

APLICAÇÃO DO MÉTODO CALPHAD NO DESENVOLVIMENTO DE NOVOS AÇOS FERRÍTICO MARTENSÍTICO DE ATIVIDADE REDUZIDA*

Willian Martins Pasini¹
Matheus Roberto Bellé²
Vinícius Karlinski de Barcellos³

Resumo

Os aços ferríticos-martensíticos de atividade reduzida (RAFM) após décadas de pesquisa, alcançaram a maturidade tecnológica. Os aços RAFM atuais contêm em sua microestrutura majoritariamente $M_{23}C_6$ e pequenas quantidades de MX (X:C,N), combinação não adequada para manter uma boa resistência à fluência. O refino da composição da liga e a termodinâmica computacional são ferramentas utilizadas no desenvolvimento da próxima geração de aços RAFM com desempenho superior à altas temperaturas. As novas ligas são projetadas com o aumento da quantidade de carbonitreto MX e redução do $M_{23}C_6$. O método CALPHAD foi aplicado para avaliar as fases constituintes para diferentes composições químicas. Os resultados mostraram que a composição química sugerida neste trabalho apresenta a melhor proporção de precipitados MX e $M_{23}C_6$ desta maneira apresenta um potencial favorável para obtenção de uma microestrutura com maior resistência à fluência.

Palavras-chave: Método calphad; Carbonitreto MX; resistência a fluência;

APPLICATION OF THE CALPHAD METHOD IN THE DEVELOPMENT OF NEW REDUCED ACTIVATION FERRITIC MARTENSITIC STEEL

Abstract

Reduction Activated ferritic-martensitic (RAFM) steels have achieved its technological maturity after decades of research. Current RAFM steels have in its microstructure the main $M_{23}C_6$ and small quantities of MX (X:C,N) this ratio are not suitable to obtain high creep resistance at high temperatures. The refine of the alloy chemical composition and computational thermodynamics were tools used to develop the next generation of RAFM steels with superior performance at high temperatures. The new alloys are designed with an increase of MX carbonitrides quantity and a reduction in $M_{23}C_6$. CALPHAD method was applied to evaluate the constituent phases in equilibrium for different alloy composition. The results showed that the chemical composition suggested in this research presents the best proportion of MX and $M_{23}C_6$ precipitates therefore, the alloy presents a favorable potential to the attainment of a microstructure with higher temperature creep resistance.

Keywords: Calphad method; MX carbonitrides; High creep resistance.

- ¹ Engenheiro Metalúrgico, Mestrando em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, LAFUN, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.
- ² Graduando em Engenharia Metalúrgica, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.
- ³ Engenheiro Metalúrgico, Dr. em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, LAFUN, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda de redução de custos ambientais e monetários, em relação à geração de energia, resultou na urgente necessidade de aumentar a eficiência térmica das atuais centrais elétricas. Neste contexto, como alternativas para redução dos custos, apresentam-se as usinas a carvão - Super Ultra Críticas e fomentam-se projetos de usinas nucleares modernas avançadas. Porém, essas novas tecnologias operam a temperaturas e pressões mais elevadas se comparadas com usinas térmicas convencionais [1,2].

A severidade das novas condições de trabalho requer a aplicação de ligas metálicas que mantenham sua integridade mecânica em altas temperaturas. Os aços ferríticos-martensíticos com 9-12% Cr são materiais adequados para essa utilização devido às seguintes características térmicas: boa condutividade, baixa expansão e baixa sucessão a fadiga. Apresentam também elevada resistência ao inchaço (void swellig), esta última extremamente benéfica para uso estrutural em usinas nucleares [1]. Desta forma, desenvolveram-se os aços Ferríticos Martensíticos de Atividade Reduzida (Reduced Activation Ferritic Martensitic - RAFM), baseados na metalurgia dos aços resistentes ao calor convencionais com adequação da composição química, por questões de segurança (manipulação/armazenamento/descarte), substitui-se o Mo por W e o Nb por Ta (Tabela 1) [3].

Tabela 1. Composição química típica das diferentes classes de aço resistentes ao calor (% em peso).

Classe	Nome	Cr	W	Mn	Si	Ta	V	Mo	Nb	C	N	Fe	Ref
Conven.	G91	9	-	0,35	0,3	-	0,2	1	0,05	0,09	0,06	Bal.	[5,6]
RAFM	EU97	9	1	0,4	0,05	0,07	0,2	-	-	0,1	0,02	Bal.	[5,6]
	F82H	8	2	0,3	0,1	0,04	0,2	-	-	0,1	0,01	Bal.	[5,6]

Elementos residuais não apresentados.

Sabe-se que o aumento da temperatura acelera todos os processos de degradação microestrutural dos aços, tais como: movimentação atômica e de discordâncias, recristalização, crescimento de precipitados, grãos, subgrãos e corrosão. Portanto, sob as condições de trabalho, mudanças não previstas ocorrem na microestrutura afetando negativamente a integridade estrutural a longo prazo. Conseqüentemente, a otimização microestrutural destes aços é a chave para desacelerar os processos de degradação e obter resistência à fluência por um longo período de tempo [2].

