EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL E AVALIAÇÃO DE VIDA RESIDUAL DE JUNTAS SOLDADAS DE AÇOS 2¼Cr-1Mo ENVELHECIDAS EM SERVIÇO

Carlos Bruno Eckstein

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO 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 METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

_____
Prof. João Marcos Alcoforado Rebello, D.Sc.

_____
Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

_____
Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

_____
Prof. Carlos Sérgio da Costa Viana, Ph.D.

_____
Prof. Luiz Paulo Mendonça Brandão, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
DEZEMBRO DE 2002

ECKSTEIN, CARLOS BRUNO

Evolução Microestrutural e Avaliação de Vida Residual de Juntas Soldadas de Aços 2¼Cr-1Mo Envelhecidas em Serviço [Rio de Janeiro] 2002

IX, 215p. 29,7cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2002)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Evolução de fases e estudo da resposta mecânica sob fluência em juntas soldadas de aços 2¼Cr-1Mo envelhecidas em serviço.

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

À minha esposa Catia e filhas Letícia e Natália;

aos meus pais Marlene e Karl (in memoriam);

aos meus tios Marly e Hércules.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador João Marcos Alcoforado Rebello, pelo profissionalismo, dedicação e amizade com que apoiou e colaborou para que este trabalho se concretizasse.

Ao meu Co-orintador Luiz Henrique de Almeida, pela sua contribuição e apoio ao longo deste trabalho.

Ao amigo Eduardo Dias Lopes, que contribuiu desde o nascedouro deste trabalho.

A Roberto von Dohen Mendonça, que sempre apoiou e incentivou a realização deste trabalho.

Ao amigo Laudemiro Nogueira Jr., cuja colaboração foi fundamental para que este trabalho fosse concluído.

Aos amigos Brambilla e Alexandre da RPBC, e Jairo (in memorian) e Fernandes da REDUC que possibilitaram a obtenção das amostras utilizadas neste trabalho.

Aos amigos Ricardo Serfaty e Ediberto Bastos Tinoco que sempre me ajudaram e apoiaram durante estes anos.

À PETROBRAS por ter apoiado a realização deste trabalho.

À Biblioteca do CENPES, em especial à amiga e Bibliotecária Mônica Garcia, pelo profissionalismo.

Aos técnicos da COPPE e alunos de iniciação científica que colaboraram na preparação das amostras e disponibilização dos equipamentos de Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão.

Aos membros da banca Carlos Sérgio da Costa Viana, Luiz Paulo Mendonça Brandão e Fernando Luiz Bastian, pelo salutar debate que tanto valorizou este trabalho.

A todos aqueles que, de alguma forma, sempre acreditaram, incentivaram e apoiaram a realização deste trabalho.

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

EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL E COMPORTAMENTO EM REGIME DE FLUÊNCIA DE JUNTAS SOLDADAS DE AÇOS 2¼Cr-1Mo ENVELHECIDAS EM SERVIÇO

Carlos Bruno Eckstein

Dezembro/2002

Orientadores: João Marcos Alcoforado Rebello
Luiz Henrique de Almeida

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Juntas soldadas do aço 2¼Cr-1Mo sofrem transformações microestruturais que modificam sua resposta mecânica durante a vida operacional. Para avaliar os efeitos daquelas transformações, juntas soldadas envelhecidas em serviço foram estudadas através de ensaios de tração, fluência acelerada e dureza que foram correlacionados a parâmetros microestruturais obtidos por metalografia quantitativa por contagem sistemática de pontos e análise lineal. Foi observado que a distribuição de carbetos ao longo da junta soldada varia entre suas diferentes regiões, e que esta distribuição de carbetos se altera significativamente com o tempo em serviço, além da capacidade de absorção da deformação de cada região da junta soldada variar com a área livre de carbetos no contorno de grão. Também foi verificado que há uma boa correlação entre a taxa mínima e o tempo de duração do segundo estágio de fluência. Por último, foi demonstrado que este aço altera de tal forma a sua microestrutura nas condições do ensaio acelerado que a previsão de vida residual pelo método da "isotensão" deve conter um limite para a extensão das transformações microestruturais ocorridas para que os resultados sejam validados.

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

MICROSTRUCTURAL EVOLUTION AND MECHANICAL BEHAVIOUR ON CREEP OF 2¼Cr-1Mo STEEL WELDMENTS AGED IN SERVICE

Carlos Bruno Eckstein

December/2002

Advisors: João Marcos Alcoforado Rebello
Luiz Henrique de Almeida

Department: Metallurgical and Materials Engineering

2¼Cr-1Mo steel weldments aged in service were submitted to tension tests at room and service temperature, and to creep tests accelerated through temperature and stress. The mechanical tests results were correlated to microstructural parameters obtained by quantitative metalography, using systematic countings and lineal analysis. It was observed that the areas of the welded joints suffered significant modification in the carbide precipitation due to time in service. The capacity to absorb deformation during the tension test is related to the area of the weld joint wich shows the smallest area free from carbides at grain boundaries. It was also verified in the Monkman-Grant relation that it should be used life time consumed during creep second stage instead of time to rupture. This result would modify the approach to determine creep life design, because the Monkman-Grant relation is assumed in the Larson-Miller Parameter development. It was demonstrated that this steel alters in such a way its microstructure in the conditions of the accelerated creep tests, that residual life assessment using “isostress” method needs better methodology.

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO 1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5
II.1. Caracterização do Aço 2¼Cr-1Mo 5
II.1.1. Efeito dos Elementos de Liga 5
II.1.2. Microestrutura dos Aços 2¼Cr-1Mo 9
II.1.2.1. Metal Base 9
II.1.2.2. Principais Carbetos do Sistema Fe-Cr-Mo-C 11
II.1.2.3. Evolução da Microestrutura dos Aços Cr-Mo Submetida ao Revenido 17
II.1.2.4. Resumo das Sequências de Precipitação de Carbetos na Literatura 24
II.1.2.5. Efeito da Deformação sob Fluência na Precipitação de Carbetos 26
II.1.2.6. Carbetos em Aços Cr-Mo após Envelhecimento em Serviço 30
II.1.2.7. Configuração de uma Junta Soldada 38
II.2. Comportamento Mecânico e Danos por Fluência 47
II.2.1. Caracterização dos Danos em Soldas 48
II.2.2. Ensaios em Soldas de aço 2¼Cr-1Mo 51
II.2.3. Nucleação e Crescimento de Cavidades 52
II.2.3.1. Nucleação de Cavidades 52
II.2.3.1.1. Cinética da Nucleação 55
II.2.3.2. Mecanismos de Crescimento de Cavidades 56
II.2.3.2.1. Crescimento por Difusão de Lacunas sem Restrição 57
II.2.3.2.2. Crescimento por Difusão com Restrição 58
II.2.3.2.3. Modelo Crescimento por Difusão de Cavidades com Restrição 60
II.3. Métodos de Avaliação de Vida Residual em Regime de Fluência 62
II.3.1. Regras Simplificadas de Acúmulo de Danos 63
II.3.1.1. Regra de Robinson 63
II.3.1.2. Regra de Lieberman 64
II.3.1.3. Regras Mistas 65
II.3.1.4. Regras de Acúmulo de Dano Contínuo 66
II.3.1.4.1. Kachanov/Rabotinov 66
II.3.1.4.2. Conceito da Projeção “θ” 69
II.3.1.4.3. Método MPC Omega 71
II.3.2. Avaliação Através da Evolução Microestrutural 76
II.3.2.1. Desenvolvimento de Vazios 76
II.3.2.2. Parâmetro “A” 79
II.3.2.3. Distância entre Partículas “λ” 81
II.3.3. Métodos Paramétricos 83
II.3.3.1. Parâmetro de Larson-Miller (LM) 84
II.3.3.2. Parâmetro de Orr-Sherby-Dorn (OSD) 85
II.3.3.3. Parâmetro de Manson-Haferd (MH) 86
II.3.3.4. Parâmetro de Goldhoff-Sherby (GS) 86
II.3.3.5. Parâmetro White Le May (WL) 86
II.3.3.6. Método do Comprometimento Mínimo (MCM) 87
II.3.3.7. Acúmulo Linear de Dano 88
II.3.3.8. Método de Isotensão 88
III. MÉTODOS EXPERIMENTAIS 90
III.1. Materiais Empregados 90
III.2. Análise Química 91
III.3. Análise Metalográfica 92

III.3.1. Metalografia Qualitativa 92
III.3.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura 92
III.3.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão 92
III.3.2. Metalografia Quantitativa 95
III.3.2.1. Materiais como Recebidos 95
III.3.2.2. Corpos de Prova após Ensaio de Tração 96
III.3.2.3. Corpos de Prova após Ensaio de Fluência 96
III.4. Ensaios Mecânicos 96
III.4.1. Dureza 97
III.4.2. Tração 97
III.4.2.1. Temperatura Ambiente 97
III.4.2.2. Temperatura Elevada 98
III.4.3. Fluência 99
III.4.4. Impacto 100
IV – ANÁLISE MICROESTRUTURAL E RESULTADO DOS ENSAIOS 101
IV.1. Composição Química 101
IV.2. Microestrutura das Juntas Soldadas 102
IV.2.1. Junta Soldada Amostra 200 102
IV.2.2. Junta Soldada Amostra 210 104
IV.2.3. Junta Soldada Amostra 213 105
IV.2.4. Junta Soldada Amostra 215 107
IV.3. Metalografia Quantitativa 109
IV.3.1. Tamanho de Grão, D^{α} 110
IV.3.2. Frações Volumétricas, V_v 112
IV.3.2.1. Carbetos Totais, V_v^{c} 112
IV.3.2.2. Carbetos nos Contornos de Grão, $V_v^{c,cg}$ 115
IV.3.2.3. Carbetos Totais, V_v^{c} , após Ensaio de Fluência 119
IV.3.3. Densidade de Interfaces, S_v 122
IV.3.3.1.Densidade de Interfaces Ferrita-Ferrita, $S_v^{\alpha\alpha}$ 122
IV.3.3.2.Densidade de Interfaces Ferrita-Carbeto, S_v^{c} 125
IV.3.3.3.Densidade de Interfaces e Contornos de Grão Livre de Carbetos, $S_v^{cg,Livre}$ 127
IV.3.3.4.Densidade de Interfaces e Contornos de Grão Livre de Carbetos, $S_v^{cg,c}$ 130
IV.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão 132
IV.4.1. Região Intercrítica 132
IV.5. Ensaios Mecânicos 134
IV.5.1. Dureza 134
IV.5.2. Tração 136
IV.5.2.1. Temperatura Ambiente 136
IV.5.2.2. Temperatura Elevada 140
IV.5.3. Fluência Acelerada 143
IV.5.3.1. Resultados de Fluência da Amostra 200 144
IV.5.3.2. Resultados de Fluência da Amostra 210 146
IV.5.3.3. Resultados de Fluência da Amostra 213 148
IV.5.3.4. Resultados de Fluência da Amostra 215 150
IV.5.3.5. Relação de Monkman-Grant 151
IV.5.3.6. Evolução da Taxa Mínima de Fluência 153
IV.5.3.7. Evolução da Duração de Cada Estágio de Fluência 154
IV.5.3.7.1. Segundo Estágio de Fluência – t_2 154
IV.5.3.7.2. Terceiro Estágio de Fluência – t_3 155

IV.5.3.7.3. Tempo de Ruptura em Fluência – t_R 157
IV.5.3.8. Evolução da Deformação em Cada Estágio de Fluência 157
IV.5.3.8.1. Evolução da Deformação no Segundo Estágio de Fluência – ε_2 157
IV.5.3.8.2. Evolução da Deformação no Terceiro Estágio de Fluência – ε_3 158
IV.5.3.8.3. Evolução da Deformação na Fratura - ε_R 159
IV.5.4. Impacto 160
V.DISCUSSÃO 162
V.1. Microestrutura 162
V.1.1. Distribuição de Fases na Junta Soldada 162
V.1.2. Carbetos 165
V.1.2.1. Evolução da Fração Volumétrica 165
V.1.2.2. Evolução da Densidade de Interfaces 167
V.2. Dureza 168
V.3. Propriedades sob Tração 169
V.3.1. Ensaios na Temperatura Ambiente 169
V.3.2. Ensaios a 570ºC 169
V.4. Propriedades sob Fluência 170
V.5. Avaliação da Vida Residual 180
V.5.1. Avaliação pela Microestrutura 180
V.5.2. Avaliação por Ensaios Acelerados – Limitações 181
V.5.3. Alterações Microestruturais X Ensaios Acelerados 183
V.6. Ensaios Charpy 185
VI . CONCLUSÕES 186
VII. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS 188
VIII . REFERÊNCIAS 190

I. INTRODUÇÃO

Diversos e importantes setores da indústria, tais como petróleo, petroquímica, e usinas termoelétricas, têm em suas plantas industriais componentes que operam em temperaturas elevadas submetidos às condições de fluência. Para garantir uma operação segura destas unidades, diversos códigos de projeto foram desenvolvidos em vários países com o intuito de minimizar a probabilidade de falha ao longo da vida estimada destas unidades industriais, as quais têm em sua maioria o padrão de projeto 100.000 (cem mil) horas de operação, embora existam projetos, como os da área de geração de energia elétrica, onde esta expectativa atinge a 250.000 (duzentos e cinqüenta mil) horas. No entanto, muitas instalações industriais estão se aproximando, ou até ultrapassando, a sua vida estimada em projeto, o que fez surgir a necessidade de se estabelecer o tempo de vida remanescente das mesmas, de forma a permitir a extensão de sua vida útil, isto é, operar além do tempo de vida determinado no seu projeto original. Esta idéia se baseou na constatação de que os códigos de projeto eram conservativos, o que permitiria uma extensão na vida operacional daquelas instalações industriais. A extensão de vida conjuga diversos interesses, tais como:

1. O grande custo em se descomissionar uma planta existente, e construir-se uma nova;

2. As dificuldades de aprovação para instalação de novas plantas com base nos cada vez mais exigentes órgãos de controle ambiental;

3. O fato de que, embora a vida útil estabelecida em projeto tenha sido extinguida, existe a dúvida se todos os componentes da planta tenham atingido este ponto, pois é sabido que os códigos de projeto são conservativos, e que apenas algumas áreas críticas é que poderiam sofrer danos em grande quantidade.

Como é sabido, o acúmulo de danos em regime de fluência é função do tempo e influenciado pelo histórico de tensões e temperaturas a que o equipamento foi submetido durante sua vida em serviço. Com a pretensão de se estender a operação das plantas industriais, veio a necessidade de se quantificar o tempo "real" de vida consumida de cada componente nos equipamentos das plantas industriais. Para tal, a comunidade de técnicos passou a avaliar as transformações que o material sofre ao

longo de sua vida em serviço, de forma a determinar quando o mesmo exaure sua capacidade de suportar as condições de serviço.

Esta abordagem do problema conduziu ao monitoramento de como os mecanismos de acúmulo de danos atuavam no material, e assim poder determinar uma relação entre a quantidade de danos com a fração de vida consumida, permitindo que fossem determinados critérios para a avaliação da vida residual sob fluência.

A avaliação de vida residual através da quantificação dos danos acumulados requer um prévio conhecimento de como eles evoluem ao longo do tempo nos materiais. No entanto, deve-se ter em mente que a quantificação exata dos danos está limitada pelo fato de que, em grande parte dos projetos, não é considerado o número de partidas/paradas para manutenção que uma unidade industrial deve sofrer, nem são devidamente consideradas as situações anormais de emergências ou picos operacionais a que as mesmas são submetidas ao longo do seu período de serviço.

O fenômeno de acúmulo de danos por fluência tem sua cinética influenciada pela tensão (σ) e temperatura (T) aplicadas, além do tempo (t) a que o material está submetido às mesmas. Então, a partir da necessidade de se determinar a vida em serviço dos materiais que operam em regime de fluência, foram estabelecidas algumas técnicas para avaliação de vida residual, as quais assumem considerações sobre a cinética de acúmulo de danos, nem sempre exatos como será visto, dando origem a critérios que se prestam para orientar os responsáveis pela integridade das plantas industriais de qual procedimento de manutenção deverá seguir para garantir uma operação segura das mesmas.

