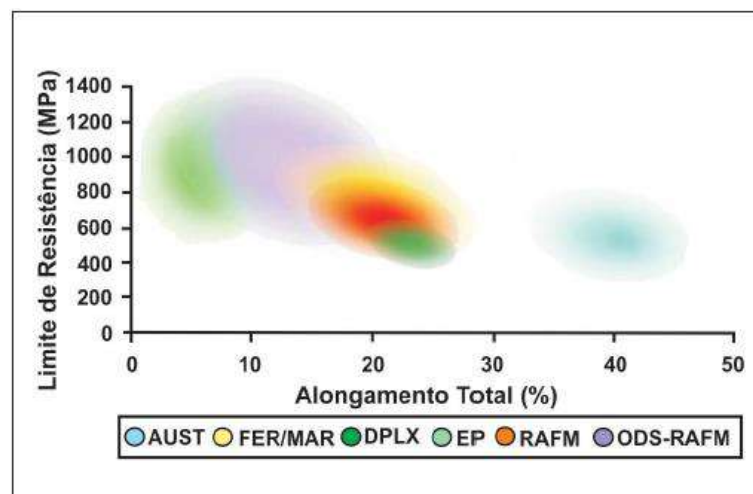


Figura 13 – Diagrama comparativo de alongamento total e limite de escoamento de vários tipos de aços inoxidáveis em temperatura ambiente [82].

A maior parte das propriedades de interesse dos aços *ODS*, do ponto das aplicações, principalmente as nucleares, é devido à dispersão de nano-óxidos de ítrio. As partículas de ítria dificultam a movimentação de discordâncias e dos contornos de grãos, melhorando a resistência à fluência, a resistência à tração e dificultando a ocorrência de fenômenos de recuperação e recristalização.

Portanto, inúmeras pesquisas foram realizadas para estudar o aumento, através da dispersão de nano-óxidos, da resistência à tração a temperaturas ambiente e elevada [60, 83-91]. Zhou *et al.* [60] estudaram esse endurecimento (Figura 14) para um aço

304, por *MA* a 380 rpm durante 60h, em atmosfera de Ar, com uma razão massa bola-pó de 10:1 e consolidado por *HIP* a 200 MPa, 1150°C por 3h. A dispersão de nano-óxidos conduziu a aumentos consideráveis na resistência, gerando, porém, perdas de ductilidade em todas as faixas de temperatura. Em seu segundo estudo, foi usado o mesmo material, os mesmos parâmetros de moagem, porém com pós mais grosseiros e *HIP* a 120 MPa, 1100°C por 3h. A moagem a partir de pós de tamanhos inicial maiores diminui o oxigênio em excesso, pois leva a redução da área superficial das partículas, facilitando sua consolidação. A Figura 15 mostra a comparação entre os dois estudos, onde é possível verificar o aperfeiçoamento da rota de fabricação, pois tanto a tensão quanto o alongamento total foram aprimorados, confirmando os resultados apresentados nas seções 2.4.2 e 2.4.3 [83].

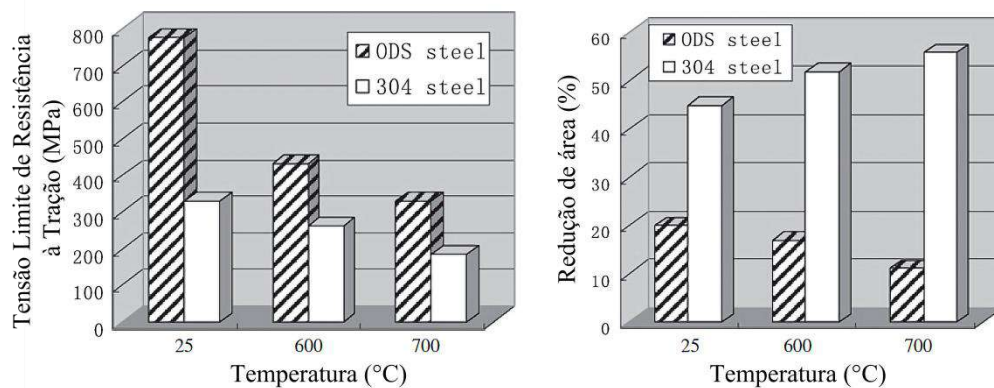


Figura 14 – Propriedades de tração do aço 304 e 304 ODS [adaptado de 60].

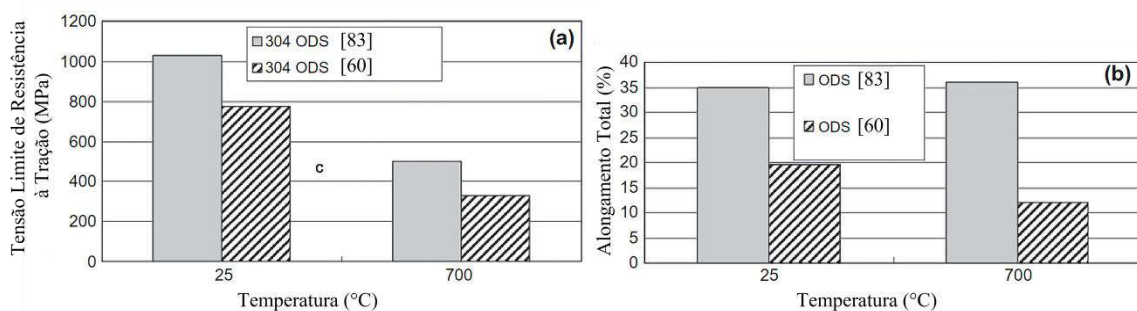


Figura 15 – Comparação entre as propriedades de tração dos aços 304 ODS estudados por Zhou [adaptado de 83].

A Figura 16 exibe a comparação do limite de escoamento e da dureza em função da temperatura de ensaio (a partir da ambiente até 1000°C) entre diferentes condições de processamento para um aço Eurofer 97. Estas condições são: fundido (como recebido),

atomizado + *HIP*, atomizado + moído + *HIP*, atomizado + ítria + moído + *HIP* e atomizado + óxido de ítrio e titânio + moído + *HIP*. A moagem foi efetuada em atmosfera de argônio a 350 rpm durante 24h, a compactação por *HIP* foi realizada a 1150°C, a 190 MPa por 2,5h. O limite de escoamento para o aço fundido e atomizado é o mesmo, porém a moagem o melhora. A adição dos óxidos dispersos endurece significativamente o aço Eurofer 97 até 500°C, onde os óxidos complexos de Y e Ti endurecem ainda mais. Entretanto, a partir de 600°C, ambos têm o mesmo comportamento, pois os óxidos contendo Ti são estáveis até aproximadamente 600°C, enquanto que os óxidos de Y são estáveis até temperaturas da ordem da fusão dos aços.

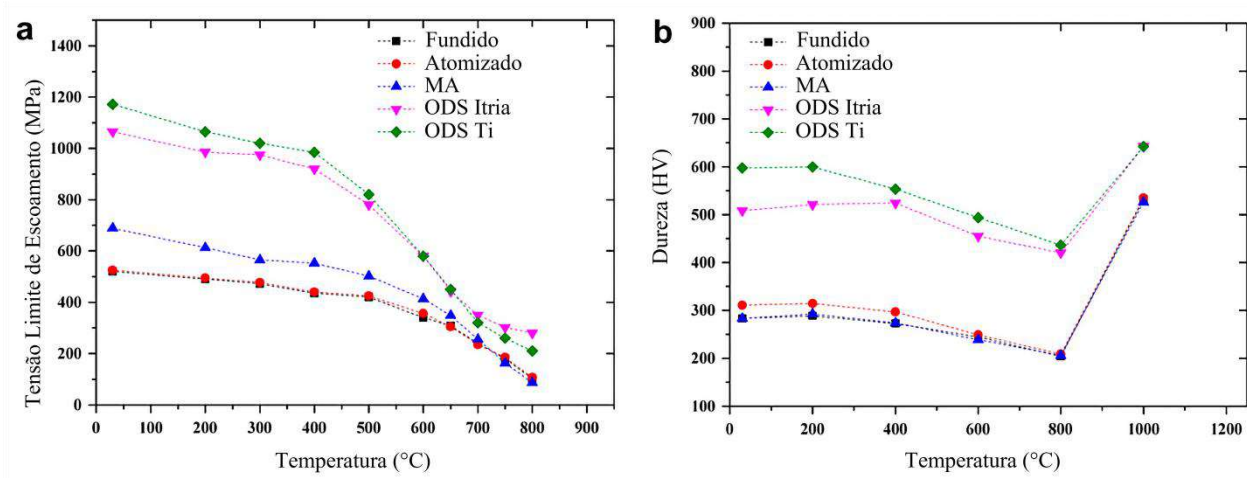


Figura 16 – Evolução da tensão limite de escoamento e da dureza Vickers em função da temperatura para diferentes formas de processamento de um aço Eurofer 97 [adaptado de 84].

Além disso, o aço *ODS* Eurofer com adição de Ti apresenta tamanho de grãos (TG) menor que o aço apenas com ítria, essa diferença não se restringe apenas ao TG, mas também ocorre para o tamanho das nanopartículas. Os óxidos contendo Ti possuem uma distribuição de partículas em torno de 5 a 10 nm, enquanto que para a ítria, as partículas estão entre 10 e 30 nm. Os óxidos complexos envolvendo o Ti foram indexados como  $Y_2Ti_2O_5$ ,  $YTiO_3$ ,  $Y_2Ti_2O_7$ ,  $YTiO_5$ ,  $TiO_2$  e  $Y_2O_3$ . A densidade dos nano-óxidos dispersos contendo Ti é quase 5 vezes superior.

Os autores utilizaram a Equação 7 para estimar a parcela do endurecimento devido às partículas dispersas e à densidade de discordâncias e seus resultados estão de acordo com os mostrados na seção 2.2. A Tabela 5 apresenta as parcelas de tensão atribuídas às discordâncias e aos defeitos, mostrando que a contribuição das partículas

de óxidos na tensão é superior até 800°C, onde a densidade de discordâncias cresce pronunciadamente, com a formação da martensita temperada ao invés da revenida. O endurecimento causado pelas discordâncias passa a corresponder a 60% da tensão [84].

$$\sigma_{\text{defeitos}} = (\sigma_p^2 + \sigma_d^2)^{1/2} \quad (7)$$

Tabela 5 – Endurecimento devido aos defeitos cristalinos, calculado pela Equação 7 [adaptado de 84].

Eurofer97 MA [MPa]	ODS Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [MPa]		ODS Ti [MPa]	
	$\Delta\sigma_{d-d}$	$\Delta\sigma_{d-d}$	$\Delta\sigma_{\text{defeitos}}$	$\Delta\sigma_{\text{defeitos}}$
Como recebido	201 ± 2	189 ± 4	461 ± 6	549 ± 5
800°C	86 ± 4	85 ± 4	424 ± 6	520 ± 4
1000°C	506 ± 6	478 ± 8	647 ± 8	674 ± 6

A Tabela 6 apresenta a composição química de aços *ODS* investigados por inúmeras pesquisas [23, 60, 83-94] enquanto que a Figura 17 mostra a tensão limite de resistência à tração de algumas dessas ligas. Analisando essa figura é possível observar que somente incrementos no teor de cromo da liga não produzem ligas mais resistentes. A liga que apresenta o maior limite de resistência é a 14Cr, enquanto que a liga *ODS* com a maior porcentagem de Cr, MA956, é a de menor resistência. A causa dessa aparente divergência com relação aos resultados encontrados por Karak *et al.* [80] está na diferença entre as rotas de fabricação e na contribuição dos outros elementos de liga. Portanto, uma liga com maior teor de Cr, não necessariamente possui as melhores propriedades mecânicas. Contudo, outras propriedades como a resistência à fluência, à corrosão e oxidação, também são importantes fatores para a seleção da correta quantidade de Cr. As ligas com maiores teores de Cr possuem melhor resistência à corrosão e a oxidação. O grão fino também ajuda a melhorar a resistência à oxidação, porém deteriora a resistência à fluência [87, 95].

Tabela 6 – Composição química típica dos aços *ODS* estudados na literatura, Fe em balanço.

Elemento (%)	Cr	Ni	C	Ti	W	Mn	Mo	Si	N	V	Al	Y2O3
<b>304 ODS</b>	18	8	-	0,5	2	-	1	0,15	0,2	-	-	0,35
<b>304 ODS</b>	24	18,3	-	0,3	-	-	1,9		-	-	-	0,35
<b>316 ODS</b>	16,8	13,2	-	0,3	v	0,4	2,5	0,7	-	-	-	0,35
<b>PM 2000</b>	18,92	0,01	0,01	0,45	0,04	0,11	0,01	0,04	-	-	5,1	0,35
<b>MA956</b>	21,7	0,11	0,06	-	-	0,06	-	0,05	-	-	5,77	0,35
<b>MA957</b>	13,7	0,13	0,09	0,98	-	0,09	-	0,04	-	-	0,03	0,35
<b>12Y1</b>	12,85	0,24	0,05	0,33	-	0,04	-	0,03	-	-	-	0,25
<b>12YWT</b>	12,58	0,27	0,05	0,35	-	0,04	-	0,18	-	-	-	0,25
<b>Eurofer</b>	8,92	0,05	0,07	-	1,11	0,41	0,004		-	0,19	-	0,3
<b>12Cr-2W</b>	12	-	0,11	0,5	2	0,6	-	0,1	-	0,2	-	0,35
<b>14Cr</b>	14	0,06	-	0,09	1,8		-	0,24	-	-	-	0,35
<b>9Cr</b>	9,08	0,03	-	0,23	1,97	0,09	-	0,06	-	-	-	0,37
<b>12Cr</b>	11,65	0,04	-	0,29	1,9	0,02	-	0,03	-	-	-	0,23
<b>18Cr-4Al</b>	17,7	-	0,1	0,59	2,13	-	-	-	0,5	-	3,84	0,25

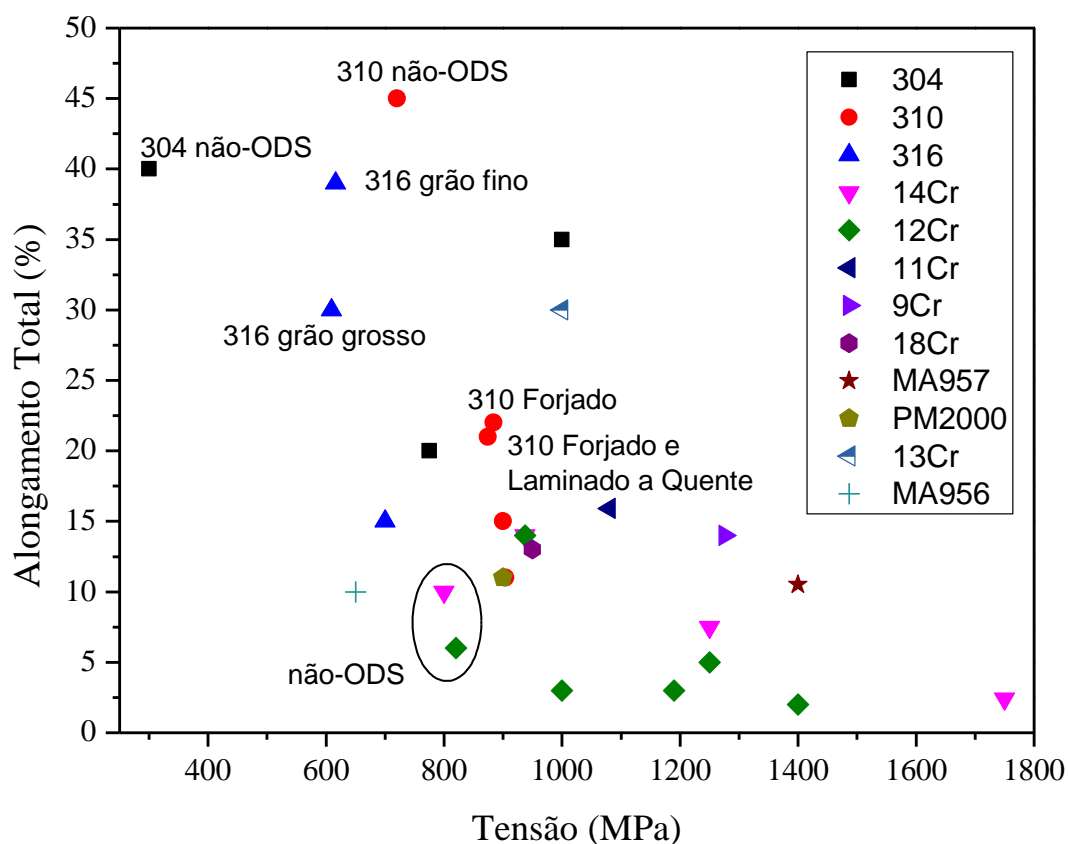


Figura 17 – Tensão limite de resistência *versus* alongamento total à temperatura ambiente.

Além disso, incrementos no teor de W da liga (de 1,4% para 2%) provocam um aumento na resistência à tração a temperaturas elevadas (700°C), todavia seu efeito na resistência à fluência não é observado. Não obstante, a resistência à fluência depende significativamente da porcentagem de Ti e de oxigênio em excesso. As ligas com teores de Ti maiores possuem melhor resistência à fluência, enquanto que ocorre o oposto para o oxigênio em excesso.

O efeito endurecedor da dispersão dos óxidos é mais uma vez comprovado, ao comparar as ligas *ODS* e não-*ODS* de mesma composição, onde o limite de resistência é superior, acompanhado, geralmente, de um menor alongamento total. Ademais, um aumento no teor de Ti produz partículas de  $Ti_2Y_2O_7$  mais finas e densas, aprimorando sua resistência mecânica e à fluência [96].

Os aços inoxidáveis autênticos *ODS* possuem, de modo geral, menor resistência e maior alongamento total que os ferríticos-martensíticos, apesar de sua resistência está equiparada aos aços ferríticos-martensíticos de menor resistência, como ilustrado na Figura 17. O aumento de ductilidade é bastante considerável, mas sua aplicação nuclear é restrita, pois a resistência ao inchamento causado pela irradiação e sua propriedade de atividade reduzida são inferiores.

A Tabela 7 reúne algumas propriedades mecânicas, composição química, fases presentes e rota de fabricação de aços inoxidáveis autênticos. A presença de ferrita delta ( $\delta$ ) e fase sigma ( $\sigma$ ) reduz a vida dos componentes fabricados com esses materiais. Portanto, uma solubilização, a 1150°C por 1h, após a etapa de compactação é eficiente na inibição da precipitação dessas fases. Além disso, ao contrário dos aços ferrítico-martensíticos, vários precipitados, óxidos e dispersóides foram encontrados nos aços austeníticos, entre eles: partículas grandes com pequenas frações de  $(LaY)_2Si_2O_7$  e  $TiC$  e partículas finas e com alta densidade de  $Y_2Ti_2O_7$  [97].

Tabela 7 – Resumo das propriedades mecânicas e composição química dos aços austeníticos *ODS*. [adaptado de 97].

Composição (% em peso) Fe em balanço	Nº Lacunas	Cr <sub>eq</sub> /N <sub>eq</sub>	Fases	Processamento	Precipitados/óxidos (tamanho, nm)	Propriedade Mecânica
16,56Cr-11,23Ni- 2,19Mo-0,12Mn- 0,81Si-0,029C- 0,30Ti + 0,35Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,76	21,86/12,16	δ,σ	HIP a 1150°C	TiO <sub>2</sub> (~300) Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (~400)	σ <sub>LR</sub> 670 MPa
18Cr-8Ni-1Mo + 0,5Ti + 0,35Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,89	20,25/8,0	δ,σ	HIP a 1100°C	Y-Ti-O (~20) TiN (>100)	σ <sub>LR</sub> 1000 MPa e σ <sub>y</sub> 960 MPa
16,16Cr-13,66Ni- 2,33Mo-1,82Mn- 0,18Ti-0,75Si- 0,08Nb-0,05C-0,5Zr + 0,35Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,68	21,97/16,07	δ,σ	Pó recozido 400-1200°C	Y <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (~5,9)	
16,16Cr-13,66Ni- 2,33Mo-1,82Mn- 0,18Ti-0,75Si- 0,08Nb-0,05C + 0,6Hf + 0,35Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,67	22,29/16,07	δ,σ	HE a 1100°C	Y <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (~6,0)	
18Cr-8Ni-2W-1 Ti- 0,35Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,86	21,0/8,0	δ,σ	HIP a 1150°C	Y <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (~10)	σ <sub>LR</sub> 775 MPa
18Cr-8Ni-1Mo + 0,5Ti + 0,35Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,89	20,25/8,0	δ,σ	HIP a 1100°C	Y-Ti-O (~80)	σ <sub>LR</sub> 950 MPa
20Ni-14Cr-2,5Mo- 2,5 Al-2Mn + 0,5 & 5% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,64	31,5/21,0	δ,σ	Pó recozido e prensagem a 1150°C	Y-Ti-O (fino~17) TiN (grande)	
24,5Cr-19,2Ni- 0,46Ti-0,44N- 0,019C-0,22Y-0,2O	2,92	25,19/30,77	σ	HIP a 1100°C	YAlO <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> Y- Ti-O (~10-20)	σ <sub>LR</sub> 904 MPa
16,8Cr-22Ni-2W- 2,4Mo-1,5Mn- 0,62Si-0,15La- 0,022C-0,2Ti + 0,35Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,54	23,44/23,41	–	HE a 1150°C	Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (~100) TiC (~40) Y <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (~9)	HV 346 ± 20 HV <sub>a</sub>

Legenda: σ<sub>LR</sub> é a tensão limite de resistência à tração e σ<sub>y</sub> é a tensão limite de escoamento.

A Figura 18 mostra uma comparação entre a distribuição de tamanhos para os aços *ODS* austeníticos e um ferrítico-martensítico. O aço 9Cr possui uma distribuição mais estreita e centrada de partículas, principalmente, de 2 a 5 nm. Já os austeníticos tem uma distribuição mais espalhada, onde o 310 e 316 tem uma contribuição mais significativa de partículas menores que 2 nm [98].

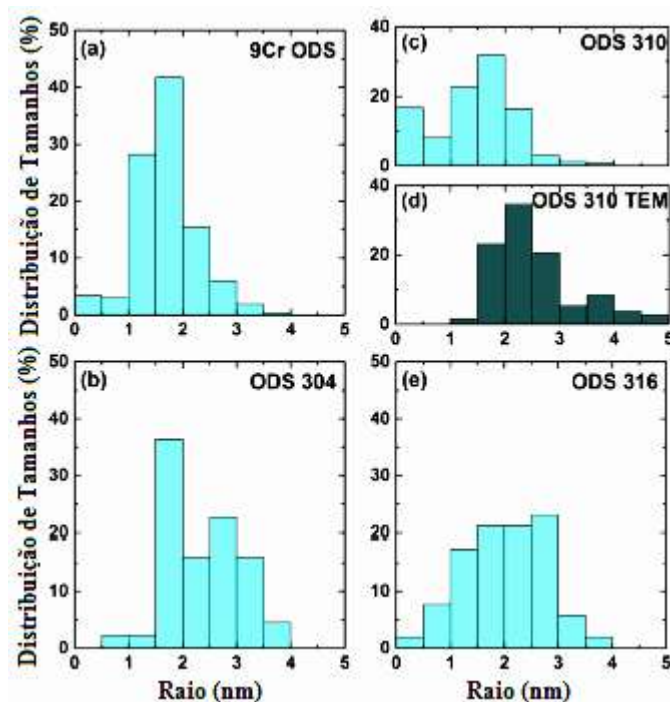


Figura 18 – Distribuição do tamanho das partículas [adaptado de 98].

A Figura 19 expõe a relação entre a microdureza e o teor de Cr e de Ti para aços ODS consolidados por *HIP* e após tratamento térmico a 850°C por 1h. Após o *HIP* a microestrutura do aço 14Cr consiste em uma matriz ferrítica com dois tipos de grãos: pequenos, em torno de 500 nm, e grandes com alguns micromêtros de diâmetro. A densidade de discordâncias varia desde áreas de baixa densidade até emaranhados densos localizados especialmente nos contornos dos grãos finos. Os três principais precipitados encontrados foram: partículas de óxido com tamanho médio de 100 nm, carbeto de cromo com 50 nm e precipitados finos e densos de Y-Ti-O, variando entre 2 a 5 nm. O tratamento térmico não produziu mudanças na microestrutura observada. Já o aço 12Cr após o *HIP* revela ripas de martensita, apesar de uma taxa de resfriamento baixa. A porcentagem de Cr mínima para garantir uma microestrutura totalmente ferrítica é 13,5%. Além disso, os teores de C, O e N exercem uma grande influência na estabilização da fase austenítica a temperaturas típicas do *HIP*. A presença dos mesmos precipitados foi detectada, porém com tamanhos entre 5-20 nm. As nanopartículas possuíam uma distribuição menos homogênea e com partículas maiores, quando compradas ao 14Cr. O tratamento térmico levou a uma microestrutura de martensita revenida, de grãos menores e mais homogêneos, uma redução na densidade de discordâncias e precipitação de carbeto. Portanto, a maior microdureza para o 12Cr após o *HIP* se deve a martensita. A influência da quantidade de Ti não demonstrou uma



tendência clara na microdureza, embora o maior valor exposto para a liga 12Cr-0,5Ti seja atribuído, provavelmente, ao maior teor de Ti [99].

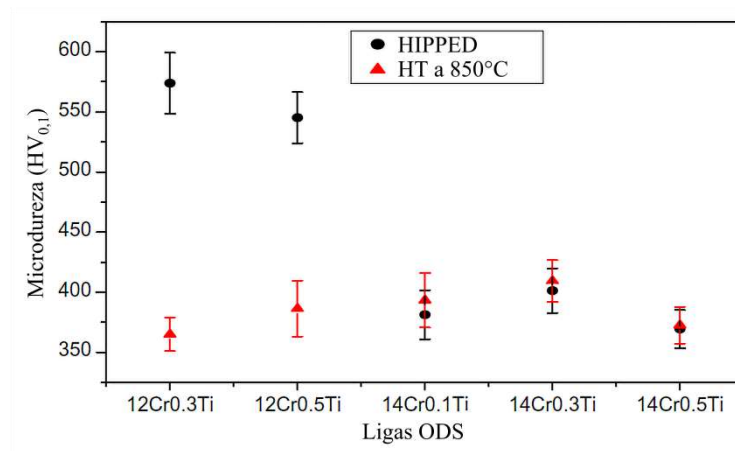


Figura 19 – Microdureza Vickers após HIP e tratamento térmico. [adaptado de 99].

Em contrapartida, a porcentagem de Ti mostrou uma influência bastante pronunciada nas propriedades de impacto. O seu aumento acarretou um pequeno incremento na energia absorvida (1,3 para 1,5 J), porém a temperatura de transição dúctil-frágil (*DBTT – ductile-brittle transition temperature*) subiu consideravelmente, de 58 para 99°C. Além disso, o O tende a elevar pronunciadamente a DBTT, enquanto que o C precipitado na forma de carbeto nos contornos de grãos promovem trincas de clivagem, reduzindo a tenacidade. Além desses fatores, o tamanho de grãos afeta também a tenacidade.

O modo de fratura de materiais produzidos por metalurgia do pó depende da porosidade, distribuição dos óxidos e carbeto, densidade de discordâncias e do formato e distribuição de tamanhos de grãos. Portanto, a rota de fabricação das ligas também influi nas propriedades relacionadas à fratura, pois todas essas características estão intrinsecamente ligadas ao seu processamento. Os aços *ODS*, após o *HIP*, possuem uma tenacidade muito baixa, causada pela existência de poros e contornos entre as partículas sinterizadas (*PPB*). Entretanto, tratamentos termomecânicos, como o forjamento, extrusão e laminação a quente, aprimoram essas propriedades [99].

As ligas 14YWT exibem uma mudança em seu modo de fratura. Em temperaturas até 500°C, há uma mistura entre microvazios (*dimples*) e facetas de clivagem, já entre 600 e 800°C, a fratura é completamente dúctil pela formação dos

*dimples*, enquanto que acima de 800°C, o comportamento semi-frágil é novamente observado devido à decoesão dos grãos. A baixa energia absorvida em todas as faixas de temperaturas é causada pela formação de trincas em microporosidades, contornos de grãos sinterizados e precipitados grosseiros [94]. Esse modo de fratura misto também foi encontrado para uma liga 18Cr-4Al a temperatura ambiente, onde a clivagem foi atribuída às partículas duras e grosseiras, enquanto que os microvazios menores foram associados a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e óxidos complexos de Y-Al-O, já os maiores a AlN [93]. As ligas 12Cr apresentam modo de fratura de quase-clivagem a temperaturas abaixo de 600°C, apesar da formação de microvazios em algumas áreas a temperaturas entre 400 e 500°C [90]. As ligas 9Cr possuem fratura intragranular até 650°C e intergranular após esta temperatura. Essa alteração foi associada às mudanças no mecanismo de deformação, onde até temperaturas moderadas a interação entre as partículas e as discordâncias é atribuída ao Mecanismo de Orowan. O mecanismo de Fixação Interfacial (*interfacial pinning*) é preponderante a temperaturas elevadas, sendo este responsável pela fratura intragranular nos aços 9Cr ODS [89]. Steckmeyer *et al.* [100] também correlacionaram as mudanças no modo de fratura aos mesmos mecanismos de endurecimento para um aço 14Cr ODS, onde entre 400 e 800°C há uma competição entre ambos os mecanismos, pois nesta faixa de temperaturas a superfície de fratura apresentou uma mistura entre dútil e frágil.

Os tratamentos termomecânicos efetuados após a consolidação melhoram as propriedades relativas à tração assim como ao impacto. Martino e coautores [101] averiguaram, para um aço 9Cr ODS, qual é o melhor tratamento para maximizar e minimizar, respectivamente, a energia absorvida e a *DBTT*. Nesse sentido, os autores propõem que uma solubilização a 1300°C por 1h com resfriamento ao forno, seguida por um revenido a 750°C durante 1h sejam os tratamentos térmicos mais adequados para aprimorar as propriedades de impacto.

A Figura 20 mostra a evolução dessas propriedades em função da temperatura e da taxa de resfriamento, confirmando que maiores temperaturas e menores taxas de resfriamento são benéficas. Entre as razões desse aprimoramento estão: menor dureza e densidade de discordâncias, maior quantidade de precipitados e fração de contornos de grãos de baixo ângulo e menor grau de deformação interna devido ao recozimento em altas temperaturas. Os óxidos de ítrio são capazes de reter o crescimento dos grãos mesmo durante a solubilização em altas temperaturas. Os dois principais fatores que contribuíram para a redução da *DBTT* são: a dureza da matriz e as características dos

contornos de grãos. Na região frágil, de temperaturas menores que a *DBTT*, a fratura foi transgranular por clivagem. Entretanto, Klimiankou [38] *et al.* apontaram outras razões: a dissolução dos precipitados de  $M_{23}C_6$  ao redor dos contornos de grãos, transformações de fases, permitindo a matriz ser composta por ferrita e martensita e o refino de grãos. A importância de grãos finos foi comprovada por ambos os trabalhos [38, 100] e uma distribuição homogênea de partículas pequenas pela matriz é fundamental para impedir o crescimento de grãos.

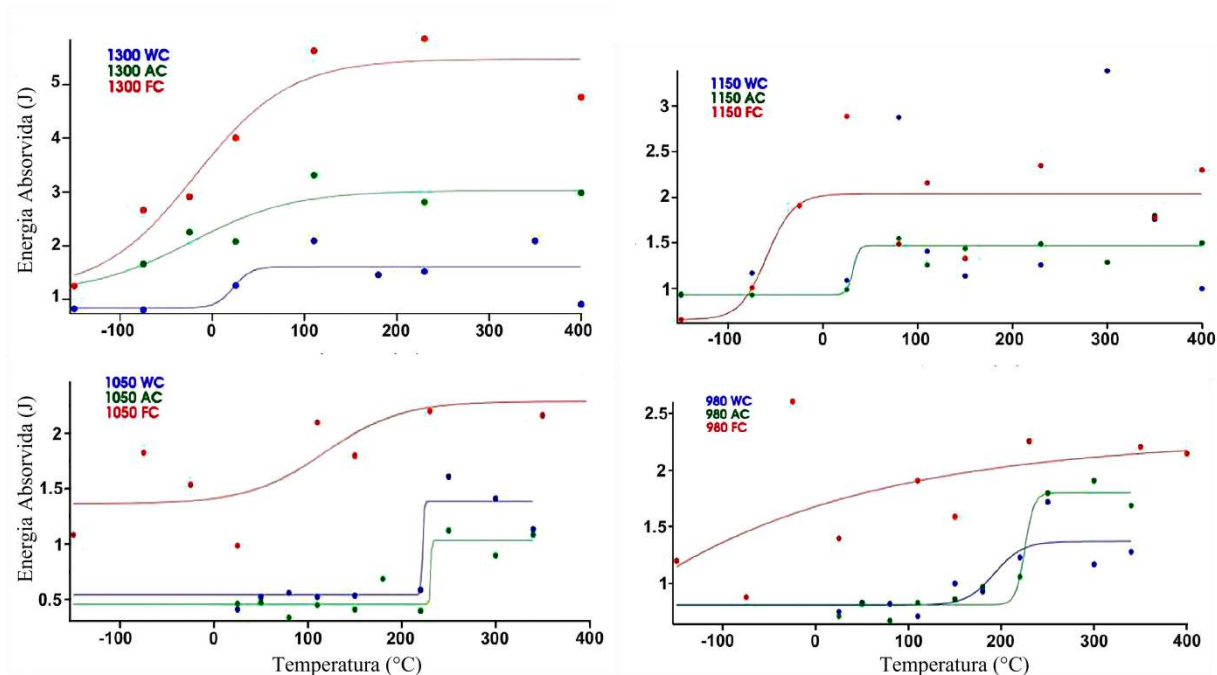


Figura 20 – Curvas de energia absorvida *versus* temperatura para diferentes taxas de resfriamento para um aço 9Cr ODS, onde WC é resfriamento em água, AC ao ar e FC ao forno [adaptado de 101].

## 2.6 Fragilização por Hidrogênio

A presença de hidrogênio na estrutura dos metais provoca na maior parte dos casos uma redução drástica nas propriedades mecânicas, com redução de ductilidade e da tenacidade à fratura. Este fenômeno é conhecido por fragilização pelo hidrogênio, ou *hydrogen embrittlement (HE)*. Os aços de alta resistência mecânica são bastante susceptíveis a essa fragilização que aumenta à medida que sua resistência mecânica é elevada.

O transporte do hidrogênio ocorre nos aços através da difusão e do movimento de discordâncias. Entretanto, a difusão é a forma mais comum de transporte de hidrogênio na forma atômica. A força motriz para a difusão é o gradiente de potencial químico [102-103].

O hidrogênio que pode se difundir através dos materiais é proveniente do processo de fabricação, armazenamento ou meio de trabalho. Qualquer processo que produza hidrogênio na forma atômica na superfície do metal poderá resultar em absorção do mesmo, porém grande parte do hidrogênio tende a se combinar sob a forma molecular e assim escapar na forma de bolhas de gás. Todavia, alguns elementos ou espécies químicas podem dificultar a formação de  $H_2$  e, assim, favorecer sua absorção pelo metal. O hidrogênio pode ser absorvido durante a fabricação dos componentes como, por exemplo, pelo metal fundido na aciaria ou durante um processo de soldagem. Além disso, o hidrogênio pode ter sua origem na redução de  $H^+$  em reações eletrolíticas ou corrosão. Adicionalmente, componentes expostos a uma atmosfera de  $H_2$  que se dissocia em átomos isolados na superfície do metal. A proteção catódica, tratamentos superficiais e eletrodeposição de metais também são fontes de hidrogênio muito utilizadas na indústria [103].

O hidrogênio proveniente dessas fontes poderá causar nos metais basicamente quatro processos de deterioração: FIH (fissuração pelo hidrogênio) (*HIC – hydrogen induced cracking*), empolamento por hidrogênio (*hydrogen blistering*), TTS (trincamento sob tensão em presença de sulfetos – *SSC sulfide stress cracking*) e THOT (trincamento pelo hidrogênio orientado por tensão – *SOHIC stress oriented hydrogen induced cracking*) [104].

Geralmente, são necessárias três condições para que a fragilização por hidrogênio ocorra: susceptibilidade do material, presença de hidrogênio e tensões, aplicada ou residual. As teorias da fragilização são apresentadas na Figura 21 e podem ter uma atuação isolada ou simultânea na fragilização por hidrogênio dos metais [105].

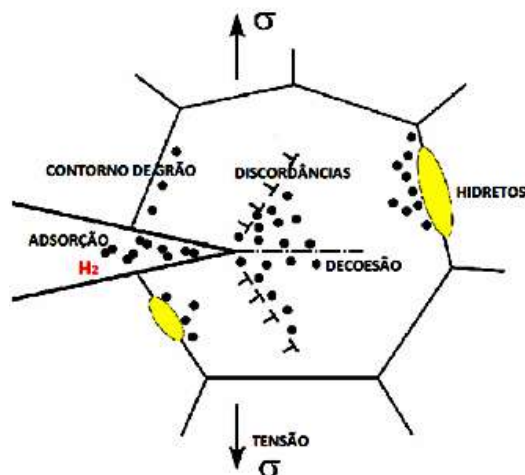


Figura 21 – Representação das teorias de fragilização por hidrogênio [adaptado de 106].

### 2.6.1 Teoria da Pressão

A teoria das pressões internas é uma das mais antigas aplicadas à fragilização por hidrogênio. A fragilização por hidrogênio se deve à difusão do hidrogênio atômico através da rede cristalina do metal até sua acumulação em algum vazio ou descontinuidades microestruturais. O hidrogênio se recombina, formando hidrogênio molecular, gerando pressões internas suficientes para estimular a nucleação e a propagação de trincas pela expansão da cavidade do defeito [107]. Nas descontinuidades onde as moléculas se alojam, as pressões podem atingir até dezenas de atmosferas, resultando em um defeito denominado empolamento por hidrogênio (*hydrogen blistering*), que se apresenta em forma de pequenas bolhas superficiais (*blisters*) [108-109].

### 2.6.2 Teoria da Adsorção ou da Energia Superficial

Essa teoria sugere que o hidrogênio se adsorve na superfície livre criada adjacente à ponta da trinca, diminuindo a energia livre e também o trabalho para a fratura do metal. Os átomos de hidrogênio em solução sólida se difundem para a ponta de trincas pré-existent, atraídos pelo campo triaxial de tensões, dificultando a deformação plástica nas vizinhanças da descontinuidade [110]. Dessa forma, ocorre a redução da resistência mecânica do material, devido à diminuição da energia de superfície entre as faces livres adjacentes da trinca [107, 109]. Todavia, essa teoria não

justifica a absorção de qualquer outro elemento químico que mostre semelhante efeito depreciativo ou ainda não prevê o crescimento descontínuo de trincas [108].

### **2.6.3 Teoria da Decoesão**

O modelo foi proposto inicialmente por Troiano e recebeu, posteriormente, contribuições importantes de Oriani [109, 111]. A presença de hidrogênio em estado protônico nos metais é justificada e se baseia em aspectos microscópicos da interação de H com a rede cristalina. Os íons  $H^+$  se localizam, preferencialmente, em sítios tetraédricos da ferrita ccc e sítios octaédricos da austenita cfc, cujos raios intersticiais são, respectivamente, 0,29 Å e 0,51 Å. Dessa forma, as distorções elásticas provocadas pelos  $H^+$  intersticiais podem atingir de até 13% [109]. Portanto, uma ocupação da camada 3d incompleta do ferro por elétrons cedidos pelo hidrogênio atômico absorvido é justificada. O hidrogênio atômico absorvido pelo material reduz a força de coesão entre os átomos da rede cristalina, diminui a resistência coesiva dos planos de clivagem e provoca a repulsão entre os elementos metálicos que constituem a base da matriz, com possibilidade de fraturas intergranulares. Troiano introduziu o conceito de concentração crítica de hidrogênio, um valor dependente da força de coesão atômica do material e da tensão atuando no local de fratura. [107-109].

### **2.6.4 Teoria da Interação com Discordâncias (*Local Plasticity Theories*)**

Esta teoria se baseia no fato do hidrogênio se concentrar, preferencialmente, próximos às discordâncias e sua interação com as dilatações oriundas do campo de tensões, fenômeno conhecido como atmosfera de Cottrell. O transporte de átomos de hidrogênio pelas discordâncias que se movimentam durante um deslizamento plástico provoca a fragilização. Durante este movimento, parte do hidrogênio atômico se desprende das discordâncias. Dessa forma, uma maior energia é necessária para o deslocamento elástico por empilhamento de discordâncias e resulta, por exemplo, em uma instabilidade favorável às fraturas frágeis na banda de deslizamento, em decoesão intergranular e / ou à quebra de partículas de precipitados em detrimento da redução da ductilidade e das alterações no encruamento. A inviabilidade do transporte de hidrogênio junto a discordâncias, quando as temperaturas são bastante reduzidas ou em

altas taxas de deformação, explica a inexistência de fragilização nestas circunstâncias [105, 108-109].

Além disso, o hidrogênio age como um facilitador do movimento das discordâncias, ou seja, reduzindo a tensão necessária para que as mesmas se movimentem. Essa teoria origina três mecanismos diferentes: HELP (*hydrogen-enhanced localized plasticity*), HEDE (*hydrogen enhanced decohesion*) e AIDE (*adsorption-induced dislocation emission*). Esses mecanismos são os mais aceitos para explicar os danos causados pelo hidrogênio [112-113].

No mecanismo HELP, Figura 22 (a), a propagação de trincas ocorre por deslizamento altamente localizado, devido ao amolecimento causado pelo hidrogênio na ponta da trinca. O HEDE, Figura 22 (b), é devido ao enfraquecimento da barreira metal-metal ocasionando uma fratura frágil, em vez de deformação plástica (este modelo é bastante parecido com a teoria da decoesão, descrita no subitem 2.6.3). O AIDE é descrito como o enfraquecimento das barreiras interatômicas induzido pelo hidrogênio (como no HEDE), mas com crescimento de trinca que ocorre por escorregamento localizado (como no HELP) [112-113].

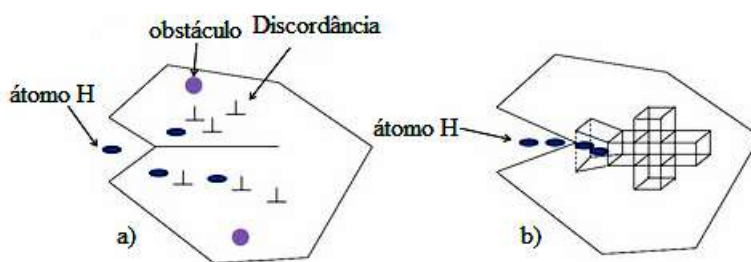


Figura 22 – Esquema dos Mecanismos a) HELP; b) HEDE adaptado de [114].

### 2.6.5 Teoria da Fragilização por Formação de Hidretos

O hidrogênio possui uma tendência em constituir ligações químicas com metais, principalmente, o Pd, do grupo IVB (Ti, Zr, Hf), e VB (V, Nb, Ta), estimulando a formação de hidretos metálicos. A precipitação dos hidretos ocorre acompanhada por mudanças volumétricas, que desenvolvem tensões em locais preferenciais de nucleação, como na ponta de trincas, e facilitam sua propagação na matriz. As fases ferríticas e austeníticas do ferro formam somente soluções sólidas com hidrogênio, não havendo evidências da formação de hidretos, pois seriam necessárias pressões e temperaturas muito elevadas [112-113, 115-117].

## 2.6.6 Fragilização por Hidrogênio nos Aços ODS

Lee *et al.* [118] estudaram os efeitos do hidrogênio, através de ensaios de tração em temperatura ambiente, nas propriedades mecânicas de três tipos de aço ODS e um aço martensítico 9Cr-2W de atividade reduzida (RMS). A Tabela 8 mostra a composição química desses aços.

Tabela 8 – Composição química dos aços ODS (K1, K2 e K4) e RMS 9Cr-2W [118]

Nome	C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Al	Ti	Y	O	N	Ar	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
K1	0,05	0,041	0,06	<0,005	0,002	18,37	0,29	<0,01	0,28	0,29	0,16	0,014	0,005	0,368
K2	0,04	0,033	0,06	<0,005	0,002	13,64	1,65	4,12	0,28	0,30	0,17	0,009	0,005	0,381
K4	0,09	0,039	0,06	<0,005	0,002	18,85	1,83	4,61	0,28	0,29	0,16	0,005	0,005	0,368
RMS	0,10	0,050	0,53	<0,002	0,002	8,98	2,01	0,028	0,018	0,25(V)	0,06(Ta)	0,003(B)	-	-

Esses autores verificaram também a influência da microestrutura de grãos alongados, paralela à direção de extrusão do material (L) ou perpendicular (T). A Figura 23 mostra os resultados para ambas as direções para o aço ODS K2. O ensaio de tração foi realizado a temperatura ambiente nas amostras sem hidrogênio e carregadas catodicamente, antes do ensaio por 30 min em solução 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com adição de 10 mg / l de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como também durante o ensaio com as correntes expressa na Figura 23.