A resistência à fluência pode ser obtida através de uma microestrutura favorável com dispersão fina de precipitados aliada ao endurecimento via solução sólida. Os aços RAFM apresentam uma matriz martensítica temperada com alta densidade de discordâncias, carbonitretos tipo MX (M:Ta/V, X:C/N), carbonetos $M_{23}C_6$ (M:Cr majoritário) precipitados (Figura 1) e o tungstênio para o endurecimento via solução sólida. Os precipitados ancoram os movimentos das discordâncias e retardam a movimentação das interfaces durante o envelhecimento, o que leva ao aumento da vida em fluência do material [4,5].

Infelizmente, os aços RAFM convencionais apresentam uma quantidade relativamente grande de precipitados $M_{23}C_6$ e uma quantidade de precipitados MX insuficientes para uma resistência a fluência adequada. O envelhecimento térmico por longos períodos leva ao coalescimento dos precipitados $M_{23}C_6$ preexistentes e a formação de fases não existentes na condição inicial de operação do material

(temperado e revenido), como a fase Laves e a fase Z. Estas alterações microestruturais citadas comprometem a resistência à fluência desse material [5-7].

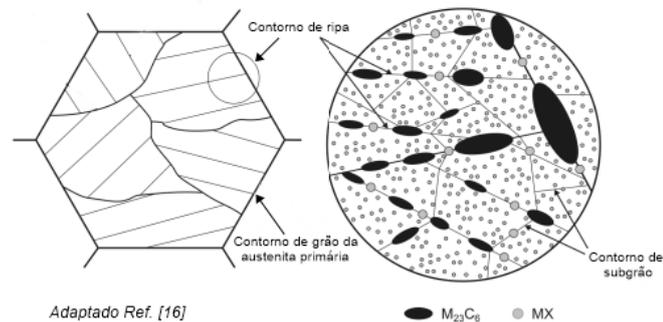


Figura 1. Microestrutura dos aços 9-12%Cr resistentes ao calor

Os aços endurecidos via dispersão de óxidos (Oxide Dispersion Strengthened - ODS) com teores de Cr entre 9 e 20% apresentam-se como materiais promissores para o uso em reatores nucleares avançados. Diferentemente dos aços RAFM, fabricados através de processos industriais de fusão, os aços ODS são fabricados por etapas de moagem de alta energia e consolidação a quente. O processo permite a incorporação de óxidos nanométricos estáveis termicamente, homoganeamente dispersos na matriz. Esses fixam efetivamente o tamanho de grão, o que é extremamente benéfico para as condições de trabalho. Apesar das vantagens de alta resistência à fluência e resistência à radiação dos aços ODS, o processo de manufatura é de custo elevado, o volume de material produzido é pequeno, existem limitações na complexidade de forma do produto final, alta probabilidade de anisotropia nas propriedades mecânicas e baixa tenacidade [6].

Os aços RAFM e os aços ODS, quando comparados, apresentam propriedades e características distintas que podem ser visualizadas resumidamente na Figura 2. Recentemente desenvolveu-se uma classe avançada de aços RAFM chamada de ligas fundidas nanoestruturadas (Castable Nanostructured Alloys - CNAs) que incorporam atributos de engenharia de ambos. Os CNAs são produzidos utilizando-se métodos convencionais de fusão da mesma maneira que os aços RAFM, apresentam quantidades significativamente maiores de nanoprecipitados MX, o que garante uma resistência à fluência superior aos aços RAFM e comparável a dos aços ODS [6].

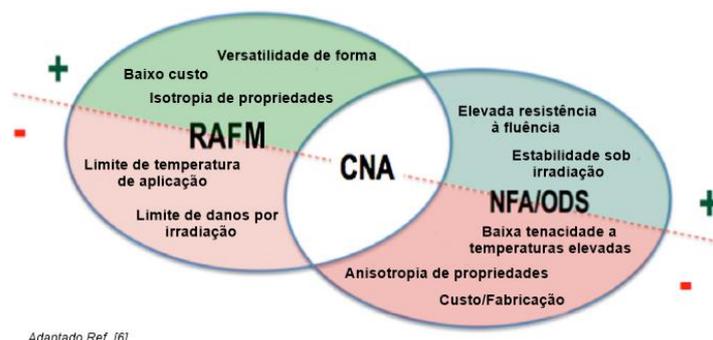


Figura 2. Posição da classe CNA em relação aos RAFM convencionais e aços ODS

O desenvolvimento dos CNAs baseou-se no refinamento da composição química da liga juntamente com a termodinâmica computacional, para adequar a microestrutura final para uma maior resistência à fluência. Os CNAs são projetados para maximizar as frações de fase MX e minimizar a fração de fase $M_{23}C_6$. O ajuste químico da composição (Tabela 2) é uma das alternativas possíveis para alterar as

frações de fase constituintes, para isso se faz necessário o ajuste dos elementos estabilizadores da austenita, tais como C, N e Mn e estabilizadores da ferrita, tais como Cr, W, Ta, V, Si e Ti [6,7].

Tabela 2. Faixa de composição química para os aços CNAs (% em peso).