Como um dos aços mais utilizados na fabricação de componentes que operam em regime de fluência, o que torna importante o estudo de como este aço se comporta em serviço. A avaliação da vida residual de equipamentos fabricados com o aço 2¼Cr-1Mo vem sendo baseada na evolução da microestrutura do material, sendo inferido frações de vida consumida conforme haja presença de "vazios de fluência", formação de microtrincas ou evolução das mesmas a macrotrincas que conduzirão à ruptura do equipamento. Entretanto, a microestrutura deste aço é tipicamente formada por uma matriz de ferrita e ou bainita com carbetos embebidos, cuja morfologia, distribuição, granulometria e composição variam com o histórico térmico a que foram expostos, incluindo-se neste caso todos os tratamentos térmicos de fabricação e montagem, mas também, e principalmente, às condições de serviço (temperatura e tensão) a que o aço

foi submetido durante a sua vida em serviço. Como será visto, esta liga forma carbetos metaestáveis, os quais se transformam em outros mais estáveis durante o longo revenido a que são expostos em operação.

Como a liga em questão apresenta mudança no tipo dos carbetos existentes, é de se esperar também que a sua resposta mecânica seja alterada ao longo de sua vida em serviço, pois a mesma dependerá da microestrutura presente a cada instante. Já que a nucleação e crescimento de vazios de fluência constituem um fenômeno interfacial, a evolução dos diversos tipos de interface carbeto-matriz, ou carbeto-contorno de grão, deve contribuir significativamente com a vida residual de equipamentos fabricados com este aço.

A observação de diversas trincas e fraturas analisadas mostrou uma acentuada relação entre as juntas soldadas e a ocorrência de vazios de fluência em equipamentos industriais, em particular na zona termicamente afetada (ZTA) pelo calor, região esta que, devido a sua natureza, apresenta um gradiente microestrutural, o qual é função do ciclo térmico da soldagem aplicado. Nos equipamentos industriais, esta região tem sido um foco de ocorrência de falhas por fluência, o que torna de suma importância a caracterização da evolução das microestruturas nas juntas soldadas, pois cada região da ZTA deverá apresentar uma cinética particular, visto que as suas microestruturas iniciais diferem bastante entre si.

Como se pode perceber, devido à natureza do fenômeno de fluência, a determinação do limite resistência à fluência, parâmetro utilizado no projeto dos equipamentos, é feita por extrapolação de resultados provenientes de ensaios acelerados de fluência cuja duração não ultrapassa a 10% do tempo de vida de projeto. Este fato mostra que desde o projeto, há incertezas quanto aos valores utilizados e, conseqüentemente, também há incertezas na vida real de projeto dos componentes. O problema que se enfrenta é como tratar estas incertezas quando se está avaliando uma junta soldada, onde se tem um gradiente microestrutural para complicar ainda mais o comportamento do material.

Sabendo que os aços ao Cromo-Molibdênio têm como mecanismo principal de endurecimento da matriz a formação de carbetos sabidamente metaestáveis, e que por esta razão eles são os responsáveis pelas alterações microestruturais durante o serviço em condições de fluência, torna-se importante conhecer como este fenômeno influencia as propriedades mecânicas destes aços. Indo um pouco mais além, é preciso aprofundar

o conhecimento de como a microestrutura influencia na resistência à fluência, não perdendo de vista como as condições de ensaio podem comprometer a confiabilidade de seus resultados, pois tanto a determinação dos parâmetros de projeto quanto a avaliação da vida residual de material envelhecido em serviço se baseiam em ensaios acelerados de fluência.

Perante as incertezas ainda existentes, torna-se importante entender como a evolução da microestrutura ocorre ao longo do tempo em serviço. Assim, o objetivo deste trabalho é estudar a distribuição de carbetos nas regiões de juntas soldadas de aço 2¼Cr-1Mo observando a evolução da microestrutura com o tempo de envelhecimento em serviço, avaliando os parâmetros metalográficos: fração volumétrica (V_v) e densidade de interfaces (S_v). Também é objetivo deste trabalho avaliar a vida residual das amostras de juntas soldadas envelhecidas em serviço através de ensaios acelerados de fluência.

Para realizar este estudo, foram selecionados três materiais envelhecidos (108.000, 130.000 e 150.000 horas em serviço) e um virgem para o estudo. Foram obtidos corpos de prova das juntas soldadas para ensaios de fluência, tração (à quente e a frio) e microdureza, além de corpos de prova para ensaio de impacto "Charpy" nos metais de base. Nas diversas regiões que compõem a junta soldada (metal de base, região intercrítica, região de grãos finos, região de grãos grosseiros e metal de solda), sendo a metalografia quantitativa realizada a partir de imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e com a ajuda de um Analisador de Imagens acoplado ao mesmo, onde parâmetros microestruturais foram levantados e correlacionados com as propriedades mecânicas. Também foi apresentada a evolução da microestrutura ao longo da vida em operação deste tipo de liga.

Desta forma, obteve-se um conjunto de informações a respeito de como as alterações na microestrutura desenvolvidas nesta liga após longos períodos em operação influenciam na vida dos equipamentos, vindo a contribuir para esclarecer porque as zonas termicamente afetadas reagem ao fenômeno de fluência levando a uma fratura precoce neste aço.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O desenvolvimento da família de aços ao Cromo e Molibdênio (Cr-Mo) se deu pela necessidade de melhorar as características de resistência a deformação à quente em serviço dos aços ao carbono, visto que diversas condições de serviço assim o exigiam.

A seguir serão explorados tópicos sobre os aços ao Cr-Mo, destacando particularmente o aço 2¼Cr-1Mo, cuja importância advém do fato de ser um dos mais utilizados na fabricação de componentes de equipamentos para uso em regime de fluência, o que significa dizer que se tem uma quantidade enorme de equipamentos com este aço, espalhados pelos parques industriais no Brasil e no exterior, distribuídos nas mais diversas atividades industriais.

A revisão bibliográfica que se segue concentra-se na caracterização da evolução microestrutural do aço 2¼Cr-1Mo quando exposto às condições de serviço em regime de fluência, e também nos métodos de previsão de propriedades mecânicas após longos períodos em serviço, bem como nas principais metodologias para determinação da vida residual de materiais que já estiveram em serviço.

II.1. Caracterização do Aço 2¼Cr-1Mo

II.1.1. Efeito dos Elementos de Liga

O **Carbono** é um elemento promotor da resistência mecânica nos aços, cujo efeito pode ser atribuído individualmente ou pela conjugação das contribuições a seguir:

1. Combina-se com outros elementos para produzir a precipitação de carbetos;
2. Influencia na cinética da tranformação da austenita, promovendo a formação de microconstituintes transformados a baixas temperaturas, isto é, influencia diretamente na microestrutura final;
3. Interage em solução sólida com outros elementos de liga e discordâncias.

O carbono se combina com outros elementos formadores de carbetos adicionados para promover resistência à fluência e a tração no aço, tais como: molibdênio, cromo, vanádio, nióbio e titânio. A morfologia dos carbetos e sua distribuição dependem das

concentrações dos elementos de liga e do ciclo térmico aplicado ao material, incluindo a fabricação do aço, a montagem do equipamento, e as condições de serviço. Um dos problemas para se manter a resistência à fluência é o coalescimento dos carbetos a temperaturas elevadas, o que modifica a microestrutura inicial, em particular a distância entre partículas, tida como característica importante no controle desta propriedade [1]. Woodhead e Quarrell [2] estudando ligas ternárias do tipo Fe-Cr-C, Fe-Mo-C, Fe-V-C e Fe-Ti-C, concluíram que a concentração de carbono no aço que possibilita obter-se o ponto ótimo nas propriedades mecânicas sob fluência é de 0,1-0,2% em peso. Este limite é importante, pois estes aços precisam apresentar boa soldabilidade, já que este é o método mais utilizado na fabricação e montagem de equipamentos de processo para a indústria.

O efeito do carbono na tensão de ruptura à quente dos aços 2¼Cr-1Mo mostra-se dependente da temperatura de teste [3]. Quando comparados os resultados de ensaios realizados em aços com 0,003%C e 0,035%C a 565°C, nenhum efeito foi verificado, mas no caso de um aço com 0,12% C na mesma temperatura, houve um aumento considerável na tensão de ruptura [3,4]. Em temperaturas mais baixas, 455° e 510°C, os aços com 0,12 e 0,035%C apresentaram resposta mecânica similar, enquanto que o aço com 0,003%C, mostrou-se bem menos resistente [3,4]. O crédito pelo comportamento do aço com 0,003%C se deve ao fato do mesmo apresentar poucos carbetos precipitados ao longo de sua microestrutura, o que reduz o efeito de travamento das discordâncias. Ainda com relação ao carbono, Campbell [5] em testes de ruptura entre 565° e 650°C de metais de solda de 2¼Cr-1Mo depositados, verificou que acima de 0,04%C não há alteração na resistência a tração à quente, o que assumiu como um indicativo de que o efeito do carbono é menos efetivo acima de 565°C.

Do que foi apresentado, fica evidente que a contribuição do carbono depende em como ele está distribuído pelas fases existentes ao longo da microestrutura do aço. Fica evidente que a formação das fases finais na microestrutura, bem como a distribuição do carbono pelas mesmas, é função do ciclo térmico a que o aço foi exposto, pois este ciclo definirá a cinética de formação e transformação das fases.

O **Molibdênio** é o elemento de liga que em solução sólida contribui de maneira decisiva, muito mais do que qualquer um outro, para a resistência a fluência dos aços ferríticos [6]. O molibdênio não é um forte formador de carbetos, mas em contrapartida

é um excelente endurecedor por solução sólida. É sabido que adições acima de 1% de Mo não conduzem ao aumento da resistência mecânica do material [7]. O efeito de endurecimento da matriz pela precipitação a posteriori de M_2C intragranularmente (endurecimento secundário), só é significativo para teores acima de 1% de Mo (pois nestes teores a quantidade de carbetos formada torna-se significativa), além do efeito ser mais eficaz nos aços temperados e revenidos do que nos aços normalizados e revenidos [8].

A precipitação de carbetos de molibdênio aumenta a resistência à fluência e a tração do aço, mesmo com a queda na concentração de Mo em solução sólida na matriz, pois parte dele se combina com o carbono para dar origem aos carbetos. O carbeto mais efetivo é o Mo_2C, principalmente quando precipitado na forma acicular [9]. Esta morfologia já foi observada tanto na bainita quanto na ferrita, verificando-se que o carbeto é mais estável, a temperaturas elevadas, na ferrita do que na bainita [10]. Vale lembrar que Irvine e Pickering [8] observaram em seu estudo sobre o revenido de aços baixa liga que teores de molibdênio inferiores a 0,47% tornavam o $M_{23}C_6$ como o carbeto mais estável para a estrutura, e que teores superiores a 0,90% tornavam o M_6C o mais estável, além do fato de não se observar a formação dos carbetos intermediários M_aC_b e $M_{23}C_6$ com concentrações de molibdênio a partir de 3,07%.

O **Cromo** contribui para as propriedades deste aço atuando como:

1. Endurecedor da matriz por solução sólida;
2. Formador de carbetos;
3. Promotor da melhoria na resistência à corrosão em temperaturas elevadas;
4. Eliminador da grafitização em teores superiores a 1%.

A sua energia de interação com as discordâncias é baixa, mas sua interação com o carbono na ferrita é alta, conduzindo à formação de pares cromo-carbono que interagem com as discordâncias restringindo seu movimento [7]. Os carbetos de cromo $M_{23}C_6$ e M_7C_3 aumentam a resistência à fluência de maneira significativa a temperaturas abaixo de 500°C, mas este efeito benéfico é limitado acima de 600°C devido aos mesmos coalescerem rapidamente nesta faixa de temperatura [10]. Shaw [11] constatou que o aumento da concentração de cromo reduzia a resistência à fluência do aço, além de reduzir a quantidade do carbeto M_2C, rico em Mo, favorecendo a formação do tipo

M_6C. Klueh e Swindeman [12] mostraram que adições acima de 2,25% de cromo não provocavam alterações significativas na resistência à fluência e à tração do aço. Como efeito benéfico do aumento do teor de cromo tem-se a melhora na resistência a oxidação e a corrosão, bem como na endurecibilidade. Ainda pode-se citar a eliminação da grafitização com adições de pelo menos 1% de Cr. Elevados teores de Cr tendem a formar carbetos mais estáveis, o que torna atrativa a utilização do material em ambientes com hidrogênio, pois os carbetos resistem ao ataque de meios que geram este elemento [12].

O **Manganês** e o **Silício** são elementos substitucionais, que no caso do manganês, por ter tamanho atômico semelhante ao do ferro, não contribui de forma significativa para o endurecimento por solução sólida da matriz. Shaw [11] observou que o manganês e o silício promovem a formação do carbeto M_6C e que por isso podem ser considerados como deletérios às propriedades a altas temperaturas. Observou-se também que o aumento na presença de silício reduz a quantidade de Mo_2C formado.

O **Vanádio** é adicionado para aumentar a dureza, tensão de ruptura sob tração a frio e a resistência à quente do aço 2¼Cr-1Mo. Sua adição é limitada a 0,25%, devido ao seu efeito de aumentar a susceptibilidade ao trincamento por reaquecimento. O vanádio é um poderoso formador de carbetos [13,14], dando origem comumente ao V_4C_3, cuja morfologia é de granulação fina. No entanto, ele só é estável até 600°C, coalescendo rapidamente acima desta temperatura [15]. Uma característica bastante interessante é o fato do vanádio ser um formador de carbetos mais poderoso do que o molibdênio, o que promove primeiro a precipitação do carbeto de vanádio, mantendo assim o enrijecimento por solução sólida pelo molibdênio. O vanádio tem como característica promover o efeito "endurecimento secundário", o qual é sensível a teores deste elemento a partir de 0,10%, sendo mais efetivo nos aços normalizados do que nos temperados [8].

O **Titânio** aumenta a resistência mecânica à quente pela formação do carbeto TiC, que se precipita finamente disperso na matriz. Pilling e colaboradores [16] observaram que adições de 0,04% de Ti no aço 2¼Cr-1Mo aumentavam de significativamente a resistência à fluência, e que os carbetos de cromo e molibdênio mostraram maior estabilidade com adições de titânio, reduzindo consideravelmente a taxa mínima de fluência, embora o tempo de ruptura tivesse permanecido praticamente o mesmo. Estas

observações levam a crer que os carbetos que solubilizam o titânio em sua estrutura tornam-se mais estáveis, ao que se soma a resistência ao coalescimento do carbeto de titânio quando exposto a temperaturas elevadas. O titânio tem ação intermediária entre as do vanádio e nióbio na formação de carbetos, sendo o seu efeito no endurecimento secundário observado a partir de 0,06% mas demonstrando baixa influência para concentrações acima de 0,38%, mostrando resposta mais acentuada nas estruturas temperadas do que nas normalizadas, valendo ainda destacar que sua efetividade não se compara às de vanádio e molibdênio [8].

O **Nióbio** forma carbetos mais estáveis do que o titânio e o vanádio, sendo os mesmos mais resistentes ao coalescimento a altas temperaturas. Para se dissolver estes carbetos é necessário atingir temperaturas da ordem de 1400°C [8]. A resistência a tração são melhoradas com adições de nióbio, pois o mesmo precipita-se na forma de carbetos enrijecendo a matriz. Pode-se destacar que, como os carbetos de nióbio são estáveis em temperaturas elevadas, ele age como promotor do aumento da resistência à fluência e tração à quente, sendo adicionado na faixa de 0,25% em alguns aços da família Cr-Mo.

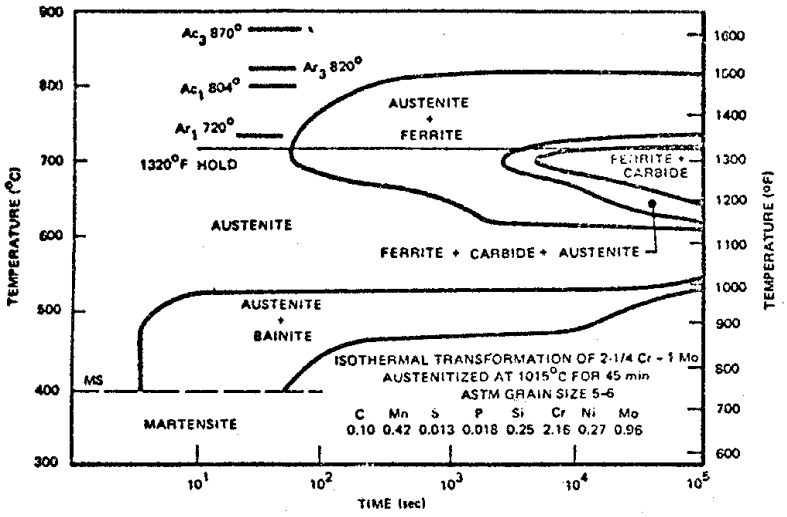
Impurezas, tais como enxôfre, fósforo, estanho, antimônio e arsênio são responsáveis pela "fragilização ao revenido" [17], que se caracteriza pela segregação destas impurezas para as vizinhanças dos contornos de grão quando aquecidos a temperaturas na faixa entre 370 e 540°C, baixando a energia de coesão atômica local, e com isso originando perda de ductilidade e tenacidade na temperatura ambiente. Para evitar a ocorrência deste mecanismo de deterioração, a quantidade total destas impurezas é controlada na fabricação do aço, de forma a que não ultrapasse limites seguros que são determinados por índices determinados empiricamente, cujos principais são "$\overline{X}$", proposto por Bruscato [17], e *"J"* proposto por Watanabe [18].