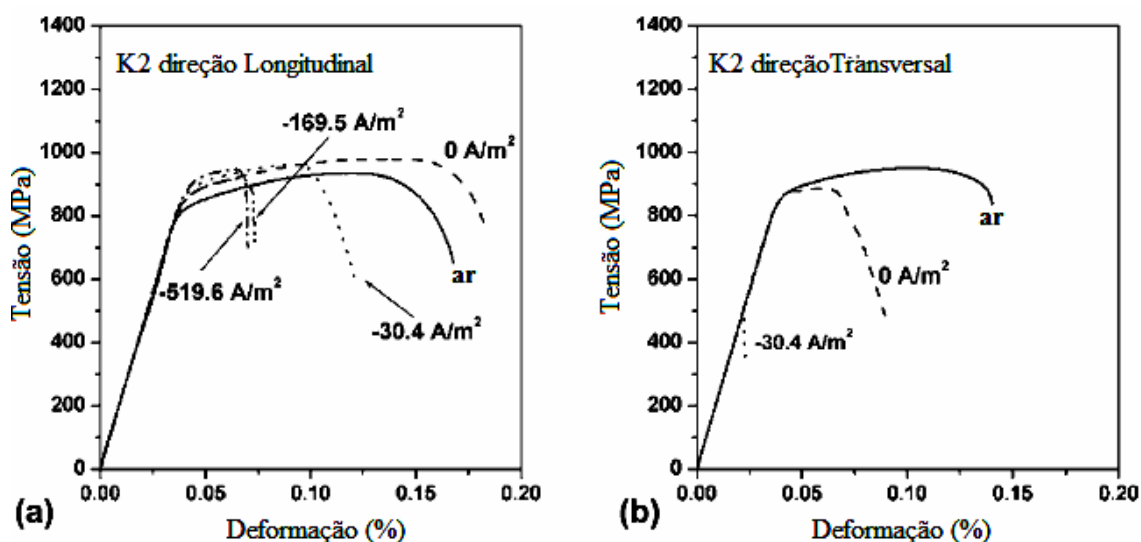


Figura 23 – Efeito do Hidrogênio sobre a curva tensão *versus* deformação do aço ODS K2 (a) longitudinal (paralela à direção de extrusão) e (b) transversal (perpendicular à direção de extrusão) [adaptado de 118].



O hidrogênio reduz significativamente a tenacidade do material em ambos os casos, apesar das tensões limite de escoamento ( $\sigma_y$ ) e limite de resistência à tração ( $\sigma_{RT}$ ) não serem afetadas significativamente. Além disso, o comportamento a tração do material depende bastante da orientação do corpo de prova. A direção transversal mostra uma fragilização maior que a direção longitudinal (paralela à direção de extrusão).

Outros resultados importantes encontrados por esse grupo de autores são: a fatura passou de dúctil para frágil quando os aços foram carregados com hidrogênio catodicamente. A quantidade crítica de hidrogênio encontrada no aço 9Cr-2W é de 1-2 ppm, enquanto que para o aço ODS K2 é 10-12 ppm, ou seja, para o aço ODS esse valor é cerca de dez vezes maior. Essa grande diferença está relacionada com a elevada quantidade de hidrogênio aprisionada nos óxidos de ítrio finos e homogeneamente dispersos na matriz. A densidade de aprisionadores encontrada foi de  $6,3 \times 10^{24}$  e  $4,5 \times 10^{25}$ , respectivamente [118].

Michler e Balogh [119] avaliaram o papel dos aprisionadores irreversíveis na fragilização por hidrogênio ambiente (*hydrogen environment embrittlement - HEE*) do aço ODS *RAFM* (aço ferrítico-martensítico de atividade reduzida). Além disso, sugeriram um mecanismo de fragilização. A Tabela 9 mostra a energia de ligação das armadilhas que podem ser encontradas nesses aços. É importante ressaltar que a armadilha é considerada irreversível quando a energia de ligação é maior ou igual a 50 kJ / mol. Portanto, de acordo a Tabela 9 as interfaces de  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_3C$  e carbeto de cromo são armadilhas irreversíveis. Entretanto, Esteban *et al.* [120] encontraram, para um aço ODS-Eurofer, uma energia de ligação de 44, 9 kJ / mol para a interface de  $Y_2O_3$ , e uma densidade de  $2,0 \times 10^{25} m^{-3}$ .

Martins *et al.* [121] investigaram o efeito de nano-óxidos na solubilidade e difusividade em ligas a base de paládio. O óxido de ítrio esférico com aproximadamente 10 nm promoveu a maior solubilidade ( $7783 mol H m^{-3}$ ) e menor difusividade ( $2,5 \times 10^{-12} m^2.s^{-1}$ ), devido ao hidrogênio aprisionado. O óxido de zircônio, com aproximadamente 15 nm e formato quadrado, provocou uma difusividade próxima ao  $Y_2O_3$  ( $3,0 \times 10^{-12} m^2.s^{-1}$ ), porém com uma solubilidade consideravelmente inferior ( $5228 mol H m^{-3}$ ). Já o óxido de cério, acicular com diâmetro de 20-40 nm e comprimento de 1-2  $\mu m$ , ocasionou a maior difusividade ( $6,0 \times 10^{-12} m^2.s^{-1}$ ) e menor solubilidade ( $2863 mol H m^{-3}$ ). Desse modo, além do tamanho das partículas, a morfologia também interfere na capacidade do precipitado em aprisionar o hidrogênio.

Tabela 9 – Energia de Ligação de alguns Aprisionadores [adaptado de 119].

Aprisionador	Energia de ligação [kJ/mol]
C intersticial	3
Sítios Intersticiais no aço	4-8
Discordância no Fe	24-26
Núcleo da Discordância	20-30
Contorno de Grão	18-53
Interface de Óxido de Fe	47
Interface de $Y_2O_3$	70
Interface de $Al_2O_3$	79
Interface de Carbetto de Cr	67
Interface de $Fe_3C$	84

A Figura 24 exemplifica os precipitados encontrados, sua faixa de tamanhos e sua localização no grão. Os óxidos de ítrio se localizam no interior do grão, com faixa de diâmetros entre 5 e 20 nm e uma distância entre os óxidos de 100 nm. Porém, esses autores não encontraram uma distribuição homogênea dessas partículas, pois há precipitados de ítrio com a mesma faixa de tamanhos que os óxidos.

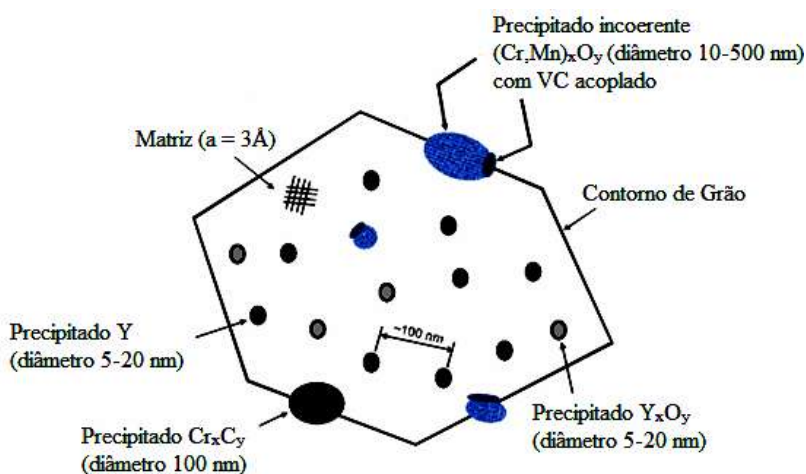


Figura 24 – Esquema dos precipitados encontrados [adaptado de 119].

A Tabela 10 apresenta os resultados dos ensaios de tração obtidos em atmosfera de gás hidrogênio e ao ar. Esses resultados corroboram com os resultados de Lee et al. [118], pois as tensões  $\sigma_y$  e  $\sigma_{RT}$  sofreram alterações mínimas, enquanto que o alongamento e a redução de área (RA) foram drasticamente reduzidos quando o teste foi realizado em ambiente de gás hidrogênio.

Tabela 10 – Resultados dos Ensaios de Tração [adaptado de 119].

Atmosfera	$\sigma_y$ [MPa]	$\sigma_{RT}$ [MPa]	Alongamento [%]	RA [%]
H <sub>2</sub>	963	1064	4	10
ar	950	1070	13	63

Os autores [119] assumiram que o HELP (*hydrogen-enhanced localized plasticity*), explicado na seção 2.6.4, foi o mecanismo dominante no processo de deformação, ou seja, o hidrogênio foi transportado pelo movimento das discordâncias.

Na exposição prolongada, há uma fonte ilimitada de H em combinação com tensões mecânicas. Esta situação, juntamente com algumas dimensões principais é ilustrada na Figura 25 para o aço investigado pelos autores. Uma vez que a molécula de H<sub>2</sub> é dissociada na superfície tensionada, existem três caminhos principais de reação. O caminho 1 é bastante simples quando a dissociação ocorre perto de uma armadilha irreversível, por exemplo uma partícula de óxido. Neste caso, o H é preso imediatamente, sem qualquer influência sobre o deslizamento de discordâncias e a quantidade total de H intersticial é reduzida. Caso a armadilha irreversível, principalmente (Cr, Mn)<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, esteja situada no contorno de grão, o hidrogênio também é acumulado no contorno de grão, aumentando assim a tendência a fratura intergranular. Enquanto que para os caminhos 2 e 3, a dissociação ocorre em algum lugar entre as armadilhas irreversíveis. Nestes casos, o H pode ser aprisionado por uma discordância em movimento e influenciar em seu deslizamento (mecanismo HELP). Quando a discordância em movimento encontra um contorno de grãos com precipitados, a discordância provavelmente perderá o próton H<sup>+</sup> para o contorno, aumentando ainda mais a tendência de fratura intergranular (caminho 2). Por outro lado, quando uma discordância em movimento encontra uma partícula dispersa de óxido (Y<sub>x</sub>O<sub>y</sub>), a discordância irá também perder o H<sup>+</sup> para a armadilha irreversível reduzindo a quantidade de hidrogênio transportável (caminho 3). Com as dimensões estimadas pela análise da microestrutura, as discordâncias podem mover-se na ordem de 100-200 sítios da rede cristalina (100 nm / 2 / 0,3 nm = 160) antes que o H<sup>+</sup> seja transferido para qualquer armadilha irreversível (Cr, Mn)<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ou Y<sub>x</sub>O<sub>y</sub>). Pode-se inferir que esta distância é grande o suficiente para que um próton H<sup>+</sup> influencie significativamente no deslizamento das discordâncias, fato este confirmado pelas porções de fratura transgranular encontradas nas micrografias realizadas por esses autores.

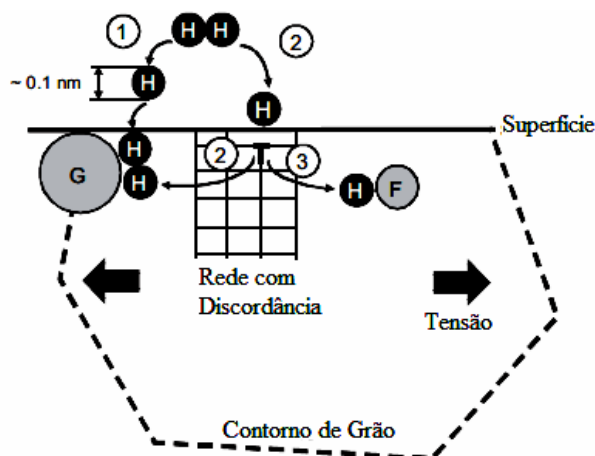


Figura 25 – Esquema de captação e transporte de H no aço *ODS* proposto pelos autores Michler e Balogh [adaptado de 119].

Com base nestes resultados, pode-se concluir que as armadilhas de alta energia (armadilhas irreversíveis) podem ter efeitos positivos ou negativos sobre a resistência a *HEE* dos aços. Caso um número suficiente de armadilha irreversível esteja localizado nos contornos de grãos, o risco de fratura intergranular é alto. Por outro lado, se as armadilhas irreversíveis são finamente dispersas na rede, o H capturado por elas ficará, igualmente disperso na rede cristalina. Portanto, a probabilidade de ocorrer à morfologia de fratura transgranular assistida por *HELP*; que precisa de H associado ao movimento de discordâncias; é reduzida quando o H é aprisionado nos óxidos de ítrio dispersos [119].

Malitckii, Yagodzinskyy, Hänninen, Emelyanova e coautores estudaram bastante a fragilização por hidrogênio no aço *ODS*-Eurofer [122-126]. Esse grupo de autores detém a maior parte dos artigos recentes publicados nessa área.

O primeiro artigo publicado por esses autores [122] aborda um estudo comparativo sobre a difusão do hidrogênio nos aços *ODS*. Eles estudaram o aço Eurofer, *ODS*-Eurofer e PM2000. O tamanho dos óxidos encontrados no aço PM2000 foi de 10 nm, enquanto que para o aço *ODS*-Eurofer foi de 20 nm. O hidrogênio total armazenado durante os ensaios de *TDS* também foi calculado para os três aços. Os valores encontrados foram: 8,5; 8,1 e 3,65 ppm, para os aços *ODS*-Eurofer, PM2000 e Eurofer, respectivamente. Já as energias de ativação encontradas foram: 0,26; 0,20 e 0,18 eV. Esses resultados estão de acordo com os estudos discutidos anteriormente.

Outro estudo realizado pelo mesmo grupo de autores [123] avaliou o efeito do hidrogênio nas propriedades de tração dos aços Eurofer e *ODS*-Eurofer. O aço *ODS* foi fabricado por metalurgia do pó seguido por laminação a quente, foi adicionado 0,3% em

peso de óxido de ítrio. A hidrogenação foi realizada em 0,1 N de NaOH, com potenciais de 1,70 e 1,85 V durante 70h. O ensaio de tração foi realizado logo após a hidrogenação. Os ensaios de *TDS* foram realizados após o ensaio de tração.

A densidade de nano-óxidos de ítrio encontrada foi de  $1 \times 10^{22} \text{m}^{-3}$ , enquanto que o tamanho máximo da distribuição dos óxidos foi 25 nm. Além disso, eles perceberam que o número de partículas não metálicas, como cabertos de cromo e tungstênio, encontradas no aço *ODS* foi maior que o encontrado no Eurofer.

As quantidades de hidrogênio calculadas a partir das curvas de *TDS* ratificam os resultados de Lee et al. [118], pois o *ODS* é capaz de armazenar cerca de dez vezes mais hidrogênio que o aço Eurofer, os valores são: 12 e 1,5 ppm, respectivamente para 1,70V. Já para a hidrogenação em uma voltagem maior de 1,85V esses valores são bem maiores: 32,9 e 4,2 ppm, respectivamente.

A adição dos óxidos de ítrio é responsável pela maior capacidade de armazenamento de hidrogênio do aço *ODS*, assim como pelo aumento significativo nas tensões quando ambos os materiais foram testados sem hidrogênio. Esse aumento de quase duas vezes na tensão limite de resistência a tração ( $\sigma_{RT}$ ) é acompanhado de uma redução na tenacidade à fratura dos aços *ODS*, quando comparados com o aço Eurofer.

A Figura 26 mostra os resultados dos ensaios de tração de ambos os aços antes e após hidrogenação. Como é possível observar no gráfico, o efeito da hidrogenação realizada por carregamento catódico com potencial de 1,70V é mínimo para o aço *ODS*. Enquanto que na voltagem de 1,85V, ocorre uma redução drástica na tenacidade a fratura. Essa diferença, entre ambos os carregamentos catódicos que resultaram em uma quantidade de hidrogênio armazenado muito maior, sugere que haja uma concentração crítica de hidrogênio para o aço *ODS*. Já para o aço Eurofer, em ambas as voltagens, o efeito do hidrogênio é mínimo, devido a uma quantidade armazenada cerca de dez vezes menor que o aço *ODS*. Além disso, essa curva mostra que não há um efeito de anisotropia devido ao processo de laminação, divergindo da pesquisa elaborada por Lee e coautores [118] onde havia diferenças nas propriedades de tração em relação à direção de extrusão do corpo de prova.

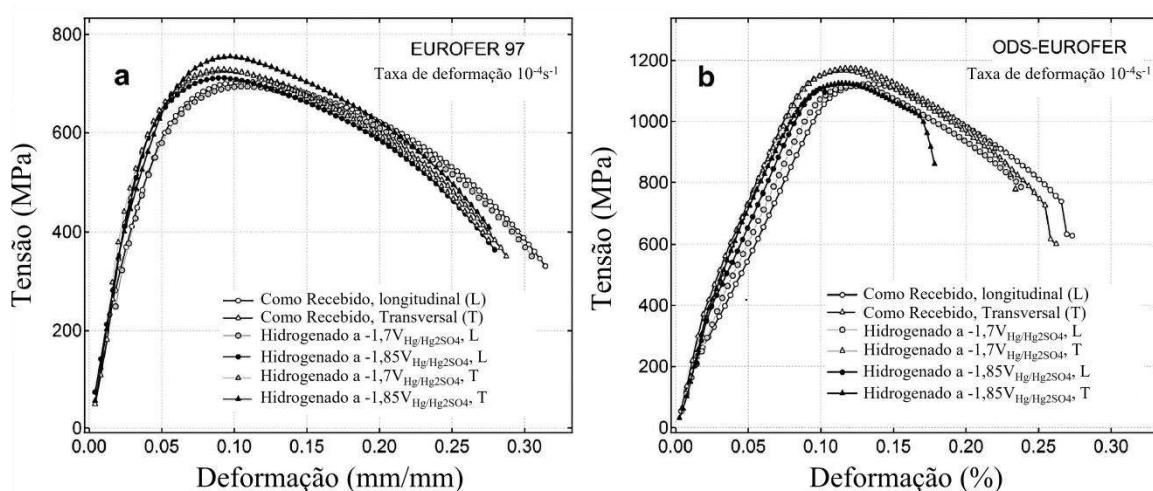


Figura 26 – Curva tensão *versus* deformação para os aços (a) Eurofer e ODS (b) [adaptado de 123].

Os autores também explicaram o mecanismo de fragilização por hidrogênio. Eles supuseram que, na presença de hidrogênio os óxidos de ítrio nos contornos de grãos podem diminuir a coesão do contorno, resultando em uma fratura intergranular do aço ODS. Tal mecanismo de fragilização requer que o dano induzido pelo hidrogênio (nanovazios preenchidos com H ou decoesão do material) nucleie nas nanopartículas de ítrio sobre os contornos de grão. Esse mecanismo é um pouco diferente do proposto por Michler e Balogh [119] que propuseram que o hidrogênio pode causar fratura intergranular quando os aprisionadores irreversíveis situados nos contornos de grãos estão associados ao H como ilustram a Figura 24 e a Figura 25. Porém, impede sua influência na movimentação das discordâncias, evitando assim o *HELP*.

Entretanto, em uma publicação posterior [124], o mesmo grupo de autores realizou uma investigação mais profunda sobre o mecanismo de fragilização por hidrogênio. Esses resultados estão de acordo com Michler e Balogh [119] e em oposição ao exposto acima.

A Figura 27 mostra o esquema dos possíveis mecanismos de fragilização por hidrogênio proposto por esse grupo de autores recentemente [124]. A aplicação da carga de tração resulta em uma concentração de tensões em torno dos carbeto. Ao mesmo tempo, a atmosfera de hidrogênio, formada na vizinhança das partículas, pode aumentar o crescimento da trinca devido à difusão dos átomos de hidrogênio através dos contornos de grãos (CG) sob concentração da tensão aplicada.

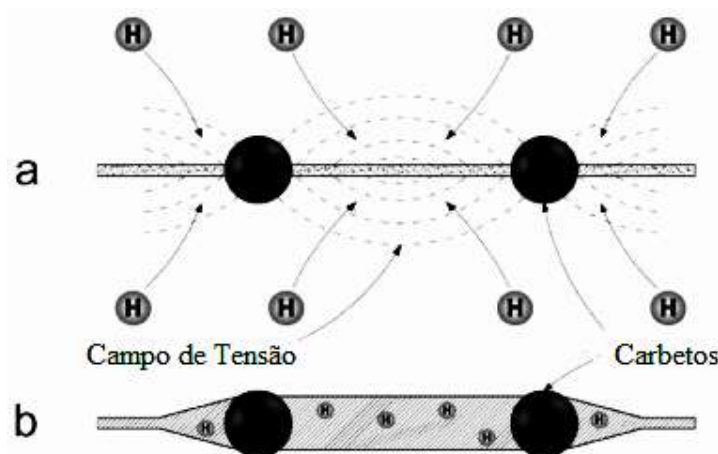


Figura 27 – Esquema do possível mecanismo de *HIC* (a) nucleação e (b) propagação [adaptado de 124].

O endurecimento da matriz ferrítico-martensítica com partículas nanométricas de óxido de ítrio pode provocar um aumento da resistência ao cisalhamento plástico no interior dos grãos, impedindo assim a migração dos contornos de grãos e formação de trincas secundárias amplamente observadas nesse estudo. Além disso, em atmosfera de hidrogênio, o aumento da distribuição das tensões elásticas e plásticas, que rodeiam as partículas sob carga externa aplicada nos aços *ODS*, faz com que a *HIC* (*Hydrogen-Induced Crack* ou trincas induzidas pelo hidrogênio) nucleie nos CGs que contêm os carbeto na direção normal à carga aplicada. O mecanismo intergranular do *HIC* estaria aparentemente relacionado com aumento da decoesão causada pelo hidrogênio (*HEDE*) acompanhado com a formação de cavidades reforçadas nos carbeto. A nucleação da trinca de *HIC* ocorre preferencialmente em partículas de tamanhos maiores, aproximadamente 400 nm [124].

Há uma diferença na natureza de nucleação e propagação de trincas a temperaturas elevadas para o aço Eurofer *ODS*. As trincas iniciam nas bordas dos corpos de prova do aço *ODS*, enquanto que no aço Eurofer, as trincas começam a crescer a partir do meio da amostra, no cruzamento das bandas de cisalhamento.

Adicionalmente, eles observaram também o efeito da hidrogenação em elevadas temperaturas. A influência do hidrogênio sobre as propriedades mecânicas do aço *ODS* reduz à medida que a temperatura de hidrogenação aumenta até 300°C, uma vez que para o aço Eurofer a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio se mantém aproximadamente a mesma [125].

Apesar das inúmeras investigações a respeito dos mecanismos de fragilização por hidrogênio nos aços *ODS*, ainda há muitos questionamentos a serem respondidos nesse campo de estudo. Com esse objetivo, Emelyanova *et al.* [126] pesquisaram sobre as mudanças da microestrutura após a hidrogenação do aço *ODS*.

O aço *ODS*-Eurofer utilizado nesse estudo foi fabricado por moagem mecânica em atmosfera controlada por gás inerte, com adição de 0,3% em peso de óxido de ítrio. Após essa etapa, o pó foi consolidado por prensagem isostática a quente (*HIP*) e laminado a quente. A densidade de óxidos de ítrio assim produzida foi  $1,2 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ , com partículas de tamanho médio entre 10 e 15 nm.

A observação da microestrutura sem hidrogênio e sob tensão, mostrou que há um aumento na quantidade de discordâncias, a densidade e o tamanho das partículas de óxidos não são afetados, assim como nenhuma distorção ou irregularidade adicional é induzida devido ao ensaio de tração. Contudo, a combinação de hidrogênio e carga aplicada leva a uma grande distorção na interface entre os óxidos de ítrio e a matriz ferrítica, tornando-se alongados na direção do carregamento. Essa irregularidade pode alcançar 10 nm de comprimento dependendo do tamanho da nanopartícula.

A Figura 28 mostra a partícula de óxido distorcida na direção de tração e uma análise de *EDS* para a partícula hidrogenada, revelando uma descontinuidade no teor dos elementos. Como a Figura 28 (b) mostra, o ponto em que a concentração dos elementos da matriz começa a decrescer é diferente daquele onde a concentração dos elementos do óxido começa a crescer. Essa separação alcança valores entre 6 e 11 nm que são particularmente bem maiores que a espessura da partícula entre 1 e 1,5 nm. Esta distribuição descontínua da quantidade elementar indica que a irregularidade estrutural detectada na região da interface matriz / partícula é um espaço vazio entre o óxido e a matriz. Isto significa que a acumulação de hidrogênio induz a uma perda de coesão na interface entre as nanopartículas de óxido de ítrio e a matriz, quando o aço *ODS*-Eurofer é submetido a uma carga de tração. Também se deve notar que, de acordo com o perfil da intensidade de Cr no *EDS* da Figura 28 (b), a decoesão das partículas ocorre de tal forma que a região rica em Cr se separa da partícula e se mantém no lado da matriz.



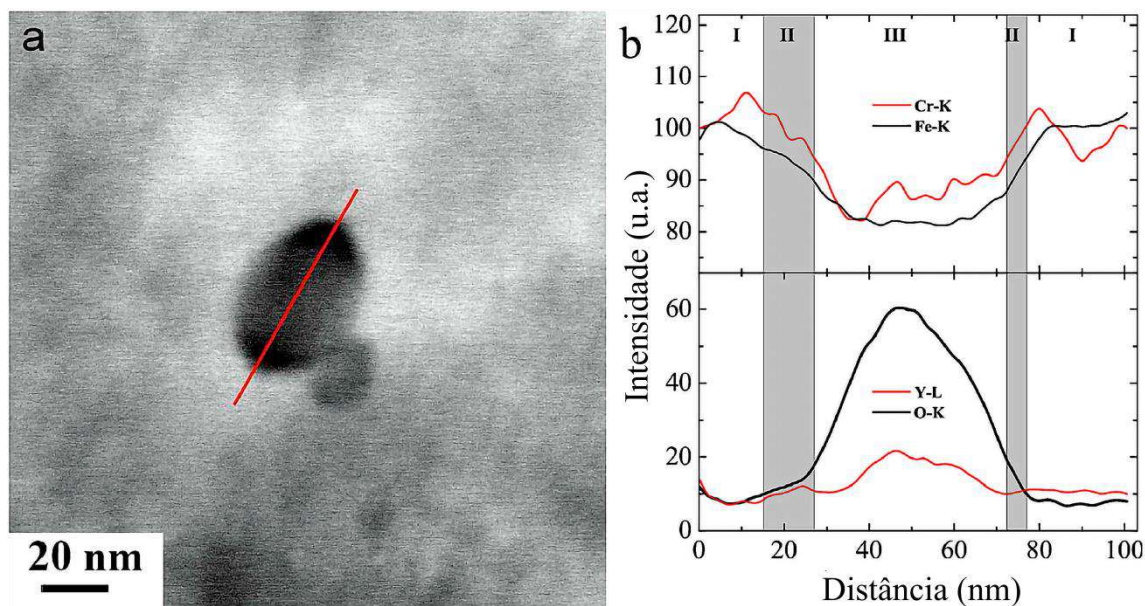


Figura 28 – (a) Micrografia de uma partícula de óxido distorcida (linha vermelha é a área de medição do *EDS*); (b) perfis de intensidade: área I - matriz, área II - zona distorcida, área III - partícula de óxido [adaptado de 126].

Estatisticamente, 85% das nanopartículas maiores do que 5 nm manifestaram decoesão reforçada pelo hidrogênio na interface nanopartícula / matriz, independente do tamanho da nanopartícula. Porém, apenas 40% das nanopartículas com dimensão inferior a 5 nm experimentaram decoesão.

Uma simulação dinâmica molecular por primeiros princípios do comportamento dos átomos de hidrogênio perto de um pequeno *cluster* de óxido de ítrio incorporado em matriz de ferro ccc foi realizada para averiguar o aprisionamento de hidrogênio na interface óxido-matriz. Nestas simulações, um átomo de hidrogênio foi posicionado no interior da matriz de ferro a uma pequena distância a partir da superfície da partícula (Figura 29 (a)) e a sua dinâmica foi estudada. Apesar do pouco tempo de simulação geral (140 fs), foi suficiente para que o átomo de H se mova rapidamente em direção à superfície do *cluster* do óxido e fique preso em um átomo de oxigênio que se aproximou da interface. O par O-H se moveu de uma maneira síncrona, o que indica a formação de um grupo hidróxido (OH). Curiosamente, o deslocamento do átomo de oxigênio a partir da posição de equilíbrio no interior do aglomerado para a superfície não foi devido ao efeito do átomo de H; na verdade, três átomos de oxigênio, posicionaram-se eventualmente em sítios octaédricos na interface da partícula - matriz no final da

simulação, Figura 29 (b). Isto é uma possível indicação de que a interface deve ser preferencialmente preenchida com átomos de oxigênio em vez de átomos de ítrio [126].

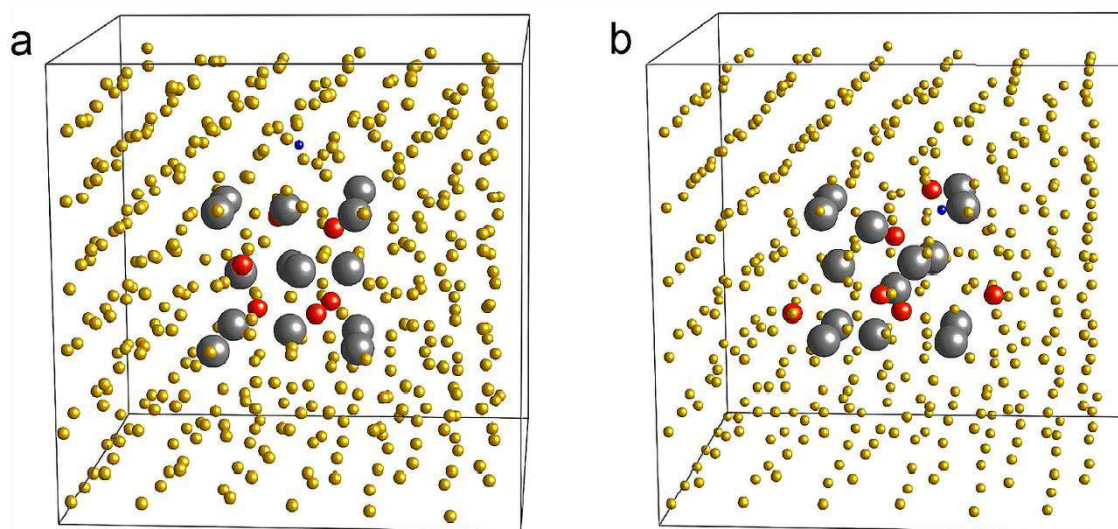


Figura 29 – Simulação de células (a), no início e (b) no final da simulação por dinâmica molecular. As esferas amarelas são átomos de ferro, esfera azul é o átomo de hidrogênio, esferas cinza e vermelha são, respectivamente, o ítrio e o oxigênio [126].

Inúmeros autores [122-127] estudaram a dessorção de hidrogênio por meio do *TDS* no aço *ODS*-Eurofer e Eurofer 97. Para uma hidrogenação catódica com potencial de 30 V a 50°C por duas horas, o aço *ODS*-Eurofer foi capaz de armazenar 107,61 ppm e o Eurofer 97 16,08 ppm. Já para uma hidrogenação com potencial de -1,85 V<sub>Hg / Hg2SO4</sub> por 24 h, os valores encontrados foram, respectivamente, 93 ppm e 19 ppm. O gráfico exibiu apenas um pico em torno de 127°C, para ambos os materiais, variando apenas a intensidade, devido a grande diferença de hidrogênio armazenado. Malitckii e co-autores [122] encontraram um pico apenas para o aço Eurofer 97 em 152°C, para o aço *ODS*-Eurofer dois picos bem definidos foram relatados um a 162°C e o outro a 246°C atribuído ao óxido de ítrio. O aço PM2000 apresentou três picos: 153, 291 e 491°C, sendo o segundo e o terceiro devido, respectivamente, aos óxidos de ítrio e de alumínio. Entretanto, Hultquist *et al.* [127] relataram que o pico devido aos óxidos de ítrio é em torno de 800°C para um aço *ODS* Fe Cr Al Mo.

A susceptibilidade à fragilização por hidrogênio no aço inoxidável austenítico de grãos fino e grosseiros foi investigada, para tanto a moagem mecânica foi realizada com pó precursor de aço 316L com tamanhos de 5 e 150  $\mu\text{m}$  e a consolidação foi feita por

*HIP*. O ensaio de tração em atmosfera de hidrogênio e ar, *EBSD*, *TDS* e MEV da superfície de fratura foram conduzidos. O material processado a partir do pó de maior tamanho produziu o material volumétrico de grãos finos, pois as partículas menores possuem maior área superficial, com maior força motriz para a sinterização, levando, portanto, ao crescimento de grãos. O 316L *ODS* de grãos finos não apresentou mudança no modo de fratura devido à presença de hidrogênio, o alongamento se manteve em 39%, enquanto a redução de área em atmosfera de hidrogênio foi 30% e ao ar 32%. Porém, o aço de grãos grosseiros mostrou traços de fratura frágil em atmosfera de hidrogênio, o que não foi encontrado para o ensaio realizado ao ar. Além disso, o alongamento passou de 30%, ao ar, para 19%, em atmosfera de hidrogênio e a redução de área, passou de 23% para 16%. Portanto, o material de grãos finos se mostrou menos susceptível à fragilização por hidrogênio que o aço austenítico de grãos grosseiros. O gráfico de *TDS* apresentou dois picos bem definidos, sendo o primeiro atribuído ao hidrogênio aprisionado na rede cfc (cúbica de face centrada) e nos contornos de grãos e o segundo pico devido aos óxidos de ítrio. O material de grãos grosseiros tem esses picos a 360 e 450°C e o aço de grãos finos em 372 e 482°C. O hidrogênio armazenado foi, respectivamente, 32,8 e 42,5 ppm [128].

A presente revisão da literatura é importante para a compreensão dos parâmetros de fabricação das ligas *ODS* estudadas. Dessa forma, as ligas sinterizadas são avaliadas por técnicas de caracterização semelhantes às expostas. Adicionalmente, o transporte de hidrogênio é analisado com o objetivo de prever o comportamento destas ligas endurecidas por dispersão de nano-óxidos na presença de fontes de hidrogênio.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos desenvolvidos na tese. Nesse sentido, o material utilizado foi o aço inoxidável austenítico AISI 316L, cuja composição química foi medida por espectroscopia de emissão ótica por plasma. O pó atomizado a gás de AISI 316L foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura, assim como os pós de Ti, Cu e  $Y_2O_3$  também empregados para fabricação das ligas. O ítrio metálico foi oxidado para a obtenção do óxido de ítrio, sendo esse processo detalhado posteriormente. As ligas fabricadas são apresentadas de forma esquemática. O processo de fabricação das ligas foi a moagem mecânica seguida por sinterização por *spark plasma sintering* (SPS). Uma liga de AISI 316L fabricada por metalurgia do pó via prensagem isostática a quente (*hot isostatic pressing* - HIP) e uma chapa laminada de AISI 316L solubilizada foram utilizadas para a comparação com as ligas fabricadas por metalurgia do pó via SPS. As ligas foram caracterizadas por microscopias ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV). O óxido de ítrio presente nas ligas foi caracterizado por MEV. A microdureza foi medida, sendo esta a única propriedade mecânica de interesse possível de ser avaliada nas ligas fabricadas por SPS. Há uma limitação de tamanho dos discos sinterizados por SPS, devido às características da matriz e da prensa SPS utilizadas. A avaliação do transporte de hidrogênio foi feita por ensaio de permeação gasosa. As armadilhas foram avaliadas pelo ensaio de espectroscopia de dessorção térmica (TDS).

#### 3.1 Material

O pó de AISI 316L foi atomizado a gás e fornecido pela Sandvik. A barra de 4" de diâmetro e altura de aço AISI 316L fabricada por HIP também foi fornecida pela Sandvik. A Tabela 11 apresenta a composição química medida por espectroscopia de emissão ótica por plasma da barra HIP, da chapa comercial de AISI 316L solubilizada, e de três ligas fabricadas por SPS: 316L CR, 316L +  $Y_2O_3$  + Ti + Cu e 316L +  $Y_2O_3$  + + Cu. A barra HIP e a chapa comercial foram estudadas para a comparação com as ligas sintetizadas na tese. Na liga 316L CR, o pó atomizado foi compactado por SPS sem moagem mecânica prévia. As ligas 316L +  $Y_2O_3$  + Ti + Cu e 316L +  $Y_2O_3$  + + Cu foram fabricadas por moagem mecânica e SPS. A quantidade de óxido de ítrio, Ti e Cu

que foi acrescentada é 0,35% em peso para cada elemento, porém o símbolo +Cu significa que foi utilizado 1,5% em peso para a fabricação desta liga.

Tabela 11 – Composição química das ligas de AISI 316L, com o Fe em balanço.

Elementos (pp%)	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Ti	Si	C	P	S
<b>316L chapa Comercial</b>	17,17	10,45	2,22	1,20	0,027	<0,001	0,52	0,017	0,014	0,031
<b>316L HIP</b>	17,69	11,15	2,17	0,80	0,031	<0,001	0,60	0,019	0,013	0,009
<b>316L CR</b>	17,41	11,28	2,18	0,76	0,019	<0,001	0,60	0,040	0,013	0,011
<b>316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + + Cu</b>	17,23	10,86	2,14	0,80	1,680	0,033	0,60	0,024	0,008	0,012
<b>316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti + Cu</b>	17,17	10,80	2,17	0,79	0,418	1,08	0,61	0,023	0,008	0,013

### 3.2 Fabricação das Ligas

As ligas endurecidas por dispersão de óxidos (*ODS*) foram fabricadas por moagem mecânica e consolidadas por *spark plasma sintering* (*SPS*). A Figura 30 apresenta o esquema de todas as ligas estudadas na tese. A chapa comercial de AISI 316L com 2 mm de espessura foi laminada a frio até cerca de 0,6 mm. Após a laminação, a solubilização, a 1100°C por 1h, foi realizada em forno tubular de atmosfera controlada e o resfriamento subsequente foi em água. As ligas *ODS* foram sinterizadas a partir da moagem mecânica juntamente com 0,35% em peso de óxido ítrio, recebendo o nome de 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Além do óxido de ítrio, também foi acrescentado durante a moagem mecânica o Ti, o Cu ou os dois ao mesmo tempo na mesma quantidade de 0,35% em peso para cada elemento, resultando nas ligas de nomes: 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.+ Ti, 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.+ Cu e 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.+ Ti + Cu. O Cu foi acrescentado também no teor de 1,5% em peso, originando a liga 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + + Cu, conforme mostra a Figura 30. O *HIP* foi realizado a 1100°C por 4 horas com pressão de 200 MPa, enquanto que o *SPS* foi conduzido a 1200°C durante 5 min, com taxa de aquecimento de 100°C/min e pressão de 50 MPa. Conforme abordado na seção 2.5, a adição de Ti junto com o óxido de ítrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) promove um aumento ainda maior de dureza e da tensão limite de escoamento, pois o Ti promove um refinamento dos nano-óxido ao formar nano-óxidos contendo Ti. A adição de Cu reduz a porosidade e, por isso, aumenta a dureza ao se produzir uma liga de AISI 304 por metalurgia do pó convencional. Além disso, ao adicionar Cu ao AISI 316L na condição solubilizada (1100°C-30min) a dureza decresce

um pouco, porém não há alteração nas tensões limite de escoamento e de resistência à tração, enquanto que a resistência a corrosão melhora. Entretanto na condição envelhecida (700°C-3h, 6h ou 15h) a dureza aumenta. Há uma pequena elevação nas tensões limite de escoamento e de resistência à tração e no alongamento, porém a resistência à corrosão é reduzida. Portanto, estes dois elementos, Ti e Cu, foram escolhidos para serem adicionados às ligas *ODS* de AISI 316L para que sua influência na dureza e no transporte de hidrogênio fosse estudada.

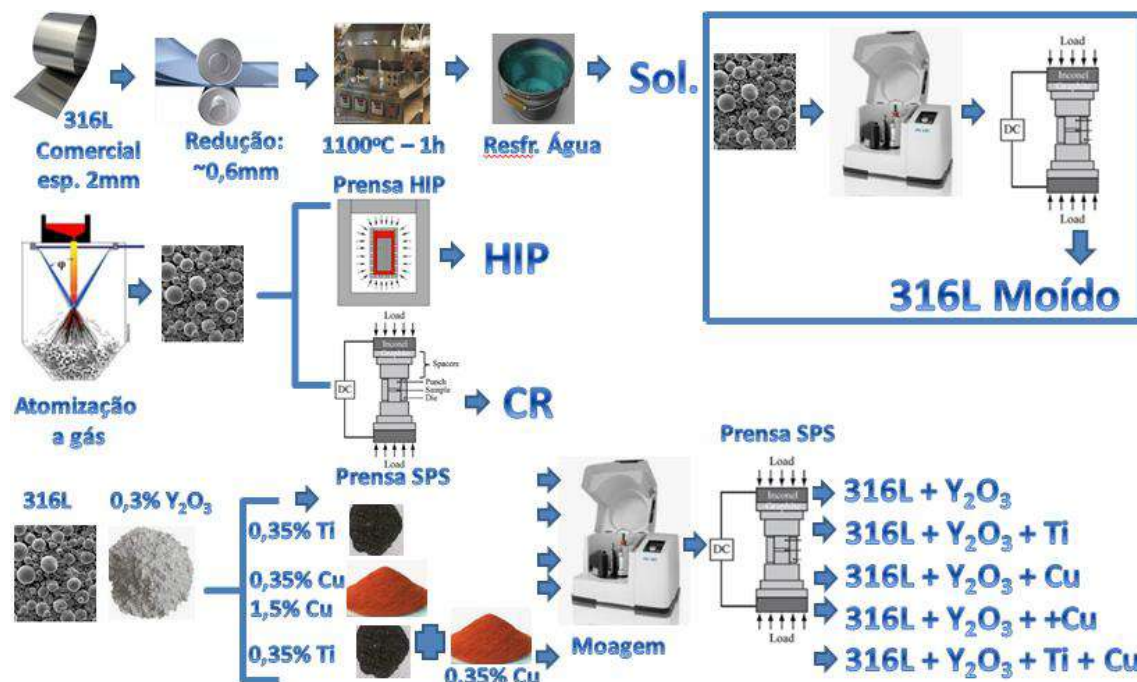


Figura 30 – Esquema de fabricação das ligas *ODS*, moída, CR, *HIP* e solubilizada.

### 3.2.1 Obtenção do Óxido de Ítrio

O óxido de ítrio foi obtido a partir da oxidação do ítrio metálico. Um pedaço de ítrio foi cortado em pequenas e finas fatias com o auxílio do isomet. As fatias, após o corte, foram limpas com álcool etílico e colocadas dentro de três recipientes. Estes foram posicionados sobre uma cerâmica que foi colocada no forno a 1200°C por 24h. O material retirado do forno foi macerado e novamente colocado no forno para outro tratamento a 1200°C por 24h. Este processo foi repetido três vezes. O pó resultante foi avaliado por difração de Raios-X, e foi verificada a necessidade de mais tratamentos térmicos. Portanto, foi realizado o tratamento térmico a 1200°C por 24h e posterior



maceração por mais três vezes. Ao final deste novo ciclo, a ausência do pico de ítrio foi confirmada por difração de Raios-X. Desta forma, a oxidação do ítrio foi completa, resultando apenas em óxido de ítrio. A Figura 31 mostra as etapas do processo de oxidação do ítrio metálico. O tratamento térmico de oxidação do ítrio foi realizado no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMETT) na UFF e a difração de Raios-X foi realizada no Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC) da COPPE/UFRJ. A moagem mecânica do óxido de ítrio obtido foi realizada a 600 rpm, durante 24h, com razão de massa bola-pó de 15:1. As bolas utilizadas possuem diâmetro de 8 mm e são de carbeto de tungstênio.



Figura 31 – Etapas da oxidação do ítrio.

### 3.2.2 Caracterização dos Pós

O pó de AISI 316L foi atomizado a gás, as partículas possuem forma esférica e tamanho de partícula menor que 500  $\mu\text{m}$ , com vários tamanhos (Figura 32). Este pó foi fornecido pela Sandvik, conforme explicado na seção 3.1. O pó de Ti possui formato de ripa menor que 2.000  $\mu\text{m}$ , enquanto que o pó de Cu tem formato irregular junto com algumas pequenas esferas com tamanho menor que 300  $\mu\text{m}$ . O pó de óxido de ítrio, com tamanho de partícula menor que 50  $\mu\text{m}$ , apresenta um formato aproximadamente esférico e aglomeração das partículas após a moagem mecânica. A Figura 32 exhibe as micrografias dos pós utilizados para a fabricação das ligas. A utilização de escalas distintas é justificada pela diferença no tamanho de partículas, conforme descrito.