Classe	Limite	Cr	W	Mn	Si	Ta	Ti	V	C	N	Fe	Ref.
CNA	Min.	8,3	1,0	-	-	0,05	-	0,1	0,08	-	Bal.	[6]
	Max.	9	1,5	1	0,2	0,15	0,2	0,3	0,15	0,06	Bal.	[6]

A termodinâmica computacional é uma ferramenta de grande importância para a produção e desenvolvimento de ligas. Diagramas de equilíbrio de fases e cálculos de frações de fases em função da temperatura podem ser utilizados para a avaliação de diferentes composições químicas. No presente trabalho, o método CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) é aplicado para avaliar o refinamento na composição química das ligas fundidas nanoestruturadas, através de estudos comparativos entre as frações de fase MX, $M_{23}C_6$, Laves, Z e discutir sobre os efeitos dos elementos de liga no coalescimento dos precipitados $M_{23}C_6$ e os MX.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado para a avaliação das frações de fases constituintes o software MatCalc com banco de dados válidos de energia livre de Gibbs para cálculos termodinâmicos [8]. Sistemas de múltiplos componentes foram utilizados para simular as composições químicas dos aços: Eurofer 97 (programa nuclear europeu); a liga fundida nanoestruturada CNA2 e a composição química sugerida neste trabalho LFN1 de acordo com as composições apresentadas nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3. Composição química para os diferentes aços analisados (% em peso).

Classe	Nome	Cr	W	Mn	Si	Ta	Ti	V	C	N	Fe	Ref
RAFM	EU97	9	1	0,4	0,05	0,08	-	0,2	0,1	0,02	Bal.	[5]
CNA	CNA2	8,6	1,3	0,5	0,1	0,1	0,15	0,2	0,1	0,003	Bal.	[6]
LAFUN	LFN1	9	1	0,45	0,15	-	0,2	0,3	0,08	0,009	Bal.	

Devido a limitação na composição química do banco de dados utilizado, se fez necessária a adequação da composição química apresentada na Tabela 3 para a composição química apresentada na Tabela 4. Substituiu-se os valores de Ti e Ta por adição de Nb, de maneira que a quantidade de átomos disponível para a formação de carbonitretos (MX) fosse proporcional.

Tabela 4. Composição química para simulação (substituição Ta, Ti por Nb) (% em peso).

Classe	Nome	Cr	W	Mn	Si	V	Nb	C	N	Fe
RAFM	EU97	9	1	0,4	0,05	0,2	0,04	0,1	0,02	Bal.
CNA	CNA2	8,6	1,3	0,5	0,1	0,2	0,35	0,1	0,003	Bal.
LAFUN	LFN1	9	1	0,45	0,15	0,3	0,40	0,08	0,009	Bal.

Devido às diferentes condições de cinética de precipitação das fases constituintes das composições conforme a Tabela 4, definiu-se dois estágios distintos para a realização das simulações: Estágio Temperado e Revenido (ETR), condição microestrutural inicial do aço quando submetido às condições de operação e o Estágio após Envelhecimento Térmico (EET), condição após envelhecimento e evolução das fases após a aplicação em serviço. As fases consideradas em cada estágio das simulações e a cinética de precipitação estão resumidas na Tabela 5.

Tabela 5. Fases consideradas nos diferentes estágios de precipitação.

Fases	Cinética	ETR	EET
M ₂₃ C ₆	Rápida	X	X
MX	Rápida	X	X
Laves	Lenta	-	X
Z	Lenta	-	X

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os diagramas de equilíbrio de fases em função da temperatura para os distintos estágios de precipitação (ETR e EET) serão apresentados nas subseções abaixo para posterior discussão sobre a evolução microestrutural dos aços avaliados.

3.1 Diagramas de Fração de Fase em função da Temperatura – Estágio ETR

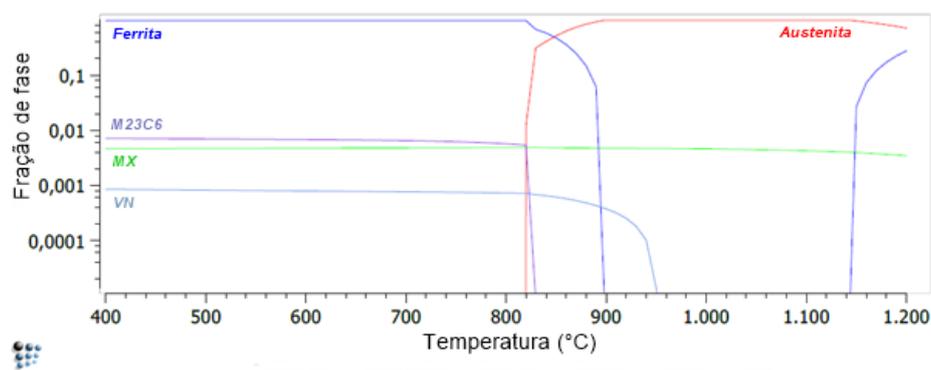


Figura 3. Diagrama de fração de fase em função da temperatura para a composição EUROFER 97