II.1.2. Microestrutura dos Aços 2¼Cr-1Mo

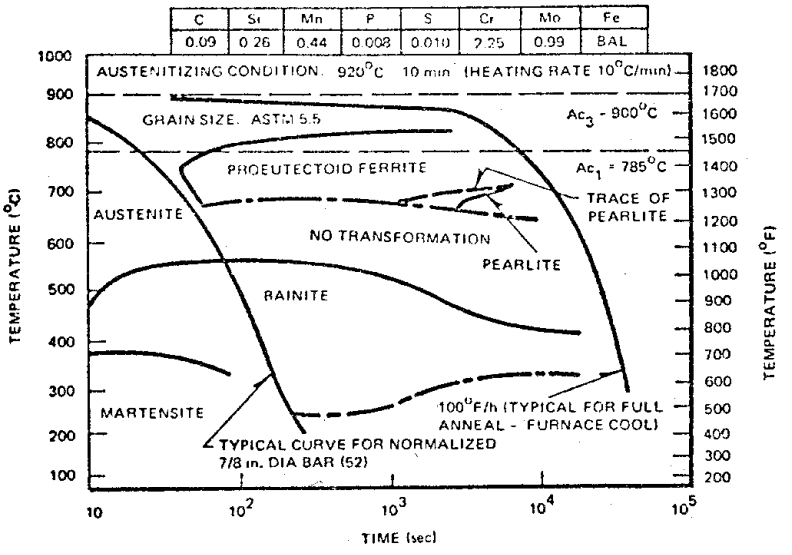
II.1.2.1. Metal de Base

Os microconstituintes possíveis de serem encontrados no aço 2¼Cr-1Mo são: martensita, bainita, perlita, ferrita e carbetos. A curva de transformação da austenita nestes aços pode ser vista na Figura II.1. Nela observa-se a forte tendência deste aço em formar microestruturas com a presença de bainita, bem como a formação de martensita,

que pode se conjugar à formação da bainita em uma grande faixa de velocidades de resfriamento. Para a formação de microestruturas com ferrita proeutetóide e perlita, é necessário que se mantenha uma velocidade de resfriamento bastante lenta, ou seja, aplicado um tratamento isotérmico.



(a)



(b)

Figura II.1 – Aço 2¼Cr-1Mo (a) curvas TTT e (b) curvas CCT [19].

A seguir estão descritas as principais condições de tratamento térmico [20] em que este aço é especificado para fornecimento:

Recozimento Completo consiste de austenitização até 925ºC, resfriamento no forno com uma taxa de 50°C/hora até 670°C, que é inferior a temperatura do "nariz" da curva de transformação ferrita-perlita, e então resfriado ao ar até a temperatura ambiente, o que dá origem a uma microestrutura composta por ferrita mais carbetos dispersos;

1. Recozimento Isotérmico consiste de austenitização a 925ºC com resfriamento até uma temperatura em torno de 730º C, sendo mantido nesta temperatura por 2 horas de forma a transformar a austenita em uma mistura de ferrita e perlita;
2. Normalizado e Revenido consistindo de austenitização a 925ºC e resfriamento ao ar e posterior revenido a, no mínimo, 675°C, sendo recomendado 50°C acima da temperatura de serviço, dando origem a uma microestrutura bainítica mais martensita revenida;
3. Temperado e Revenido consistindo de austenitização a 925º C seguido de resfriamento em óleo, e posterior revenido a, no mínimo, 675°C, sendo recomendado 50°C acima da temperatura de serviço, cuja microestrutura final, que em contraste com o tratamento de normalização, é basicamente martensita revenida mais bainita.

II.1.2.2. Principais Carbetos do Sistema Fe-Cr-Mo-C

O **Carbeto-ε** é encontrado após o primeiro estágio de revenimento (temperatura inferior a 200°C) em aços com teor de carbono em torno de 0,2% [21,22], tendo sido detectado por Baker e Nutting [22]. Sua estrutura cristalina é hexagonal compacta, e a morfologia comumente encontrada é a de agulhas [23]. Pode ser representado pela fórmula Fe_xC, cujo valor de "x" proposto é 2,4 [24], embora ainda seja alvo de discussão.

O tipo **MC** tem uma estrutura cúbica tipo NaCl, só encontrado no aço 2¼Cr-1Mo quando há adição de vanádio, nióbio ou titânio, dando origem aos carbetos VC, NbC ou TiC respectivamente. Há uma pequena solubilidade de ferro, cromo e molibdênio no MC [2].

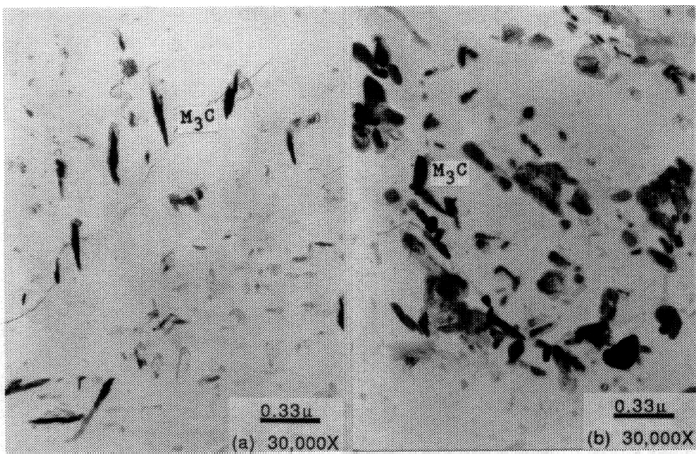
O tipo **M_3C** é rico em ferro e apresenta estrutura cristalina ortorrômbica como a do Fe_3C [25]. O molibdênio tem solubilidade limitada neste carbeto, enquanto que o cromo substitui átomos de Fe na sua estrutura, e sua solubilidade aumenta com a temperatura, vindo a enriquecer mais rapidamente as partículas menores em microestruturas

bainíticas, observando-se que na bainita de regiões com misturas de ferrita mais bainita, este efeito é significativamente menor [26,27], e também contribui para retardar o crescimento da perlita [28].

Com relação a nucleação do M_3C, foi observado que durante a sua formação não se verifica aumento no número de precipitados ocorre, o que sugere a transformação *in situ* do carbeto-ε para cementita [28]. Seal e Honeycombe [29] estudaram aços contendo cromo e vanádio, e concluíram que a cementita se nucleava dentro das agulhas de martensita e não nos seus contornos. Após a formação do M_3C, não são observadas novas nucleações na matriz nem mudança na sua forma, exceto pelo coalescimento que é retardado pela presença de Mo na liga, sendo que em aços recristalizados eles são ainda mais resistentes ao coalescimento [30].

O M_3C é instável nos aços 2¼Cr-1Mo, e se transforma em carbetos mais estáveis durante o revenido. Ele se apresenta com morfologia acicular ou globular conforme Figura II.2. Outro ponto importante de discussão sobre este carbeto é a sua influência na formação dos demais precipitados ao longo do revenido, pois devido ao M_3C se precipitar finamente disperso em martensitas revenidas, e com dimensões grosseiras na ferrita da bainita, a dissolução das partículas finas ocorre de forma mais rápida antecipando assim o efeito do endurecimento secundário em microestruturas martensíticas, já que a dissolução do M_3C forneceria o carbono para a precipitação dos carbetos subseqüentes [7].

O tipo $\mathbf{M_aC_b}$ foi encontrado por Kuo [31] e estudado em detalhes por Dyson e Andrews [32], que propuseram representá-lo pela fórmula Fe_2MoC, que é equivalente a M_3C. Esta representação se deveu ao fato deste carbeto ter apresentado uma estrutura cristalina ortorrômbica, semelhante a da cementita, cujos parâmetros eram: a_0 = 16,27±0,02, b_0 = 10,03±0,01 e c_0 = 11,32±0,01 $\mathring{A}$. O Fe_2MoC ou M_3C, poderia formar uma fase intermediária entre o Fe_3C e o M_6C, visto que sua relação $\frac{Mo \times 100}{Mo + Fe}$ % fica em torno de 30-56%, o que tornaria mais fácil a sua transformação para M_6C, já que estaria mais próximo da relação atômica deste carbeto. O Cr tende a alterar a taxa de transformação, isto é, 1% Cr retarda a formação de Fe_2MoC.



(a) (b)

Figura II.2 – Carbetos do tipo M_3C em metal de solda de 2¼Cr-1Mo (a) como soldado e (b) após tratamento térmico de pós soldagem [33].

O tipo **M_2X** [2,31] tem estrutura hexagonal, formando nos aços 2¼Cr-1Mo o carbonitreto $(Cr,Mo)_2(C,N)$, que apresenta solubilidade de vanádio, precipitando-se especialmente no metal de solda [35].

O tipo **M_2C** (Mo_2C) é rico em molibdênio com estrutura hexagonal compacta [2,31], com considerável solubilidade de cromo e vanádio. Ele é tipicamente de granulação fina com morfologias, Figura II.3 [36]:

1. de agregados densos de fibras paralelas;
2. alotriomorfa de precipitados formados nos contornos α-γ;
3. agulhas de Widmanstätten formadas no interior da ferrita.

O carbeto M_2C foi observado na forma globular nos contornos de grãos da bainita e da ferrita [25]. Ele pode se precipitar por nucleação separada na ferrita [24,40,41], nas interfaces cementita-ferrita, em discordâncias na matriz ou nos contornos de agulhas de martensita [42]. Em ambos os casos o núcleo é inicialmente coerente com a matriz, mas logo perde esta característica e cresce na forma de agulhas chatas (planas) [25]. A velocidade de crescimento do carbeto é significativamente influenciada pela temperatura [39], embora os carbetos nucleados nas interfaces cementita-ferrita cresçam

mais rápido que os demais [42]. Ainda com relação a sua nucleação, Obara e colaboradores [41] estudando uma liga Fe-0,11C-1,95Mo, verificaram que se a estrutura da interface austenita-ferrita apresentar áreas parcialmente coerentes, ocorrerá precipitação de Mo_2C nas mesmas, embora geralmente a sua nucleação ocorra primariamente de forma intragranular. A resistência a fluência é atribuída originalmente a estabilidade microestrutural deste carbeto que é metaestável, havendo observações de seu desaparecimento da microestrutura após revenimento a 700°C por 2.000 horas [34]. O teor de Mo na ferrita em equilíbrio com os carbetos dispersos aumenta conforme aumenta a temperatura de revenimento [39].

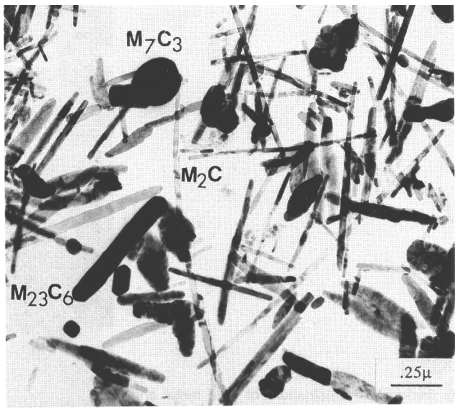


Figura II.3 – Distribuição de carbetos no metal de base de uma solda similar do aço 2¼Cr-1Mo [43].

O **M_5C_2** [44] é conhecido como carbeto de Hägg ou "χ". Ele apresenta uma estrutura cristalina monoclínica, e foi encontrado em aços de alto teor de carbono (1,22%) predominante na microestrutura resultante do revenido de estrutura martensítica na faixa de temperatura de 250° a 300°C [44]. Foi também observada a sua formação em aços 1Cr-½Mo envelhecidos entre 58.700 e 175.000 horas em operação entre 500° e 543°C [45], onde apresentaram morfologia de bastões, Figura II.4, que se nucleiam heterogeneamente nos carbetos M_2C e se mantêm nas regiões ferríticas em que o M_2C na forma de agulhas tenha desaparecido, o que sugere ser este carbeto mais estável termodinamicamente que o M_2C. Ele é rico em ferro e cromo, apresentando solubilidade ao manganês, cujo teor varia com a temperatura, mas praticamente nenhuma ao molibdênio [44].

O **M_7C_3** (Cr_7C_3) é rico em cromo e apresenta uma estrutura com célula hexagonal de a_0 = 14,015±0,002 $\mathring{A}$ e c_0 = 4,509±0,001 $\mathring{A}$ [47]. Sua morfologia é acicular na forma de bastões no interior dos grãos [1,26] e globular, Figura II.3, nos contornos de grãos [2]. Este carbeto apresenta alta solubilidade de ferro e manganês, mas pouca de molibdênio e vanádio [47].

A nucleação do M_7C_3 nos aços cromo-molibdênio, ocorre nas vizinhanças do carbeto M_3C existente, provavelmente nas interfaces ferrita-carbeto ou no seu interior [26]. O teor de cromo no M_3C aumenta significativamente (até 20% que é o valor de saturação) antes da formação do M_7C_3 [25,34,48,49]. Devido ao empobrecimento da matriz em cromo, a nucleação em separado destes carbetos seria improvável [31,40]. Para corroborar com a premissa da nucleação a partir do M_3C, foi observado que o M_7C_3 nos aços normalizados nucleou apenas na bainita, embora a ferrita seja a fase rica em cromo, sendo observada a ocorrência do M_7C_3 somente onde o M_3C era pré-existente [25]. No entanto, Seal e Honeycombe [29] encontraram nucleação em separado, com os primeiros núcleos aparecendo nos contornos de grão, e com o passar do tempo se espalhando pelo interior do grão, sendo alimentada pela dissolução da cementita que fornece o carbono para a continuação da reação. Vale destacar que, nos aços Cromo-Molibdênio normalizados, a nucleação só ocorre nas regiões bainíticas [37].

Com relação a estabilidade do carbeto M_7C_3, o molibdênio pode repor parte do cromo na estrutura [25], e quando submetido ao revenido, este elemento acelera a velocidade de coalescimento do carbeto, sendo mais acentuado este efeito em temperaturas acima de 500°C. Deve-se observar que nos aços recristalizados há maior resistência ao coalescimento [30], e que o vanádio estabiliza o M_7C_3 [50].

Os resultados acima indicam que a cinética de formação deste carbeto merece ainda alguma discussão, sendo este ponto de vista corroborado por outros autores [48].

O **$M_{23}C_6$** é encontrado distribuído por toda microestrutura dos aços temperados e revenidos, enquanto que nos que sofreram tratamento térmico de normalização e revenido, foi observado apenas na bainita [25]. É rico em cromo, e se forma com uma estrutura cristalina cúbica de face centrada, apresentando alta solubilidade de ferro e manganês. Ele se forma nos grãos bainíticos nas regiões onde se encontram o M_3C e o

Mo_2C, nucleando-se no interior do primeiro ou nas interfaces ferrita-M_3C, vindo a crescer as expensas de ambos [22]. Ele não é encontrado nas vizinhanças de colônias de Cr_7C_3, nem observa-se dissolução deste carbeto com a formação do $M_{23}C_6$. Por este motivo o $M_{23}C_6$ deveria ser um carbeto a base de ferro e molibdênio, do tipo $Fe_{21}Mo_2C_6$, o que contrapõe o observado por Shaw e Quarrell [46] que estudaram aços com diversos teores de cromo e vanádio, e observaram que o crescimento deste carbeto se dava pela dissolução do Cr_7C_3. Outra possibilidade de nucleação se daria nas vizinhanças de partículas de cementita, o que explicaria seu rápido crescimento nos estágios iniciais de revenimento [22]. Beech e Warrington [45] demonstraram que o $M_{23}C_6$ não nucleia a partir do M_7C_3 a 700°C, e que ambos desenvolvem um crescimento competitivo, com o que não concordam Seal e Honeycombe [29] que concluíram estudando aços de alto teor de cromo que a nucleação do $Cr_{23}C_6$ ocorre *in situ* no Cr_7C_3, o que também foi observado por Inoue e Matsumoto [48]. O coalescimento deste carbeto durante revenido não é influenciado pela presença do cromo e molibdênio na liga [30], mas o tungstênio e o molibdênio estabilizam o $M_{23}C_6$. Sua morfologia é globular tanto no interior quanto no contorno do grão, podendo ser encontrado na forma de bastão intergranularmente, Figura II.1.4. É digno de nota que em aços ferramenta, enquanto a microestrutura continha uma composição de precipitados "W_2C+VC" era significativo o efeito do endurecimento secundário, mas quando se aumentou a temperatura de revenido e se formou o $M_{23}C_6$, foram constatados os menores valores de dureza do material [46], indicando que o mesmo reduz a resistência mecânica do aço.