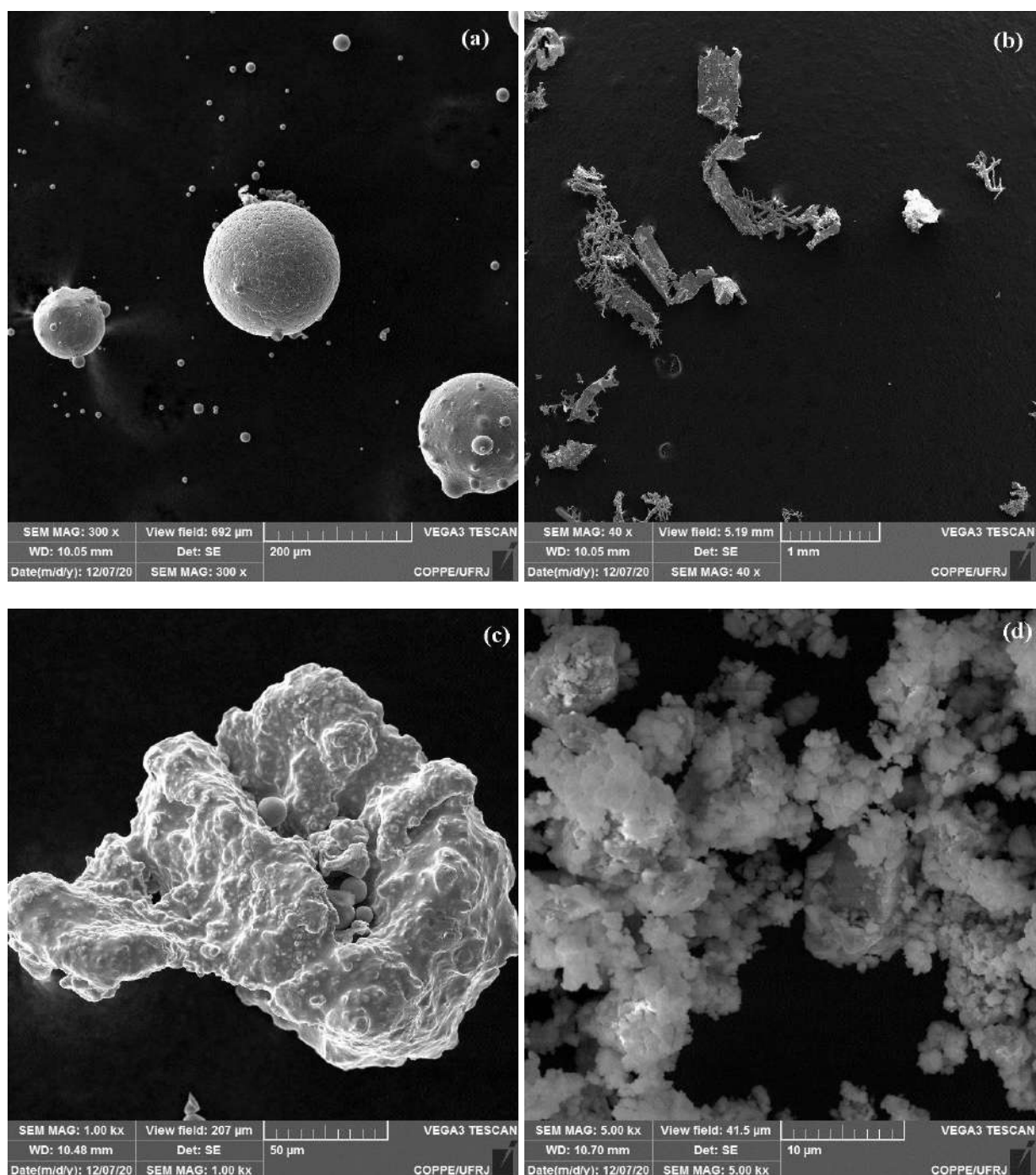


Figura 32 – Micrografias realizadas por MEV dos pós empregados na fabricação das ligas: (a) 316L, (b) Ti, (c) Cu e (d) óxido de ítrio.

### 3.2.3 Moagem Mecânica

Os parâmetros utilizados na moagem mecânica foram definidos a partir de um levantamento com 54 referências sobre ligas *ODS* em aço inoxidável austeníticos [129].



A velocidade de moagem variou entre 150 a 700 rpm, o tempo de 0 a 96 h, atmosfera de argônio, nitrogênio ou não mencionada e a razão massa bola pó variou entre 5 e 10:1. Entre essas referências poucas mencionaram a utilização de um agente de controle de processo, entre eles: álcool, etanol, tolueno, etilenoglicol. Nesse sentido, alguns parâmetros de moagem foram selecionados para testes. A primeira moagem foi realizada a 600 rpm, durante 6 h e razão massa bola pó de 5:1, porém o resultado não foi satisfatório. Portanto, a velocidade de 250 rpm foi selecionada, razão massa bola pó de 10:1 e duas velocidades foram testadas: 2h e 12h. Após esses testes, os parâmetros de moagem foram definidos: 250 rpm, 2 h, razão massa bola pó 10:1. O vaso do moinho empregado é de aço inoxidável com 100 mm de diâmetro e 47,5 mm de altura. As bolas selecionadas são de aço inoxidável austenítico, os diâmetros das bolas utilizadas são: 25 mm (3 bolas) e 21 mm (6 bolas). A massa total das nove bolas empregadas foi 430,47 g. Portanto, cada moagem foi realizada com 43 g de pó da liga, por isso, para cada liga sintetizada foram executadas 10 moagens. As moagens mecânicas foram realizadas no moinho planetário Fritsch Pulverisette 6 do Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC) da COPPE/UFRJ.

### **3.2.4 Sinterização por SPS**

A sinterização a plasma pulsado (*SPS*) foi realizada no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) / CCT da UENF, com equipamento de *SPS* da marca japonesa Fuji-SPS e modelo 211Lx. Na técnica de sinterização por *SPS*, conforme discutido na seção 2.4.3, o pó a ser consolidado é colocado em uma matriz de grafite eletricamente e termicamente condutora e pulsos de corrente DC aquecem a matriz enquanto é aplicada uma pressão uniaxial. Uma folha de grafite é utilizada para evitar o contato direto do pó a ser sinterizado com a matriz. A Figura 33 mostra a montagem da matriz utilizada no processo *SPS*. A matriz selecionada para as sinterizações das ligas estudadas possui 20,5 mm de diâmetro interno, ou seja, onde o pó é posicionado, 40 mm de diâmetro externo e 40 mm de altura. A folha de grafite que envolve o diâmetro interno da matriz, conforme a Figura 33 mostra, possui 0,25 mm de espessura e é contada em forma retangular com dimensões de 45 mm x 65 mm para possibilitar que toda matriz seja envolvida junto com os pistões. Os pistões utilizados também são de grafite e possuem 20 mm de diâmetro e 20 mm de altura. É justamente esta configuração da matriz e dos

pistões que define o limite de tamanho dos discos sinterizados por *SPS*. Os parâmetros utilizados na sinterização por *SPS* foram selecionados com base nas mesmas referências usadas para a seleção dos parâmetros de moagem mecânica. Das 54 referências [129], 7 utilizaram a consolidação por *SPS*, enquanto que 28 por *HIP*. A temperatura de patamar variou entre 885°C e 1000°C, pressão entre 30 e 50 MPa, o tempo de patamar entre 5 e 15 min. Portanto, foi escolhido o tempo de 5 min, a pressão de 50 MPa e a temperatura de 1000°C, porém a densificação aparente alcançada foi 75%. Assim sendo, a temperatura de patamar foi aumentada para 1200°C, resultando em uma densificação teórica acima de 95%. A Figura 34 mostra o ciclo térmico de *SPS* para a amostra 316L Moído. A quantidade de pó colocada na matriz foi 20,2 g, resultando em um disco de 20 mm de diâmetro e 8 mm de altura. Cinco discos foram sinterizados para cada liga que passou por moagem mecânica (Figura 30) e para a liga como recebida (CR) foram sinterizados 3 discos com 20 mm de diâmetro e 16 mm altura. Após a sinterização, os discos foram torneados para a retirada do grafite. A Figura 35 mostra os discos após sinterização por *SPS* (com a folha de grafite) e após o torneamento. Uma extremidade foi escolhida e a partir dela 1 mm de material foi removido, as análises metalográficas foram feitas nesta superfície e as amostras para o ensaio de permeação foram cortadas a partir da mesma. As outras superfícies foram torneadas apenas para a remoção da folha de grafite.



Figura 33 – Montagem da matriz utilizada no *SPS*.

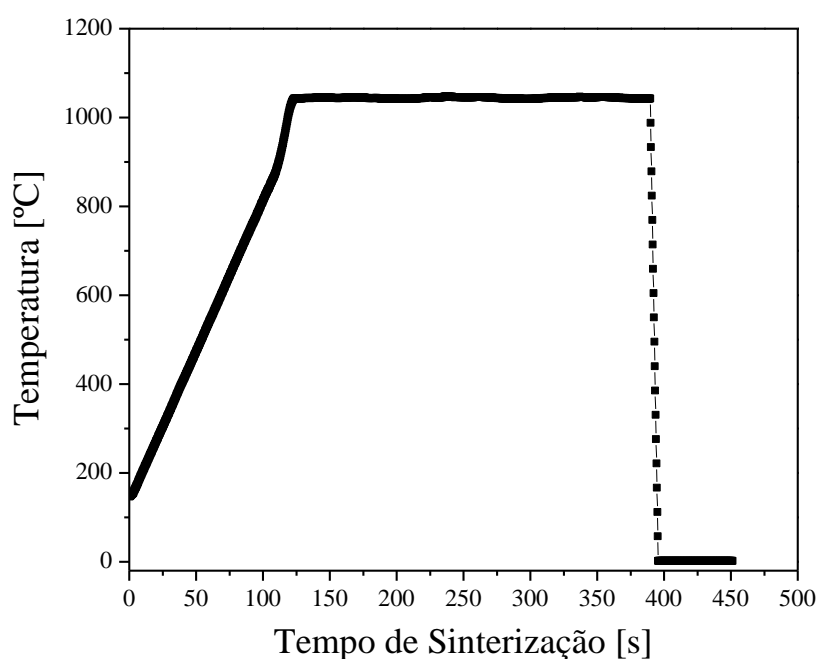


Figura 34 – Ciclo térmico da sinterização por SPS.



Figura 35 – Discos produzidos por *SPS* antes e após o torneamento para a remoção da folha de grafite.

### 3.2.5 Densificação dos Discos Sinterizados por *SPS*

A densificação aparente foi determinada pelo método geométrico e o de Arquimedes. No método geométrico,  $\rho_g$  é a densidade aparente e foi calculada para todas as ligas sinterizadas por *SPS* a partir da Equação 8, onde  $m$  é a massa em gramas

do disco e V o volume em cm<sup>3</sup> do disco, calculado a partir da Equação 9, onde d é o diâmetro do disco e h a altura do mesmo. Todas as medições foram feitas após o torneamento para a completa retirada da folha de grafite.

$$\rho_g = \frac{m}{V} \quad (8)$$

$$V = \frac{\pi d^2 h}{4} \quad (9)$$

A densidade relativa,  $\rho_R$ , dos produtos de sinterização foi medida a partir da Equação 10, onde  $\rho_T$  é a densidade teórica dada pela Equação 11 em que  $m_a$  é a massa de AISI 316L e  $\rho_A$  é a sua densidade (8,00 g/cm<sup>3</sup>),  $m_B$  é a massa de óxido de ítrio e  $\rho_B$  é a sua densidade (5,01 g/cm<sup>3</sup>),  $m_C$  é a massa do Ti e  $\rho_C$  é a sua densidade (4,51 g/cm<sup>3</sup>) e  $m_D$  é a massa do Cu e  $\rho_D$  é a sua densidade (8,96 g/cm<sup>3</sup>).

$$\rho_R = \frac{\rho_g}{\rho_T} \quad (10)$$

$$\rho_T = \frac{m_A + m_B + m_C + m_D}{\frac{m_A}{\rho_A} + \frac{m_B}{\rho_B} + \frac{m_C}{\rho_C} + \frac{m_D}{\rho_D}} \quad (11)$$

O método de Arquimedes foi executado de acordo com a norma ASTM B962-17 e a densidade aparente,  $\rho_a$ , foi calculada de acordo com a Equação 12, onde  $m_s$  é a massa seca do produto sinterizado,  $m_{ap}$  é a massa aparente ou imersa,  $m_u$  é a massa saturada ou úmida e  $\rho_{\text{água}}$  é a densidade da água. A densidade aparente pelo método de Arquimedes foi realizada no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) / CCT da UENF, apenas para a liga 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$$\rho_a = \frac{m_s}{m_u - m_{ap}} \cdot \rho_{\text{água}} \quad (12)$$

### **3.2.6 Tratamento Térmico**

A liga AISI 316L +  $Y_2O_3$  + +Cu foi selecionada para a realização de um tratamento térmico a 500°C por 4h, justamente para a verificação da influência do tratamento térmico na dureza da liga *ODS* produzida.

## **3.3 Técnicas de Caracterização**

### **3.3.1 Difração de Raios-X**

A difração de raios-X (DRX) foi realizada com a finalidade de determinar a estrutura e as fases presentes no pó e nas ligas estudadas. Além disso, o cálculo das frações volumétricas de cada fase pode ser obtido a partir dos picos característicos. As difrações foram conduzidas no Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC) da COPPE/UFRJ através do difratômetro Bruker D8 Discover, com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), com o ângulo de difração  $2\theta$  variando entre 35 e 120°, o passo foi 0,02° e velocidade de 0,8°/min. Os dicos foram lixados com folhas de carbetto de silício até 1200 para que as difrações fossem realizadas.

### **3.3.2 Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura**

A caracterização por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), juntamente com espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foi conduzida para analisar a microestrutura, verificação das fases, nano-óxidos e precipitados presentes, pois o EDS permite a identificação dos elementos químicos constituintes das fases e precipitados. A microscopia eletrônica foi efetuada no Núcleo Multiusuário de Microscopia/PEMM COPPE-UFRJ e no Cenano do INT. A microscopia ótica foi feita no LABMETT da UFF. As amostras foram preparadas pelo lixamento metalográfico convencional, o polimento foi com pastas de diamante com granulometrias 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ . A Tabela 12 apresenta os reagentes utilizados para ataque eletroquímico. O ataque com ácido nítrico foi utilizado para revelar os grãos e possibilitar sua medição. O ataque com ácido oxálico foi feito para revelar a microestrutura do aço inoxidável austenítico. As amostras também foram analisadas sem ataque para facilitar à observação da morfologia dos poros e sua medição.

Tabela 12 – Reagentes utilizados na microscopia.

Reagente	Composição	Voltagem [V]	Tempo [s]	Objetivo
Ácido Nítrico	40 ml ácido nítrico + 60 ml de água destilada	1,2	60	revelar os grãos
Ácido Oxálico	10g ácido oxálico + 100 ml de água destilada	8	120	microestrutura e óxido de ítrio

### 3.3.3 Quantificações Baseadas na Microscopia

Os tamanhos de grãos foram medidos com base na norma ASTM E-112, através de 6 imagens por aumento. Os aumentos utilizados foram 600 e 1200X. As amostras foram atacadas com ácido nítrico, conforme abordado na seção anterior. A Figura 36 mostra os grãos revelados para o material 316L moído.

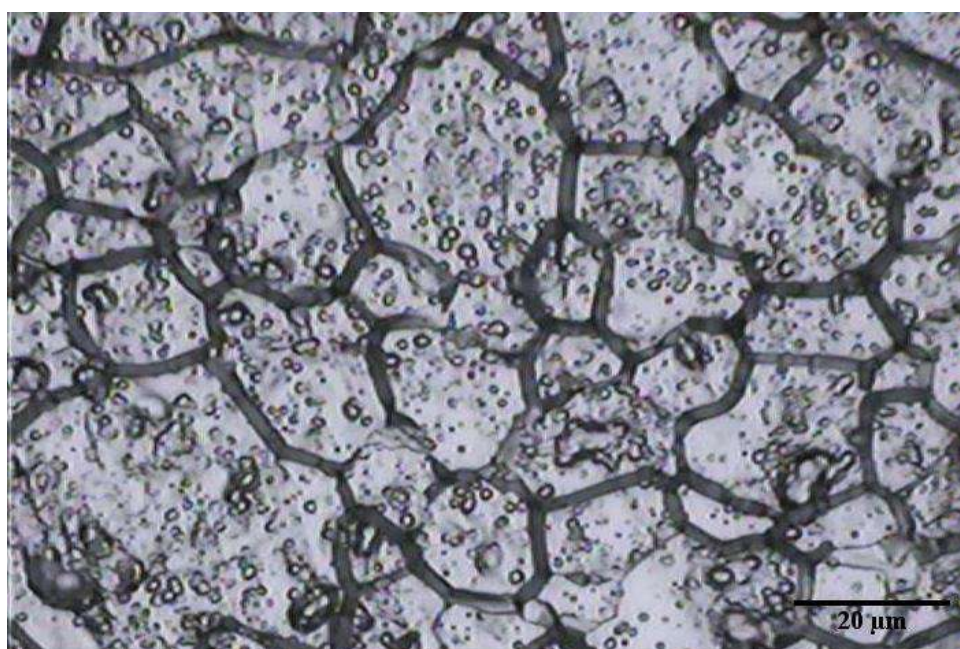


Figura 36 – Grãos revelados da liga 316L Moído.

Os poros foram quantificados a partir de imagens de microscopia ótica realizadas nas amostras sem ataque. O programa utilizado para aferir a quantidade de poros foi o Image J com uma média de 24 imagens para o aumento selecionado. Foram utilizados os aumentos: 120, 300, 600 e 1200X e um destes foi escolhido para a aferição da fração de poros. A diferença de contraste entre os poros e o material *bulk* permite binarizar as imagens, e desta forma os pixels escuros são quantificados como poros. A



Figura 37 exemplifica, para a liga 316L CR, este procedimento utilizado para estimar a fração de poros nas ligas produzidas por metalurgia do pó. Nesta imagem, a fração de poros é de aproximadamente 6,7%.

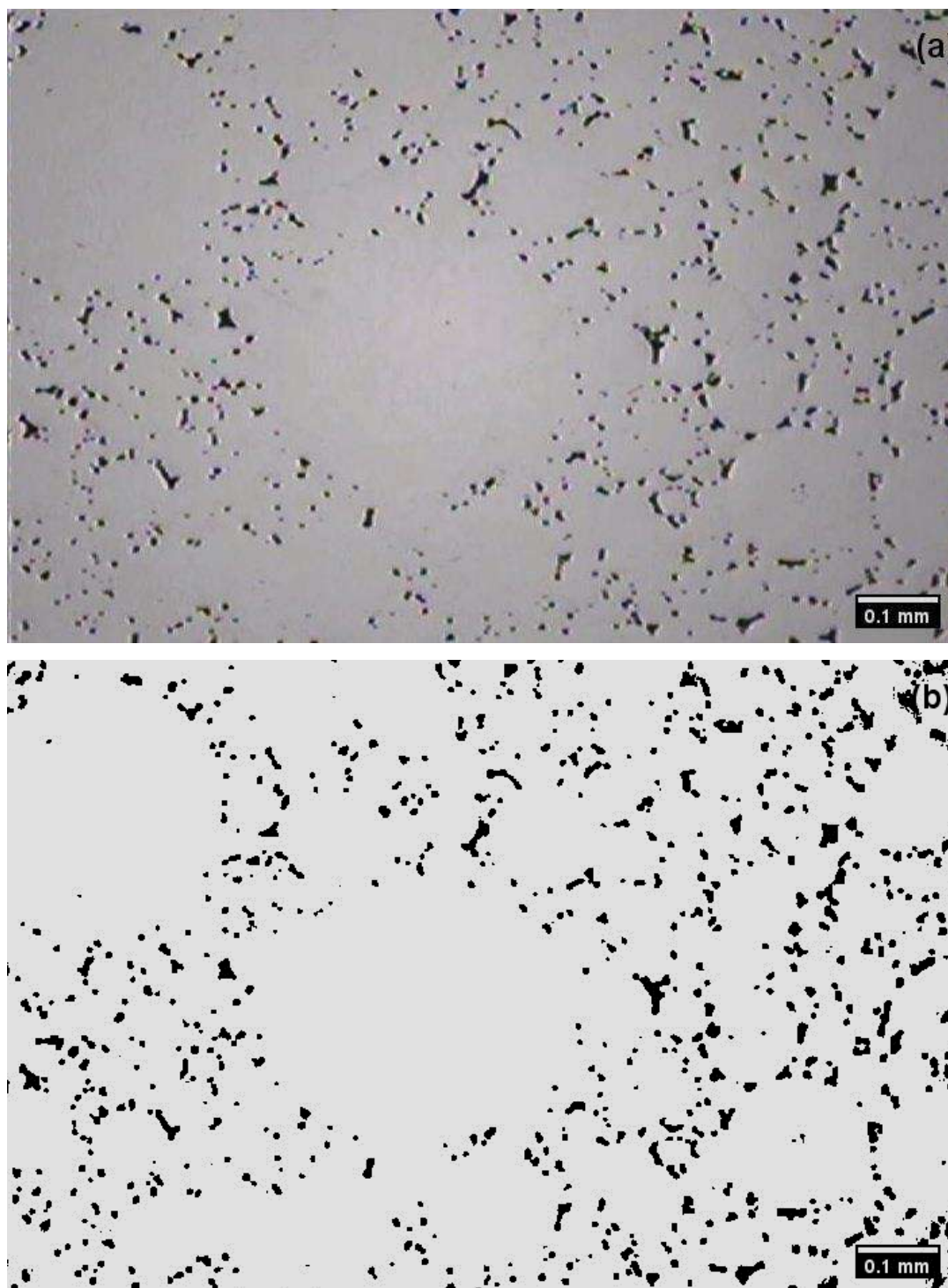


Figura 37 – Procedimento para aferição da fração de poros (a) imagem original e (b) imagem binária, onde os pixels pretos são os poros.

### **3.4 Ensaios**

#### **3.4.1 Microdureza**

As medidas de microdureza pelo método Vickers foram realizada no LABMETT da UFF, utilizando um microdurômetro Digital Microhardness Tester da Digimess, com carga de 0,49 N e tempo de aplicação da carga de 15 segundos. Foram realizadas, em média, 30 medidas de microdureza por amostra. As amostras foram preparadas pelo procedimento metalográfico convencional para o ensaio de microdureza Vickers.

#### **3.4.2 Permeação Gasosa**

A permeação gasosa foi realizada para examinar o transporte de hidrogênio através das ligas fabricadas por metalurgia do pó, obtendo, desta forma, os valores da difusividade, permeabilidade, solubilidade, energia de ativação e fator pré-exponencial do hidrogênio no material. Neste teste, o gás hidrogênio permeia através de uma membrana metálica de espessura  $s$  que é colocada no porta-amostra entre dois compartimentos por onde passará o fluxo de hidrogênio. O porta-amostra é posicionado dentro do forno tubular (Figura 38) para garantir o aquecimento da amostra, e então é conectado ao sistema de teste. A Figura 38 apresenta o arranjo da bancada de testes utilizada pelo Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC) do PEMM/COPPE-UFRJ. Na entrada de gás há uma bomba de vácuo que é empregada para fazer a purga do sistema e uma fonte de argônio e uma de hidrogênio, onde há os reservatórios acoplados ao sistema. O Argônio é utilizado para limpeza da tubulação de entrada antes do início do teste. A pressão de hidrogênio é aplicada, ao se iniciar o teste, após a estabilização na temperatura estabelecida e do fluxo. Na saída, após o porta-amostra, há um fluxímetro e outra bomba de vácuo acoplada a um espectrômetro de massa. Portanto, quando a pressão constante de hidrogênio é aplicada, o hidrogênio se difunde através da amostra e é quantificado pelo fluxímetro e pelo espectrômetro, gerando um gráfico de fluxo de hidrogênio em função do tempo. A amostra recebe uma deposição de um filme de Pd com espessura de 50 nm em uma das faces, e esta face deve ser orientada para a entrada de gás hidrogênio. O gás reage com a superfície da amostra, ocorrendo assim os fenômenos de adsorção e absorção do gás. Assim, após a geração de íons  $H^+$ , o hidrogênio se difunde através da membrana metálica até atingir a face oposta à entrada de gás. O filme de Pd é utilizado para facilitar esses fenômenos superficiais.



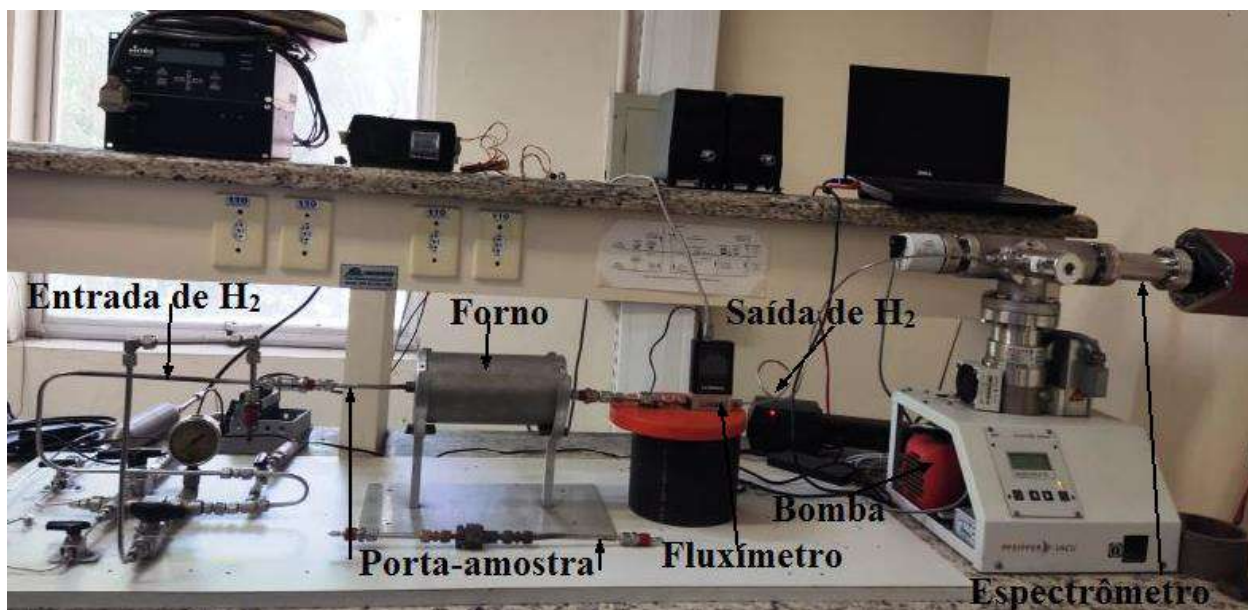


Figura 38 – Bancada de teste de permeação gasosa.

As amostras para ensaios de permeação foram cortadas por eletroerosão a fio, onde cada disco foi fatiado em 4 amostras de 0,65 mm de espessura cada, o diâmetro permaneceu inalterado: 20 mm. As amostras foram lixadas até atingir uma espessura de 0,45 mm e depois passaram pelo procedimento metalográfico convencional em ambos os lados, resultando em uma espessura  $\underline{s}$  de aproximadamente 0,3 mm. A deposição do filme de Pd (50 nm) foi realizada em uma das faces da amostra que foi posicionada na direção de entrada de gás hidrogênio, para facilitar a adsorção e absorção de  $H^+$ . Após a permeação através da espessura da amostra, os íons  $H^+$  são fortemente sugados pela bomba turbo-molecular, encontrando, necessariamente em seu caminho, o fluxímetro e o espectrômetro de massa que medem o fluxo de hidrogênio que atravessou a espessura da membrana. Os resultados foram obtidos através da análise de dados do espectrômetro de massa, pois esta curva possui menos ruídos. Entretanto, a partir de 400°C ambas as curvas passam a coincidir, visto que o sinal do fluxímetro se torna mais estável com o aumento da temperatura. A Figura 39 apresenta um típico resultado obtido por permeação gasosa e onde o  $t_b$  é mostrado. O  $t_b$  é o *break-through time*, que corresponde ao tempo onde há a interseção da reta tangente ao ponto de inflexão com o nível inicial de fluxo igual a zero. É possível calcular o coeficiente de difusão aparente (D) para cada temperatura relacionada aplicando os valores do  $t_b$  medido através da permeação e a espessura  $\underline{s}$  da amostra na Equação 13. Após o cálculo da difusividade, é possível traçar o gráfico de Arrhenius de difusividade *versus* o inverso da temperatura em unidade

absoluta e, desta forma, calcular a energia de ativação, o fator pré-exponencial e extrapolar a difusividade à temperatura ambiente.

$$D = \frac{0,5s^2}{\pi^2 t_b} \quad (13)$$

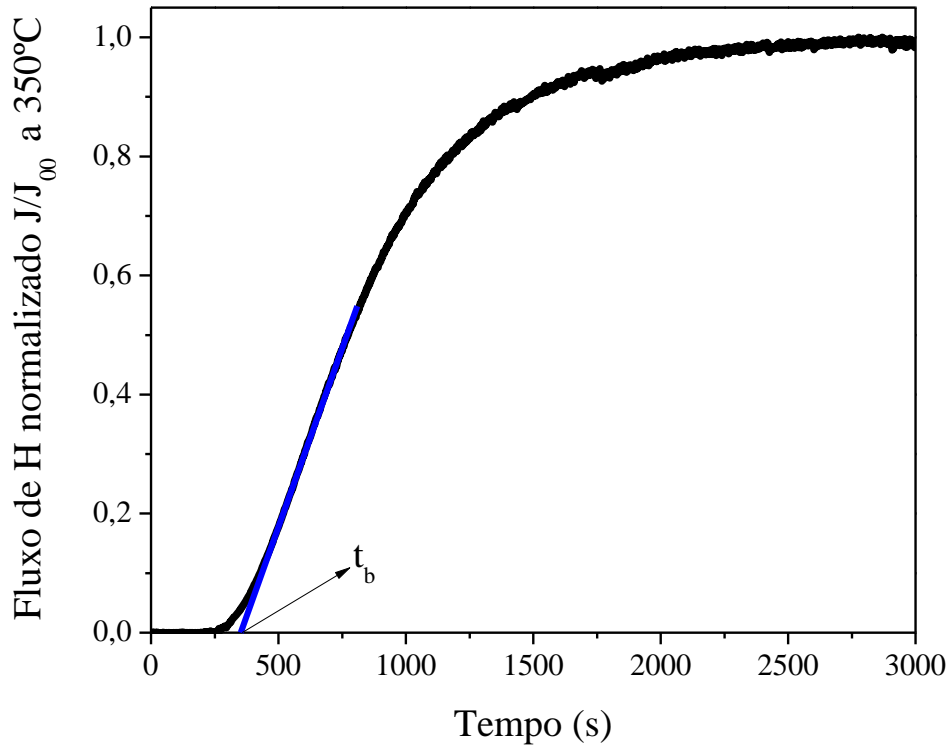


Figura 39 – Fluxo normalizado de hidrogênio a 350°C através da amostra 316L Moído.

Os parâmetros utilizados na permeação gasosa de hidrogênio foram pressão de 2 MPa, temperatura de ensaio entre 300 e 500°C, com passo de 50°C.

### 3.4.3 Espectroscopia de Dessorção Térmica (TDS)

Os sítios aprisionadores de hidrogênio foram caracterizados pela espectroscopia de dessorção térmica (*Thermal Desorption Spectroscopy* - TDS) que permite o estudo do hidrogênio dessorvido à medida que a temperatura aumenta a uma dada taxa de

aquecimento. Portanto, para a realização do ensaio a amostra necessita ser hidrogenada previamente ao ensaio.

As armadilhas ou sítios aprisionadores de hidrogênio, tais como: discordâncias, lacunas, contornos de grão, precipitados e contornos de fase presentes na microestrutura, podem ser correlacionados com picos da análise por *TDS*. Além disso, esta análise permite o cálculo das energias de ligação  $E_l$  ao se realizar o *TDS* com várias taxas de aquecimento e mesmos parâmetros de hidrogenação. Desta forma, é possível correlacionar os picos resultantes da análise com os tipos de armadilhas presentes no material devido a sua energia de ligação característica. Esta energia influencia na força do sítio aprisionador, a armadilha pode ser reversível ( $E_l < 50$  kJ / mol) ou irreversível ( $E_l > 50$  kJ / mol). A interface com óxido de ítrio tem energia de ligação de 70 kJ / mol, sendo, portanto, classificada como uma armadilha irreversível. A temperatura em que ocorre o pico de *TDS* também pode ser associada ao tipo de armadilha, sendo correto dizer que quanto maior a energia de ligação do hidrogênio com a armadilha, maior a temperatura em que o hidrogênio é dessorvido, ou seja, a temperatura do pico. Nesse sentido, os ensaios de *TDS* foram conduzidos com o objetivo de avaliar a influência do óxido de ítrio, que foi utilizado para endurecer as ligas produzidas na tese, nos espectros de dessorção do hidrogênio.

Os ensaios de *TDS* foram realizados no Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC) do PEMM/COPPE-UFRJ, cujo espectrômetro de massa quadrupolo é do tipo prisma modelo QMA200-PFTFER. A Figura 40 ilustra a bancada de teste utilizada, o reator, onde a amostra é posicionada, e o forno, utilizado para aquecer a amostra até a temperatura final de ensaio. Antes do ensaio é feita a purga do sistema com o gás hélio e durante todo o ensaio o mesmo é utilizado como gás de arraste. Deste modo, o hidrogênio dessorvido da amostra é levado pelo fluxo de gás He até o espectrômetro de massa que contabiliza o material que o atingiu. Este ensaio produz os dados de sinal de  $H_2$  em função da temperatura.



Figura 40 – Bancada de teste para *TDS*.

Os ensaios de *TDS* foram realizados a partir da temperatura ambiente até 820°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Previamente, as amostras foram hidrogendadas na permeação gasosa a 500°C, com pressão de 2 MPa por 1h após o fluxo atingir o seu máximo, ou seja, o estado estacionário. Após este procedimento, o forno foi desligado e apenas depois do forno e do porta-amostra chegarem a temperatura ambiente que a pressão foi retirada. A amostra foi retirada do porta-amostra e cortada com o auxílio do isomet. A área de corte foi um retângulo central com medidas aproximadas de 4 mm x 8mm. A espessura e a taxa de aquecimento influenciam na temperatura e intensidade do pico, porém as espessuras foram as mesmas utilizadas na permeação gasosa e apesar da tentativa de padronização, algumas amostras ficaram mais espessas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo aborda os resultados obtidos com as técnicas e ensaios que foram conduzidas na tese e detalhadas no capítulo anterior. A análise do ciclo térmico da sinterização por *SPS*, a caracterização dos pós das ligas produzidas por moagem mecânica, assim como dos discos sinterizados por *SPS* foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura e difração de Raios-X. Desta forma, foi possível verificar as fases presentes antes da moagem mecânica e, portanto, constatar a ocorrência de transformações de fase com a moagem mecânica e posterior sinterização por *SPS*. Adicionalmente, foi possível observar a microestrutura característica do material sinterizado, por microscopia ótica, sendo possível medir a porosidade e comparar com a densificação teórica pelo método geométrico e de Arquimedes. Verificou-se que a densificação teórica pelo método geométrico é superior às calculadas pelo método de Arquimedes e pelas imagens com o auxílio do *Image J* e estes dois últimos possuem resultados semelhantes que foram considerados melhor método para estimar a porosidade. O tamanho de grãos também foi aferido e ao se comparar a condição solubilizada e os materiais consolidados por *HIP* e *SPS*, observou-se que os grãos decrescem nesta ordem.

A microdureza foi medida para todas as ligas estudadas e estes valores foram comparados às ligas *ODS* da literatura mencionadas no capítulo 2. Em adição uma discussão foi elaborada para justificar possíveis discrepâncias entre os valores encontrados na tese e na literatura. Outra discussão importante foi sobre a influência do tamanho de grãos, da porosidade e dos elementos presentes nas ligas produzidas em relação aos valores de microdureza obtidos.

Os ensaios de permeação gasosa permitiram o cálculo dos parâmetros de transporte de hidrogênio nas ligas estudadas, conforme elucidado no capítulo anterior. O óxido de ítrio retarda a difusividade de hidrogênio, como esperado. A discussão sobre os parâmetros que interferem na difusão do hidrogênio foi levantada na tentativa de compreensão dos valores encontrados para as ligas sintetizadas na tese.

Os ensaios de espectroscopia de dessorção térmica (*TDS*) foram conduzidos para ajudar no entendimento dos valores das constantes de transporte calculadas através do ensaio de permeação gasosa, assim como verificar as armadilhas presentes no material e a natureza deste aprisionamento. A comparação com a literatura também foi elaborada

com o objetivo de ratificar os resultados encontrados e embasar as associações feitas entre os picos e os possíveis tipos de armadilhas.

#### 4.1 Composição Química

A Tabela 11 apresenta a composição química medida por espectroscopia de emissão ótica por plasma de algumas ligas estudadas. As ligas 316L HIP e 316L CR foram fabricadas com o mesmo pó atomizado a gás e consolidadas por *HIP* e *SPS*, respectivamente. A diferença de composição química entre estas ligas é mais pronunciada no teor de Cu e C, sendo a quantidade de Cu superior na liga 316L HIP e o teor de carbono maior na 316L CR. A quantidade de C chega a ser o dobro, excedendo o limite de 0,03% em peso de C estabelecido para a especificação AISI 316L (UNS S31603). Entretanto, o maior teor de C não deve ser atribuído a alguma contaminação durante a compactação do pó por *SPS*, pois as outras duas ligas analisadas, que também foram consolidadas por *SPS*, não apresentaram esse aumento exarcebado. Além disso, a análise da composição química foi executada no meio da amostra. Um estudo realizado sobre a absorção de carbono e sua distribuição durante o *SPS*, cujos parâmetros foram semelhantes aos empregados na tese: taxa de aquecimento 100°C/min, temperatura de sinterização de 1100°C durante 5 min e pressão máxima de 51 MPa para a sinterização de pó comercial de Sm(Co, Fe, Cu, Zr)<sub>z</sub>, constatou que a maior contaminação de carbono ocorre na superfície da amostra até uma profundidade de 10 µm [130]. Portanto, é pouco provável que qualquer contaminação de C atinja o meio da amostra durante uma sinterização por 5 min a temperatura de sinterização de 1200°C. Por outro lado, o pó fornecido pela Sandvik possui um bom padrão de qualidade, este pó dificilmente excederia os limites de composição química estabelecidos pela norma.

O material onde foi acrescentado 1,5% em peso de Cu está com uma quantidade ligeiramente superior e apesar de não haver adição de Ti, este elemento também está presente. Além disso, no material 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti + Cu a quantidade de Ti é aproximadamente três vezes (1,08%) o teor de Ti adicionado (0,35%) durante a moagem mecânica, enquanto que a quantidade de Cu é apenas um pouco superior. Esta diferença entre as quantidades adicionada e medida de Cu e Ti é provavelmente devida alguma contaminação durante a moagem mecânica de alta energia, pois ela não ocorreu nas ligas *HIP* e *SPS* que não passaram por esta etapa durante sua fabricação. Apesar da limpeza do vaso entre as moagens, provavelmente partículas se soldaram ao vaso e as bolas durante a moagem mecânica anterior e não saíram com a sua limpeza. Desta

forma, durante moagem subsequente as mesmas se soltaram e passaram a compor o material moído em sequência. Outra hipótese é que estes elementos possam ter sua origem no material do vaso, onde pequenas partículas se romperam devido às colisões das bolas com as paredes do vaso e passaram a integrar o material durante a moagem.

## 4.2 Ciclo Térmico do SPS

A Figura 41 apresenta o ciclo térmico de sinterização por SPS, onde é possível verificar que todas as ligas passaram pelo mesmo ciclo térmico durante sua sinterização. A liga como recebida (CR) passou por uma redução de temperatura de aproximadamente 100°C durante um pequeno intervalo de tempo. A temperatura de patamar variou entre 1041°C e 1052°C, como ilustra a Figura 41 (b), apesar da temperatura de 1200°C ter sido selecionada no equipamento. A temperatura não atingiu o patamar estabelecido devido ao tamanho da matriz (diâmetro de 20 mm dos discos) utilizada e a limitação de corrente do equipamento que atingiu o seu máximo antes da temperatura desejada. A estabilidade da temperatura de patamar perfomada é excelente, pois já foi reportada uma oscilação de 885°C-945°C [131]. Além disso, mesmo com a queda de temperatura a mesma permaneceu dentro do intervalo em que o SPS é realizado para a fabricação de ligas ODS de aço inoxidável austenítico, conforme comentado na seção 3.2.4. Mori *et al.* [79] estudaram os parâmetros de sinterização por SPS para uma liga de aço inoxidável autenítico (AIA) sem Ni, com adição de N, onde o objetivo de sua pesquisa foi justamente a comparação entre temperaturas (950°C ou 1000°C) e tempos (5 min ou 15 min) de sinterização a pressão de 50 MPa, podendo verificar densidades relativas superiores à 96% em todas as condições estudadas. Entretanto, foi reportada uma densidade relativa de apenas 90% ao se utilizar uma temperatura de 945°C com a mesma pressão [132]. Além disso, Marnier e colaboradores [133] pesquisaram a influência da pressão, temperatura e tempo de sinterização por SPS para a produção de 316L com grãos ultrafinos, verificando que a relação entre pressão, temperatura e tempo é direta com a densidade relativa e é inversa com o tamanho de grãos. Portanto, todas as ligas fabricadas por SPS e que foram submetidas ao ciclo térmico da Figura 41 estão dentro dos parâmetros aceitáveis e recorrentes para fabricação de AIA.

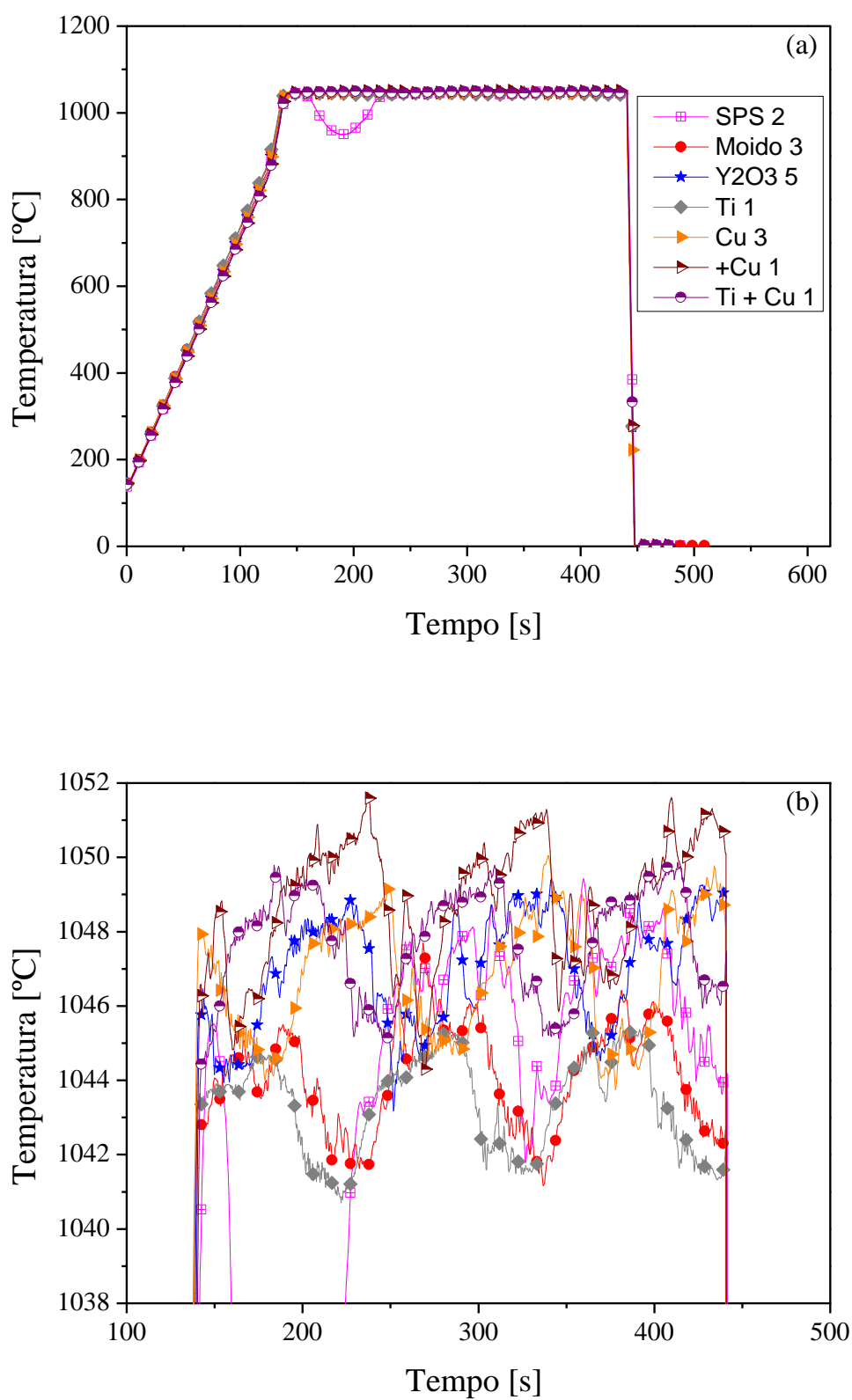


Figura 41 – Ciclo térmico de sinterização por *SPS*: (a) todo o processo e (b) detalhe da temperatura de manutenção.



### 4.3 Densidades das Ligas Produzidas por SPS

A Tabela 13 apresenta a densidade relativa medida por imagens. A porosidade foi aferida por imagens conforme detalhado na seção 3.3.3, a diferença entre o valor de porosidade e 100% foi utilizada para estimar a densidade relativa por imagens. A Figura 42 mostra as micrografias utilizadas neste procedimento. A densidade relativa também foi medida pelo método geométrico, porém os métodos por imagens e Arquimedes são mais consistentes para a aferição da porosidade. Portanto, a densidade relativa pelo método por imagens e Arquimedes é apresentada na Tabela 13, que exibe um valor semelhante para a única liga fabricada que foi aferida por ambos os métodos, 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabela 13 – Densificação das ligas produzidas.