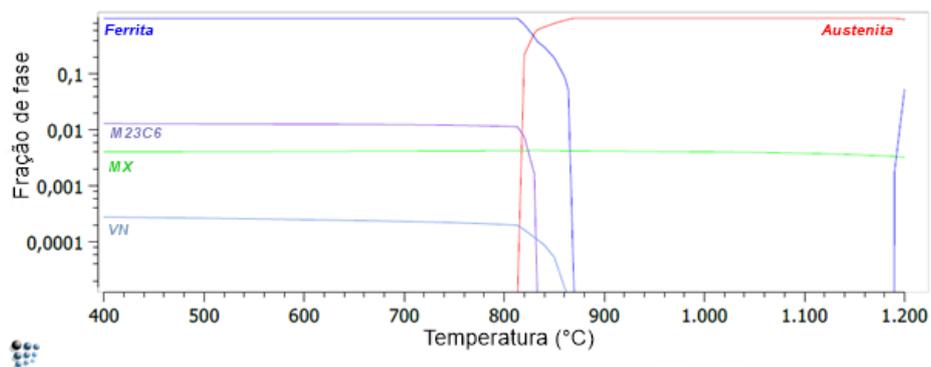


Figura 4. Diagrama de fração de fase em função da temperatura para a composição CNA2

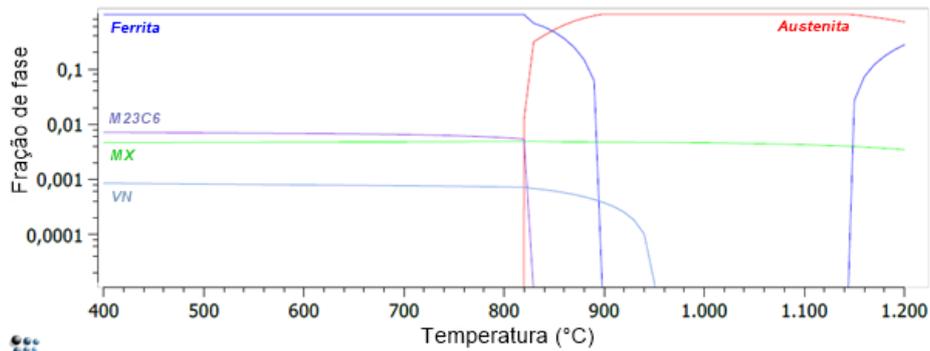


Figura 5. Diagrama de fração de fase em função da temperatura para a composição LFN1

3.2 Diagramas de Fração de Fase em função da Temperatura – Estágio EET

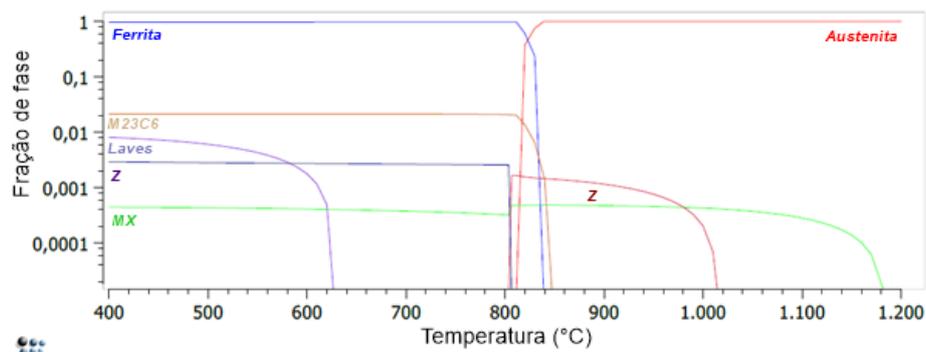


Figura 6 Diagrama de fração de fase em função da temperatura para a composição EUROFER 97

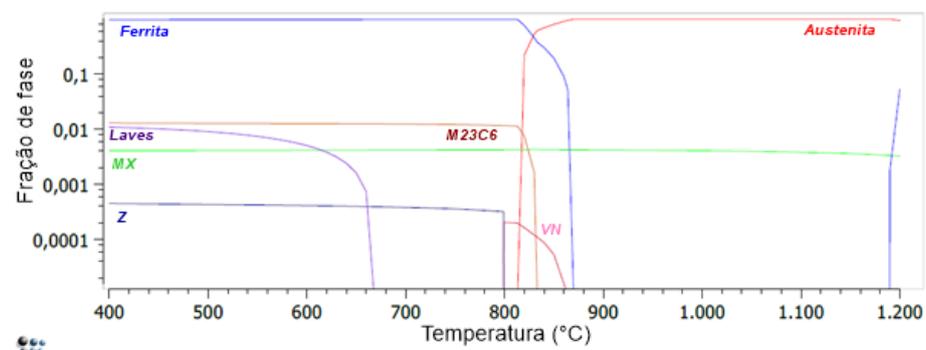


Figura 7. Diagrama de fração de fase em função da temperatura para a composição CNA2