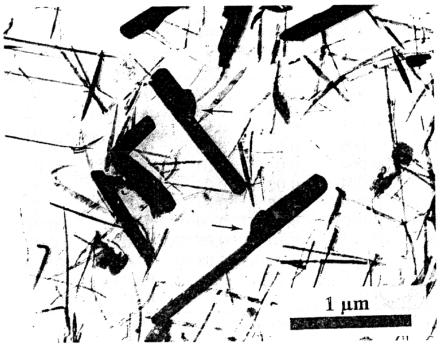


Figura II.4 – Carbeto M_5C_2 em forma de bastão (seta) em aço 1Cr-½Mo após operar 175.000 horas entre 500° e 543°C [45].

O tipo **M_6C** é um carbeto essencialmente ternário, composto de ferro, molibdênio e mostrando apreciável solubilidade de outros elementos de liga [2], com estrutura

cristalina cúbica de face centrada ($a_o \cong 11{,}08\ \mathring{A}$) [50]. Ele se forma nos contornos de grão, nucleando-se nas interfaces entre carbetos pré-existentes e a matriz [22], ou pela transformação *in situ* a partir do $M_{23}C_6$ [48], crescendo rapidamente as expensas dos carbetos em sua vizinhança, dando origem a uma morfologia globular com formato próximo a um cubo [1], ver Figura II.5. É encontrado tanto nos aços cromo-molibdênio temperados e revenidos quanto nos normalizados e revenidos. Ele caracteriza-se como o carbeto de equilíbrio no aço 2¼Cr-1Mo [22]. Leitnaker, Klueh e Laing [50] avaliaram a microestrutura deste aço após envelhecido 26.500 horas a 566°C, e descobriram o carbeto M_4C, que seria uma variante do carbeto M_6C, o qual poderia representar um conjunto de carbetos com composições próximas da sua. Caso haja uma relação Mo/C adequada é possível a transformação *in situ* do M_2C para o M_6C [48], o que ocorre com teores de molibdênio superiores a 2%. Ao avaliar o revenido de aços ferramenta, Kuo [49] verificou que o início de formação do M_6C coincidiu com a queda da dureza promovida pelo endureciemnto secundário, o que leva a crer ser este carbeto deletério à resistência mecânica do aço.

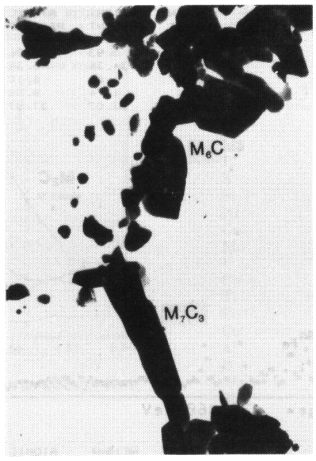


Figura II.5 – Distribuição de carbetos num tubo de reaquecimento de vapor em aço 2¼Cr-1Mo que operou 184.000 horas a 565°C submetido a uma pressão interna de 2,8 MPa [52].

II.1.2.3. Evolução da Microestrutura dos Aços Cr-Mo Submetida ao Revenido

Kuo [23] subdividiu o revenido em quatro estágios:

1. Precipitação do carbeto-ε e de martensita revenida de baixo teor de carbono (150°C);
2. Decomposição da austenita retida em bainita (150-280°C);
3. Precipitação da cementita (acima de 200°C);
4. Formação de carbetos de elementos de liga a partir da conversão da cementita (acima de 500°C).

Ao se observar os estágios acima, nota-se que o quarto estágio é o momento em que o revenido atuará de forma diferenciada, pois a conjugação da composição química do aço, com a temperatura de tratamento térmico e o tempo de exposição definirão a cinética e os tipos de carbetos que se precipitarão. No entanto, é de se esperar que o histórico térmico do material influencie neste processo de transformação durante o revenido, já que a estabilidade da microestrutura formada a cada instante parece ser o conceito chave para o entendimento das transformações que se desenvolvem durante o revenido prolongado a que são submetidos os aços cromo-molibdênio nas suas condições de serviço.

Senior [53] apresentou uma revisão sobre a formação de carbetos no aço 1Cr-Mo-V a partir de resultados de diversos autores, mas que não compunha um estudo sistemático sobre o tema. Como primeiro trabalho sobre a cinética e evolução microestrutural dos aços 2¼Cr-1Mo após revenido, foi realizado por Baker e Nutting [22] cujo estudo partiu de duas microestruturas básicas originadas pelos tratamentos de têmpera e normalização. O trabalho trouxe esclarecimentos importantes quanto a evolução da precipitação de carbetos durante revenimento até 1000 horas em temperaturas entre 400 e 750°C. As principais observações feitas por Baker e Nutting foram:

- **Aço Revenido após Têmpera**

1. A microestrutura antes do revenido é constituída de grãos contendo martensita, precipitados em forma de placas de Widmanstätten, cuja difração de raios-X mostrou serem de carbeto-ε, enquanto que precipitados lenticulares maiores foram identificados como cementita;
2. temperaturas na faixa de 400°C em tempos curtos originaram carbetos lenticulados e placas nos contornos de grãos, cujo paralelismo dos carbetos lenticulares na matriz ferrítica indica uma aparente relação entre a orientação de ambos. A continuação do

tempo de revenido promove o crescimento mais rápido dos carbetos localizados nos contornos de grão;

3. após tempos curtos de revenido a 500°C formam-se carbetos ramificados em regiões isoladas, identificados como cementita originada de regiões onde havia austenita retida e que se transformam em ferrita mais carbetos nesta temperatura;
4. a precipitação do Mo_2C a 500°C é precedida pela formação de pequenas zonas difusas na matriz ferrítica que, com a continuação do revenido, dão origem a pequenas agulhas do carbeto, as quais não crescem significativamente com o tempo de revenido nesta temperatura;
5. o carbeto Cr_7C_3 se forma no interior da cementita ou na sua interface com a ferrita, não tendo sido observada sua nucleação em separado neste aço;
6. a precipitação do $M_{23}C_6$ ocorre a partir de 650°C, na forma de carbetos esferoidais grandes, inicialmente encontrados nos contornos austeníticos, cujo crescimento ocorre as expensas da cementita e do Mo_2C, conduzindo a uma redução substancial no número de partículas existentes;
7. a nucleação do M_6C ocorre nos carbetos pré-existentes nos contornos de grão tanto da ferrita pró-eutetóide quanto na ferrita da bainita nos aços normalizados, e cresce rapidamente as custas dos demais carbetos vizinhos. Foi observado substancial crescimento de grão conforme carbetos localizados nos contornos de grãos eram dissolvidos;
8. não há queda no teor de Mo encontrado nos precipitados quando o Mo_2C se dissolve, o que indica ter o mesmo se transferido para o $M_{23}C_6$ formado.

- **Aço Revenido após Normalização**

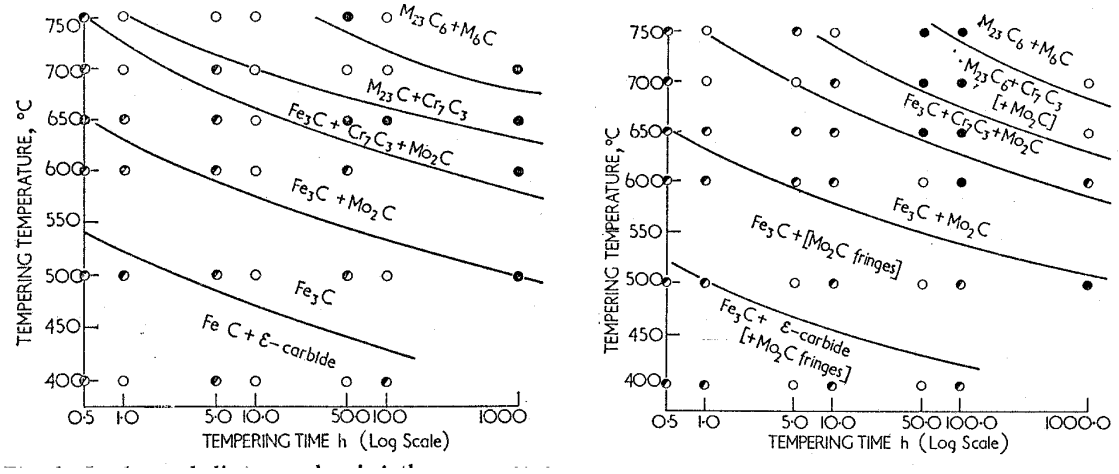
1. A microestrutura é constituída antes da normalização por ferrita pró-eutetóide e bainita numa proporção da ordem de 55:45. Nenhum carbeto está presente na ferrita, mas são encontrados na bainita sob a forma de placas e ripas, sendo indentificados como parte carbeto-ε e parte cementita. Algumas indicações de presença de Mo_2C são observadas nas interfaces ferrita-bainita no lado da ferrita;
2. como diferença em relação ao revenido após têmpera, tem-se a precipitação mais cedo do carbeto Mo_2C e sua permanência na ferrita até a formação do M_6C;

3. durante o revenido a 400°C verificou-se que os carbetos nas regiões bainíticas tornam-se mais espessos, enquanto que na ferrita a quantidade de cementita aumentou;
4. a 500°C os carbetos na bainita espessam-se mais rapidamente do que a 400°C, e surge também o carbeto Mo_2C sob a forma acicular em sua maioria nas interfaces ferrita-bainita. A precipitação deste carbeto ocorre com a formação de pequenas partículas equiaxiais próximas aos contornos de grão, com o posterior crescimento do carbeto na forma de ripas em direção ao interior da ferrita;
5. a 600°C, com meia hora de revenido, aparecem zonas difusas na matriz ferrítica nas quais com o tempo precipita o Mo_2C, inicialmente na forma de fios, e que rapidamente se desenvolvem na morfologia de agulhas. Os carbetos localizados na bainita esferoidizam significativamente nesta temperatura;
6. a 650°C a precipitação do Mo_2C se completa mais cedo do que a 600°C, e a cementita se esferoidiza mais rapidamente. O Mo_2C precipita na forma de agulhas nas interfaces bainita-ferrita. Após cerca de 50 horas o Cr_7C_3 se forma do lado bainítico das interfaces bainita-ferrita com morfologia de bastões. Aumentando o tempo de revenimento, o carbeto $M_{23}C_6$ se forma na bainita onde a vizinhança não tem presença do carbeto Cr_7C_3, sendo observado somente nestas regiões. Enquanto que a precipitação do $M_{23}C_6$ na bainita é acompanhada da dissolução das agulhas de Mo_2C adjacentes, dentro da ferrita o Mo_2C é estável, não sendo dissolvido pela formação do $M_{23}C_6$;
7. a 700°C as mesmas alterações verificadas a 650°C ocorrem em maior velocidade. Após 10 horas, alguns carbetos do tipo Cr_7C_3 podem ser vistos nas interfaces ferrita-bainita, enquanto que a cementita se encontra em adiantado estado de esferoidização. Vale ressaltar que a velocidade de coalescimento aumenta na ordem $M_7C_3<M_{23}C_6<M_3C<Fe_3C$ (cementita), e que no aço recristalizado é significativamente inferior ao temperado e revenido, destacando-se o fato de que os carbetos localizados nos contornos de grão coalescem mais rapidamente do que os localizados no interior do grão, definindo como fator determinante na velocidade de coalescimanto a subestrutura no interior dos grãos para os precipitados intragranulares e o tamanho de grão para os precipitados intergranulares [22]. A precipitação do $M_{23}C_6$ é acompanhada da recristalização da bainita com novos carbetos aparecendo nos contornos de grão de ferritas equiaxiais. Eventualmente o

carbeto M_6C forma-se tanto na ferrita quanto na bainita, e o Mo_2C na ferrita começa finalmente a se dissolver;

8. a 750°C a seqüência de alterações é a mesma observada a 700°C. Após 100 horas ocorre substancial crescimento de grão na bainita e a maior parte dos carbetos tipo Cr_7C_3, $M_{23}C_6$ e Mo_2C foram dissolvidos.

Como resultado de suas avaliações, Baker e Nutting [22] propuseram duas seqüências, mostradas na Figura II.6, de precipitação para os carbetos nos aços 2¼Cr-1Mo nas duas condições de tratamento térmico estudadas.



(a) (b)

Figura II.6 – Diagrama isotérmico mostrando a seqüência de formação de carbetos durante o revenido (a) de um aço temperado, (b) de um aço normalizado [22].

Da observação dos gráficos pode-se notar que a tendência dos carbetos é a de se transformarem ao longo do tempo em outros mais estáveis, promovendo a alteração de parâmetros importantes para o estabelecimento da resistência mecânica do aço aos esforços no regime de fluência. Como primeiro ponto a se destacar, pode-se citar o fato de que o carbeto M_2C acicular é distribuído finamente no interior do grão, e tende ao longo do tempo a coalescer, o que promove a diminuição do número total de precipitados e conseqüentemente um aumento na distância entre os mesmos, provocando assim queda na resistência a deformação por fluência a altas temperaturas. Como característica do processo, tem-se o fato de que os carbetos mais estáveis, tais como o $M_{23}C_6$ e o M_6C, se localizam preferencialmente nos contornos de grãos.

A influência de outros elementos de liga foi avaliada por Yu [54], que estudou o fósforo, manganês e o silício no aço 2¼Cr-1Mo temperado e revenido, submetido a revenimento por até 100 horas. Ele verificou que na presença de silício, a seqüência de precipitação que ocorreu foi - carbeto-ε ⇒ M_3C ⇒ M_2C ⇒ M_6C ⇒ M_7C_3 ⇒ $M_{23}C_6$; e no caso do aço sem silício foi - carbeto-ε ⇒ M_3C ⇒ M_2C ⇒ M_7C_3 ⇒ $M_{23}C_6$. Este resultado mostra o efeito estabilizante do silício com relação ao carbeto M_6C, sendo que este carbeto só foi encontrado nos aços que continham o silício como elemento de adição. Yu [54] concluiu que o campo de coexistência do M_2C com relação ao apresentado nas Figura II.6 é maior, e que a nucleação do M_7C_3 ocorre em temperaturas mais baixas do que as anunciadas por Baker e Nutting [22].

Como é evidente, a precipitação destes carbetos é função da concentração dos elementos de liga que se encontram distribuídos pelo volume do material, sendo que flutuações nas concentrações localmente influenciam decisivamente nos microconstituintes que se formam. Por exemplo, a microestrutura prevista por Thomson e Miller [55], utilizando um modelo termodinâmico para calcular os carbetos em equilíbrio com a microestrutura nos aços 2¼Cr-1Mo, foi o $M_{23}C_6$ e o M_6C, mas se o teor de carbono passasse para 0,4%, os carbetos estáveis passariam a ser o M_7C_3 e o $M_{23}C_6$.

Devido a complexidade de se analisar a seqüência de precipitação dos carbetos no sistema Fe-Cr-Mo-C, diversos autores [56-66] vêm apresentando contribuições para esclarecer termodinamicamente a evolução da microestrutura em função do tempo e da temperatura de revenido. Um dos caminhos trilhados provem de pesquisas cujo objetivo é o de avaliar o fenômeno de degradação conhecido por "ataque pelo hidrogênio", que se caracteriza pela combinação do hidrogênio com o carbono do aço no interior de sua microestrutura, vindo a produzir em conseqüência desta interação bolhas de metano que provocam sérios danos ao aço. Como o desenvolvimento destas bolhas está intimamente relacionado com a remoção do carbono da microestrutura pelo hidrogênio, a atividade deste elemento na matriz e nos carbetos se torna o ponto chave no fenômeno.

Neste sentido, um dos trabalhos mais elucidativos foi realizado por Wada [56], que avaliou termodinamicamente os carbetos no aço 2¼Cr-1Mo. Para tal, ele tratou primeiramente os carbetos formados nos sistemas Fe-Cr-C [54] e Fe-Mo-C [55] separadamente, onde utilizou a teoria das soluções para desenvolver as equações para a

energia livre de formação dos carbetos nos sistemas. O conceito básico do tratamento termodinâmico utilizado foi o de que a ferrita pode ser vista como uma solução diluída de cromo, molibdênio e carbono em ferro-α, o que permite tratar a ferrita se comportando como uma solução ideal (Lei de Raoult), enquanto os demais elementos se comportariam como uma solução regular (Lei de Henry). Sendo assim, Wada [56] concluiu que o $M_{23}C_6$ se torna o carbeto predominante com o aumento da atividade do carbono e que os carbetos M_6C e $M_{23}C_6$ são mais estáveis no aço 2¼Cr-1Mo do que nas ligas Fe-Mo-C e Fe-Cr-C, respectivamente.