Amostra	Densificação	
	Densidade Relativa [%]	Porosidade [%]
HIP	99,24	0,76 ± 0,10
316L CR	90,47	9,53 ± 0,54
316L moído	97,44	2,56 ± 0,43
*316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95,49	4,51 ± 0,27
316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ti	92,65	7,35 ± 0,32
316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Cu	91,47	8,53 ± 0,42
316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + +Cu	92,18	7,82 ± 0,32
316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ti + Cu	93,67	6,33 ± 0,38

\*Densidade Relativa pelo método de Arquimedes: 95,91%.

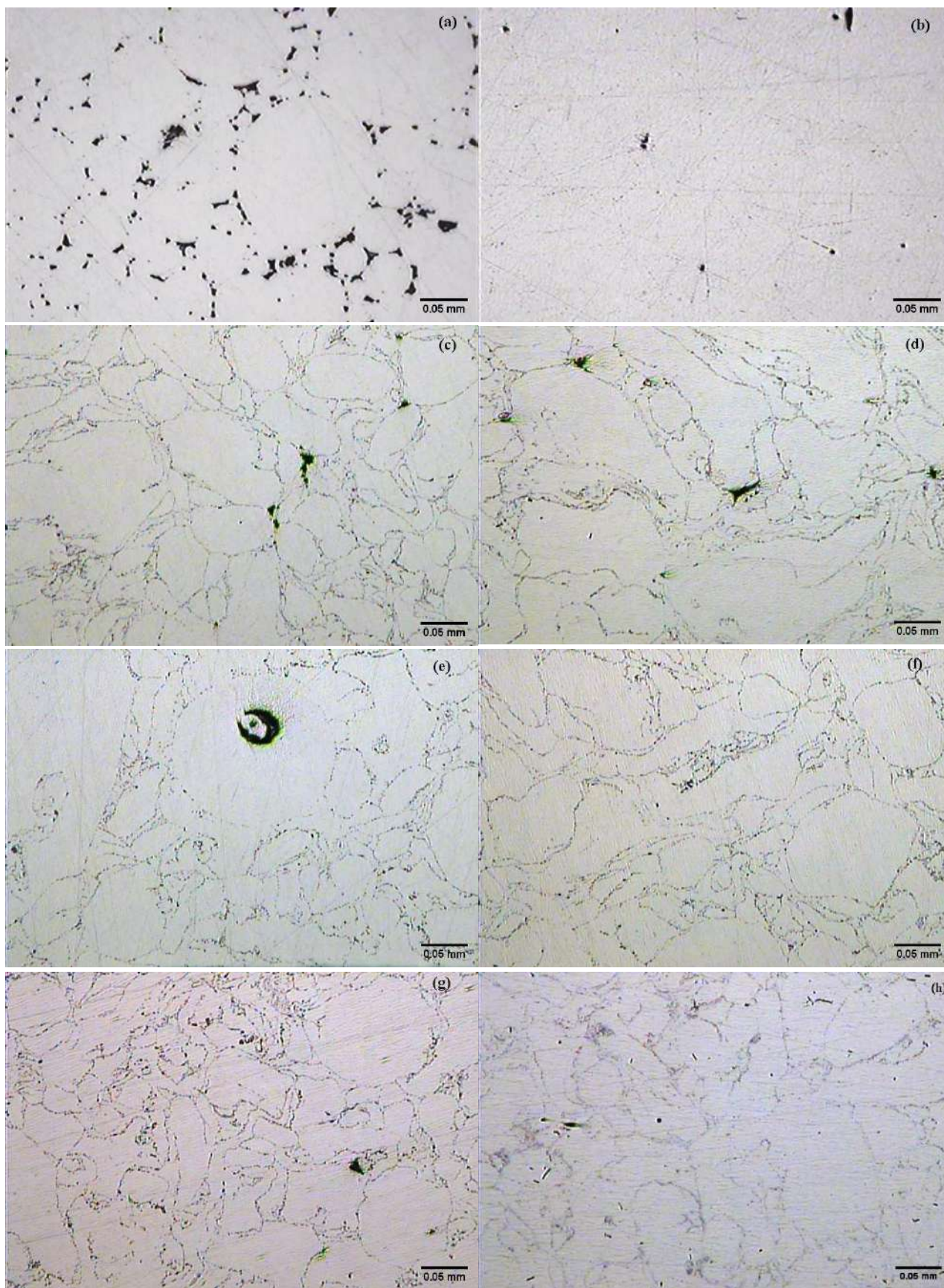


Figura 42 – Micrografias por MO: (a) 316L CR, (b) 316L HIP, (c) 316L +  $Y_2O_3$ , (d) 316L +  $Y_2O_3$  + Ti, (e) 316L +  $Y_2O_3$  + Cu, (f) 316L +  $Y_2O_3$  + +Cu, (g) 316L +  $Y_2O_3$  + Ti + Cu e (h) 316L Moído.

A liga 316L HIP possui a maior densidade aparente e, conforme a Figura 42 mostra, poucos poros estão presentes. Esta maior densificação é resultado da pressão isostática de 200 MPa aplicada por 4h em comparação ao *SPS* onde foi aplicada uma pressão uniaxial de 50 MPa por 5 min. O ciclo térmico, a pressão, a temperatura de sinterização, o tratamento térmico posterior e as dimensões da matriz influenciam na densificação, assim como a distribuição de tamanhos de partículas, sua composição química e morfologia. O processo *HIP* é geralmente empregado quando uma densificação completa é requerida, sendo viável a fabricação de peças e componentes com tamanhos e geometrias bem próximas ao projeto, eliminando, desta forma, etapas posteriores. Além disso, o *HIP* também é utilizado para reduzir a porosidade de materiais fabricados por: *SPS*, manufatura aditiva e fusão a laser seletiva [134, 137 e 138].

Neste sentido, foi fabricada uma barra de 30 mm de diâmetro e 80 mm de altura de um aço 316L pelo processo *HIP* sem porosidade, à temperatura de 1150°C e pressão de 150 MPa por 3h [134]. A barra *HIP* utilizada no presente trabalho de doutorado, produzida pela Sandvik tem 101,6 mm de diâmetro e altura. Entretanto, uma barra produzida a 1150°C, com pressão de 105 MPa por 3,5 h apresentou uma porosidade maior do que a barra *HIP* estudada [135]. Além disso, ao se fabricar barras de 316L por *HIP* utilizando pó com diferentes tamanhos de partículas foi verificando uma densidade relativa de apenas 74,6% ao se utilizar partículas com tamanho de 50 µm [136]. É importante ressaltar que as partículas utilizadas na tese tem tamanho de 500 µm. Outra característica importante é ausência de moagem mecânica de alta energia previamente ao *HIP*, conforme mostrado na Figura 30. A moagem mecânica de alta energia gera vários defeitos, conforme abordado na seção 3.2.4, que propiciam uma melhor sinterização. A barra 316L CR possui a menor densidade aparente e é possível identificar o contorno das esferas do pó de 316L atomizado a gás (Figura 42 (b)). A sinterização de partículas perfeitamente esféricas com tamanhos de partículas diferentes resultou em espaços vazios com diferentes tamanhos em suas conexões, para os parâmetros de *SPS* selecionados. A moagem mecânica de alta energia alterou a morfologia das partículas ao mesmo tempo em que aumentou a densidade de defeitos, contribuindo, desta forma, para uma melhor sinterização das ligas que passaram por esta etapa e foram sinterizadas por *SPS*.

A melhor densificação entre as ligas sinterizadas por *SPS* ocorreu para o 316L Moído. A adição de óxido de ítrio tende a uma pequena melhora na densidade do

compactado verde enquanto que a densidade do material sinterizado tem um aumento substancial quando a rota de fabricação por metalurgia do pó convencional é utilizada [138] para o aço AIA 310. Entretanto, ao utilizar a moagem por atrito seguida de sinterização por *SPS* para a fabricação de ligas de AIA 316 *ODS* foi verificado que a densidade relativa reduziu em comparação ao material sem óxido de ítrio fabricado com os mesmos parâmetros, o mesmo comportamento foi relatado para o aço martensítico AISI 431 e ferrítico 16Cr [132 e 140].

A análise da Tabela 13 permite constatar que a moagem mecânica de alta energia tem uma influência positiva na densidade dos materiais sinterizados por *SPS*. Em contrapartida, a adição de óxido de ítrio, Ti e Cu tem um efeito negativo. Porém, foi reportado que a adição de 2 a 8% de Cu reduz a porosidade residual total e melhora a morfologia da superfície durante a fabricação de ligas de SAE 304L por metalurgia do pó convencional [141]. A adição de uma maior quantidade de Cu proporciona uma pequena melhora na densificação quando comparado à adição de menor teor de Cu. A presença de poros tem um efeito negativo nas propriedades mecânicas, na resistência à corrosão e à fragilização por hidrogênio, tendendo a reduzir a dureza, os limites de escoamento e de resistência à tração, o módulo de elasticidade e a resistência à corrosão dos materiais. Portanto, é importante reduzir ao máximo a porosidade e aumentar a densificação dos materiais.

A Figura 43 apresenta uma comparação das ligas fabricadas na tese com a literatura, com respeito à densidade relativa. Portanto, é possível verificar que as ligas sinterizadas por *SPS* estão dentro da faixa de densificação reportada para a sinterização por *SPS* do AIA 316L e é superior a algumas ligas *ODS* sinterizadas por *SPS*.

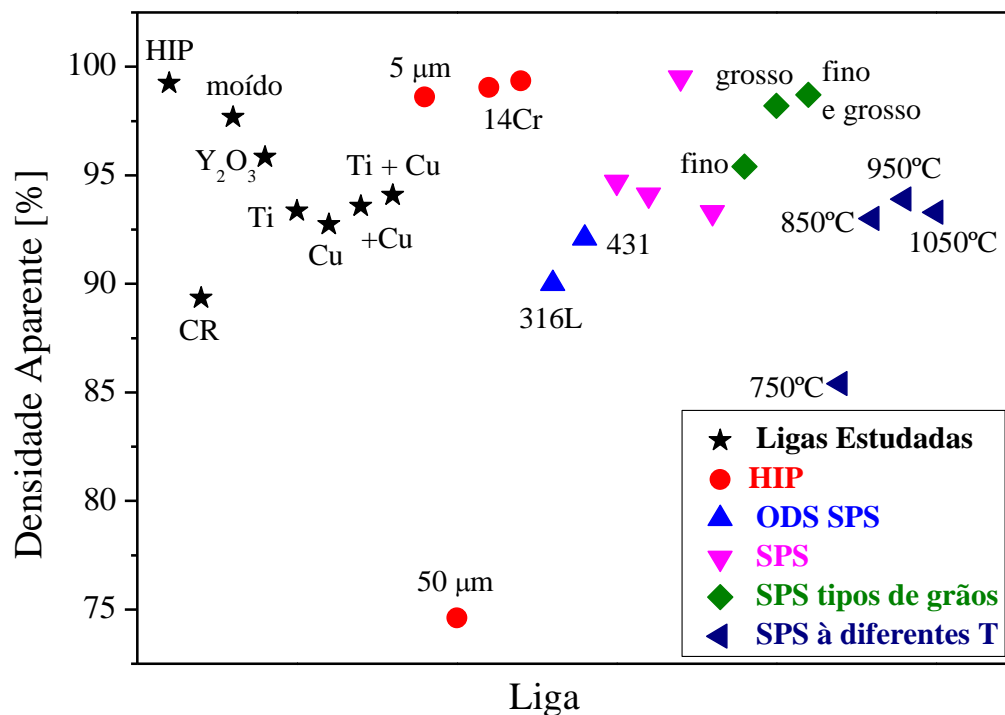


Figura 43 – Comparação da densidade relativa das ligas estudadas com a literatura.

#### 4.4 Difração de Raios-X

A Figura 44 exibe os difratogramas dos pós utilizados na fabricação das ligas e dos materiais sinterizados utilizando estes pós. O material consolidado, Figura 44 (b), é composto por uma única fase: a austenita ( $\gamma$ ). Em contrapartida, os difratogramas de todos os pós apresentam duas fases: austenita ( $\gamma$ ) e martensita ( $\alpha'$ ) (ou ferrita  $\delta$ ). A Tabela 14 compila a quantificação de fases presentes nos pós, utilizando o método da semiquantificação [142, 143]. Os difratogramas de DRX não apresentaram nenhum pico correspondente aos elementos de liga e óxido adicionados, porém no trabalho de Zhou [83], para adições semelhantes e após 6h de moagem, foram encontrados picos correspondentes ao óxido de ítrio e ao Ti.



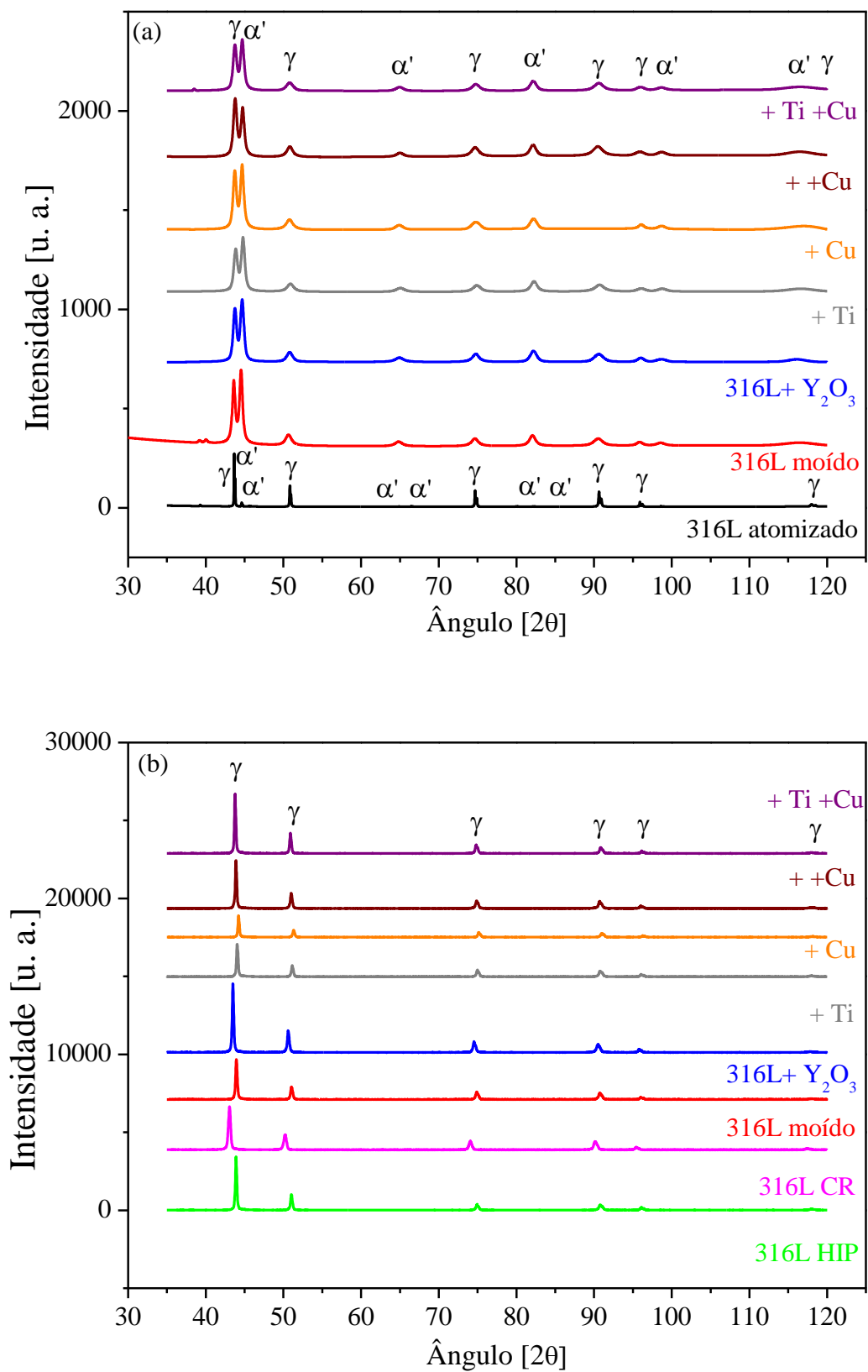


Figura 44 – Difratogramas: (a) pós utilizados na fabricação das ligas e (b) material sinterizado.

Tabela 14 – Quantificação de fases presentes nos pós.

Pó	Austenita (%)	Martensita + Ferrita (%)
316L atomizado	95	5*
316L moído	52	48
316L + Y2O3	52	48
316L + Y2O3 + Ti	50	50
316L + Y2O3 + Cu	54	46
316L + Y2O3 + +Cu	59	41
316L + Y2O3 + Ti + Cu	53	47

\*Provavelmente somente ferrita  $\delta$

As fases martensita ( $\alpha'$ ) e ferrita  $\delta$  são cúbicas de corpo centrado (ccc), cujos picos de difração são coincidentes. O pó atomizado já apresenta uma pequena quantidade de fases ccc (5%). Esta fase corresponde provavelmente à ferrita  $\delta$  proveniente da solidificação no processo de atomização. Com a moagem mecânica a 250 rpm por 2h há um grande aumento de quantidade de fases ccc (48%). O processo de moagem mecânica propicia a transformação de fase da austenita em martensita  $\alpha'$ , devido ao elevado encruamento imposto pelo impacto entre os pós, a parede do vaso do moinho e as bolas. Entretanto, uma mistura de pós de 316L apresentou picos de martensita maiores e mais intensos cujas intensidades diminuíram e as larguras aumentaram, após a moagem. A presença de martensita foi atribuída ao pó inicial (provavelmente ferrita  $\delta$ ) e não a transformação de fase por deformação [97]. Porém, outro estudo verificou a presença de ambas as fases após a moagem para o aço 316, apenas a martensita estava presente no 304 e somente a austenita para o 310, justamente devido à diferença na estabilidade da austenita proveniente de teores de Ni e Mo distintos [49].

A adição de ítrio não alterou o teor de martensita induzida por deformação, porém o mesmo não ocorreu para a adição de Ti, Cu ou ambos. Apesar da aparente ausência de influência do óxido de ítrio nas transformações decorrentes da moagem mecânica, foi verificado que a formação de uma solução sólida durante a moagem é mais rápida, assim como uma maior redução no tamanho dos cristalitos para o material ODS comparado ao material base [144]. A porcentagem de martensita que é transformada depende da estabilidade da austenita e, conquentemente da energia de falha de empilhamento (EFE) [145, 146]. O teor de martensita presente no pó após a moagem mecânica está relacionado à sua composição química, pois o valor da energia

de falha de empilhamento depende da composição química do material [147]. Observou-se que para o pó em que o Cu está presente em maior quantidade (1,5%), apenas 41% de martensita foi induzida por deformação em comparação aos 48% de martensita presentes no pó de AISI 316L Moído. Entretanto, o pó contendo Ti foi o que apresentou o maior teor de martensita (50%). Um estudo realizado sobre o 316L, porém sem a dispersão de óxidos de ítrio, utilizou um pó inicial composto apenas de austenita. A presença de martensita induzida por deformação foi constatada, após 1h de moagem a 250 rpm com razão massa bola pó de 10:1. Além disso, a maior quantidade dessa fase foi encontrada após 2h (55%), reduzindo com o aumento do tempo de moagem [148].

Todos os materiais sinterizados apresentam apenas a austenita, apesar do elevado teor de martensita presente nos pós empregados para a sinterização por *SPS*, sobretudo na liga contendo Ti. O tempo de permanência a 1050°C foi bastante curto, somente 5 min, como a Figura 41 exibe. Entretanto, foi suficiente para a completa recristalização de todas as ligas produzidas. De fato, Kheiri e Naghizadeh [149] informaram que é necessário apenas 1 min a 1050°C para a total recristalização do AISI 316L deformado. A presença de fase única após a etapa de consolidação também foi reportada para a compactação por extrusão a quente [97]. Em contrapartida, outros trabalhos detectaram traços do pico de martensita remanescente após a sinterização [49, 148 e 150]. Outra característica importante de ser ressaltada na Figura 44 (a) é o alargamento dos picos do pó moído de todas as ligas em comparação ao pó atomizado. Portanto, há a indicação de redução no tamanho dos cristalitos e de aumento da deformação interna [52, 79, 148 e 150].

#### **4.5 Caracterização da Microestrutura**

Nesta seção são apresentadas as microestruturas típicas das ligas fabricadas na tese, a caracterização dos poros presentes e a caracterização do pó da liga 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> moído. Além disso, algumas das análises por *EDS* realizadas são também apresentadas para a identificação da composição química dos precipitados e confirmação da presença de poros.



#### 4.5.1 Pó de 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Moído

A Figura 45 (a) e a Figura 45 (b) apresentam uma comparação entre o pó como recebido e moído. É possível observar que houve alteração na morfologia do pó, assim como um aumento significativo no tamanho de partículas devido à realização da moagem mecânica. Entretanto, a difração de raios-X mostrou o alargamento dos picos (Figura 44 (a)) o que é indicativo da redução do tamanho dos cristalitos e aumento da deformação interna. O material resultante da moagem (Figura 45 (b)) apresenta algumas morfologias: discos achatados, lamelar e irregular (Figura 45 (c)). O pó como recebido tem formato esférico que é característico da atomização a gás com poucas aglomerações que provocam pequenas distorções. A soldagem a frio durante a moagem, conforme abordado na seção 2.4.2, é responsável por estas alterações na morfologia, mesmo com um período curto e baixa velocidade de rotação. O aço austenítico 316L é um material muito dúctil devido ao seu alto teor de Ni, favorecendo o mecanismo de soldagem em detrimento à ruptura das partículas pelas colisões com as bolas e parede do vaso de moagem. Um aumento significativo no tamanho de partículas também foi reportado para a moagem em moinho planetário do AISI 316L a 200 rpm por 12h, onde as partículas com formato irregular passaram de 20 µm para 250 µm com formato de disco achatado [149]. Entretanto, uma redução progressiva no tamanho de partículas de 304L ocorreu ao utilizar tolueno como agente de controle de processo durante a moagem a 300 rpm em moinho planetário [150]. Porém, como já informado, o tamanho de partículas inicial foi menor que 500 µm e os trabalhos costumam utilizar tamanhos de partículas entre poucas centenas de micrômetros ou, mais comumente, dezenas de micrômetros. A Figura 45 (c) mostra em detalhes o formato irregular de algumas partículas, pequenas fissuras e diferenças de espessuras. A Figura 45 (d) exibe o *EDS* desta partícula. Os elementos de liga principais estão presentes, como também uma pequena porcentagem de O. Apesar do teor de C ser extremamente elevado, o mesmo não ocorre no *EDS* das ligas, portanto pode se tratar de uma contaminação pontual, mesmo considerando a baixa precisão do *EDS* para elementos leves. A contaminação pode ser devido à fita de carbono utilizada para a fixação das partículas de pó no porta-amostra.

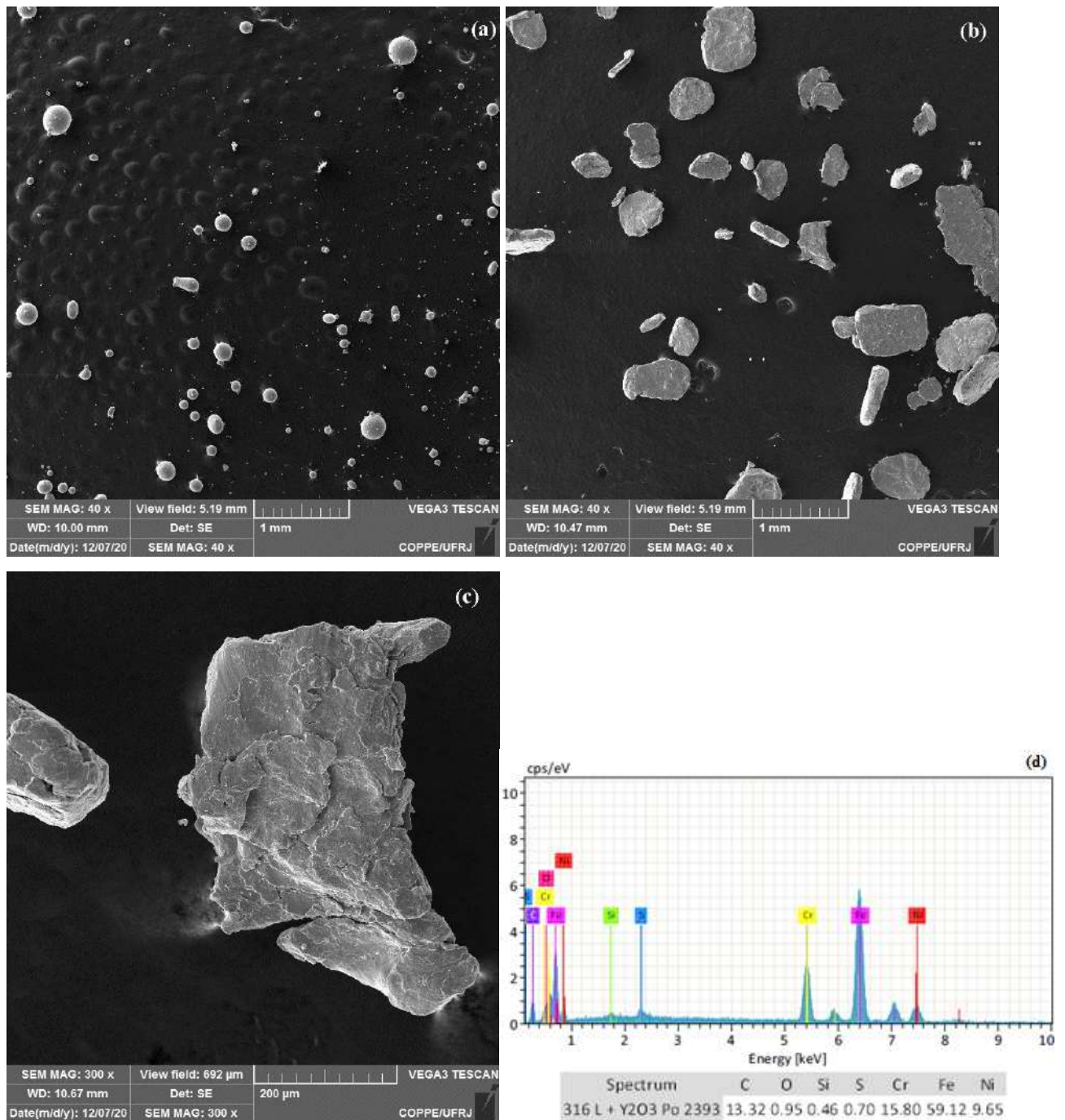


Figura 45 – Micrografias por MEV (a) 316L atomizado a gás, (b) Liga 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após a moagem mecânica, (c) maior aumento de (b) e (d) EDS de (c).

#### 4.5.2 316L HIP

A Figura 46 ilustra a microestrutura do 316L HIP revelada pelo reagente ácido oxálico. As maclas estão presentes na escala micrométrica e com um aumento menor é possível identificar várias delas. Elas são resultantes do processo *HIP* devido à

aplicação da pressão e temperatura elevada. Além disso, pequenos microporos estão presentes por toda microestrutura, nenhuma orientação preferencial é identificada. O *EDS* foi realizado em algumas regiões para a confirmação que são realmente poros ao invés de precipitados. A Figura 46 (b) e a Figura 46 (c) exibem alguns espectros de *EDS*, onde se observa que a composição química é semelhante à da liga, ou seja, não se tratando de nenhuma inclusão ou precipitado, são identificados como poros. O material *HIP* também foi observado sem ataque (Figura 47 (a)) para facilitar a identificação dos poros e foram encontrados alguns pequenos precipitados ricos em Si, Ca, Al, Mn e O (Figura 47 (b) e Figura 47 (c)). Alguns precipitados semelhantes também foram reportados por trabalhos anteriores em que houve a utilização do processo *HIP* [135, 138 e 151]. A origem dessas inclusões está no filme de óxido de Fe-Mn-Cr presente na superfície das partículas de pó atomizada a gás, que deve ser destruído durante o processo *HIP*, para que a ligação metal-metal seja estabelecida. A camada de óxido coalesce e forma as inclusões nos contornos interpartículas. Elas serão redistribuídas pelo material durante a recristalização, assim a sua localização não preferencial nos contornos de grãos depende da homogeneidade da recristalização. Além disso, esses autores atribuíram a microporosidade presente no material *HIP* ao desprendimento das inclusões durante o polimento mecânico, ocasionando os “vazios” na superfície polida [151].

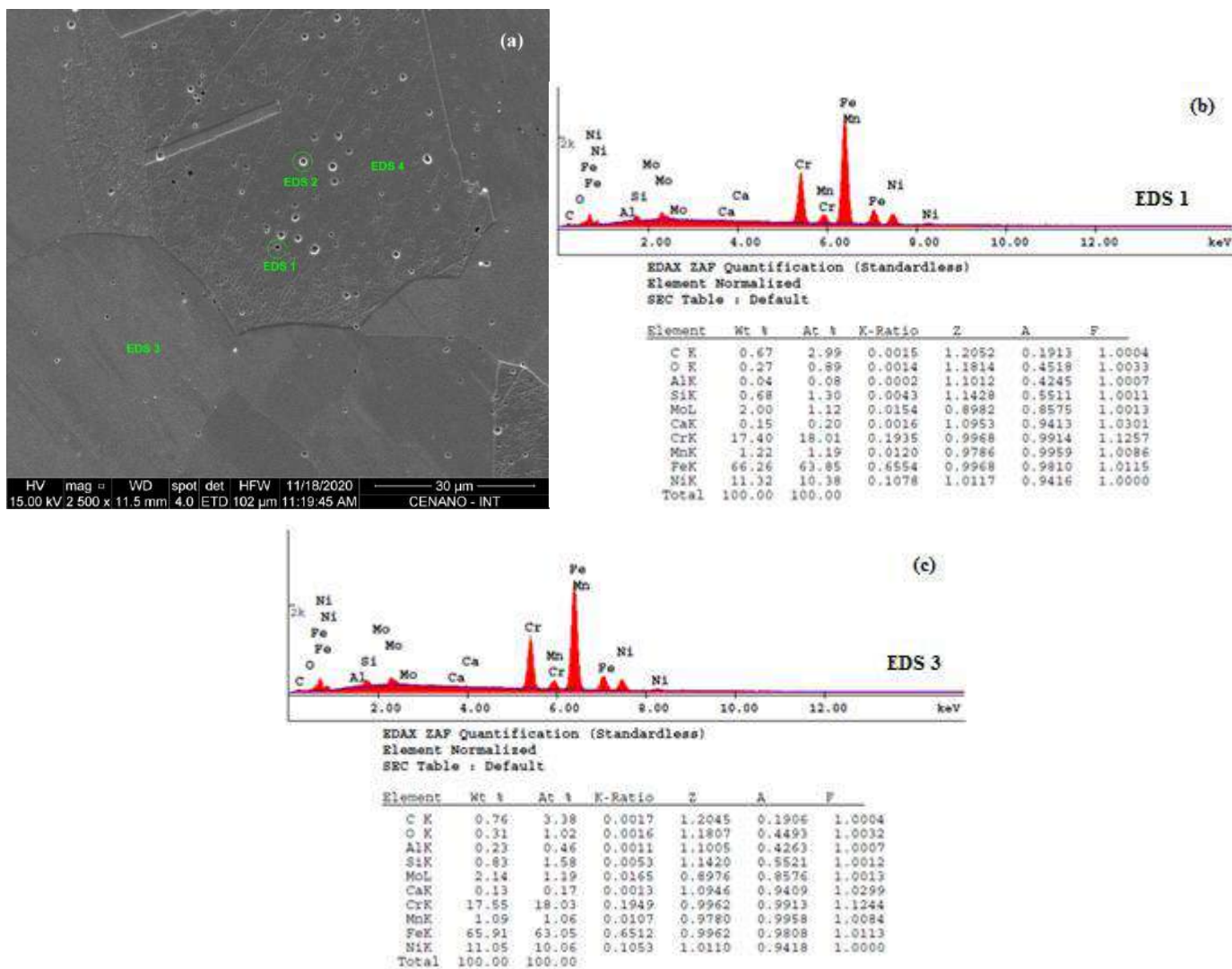


Figura 46 – Micrografia por MEV (a) 316L HIP com reagente de ácido oxálico, (b) EDS pontual 1 e (c) EDS pontual 3.

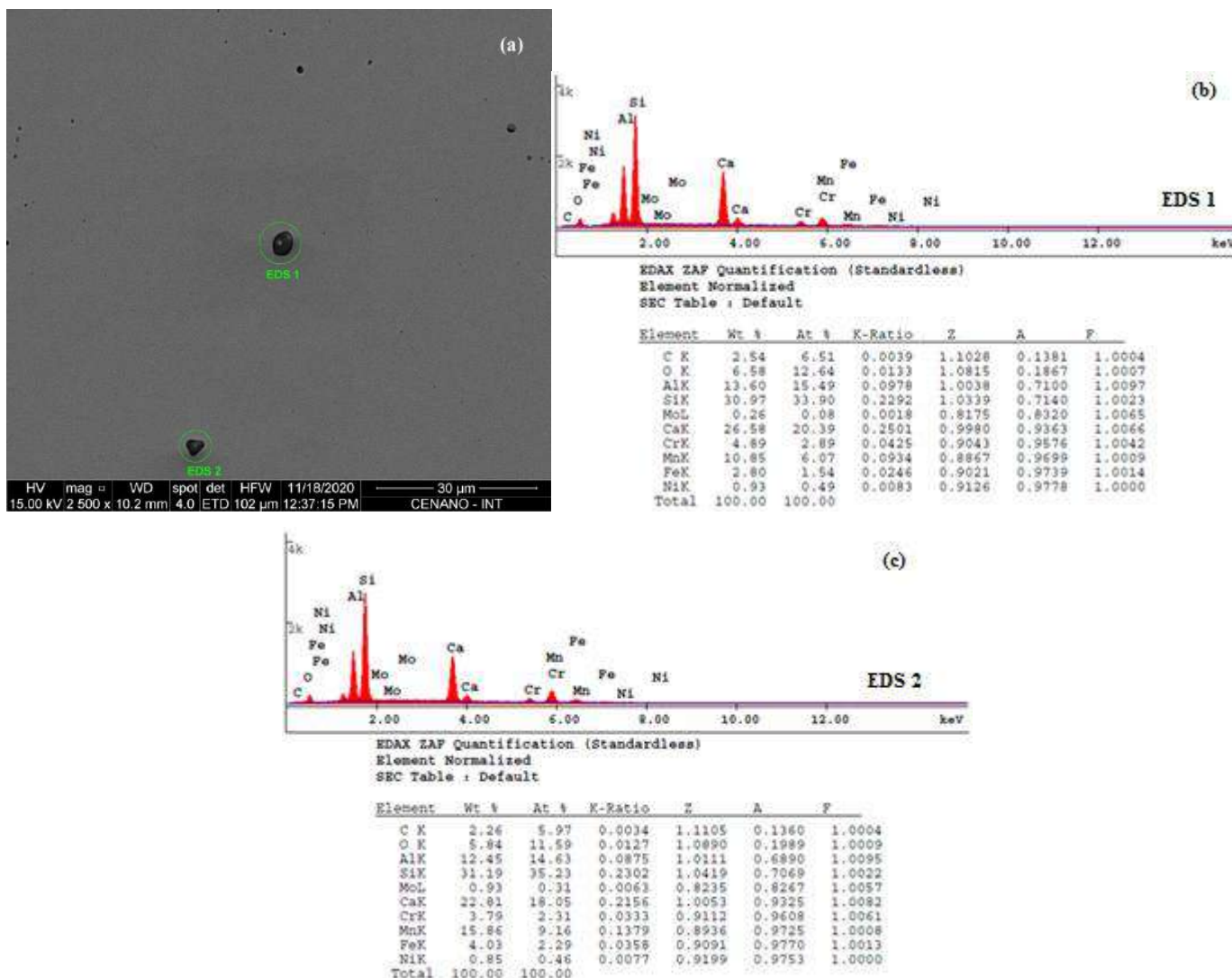


Figura 47 – Micrografia por MEV (a) 316L HIP, (b) EDS pontual 1 e (c) EDS pontual 2.

### 4.5.3 316L CR

A Figura 48 exibe a microestrutura do material sinterizado por *SPS* sem a moagem mecânica prévia. A mesma consiste em canais de poros interconectados ao longo dos contornos de grãos. Portanto, como é possível identificar os contornos entre as partículas de pó pode-se inferir que a sinterização foi incompleta. As condições de sinterização selecionadas não foram suficientes para que o pó como recebido atingisse uma boa densificação, conforme abordado na seção 4.3. A Figura 48 (b) mostra um detalhe deste canal de poros onde há uma pequena partícula esférica. O EDS (Figura 48 (c)) revela que a composição química é a mesma do AISI 316L, por isso se trata de uma



pequena partícula do pó atomizado em que a ligação com as demais ocorreu de forma insuficiente. Esta é mais uma evidência que a sinterização não foi completa.

A mesma morfologia de poros conectados foi relatada para a sinterização do 316L a 1000°C com pressão de 50 MPa por 10 min. Entretanto, para a sinterização a 1100°C, os canais foram fechados, resultando em poros fechados [152]. A sinterização a 1050°C resultou em canais de poros interconectados de menor magnitude que os relatados por [152]. Uma sinterização em uma temperatura maior e/ou por um período de tempo maior é mais adequada para a fabricação da liga 316L CR, pois estes canais seriam fechados, restando apenas pequenos poros fechados como em [152].

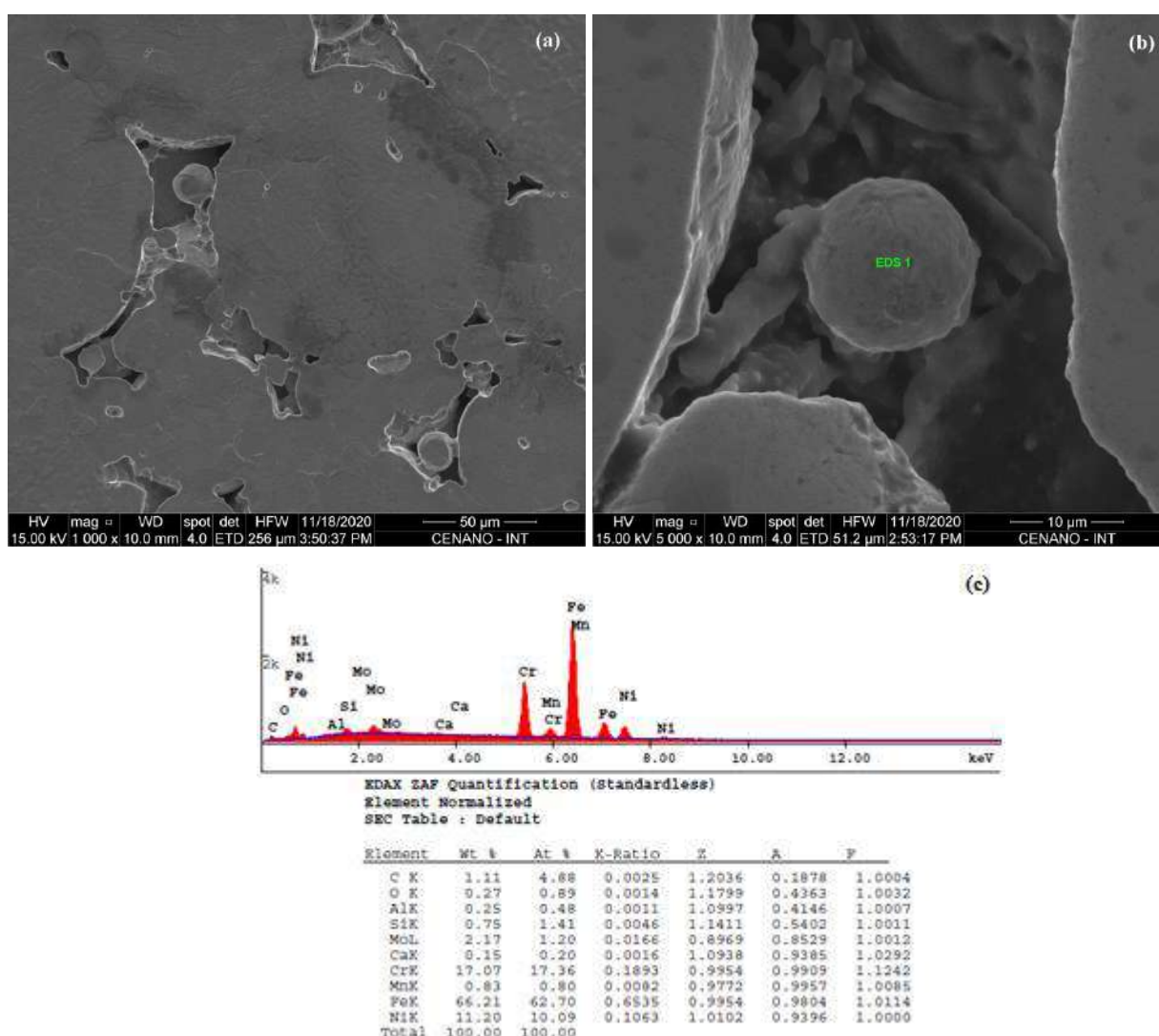


Figura 48 – Micrografias por MEV (a) 316L CR com ataque de ácido oxálico, (b) detalhe e (c) EDS da região 1.

#### 4.5.4 316L Moído

A Figura 49 revela pequenos poros fechados ao longo dos contornos entre as partículas sinterizadas (*PPB*), evidenciando que a sinterização foi completa neste material. Esses contornos são visíveis mesmo sem ataque químico, como a Figura 42 (c-h) exibe. Todas as ligas que passaram por moagem mecânica e subsequente sinterização por *SPS* apresentam aspecto semelhante. Os contornos da partícula prévia (*PPB*) também podem ser entendidos como contornos entre aglomerados de pó que são alongados, formando as partículas e cuja orientação é perpendicular à direção da pressão uniaxial aplicada. Uma microestrutura semelhante também foi descrita para a sinterização por *SPS* do aço 13Cr-2Mo ferrítico-martensítico *ODS* [153]. A presença de maclas micrométricas também é outra característica marcante desta micrografia. A Figura 49 (b) mostra um detalhe destes contornos, mesmo sem ataque, com um aumento de 20.000X. O espectro de *EDS*, Figura 49 (c), confirma que realmente são poros. A composição química da matriz ao redor dos poros é mostrada nesta análise por *EDS*: A Figura 49 (c) e a Figura 48 (c) (materiais sinterizados por *SPS*) apresentam teor de C ligeiramente superior ao encontrado para o *HIP*, Figura 46 (b) e Figura 46 (c).

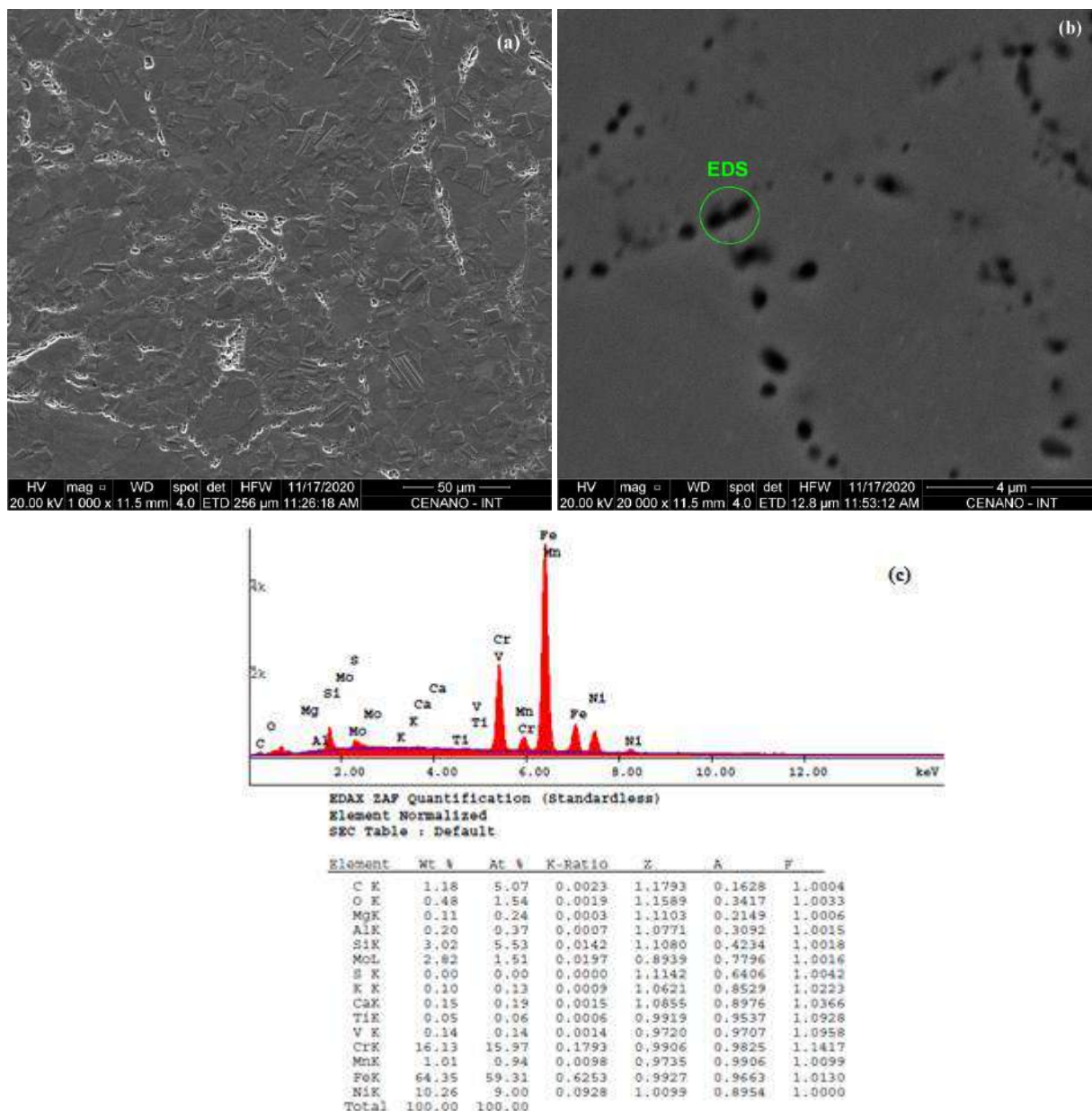


Figura 49 – Micrografias por MEV (a) 316L Moído com reagente ácido oxálico, (b) 316L Moído sem ataque e (c) *EDS* pontual.