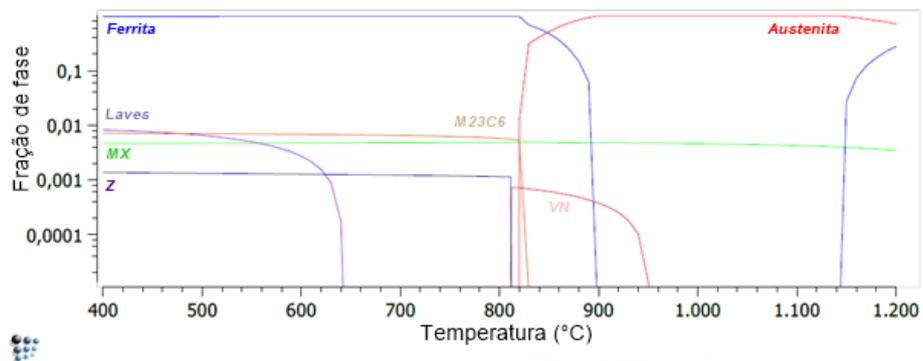


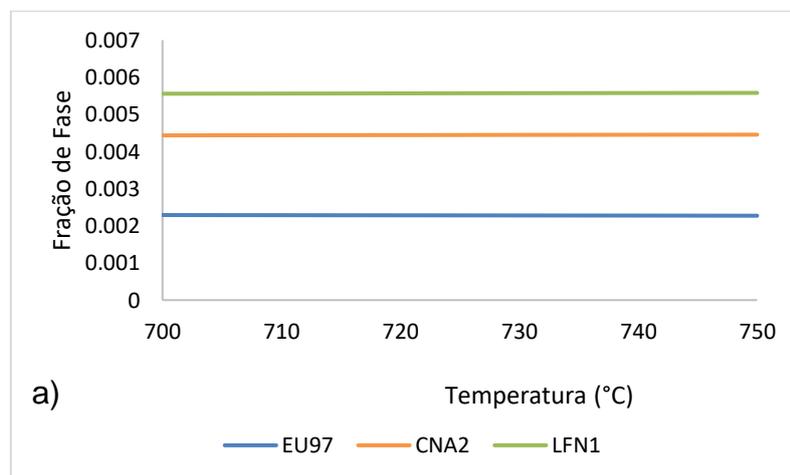
Figura 8. Diagrama de fração de fase em função da temperatura para a composição LFN1

3.3 Carbonitretos MX e carboneto M₂₃C₆: Frações de fase e coalescimento

Para a análise comparativa entre as frações de fase presentes, no estágio ETR, definiu-se o Coeficiente de Precipitação (CP) que estabelece a relação entre as frações de fase MX e M₂₃C₆ ($f[\text{MX}]/f[\text{M}_{23}\text{C}_6]$). Os valores de CP médio calculados para a faixa de temperatura usual na etapa de revenimento 700°C – 750°C, mostram que a composição química LFN1 apresenta o maior valor, conforme valores resumidos na Tabela 6. Os gráficos comparativos entre as quantidades de frações de fase estão representados na Figura 9.

Tabela 6. Análise das fases constituintes no ETR.

Composição	MX	M ₂₃ C ₆	CP
EU97	0,0023	0,0208	0,1106
CNA2	0,0045	0,0123	0,3659
LFN1	0,0056	0,0064	0,8750



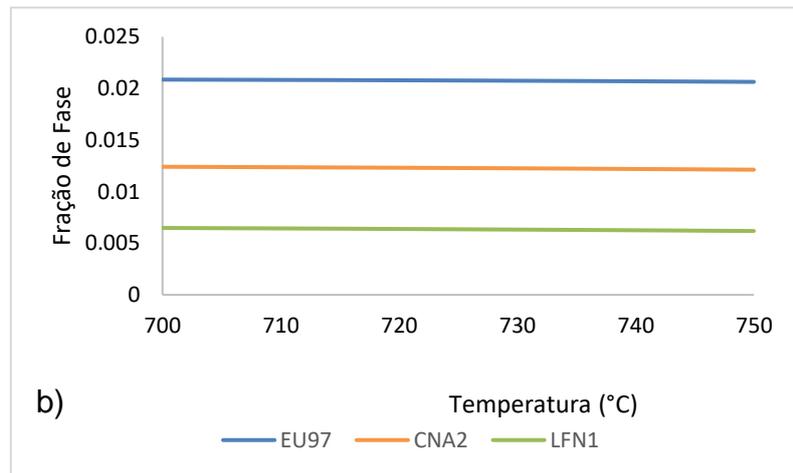


Figura 9. Comparativo entre as frações de fase no estágio ETR: a) MX, b) $M_{23}C_6$

Devido a uma maior quantidade de fase MX finamente dispersa e estável termicamente, que atua como barreira para a movimentação de interfaces após o envelhecimento, e pela redução da fração de fase $M_{23}C_6$, o resultado é uma microestrutura favorável para o aumento da resistência à fluência. A diminuição da presença do carboneto $M_{23}C_6$ é benéfica, pois o mesmo não apresenta boa estabilidade térmica e, portanto, coalesce, desta forma não atua como barreira efetiva para movimentação de interfaces durante o crescimento dos subgrãos [9].