Estes resultados chamam a atenção para um fato interessante, que é o da solubilidade de mais de um elemento de liga nos diversos tipos de carbetos transformá-los em mais estáveis do que seus semelhantes monotônicos, isto é, com apenas um elemento de liga metálico na fórmula.

Em recentes trabalhos, Gope e colaboradores [67-69] pesquisaram nos aços ½Cr-½Mo-¼V, 1¼Cr-½Mo e 2¼Cr-1Mo o efeito do revenido prolongado (6.500 a 34.500 horas) nas transformações microestruturais entre 500° e 580°C. Foi verificado no aço ½Cr-½Mo-¼V [67] que 7.551 horas a 500°C provocou o coalescimento do VC (V_4C_3), e que a 540°C após 13.066 e 34.327 horas o carbeto M_2C nucleou e cresceu na forma de placas na interface de carbetos do tipo VC, originando uma figura na forma de asas, e verificando-se também o coalescimento do M_3C presente na bainita após 34.327 horas. No aço 1¼Cr-½Mo [68] o revenido a 520°C por 5.442 horas deu origem a precipitados fibrosos do tipo Cr_2N que com a extensão até 13.928 horas mudou a sua composição para Mo_2C cuja morfologia era de agulhas e coalescimento do M_3C, e com a elevação da temperatura para 560°C a formação das agulhas de Mo_2C foi acompanhada da precipitação do $M_{23}C6$ na forma elipsoidal acompanhado também do coalescimento da cementita presente na bainita. O aço 2¼Cr-1Mo [69] mostrou que a 540°C entre 7.022 e 17.946 horas de revenido, o M_2C se coalesce e ocorre precipitação do M_6C, mas a 580°C após 14.836 horas o M_2C só era observado em poucas regiões, enquanto que o $M_{23}C_6$ manteve-se presente ao longo de todos os tempos de revenido aplicados em ambas temperaturas de 540 e 580°C, e por fim, o M_6C mostrou-se o carbeto predominante após longos períodos a 580°C.

II.1.2.4. Resumo das Seqüências de Precipitação de Carbetos na Literatura

As propriedades mecânicas a temperaturas elevadas do aço, tais como limite de escoamento, resistência a tração e resistência a fluência, dependem basicamente do tipo, tamanho, morfologia e distribuição dos carbetos precipitados ao longo de sua microestrutura. Como foi visto anteriormente, a observação da seqüência de precipitação e posterior evolução de carbetos durante o revenido de aços 2¼Cr-1Mo em condições de fluência, levou a descoberta de coexistência de vários tipos de carbetos (MC, carbeto-ε, M_3C, M_aC_b, M_2X, M_2C, M_5C_2, M_7C_3, $M_{23}C_6$ e M_6C), que se transformavam com o revenido prolongado. A seguir, está um breve resumo das principais seqüências de transformação que foram identificadas na literatura anteriormente citada.

- Baker e Nutting [22] determinaram a seqüência de precipitação para os carbetos no aço 2¼Cr-1Mo como sendo:

  Após normalização e revenido:

  - Na *bainita:*

  $$\begin{array}{ccc} Cr_7C_3 & \Rightarrow & M_6C \\ \Uparrow & & \Uparrow \end{array}$$

  $$\text{Carbeto-}\varepsilon + \text{Cementita} \Rightarrow \text{Cementita} \Rightarrow \text{Cementita} + Mo_2C \Rightarrow M_{23}C_6$$

  - Na *ferrita:*

  $$M_2C \Rightarrow M_6C$$

  Após Têmpera e Revenido:

  $$\begin{array}{ccc} Cr_7C_3 & \Rightarrow & M_6C \\ \Uparrow & & \Uparrow \end{array}$$

  $$\text{Carbeto-}\varepsilon \Rightarrow \text{Cementita} \Rightarrow \text{Cementita} + Mo_2C \Rightarrow M_{23}C_6$$

- Yu [54], trabalhando com um aço 2,25Cr-1Mo contendo silício na faixa de 0,5%, observou a seguinte seqüência de precipitação: carbeto-ε $\Rightarrow M_3C \Rightarrow M_2C \Rightarrow M_6C \Rightarrow M_7C_3 \Rightarrow M_{23}C_6$. Enquanto que para aços sem silício, a seqüência foi: carbeto-ε $\Rightarrow M_3C \Rightarrow M_2C \Rightarrow M_7C_3 \Rightarrow M_{23}C_6$. Pode-se observar que nestes casos não fica evidente se o carbeto mais estável é o M_6C, mas que a presença de elementos de liga poderia influenciar na cinética de precipitação.

- Kuo [23] propôs para aços com teores de 2,14 e 5,6% de Mo: $Fe_3C \Rightarrow Mo_2C \Rightarrow M_aC_b$, embora sejam necessárias milhares de horas para o M_aC_b aparecer [31].

- Dyson e Andrews [35] estabeleceram;

  Para os aços ao Cr entre 0 e 1,5% com 0,12%C: $Fe_3C \Rightarrow (Fe,Cr)_3C \Rightarrow (Cr,Fe)_7C_3$

  Para os aços ao Mo entre 0,4 e 1,9% com 0,12%C:

  $Fe_3C + Mo_2C \Rightarrow (Fe,Mo)_3C \Rightarrow Fe_2MoC \equiv M_aC_b$

  $\Downarrow$ $\Downarrow$

  $+ Fe \quad \Rightarrow \quad \Rightarrow \quad \Rightarrow \quad M_6C$

- Andrews e Hughes [34], após analisarem o conjunto de resultados encontrados na literatura sobre formação de carbetos, propuseram como sequência de precipitação as opções:

  Matriz $\Rightarrow$ carbeto-ε + $M_2X \Rightarrow Fe_3C \Rightarrow M_7C_3 \Rightarrow M_{23}C_6 + M_aC_b \Rightarrow M_6C$

  Matriz $\Rightarrow Fe_3C \Rightarrow M_7C_3 \Rightarrow M_{23}C_6 + M_aC_b \Rightarrow M_6C$

  Matriz $\Rightarrow M_2X \Rightarrow M_{23}C_6 + M_aC_b \Rightarrow M_6C$

- Pigrova [70] avaliou o revenido de estruturas martensíticas entre 450 e 700°C por períodos até 3.000 e 5.000 horas, em um conjunto de aços com variados teores de cromo e molibdênio conforme a Tabela II.1, vindo a sugerir a sequência de precipitação a seguir:

  De forma geral: $M_3C \Rightarrow MC + M_2C + M_7C_3 \Rightarrow M_{23}C_6 \Rightarrow M_6C$

Tabela II.1 – Composição química dos aços estudados por Pigrova [70].

Aço	C	Cr	Mo	V	Ni	Mn	Si	T austenitização, °C
R2MA	0,25	1,6	1,0	0,3	0,4	0,5	0,3	980
12Cr1MoV	0,12	1,0	0,3	0,25	0,2	0,4	0,3	980
R2	0,25	1,6	0,6	0,3	0,3	0,1	0,4	980
20CrMo	0,20	0,6	0,5	---	---	0,6	0,3	900

- Varin e Haftek [71] propuseram a seguinte seqüência de precipitações para o aço 1Cr-½Mo após 105.000 e 122.000 operando na faixa de 520°C, a 4 MPa de pressão interna:

  $Fe_3C \Rightarrow M_7C_3 + M_{23}C_6$ (105.000 horas) $\Rightarrow M_7C_3 + M_{23}C_6 + M_6C$ (122.000 horas)

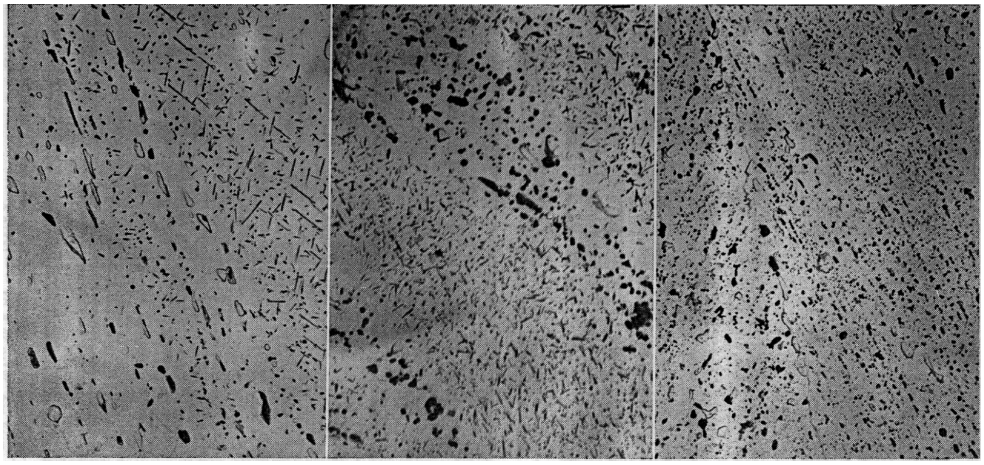
II.1.2.5. Efeito da Deformação sob Fluência na Precipitação de Carbetos

Durante o ensaio de fluência o corpo de prova é exposto a um revenido de longa duração, ao qual se conjuga outra variável, que é a tensão aplicada, trazendo imediatamente à tona a questão de como esta poderá influenciar no revenido.

Nileshwar e Quarrell [72] avaliaram a transformação $Cr_7C_3 \Rightarrow Cr_{23}C_6$ em um aço com 9%Cr com e sem adição de vanádio, e a transformação $Mo_2C \Rightarrow M_6C$ em um aço com 3%Mo. Este estudo foi realizado através da aplicação de revenidos a 600°C, com tensão aplicada através de taxa de deformação constante ao longo do ensaio ou apenas aquecida em forno. Eles verificaram que no aço Cr-V sem tensão aplicada a transformação $Cr_7C_3 \Rightarrow Cr_{23}C_6$ se completava com 50 horas, enquanto que a presença da tensão retardou esta transformação até 100 horas. No caso do aço com 9% de cromo, o mesmo efeito foi verificado, a tensão retardou a transformação até 50 horas, enquanto que o sem tensão aplicada completou a transformação com 10 horas. No caso do aço com 3%Mo, a transformação $Mo_2C \Rightarrow M_6C$ mostrou comportamento semelhante, isto é, a tensão retardou o fim da transformação, levando-a até 100 horas, enquanto na amostra não tensionada ela se completou com 50 horas. Na faixa de taxa de deformação aplicada, 0,01 a 0,5 % por hora, não se observou influência da mesma nas

transformações avaliadas. Um resultado importante é o de que a quantidade de carbetos precipitados nas amostras tensionadas apresenta um número maior de precipitados, os quais têm uma granulometria mais fina do que no caso das amostras não tensionadas, e a granulometria é cada vez mais fina conforme a taxa de deformação aplicada tenha sido maior, como pode ser visto na Figura II.7.

Ridal e Quarrell [73] avaliaram o comportamento dois tipos de aços, um ao molibdênio e outro ao cromo, cujas amostras foram ensaiados entre 550° e 700°C variando a taxa de deformação entre 0,013% a 0,15% por hora. A reação $Mo_2C \Rightarrow M_6C$ nos aços ao molibdênio fundidos ao ar foi acelerada na temperatura de 700°C, com aumento deste efeito com o decréscimo da temperatura para 650° e 600°C para mesmas taxas de deformação, embora a resposta a variação desta taxa de deformação não apresentou um comportamento único, não permitindo concluir-se sobre seu efeito.



(a) (b) (c)

Figura II.7 – Carbetos precipitados em aço 9%Cr revenido a 600°C durante 50 horas (a) sem tensão aplicada; (b) com 0,045% por hora de taxa de deformação; e (c) com 0,5% por hora de taxa de deformação [72].

No mesmo tipo de aço, mas fundido à vácuo, a taxa de transformação foi muito inferior aos aços fundidos ao ar. No caso dos aços ao cromo, a reação $Cr_7C_3 \Rightarrow Cr_{23}C_6$ nas amostras ensaiadas entre 550° e 700°C foi levemente retardada, mas em uma magnitude muito inferior a esperada com base em resultados anteriores [72]. Estes resultados não permitiram acrescentar conclusões aos trabalhos anteriores.

Gupta e Dhar [74] observaram que, numa amostra de aço 14Cr-0,4C revenida a 610°C durante 3 horas sem tensionamento e então aplicado um carregamento, neste momento a reação $Fe_3C \Rightarrow Cr_7C_3$ já se completou, e a reação $Cr_7C_3 \Rightarrow Cr_{23}C_6$ está iniciando para as condições sem tensão, mas no instante em que a tensão é aplicada ao aço, uma quantidade de Cr_7C_3 se precipita devido ao efeito da tensão, e esta quantidade a mais de carbeto precipitado empobrece sobremaneira a matriz e conseqüentemente acaba por retardar a formação do $Cr_{23}C_6$.

Murphy e Branch [75] estudaram as alterações metalúrgicas que ocorreram no comprimento útil de corpos de prova de fluência de aço 2¼Cr-1Mo ensaiados a 566° ou 593°C, nas condições de pré-tratamento de temperado, normalizado e recozido. As principais conclusões que os autores chegaram foram:

1. As diferenças iniciais na resistência à fluência, nos materiais no estado como recebido, foram progressivamente mais significativas conforme o tempo e ou a temperatura de ensaio era reduzida;
2. O material recozido, com maior presença de ferrita poligonal, mostrou-se menos resistente em ensaios de curta duração do que os materiais com microestruturas compostas por misturas de ferrita mais bainita;
3. O material completamente bainítico mostrou-se inicialmente o mais resistente. No entanto, esta situação se inverte com o aumento do tempo e ou da temperatura, voltando a convergir para o resultado das demais microestruturas quando submetido a condições mais severas de ensaio (temperatura mais elevada);
4. A dureza do material mostrou-se função direta da quantidade de ferrita presente na microestrutura, cuja origem baseia-se no fato de na bainita ocorrer a dissolução do M_2X pré-existente durante o ensaio, dando origem ao M_6C globular grosseiro no contorno de grão, enquanto que na ferrita há pouca presença de precipitados antes do ensaio, com os mesmos se formando após seu início;
5. A quantidade de bainita e ferrita influencia significativamente a resistência a fluência.

O que se pode observar das conclusões acima é que tanto o desaparecimento quanto a nucleação de carbetos durante o ensaio de fluência promove significativas alterações nas propriedades à fluência, e que o tempo e temperatura dos ensaios provocam

diferenças marcantes nas microestruturas desenvolvidas, o que determina o nível de resposta mecânica.

Kihara e colaboradores [76] avaliaram as alterações morfológicas nos carbetos em uma liga Inconel 617 ensaiado em regime de fluência a 1000°C, e observaram que os carbetos precipitados intergranularmente em contornos de grão submetidos a compressão, paralelos à direção de tração, se dissolveram durante o segundo estágio de fluência, seguindo-se a difusão dos elementos formadores do carbeto para os contornos de grão sob tensões trativas e ali precipitando novos carbetos. Também constataram que os carbetos intragranulares contribuíam para reduzir a taxa de deformação no segundo estágio de fluência embora perdessem a sua efetividade ao longo do ensaio. Foi ainda observado que os carbetos nos contornos de grão contribuem para a redução da deformação sob fluência devido a impedirem a migração dos mesmos, visto que os contornos de grão nos quais os carbetos se dissolveram começaram a migrar aumentando a taxa de deformação. Por último, detectaram que os vazios de fluência se nuclearam nas interfaces dos carbetos localizados nos contornos de grão.

Gope e colaboradores [67-69] realizaram pesquisas nos aços ½Cr-½Mo-¼V, 1¼Cr-½Mo e 2¼Cr-1Mo com o intuito de avaliar o efeito da sobreposição da tensão de fluência nas transformações microestruturais durante revenido entre 500° e 580°C em períodos que variaram de 6.500 a 34.500 horas. Foi verificado que a presença da tensão no aço ½Cr-½Mo-¼V acelerou o coalescimento dos carbetos do tipo VC (ou V_4C_3), enquanto no aço 1¼Cr-½Mo nas temperaturas de 520°C e 560°C, ela contribuiu para aumentar a nucleação de agulhas do M_2C, e na faixa mais baixa de aquecimento promoveu a nucleação do $M_{23}C_6$ na forma globular após 13.928 horas, efeito esse também observado no aço 2¼Cr-1Mo além do fato de que uma tensão de 78 MPa provocou o desaparecimento por completo deste carbeto após 14.836 horas a 580°C.