#### 4.5.5 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A microestrutura da liga fabricada com óxido de ítrio também foi investigada e algumas análises por *EDS* foram conduzidas como a Figura 50 (a) ilustra. Entretanto, todos os resultados apontaram para a composição química da matriz, com exceção do *EDS* 2 que é um precipitado rico em Fe, Si e C. Apesar dos *EDS* 3 e 4 exibirem a composição química da matriz é provável que sejam nano-óxidos de ítrio com poucos micromêtros de diâmetros. A Figura 50 (b) mostra com mais detalhes alguns desses



pequenos e finos precipitados que não puderam ser identificados em uma primeira investigação. Também é possível observar maclas de diversos tamanhos.

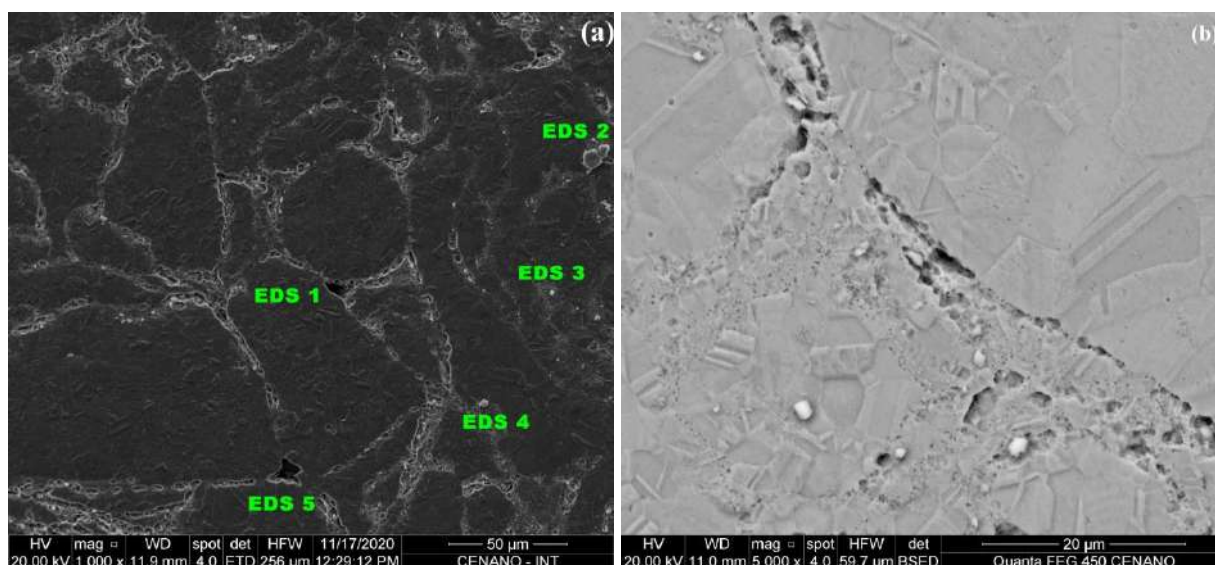


Figura 50 – Micrografias por MEV do 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reveladas por ácido oxálico (a) utilizando o detector de elétrons secundários e (b) de elétrons retroespalhados com maior magnitude.

#### 4.5.6 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti

O Ti foi adicionado à liga para que formasse uma solução sólida e pudesse proporcionar um aumento de dureza em comparação com a liga 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, devido a formação de óxidos de ítrio e titânio. Entretanto, como a Figura 51 ilustra, o Ti formou precipitados grandes em torno de 150 μm. Além disso, sobre o mesmo há pequenos precipitados (Figura 51 (b)) que possivelmente são os óxidos de ítrio. Deste modo, além de não contribuírem para o aumento de dureza do material *bulk* por não estarem em solução sólida ainda capturaram óxidos de ítrio que deveriam endurecer o material devido a sua dispersão. Uma investigação mais detalhada dos pequenos precipitados, Figura 52, revela que a maioria dos pequenos precipitados é óxido de ítrio (Figura 52 (b)), porém também há pequenos precipitados ricos em Ti (Figura 52 (c)). A Figura 52 (b) também mostra que os óxidos de ítrio estão bem dispersos, possuem diversos tamanhos e alguns estão localizados dentro de poros.

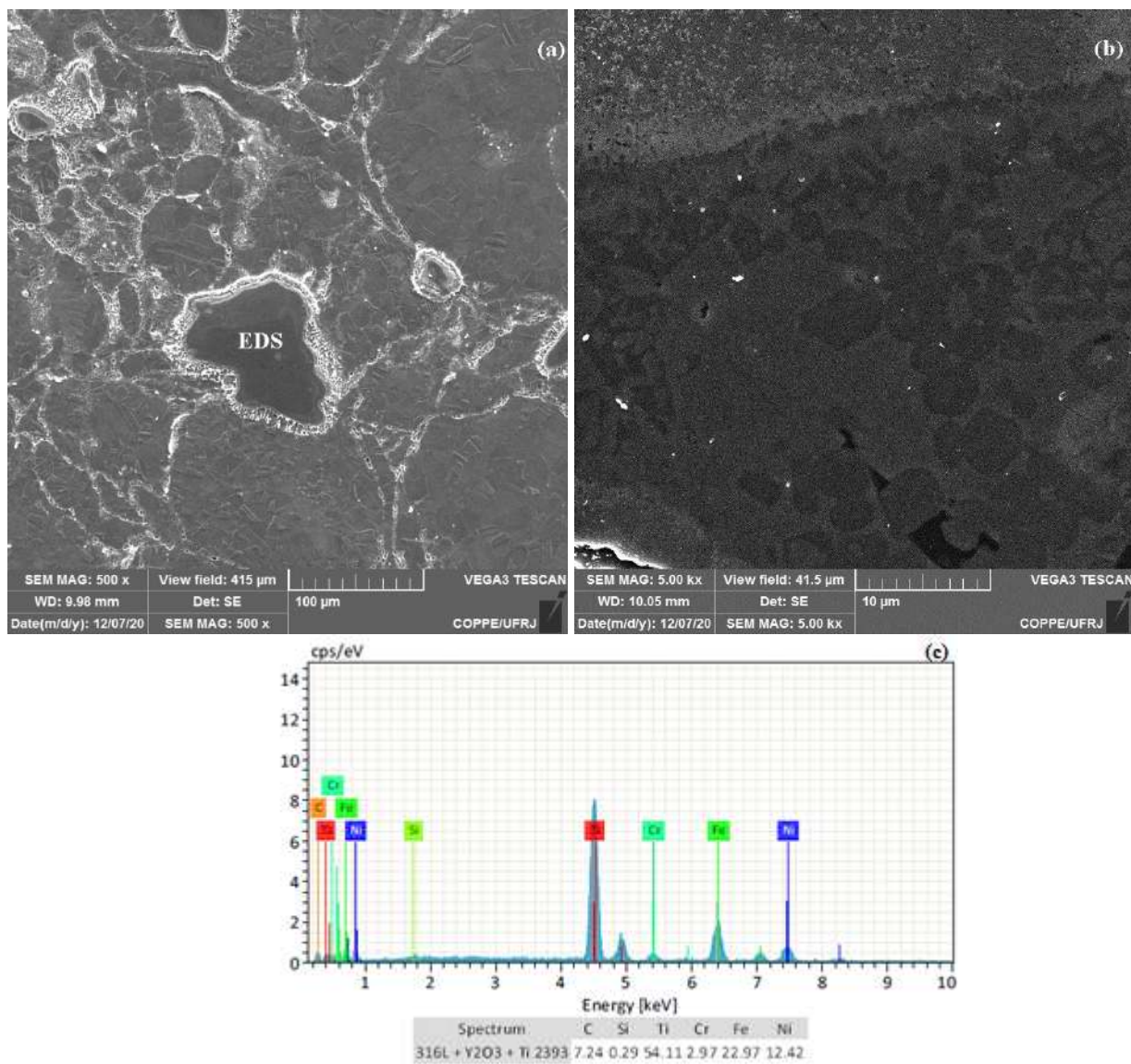


Figura 51 – Micrografias por MEV com reagente de ácido oxálico (a) Liga 316L +  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + Ti (b) detalhe do precipitado e (c) EDS pontual do precipitado.

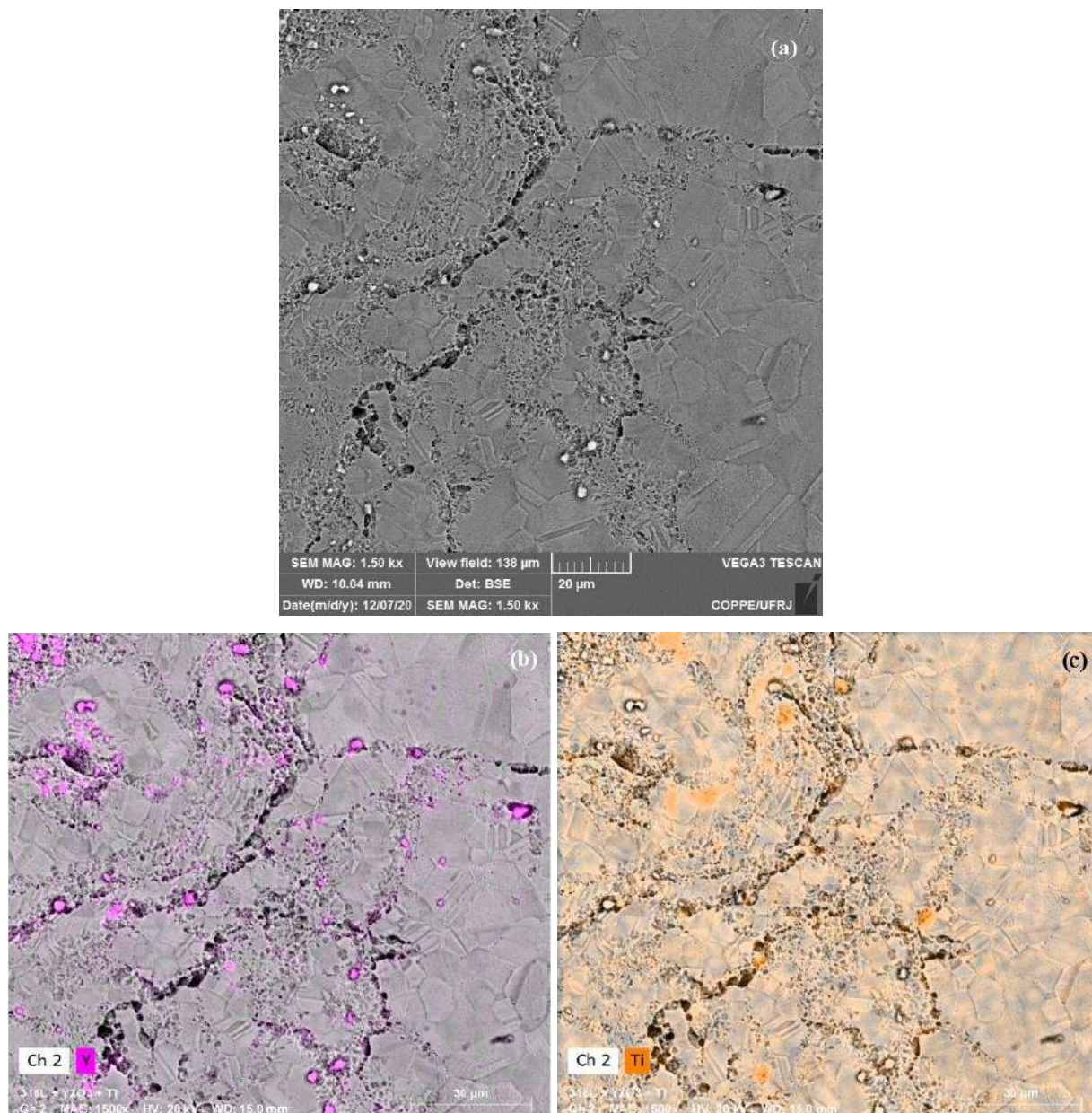


Figura 52 – Micrografias por MEV (a) Liga 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti (b) áreas ricas em Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (c) áreas ricas em Ti.

#### 4.5.7 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cu

A Figura 53 representa a micrografia da liga 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cu que possui várias maclas, alguns contornos entre as partículas sinterizadas (*PPB*) e a presença de inúmeros precipitados. O mapa de *EDS*, Figura 53 (c), identifica estes precipitados como óxido de ítrio e alguns ricos em Si localizados preferencialmente nos contornos entre as partículas aglomeradas (*PPB*).



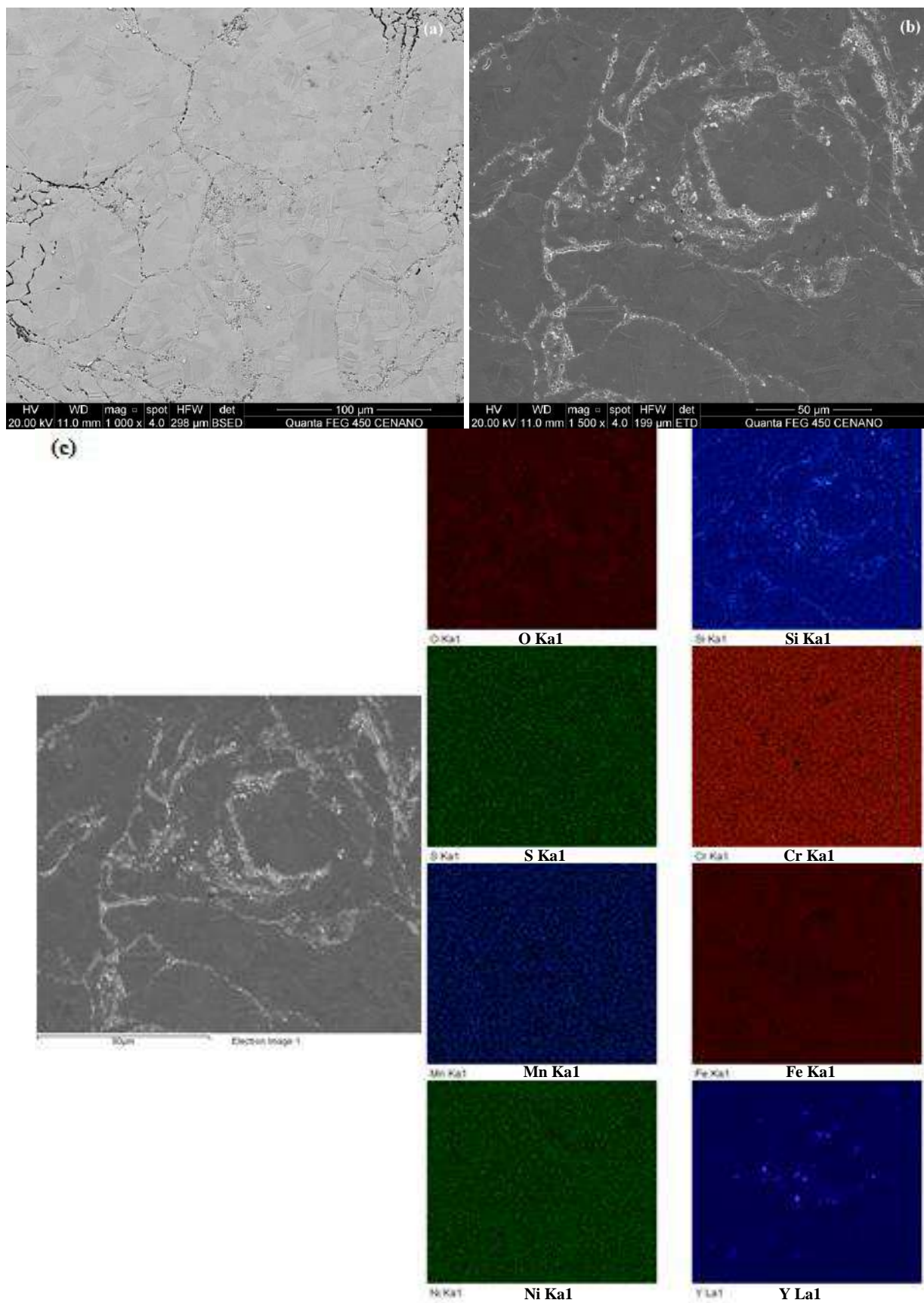


Figura 53 – Micrografias por MEV do 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cu reveladas por ácido oxálico (a) utilizando o detector de elétrons retroespalhados, (b) de elétrons secundários com maior magnitude e (c) mapa de EDS de (b).

#### 4.5.8 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + +Cu

Neste material houve a precipitação de Cu devido à adição de um maior teor de Cu, da mesma forma que aconteceu para as ligas onde o Ti foi utilizado como elemento de liga. A Figura 54 (a) mostra vários precipitados de Cu sinalizados por setas. O tamanho deles é menor que 200 µm, com tamanhos variados. O contorno entre os precipitados e a matriz é bem pronunciado, parecendo que há um espaço vazio entre eles de pequena profundidade, como pode ser visto na Figura 54 (b) que também apresenta diversos precipitados pequenos. Por isso, um mapa de *EDS* foi realizado nesta região e é ilustrado na Figura 55. Os precipitados pequenos são ricos em Y, O e Si como relatado no mapa da Figura 53 (c). Os precipitados ricos em Si também estão localizados ao longo dos contornos entre as partículas sinterizadas (*PPB*).

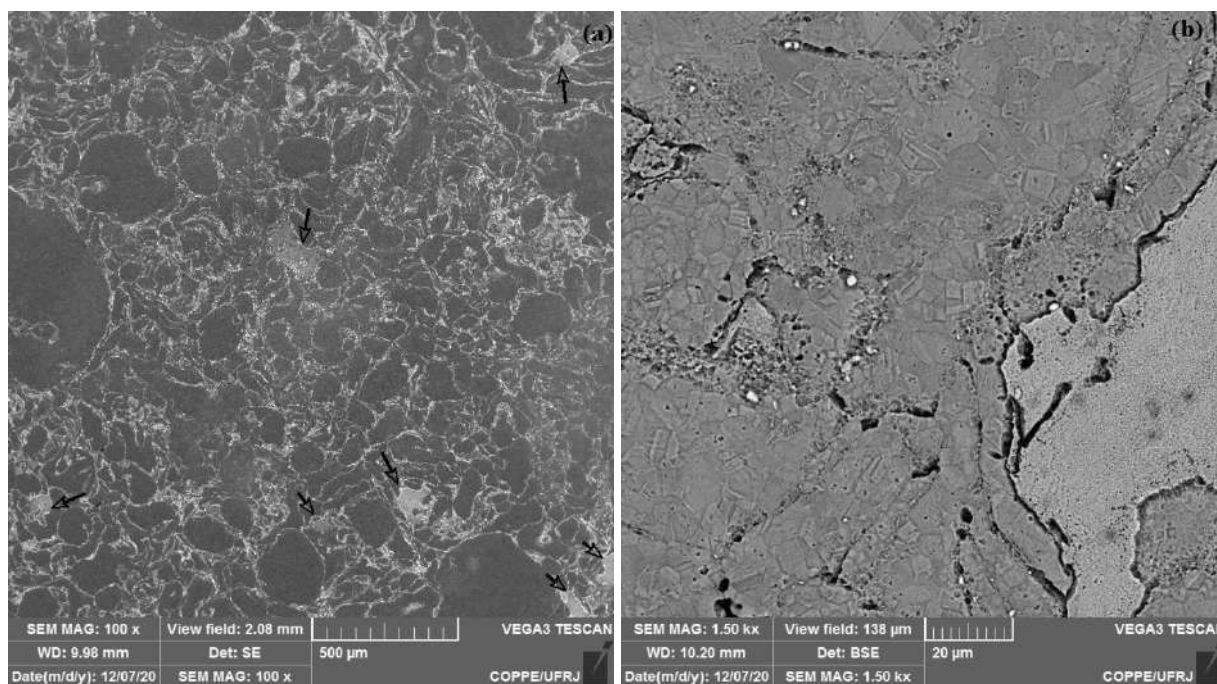


Figura 54 – Micrografias por MEV de 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + +Cu (a) utilizando o detector de elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados com maior aumento.

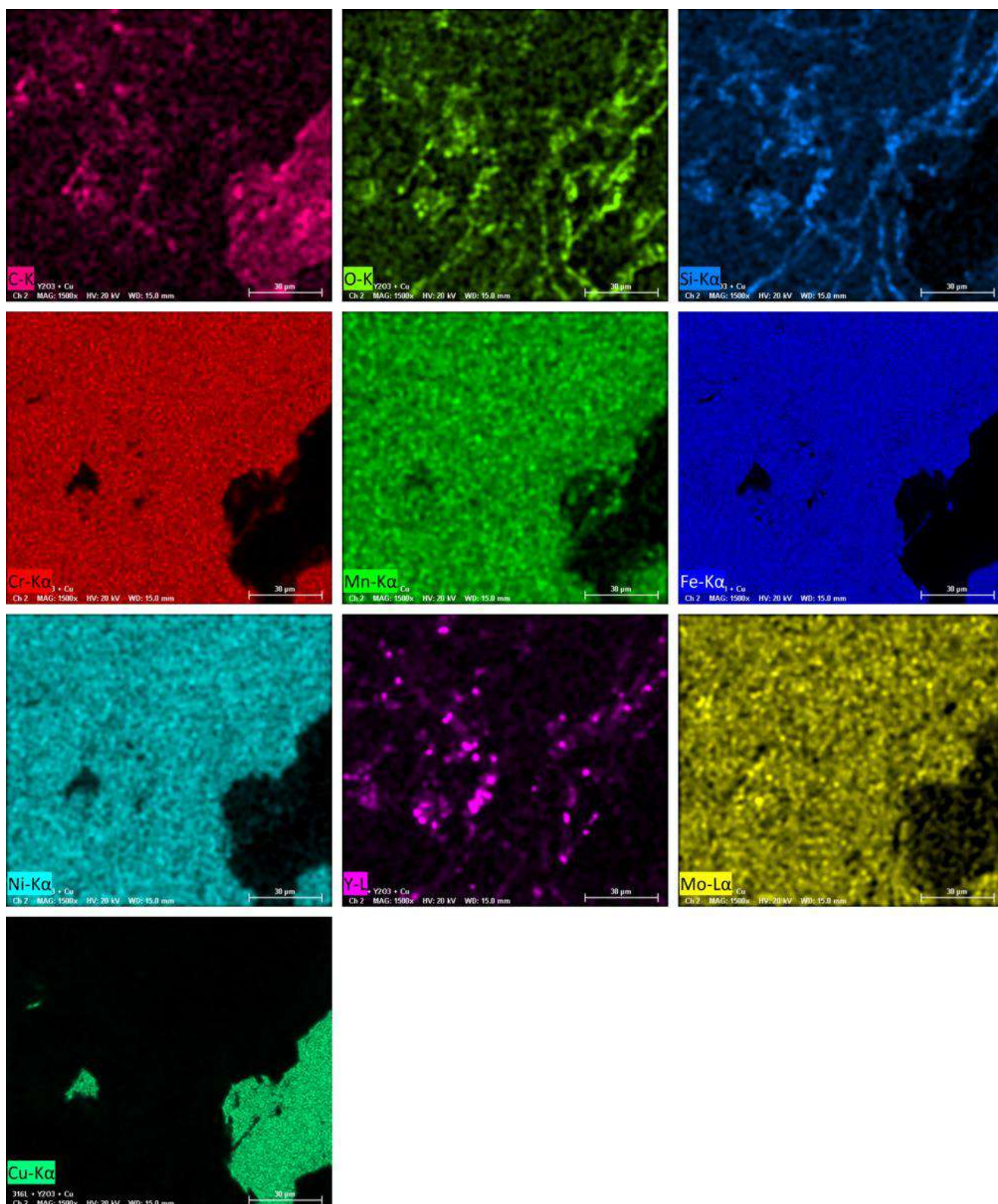


Figura 55 – Mapa de *EDS* da região ilustrada na Figura 54 (b).



#### 4.5.9 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti + Cu

A microestrutura da liga sinterizada que recebeu a adição de ambos os elementos, Ti e Cu, é representada na Figura 56 que exhibe vários contornos entre as partículas (*PPB*). As maclas podem ser identificadas apenas com maior aumento, Figura 56 (b), pois o seu tamanho é inferior a uma centena de micrômetros. Assim como ocorreu para a liga 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti houve a precipitação de partículas ricas em Ti com tamanhos parecidos aos encontradas nesta liga.

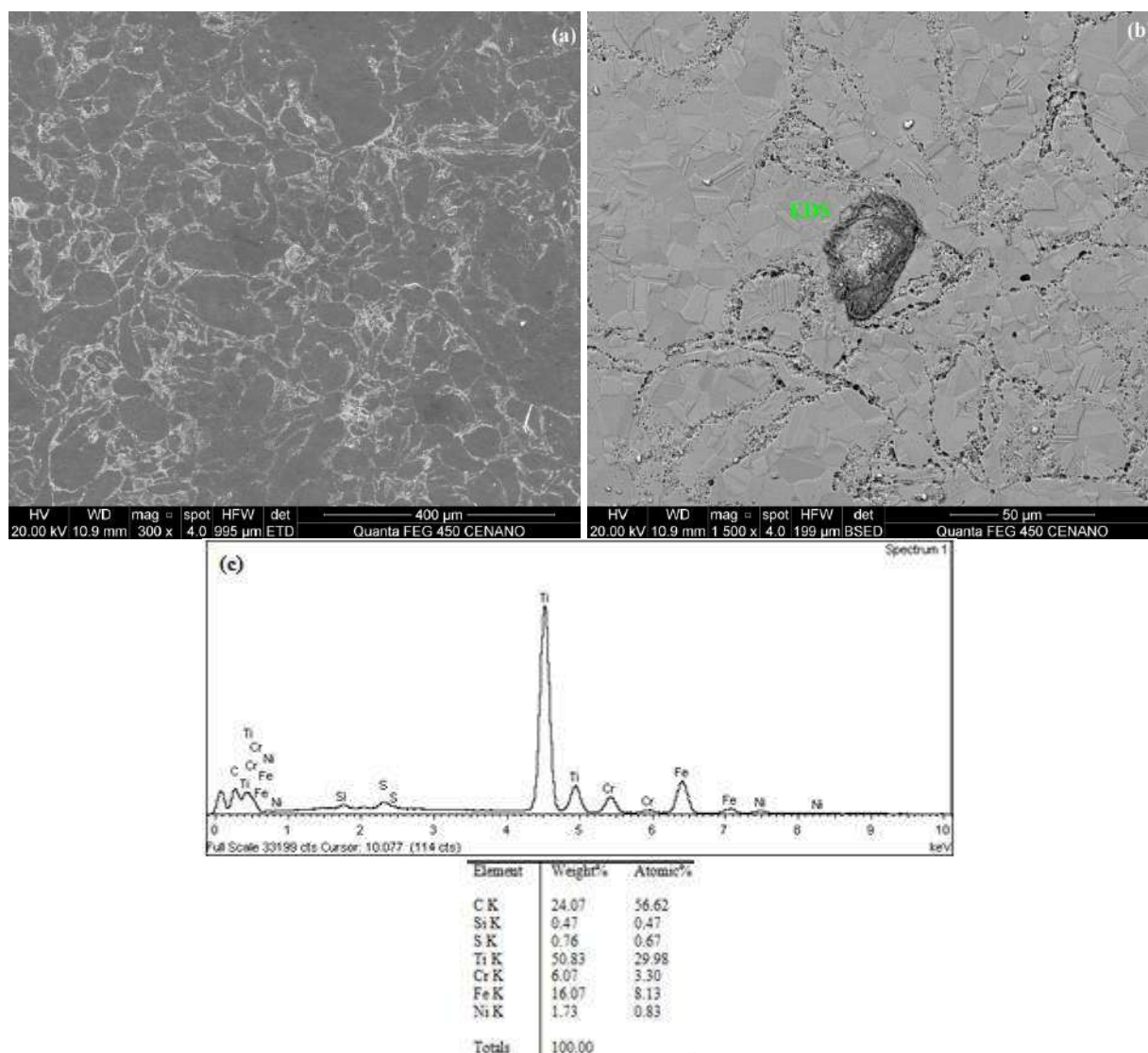


Figura 56 – Micrografias por MEV da liga 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti + Cu utilizando detectores de elétrons (a) secundários, (b) retroespalhado e (c) *EDS* da partícula em (b).

## 4.6 Caracterização do Óxido de Ítrio

### 4.6.1 Pó

O óxido de ítrio foi obtido conforme detalhado na seção 3.2.1 e a Figura 57 exibe o resultado desse processo. O pó é formado por pequenas partículas de formato aproximadamente esférico que se aglomeram e formaram uma partícula de maior tamanho. A maior partícula presente na Figura 57 (a) possui aproximadamente 60  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Entretanto, o pó possui uma distribuição diversa de tamanhos que varia entre dezenas de nanômetros a poucas centenas de micrômetros. O *EDS* que foi conduzido na partícula presente na Figura 57 (a) ratifica que os elementos presentes majoritariamente são Y e O. Os outros elementos apresentados no *EDS* são C, Fe e Cu. Eles foram resultantes possivelmente de alguma contaminação durante a moagem mecânica onde os materiais do vaso e das bolas utilizados no processo são aço inoxidável e carbeto de tungstênio, respectivamente. Além disso, o C pode ser proveniente da fita de carbono utilizada para a fixação do pó no porta-amostra. O tamanho de partículas de óxido de ítrio empregado na maioria dos estudos é de poucas dezenas de nanômetros, apesar da utilização de partículas com 700 e 800 nm [129] ou até mesmo quase 4  $\mu\text{m}$  [176] também serem reportadas. A morfologia do pó varia entre formato irregular e ripas [49 e 154] a aglomerados compostos por formatos: globular, quadrado e de diamante [155].

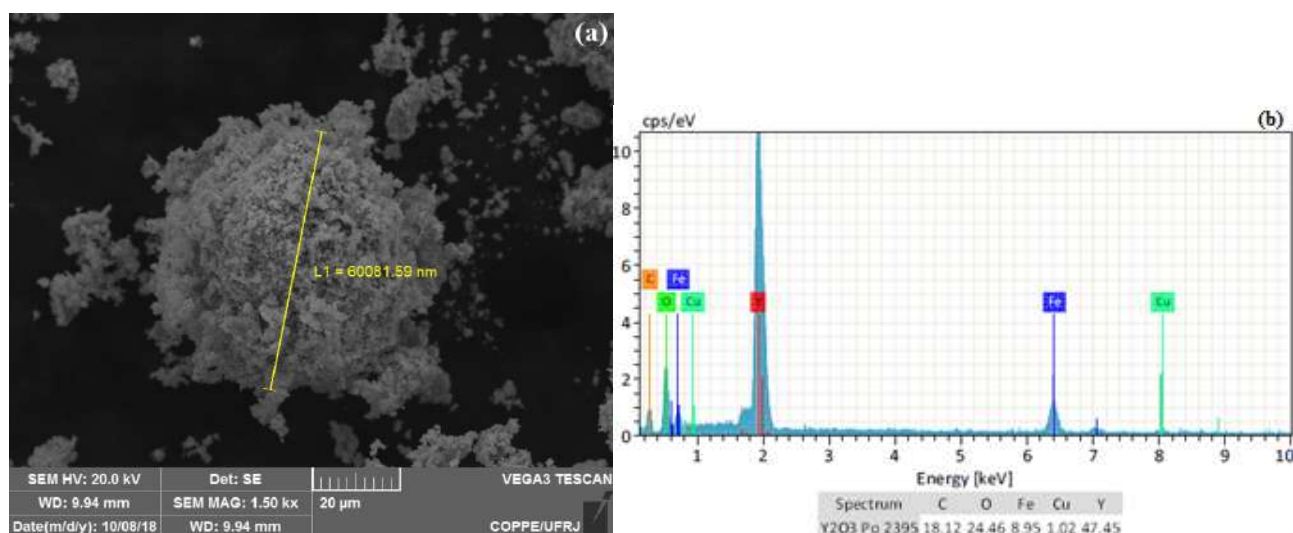


Figura 57 – Caracterização por MEV (a) pó do óxido de ítrio (b) *EDS* pontual.



#### 4.6.2 Dispersos nas Ligas

Conforme abordado ao longo da seção 4.5, todas as ligas que contém o óxido de ítrio o apresentam distribuído ao longo da microestrutura com um tamanho menor que aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  (Figura 58). Além disso, através da micrografia com maior magnitude, Figura 58 (b), é possível verificar que alguns óxidos se localizam sobre a microporosidade característica das ligas que foram fabricadas por moagem mecânica e subsequente sinterização por *SPS*.

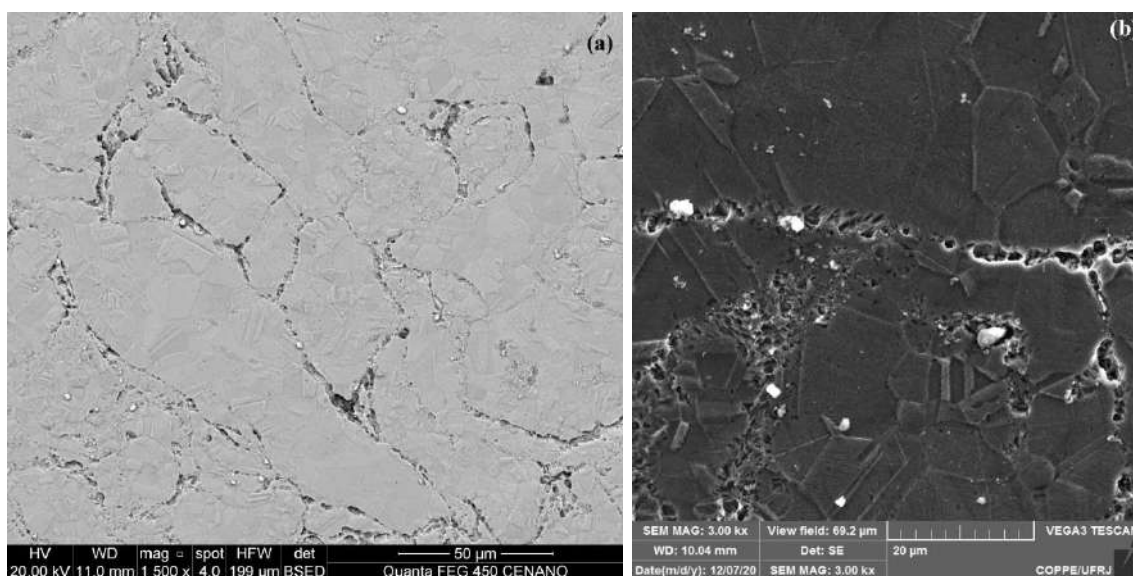


Figura 58 – Micrografias por MEV (a) distribuição do óxido de ítrio, (b) localização destes sobre os microporos.

A distribuição de tamanhos das partículas e a sua dispersão pela matriz são fatores que influenciam no mecanismo de endurecimento das ligas *ODS*, conforme explicitado nas seções 2.2 e 2.3. Portanto, essa caracterização com relação a distribuição de tamanhos e a dispersão dos óxidos de ítrio é fundamental para a compreensão do endurecimento das ligas fabricadas na tese.

A comparação entre as diversas micrografias apresentadas na seção 4.5, permite afirmar que não houve uma diferença significativa entre a distribuição das partículas maiores de óxido de ítrio. Entretanto, cabe ressaltar que nas ligas que exibiram os precipitados ricos em Ti, o óxido de ítrio foi observado também sobre estes precipitados. Além disso, óxidos localizados sobre a microporosidade também foram encontrados em todas as ligas, Figura 58 (b). Porém, quanto maior a microporosidade,

ou seja, quanto menor a densidade relativa (seção 4.3), maior a probabilidade de que os óxidos se localizem sobre os poros.

A distribuição de tamanhos dos óxidos de ítrio pode ser dividida em dois tamanhos principais: partículas maiores (800 nm – 5  $\mu$ m) e o outro com partículas menores (10 nm – 800 nm) que são observados com maior facilidade apenas com grandes aumentos. Um estudo elaborado sobre a fabricação e caracterização de aços austeníticos *ODS* [60] encontrou uma distribuição de partículas entre 10 e 80 nm para as partículas menores e entre 200 nm e 1  $\mu$ m para as partículas maiores ao utilizar óxido de ítrio nanométrico (30 nm) durante a moagem a 380 rpm por 60 h para a fabricação das ligas. Com essa configuração, o aço 304 *ODS* exibiu um limite de resistência à tração de 775 MPa em comparação a 300 MPa do AIA 304 isento de *ODS*. Entretanto, outras pesquisas relataram uma distribuição de tamanhos bem mais estreita, onde os tamanhos variaram entre 10 e 140 nm e a maior frequência relativa de partículas estava entre 20 e 60 nm [154]; 2,5 e 40 nm com maior frequência entre 7,5 e 12,5 nm, resultando em um material com dureza de 330 HV [156]. Além disso, quando o aço 9Cr-*ODS* foi submetido à um recozimento posterior ao *SPS*, houve um alargamento na distribuição do tamanho de partículas que antes do tratamento térmico era entre 2 e 18 nm, passando para 2–24 nm.

A Figura 59 apresenta a distribuição de tamanhos com mais detalhes das partículas maiores, enquanto que a Figura 60 exibe a distribuição de tamanho dos óxidos nanométricos. A morfologia dos óxidos é esférica, porém algumas distorções deste formato são encontradas devido à aglomeração de partículas, como identificado por círculos na Figura 59 (b). Apesar do óxido de ítrio utilizado para a fabricação das ligas, Figura 57, apresentar bastante aglomeração e um tamanho de partículas elevado, o mesmo não ocorreu em sua dispersão pelas ligas. Portanto, a moagem mecânica, além de dispersar os óxidos, provocou uma redução em seu tamanho. A distribuição das partículas menores possui um grau de dispersão menor em comparação com as partículas maiores. A Figura 60 (d) e a Figura 60 (e) apresentam uma dispersão mais homogênea, enquanto que a Figura 60 (a) e a Figura 60 (f) exibem poucas partículas em comparação com as mostradas na Figura 60 (b) e na Figura 60 (c) que apresentam muitas partículas próximas.

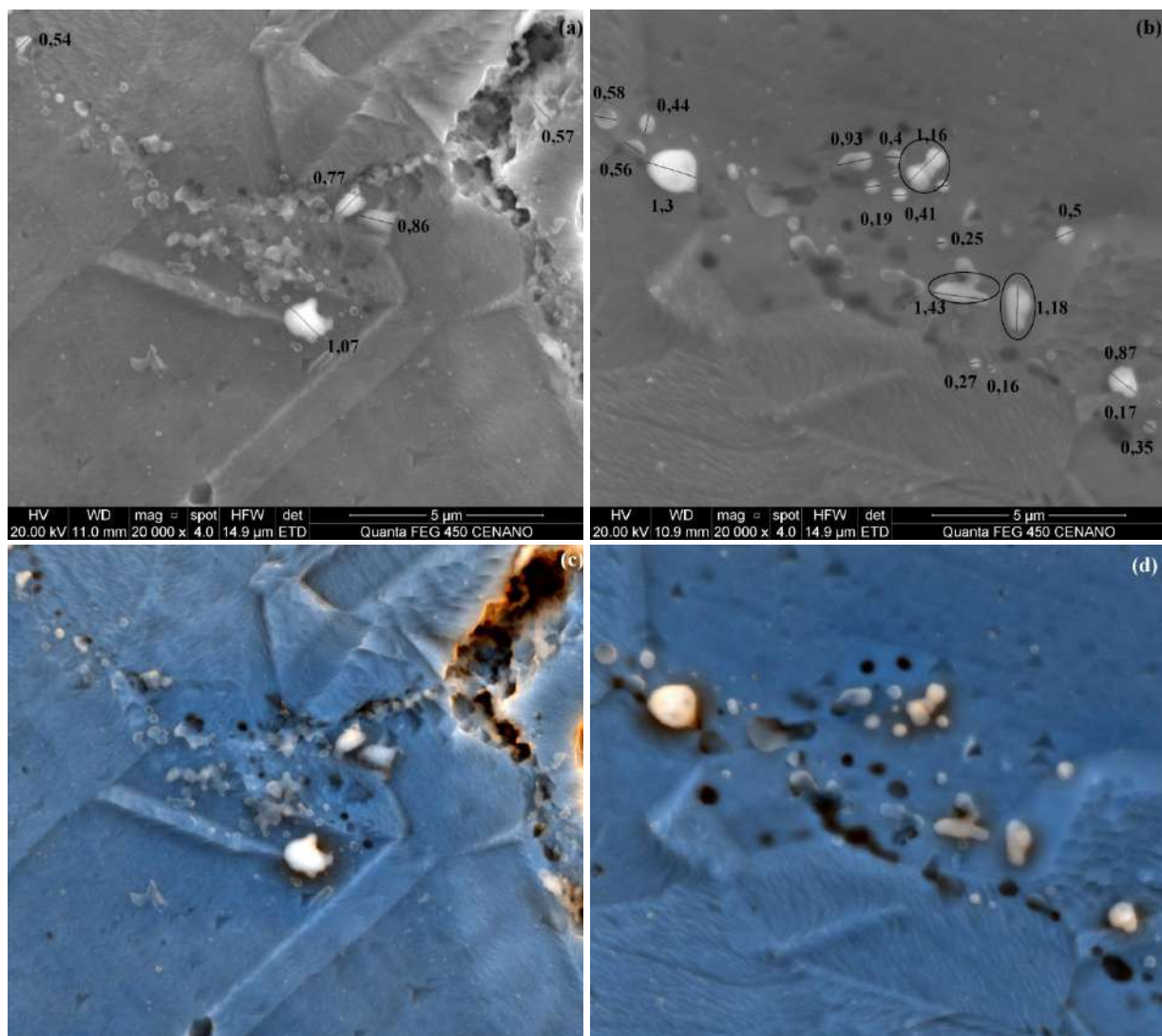


Figura 59 – Micrografias por MEV (a)-(b) distribuição de tamanhos dos óxidos de ítrio: partículas maiores e (c)-(d) combinação dos sinais dos detectores de elétrons secundários e retroespalhados com o mesmo aumento da imagem correspondente.