A análise dos valores de fração de fases nos diferentes estágios mostra que apenas a fase MX apresenta uma mudança representativa entre os valores no ETR e no EET, conforme a Figura 10. A justificativa para essa alteração no valor da fração de fase é a nucleação e crescimento da fase Z, termodinamicamente mais estável nos aços 9-12% Cr resistentes ao calor. Sua nucleação ocorre na interface com o nitreto de vanádio (VN), estável em toda faixa de temperaturas no estágio ETR e ausente no EET até temperaturas na ordem de 800°C, que acaba por dissolver o precipitado, ilustrado na Figura 11 [5].

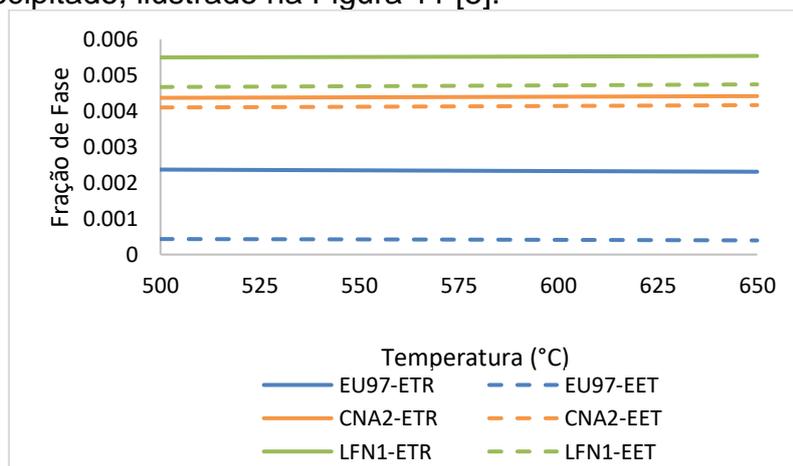


Figura 10. Comparativo entre as frações de fase do carbonitreto MX nos estágios ETR e EET

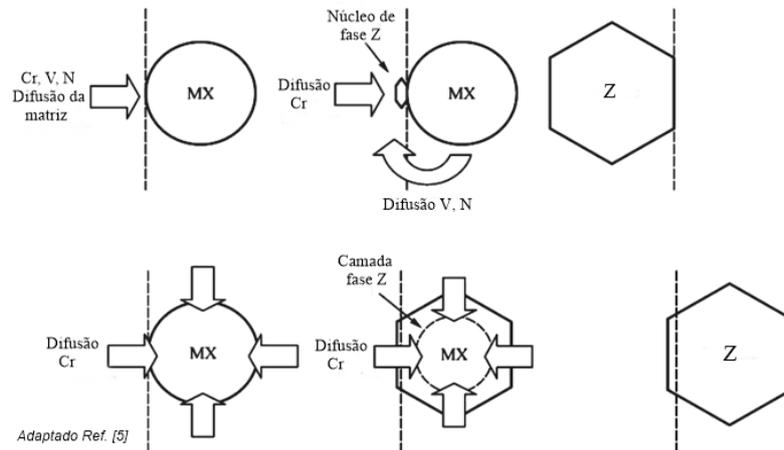


Figura 11. Dois possíveis modelos para a nucleação e crescimento da fase Z.

Os valores de fração de fase para os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ não apresentam alterações significativas quando comparados os diferentes estágios (ETR e EET). Entretanto, como já foi reportado na literatura, por meio de simulação termodinâmica e resultados experimentais, a influência dos elementos de liga Mn, V e W sobre o coalescimento do carboneto de cromo. A taxa de coalescimento na matriz ferrítica aumenta com a adição de Mn e diminui com a adição de V e W, uma vez que estes elementos de liga alteram o coeficiente de difusão do Cr na matriz. No entanto, V é mais eficaz que W. Em maiores intervalos de envelhecimento, o teor de V no carboneto aumenta e substitui os átomos de Fe e W, desta maneira desempenha um papel fundamental no controle do coalescimento desta fase [10-13]. A composição química LFN1 teoricamente apresentará menores taxas de coalescimento, já que possui o menor teor de Mn e o maior teor de V entre as composições simuladas.

3.4 Precipitação durante a exposição a longo prazo e a alta temperatura

Além dos carbonetos $M_{23}C_6$ e dos carbonitretos MX, existem outros dois precipitados não presentes na microestrutura inicial dos aços: a fase Laves e fase Z. Ambas precipitam durante a exposição a maiores intervalos de tempo nas temperaturas de operação. Os diagramas de frações de fases no estágio EET, diferentemente do estágio ETR, preveem a existência destas novas fases. A fase Z, já mencionada na seção 3.3, é o nitreto (CrVN) que apresenta a maior estabilidade termodinâmica para os aços 9% Cr, sua nucleação e crescimento conforme ilustrado na Figura 11.

Quanto ao efeito da fase Z sobre a integridade das propriedades mecânicas a temperaturas elevadas, a precipitação da fase Z é prejudicial. A mesma, ao precipitar às custas de uma fração dos precipitados MX benéficos, leva ao desaparecimento parcial ou total desses precipitados e a supressão do endurecimento desta fração de MX na microestrutura dos aços alto cromo resistentes ao calor [5].