Os resultados apresentados mostram que o progresso da precipitação dos carbetos empobrece a matriz tanto em carbono quanto em elementos de liga. Com base nesta premissa, a continuação da precipitação de novos carbetos necessitará de uma nucleação *in situ*, da dissolução de carbetos existentes ou da nucleação de carbetos em áreas preferencialmente ainda não empobrecidas. Como os carbetos ε, M_3C e M_2C são metaestáveis, a continuação do revenido nas condições de fluência promove

transformações na microestrutura, e conseqüentemente na resposta sob fluência, cujos efeitos serão função da temperatura, nível de tensão aplicado e tempo de exposição.

II.1.2.6. Carbetos em Aços Cromo-Molibdênio após Longos Períodos em Serviço

Pelo até aqui exposto, fica evidente que alguns dos carbetos formados nos aços ao Cr-Mo apresentam características metaestáveis, pois, como descrito, eles sofrem alterações morfológicas além de se transformarem em outros carbetos quando expostos a temperaturas elevadas. Foi visto também que a cinética de transformação daqueles carbetos é alterada quando se observa a sua evolução durante ensaio de fluência. No entanto, como o nível de tensionamento durante a vida operacional de um equipamento fabricado com estes aços é inferior comparado ao reinante nos ensaios de fluência, torna-se importante saber como este aço reage às condições de serviço.

Wada e Biss [77] avaliaram os efeitos na resistência do aço 2¼Cr-1Mo após longos períodos em operação a temperaturas elevadas. O aço que operou por cerca de 100.000 horas entre 500 e 570°C foi submetido, antes de entrar em serviço, a uma austenitização a 920°C por 10 minutos de patamar, resfriado no forno até 730°C permanecendo nela por 45 minutos e posteriormente resfriado no forno até a temperatura ambiente. Sua microestrutura, após envelhecimento em serviço, era composta de grãos ferríticos com finos carbetos dispersos inter e intragranularmente, com suas densidades variando de grão para grão, tendo sido encontrados carbetos do tipo M_6C, $M_{23}C_6$ e M_2X, ver Figura II.8, mas sem indicações do M_2C, embora algumas análises tenham suscitado dúvidas quanto à origem do precipitado, principalmente alguns na forma esferoidal que poderiam ser do tipo M_2C mas que foram considerados como M_6C ou $M_{23}C_6$.

O aço envelhecido em serviço por 80.000 horas entre 600 e 650°C foi submetido desde a usina até o término da montagem do vaso de pressão do qual foi removido ao seguinte ciclo térmico:

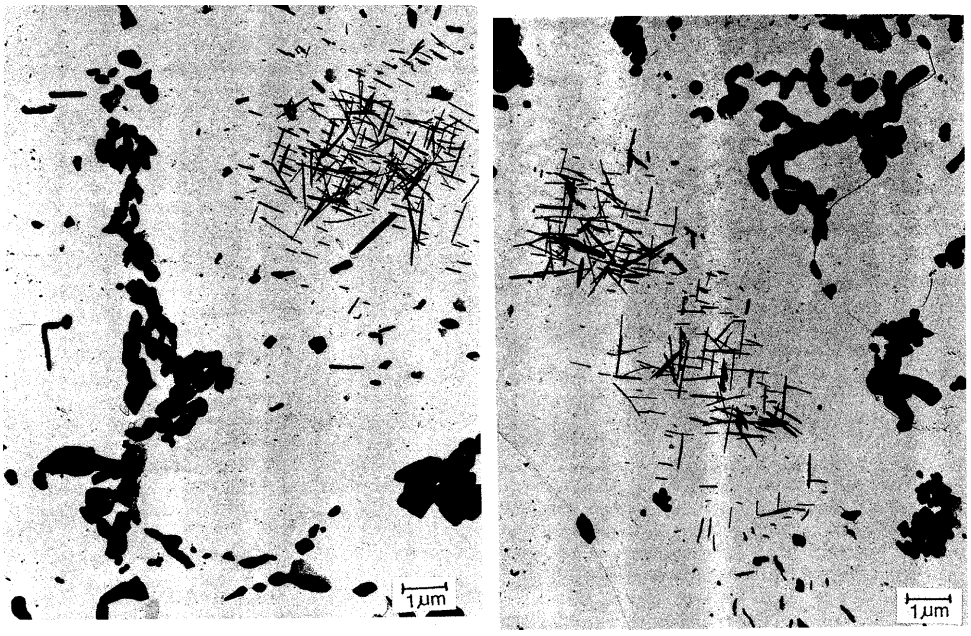
1. austenitização a 930°C com patamar de uma hora, sendo em seguida resfriado ao ar até a temperatura ambiente;
2. revenido a 730°C por meia hora, e resfriado ao ar novamente até a temperatura ambiente;

3. e finalmente submetido a um tratamento térmico de alívio de tensão a 690°C por três horas e resfriado no forno.

Figura II.8 – Microestrutura a partir de uma réplica por extração do aço envelhecido em serviço por 100.000 horas entre 500 e 570°C, mostrando a morfologia dos precipitados (a) como recebido e (b) após revenimento com patamar de uma hora a 730°C [77].

A microestrutura do aço, após ser envelhecido em serviço, consistia de grãos ferríticos com finos precipitados que eram formados por misturas de M_6C, como carbeto dominante, $M_{23}C_6$ e uma pequena quantidade de M_2C, como pode ser visto na Figura II.9.

Para avaliar a estabilidade das microestruturas, foram realizados tratamentos de revenido a 730 e 700°C por com patamares de uma hora e 15 minutos nos aços envelhecidos por 100.000 e 80.000 horas, respectivamente. O resultado foi a não observância de alterações microestruturais significativas, embora tenha havido recuperação de parte das propriedades mecânicas sob tração perdidas ao longo do tempo em serviço.



(a) (b)

Figura II.9 – Micrografia obtida a partir de extração por réplica dos precipitados presentes no aço envelhecido por 80.000 horas entre 600 e 650°C, mostrando a morfologia dos carbetos (a) como recebido e (b) após revenimento com patamar de 0,25 horas a 700°C [77].

Para melhor se visualizar este efeito, Wada e Biss [77] ainda utilizaram um material virgem para comparar com as microestruturas dos envelhecidos em serviço. A recuperação das propriedades mecânicas foi explicada com base nos resultados obtidos nas análises do particionamento dos elementos de liga entre a matriz e os carbetos, os quais estão transcritos na Tabela II.2. Nela pode-se verificar que, nos aços envelhecidos, o cromo pouco varia a sua presença, tanto nos carbetos quanto na ferrita (solução sólida), enquanto que o molibdênio retorna à solução sólida quando submetido ao revenido, valendo ressaltar que não foi observada mudança na morfologia dos carbetos após o revenimento (ver Figuras II.8.b e II.9.b).

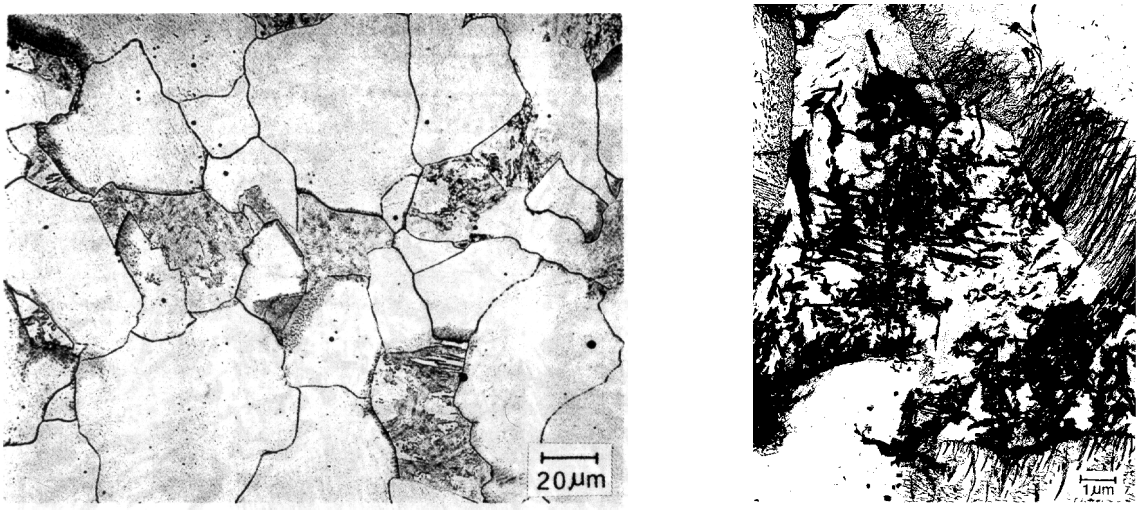
Como o molibdênio apresenta forte contribuição para o aumento da resistência à quente quando em solução sólida [10], este retorno à matriz seria então o responsável pela recuperação das propriedades mecânicas do material. Para avaliar o efeito do revenimento na microestrutura, Wada e Biss [74] utilizaram um aço virgem, recebido com tratamento térmico de austenitização a 950°C com patamar de seis horas e

resfriado ao ar com posterior revenimento a 760°C por seis horas e resfriado ao ar, cuja microestrutura final é a de ferrita contendo finos precipitados, como mostra a Figura II.10.

Tabela II. 2 – Efeito do tratamento térmico aplicado na quantidade de precipitados e na quantidade de cromo e molibdênio em solução sólida na ferrita [77].

Condição do Material	% de precipita-dos em peso	CROMO			MOLIBDÊNIO		
		%Total em peso no aço	%Total em peso em solução sólida	Fração na solução sólida, %	%Total em peso no aço	%Total em peso em solução sólida	Fração na solução sólida, %
Aço env. 100.000 horas							
-Como recebido	1,54	2,23	1,86	83,4	0,97	0,28	28,9
-1h, 730°C, Resfriado ao ar	1,52	2,23	1,78	79,8	0,97	0,44	45,4
Aço Virgem							
-1h, 730°C, Resfriado ao ar	1,20	2,15	1,93	89,8	0,95	0,77	81,1
-1h, 730°C, "step-cooled"	0,98	2,15	1,90	88,4	0,95	0,71	74,7
-100hs., 730°C, Resf. ao ar	1,19	2,15	1,91	88,8	0,95	0,57	60,0
-100hs., 730°C, "step-cooled"	1,04	2,15	1,79	83,3	0,95	0,54	56,8
Aço env. 80.000 horas							
-Como recebido	2,12	2,00	1,68	84,0	0,90	0,16	17,8
-0,25h, 700°C, Resf. ao ar	2,08	2,00	1,54	77,0	0,90	0,17	18,9

O aço revenido a 730°C foi submetido a dois tempos de patamar diferentes, 1 e 100 horas, sendo o seu resfriamento realizado de duas formas, ao ar e por patamares. O resfriamento em patamares consistiu em resfriar o aço a partir de sua temperatura de austenitização parando em várias temperaturas de revenimento [78], ver Figura II.11, com o objetivo de simular a perda de propriedades devido longo revenimento a que o material é submetido em operação. No entanto, é bom frisar que este tratamento foi idealizado para avaliar a "Fragilização ao Revenido" Cr-Mo-Ni para turbinas pela GE, sendo posteriormente introduzida uma modificação para ser aplicado exclusivamente nos aços 2¼Cr-1Mo.



(a) (b)

Figura II.10 – Aço virgem após austenitização a 950°C com resfriamento no forno e revenimento a 760°C por seis horas. (a) microscopia ótica; (b) extração por réplica [77].

A microestrutura proveniente destes tratamentos não mostrou diferença significativa entre o resfriamento por patamares e o ao ar, como pode ser visto na Figura II.12. Pode-se verificar que o revenimento por uma hora a 730°C, aglomerou carbetos existentes e causou a precipitação de outros, tanto com resfriamento ao ar quanto por patamares. No caso de 100 horas de patamar, tanto no resfriamento ao ar quanto no resfriamento por patamares, ocorreu a dissolução dos carbetos fibrosos, e posterior coalescimento dos demais. Este fato mostra que o dano causado no material pelo tratamento de resfriamento por patamares não é capaz de simular de maneira equivalente as alterações microestruturais experimentadas durante longos períodos em serviço.

Varin e Haftek [71] avaliaram um aço 1Cr-½Mo que operou em um reformador de óleo por 105.000 e 122.000 horas a 530°C. No primeiro aço, envelhecido à 105.000 horas, nos grãos de ferrita os microconstituintes intragranulares encontrados foram agulhas de Mo_2C e pequenos carbetos esféricos do tipo $M_{23}C_6$, enquanto nos mesmos grãos ferríticos observou-se intergranularmente o M_7C_3 lamelar, acompanhado do $M_{23}C_6$ na forma alotriomorfa e do Fe_3C na forma triangular; nos grãos "pós-perlíticos" foram apenas observados carbetos do tipo Fe_3C esferoidizado.

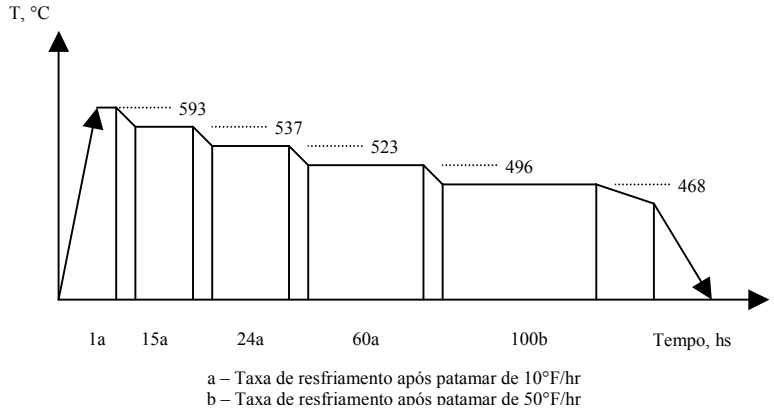
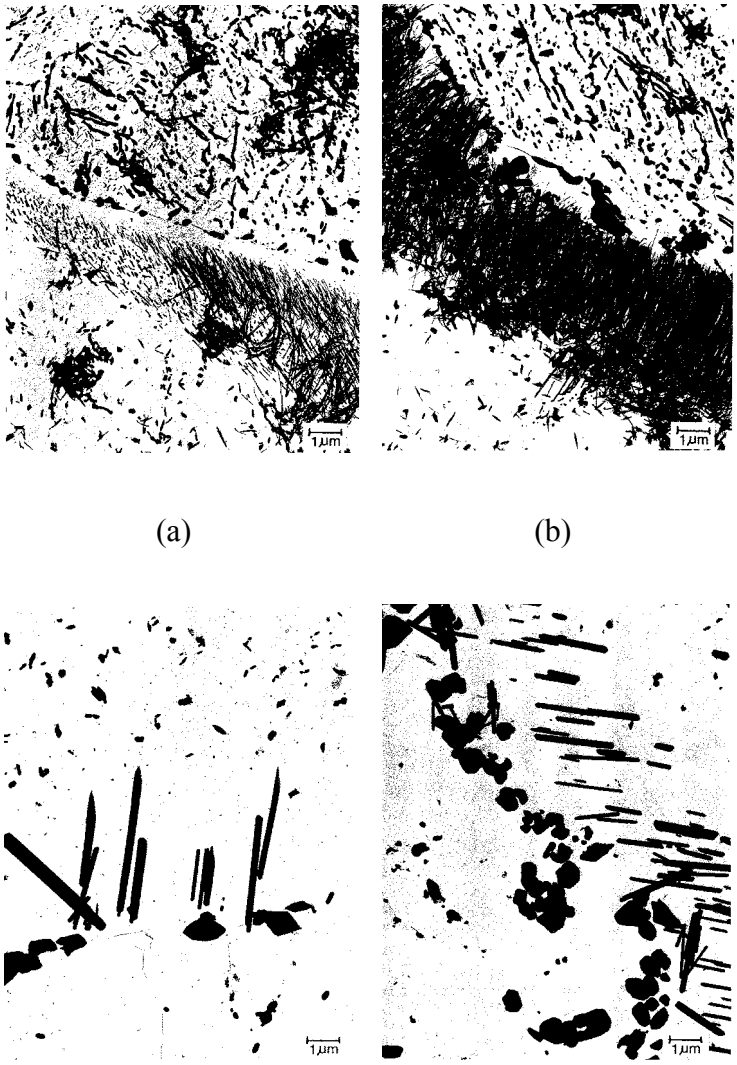


Figura II.11 – Diagrama esquemático do tratamento térmico de "step cooling" modificado para o aço 2¼Cr-1Mo [19].