#### 4.7 Tamanho de Grãos

O tamanho de grãos médio é uma importante característica dos materiais, pois influencia em diversas propriedades, como por exemplo: dureza, limite de resistência à tração, ductilidade, módulo de elasticidade, resistência à fluência, resistência à fragilização por hidrogênio, difusividade de hidrogênio. Nesse sentido, a média dos tamanhos de grãos foi calculada utilizando amostras atacadas com o reagente químico ácido nítrico, conforme detalhado na seção 3.3.3, para revelar os grãos das diferentes ligas estudadas. A Figura 61 e a Figura 62 representam as imagens utilizadas nessa caracterização. O tamanho de grãos obtido para o material solubilizado é característico deste tratamento térmico realizado na chapa comercial [133], Figura 61 (a). A Figura 61 (c) exibe poros (locais pretos) entre alguns grãos, para o material *SPS* (316L CR). Ao comparar as imagens da Figura 61 é possível verificar que os grãos do material solubilizado apresenta o maior tamanho, seguido pelo *HIP*, *SPS* e moagem com subsequente *SPS*. De fato, o ciclo térmico utilizado para a produção da barra *HIP* possui uma temperatura ligeiramente superior em comparação ao *SPS* e um tempo muito mais prologando, resultando em um grão maior. Entretanto, os dois materiais sinterizados por *SPS* possuem tamanho de grãos diferentes, mostrando a influência da moagem mecânica que induz inúmeros defeitos e resulta em menores grãos recristalizados. A utilização das técnicas *HIP* e *SPS* geralmente produz grãos finos até mesmo nanométricos, assim como semelhantes aos encontrados na tese. Entretanto, outros estudos reportaram um tamanho de grãos extremamente grosseiro para a sinterização por *HIP* (266  $\mu\text{m}$ ) [133, 134 157-159]



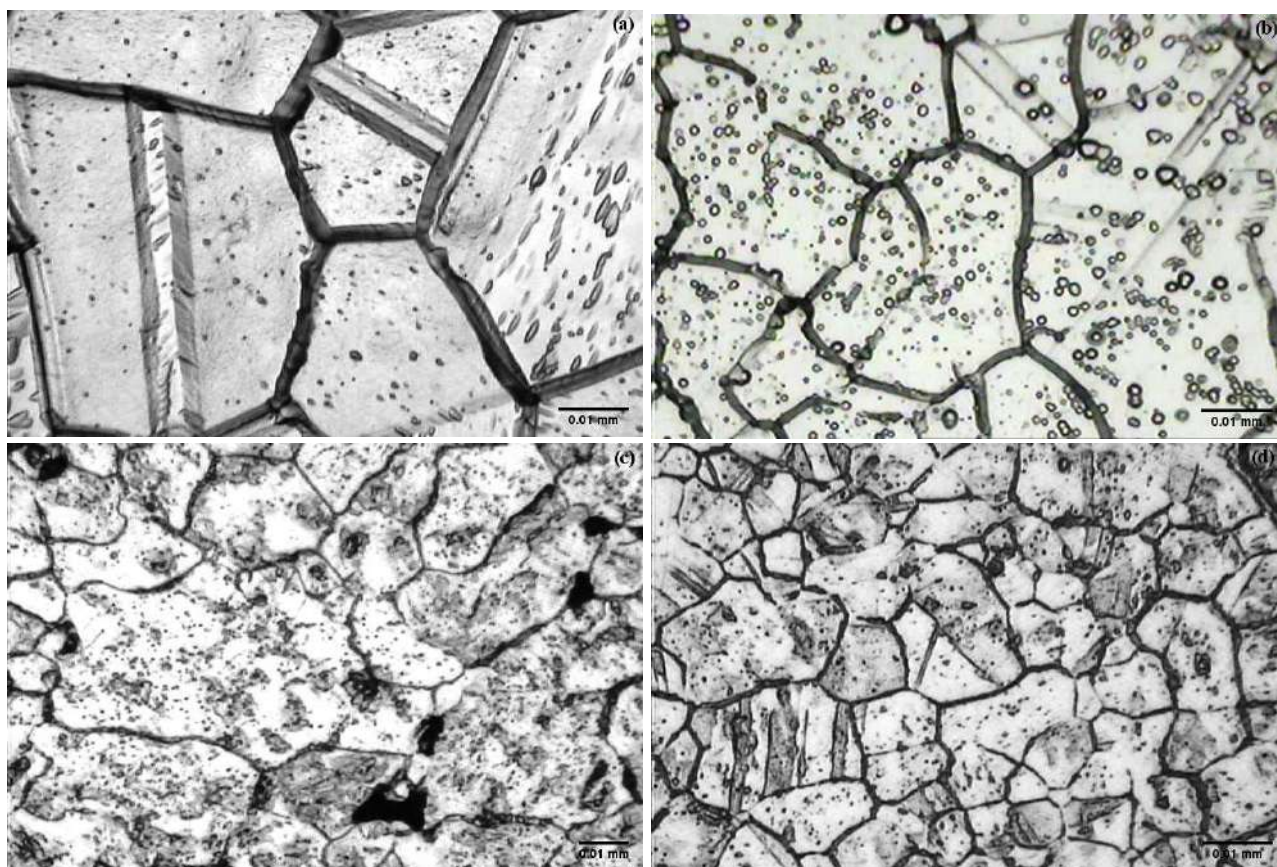


Figura 61 – Micrografias por OM, reveladas por ácido nítrico, para a comparação dos diferentes métodos de fabricação: (a) solubilizado, (b) *HIP*, (c) *SPS* e (d) moagem + *SPS*, magnitude: 1200X.

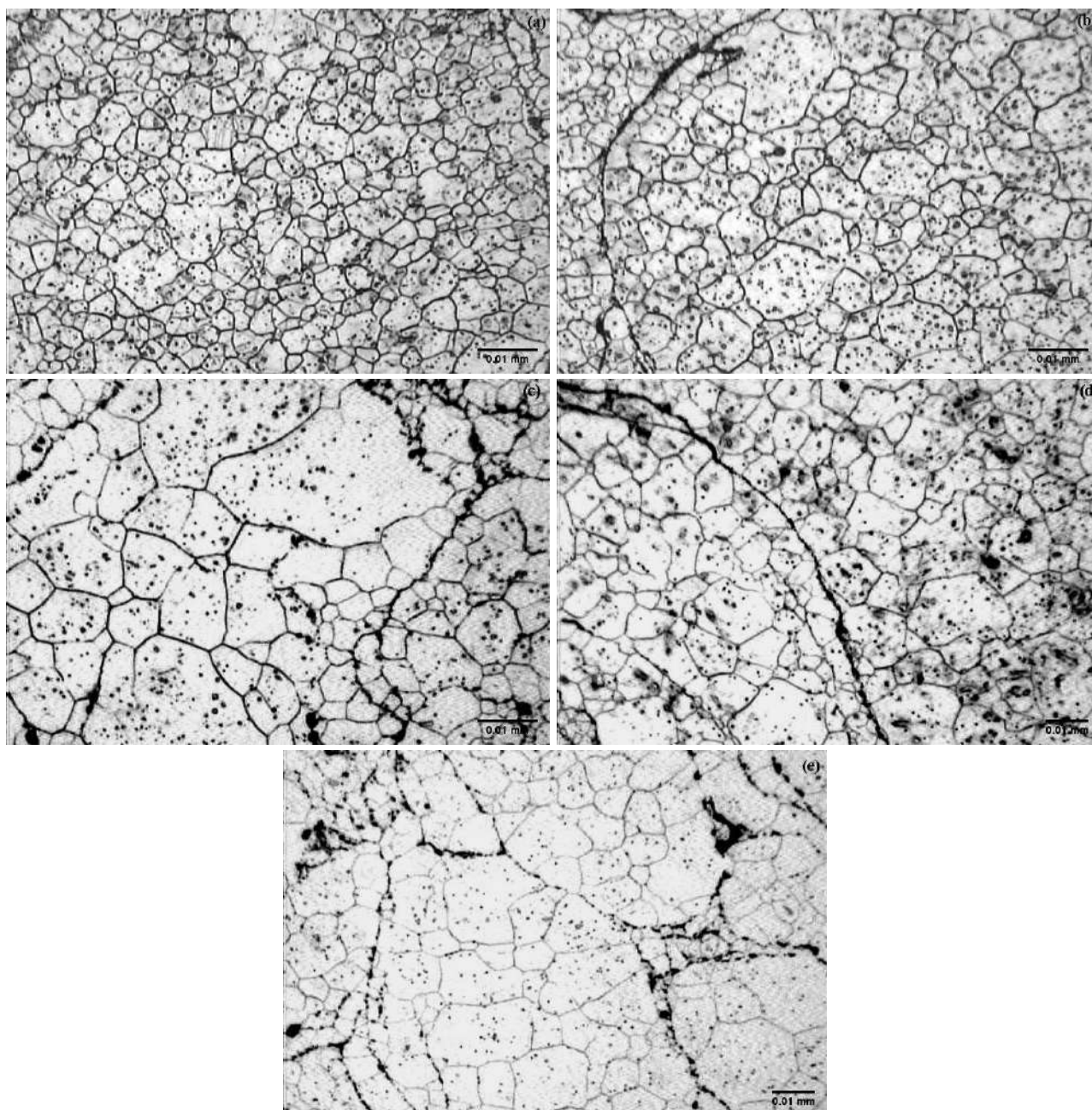


Figura 62 – Micrografias por MO das ligas 316L *ODS*, reveladas por ácido nítrico: (a) 316L +  $Y_2O_3$ , (b) 316L +  $Y_2O_3$  + Ti, (c) 316L +  $Y_2O_3$  + Cu, (d) 316L +  $Y_2O_3$  + Ti + Cu e (e) 316L +  $Y_2O_3$  + Ti + Cu, magnitude: 1200X.

As ligas 316L *ODS* produzidas possuem um tamanho de grãos médio menor que aqueles materiais em que o óxido de ítrio não foi utilizado, incluído o material moído que passou pelo mesmo processo de fabricação, como se pode notar ao comparar a Figura 61 e a Figura 62. De fato, os óxidos dispersos retardam o crescimento de grãos, subsequente a recristalização durante a consolidação por *SPS* ou *HIP* [160]. As ligas

316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti possuem menor tamanho de grãos, como ilustra a Figura 62 (a) e a Figura 62 (b), enquanto que a liga 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cu apresenta o maior grão entre as ligas *ODS*. Além disso, na Figura 62 (e) é possível identificar várias partículas aglomeradas (*PPB*) durante a sinterização, conforme abordado na seção 4.5.7. Uma microestrutura semelhante a esta foi apresentada para um aço 316L *ODS* produzido por *SPS* [132] e *HIP* [161]. O contorno entre estas partículas que se reuniram durante a sinterização (*PPB*) também é visível na Figura 62 (b)-(d). A Figura 63 apresenta o tamanho de grãos médio aferido utilizando o método linear dos interceptos, norma ASTM E-112, e as imagens representadas pela Figura 61 e Figura 62.

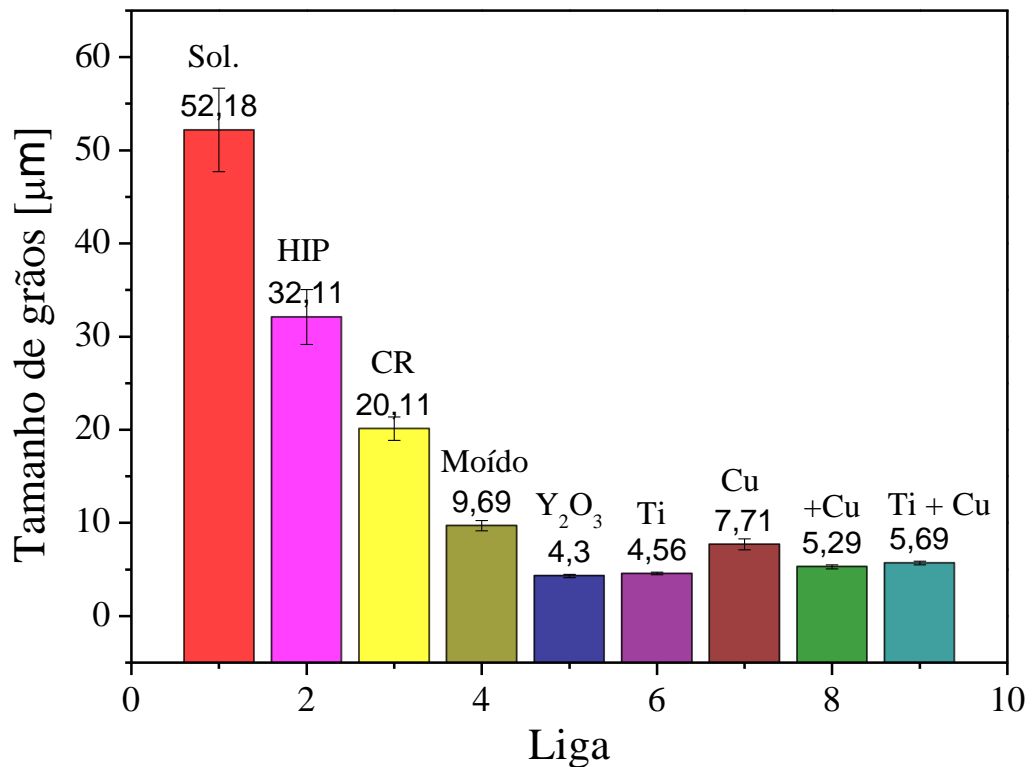


Figura 63 – Tamanho de grãos *versus* material estudado.

Os valores exibidos na Figura 63 ratificam o que foi discutido até o momento, ou seja, a comparação entre os tamanhos de grãos aparentes da Figura 61 e da Figura 62. Além disso, mostra que os grãos das ligas 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + +Cu e 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti + Cu são, de fato, bem parecidos. Outra característica importante que deve ser ressaltada é que as ligas *ODS* possuem um tamanho de grãos semelhante, com exceção da liga 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cu cujo valor é o que mais se aproxima da liga 316L Moída. Além disso,



todas as ligas fabricadas por moagem mecânica e *SPS* apresentaram heterogeneidades, com áreas onde os grãos são muito finos e que foram atacadas em excesso pelo reagente; e outras áreas de grãos maiores onde o reagente os revelou de forma mais apropriada. Deste modo, o tamanho de grãos medido representa os grãos mais grosseiros.

Portanto, os parâmetros que influenciam no tamanho de grãos para as ligas consolidadas por *HIP* e *SPS* são: distribuição de tamanhos de partículas, que é influenciada pela moagem mecânica, ciclo térmico e pressão de sinterização e dispersão de finas partículas de óxido. Deste modo, a dispersão de óxidos além de possuir o seu mecanismo de endurecimento próprio (Mecanismo de Orowan), contribui ainda para o endurecimento por refino de grãos, à medida que retarda o seu crescimento. Duas ligas de 316L *ODS* foram produzidas por moagem mecânica e *HIP* utilizando partícula fina (5µm) e grosseira (150 µm). Os grãos mais finos foram produzidos com a utilização das partículas grossas e este material apresentou maior resistência ao escoamento e à tração e maior alongamento com ensaio de tração conduzido ao ar e em atmosfera de hidrogênio, mesmo absorvendo mais hidrogênio [128]. Além disso, pó com partículas maiores também reduz o teor de oxigênio em excesso, melhorando as propriedades de fluência [37]. Entretanto, a porosidade tende a aumentar ao utilizar partículas mais grosseiras na sinterização [136]. Além disso, para a sinterização por *SPS*, ocorre o inverso em relação ao tamanho de partícula utilizado na sinterização, pois o tempo de processo é muito menor que o empregado no *HIP*. Desta forma [128], o refino de grão é importante para o aperfeiçoamento de inúmeras propriedades, assim a produção de materiais com grãos finos deve ser um dos objetivos ao se sintetizar as ligas. Todas as ligas produzidas na tese possuem um refinamento de grãos em relação à chapa solubilizada e até mesmo a barra *HIP*.

#### **4.8 Microdureza**

A microdureza foi medida em todas as ligas fabricadas na tese, na chapa solubilizada e na barra *HIP* como forma de comparação. A Figura 64 reúne os valores de microdureza medidos e uma referência para o material PCN 316 *ODS* [162]. A chapa comercial apresenta uma microdureza característica do tratamento térmico de solubilização e grãos resultantes do mesmo [133]. O material *HIP* exibiu um valor de microdureza semelhante ao reportado para o aço 304L com tamanho de grãos de 27 µm

[135]. O material moído exibe maior microdureza em relação ao disco CR, onde o pó atomizado a gás foi compactado por *SPS*. Essa diferença deve ser atribuída a maior densificação e menor tamanho de grãos que o aço 316L Moído apresentou em relação ao 316L CR. Os aços 316L *HIP* e 316L Moído, processos 2 e 4 na Figura 64, possuem valores de microdureza semelhantes. Portanto, para esses materiais é possível inferir que o menor tamanho de grãos (TG) compensou a maior porosidade, resultando, dessa forma, em microdurezas similares para o aço *HIP*, com menor porosidade e maior TG, e para o Moído com um fino TG e maior porosidade. A porosidade tem um efeito prejudicial em diversas propriedades mecânicas dos materiais, enquanto que o refino de grãos costuma melhorá-las, conforme discutido nas seções 4.3 e 4.7. Entretanto, foi reportado um aumento de dureza de 209 HV para 237 HV ao se refinar os grãos (2,65 - 1,27  $\mu\text{m}$ ) mesmo com um aumento na porosidade (0,4-2,5%) na produção de 316L com grãos ultrafinos utilizando o *SPS* [133]. A temperatura e o tempo de sinterização por *SPS* influenciam na dureza. Neste sentido, foram reportados os valores: 150 e 170  $\text{HV}_{0,3}$  para a sinterização do 316L, sem óxidos dispersos, a 1000°C durante 5 e 30 min, respectivamente. Adicionalmente, para 1100°C os valores encontrados foram 170 e 225  $\text{HV}_{0,3}$  [163]. Entretanto, uma redução na faixa de dureza (180-210 para 150-170  $\text{HV}_{0,3}$ ) foi encontrada, quando a temperatura de sinterização aumentou de 1000°C para 1100°C com tempo de sinterização de 10 min. [152]. Portanto, os valores de dureza medidos para os aços 316L CR e Moído estão de acordo com os valores relatados na literatura, mesmo considerando a maior porosidade do material 316L CR. Além disso, os materiais produzidos por metalurgia do pó (*HIP* e *SPS*) exibem um TG mais fino e maior valor de microdureza em relação à chapa comercial de 316L solubilizada, processo 1 na Figura 64, estando de acordo com outros trabalhos [133 e 158].

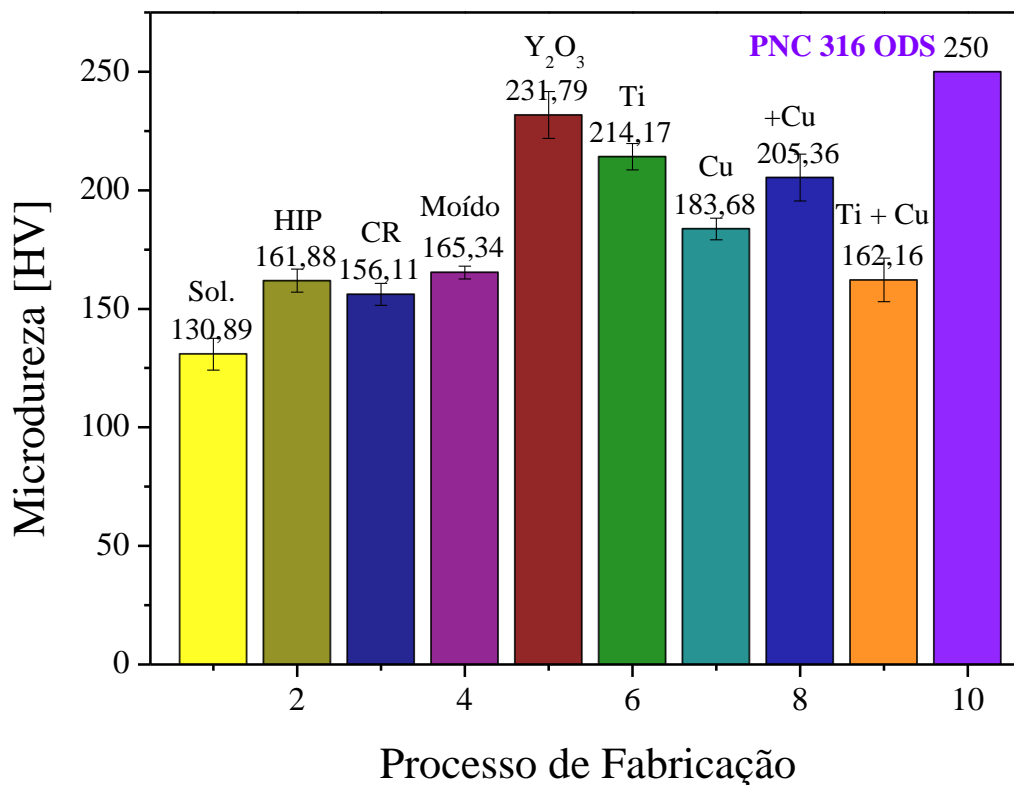


Figura 64 – Microdureza *versus* processo de fabricação.

A Figura 65 apresenta a microdureza em função da densidade relativa das ligas estudadas e também faz uma comparação com alguns trabalhos [7, 131, 164, 165]. A microdureza das ligas *ODS* produzidas na tese pertence ao mesmo intervalo de valores para materiais *ODS* com densidades relativas superiores produzidos por *HIP* e *EBSM* (*electron beam selective melting* ou fundição seletiva por feixe de elétrons), porém quando um tratamento termomecânico é efetuado posteriormente, como forjamento, laminação a quente (LQ) ou ambos, a microdureza aumenta em relação à faixa encontrada na tese. Entretanto, um aço 304L produzido por metalurgia do pó (MP) convencional possui uma microdureza maior que todos os materiais estudados e o 304L *ODS* exibiu uma microdureza muito superior ao material base. Além disso, o aço 316 produzido por *SPS* apresentou um TG nanométrio, estando, por isso, em uma faixa de microdureza superior. Além disso, o aço 316 *ODS* exibiu microdureza superior em relação ao seu material base.

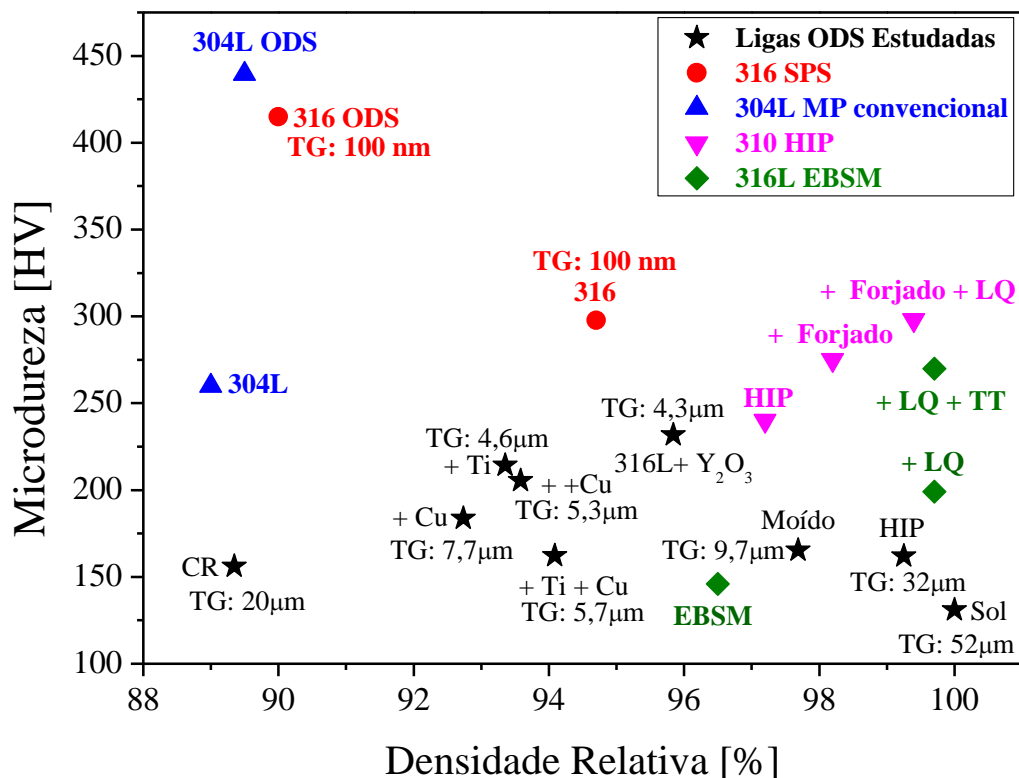


Figura 65 – Microdureza *versus* densidade relativa das ligas estudadas e uma comparação com a literatura.

Todas as ligas *ODS* produzidas, com exceção de 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti + Cu, são realmente endurecidas pela dispersão de óxidos de ítrio em comparação ao material base 316L Moído, apesar da maior porosidade. Entretanto, todos os valores são menores que 250 HV que é o valor médio reportado para a liga 316L *ODS* [162].

A liga 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possui o maior valor de microdureza seguida pelas ligas 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti e 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cu, porém é importante ressaltar que estas apresentaram densidades relativas semelhantes em torno de 92% e é inferior a liga que exibiu maior dureza, conforme a Figura 65. Além disso, o tamanho de grãos do aço 316L *ODS* contendo Ti é ligeiramente menor que o aço que contém um maior teor de Cu. Portanto, o aço 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exibiu maior microdureza devido a sua maior densificação e menor TG. Já as ligas 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti e 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cu possuem densidade relativa e TG bem próximos, portanto estes valores de microdureza pertencem à mesma faixa. Apesar disso, essa diferença no valor de microdureza pode ser atribuída à diferença entre os tamanhos de grãos. Além disso, é importante ressaltar

também que o material 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti apresentou precipitados contendo Ti que contribuem para o aumento de dureza; porém, como mostra na seção 4.5.6, os mesmos possuem óxidos de ítrio dispersos, o que contribui para uma menor dispersão através da matriz e, portanto, tende a reduzir a microdureza. A liga 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cu exibe um TG mais próximo do material moído e é a liga *ODS* que apresenta maior porosidade, logo provavelmente estas são as razões de sua menor microdureza.

A microdureza das ligas *ODS* produzidas está estritamente relacionada ao tamanho de grãos e a porosidade residual. Conforme detalhado na seção 2.2, o mecanismo de endurecimento por refino de grãos possui uma contribuição importante para o aumento de dureza das ligas *ODS*, juntamente com o mecanismo de endurecimento por dispersão e encruamento (discordâncias). Nesse sentido, algumas pesquisas estimaram a contribuição de cada mecanismo de endurecimento na dureza e / ou na tensão limite de escoamento [79, 166-170]. Foi verificado que o mecanismo de refino de grãos em conjunto com as discordâncias são os mecanismos dominantes no material estudado [166] ou em conjunto com a dispersão de nano-óxidos [79]. Entretanto, alguns autores atribuíram a dispersão de nanopartículas como o mecanismo de endurecimento principal [167-169, 170] e o encruamento responsável pelo aumento de ductilidade [167] ou com um papel importante junto com a dispersão [170]

Nesse sentido, a Figura 66 mostra a correlação entre a microdureza e o quadrado do inverso do tamanho de grãos. Os valores de microdureza das ligas produzidas mostram um bom ajuste linear (reta azul na Figura 66) em relação ao quadrado do inverso de TG, de acordo com a relação de Hall-Petch, indicando, desta forma, que o refino de grãos é, de fato, um mecanismo importante. Em contrapartida, o ajuste quadrático é também mostrado na Figura 66, sendo possível verificar que este ajuste melhor descreve os valores de microdureza. Portanto, o desvio entre estes ajustes mostra que outro mecanismo de endurecimento também desempenha uma função importante no endurecimento das ligas *ODS* produzidas por *SPS*. Este mecanismo pode ser atribuído à dispersão dos nano-óxidos; pois as ligas produzidas não passaram por tratamento termomecânico posterior.

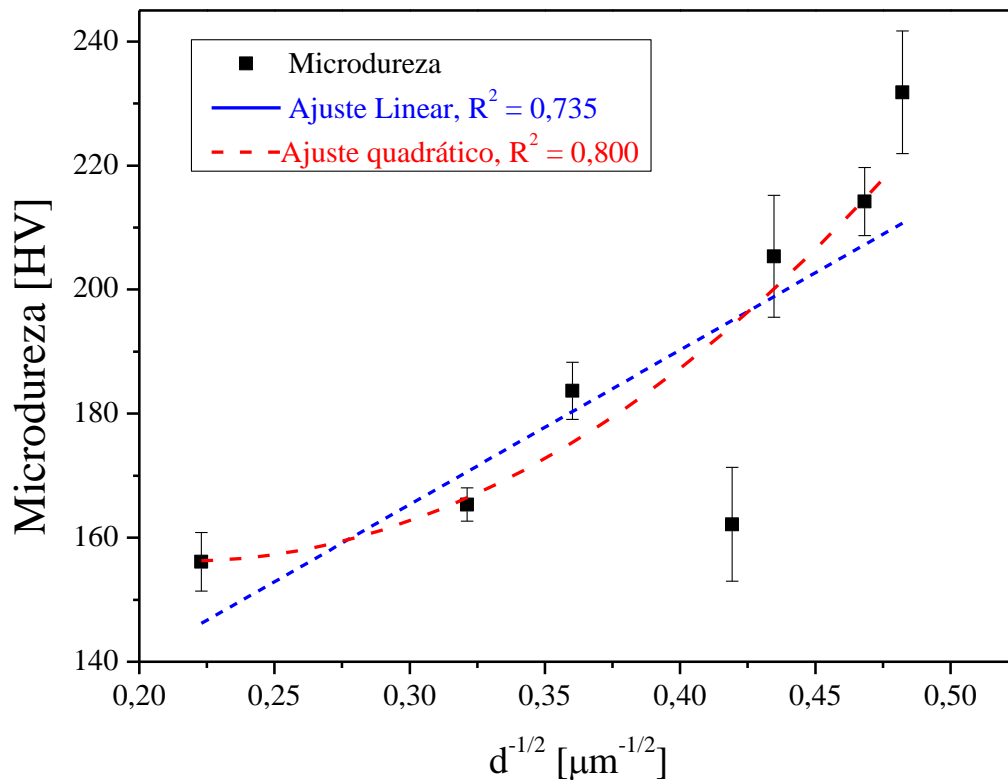


Figura 66 – Microdureza *versus* o inverso do quadrado do tamanho de grãos.

As ligas *ODS* produzidas apresentam uma densidade relativa menor que as ligas *ODS* produzidas em outros trabalhos, entretanto a microdureza está no mesmo patamar, como a Figura 65 exibe. Entretanto, possui um menor valor que a referência para o 316L *ODS* [162], conforme a Figura 64. As possíveis razões desta divergência são: utilização de partículas iniciais (316L,  $Y_2O_3$ , Ti e Cu) maiores que o geralmente empregado, maior porosidade residual, maior distribuição de tamanhos do óxido de ítrio, conforme apontado na seção 4.6.2, óxido de ítrio localizado dentro de poros.

Como foi extensamente abordado no Capítulo 2, o processo de fabricação tem uma influência significativa sobre as propriedades mecânicas dos materiais *ODS*. Adicionalmente, os mesmos podem ser produzidos por inúmeros processos, incluindo várias combinações de rotas. Portanto, a rota de fabricação, seus parâmetros, o tamanho de partículas, a atmosfera de processo, entre outras peculiaridades, influenciam nas propriedades dos materiais produzidos. Dessa forma, é difícil uma comparação entre os diversos materiais *ODS* que foram produzidos por diferentes condições e rotas de fabricação. Desta forma, a Figura 67 exemplifica essa diversidade na rota de fabricação

e microdureza para o aço austenítico ODS, onde são produzidos desde a metalurgia do pó convencional ou mesmo prensados a quente, extrusão a quente, *HIP*, *SPS* e até mesmo *EBSM* e *SLM* (*selective laser melting* ou fundição seletiva a laser) [97, 132, 150, 165 e 7, 172-177]. Portanto, novamente é possível verificar que os aços austeníticos ODS produzidos por moagem mecânica e subsequente *SPS*, apesar da utilização de partículas iniciais mais grosseiras que as geralmente empregadas nos trabalhos abordados no decorrer da tese, apresentam um valor de microdureza semelhante ao reportado nestes trabalhos.

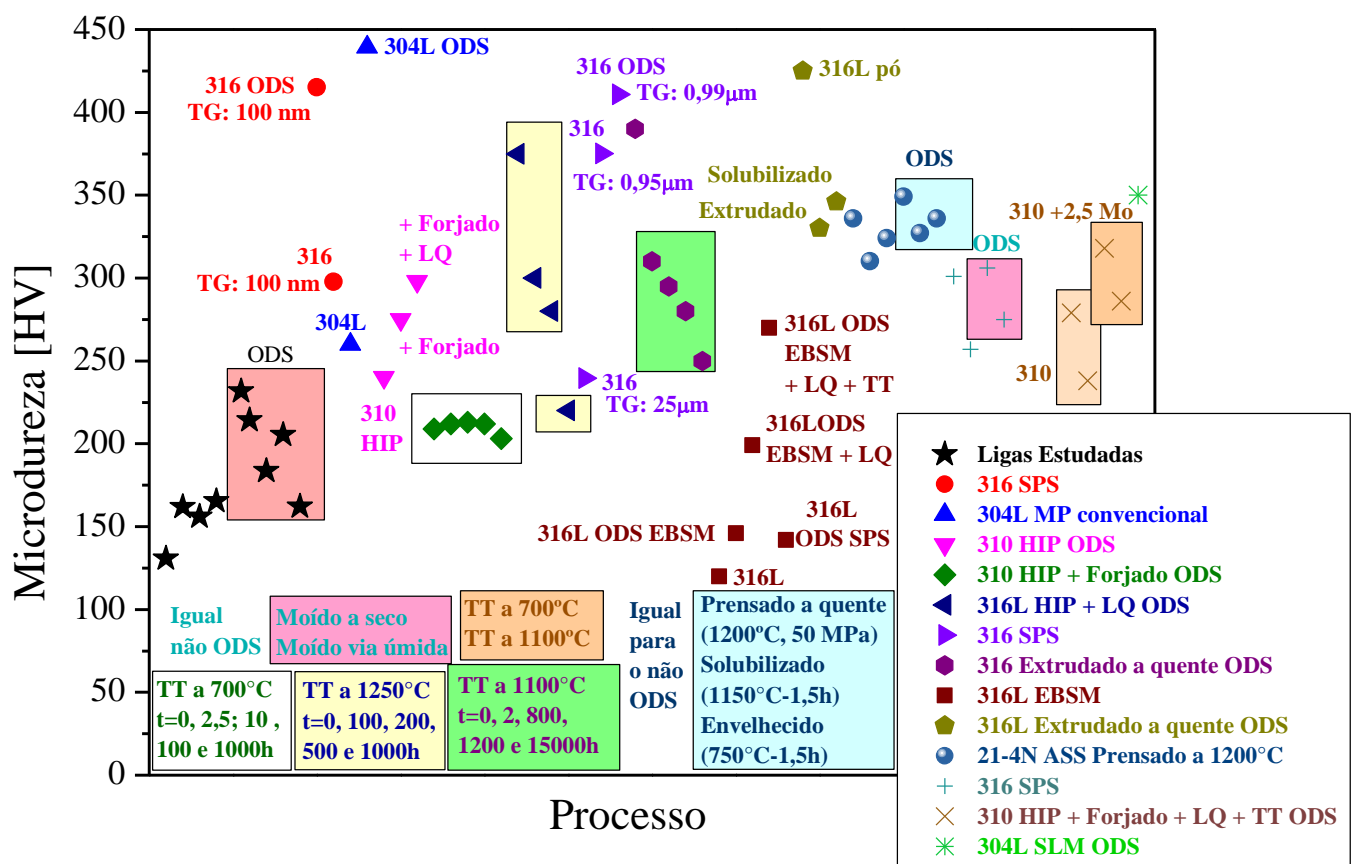


Figura 67 – Comparação de microdureza entre as ligas estudadas e a literatura.

#### 4.9 Tratamento Térmico

A liga 316L +  $Y_2O_3$  + Cu foi selecionada para o tratamento térmico a 500°C por 4h, conforme a seção 3.2.6. Entretanto, em contradição ao que foi encontrado por [178], não houve alteração na microdureza, pelo contrário, a liga apresentou uma

tendência de redução. A dureza, e as tensões limite de escoamento e resistência à tração aumentaram com o envelhecimento a 700°C por 3, 6 ou 15 h para o aço 316L com adições de 2,5 e 3,5% de Cu, devido ao endurecimento por precipitação de partículas ricas em Cu. O material 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + +Cu já apresentava precipitados ricos em Cu antes do tratamento térmico. Após o tratamento térmico, esses precipitados pareceram aumentar, pois anteriormente ao tratamento as partículas eram pequenas na observação por MO e até mesmo difícil de executar a medida de microdureza sobre estes, posteriormente, as partículas foram mais visíveis e exibiam um maior tamanho, facilitando a medição. A Tabela 15 apresenta os valores de microdureza antes e após este tratamento, assim como a microdureza dos precipitados ricos em Cu. A investigação sobre esta condição se limitou a microdureza e observação por MO da superfície sem ataque, justamente devido ao fato de não haver manifestado aumento de microdureza. O contorno entre as partículas sinterizadas (*PPB*), conforme a Figura 62 (d), não apresentou diferença, de forma qualitativa.

Tabela 15 – Influência do tratamento térmico à 500°C durante 4h na microdureza da liga 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + + Cu.

316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + +Cu	Microdureza [HV]
Antes do tratamento térmico a 500°C por 4h	205,36 ± 8,02
Após o tratamento térmico a 500°C por 4h	187,28 ± 9,62
Precipitado rico em Cu	117,96 ± 13,56

#### 4.10 Permeação Gasosa

Os testes de permeação gasosa de hidrogênio foram conduzidos nas ligas *ODS* e no material solubilizado, moído, *HIP* e CR. Entretanto, este ensaio não pode ser realizado no material CR (pó atomizado + *SPS*), que apresentou a menor densidade relativa (90%). A Figura 68 mostra a purga realizada com argônio, à temperatura ambiente, que é repetida três vezes antes de iniciar o aquecimento da amostra e para a posterior aplicação da pressão de gás hidrogênio. O fluxo de Ar aumenta instantaneamente assim que a pressão começa a ser aplicada, curva em vermelho na Figura 68. O mesmo ocorreu para as duas amostras com espessuras de 0,23 e 0,4 mm. A Figura 69 mostra o tamanho de um poro grande entre as partículas sinterizadas na seção transversal a aplicação da pressão de sinterização. Este poro possui dimensões grandes e uma conexão entre alguns destes de dimensões semelhantes, ou até maiores, levam a



formação de um canal por onde as moléculas de gás tem um caminho livre pelo material. Apesar da análise por MO não ter sido realizada na seção longitudinal à pressão de compactação, se pode inferir a presença destes poros interconectados ao longo da seção longitudinal e o corte de amostras finas coincidiu com o tamanho do canal de poros interconectados.

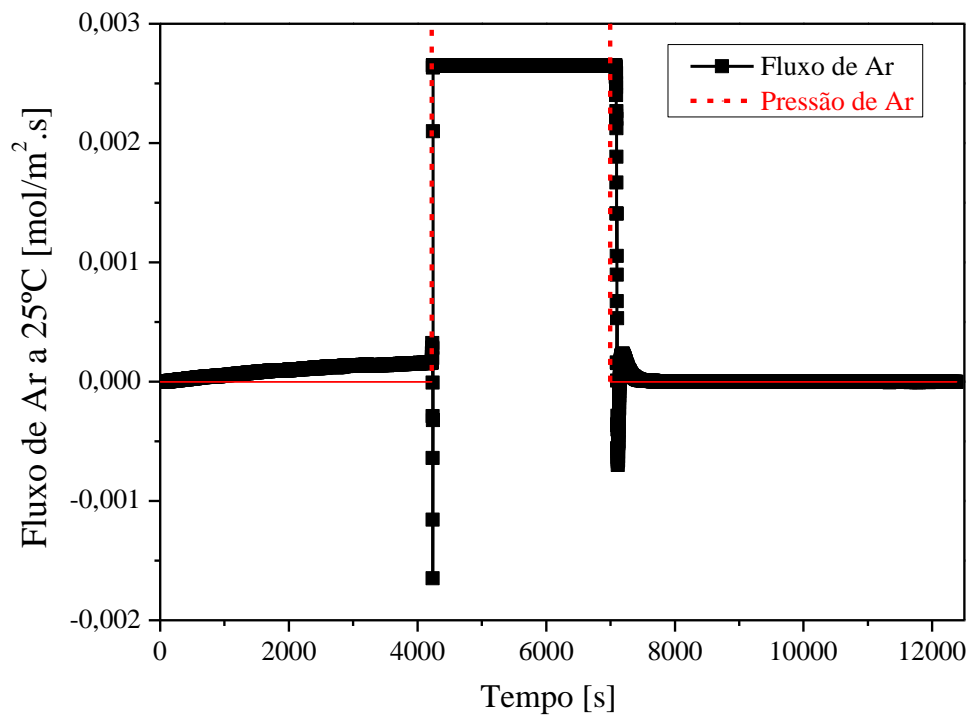


Figura 68 – Fluxo e pressão de Argônio *versus* tempo para o aço 316L CR.

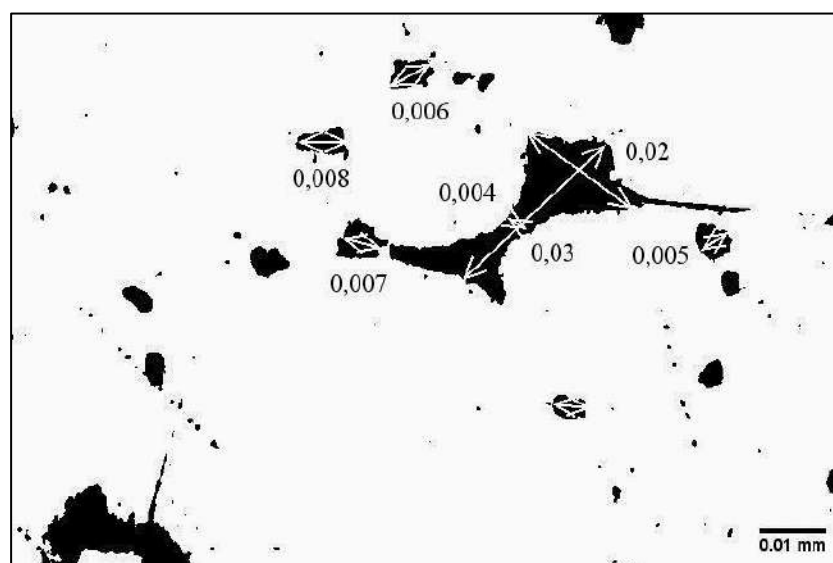


Figura 69 – Micrografia por MO da amostra 316L CR, mostrando dimensões de poros.

Os testes de permeação gasosa possibilitam a avaliação dos parâmetros de transporte de hidrogênio através dos materiais, entre estes: difusividade aparente, solubilidade aparente, permeabilidade, energia de ativação e fator pré-exponencial. A espessura da amostra influencia no tempo necessário para que o fluxo através da amostra atinja o estado estacionário e na difusividade que é dada pela Equação 13. O parâmetro  $t_b$  é encontrado como apontado na seção 3.4.2. Dessa forma, houve a intenção de preparar as amostras com espessuras muito próximas em torno de 0,3 mm. Porém, este objetivo foi alcançado apenas para quatro condições: 316L HIP, 316L Moído, 316L +  $Y_2O_3$  e 316L +  $Y_2O_3$  + Cu. A Figura 70 mostra o fluxo de hidrogênio através das amostras e também o fluxo normalizado a 350°C. Portanto, através da Figura 70 é possível verificar que a difusividade da amostra 316L +  $Y_2O_3$  é a menor entre os quatro materiais presentes na Figura 70 e também entre todas as ligas estudadas, porém o seu valor é muito próximo da amostra 316L Moído. Além disso, o fluxo do estado estacionário é também muito parecido para estas amostras, determinando assim uma solubilidade e permeabilidade também semelhantes. Entretanto, o material contendo óxidos de ítrio possui uma solubilidade e permeabilidade de hidrogênio ligeiramente superior e inferior, respectivamente, em relação ao material base 316L Moído. Por outro lado, a amostra 316L HIP é a que exibe maior valor de difusividade entre todas as condições estudadas, mesmo entre as quais não estão na Figura 70, assim como o maior fluxo de hidrogênio. Desta forma, é a condição que possui a maior solubilidade e permeabilidade.

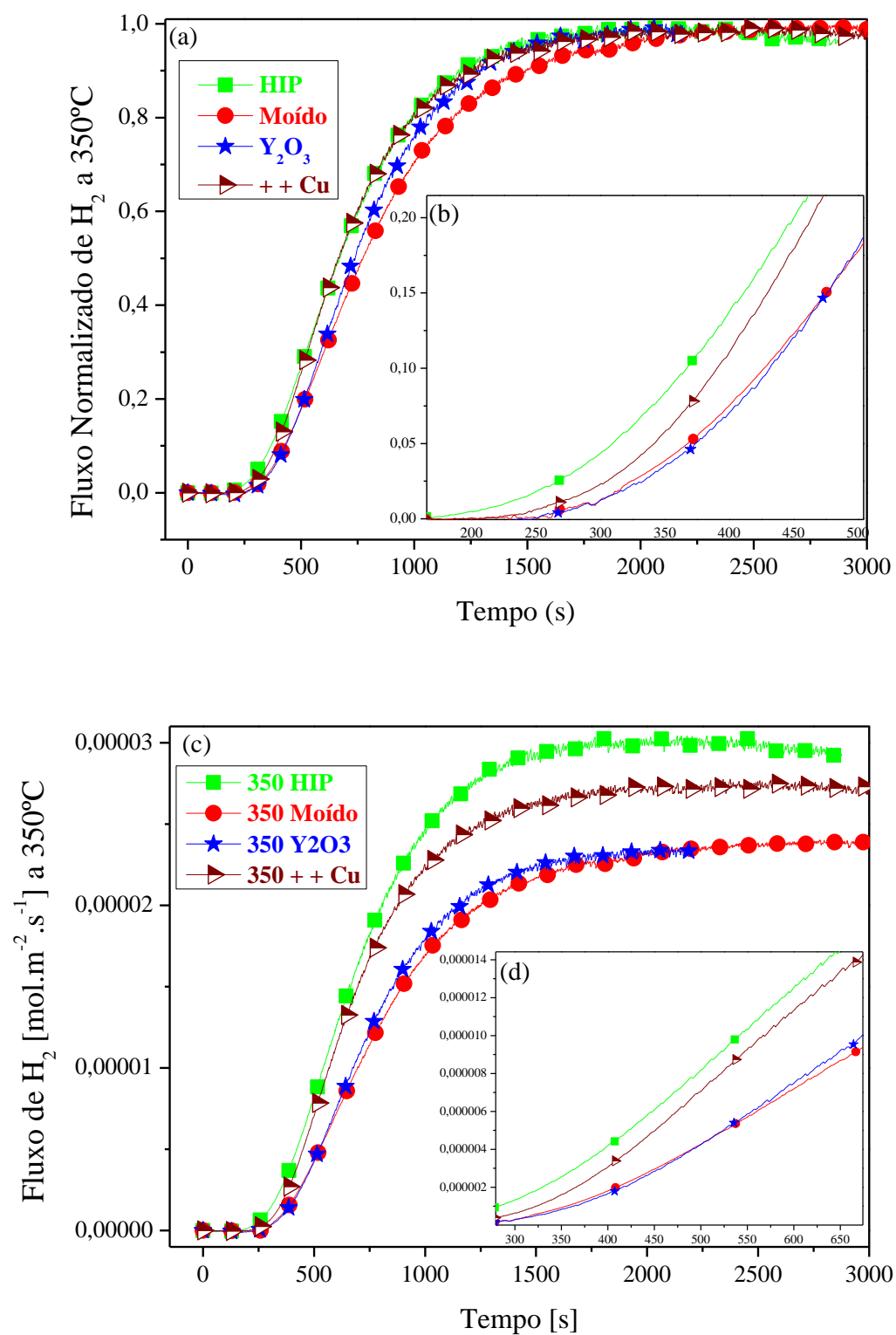


Figura 70 – Fluxo de hidrogênio *versus* tempo: (a) fluxo normalizado, (b) detalhe inicial da curva (a), (c) fluxo em  $mol.m^{-2}.s^{-1}$  e (d) detalhe inicial da curva (c).