As diferentes composições químicas avaliadas apresentam frações parciais de precipitados MX transformados em fase Z distintas. Justifica-se essa distinção de comportamento pelas diferentes quantidades de N na composição das ligas. A composição química do aço CNA2, com menor diferença de fração de fase, apresenta um teor de N em sua composição de 0,003 % em peso. Já a composição do aço Eurofer 97 apresenta o maior teor de nitrogênio e a maior diferença entre as

frações MX nos diferentes estágios. Desta forma, comprova-se que o controle do teor de N nas composições químicas reduz a formação da fase Z indesejável. As frações de fase para o nitreto CrVN para as diferentes composições químicas são ilustradas na Figura 10.

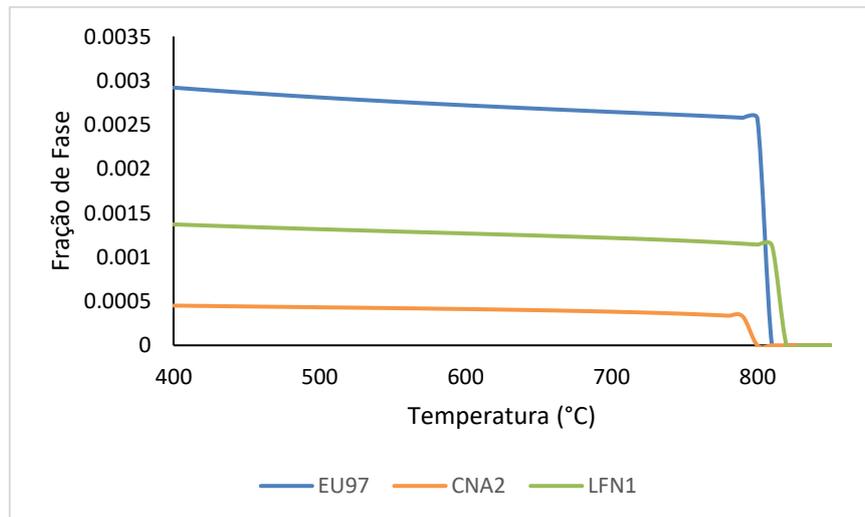


Figura 12. Fração de fase Z para as diferentes composições químicas investigadas

A fase de Laves é um precipitado intermetálico $[(Fe, Cr)_2(Mo, W)]$ presente nos aços resistentes ao calor após longos períodos de envelhecimento entre 500-700 °C. Apresenta-se como grandes partículas retangulares com uma interface coerente com os limites de grão e subgrãos na matriz martensítica (interface de nucleação) e geralmente é indesejável, portanto deve-se evitá-la nos aços alto cromo. Sua presença afeta as propriedades mecânicas do material, uma vez que sua formação consome o W dissolvido na matriz, o que reduz o efeito de endurecimento via solução sólida. Também, devido sua precipitação, a temperatura de transição dúctil-frágil desloca-se para direita e a energia de impacto diminui. [14]. Desta maneira, entende-se que os valores da fração de fases devem ser minimizados/controlados, pois sua formação é inevitável. O gráfico comparativo para as frações de fase Laves das composições químicas investigadas é apresentado na Figura 13.

A diferença entre os valores de fração de fase é influência direta da composição química dos aços. A composição do aço CNA2 apresenta 1,3% em peso de W, diferentemente das composições EU97 e LFN1 que apresentam 1% em peso. Aparentemente maiores valores de Si na matriz martensítica apresentam influência significativa na precipitação da fase Laves. Sua presença diminui a solubilidade do Mo e W na matriz, o que favorece a formação da fase Laves [5,15]. A composição química de LFN1 apresenta o teor de Si três vezes maior que a composição EU97, o que pode ser uma das justificativas para a diferença entre as frações de fase, uma vez que apresentam os mesmos teores de W e Cr em ambas composições.

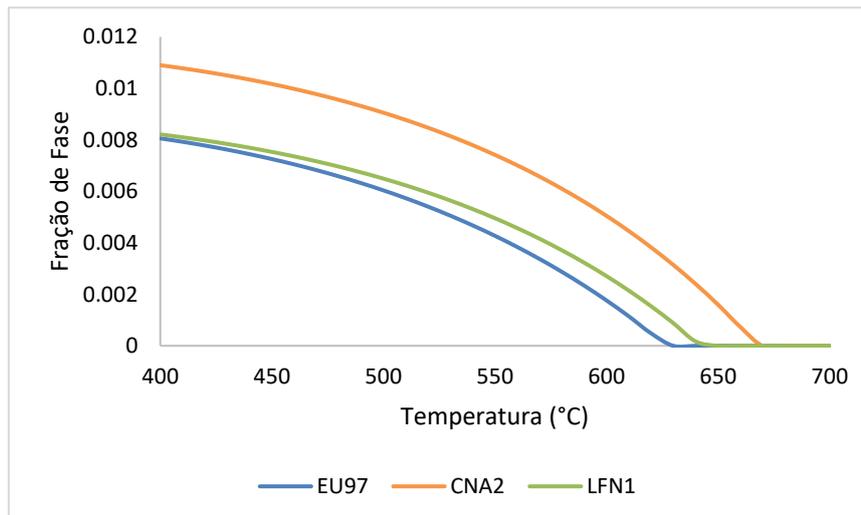


Figura 13. Comparativo entre os valores de fração de fase Laves, entre as diferentes composições químicas

4 CONCLUSÃO

O software MatCalc apresentou-se como uma ferramenta extremamente útil para a investigação sobre as frações de fases constituintes nos sistemas de multicomponentes propostos. As simulações permitiram a investigação sobre a estabilidade das fases nos aços resistentes ao calor para reatores nucleares avançados.