No segundo aço, envelhecido por 122.000 horas, Varin e Haftek [71] encontraram no interior dos grãos ferríticos precipitados do tipo $M_{23}C_6$ esferoidizados com dimensões maiores do que no primeiro aço, tendo sido pouco observada a presença do Mo_2C, enquanto que nos contornos de grãos ferríticos encontrou-se carbetos mais grosseiros do que no outro aço, tendo como destaque a ocorrência do M_6C até então não encontrado; e por fim, nos grãos "pós-perlíticos" havia baixa densidade de carbetos, embora tenha sido observada a presença do M_7C_3, fato novo pois no aço menos envelhecido este carbeto não tinha sido encontrado. O fato de se encontrar este tipo de carbeto deve ser considerado como um fator importante na avaliação da vida residual do aço, já que a nucleação e o crescimento deste carbeto promove a dissolução do Mo_2C na matriz ferrítica, o que provocaria redução na resistência a fluência do aço. O que se pode concluir é que este aço não alcançou a estabilidade dos seus carbetos em nenhuma das condições de envelhecimento, tomando-se como referência o fato de que pouco M_6C foi encontrado, e por este aço apresentar menor concentração de molibdênio na liga quando comparado com o 2¼Cr-1Mo, é de se espear uma menor tendência a formação do M_6C que é um carbeto rico em Mo, o que explicaria o retardo na formação deste carbeto. Em contrapartida aos resultados de Varin e Haftek [71], Biss e Wada [79] avaliaram um aço com 1Cr-½Cr que operou a 524°C por cerca de 180.000 horas e não encontraram vestígios de $M_{23}C_6$ nem do M_6C, apenas M_2C na forma de agulhas no interior dos grãos e o M_7C_3 em contato com partículas de cementita, sendo ainda verificado que do cromo e molibdênio existente no aço, apenas 72% e 32%, respectivamente, de cada um deles permaneceu em solução sólida após 180.000 horas.



(a) (b)

(c) (d)

Figura II.12 – Morfologia dos precipitados existentes no aço virgem austenitizado a 950°C e temperado a 730°C. Extração de precipitados por réplica (a) temperado 1 hora e resfriado ao ar, (b) temperado 1 hora e resfriado por patamares, (c) temperado 100 horas e resfriado ao ar, (d) temperado 100 horas e resfriado por patamares [77].

Dos resultados discutidos no parágrafo anterior, confirma-se que o histórico térmico do material, nível de tensão experimentado, microestrutura inicial, composição química são fatores determinantes na cinética de precipitação dos carbetos. E como as microestruturas sofrem "mutações" contínuas ao longo de sua vida em operação, o que certamente promove alterações na resposta mecânica, o que foi confirmado por Nishizaka e colaboradores [80] que estudaram o mesmo aço que Biss e Wada [79], verificando acentuada perda na resposta mecânica sob tração (escoamento), sob impacto

e sob fluência, tendo correlacionado este efeito as alterações na morfologia e distribuição dos carbetos durante o serviço a alta temperatura.

Indo mais adiante na avaliação das transformações microestruturais a envelhecimento por revenido prolongado, Senior e colaboradores [81] utilizaram um aço 9Cr-1Mo, com tratamento térmico de austenitização a 1.100°C com patamar de 1 hora e resfriamento ao ar seguido de revenido a 750°C por 1 hora, sendo duas amostras suas submetidas a envelhecimento a 550°C durante 1.000 horas a primeira, e 5.000 horas a segunda. Após ensaios de tração na temperatura ambiente foi observado que o processo de fratura se relacionava com a decoesão da interface matriz-precipitado, onde as interfaces matriz-carbetos apresentavam maior resistência do que as entre inclusões e a matriz. Foi calculada a resistência das interfaces matriz-$M_{23}C_6$, onde se pode verificar que o envelhecimento até 1.000 horas promoveu uma queda na resistência, enquanto que o envelhecimento até 5.000 horas promoveu uma recuperação na resistência deste tipo de interfaces. Sanderson [82] avaliou a instabilidade microestrutural do aço 9Cr-1Mo após ensaio de fluência, utilizando uma primeira série de corpos de prova com microestruturas provenientes de diferentes tratamentos de normalização, e de uma segunda série com tratamento adicional de revenido a 750°C por 1 hora. Da observação dos precipitados extraídos do comprimento útil dos corpos de prova da primeira série após ensaio de 1.500 horas a 525°C e tensão inicial de fluência de 240 MPa, verificou-se que a estrutura inicial de ferrita+martensita+M_3C se transformou em M_3C, M_2X e $M_{23}C_6$ nos nas regiões com martensita originalmente, e M_7C_3 nos grãos ferríticos originais. Da série que sofreu o revenido adicional, a microestrutura antes do ensaio consistia em carbetos tipo $M_{23}C_6$ intragranulares e martensita revenida com os contornos apresentando agulhas de M_2X ao longo da microestrutura. Durante o teste, o M_2X deu origem em sua interface com a matriz a formação do $M_{23}C_6$. Os precipitados observados a partir de amostras removidas das cabeças dos corpos de prova após ensaio, lembrando que as mesmas não se deformaram durante o ensaio, mostraram que nas condições ensaiadas não se observou diferença significativa nas microestruturas. Vale destacar que estes resultados mostram que as alterações microestruturais que este aço sofre durante exposição às condições de fluência, conjugadas com os resultados obtidos por Senior e colaboradores [78], implicam em só se saber a resposta mecânica do aço, de posse da microestrutura reinante a cada instante no material.

Estes resultados são importantes porque mostram haver mais do que uma contribuição dos carbetos no mecanismo de fratura do aço sob tração, pois identificam uma outra variável no processo, que é a resistência das interfaces precipitado-matriz, as quais devem promover um efeito mais acentuado conforme torna-se mais críticas as condições a que estão sendo expostas. Não se pode deixar de lembrar que outros parâmetros microestruturais devem estar contribuindo para a resposta mecânica do aço, entre os quais pode-se citar a distância média entre partículas, razão de aspecto e dimensões dos precipitados como citado por Cheruvu [83] que correlacionou a perda de ductilidade e tenacidade dos aços Cr-Mo-V e 2¼Cr-1Mo removidos de partes de uma turbina, que operou por cerca de 200.000 horas em regime de fluência, com as alterações nos tipos de carbetos e de suas morfologias, e Williams e Wilshire [84] que mostraram a a redução na dureza do material conforme aumentava a distância entre os precipitados ao longo do tempo em serviço.

Não menos importante, foi a observância de que juntas soldadas envelhecidas apresentam, com relação a propagação de trincas, o metal base com maior resistência do que a zona termicamente afetada, sendo esta diferença creditada a presença massiva de carbetos preenchendo os contornos de grão nas diversas regiões da ZTA [85]. Esta constatação evidencia o caminho preferencial para a propagação de trincas nesta região da junta soldada, mas ainda fica uma lacuna a ser explicada que é relativa a fase de nucleação destas trincas, pois é de fundamental importância se saber que local oferece menor tempo para incubação e formação das microtrincas, pois se estaria falando de considerável parcela do tempo de vida de um material que falha por fluência.

II.1.2.7. Configuração de uma Junta Soldada

Ao se considerar uma junta soldada, torna-se evidente que as diversas regiões que sofrem transformação integral ou parcial para a austenita apresentarão variadas misturas de microconstituintes em função do pico de temperatura de austenitização atingidos e da velocidade de resfriamento experimentada. Não se pode deixar de considerar a aplicação do tratamento térmico pós-soldagem (também denominado tratamento térmico de alívio de tensão), cuja finalidade é a de aliviar tensões residuais de soldagem e revenir a microestrutura, adequando assim as propriedades mecânicas do material.

No caso de uma junta soldada, deve-se ter em mente que, devido a aplicação do ciclo térmico de soldagem, dá-se origem a um gradiente microestrutural, cuja distribuição de fases ao longo da junta é função do aporte térmico e velocidade de resfriamento utilizados. As regiões que compõem uma junta soldada, ver Figura II.13, são denominadas: metal de base (MB), zona revenida (ZR), zona intercrítica (IC), zona de grãos finos (GF), zona de grãos grosseiros (GG), zona de transição (ZT), e metal de solda (MS). O metal de base é assim denominado porque não sofre transformações microestruturais, pois a temperatura a que é submetido não promove nenhum tipo de revenimento se quer; a zona revenida sofre um aquecimento abaixo da temperatura de início da transformação para austenita, o que se caracteriza como um revenimento; a zona intercrítica é parcialmente transformada para austenita, submetendo o restante da mesma a um revenimento mais intenso do que na zona revenida, já que as temperaturas são superiores; as zonas de grãos finos e de grãos grosseiros são totalmente recristalizadas, com a última sofrendo os efeitos do crescimento de grão; a zona de transição torna-se importante na medida que várias falhas de equipamentos estão relacionadas a esta região; e o metal de solda que é uma estrutura que pode oscilar desde bruta de fusão, quando for uma solda de um único passe, até uma estrutura tratada pelo ciclo térmico imposto pelos passes subseqüentes, no caso de solda multipasse. Não se pode deixar de considerar a aplicação do tratamento térmico pós-soldagem (também denominado tratamento térmico de alívio de tensão, TTAT), cuja finalidade é aliviar as tensões residuais de soldagem e revenir a microestrutura, adequando as propriedades mecânicas do aço para a sua aplicação em serviço.

Para o entendimento da evolução microestrutural do aço 2¼Cr-1Mo quando submetido a um procedimento de soldagem, deve ser observado o diagrama CCT da Figura II.1, e aplicado no mesmo o ciclo térmico experimentado por cada região, isto é, temperatura de pico, tempo de permanência nas faixas críticas de temperatura e velocidade de resfriamento, pois estes diversos “tratamentos térmicos” é que definirão as microestruturas que caracterizam a junta soldada. Sendo assim, torna-se fundamental caracterizar o gradiente microestrutural produzido, pois, como a resposta mecânica é função direta da microestrutura do material, cada região originada pelos ciclos térmicos a ela impostos definirá uma resposta mecânica diferenciada ao esforço a que está sendo submetida, e por isso é importante que se saiba qual a região da junta soldada que será menos resistente àquelas solicitações em serviço.

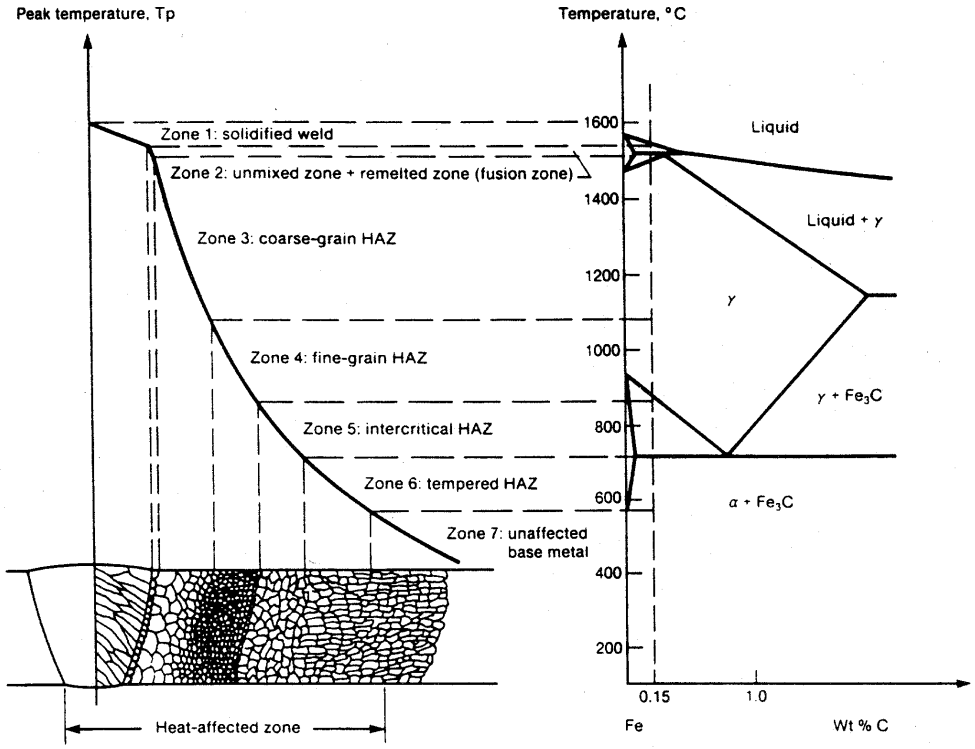


Figura II.13 – Efeito do aquecimento por soldagem na microestrutura de uma junta soldada [86].

A microestrutura que estará presente em cada uma destas regiões tem por tendência formar estruturas bainíticas entre a zona de grãos finos e o metal de solda, pois as temperaturas de patamar de aquecimento e as velocidades de resfriamento durante a soldagem favorecem a formação destes microconstituintes estruturas. Já a zona intercrítica/precipitação, mostra uma mistura de ferrita mais bainita, e antes do TTAT uma quantidade maior de precipitados do que o metal de base e a zona de grãos finos [33].

Roy e Laurintzen [87] estudaram as diferenças existentes entre as microestruturas do metal de base e da zona termicamente afetada de soldas do aço 2¼Cr-1Mo que seriam responsáveis pela resposta mecânica da junta soldada em regime de fluência. Eles utilizaram duas juntas soldadas, uma similar e outra dissimilar com metal depositado em Inconel, e levantaram os precipitados existentes na ZTA e no metal de base de ambas as juntas, que estão listados na Tabela II.3 e identificados nas microestruturas da Figura II.14.

Tabela II.3 – Partículas de segunda fase observadas em soldas do aço 2¼Cr-1Mo [87].

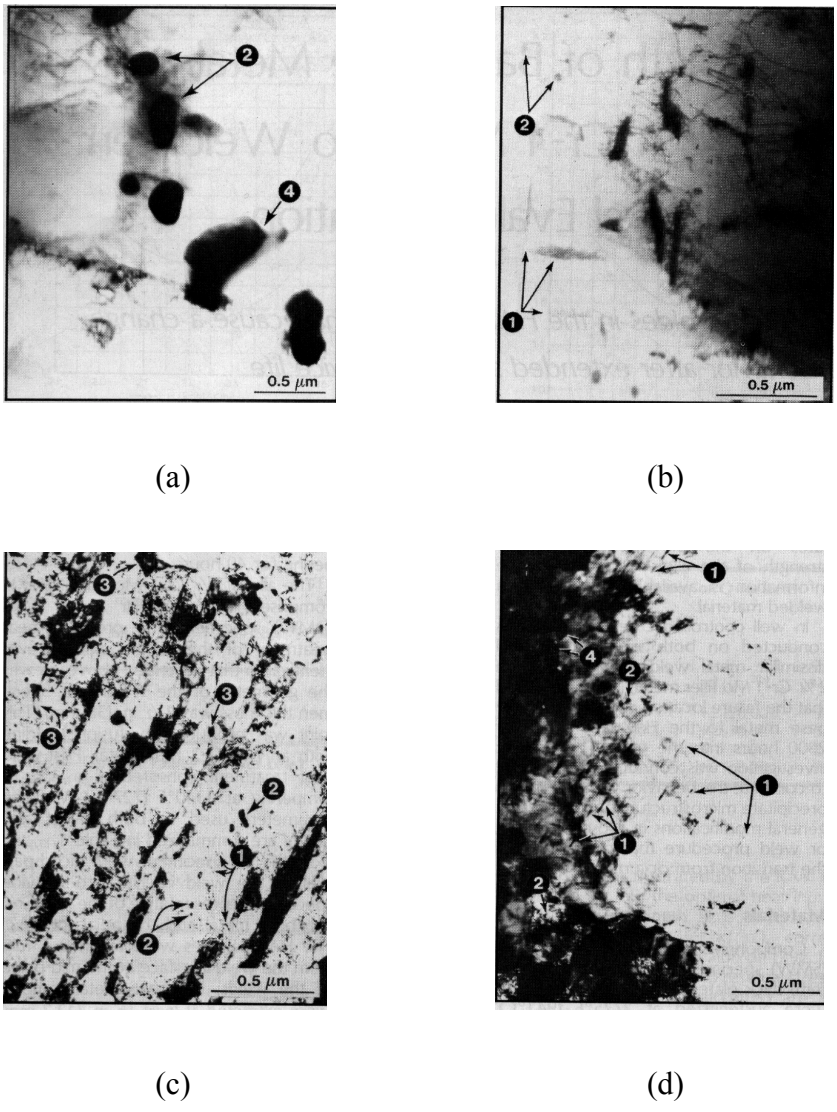
Morfologia	Estrutura	2¼Cr-1Mo / ERNiCr-3		2¼Cr-1Mo / 2¼Cr-1Mo	
		Metal Base	ZTA	Metal base	ZTA
#1 Acicular (matriz)	M_2C (hcp)	X	Traços	X	Não
#2 Pequena, arredondada (matriz)	M_7C_3	X	Pouco	X	Pouco
#3 Massiva (cont. de grão)	Fase Laves (alto Cr+Mo)	Não	X	Não	X
#4 Globular (matriz)	M_6C ou $M_{23}C_6$	X	X	X	X
#5 Massiva (matriz)	Inclusão de óxidos (Si, Al, Mn, Fe)	Não	X	Não	X
#6 Massiva (cont. de grão)	M_6C ou $M_{23}C_6$	X	X	X	X

Nota: o "X" indica a presença do precipitado.