A difusão é um processo termicamente ativado, desta forma o fluxo do estado estacionário é alcançado mais rapidamente à medida que a temperatura aumenta, como também uma maior quantidade de hidrogênio consegue permear através da amostra. Nesse sentido, a Figura 71 ilustra o fluxo de hidrogênio alcançado para todas as temperaturas ensaiadas no ensaio de permeação de hidrogênio via gasosa para o material que exibe a maior e a menor difusividade, respectivamente. O fluxo de hidrogênio à 300°C, em ambos os materiais (Figura 71 (a) e Figura 71 (b)), é bastante discreto em relação às temperaturas mais altas, por isso não é possível verificar o aspecto sigmoidal da curva nesta escala. Além disso, na Figura 71 (b), o fluxo a 350°C também apresenta um formato sigmoidal pouco aparente, fato que não ocorre na Figura 71 (a) para o material de maior difusividade, o 316L HIP. Adicionalmente, os fluxos máximos em todas as temperaturas são maiores para o material 316L HIP em comparação a todas as ligas estudadas.

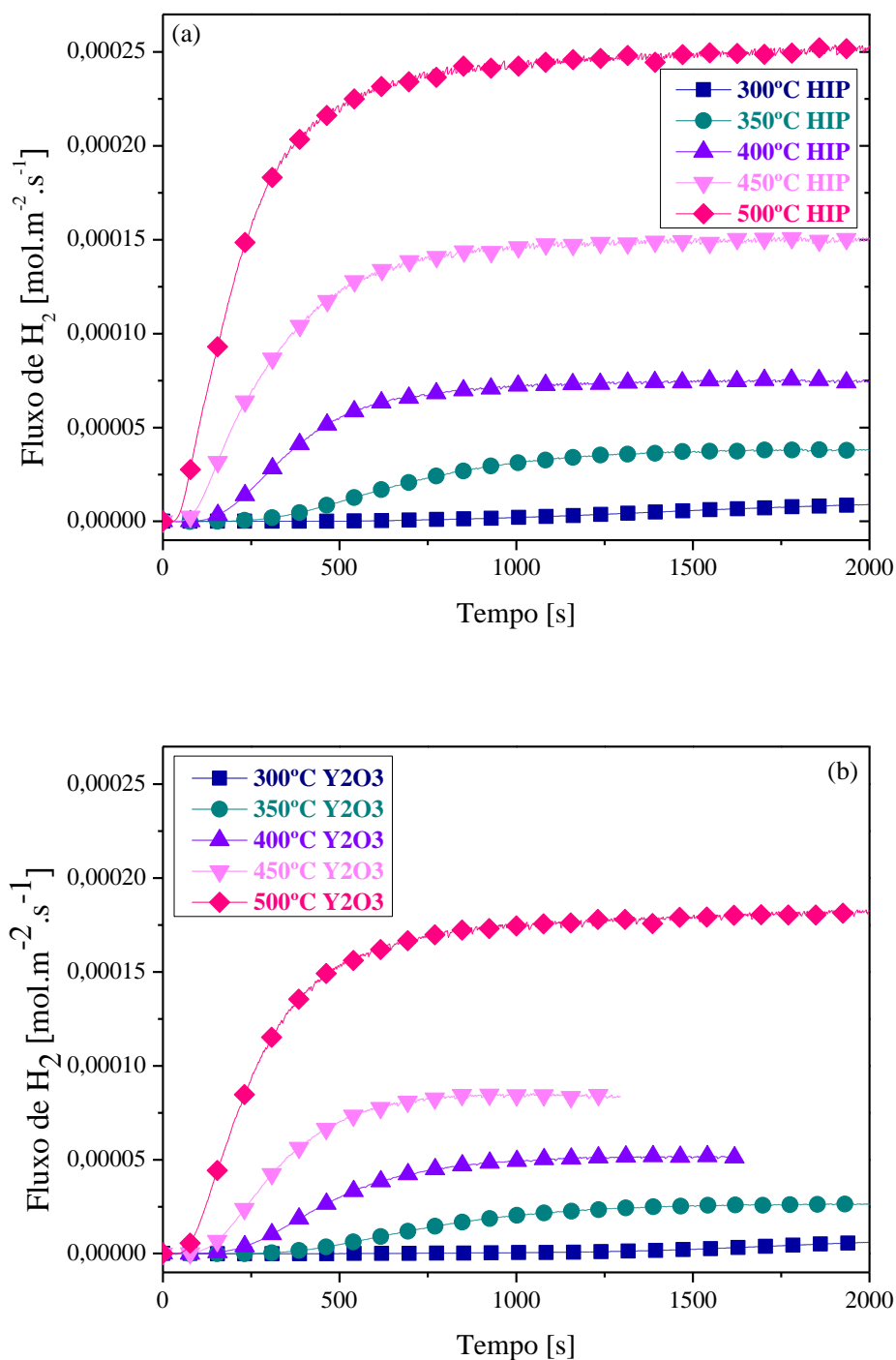


Figura 71 – Fluxo de hidrogênio *versus* tempo para todas as temperaturas ensaiadas: (a) 316L HIP e (b) 316L +  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Além disso, a detecção do fluxo de hidrogênio é duplamente medida: pelo espectrômetro de massa e pelo fluxímetro, conforme detalhado na seção 3.4.2. Dessa, forma, a Figura 72 exibe o fluxo de hidrogênio à 350°C aferido de ambas as formas,

assim como o fluxo teórico de hidrogênio. A detecção pelo fluxímetro é bastante ruidosa para temperaturas baixas, dificultando uma boa precisão para os valores de  $t_b$  encontrados em suas curvas. A partir de 400°C o ruído reduz drasticamente e os dois sinais passam a coincidir para todas as amostras. A Figura 72 mostra que apesar do ruído, os sinais captados são bastante próximos. Além disso, o fluxo teórico ao longo da rede cristalina é calculado através da Equação 14 que é obtida aplicando as condições de contorno do ensaio e o método de separação de variáveis às Leis de Fick. Na Equação 14,  $J_{00}$  é o fluxo do estado estacionário,  $D$  é a difusividade aparente calculada,  $t$  é o tempo e  $s$  é a espessura da amostra. Portanto, é possível verificar que a difusão ocorreu de forma mais acelerada que a prevista pela Lei de Fick, fato que ocorreu para todas as amostras. Adicionalmente, a 450°C as curvas três curvas (do fluxo medido através do fluxímetro, espectrômetro de massa e fluxo teórico) coincidiram. Desse modo, o fluxo teórico foi calculado para todas as ligas estudadas e a Figura 73 apresenta estes fluxos para todas as amostras avaliadas, utilizando as difusividades aparentes calculadas e a mesma espessura de 0,3 mm. Portanto, o fluxo teórico permite a comparação entre todos os materiais estudados, pois elimina o efeito da espessura na difusão.

$$J_t = J_{\infty} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{\left( \frac{-n^2 \pi^2 D t}{s^2} \right)} \right] \quad (14)$$

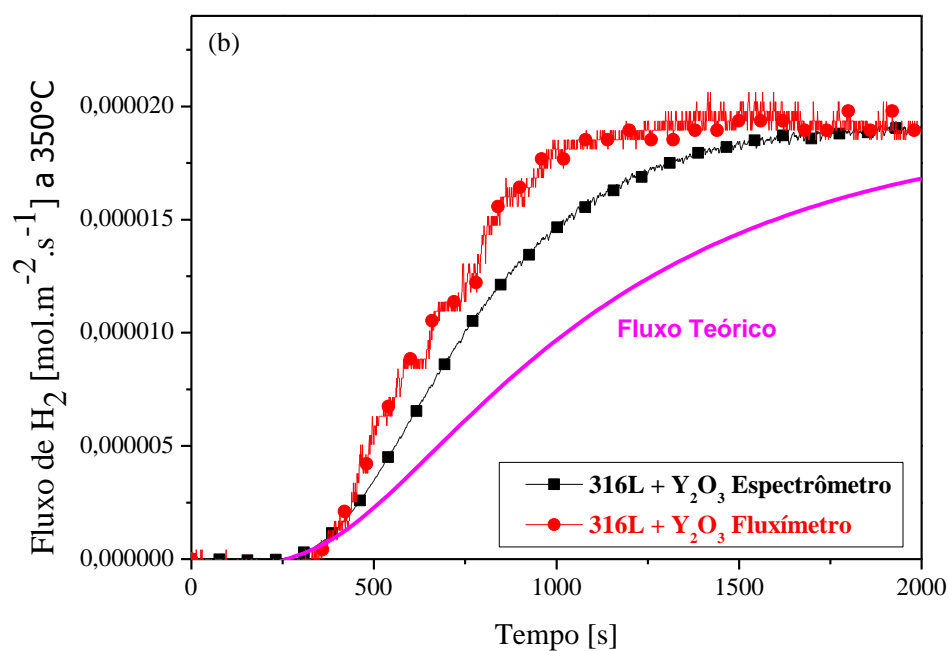
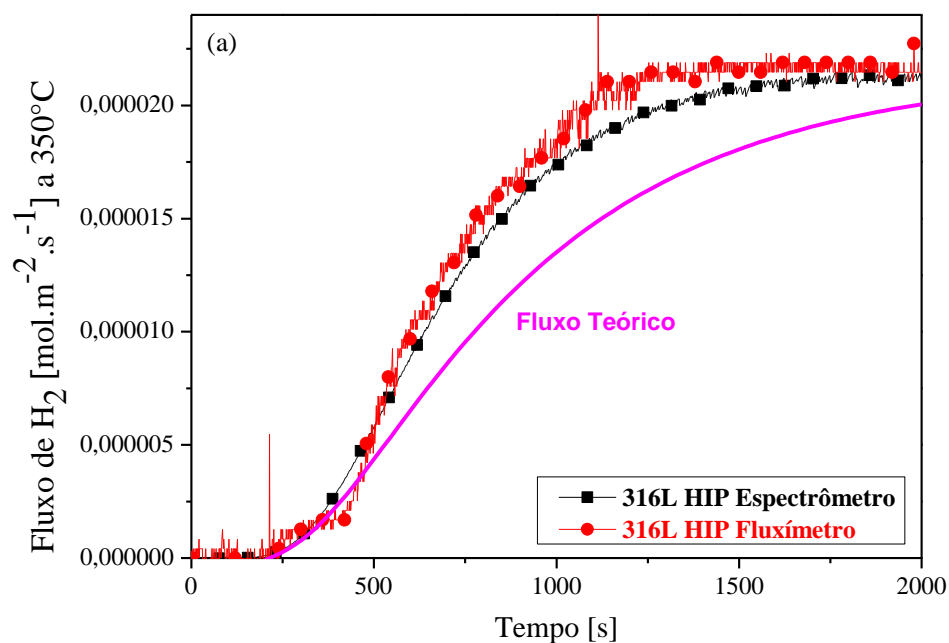


Figura 72 – Fluxo de hidrogênio, a  $350^\circ\text{C}$ , aferido pelo espectrômetro e pelo fluxímetro e fluxo teórico *versus* tempo: (a) 316L HIP e (b) 316L +  $Y_2O_3$ .

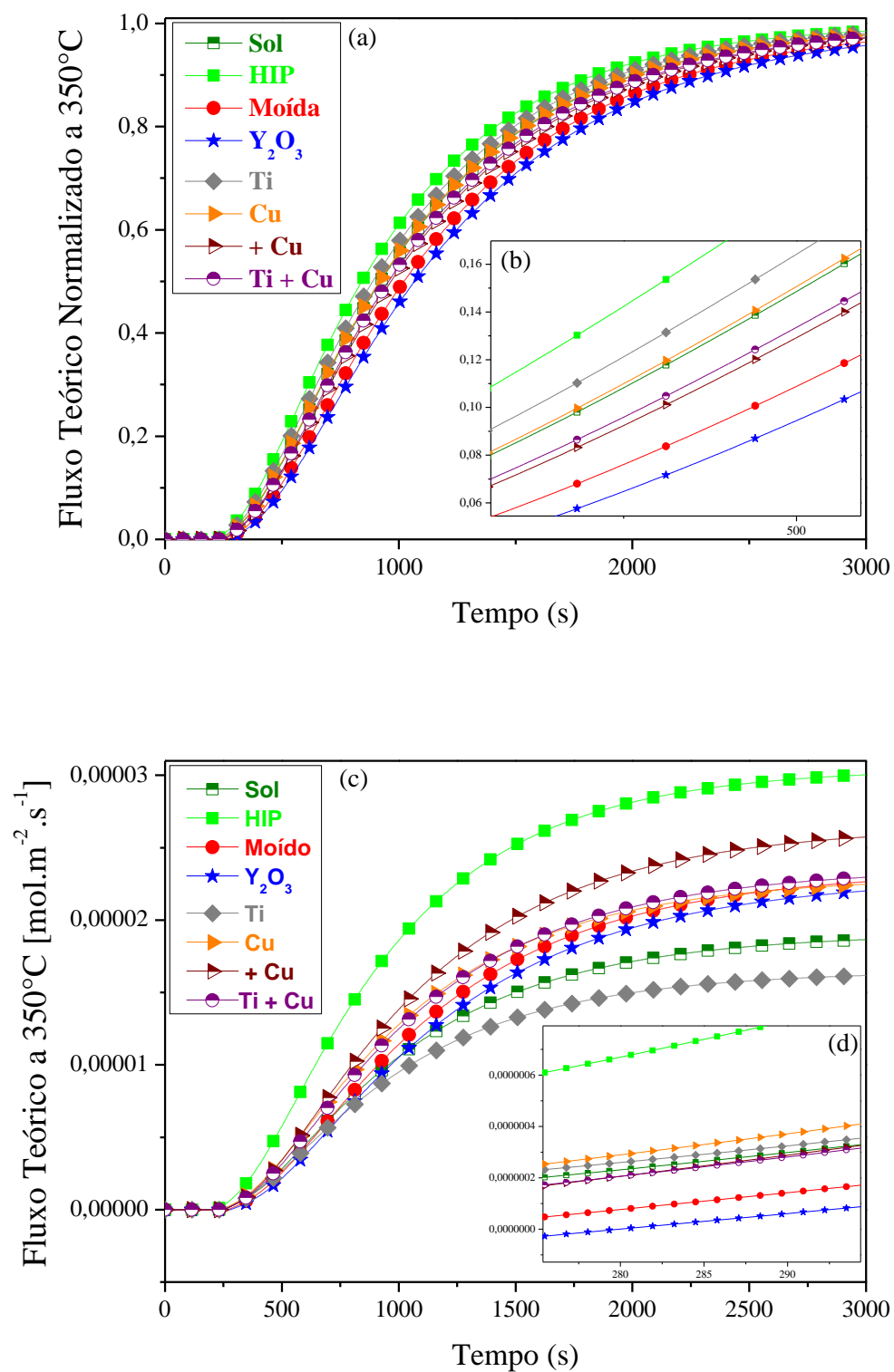


Figura 73 – Fluxo teórico *versus* tempo a 350°C para todos os materiais estudados: (a) fluxo normalizado, (b) detalhe de (a), (c) fluxo em  $mol.m^{-2}.s^{-1}$  e (d) detalhe de (c).



O aumento da adição de Cr, P e N reduz a permeabilidade e difusividade do hidrogênio através de ligas ferrosas, porém aumentos no teor de C não apresentam nenhum efeito sobre esses parâmetros para os aços inoxidáveis austeníticos [179-182]. Portanto, as diferenças nos teores destes elementos não podem ser apontadas para explicar a diferença entre as difusividades dos materiais estudados, pois o 316L HIP apresenta um teor de Cr um pouco superior e é o material de maior difusividade. Entretanto, a adição de 1,34% em peso de Ti no aço levou a uma maior quantidade de hidrogênio difusível, aumentando assim a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio do material [183]. Adicionalmente, foi reportada uma redução da energia de ativação para a difusão com o aumento do teor de Ti no ferro- $\alpha$  [184]. De fato, a liga contendo apenas Ti é a que apresenta a maior difusividade entre as ligas fabricadas por moagem mecânica e *SPS* e a sua difusividade também é superior à condição solubilizada. Entretanto, a adição de Cu a um aço superduplex reduziu a difusividade do hidrogênio devido à precipitação de partículas ricas que Cu [185]. Além disso, a deposição de filme fino de Cu sobre o aço AISI 4140, também reduziu a difusividade de hidrogênio ao passo que a espessura do filme aumentava [186]. A difusividade de H no Cu, à temperatura ambiente, é da ordem de  $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [187], enquanto que no ferro- $\alpha$  é  $10^{-9}$  e no ferro- $\gamma$   $10^{-16}$ .

A difusividade de H pela austenita é extremamente baixa e a energia de ativação, ou seja, a barreira energética para a difusão de H através da rede cristalina cúbica de corpo centrado (cfc) do aço austenítico é em torno de  $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Portanto, o H se difunde preferencialmente por locais de mais baixa energia nos aços austeníticos. De fato, como evidenciado na Figura 72, o fluxo de H medido durante os ensaios de permeação via gasosa até  $400^\circ\text{C}$  é mais acelerado em relação ao fluxo teórico calculado utilizando a solução para as Leis de Fick que consideram a difusão através da rede cristalina. Portanto, a difusão nas ligas produzidas ocorre preferencialmente por esses outros locais de menor energia em comparação à rede cristalina cfc.

Nesse sentido, os contornos de grãos que possuem uma energia de ativação menor em relação à rede cfc e funcionam como um curto-circuito para a difusão de H pela austenita como ocorre para as ligas de Ni. A difusão ocorre preferencialmente através dos contornos de grãos de alto ângulo em detrimento da rede cristalina cfc da austenita, devido a sua maior desordem e volume livre, comparando-se ao material amorfo. Entretanto, os contornos de grãos de baixo ângulo, com menor misorientação são locais mais ordenados, que os contornos de alto ângulo, onde vacâncias e

discordâncias se acumulam. Deste modo, a difusão através dos contornos de baixo ângulo é dificultada, pois estes defeitos aprisionam o H, impedindo o seu transporte [188]. Portanto, a difusão ou o aprisionamento de H através dos contornos de grãos é extremamente dependente de sua natureza. Entretanto, um aço austenítico produzido por alta pressão de torção possui uma elevada densidade de discordâncias que foi atribuída ao aumento tanto do aprisionamento quanto da difusividade de H através dos grãos austeníticos nanométricos [189]. Nesse sentido, Fan *et al.* [190] produziram aços AISI 304 com 3 diferentes tamanhos de grãos por laminação a frio e posterior solubilização com parâmetros variados, o aço 304 com a maior difusividade foi o material com um tamanho de grãos intermediário. Este resultado foi justamente atribuído ao efeito competitivo entre a difusividade e o aprisionamento de H através de contornos de grãos com defeitos cristalinos como vacâncias e discordâncias em sua vizinhança. Portanto, o material *HIP* possui a maior difusividade em relação à liga solubilizada, justamente devido ao seu menor tamanho de grãos e defeitos cristalinos comparáveis.

Em contrapartida, as ligas sinterizadas por *SPS* exibem menor tamanho de grãos e também menor difusividade em relação a estas duas condições. O H pode ser fortemente aprisionado na fórmula molecular de gás dentro de poros, impedindo assim o seu transporte. Por outro lado, com o aumento de temperatura para a mesma pressão de hidrogênio, o efeito do aprisionamento em comparação a solubilidade da rede se torna menor, pois o tempo necessário para preencher os poros reduz. Adicionalmente, o H também pode ser aprisionado no estado quimisorvido dentro de poros, dependendo da temperatura e pressão. O carregamento de H em pressões elevadas e baixas temperaturas deve resultar em uma maior quantidade de H aprisionado na forma de gás em relação ao quimisorvido [191-193]. Portanto, o aço 316L Moído apesar de possuir menor tamanho de grãos em relação ao 316L *HIP* e 316L solubilizado, exibe menor difusividade, justamente devido à microporosidade que aprisiona o H e retarda o seu transporte através do material.

Adicionalmente e conforme já abordado na seção 2.6.6, os nano-óxidos de ítrio são aprisionadores irreversíveis que aumentam de forma considerável a quantidade de hidrogênio armazenado no material *ODS* em relação ao mesmo material sem os óxidos dispersos. Além disso, a energia de ativação do aço EUROFER *ODS* é em torno de 30 kJ.mol<sup>-1</sup> enquanto que o aço EUROFER-97 é em torno de 22 kJ.mol<sup>-1</sup>. A permeabilidade também é maior enquanto que a difusividade é menor para o aço *ODS* em relação ao aço base EUROFER-97 [120, 122-125]. Desta forma, a dispersão dos

óxidos de ítrio tende a aumentar a solubilidade e retardar a difusão do hidrogênio. Entretanto, esse efeito não é tão pronunciado para as ligas *ODS* produzidas, pois a distribuição de tamanhos dos óxidos é maior que o comumente utilizada nas pesquisas envolvendo óxidos dispersos e a sua eficiência como aprisionadores fortes está relacionada ao seu tamanho nanométrico. A liga 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, possui o menor tamanho de grãos, como os contornos são o caminho preferencial para a difusão de H, a difusividade deveria ser a maior, porém este fato não ocorre devido a maior porosidade e a dispersão de óxidos. O tamanho de grãos é aproximadamente metade do TG da liga Moída, entretanto a porosidade é quase o dobro, considerando que a maior porosidade possa compensar o menor TG em relação à difusividade, as ligas 316L Moída e 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deveriam ter a mesma difusividade. Portanto, a diferença de difusividade entre as duas pode ser atribuída à dispersão de óxidos de ítrio. As inúmeras contribuições para a redução ou aumento da difusividade que foram discutidas são reunidas na Tabela 16. O material 316L Moído foi utilizado como base para a construção da Tabela 16, o material *HIP* e solubilizado foram comparados entre si.

Tabela 16 – Influência do tamanho de grãos, poros, presença de Ti, Cu e óxido de ítrio na difusividade de H.

Liga	TG	Poros	Ti	Cu	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
316L Solubilizado	↓				
316L HIP	↑	↓			
316L Moído	↑	↓			
316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	↑	↓			↓
316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ti	↑	↓	↑		↓
316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Cu	↑	↓		↓	↓
316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + +Cu	↑	↓		↓	↓
316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ti +Cu	↑	↓	↑	↓	↓

A Equação de Arrhenius pode ser utilizada para descrever a difusividade, D, do hidrogênio através da rede cristalina em função da temperatura, T, devido à difusão ser um fenômeno termicamente ativado, conforme mostrado na Figura 71. A Equação 15 descreve essa relação, onde D<sub>0</sub> é o fator pré-exponencial que é relacionado a taxa de difusão e sua probabilidade de movimentação. A energia de ativação, E, pode ser compreendida como a barreira energética para a difusão através da rede cristalina, R é a constante universal dos gases.

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (15)$$

Portanto, a Equação 15 pode ser descrita linearmente através da utilização da relação logarítmica entre  $\ln D$  e  $1000/T$ . A Equação 16 mostra essa relação.

$$\ln D = \ln D_0 + \left(\frac{-E}{R}\right) \cdot \left(\frac{1000}{T}\right) \quad (16)$$

Nesse sentido, a difusividade é plotada em função do inverso da temperatura absoluta em escala logarítmica na Figura 74. A partir deste gráfico de Arrhenius é possível calcular a energia de ativação,  $E$ , e o fator pré-exponencial,  $D_0$ , e utilizá-los para a extrapolação, através da Equação 16, da difusividade a temperatura ambiente, ou seja, 25°C na escala absoluta (298 K). A Tabela 17 reúne os parâmetros do transporte de hidrogênio calculados: energia de ativação,  $E$ , fator pré-exponencial,  $D_0$ , difusividade a 350°C,  $D$  a 350°C, solubilidade a 350°C,  $S$  a 350°C, permeabilidade a 350°C,  $\phi$  a 350°C e difusividade a temperatura ambiente,  $D_{T_{amb}}$ .

A análise da Figura 74 mostra que os valores do coeficiente de difusão aparente para as ligas 316L +  $Y_2O_3$  e 316L Moída são próximos para as temperaturas 350 e 450°C. Além disso, a liga 316L +  $Y_2O_3$  + Ti possui menor difusividade que a 316L HIP a 300 e 350°C, a partir de 400°C a liga contendo Ti passa a apresentar maior difusividade que a *HIP*, porém com valores ainda próximos. Já a 500°C, a diferença entre os coeficiente de difusão destes materiais é maior. Adicionalmente, a 500°C, a liga 316L +  $Y_2O_3$  tem a menor difusividade seguida da moída. A liga 316L +  $Y_2O_3$  + Ti tem a maior difusividade seguida da *HIP*. Já as outras ligas possuem valores de coeficientes de difusão aparentes bem próximos e entre as difusividades das ligas já mencionadas. Em contrapartida, a 450°C, as ligas 316L +  $Y_2O_3$  e Moída possuem menor difusividade e as outras ligas valores próximos superiores. A difusividade a 400°C da liga 316L +  $Y_2O_3$  é menor que das outras ligas que possuem valores superiores próximos entre si. Todos os valores de difusividade a 350°C estão bem próximos, ou seja, todos os pontos se interceptam na Figura 74, enquanto que a 300°C os pontos estão mais espaçados.

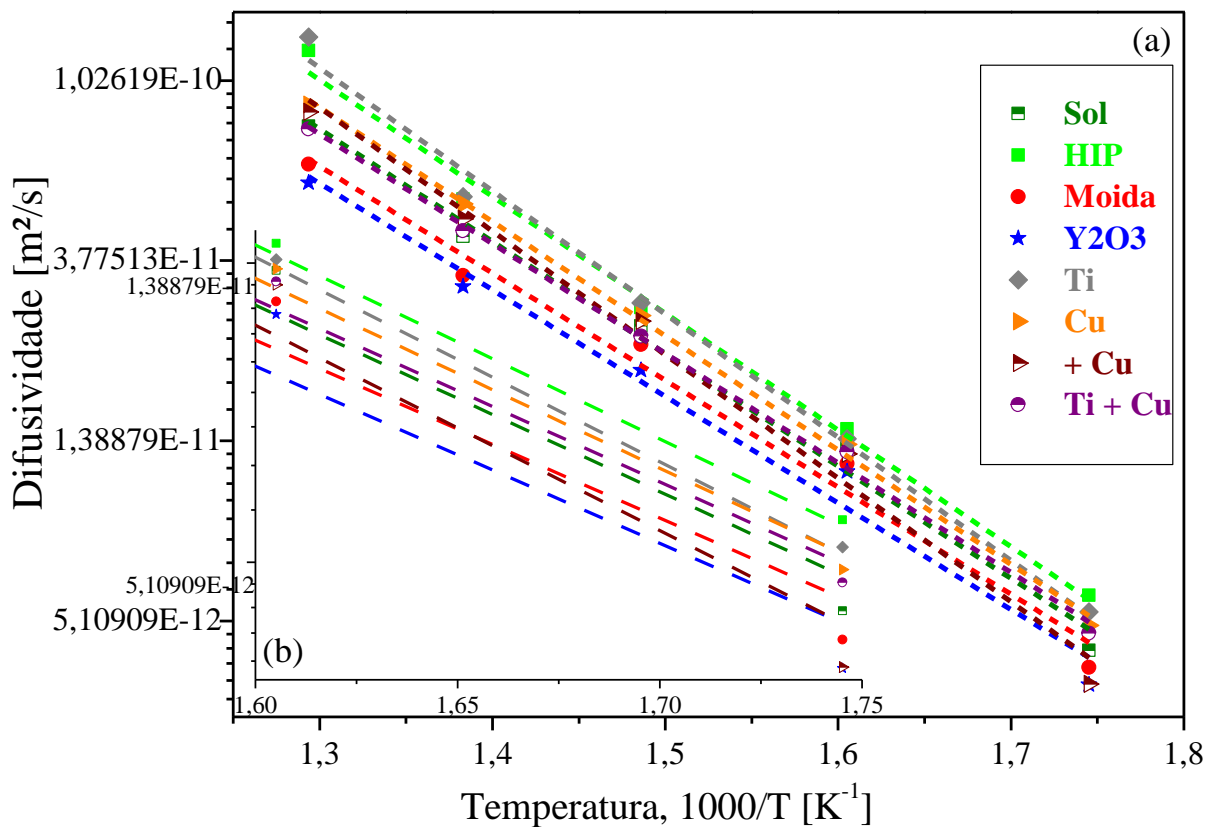


Figura 74 – Gráfico de Arrhenius para o coeficiente de difusão em função do inverso da temperatura absoluta.

Tabela 17 – Parâmetros relacionados ao transporte de hidrogênio.

Liga	D a 350°C [m² s⁻¹]	S a 350°C [mol m⁻³ MPa⁻¹/²]	φ a 350°C [mol m⁻¹ s⁻¹ MPa⁻¹/²]	D₀ [m² s⁻¹]	E [kJ/mol]	D T <sub>amb</sub> [m² s⁻¹]
316L Sol	1,36E <sup>-11</sup>	3,21E <sup>+2</sup>	4,35E <sup>-9</sup>	2,60E <sup>-7</sup>	51,84	2,12E <sup>-16</sup>
316L HIP	<b>1,48E<sup>-11</sup></b>	<b>4,32E<sup>+2</sup></b>	<b>6,41E<sup>-9</sup></b>	4,69E <sup>-7</sup>	53,87	1,69E <sup>-16</sup>
316L Moída	1,22E <sup>-11</sup>	3,81E <sup>+2</sup>	4,66E <sup>-9</sup>	<b>1,44E<sup>-7</sup></b>	49,38	3,18E <sup>-16</sup>
316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>1,17E<sup>-11</sup></b>	3,90E <sup>+2</sup>	4,56E <sup>-9</sup>	1,26E <sup>-7</sup>	49,16	3,05E <sup>-16</sup>
316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ti	1,41E <sup>-11</sup>	<b>2,46E<sup>+1</sup></b>	<b>3,45E<sup>-10</sup></b>	1,38E <sup>-7</sup>	<b>47,28</b>	<b>7,15E<sup>-16</sup></b>
316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Cu	1,36E <sup>-11</sup>	3,78E <sup>+2</sup>	5,14E <sup>-9</sup>	<b>2,93E<sup>-6</sup></b>	<b>63,57</b>	<b>2,11E<sup>-17</sup></b>
316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + +Cu	1,29E <sup>-11</sup>	4,12E <sup>+2</sup>	5,32E <sup>-9</sup>	6,56E <sup>-7</sup>	<b>57,01</b>	<b>6,67E<sup>-17</sup></b>
316L + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ti + Cu	1,31E <sup>-11</sup>	4,01E <sup>+2</sup>	5,24E <sup>-9</sup>	1,47E <sup>-7</sup>	<b>48,91</b>	3,92E <sup>-16</sup>

O aço 316L HIP possui a maior difusividade, solubilidade e permeabilidade a 350°C, porém a difusividade a temperatura ambiente está entre as menores. As ligas contendo Ti exibem uma difusão mais acelerada, a 350°C e a temperatura ambiente, e

menor energia de ativação em acordo com os resultados de [184]. Porém, no material que contem Ti e Cu a difusão é menos acelerada e a energia de ativação não é tão reduzida quanto à liga contendo apenas Ti, que possui a maior difusividade a temperatura ambiente entre todas as ligas estudadas; pois o Cu tende a reduzir a difusão de H corroborando com as pesquisas de [185-187]. Além disso, os materiais contendo Cu apresentaram as maiores energias de ativação e menor difusividade a temperatura ambiente, reduzindo em uma ordem de grandeza. A liga 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti exibe a menor solubilidade e permeabilidade de hidrogênio e também ocorre o decréscimo de uma ordem de grandeza. Por outro lado, o material 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tem o menor D<sub>0</sub> e as ligas contendo apenas Cu exibem os maiores D<sub>0</sub>, onde no aço 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cu esse valor é elevado em uma ordem de grandeza. Adicionalmente, os valores calculados para os parâmetros relacionados ao transporte de hidrogênio estão coerentes com os valores reportados na literatura [194-198].

#### **4.11 Análises por TDS**

Nos materiais expostos a fontes de hidrogênio, como por exemplo: a proteção catódica de componentes que operam em ambiente corrosivo ou proveniente de reação química como reatores nucleares, o hidrogênio absorvido pode ser armazenado nas diferentes microestruturas e defeitos cristalinos que são chamados de sítios aprisionadores de hidrogênio. Estes locais, que capturam o hidrogênio retardando sua difusão, podem ser classificados como aprisionadores reversíveis ou irreversíveis dependendo da energia de ligação entre este e o hidrogênio, quando for maior que 50 kJ/mol o aprisionador é considerado irreversível [120]. Além disso, quanto maior a temperatura do pico de dessorção de hidrogênio, maior é sua energia de ligação. Portanto, os ensaios de *TDS* foram conduzidos com o objetivo de investigar os aprisionadores presente nas diferentes ligas estudadas. Entretanto, a espessura e a taxa de aquecimento do ensaio influenciam na intensidade e temperatura do pico. O aumento de espessura desloca o pico para a direita, ou seja, para uma temperatura maior e reduz sua intensidade. A utilização de taxas de aquecimento mais altas durante o ensaio também desloca o espectro de *TDS* para a direita, porém aumenta a sua intensidade [199]. Todos os ensaios foram realizados com a mesma taxa de aquecimento, 10°C/min. As amostras foram hidrogenadas durante o ensaio de permeação via gasosa, por isso a espessura da amostra do *TDS* foi igual à espessura da amostra utilizada no ensaio de

permeação via gasosa e conforme explicado na seção 4.10, apesar do esforço em realizar o ensaio em amostras com espessuras bem próximas, não foi possível por limitações práticas durante o ensaio. Portanto, a intensidade de hidrogênio desorvido foi normalizada para todas as amostras. A Figura 75 e a Figura 76 apresentam os espectros de *TDS* com a deconvolução dos picos para todas as ligas produzidas.

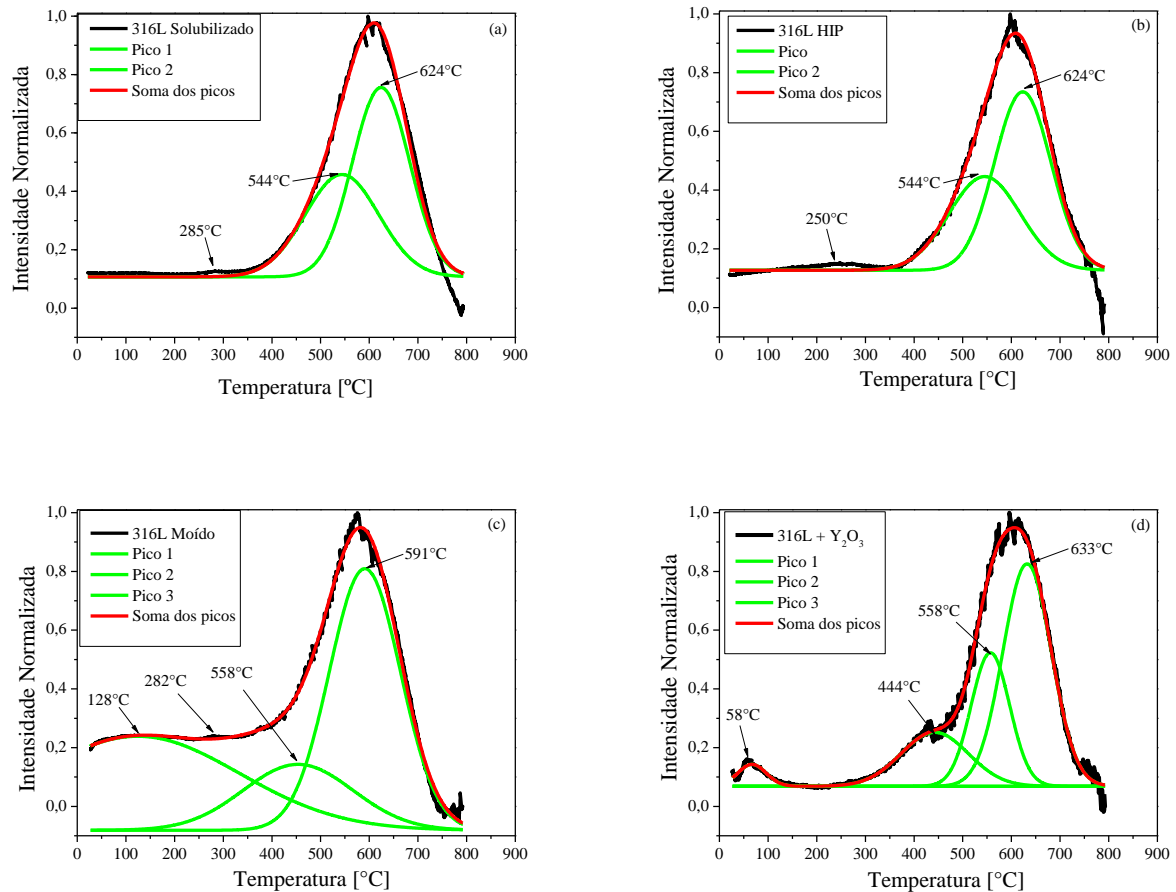


Figura 75 – Espectros de dessorção para as ligas: (a) 316L Solubilizada, (b) 316L HIP, (c) 316L Moída e (d) 316L +  $Y_2O_3$ .

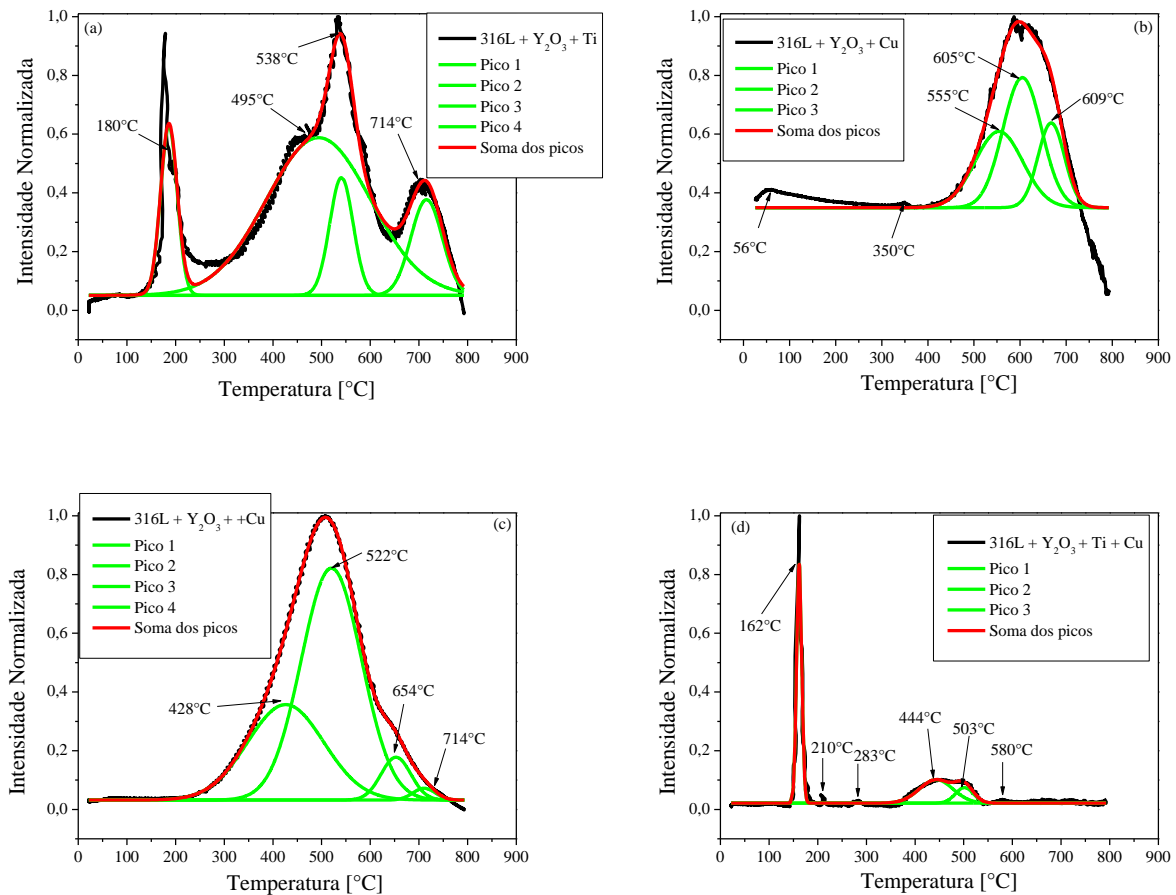


Figura 76 – Espectros de dessorção para as ligas: (a) 316L +  $Y_2O_3$  + Ti, (b) 316L +  $Y_2O_3$  + Cu, (c) 316L +  $Y_2O_3$  + Cu e (d) 316L +  $Y_2O_3$  + Ti + Cu.

A Figura 75 (a) e a Figura 75 (b) ilustram os picos de dessorção de hidrogênio para as amostras solubilizada e *HIP*, sendo possível verificar que estas apresentam sítios aprisionadores semelhantes e três picos podem ser definidos. O primeiro pico provavelmente está relacionado às discordâncias, o segundo aos contornos de grãos e o terceiro a rede cristalina cfc da austenita [128, 200]. Além disso, estes dois materiais possuem energias de ativação da rede próximas, conforme a Tabela 17 mostra, portanto a temperatura do terceiro pico é semelhante. A espessura da amostra solubilizada é superior ao *HIP*, por isso, a temperatura está deslocada para a direita em relação à *HIP*; caso as espessuras fossem iguais, a temperatura seria um pouco menor, o que corresponde a sua ligeiramente menor energia de ativação. A amostra Moída possui os mesmos picos que as anteriores com adição de um pico inicial que pode estar relacionado ao hidrogênio difusível [200], a liga 316L +  $Y_2O_3$  também exibe este pico.



Além disso, o pico da liga 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser decomposto em três picos: o primeiro pode ser atribuído aos contornos de grãos, o segundo a rede cristalina [128, 200]. Entretanto, o terceiro pico pode estar relacionado aos poros [192] ou aos óxidos de ítrio [122, 128]. Alguns trabalhos comparando o aço EUROFER-ODS e EUROFER-97 apresentaram apenas um pico para ambas as condições, apresentando apenas uma grande diferença na intensidade do pico. O material contendo óxidos dispersos exibiu uma intensidade muito maior devido aos óxidos de ítrio aprisionarem bastante hidrogênio [123-126]. Em contrapartida, caso o terceiro pico fosse atribuído aos poros o material 316L Moído também deveria apresentar o mesmo pico. Além disso, é importante ressaltar que todas as ligas ODS exibem esse terceiro pico. Portanto, o mesmo provavelmente deve estar relacionado à dispersão de óxidos.

A análise por TDS da liga 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cu, representada na Figura 76 (b) é semelhante ao material 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indicando que estes materiais possuem as mesmas armadilhas. Já o material 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cu, cujo TDS é mostrado na Figura 76 (c) apresenta um pico adicional, em comparação a estas ligas, que deve estar relacionado ao hidrogênio aprisionado nos precipitados ricos em Cu [185], conforme comentado na seção 4.10. Os espectros das amostras contendo Ti exibem um pico muito intenso entre 100°C e 200°C, Figura 76 (a) e Figura 76 (d), pois o Ti aumenta a quantidade de hidrogênio difusível nos aços [183], como também já abordado em 4.10. A liga 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti contem quatro picos que podem estar relacionados com: H difusível devido à presença de Ti, 180°C, contornos de grãos (495°C), rede cristalina da austenita (538°C) e óxidos dispersos (714°C). Já o material contendo também o Cu possui os mesmos quatro picos, porém com temperaturas mais baixas. Além destes, há a presença do pico referente às discordâncias em 283°C. Apesar das correlações entre os picos e o seu possível aprisionador, é necessário o cálculo da energia de ligação para que estas correlações possam ser ratificadas. Portanto, conforme abordado na seção 4.10, a difusão ocorre preferencialmente pelos contornos de grãos. De fato, conforme mostrado na Figura 75 e na Figura 76 a ligação entre os contornos de grãos e o hidrogênio é menor em relação à rede cristalina da austenita, por isso os contornos facilitam a difusão de H. Entretanto, a energia de ligação entre os contornos de grãos é também elevada, por isso a difusividade na temperatura ambiente pela austenita é cerca de sete ordens de grandeza menor em comparação a ferrita. Os óxidos de ítrio são um aprisionador forte, pois os átomos de hidrogênio são dessorvidos em temperaturas mais elevadas. Os precipitados de Ti presentes nas ligas 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti e 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti + Cu

aumentam demasiadamente a quantidade de hidrogênio difusível, o que deve prejudicar a resistência à fragilização por hidrogênio (*HE*) das mesmas. Entretanto, a liga contendo mais Cu apresenta mais um aprisionador, o que pode possivelmente favorecer a sua resistência a *HE*. Além disso, os óxidos de ítrio são aprisionadores fortes que provavelmente aumentam a resistência à fragilização por hidrogênio das ligas desenvolvidas. Desta forma, as ligas endurecidas por dispersão de nano-óxidos possuem também melhores propriedades em relação a sua interação com o hidrogênio. Portanto, foi mostrado que os óxidos dispersos são uma boa estratégia para a produção de materiais avançados com superiores propriedades mecânicas e relativas ao hidrogênio.