A composição química sugerida neste trabalho, com os valores nos máximos permitidos para Ti e V, formadores de carbonitretos e o mínimo da faixa de carbono, apresentou maior fração de fase MX e o menor valor para a fase $M_{23}C_6$, tanto no ETR como EET, mesmo com uma maior formação de fase Z comparado ao CNA2. Os teores mais elevados de V e o menor percentual de Mn na composição química LFN1 podem implicar em um controle mais eficiente sobre o coalescimento do $M_{23}C_6$. A quantidade da fase Laves presente para a composição LFN1 é semelhante a quantidade presente no aço EU97 e inferior a quantidade presente no CNA2.

Os resultados referentes às frações de fases, em função da temperatura nos diferentes estágios, mostram que a composição química LFN1 apresenta um potencial termodinâmico mais favorável para resultar em microestrutura com maior resistência à fluência que as demais composições avaliadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq e da Fundação Luiz Englert para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Srinivas Prasad BS, Rajkumar VB, Hari Kumar KC. Numerical simulation of precipitate evolution in ferritic–martensitic power plant steels. *Calphad*. 2012; 36:1-7.
2. Knezevic V, Sauthoff G, Vilk J, Inden G, Schneider A, Agamennone R, *et al.*

- Martensitic/Ferritic Super Heat-resistant 650°C Steels - Design and Testing of Model Alloys. *ISIJ International*. 2012; 42 (12):1505-1514.
3. Danon CA, Servant C. Thermodynamic Modeling in Reduced Activation Steels. *ISIJ International*. 2005; 45(6):903-912.
 4. Abe F, Taneike M, Sawada K. Alloy design of creep resistant 9Cr steel using a dispersion of nano-sized carbonitrides, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. 2007; 84:3-12
 5. Yan W, Wang W, Shan YY, Yang K. *Front. Mater. Sci*. 2013; 7(1):1-27.
 6. Tan L, Snead LL, Katoh Y. Development of new generation reduced activation ferritic-martensitic steels for advanced fusion reactors. *Journal of Nuclear Materials*. 2016; 478 :42-49.
 7. Tan L, Katoh Y, Tavassoli A-AF, Henry J, Rieth M, Sakasegawa H, *et al*. Recent status and improvement of reduced-activation ferritic-martensitic steels for high-temperature service. *Journal of Nuclear Materials*; 2016(479):515-523
 8. Kozeschnik E. *Modeling Solid-State Precipitation*. New York: Momentum Press, LLC; 2013.
 9. Tan L, Katoh Y, Tavassoli A-AF, Rieth M, Tanigawa H, Huang Q. RAFM Steels: Status and Enhancement for High-Temperature Performance In: 17th International Conference on Fusion Reactor Materials; 2015; Aachen, Germany 2015.
 10. Ravikiran, Mythili R, Raju S, Saroja S, Paneerselvam G, Jayakumar T, *et al*. *Bull Mater Sci* 2014; 37 (6): 1453-1460.
 11. Mythili R, Ravikiran, Vanaja J, Laha K, Saroja S, Jayakumar T, *et al*. Microstructural Modifications Due to Tungsten and Tantalum in 9Cr Reduced Activation Ferritic Martensitic Steels on Creep Exposure. *Procedia Engineering*. 2013; 55: 295-299.
 12. Xiao X, Liu G, Hu B, Wang J, Ma W. *J Mater Sci*, 2013, 48 (16): 5410 – 5419
 13. Xu Y, Zhang X, Tian Y, Chen C, Nan Y, He H, *et al*. Study on the nucleation and growth of M₂₃C₆ carbides in a 10% Cr martensite ferritic steel after long-term aging. *Materials Characterization*. 2016; 111: 122-127.
 14. Xia ZN, Wang C, Zhao F, Zhang G, Zhang L, Meng X. Laves Phase Formation and Its Effect on Mechanical Properties in P91 Steel. *Acta Metallurgica Sinica*, 2015; 28(10): 1238-1246.
 15. Chen S, Rong L, Effect of silicon on the microstructure and mechanical properties of reduced activation ferritic/martensitic steel. *Journal of Nuclear Materials*. 2015; 459: 13-19.
 16. I. Holzer, Modelling and Simulation of Strengthening in Complex Martensitic 9-12% Cr Steel and a Binary Fe-Cu Alloy. [tese de doutorado] Graz:Graz University of Technology 003B 2010