## 5 CONCLUSÕES

A produção de ligas contendo óxidos dispersos foi realizada através da moagem mecânica e subsequente sinterização por *SPS*. A caracterização dos vários aspectos da microestrutura (fases, óxidos, microporos, tamanho de grãos) foi realizada pelas técnicas de difração de raios-X, MO e MEV. Além disso, a microdureza, os parâmetros relacionados ao transporte de hidrogênio e os tipos aprisionadores foram avaliados. Portanto, com base nesses resultados, as seguintes conclusões podem ser elaboradas:

- As ligas produzidas por moagem mecânica e *SPS* apresentaram sinterização completa, porém a liga 316L CR (sem moagem prévia do pó atomizado) não apresentou. O material *HIP* exibiu densificação superior às ligas produzidas por *SPS*. As ligas contendo dispersão de óxido de ítrio apresentaram menor densificação em relação ao material moído.
- A moagem mecânica e o *SPS* levaram a produção de materiais com grãos refinados em relação ao *HIP* e ao solubilizado. A dispersão de óxidos dificultou o crescimento de grãos durante a sinterização por *SPS*, resultando em ligas *ODS* de grãos refinados.
- A liga 316L CR apresentou maior microdureza em relação ao aço solubilizado, apesar da sinterização incompleta e grande porosidade. O aço 316L *HIP* e Moído apresentaram microdureza semelhantes, mostrando que o menor tamanho de grãos compensou a maior porosidade. A liga *ODS* de maior microdureza foi a 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que também apresentou o menor tamanho de grãos e porosidade. A liga 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti + Cu não exibiu aumento de microdureza em relação ao material Moído.
- A difusão do hidrogênio nas ligas produzidas ocorre preferencialmente através dos contornos de grãos. Todas as ligas produzidas exibiram menor difusividade, a 350°C, em comparação ao 316L *HIP*. A liga 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti possui a menor solubilidade e permeabilidade de hidrogênio, a 350°C. Os poros tendem a retardar a difusão de hidrogênio, os contornos de grãos formam um curto-circuito para a difusão, portanto um menor tamanho de grãos acelera a difusão. O óxido de ítrio e precipitados ricos em Cu reduzem o transporte de hidrogênio, porém precipitados ricos em Ti aceleram o fluxo de hidrogênio através do material.

- Portanto, as ligas *ODS* sinterizadas, utilizando o óxido de ítrio produzido por oxidação a partir do ítrio metálico e moagem mecânica, foram, de fato, endurecidas pela dispersão de óxidos, com exceção da liga 316L + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti + Cu. Além disso, as ligas apresentaram menor difusividade de hidrogênio em comparação ao 316L HIP. Adicionalmente, a presença do óxido de ítrio que é um aprisionador forte, ou mesmo do precipitado rico em Cu, tende a diminuir a difusividade. Por isso, é possível que estes materiais apresentem uma maior resistência à fragilização por hidrogênio (*HE*) em comparação ao material *HIP* e solubilizado. As ligas contendo Ti são exceções, pois este elemento aumenta a quantidade de hidrogênio difusível, tendendo, assim, a reduzir a resistência à *HE* destas ligas.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com a discussão elaborada no desenvolvimento desta tese, são sugeridos como trabalhos futuros para a complementação e continuidade dos conhecimentos adquiridos:

- Realizar a moagem mecânica em diversos tempos para a confecção da curva de tamanho de cristalito *versus* tempo de moagem.
- Estudo da resistência à corrosão por polarização das ligas produzidas, principalmente para verificar a influência dos poros presentes assim como a adição de Cu nesta importante propriedade.
- Realização de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para caracterização do óxido de ítrio em relação à coerência com a matriz.
- Utilização de EBSD para estudo da textura e caracterização dos diferentes contornos de grãos gerados pela moagem mecânica e sinterização por *SPS*.
- Efetuar *HIP* no disco sinterizado por *SPS* com o objetivo de verificar a possível redução na porosidade e aumento da microdureza.
- Realizar tratamento térmico e / ou termomecânico para verificar sua influência na porosidade e microdureza.
- Aferir a distribuição de tamanho de partículas do pó atomizado de 316L, Ti e Cu como recebidos, óxido de ítrio e pó das ligas fabricadas.
- Conduzir ensaios de *TDS* com diferentes taxas de aquecimento para o cálculo das energias de ligação.
- Fazer ensaio de tração em amostra da barra *HIP* com e sem hidrogênio.
- Avaliar a microestrutura e o perfil de microdureza na seção longitudinal dos discos sinterizados por *SPS* e *HIP*.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CAPDEVILA, C. Oxide coarsening and its influence on recrystallization in a mechanically alloyed Fe-base oxide-dispersion-strengthened alloy. **Metallurgical And Materials Transactions A**, v.36A, p. 1547-1555, 2005.
2. SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1-184, 2001.
3. FILEMONOWIEZ, A. C., DUBIEL, B. Mechanically alloyed, ferritic oxide dispersion strengthened alloy: structure and properties. **Journal of Materials Processing Technology**, v.64, p. 53-64, 1997.
4. PM SPECIAL FEATURE. ODS alloys meeting high temperature demands. **Metal Powder Report**, v.48, n. 11, p. 24-28, 1993.
5. KIM, T. K. et al. Current status and prospective of radiation resistant oxide dispersion strengthened steel (ARROS) development for nuclear reactor system applications. **Nuclear Engineering and Technology**, v.48, p. 572-594, 2016.
6. UKAI, S. **Oxide dispersion strengthened steels**. [s.l.] Elsevier Inc., 2012. v. 4
7. WANG, M. et al. Effects of plastic deformations on microstructure and mechanical properties of ODS-310 austenitic steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 430, n. 1–3, p. 259–263, 2012.
8. BENJAMIN, J.S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. **Metallurgical Transactions**, v. 1, p. 2943-2951, 1963.
9. MURTY, B. S., RANGANATHAN, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling, **International Materials Reviews**, v. 43, n. 3, p. 101–141.
10. WILCOX, B.A , CLAUSER, A H., Dispersion Strengthening. In: SIMS, C.T.; HAGEL, W.C. (Eds.). *The Superalloys*, Nova Jersey: John Wiley and Sons, 1972.
11. BRADLEY, E.F. **Superalloys: A Technical Guide**. Ohio: ASM International, 1988.
12. MIAO, Y. et al. Development of Austenitic ODS Strengthened Alloys for Very High Temperature Applications, n. 11, p. 1000, 2015.

13. COHEUR, L.; DELAVIGNETTE, P. Recrystallization behaviour of ODS Fe-based alloys for high temperature applications. In: **INTERNATIONAL PLANSEE SEMINAR** 1989, Reutte, Austria, 1989, v. 4, p. 183-190.
14. KUBENA, I.; FOURNIER, B.; KRUML, T. Effect of microstructure on low cycle fatigue properties of ODS steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 424, n. 1–3, p. 101–108, 2012.
15. ALINGER, M. J. **On the Formation and Stability of Nanometer Scale Precipitates in Ferritic Alloys during Processing and High Temperature Service**. Santa Barbara: University of California, 2004.
16. BHADESHIA, H. K. D. H.; HONEYCOMBE, R. W. K. **Steels: Microstructure and Properties** Butterworth-Heinemann, 2006.
17. ZHAO, M.; LI, J. C.; JIANG, Q. Hall-Petch relationship in nanometer size range. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 361, n. 1–2, p. 160–164, 2003.
18. CARLTON, C. E.; FERREIRA, P. J. What is behind the inverse Hall-Petch effect in nanocrystalline materials? **Acta Materialia**, v. 55, n. 11, p. 3749–3756, 2007.
19. CHAUHAN, A. et al. Microstructure characterization and strengthening mechanisms of oxide dispersion strengthened (ODS) Fe-9%Cr and Fe-14%Cr extruded bars. **Journal of Nuclear Materials**, v. 495, p. 6–19, 2017.
20. SHEN, J. et al. Microstructural characterization and strengthening mechanisms of a 12Cr-ODS steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 673, p. 624–632, 2016.
21. LI, W. et al. Microstructural characterization and strengthening mechanisms of a 15Cr-ODS steel produced by mechanical alloying and Spark Plasma Sintering. **Fusion Engineering and Design**, v. 137, n. June, p. 71–78, 2018.
22. KIM, J. H. et al. Temperature dependence of strengthening mechanisms in the nanostructured ferritic alloy 14YWT: Part I-Mechanical and microstructural observations. **Materials Science and Engineering A**, v. 559, p. 101–110, 2013.
23. KLUEH, R. L.; SHINGLEDECKER, J. P.; SWINDEMAN, R. W.; HOELZER, D. T. Oxide dispersio-strengthened steels: A comparision of some commercial and experimental alloys. **Journal of Nuclear Materials**, v. 341, p. 1045–1054, 2005.

24. MOSLANG, A.; ADELHELM, C.; HEIDINGER, R. Innovative Materials for energy technology. **International Journal of Materials Research**, v. 99, p. 103–114, 2008.
25. HUMPHREYS, F. J. **Recrystallization and related annealing phenomena**. New York: Elsevier Science, 2004.
26. TAKAHASHI, A. et al. Atomistic-continuum modeling of dislocation interaction with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles in iron. **Journal of Nuclear Materials**, v. 417, n. 1–3, p. 1098–1101, 2011.
27. HÄUSSLER, D. et al. HVTEM in situ observations of dislocation motion in the oxide dispersion strengthened superalloy MA 754. **Acta Materialia**, v. 49, n. 18, p. 3647–3657, 2001.
28. PLANSEE AG. **ODS Superlegierung**. Catálogo Técnico. Áustria, 2001.
29. KALLURI, S. HALFORD, G.R. Fatigue Behavior and Deformation Mechanisms in Inconel 718 Superalloy Investigated. **NASA Research Technology**.
30. UKAI, S. NISHIDA, T. OKUDA, T. YOSHITAKE, T. R&D of oxide dispersion strengthened ferritic martensitic steels for FBR. **Journal of Nuclear Materials**. v. 258-263. p. 1745-1749, 1998.
31. HOFFMANN, J. et al. Investigation on different oxides as candidates for nano-sized ODS particles in reduced-activation ferritic ( RAF ) steels, **Journal of Nuclear Materials**, v. 442, n. 1–3, p. 444–448, 2013.
32. MONNET, I., BERGHE, T. Van Den, DUBUISSON, P. A comparison between different oxide dispersion strengthened ferritic steel ongoing in situ oxide dissolution in High Voltage Electron Microscope, **Journal of Nuclear Materials**, v. 424, n. 1–3, p. 204–209, 2012.
33. OKSIUTA, Z. et al. Influence of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>Y additions on the formation of nano-scale oxide particles and the mechanical properties of an ODS RAF steel, **Fusion Engineering and Design**, v. 86, n. 9–11, p. 2417–2420, 2011.
34. SCHAEUBLIN, R. et al. Microstructure and mechanical properties of two ODS ferritic/martensitic steels, **Journal of Nuclear Materials**, v. 311, p. 778–782, 2002. .



35. GENTZBITTEL, J.M. I. CHU, H. The effect of hot isostatic pressing parameters on microstructure and mechanical properties of Eurofer powder HIPed material Burlet. **Journal of Nuclear Materials**, v. 307–311, pp. 540–543, 2002.
36. SAKASEGAWA, H. OHTSUKA, S. UKAI, S. TANIGAWA, H. FUJIWARA, M. OGIWARA, H. KOHYAMA, A. Microstructural evolution during creep of 9Cr-ODS steels. **Fusion Engineering and Design**, v. 81, pp. 1013–1018, 2006.
37. SAKASEGAWA, H. OHTSUKA, S. UKAI, S. TANIGAWA, H. FUJIWARA, M. OGIWARA, H. KOHYAMA, A. Particle size effects in mechanically alloyed 9Cr ODS steel powder. **Journal of Nuclear Materials**, v. 367–370, pp. 185–190, 2007.
38. KLIMIANKOU, M. LINDAU, R. MÖSLANG, A. Direct correlation between morphology of (Fe,Cr)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> precipitates and impact behavior of ODS steels **Journal of Nuclear Materials**, v. 367–370. pp. 173–178, 2007.
39. TAVASSOLI, A.-A.F. Present limits and improvements of structural materials for fusion reactors – a review. **Journal of Nuclear Materials**, v. 302. pp. 73-88, 2002.
40. XU, H. et al. Microstructural evolution in a new Fe based ODS alloy processed by mechanical alloying. **Nuclear Materials and Energy**, v. 7, p. 1–4, 2016.
41. NAGINI, M. et al. Influence of the duration of high energy ball milling on the microstructure and mechanical properties of a 9Cr oxide dispersion strengthened ferritic-martensitic steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 620, p. 490–499, 2014.
42. DAI, L.; LIU, Y.; DONG, Z. Size and structure evolution of yttria in ODS ferritic alloy powder during mechanical milling and subsequent annealing. **Powder Technology**, v. 217, p. 281–287, 2012.
43. IWATA, N. Y. et al. Effect of milling on morphological and microstructural properties of powder particles for High-Cr Oxide dispersion strengthened ferritic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 367–370 A, n. SPEC. ISS., p. 191–195, 2007.
44. XIE, R. et al. Effects of mechanical alloying time on microstructure and properties of 9Cr-ODS steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 455, n. 1, p. 554–560, 2014.

45. EISELT, C. C. et al. Characteristic results and prospects of the 13Cr-1W-0.3Ti-0.3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ODS steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 386–388, n. C, p. 525–528, 2009
46. LU, C. Y.; LU, Z.; LIU, C. M. Microstructure of nano-structured ODS CLAM steel by mechanical alloying and hot isostatic pressing. **Journal of Nuclear Materials**, v. 442, n. 1–3 SUPPL.1, p. 1–5, 2013.
47. RAMAR, A. et al. Effect of mechanical alloying on the mechanical and microstructural properties of ODS EUROFER 97. **Fusion Engineering and Design**, v. 82, n. 15–24, p. 2543–2549, 2007.
48. TANNO, T. et al. Effects of manufacturing process on impact properties and microstructures of ODS steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 455, n. 1–3, p. 480–485, 2014.
49. WANG, M. et al. Structural evolution of oxide dispersion strengthened austenitic powders during mechanical alloying and subsequent consolidation. **Powder Technology**, v. 272, p. 309–315, 2015.
50. OKA, H. et al. Effects of milling process and alloying additions on oxide particle dispersion in austenitic stainless steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 447, n. 1–3, p. 248–253, 2014.
51. RAGHAVENDRA, K. G. et al. Synthesis and characterization of Fe-15wt.% ZrO<sub>2</sub>nanocomposite powders by mechanical milling. **Powder Technology**, v. 287, p. 190–200, 2016.
52. PANDEY, A. et al. Optimization of milling parameters, processing and characterization of nano-crystalline oxide dispersion strengthened ferritic steel. **Powder Technology**, v. 262, p. 162–169, 2014.
53. IWATA, N. Y. et al. Effects of MA environment on the mechanical and microstructural properties of ODS ferritic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 417, n. 1–3, p. 162–165, 2011.
54. OKSIUTA, Z.; BALUC, N. Effect of mechanical alloying atmosphere on the microstructure and Charpy impact properties of an ODS ferritic steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 386–388, n. C, p. 426–429, 2009.
55. NOH, S. et al. Influence of mechanical alloying atmospheres on the microstructures and mechanical properties of 15Cr ods steels. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 46, n. 6, p. 857–862, 2014.

56. CHEN, C. L.; HUANG, C. L. Milling media and alloying effects on synthesis and characteristics of mechanically alloyed ODS heavy tungsten alloys. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 44, p. 19–26, 2014.
57. OLIER, P. et al. Incidence of mechanical alloying contamination on oxides and carbides formation in ODS ferritic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 442, n. 1–3 SUPPL.1, p. S106–S111, 2013.
58. KIM, J. H. et al. Effects of processing condition on the microstructural and tensile properties of 14Cr-based oxide dispersion strengthened alloys. **Journal of Nuclear Materials**, v. 449, n. 1–3, p. 300–307, 2014.
59. OKSIUTA, Z. et al. Influence of HIP pressure on tensile properties of a 14Cr ODS ferritic steel. **Fusion Engineering and Design**, v. 89, n. 2, p. 137–141, 2014.
60. XU, Y. et al. Fabrication and characterization of ODS austenitic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 417, n. 1–3, p. 283–285, 2011.
61. KARAK, S. K. et al. Development of ultra high strength nano-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>dispersed ferritic steel by mechanical alloying and hot isostatic pressing. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 25–26, p. 7475–7483, 2011.
62. KARAK, S. K. et al. Studies on wear behavior of nano-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>dispersed ferritic steel developed by mechanical alloying and hot isostatic pressing. **Wear**, v. 270, n. 1–2, p. 5–11, 2010.
63. SORNIN, D. et al. Microstructural study of an ODS stainless steel obtained by Hot Uni-axial Pressing. **Journal of Nuclear Materials**, v. 439, n. 1–3, p. 19–24, 2013.
64. UKAI, S. et al. Consolidation process study of 9Cr-ODS martensitic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 307–311, n. 1 SUPPL., p. 758–762, 2002.
65. DOU, P. et al. Effects of extrusion temperature on the nano-mesoscopic structure and mechanical properties of an Al-alloyed high-Cr ODS ferritic steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 417, n. 1–3, p. 166–170, 2011.
66. HOELZER, D. T. et al. Influence of particle dispersions on the high-temperature strength of ferritic alloys. **Journal of Nuclear Materials**, v. 367–370 A, n. SPEC. ISS., p. 166–172, 2007.

67. ALINGER, M. J.; ODETTE, G. R.; HOELZER, D. T. On the role of alloy composition and processing parameters in nanocluster formation and dispersion strengthening in nanostructured ferritic alloys. **Acta Materialia**, v. 57, n. 2, p. 392–406, 2009.
68. ROUFFIÉ, A. L. et al. Influences of process parameters and microstructure on the fracture mechanisms of ODS steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 433, n. 1–3, p. 108–115, 2013.
69. DADÉ, M. et al. Influence of consolidation methods on the recrystallization kinetics of a Fe-14Cr based ODS steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 472, p. 143–152, 2016.
70. UNIFANTOWICZ, P. et al. Microstructure and mechanical properties of an ODS RAF steel fabricated by hot extrusion or hot isostatic pressing. **Fusion Engineering and Design**, v. 86, n. 9–11, p. 2413–2416, 2011.
71. ZHANG, H. et al. Processing and microstructure characterisation of oxide dispersion strengthened Fe-14Cr-0.4Ti-0.25Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ferritic steels fabricated by spark plasma sintering. **Journal of Nuclear Materials**, v. 464, p. 61–68, 2015.
72. KARAK, S. K. et al. Microstructure and mechanical properties of nano-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>dispersed ferritic steel synthesized by mechanical alloying and consolidated by pulse plasma sintering. **Philosophical Magazine**, v. 92, n. 5, p. 516–534, 2012.
73. BOULNAT, X. et al. High-temperature tensile properties of nano-oxide dispersion strengthened ferritic steels produced by mechanical alloying and spark plasma sintering. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 44, n. 6, p. 2461–2465, 2013.
74. BOULNAT, X. et al. Microstructure evolution in nano-reinforced ferritic steel processed by mechanical alloying and spark plasma sintering. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 45, n. 3, p. 1485–1497, 2014.
75. BOGACHEV, E. Synchrofit family. A range of SDH equipment. **Commutation and Transmission**, v. 14, n. 3, p. 57–66, 1992.
76. STALTSOV, M. S. et al. Optimization of mechanical alloying and spark-plasma sintering regimes to obtain ferrite–martensitic ODS steel. **Nuclear Materials and Energy**, v. 9, p. 360–366, 2016.

77. RAJAN, K. et al. Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on spark plasma sintering kinetics of nanocrystalline 9Cr-1Mo ferritic oxide dispersion-strengthened steels. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 44, n. 9, p. 4037–4041, 2013.
78. JI, G. et al. Processing conditions, microstructure and mechanical properties of hetero-nanostructured ODS FeAl alloys produced by spark plasma sintering. **Materials Science and Engineering A**, v. 559, p. 566–573, 2013.
79. MORI, A. et al. Manufacturing and characterization of Ni-free N-containing ODS austenitic alloy. **Journal of Nuclear Materials**, v. 501, p. 72–81, 2018.
80. KARAK, S. K. et al. Microstructure and mechanical properties of nano-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersed ferritic alloys synthesized by mechanical alloying and consolidated by hydrostatic extrusion. **Materials Science and Engineering A**, v. 580, p. 231–241, 2013.
81. CATALINI, D. et al. Friction consolidation of MA956 powder. **Journal of Nuclear Materials**, v. 442, n. 1–3 SUPPL.1, p. S112–S118, 2013.
82. ZIMMERMANN, A. J. O.; SANDIM, H. R. Z.; PADILHA, A. F. Os novos aços inoxidáveis eurofer utilizados em fusão nuclear. **Revista Escola de Minas**, v. 63, n. 2, p. 287–292, 2010.
83. ZHOU, Z. et al. Processing and characterization of a hiped oxide dispersion strengthened austenitic steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 428, n. 1–3, p. 31–34, 2012.
84. RAMAR, A.; SCHÄUBLIN, R. Analysis of hardening limits of oxide dispersion strengthened steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 432, n. 1–3, p. 323–333, 2013.
85. LI, M. et al. Microstructure and mechanical property of 12Cr oxide dispersion strengthened ferritic steel for fusion application. **Fusion Engineering and Design**, v. 85, n. 7–9, p. 1573–1576, 2010.
86. AUGER, M. A. et al. Microstructure and mechanical properties of ultrafine-grained Fe-14Cr and ODS Fe-14Cr model alloys. **Journal of Nuclear Materials**, v. 417, n. 1–3, p. 213–216, 2011.
87. MUROGA, T. et al. Fabrication and characterization of reference 9Cr and 12Cr-ODS low activation ferritic/martensitic steels. **Fusion Engineering and Design**, v. 89, n. 7–8, p. 1717–1722, 2014.

88. AUGER, M. A. et al. Microstructure and tensile properties of oxide dispersion strengthened Fe-14Cr-0.3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe-14Cr-2W-0.3Ti-0.3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Nuclear Materials**, v. 442, n. 1–3 SUPPL.1, p. S142–S147, 2013.
89. CHAUHAN, A. et al. Study of the deformation and damage mechanisms of a 9Cr-ODS steel: Microstructure evolution and fracture characteristics. **Materials Science and Engineering A**, v. 658, p. 123–134, 2016.
90. DE CASTRO, V. et al. Tensile and fracture characteristics of oxide dispersion strengthened Fe-12Cr produced by hot isostatic pressing. **Journal of Nuclear Materials**, v. 442, n. 1–3 SUPPL.1, 2013.
91. EISELT, C. C. et al. Tensile and fracture toughness properties of the nanostructured oxide dispersion strengthened ferritic alloy 13Cr-1W-0.3Ti-0.3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Nuclear Materials**, v. 417, n. 1–3, p. 193–196, 2011.
92. OHTSUKA, S. et al. Microstructure and high-temperature strength of high Cr ODS tempered martensitic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 442, n. 1–3 SUPPL.1, p. S89–S94, 2013.
93. LI, S. et al. Microstructure characterization and tensile properties of 18Cr-4Al-oxide dispersion strengthened ferritic steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 648, p. 39–45, 2015.
94. KIM, J. H.; BYUN, T. S.; HOELZER, D. T. Tensile fracture characteristics of nanostructured ferritic alloy 14YWT. **Journal of Nuclear Materials**, v. 407, n. 3, p. 143–150, 2010.
95. KAITO, T. et al. High temperature oxidation behavior of ODS steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 329–333, p. 1388–1392, 2004.
96. TANNO, T. et al. Evaluation of mechanical properties and nano-meso structures of 9-11%Cr ODS steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 440, n. 1–3, p. 568–574, 201.
97. SURESH, K. et al. Microstructural studies of oxide dispersion strengthened austenitic steels. **Materials and Design**, v. 110, p. 519–525, 2016.
98. MIAO, Y. et al. Size-dependent characteristics of ultra-fine oxygen-enriched nanoparticles in austenitic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 480, p. 195–201, 2016.
99. OKSIUTA, Z.; BALUC, N. Microstructure and Charpy impact properties of 12-

- 14Cr oxide dispersion-strengthened ferritic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 374, n. 1–2, p. 178–184, 2008.
100. STECKMEYER, A. et al. Tensile properties and deformation mechanisms of a 14Cr ODS ferritic steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 405, n. 2, p. 95–100, 2010.
  101. DI MARTINO, S. F.; RIDDLE, N. B.; FAULKNER, R. G. Controlling the ductile to brittle transition in Fe-9%Cr ODS steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 442, n. 1–3 SUPPL.1, p. 124–132, 2013.
  102. ORIANI, R.A. Hydrogen embrittlement of steels. **Annual Review of Materials Science**. v. 8. p. 327 - 357, 1978.
  103. GANGLOFF, R.P.; SOMERDAY, B.P. Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies. Woodhead Publishing Limited, p. 421 - 492.
  104. JAMBO, H.C.M., FÓFANO, S. Corrosão - Fundamentos, Monitoração e Controle. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna, 2008. p. 159 - 167.
  105. SISSON, R.D.; FULLER, G. Hydrogen Embrittlement of Spring Steel. Worcester: Worcester Polytechnic Institute (WPI), 2007.
  106. ICAMS. INTERDISCIPLINARY CENTRE FOR ADVANCED MATERIALS SIMULATION. Projects: Light elements and Deformation Mechanisms. Bochum: Ruhr-Universität Bochum. Disponível em: <[http://www.icams.de/content/icams\\_start.html](http://www.icams.de/content/icams_start.html)>. Acesso em: setembro de 2018.
  107. MAMANI, S.C. Study of hydrogen permeation and diffusion in steels: predictive model for determination of desorbed hydrogen concentration. Thesis (Master of Science in Mechanical Engineering). University of Puerto Rico, Mayaguez, 2005.
  108. DIAS, G.P. Avaliação da tenacidade à fratura de um aço inoxidável supermartensítico submetido a proteção catódica em água do mar. 2009. 103f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
  109. VIANNA, C.S. Comportamento mecânico do aço API 5L X-60 com e sem hidrogênio. 2005. 98f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
  110. PETCH, N. J.; STABLES, P. Delayed Fracture of Metals under Static Load. *Nature*, v.169, p. 842-843, 1952.

111. TROIANO, A. R. The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals. *Trans. AIME*, v.52, p. 54-80, 1960.
112. COTTIS, R. A. Hydrogen Embrittlement. In: *Types of Corrosion in Liquids*. Manchester: Elsevier B.V., 2010, p. 903 – 915
113. GANGLOFF, R.P. Hydrogen-assisted Cracking. In: *Comprehensive Structural Integrity*. v. 6. Oxford: Elsevier Ltd, 2010. p. 69 – 74.
114. HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF METALS. Disponível em: <<http://electronicstructure.wikidot.com/hydrogen-embrittlement-of-metals>>. Acesso em: 30/07/2015.
115. GENTIL, V. Corrosão associada a solicitações mecânicas. In: *Corrosão*. 3a ed. rev. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 341 p.
116. GEMELLI, Enori. Corrosão sob solicitações mecânicas. In: *Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização*. Rio de Janeiro: LTC, 2001. p. 66-68; 89.
117. CARTER, T. J.; CORNISH, L. A. Hydrogen in metals. *Engineering Failure Analysis*, v. 8, p. 113-121, (2001).
118. LEE, J. S. et al. Effects of hydrogen on the mechanical properties of oxide dispersion strengthening steels. *Journal of Nuclear Materials*, v. 329–333, n. 1–3 PART B, p. 1122–1126, 2004.
119. MICHLER, T.; BALOGH, M. P. Hydrogen environment embrittlement of an ODS RAF steel - Role of irreversible hydrogen trap sites. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 18, p. 9746–9754, 2010.
120. ESTEBAN, G. A. et al. Hydrogen transport and trapping in ODS-EUROFER. **Fusion Engineering and Design**, v. 82, n. 15–24, p. 2634–2640, 2007.
121. DE BRITO MARTINS, T. R. et al. Influence of nanoxides on diffusivity and solubility of hydrogen in pd-based alloys. **Materials Research**, v. 20, p. 111–116, 2017.
122. MALITCKII, E. et al. Comparative study of hydrogen uptake and diffusion in ODS steels. **Fusion Engineering and Design**, v. 88, n. 9–10, p. 2607–2610, 2013.
123. YAGODZINSKY, Y. et al. Hydrogen effects on tensile properties of



- EUROFER 97 and ODS-EUROFER steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 444, n. 1–3, p. 435–440, 2014.
124. MALITCKII, E.; YAGODZINSKY, Y.; HÄNNINEN, H. Hydrogen-induced crack nucleation in tensile testing of EUROFER 97 and ODS-EUROFER steels at elevated temperature. **Journal of Nuclear Materials**, v. 466, p. 286–291, 2015a.
  125. MALITCKII, E.; YAGODZINSKY, Y.; HÄNNINEN, H. Hydrogen uptake from plasma and its effect on EUROFER 97 and ODS-EUROFER steels at elevated temperatures. **Fusion Engineering and Design**, v. 98–99, p. 2025–2029, 2015b.
  126. EMEL'YANOVA, O. V. et al. Investigation of microstructure changes in ODS-EUROFER after hydrogen loading. **Journal of Nuclear Materials**, v. 468, p. 355–359, 2016.
  127. HULTQUIST, G. et al. Hydrogen in metals studied by Thermal Desorption Spectroscopy (TDS). **Corrosion Science**, v. 93, p. 324–326, 2015.
  128. BAEK, S. W. et al. Hydrogen susceptibility of nano-sized oxide dispersed austenitic steel for fusion reactor. **Fusion Engineering and Design**, v. 121, p. 105–110, 2017.
  129. MARTINS, T. R. B. Compilado sobre a Síntese de Ligas de aço inoxidável austenítico ODS. Disponível em:  
<<https://docs.google.com/spreadsheets/d/1SWHLBPSrMANRZgXMga69Bgd5aIIcksZW/edit?usp=drivesdk&ouid=118122777519453710022&rtpof=true&sd=true>>.
  130. Mackie, A. J. et al. Carbon uptake and distribution in Spark Plasma Sintering (SPS) processed Sm(Co, Fe, Cu, Zr)z. **Materials Letters**, v. 171, p. 14–17, 2016.
  131. KONCZ, P. et al. Correlation between milling parameters, structural and mechanical properties of nanostructured austenitic Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> strengthened steels. **Materials Science Forum**, v. 729, p. 409–414, 2013.
  132. BALÁZSI, C. et al. Preparation and structural investigation of nanostructured oxide dispersed strengthened steels, **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 13, p. 4598–4605, 2011.
  133. MARNIER, G. et al. Functional properties of a spark plasma sintered ultrafine-grained 316L steel, **Materials and Design**, v. 63, p. 633–640, 2014.

134. RÖTTGER, A. et al. Comparison of microstructure and mechanical properties of 316 L austenitic steel processed by selective laser melting with hot-isostatic pressed and cast material, **Materials Science and Engineering A**, v. 678, p. 365–376, 2016.
135. COOPER, A. J. et al. A Microstructural Study on the Observed Differences in Charpy Impact Behavior Between Hot Isostatically Pressed and Forged 304L and 316L Austenitic Stainless Steel, **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 46, n. 11, p. 5126–5138, 2015.
136. ESSA, K. et al. Porosity control in 316L stainless steel using cold and hot isostatic pressing, **Materials and Design**, v. 138, p. 21–29, 2018.
137. HEINTZE, C. et al. Microstructure of oxide dispersion strengthened Eurofer and iron-chromium alloys investigated by means of small-angle neutron scattering and transmission electron microscopy, **Journal of Nuclear Materials**, v. 416, n. 1–2, p. 35–39, 2011.
138. LIVERANI, E. et al. The effects of hot isostatic pressing (HIP) and solubilization heat treatment on the density, mechanical properties, and microstructure of austenitic stainless steel parts produced by selective laser melting (SLM), **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 107, n. 1–2, p. 109–122, 2020.
139. KUMAR, P. K., SAI, N. V., KRISHNA, A. G. Effect of  $Y_2O_3$  addition and cooling rate on mechanical properties of Fe-24Cr-20Ni-2Mn steels by powder metallurgy route, **Composites Communications**, v. 10, p. 116–121, 2018.
140. PONRAJ, B. V., DINESH KUMAR, A., KUMARAN, S. Rapid synthesis of oxide dispersion strengthened ferritic alloys through Spark plasma sintering, **Materials Today: Proceedings**, v. 27, p. 2661–2666, 2019.
141. UZUNSOY, D. The characterisation of PM 304 stainless steel sintered in the presence of a copper based additive, **Materials Letters**, v. 61, n. 1, p. 10–15, 2007.
142. ZHOU, X. et al. XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review, **Solid Earth Sciences**, v. 3, n. 1, p. 16–29, 2018.
143. CHUNG, F. H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis,

**Journal of Applied Crystallography**, v. 7, n. 6, p. 519–525, 1974.

144. KUMAR, P. K. et al. Fabrication and micro-structural evaluation of ODS austenitic stainless steels through mechanical alloying, **Materials Today: Proceedings**, v. 23, n. xxxx, p. 465–468, 2020.
145. NAGHIZADEH, M., MIRZADEH, H. Modeling the kinetics of deformation-induced martensitic transformation in AISI 316 metastable austenitic stainless steel, **Vacuum**, v. 157, n. August, p. 243–248, 2018.
146. SHRINIVAS, V., VARMA, S. K., MURR, L. E. Deformation-induced martensitic characteristics in 304 and 316 stainless steels during room-temperature rolling, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 26, n. 3, p. 661–671, 1995.
147. XIONG, Y. et al. Effect of rolling temperature on microstructure evolution and mechanical properties of AISI316LN austenitic stainless steel, **Materials**, v. 11, n. 9, 2018.
148. OLESZAK, D. et al. Evolution of structure in austenitic steel powders during ball milling and subsequent sintering, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 434–435, n. SPEC. ISS., p. 340–343, 2007.
149. KIM, T. K. et al. Microstructural observation and tensile isotropic properties of an austenitic ods steel. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 40, n. 4, p. 305-310, 2008.
150. KUMAR, S. S. et al. Development of nano-oxide dispersed 304L steels by mechanical milling and conventional sintering, **Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 175–182, 2016..
151. IRUKUVARGHULA, S. et al. Effect of powder characteristics and oxygen content on modifications to the microstructural topology during hot isostatic pressing of an austenitic steel, **Acta Materialia**, v. 172, p. 6–17, 2019.
152. OBADELE, B. A. et al. Fabrication of functionally graded 316L austenitic and 2205 duplex stainless steels by spark plasma sintering, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 849, p. 1-7, 2020.
153. BOGACHEV, I. et al. Fabrication of 13Cr-2Mo ferritic/martensitic oxide-dispersion-strengthened steel components by mechanical alloying and spark-

plasma sintering, **The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society**, v. 66, n. 6, p. 1020–1026, 2014.

154. ZHONG, Y. et al. Oxide dispersion strengthened stainless steel 316L with superior strength and ductility by selective laser melting, **Journal of Materials Science and Technology**, v. 42, p. 97–105, 2020.
155. ZHOU, X. et al. Microstructure characteristic and mechanical property of transformable 9Cr-ODS steel fabricated by spark plasma sintering, **Materials and Design**, v. 132, p. 158–169, 2017.
156. ALEEV, A. A. et al. Investigation of oxide particles in unirradiated ODS Eurofer by tomographic atom probe, **Journal of Nuclear Materials**, v. 409, n. 2, p. 65–71, 2011.
157. FLIPON, B. et al. Tensile properties of spark plasma sintered AISI 316L stainless steel with unimodal and bimodal grain size distributions, **Materials Science and Engineering A**, v. 729, n. May, p. 249–256, 2018.
158. ZHENG, R. et al. Enhanced ductility in harmonic structure designed SUS316L produced by high energy ball milling and hot isostatic sintering, **Materials Science and Engineering A**, v. 674, p. 212–220, 2016.
159. KALE, A. B. et al. An investigation of the corrosion behavior of 316L stainless steel fabricated by SLM and SPS techniques, **Materials Characterization**, v. 163, n. February, p. 110204, 2020.
160. LI, S. F. et al. Corrosion behavior of a 304-oxide dispersion strengthened austenitic stainless steel in supercritical water, **Materials and Corrosion**, v. 67, n. 3, p. 264–270, 2016.
161. LEO, J. R. O et al. Microstructure , tensile and creep properties of an austenitic ODS 316L steel, **Materials Science & Engineering A**, v. 749, n. December 2018, p. 158–165, 2019.
162. RAMAN, L., GOTHANDAPANI, K., MURTY, B. S. Austenitic Oxide Dispersion Strengthened Steels : A Review, **Defence Science Journal**, v. 66, n. 4, p. 316–322, 2016.
163. SULIMA, I et al. Effect of SPS parameters on densification and properties of

- steel matrix composites, **Advanced Powder Technology**, v. 26, n. 4, p. 1152–1161, 2015.
164. KUMAR, S. S. et al. Development of nano-oxide dispersed 304L steels by mechanical milling and conventional sintering, **Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 175–182, 2016.
  165. GAO, R. et al. Hot rolling and annealing effects on the microstructure and mechanical properties of ODS austenitic steel fabricated by electron beam selective melting, **Frontiers of Materials Science**, v. 10, n. 1, p. 73–79, 2016.
  166. SUSILA, P. et al. Microstructural studies on nanocrystalline oxide dispersion synthesized by high energy ball milling and vacuum hot pressing, **Journal of Materials Science**, p. 4858–4865, 2010.
  167. GHAYOOR, M. et al. Selective laser melting of austenitic oxide dispersion strengthened steel : Processing , microstructural evolution and strengthening mechanisms, **Materials Science & Engineering A**, v. 788, n. January, p. 139532, 2020.
  168. SEILS, S. et al. Temperature dependent strengthening contributions in austenitic and ferritic ODS steels, **Materials Science & Engineering A**, v. 786, n. January, p. 139452, 2020.
  169. KOWALSKA-MORI, A. et al. Effect of post annealing on microstructure and mechanical properties in Ni- free N-containing ODS steel, **Materials Characterization**, v. 153, n. May, p. 339–347, 2019.
  170. YAN, F. et al. Characterization of nano-scale oxides in austenitic stainless steel processed by powder bed fusion, **Scripta Materialia**, v. 155, p. 104–108, 2018.
  171. KHEIRI, S., MIRZADEH, H., NAGHIZADEH, M. Tailoring the microstructure and mechanical properties of AISI 316L austenitic stainless steel via cold rolling and reversion annealing, **Materials Science and Engineering A**, v. 759, n. March, p. 90–96, 2019.
  172. SUN, S. et al. Evolution of microstructure and mechanical properties of an oxide dispersion strengthened austenitic steel during aging at 973 K, **Materials Research Express**, v. 6, p. 1-10, 2019.
  173. MAO, X., HWAN, K., JANG, J. Evolution of ultra fine grained microstructure and nano-sized semi- coherent oxide particles in austenitic oxide dispersion

- strengthened steel, **Materials Characterization**, v. 117, p. 91–98, 2016.
174. YAN, X. et al. Fabrication of ODS Austenitic Steels and CoCrFeNi High-Entropy Alloys by Spark Plasma Sintering for Nuclear Energy Applications, **The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society**, v. 71, n. 8, p. 2856–2867, 2019
  175. KLIMENKOV, M. et al. Long-term stability of the microstructure of austenitic ODS steel rods produced with a carbon-containing process control agent, **Journal of Nuclear Materials**, v. 523, p. 111–120, 2019.
  176. MARIAPPAN, R. et al. Microstructure and Mechanical Properties of Hot-Pressed 21-4N Oxide-Dispersion-Strengthened Austenitic Stainless Steels, **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 7, n. 5, p. 578–586, 2018.
  177. ZHOU, Z. et al. Enhanced strength and high temperature resistance of 25Cr20Ni ODS austenitic alloy through thermo-mechanical treatment and addition of Mo, **Fusion Engineering and Design**, v. 138, n. November 2018, p. 175–182, 2019.
  178. XI, T. et al. Effect of copper addition on mechanical properties, corrosion resistance and antibacterial property of 316L stainless steel, **Materials Science and Engineering C**, v. 71, p. 1079–1085, 2017.
  179. KIM, K. S., KANG, J. H. and KIM, S. J., Carbon effect on hydrogen diffusivity and embrittlement in austenitic stainless steels, **Corrosion Science**, v. 180, n. October 2020, p. 109226, 2021.
  180. KIM, K. S., KANG, J. H. and KIM, S. J., Nitrogen effect on hydrogen diffusivity and hydrogen embrittlement behavior in austenitic stainless steels, **Scripta Materialia**, v. 184, p. 70–73, 2020.
  181. PEÑALVA, I. et al. Influence of the P content on the transport parameters of hydrogen in Fe alloys”, **Fusion Engineering and Design**, v. 98–99, p. 2058–2062, 2015.
  182. PEÑALVA, I. et al. Influence of the Cr content on the permeation of hydrogen in Fe alloys, **Journal of Nuclear Materials**, v. 442, n. 1–3 SUPPL.1, p. 719–722, 2013.
  183. DEPOVER, T. et al. Effect of Ti, Mo and Cr based precipitates on the hydrogen trapping and embrittlement of Fe-C-X Q&T alloys, **International Journal of**

**Hydrogen Energy**, v. 40, n. 47, p. 16977–16984, 2015.

184. YANG, K. et al. Trapping of hydrogen by titanium atoms in  $\alpha$ -iron, **Scripta Metallurgica**, v. 22, p. 1373-1378, 1988.
185. YOO, J. et al. Effects of Cu addition on resistance to hydrogen embrittlement in 1 GPa-grade duplex lightweight steels, **Acta Materialia**, v. 196, p. 370–383, 2020.
186. CHEN, J. M., WU, J. K. Hydrogen diffusion through copper-plated AISI 4140 steels, **Corrosion Science**, v. 33, n. 5, p. 657–666, 1992.
187. ISHIKAWA, T., MCLELLAN, R. B. The diffusivity of hydrogen in copper at low temperatures, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 46, n. 4, p. 445-447, 1985.
188. OUDRISS, A. et al. Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel, **Acta Materialia**, v. 60, n. 19, p. 6814–6828, 2012.
189. MINE, Y., TACHIBANA, K., HORITA, Z. Grain-boundary diffusion and precipitate trapping of hydrogen in ultrafine-grained austenitic stainless steels processed by high-pressure torsion, **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 28, p. 8100–8105, 2011.
190. FAN, Y. H. et al. Effect of grain refinement on the hydrogen embrittlement of 304 austenitic stainless steel, **Journal of Materials Science & Technology**, v. 35, n. 10, p. 2213–2219, 2019.
191. ALLEN-BOOTH, D. M., HEWITT, J. A mathematical model describing the effects of micro voids upon the diffusion of hydrogen in iron and steel, **Acta Metallurgica**, v. 22, p. 171–175, 1974.
192. LEE, S. M., LEE, J. Y. Hydrogen trapping by voids in nickel, **Scripta Metallurgica**, v. 21, p. 1655–1658, 1987.
193. JOHNSON, H. H. Kinetics of hydrogen trapping at voids, **Scripta Metallurgica**, v. 23, p. 1703–1706, 1989.

194. MARCHI, C. S., SOMERDAY, B. P., ROBINSON, S. L. Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures”, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 1, p. 100–116, 2007.
195. LEE, S. K. et al. Hydrogen Permeability, Diffusivity, and Solubility of SUS 316L Stainless Steel in the Temperature Range 400 to 800 OC for Fusion Reactor Applications, **Journal of the Korean Physical Society**, v. 59, n. 5, p. 3019–3023, 2011.
196. XIUKUI, S., JIAN, X., YIYL, L. Hydrogen permeation behaviour in austenitic stainless steels, **Materials Science and Engineering A**, v. 114, n. C, p. 179–187, 1989.
197. LANGLEY, R. A. Hydrogen trapping, diffusion and recombination in austenitic stainless steels, **Journal of Nuclear Materials**, v. 128–129, n. C, p. 622–628, 1984.
198. FORCEY, K. S. et al. Hydrogen transport and solubility in 316L and 1.4914 steels for fusion reactor applications, **Journal of Nuclear Materials**, v. 160, p. 117–124, 1988.
199. HUA, Z. et al. A method to calculate hydrogen trap binding energy in austenitic stainless steel using local equilibrium model, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 50, p. 22676–22684, 2018.
200. SILVERSTEIN, R., Eliezer, D. Mechanisms of hydrogen trapping in austenitic, duplex, and super martensitic stainless steels, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 720, p. 451–459, 2017.