Da Tabela II.1.2 Roy e Lauritzen [87] tiraram algumas conclusões importantes:

1. a matriz ferrítica da ZTA em ambas as soldas diferenciava-se muito da morfologia da ferrita do metal de base;
2. Os carbetos M_6C e $M_{23}C_6$ na ZTA eram maiores do que os do metal de base, e pouco ou nenhum M_2C foi nela encontrado em contraste com o metal de base;
3. carbetos do tipo M_2C se transformam em outros mais complexos, $M_{23}C_6$ ou M_6C, e com posterior coalescimento destes carbetos as propriedades de resistência à fluência diminuem;
4. fato de nenhum M_3C e M_2C ser encontrado na ZTA, indica que os carbetos do tipo M_7C_3, $M_{23}C_6$ e M_6C nela encontrados são provenientes do metal de base, o que permite concluir que embora tenha sido austenitizada, a temperatura atingida não foi suficiente para dissolver estes carbetos;

5. devido ao M_7C_3 ser menos abundante na ZTA do que no metal de base, indica que ele se transformou nos carbetos mais estáveis $M_{23}C_6$ ou M_6C durante a soldagem ou o tratamento térmico pós-soldagem;



(a) (b)

(c) (d)

Figura II.14 – Carbetos precipitados em soldas de aço 2¼Cr-1Mo. (a) na ZTA de solda similar; (b) no metal de base de solda similar; (c) na ZTA de solda dissimilar; e (d) no metal de base de solda dissimilar [87].

Por último, Roy e Lauritzen [87] observaram que os corpos de prova em ensaios de fluência de curta duração rompem no metal de base, tanto para soldas similares quanto para dissimilares, mas que quando o tempo de ensaio aumenta para a casa das 2.000 horas, a falha se desloca para a ZTA, como pode ser visto na Figura II.15. Uma explicação para esta mudança de comportamento seria a ausência do carbeto M_2C na

ZTA de ambas as soldas, já que a sua presença no metal base naquelas soldas, tornam a junta soldada mais resistente à fluência.

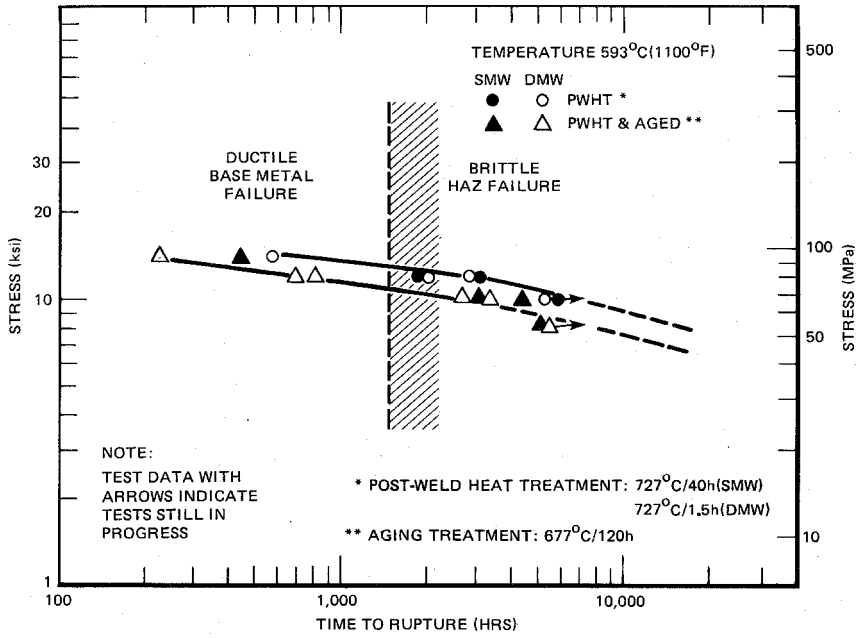
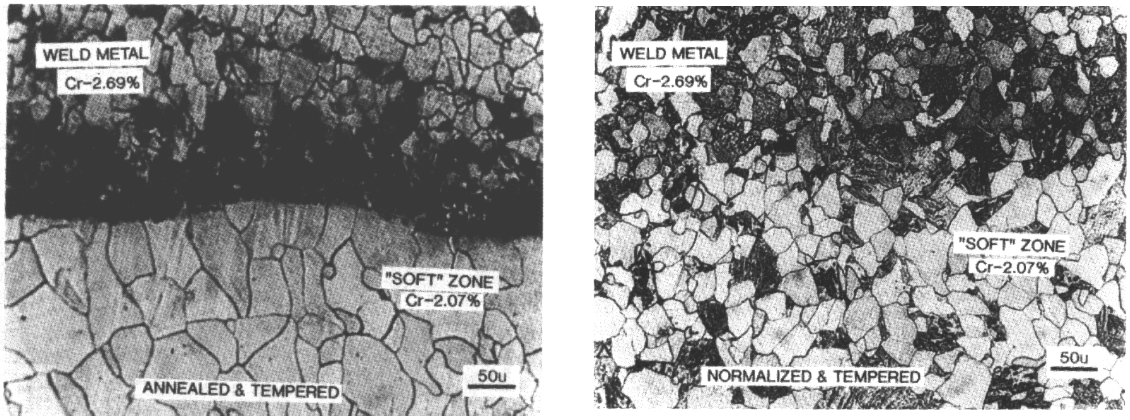


Figura II.15 – Curvas de vida sob fluência de corpos de prova de soldas fabricadas por tipos diferentes de processo de soldagem [87].

Um efeito muito importante na definição da microestrutura final de uma junta soldada é a possibilidade de se ter a difusão de elementos de liga entre o metal de base e o metal depositado através da zona de fusão. O mecanismo verificado foi a migração de carbono durante o tratamento térmico de alívio de tensões e ou ao longo de regimes de fluência em temperaturas elevadas [88,89]. Darken [90] mostrou que quem comandava o sentido da difusão do carbono era a concentração dos elementos de liga, isto é, ele migra de uma região de menor para uma de maior concentração dos mesmos, mesmo que o gradiente de sua concentração seja desfavorável. Christoffel e Curran [91] avaliaram várias juntas de metais dissimilares e concluíram que a extensão deste efeito é função dos elementos de liga envolvidos e de suas concentrações, já que o fenômeno é controlado pelo coeficiente de difusão dos elementos de liga que apresentam um gradiente de concentração entre regiões vizinhas. No caso de soldas homogêneas, o fator principal é a concentração do elemento de liga e do carbono nas vizinhanças da linha de fusão, e como nas juntas soldas do aço 2¼Cr-1Mo o teor de cromo no metal de base e no metal de solda não são idênticos, pois há normalmente um excesso de cromo

no metal de solda, o efeito da formação de uma “zona macia”, empobrecida em carbono, pode ser observado.

A ocorrência desta “zona macia” se deve ao aquecimento durante o TTAT, que promove a migração do carbono do lado com menor teor de cromo (alta atividade de carbono) para o de maior teor de cromo (baixa atividade de carbono) [10,91]. Foi verificado que em soldas por arco submerso, aços submetidos a recozimento e revenido apresentam as maiores larguras destas “zonas”, enquanto que nos aços normalizados e revenidos esta zona mostrou-se composta por uns poucos grãos de largura. A Figura II.16 mostra a “zona macia” desenvolvida em aços nas condições de recozido e revenido e normalizado e revenido. A diferença que se observa provem da velocidade de resfriamento mais lenta experimentada pelo aço durante o tratamento térmico de recozimento e revenido quando comparado com o normalizado e revenido. É digno de nota que o aquecimento prolongado em serviço pode fazer com que estas zonas se desenvolvam e cresçam.



(a) (b)

Figura II.16 – “Zona macia” em solda a arco submerso onde o metal de base tem 2,07%Cr e metal de solda tem 2,69%Cr. (a) metal base recozido e revenido; (b) metal base normalizado e revenido [10].

O efeito do tratamento térmico pós-soldagem (TTAT) foi estudado por Shiga e colaboradores [92] que elaboraram uma revisão sobre o tema e resumiram suas conclusões em uma tabela, cuja transcrição está na Tabela II.4, na qual estão listados os carbetos formados em função do teor de carbono e do TTAT aplicado na solda.

Como pode ser observado da Tabela II.1.4 [92], no metal como soldado foram encontrados somente o M_3C e o M_2C, visto que as velocidades de resfriamento não permitem tempo suficiente de permanência para a formação dos demais tipos de carbeto. É interessante notar que a coexistência dos carbetos $M_{23}C_6$+M_6C só foi verificada com TTAT na temperatura de 704°C e teor de carbono na faixa de 0,12-0,13%C, que representa a faixa dos aços comerciais, o que está de acordo com Baker e Nutting [22].

Tabela II.4 – Carbetos encontrados em metais de solda de material 2¼Cr-1Mo depositados pelo processo do Eletrodo Revestido, em função do teor de carbono e do tratamento térmico pós-soldagem aplicado [92].

Carbeto	**METAL DE SOLDA**						
	TTAT 704°C por 25 horas				**TTAT 635°C 25,5horas**	**Como soldado**	
	0,02-0,03 C	**0,04-0,05 C**	**0,08-0,09 C**	**0,12-0,13 C**	**0,08-0,09C**	**0,08-0,09 C**	**0,12-0,13 C**
M_3C	NE	NE	NE	NE	NE	C,m	C,m
M_2C	M	NE	NE	NE	M	M	M
M_7C_3	M,c	M,c	M,c	M,c	M,c	NE	NE
$M_{23}C_6$	C,m	C,m	C,m	C,m	C,m	NE	NE
$M_{23}C_6$+M_6C §	NE	NE	NE	C,m	NE	NE	NE
M_6C	NF	M	M	M	M	NE	NE
M_6C+M_2C	M	NE	NE	NE	NE	NE	NE

Nota: NE – carbeto Não Encontrado; M – carbeto encontrado na Matriz; M,c – carbeto encontrado principalmente na Matriz, mas também nos contornos dos microconstituintes; C,m - – carbeto encontrado principalmente nos Contornos dos microconstituintes, mas também na matriz; § - carbetos coexistinto no material.

Outro fato relevante é o de não ter sido encontrado a coexistência dos carbetos M_2C+M_6C quando o primeiro não era encontrado separadamente, isto é, eles só foram encontrados porque a velocidade de transformação $M_2C \Rightarrow M_6C$ no metal de solda com 0,02-0,03%C não é tão rápida quanto nos metais de solda com teores de carbono superiores, provavelmente devido a atividade do carbono ser maior nestes aços. Com relação a morfologia dos carbetos, também existe uma diferença entre o metal

depositado com 0,02-0,03%C em relação aos demais. No caso do metal depositado com baixo carbono, predominam franjas e as agulhas de M_2C dentro da ferrita poligonal, e estruturas massivas de M_7C_3, $M_{23}C_6$ ou M_6C, os dois primeiros na bainita e o último tanto na bainita quanto na ferrita. Nos metais depositados de mais alto teor de carbono, os carbetos M_7C_3 e M_6C predominam na matriz enquanto o $M_{23}C_6$ precipitam nos contornos de grão e das placas de bainita. Independentemente na localização dos carbeto, a grande maioria tem morfologia esferoidal.

II.2. Comportamento Mecânico e Danos por Fluência

Quando componentes estruturais são unidos por soldagem o metal base tem que ser aquecido até o seu ponto de fusão e então resfriado rapidamente sob condições de restrição impostas pela geometria da junta. O resultado deste ciclo térmico extremo é a formação de uma região próxima ao metal de solda a qual tem as propriedades do material alteradas com relação às do metal de base, cuja denominação recebida é zona termicamente afetada (ZTA). A ZTA pode ser subdividida em outras regiões, dependendo do material que está sendo soldado. O exemplo típico desta estrutura está representado na Figura II.13, onde cada região se refere a uma microestrutura diferente e, conseqüentemente, reflete propriedades mecânicas diferentes. Em termos de resistência à fluência a região mais sensível da ZTA tem sido determinada pela nomenclatura de "região Tipo IV", que equivale a IC, cujos problemas de acúmulo de danos ficaram mais aparentes devido às atividades de extensão de vida, que foram implementadas por necessidades técnicas e econômicas, levando os equipamentos a operar acima dos seus limites de vida de projeto. As trincas Tipo IV se tornaram a causa principal para a limitação da vida em serviço destas juntas soldadas. No entanto, não se deve menosprezar os problemas que ocorrem devido ao acúmulo de danos por fluência em outras regiões das juntas soldadas, pois eles também têm contribuído para a limitação da vida de componentes soldados fabricados com aços Cr-Mo.

A classificação descrita por Schüller [93] define a região Tipo IV como sendo a região intercrítica, localizada na ZTA entre o metal base e a região de grãos finos, cujo tamanho de grão típico é de 5 a 7 μm [94]. Esta região é considerada o elo fraco com relação à resistência a fluência de juntas soldadas. Como já comentado, durante a soldagem, esta região é submetida a temperaturas acima de Ac_1 resultando num grau de revenimento e alguma recristalização, mas não permitindo a completa dissolução dos carbetos existentes no metal base. Conseqüentemente, alguns carbetos tendem a se precipitar nos grãos não transformados nesta região, cuja força motriz é o revenido que ao qual estes grãos são submetidos. A recristalização é provocada pelos passes subseqüentes nas soldagens multipasse, enquanto o revenido é promovido ocorre primeiro pelos passes subseqüentes durante a soldagem, em seguida pelo tratamento térmico pós-soldagem, pelo tratamento térmico de alívio de tensão e, por último, pelo

revenido causado pelas elevadas temperaturas de serviço, tipicamente superiores a 450ºC.

Atualmente, o procedimento para prevenir trincas e demais danos por fluência, tem sido uma inspeção freqüente do componente em risco, a qual é realizada durante as paradas de manutenção quando as unidades têm sua operação interrompida. Há inúmeros relatos de danos acumulados em juntas soldadas [95-104] que geraram reparos em componentes importantes de unidades industriais, resultando em custos elevados e perda de produção.

A seguir será apresentada uma revisão sobre o acúmulo de danos nos aços Cromo-Molibdênio que procura discutir e esclarecer os vários tipos e as causas de falhas em soldas que operam em altas temperaturas.

II.2.1. Caracterização dos Danos em Soldas

A avaliação dos mecanismos de trincamento de soldas discutidos em vários estudos [105-107], revelam que ao contrário do metal base, que apresenta tempo de serviço razoável, quatro tipos distintos de trincas são encontrados nas soldas dos aços Cromo-Molibdênio. Esses tipos de trincas são descritos a seguir com base na classificação mostrada na Figura II.17.

(i) Trinca no interior do metal de solda – Tipo I e Tipo II.

São trincas intergranulares que se desenvolvem no metal depositado, durante a solidificação, durante o tratamento térmico de alívio de tensões subseqüente, ou depois de longa exposição às condições de serviço como resultado de danos por fluência. Elas podem ser orientadas longitudinalmente ou transversalmente ao cordão de solda. O Tipo I pára no interior do metal de solda, enquanto o Tipo II cresce, penetrando na ZTA, ou até mesmo no metal de base.

Trincas que começam no metal de solda, exibindo oxidação interna, podem somente ocorrer durante a fabricação, desde que a oxidação interna só é possível acima das temperaturas de serviço. Este tipo de trinca pode se estender pela formação de microporos como resultado de dano por fluência, então propagando e crescendo para dentro do metal de base. Pode ser assumido que este tipo de trinca se nucleia durante o alívio de tensões. Os Tipos I e II de trincas também podem se formar por causa da

contração do metal de solda. Isso ocorre durante a solidificação, como resultado das tensões residuais que atuam sobre o metal recém solidificado onde o metal líquido preenche os vazios, então resultando na formação de vazios dentro da solda.

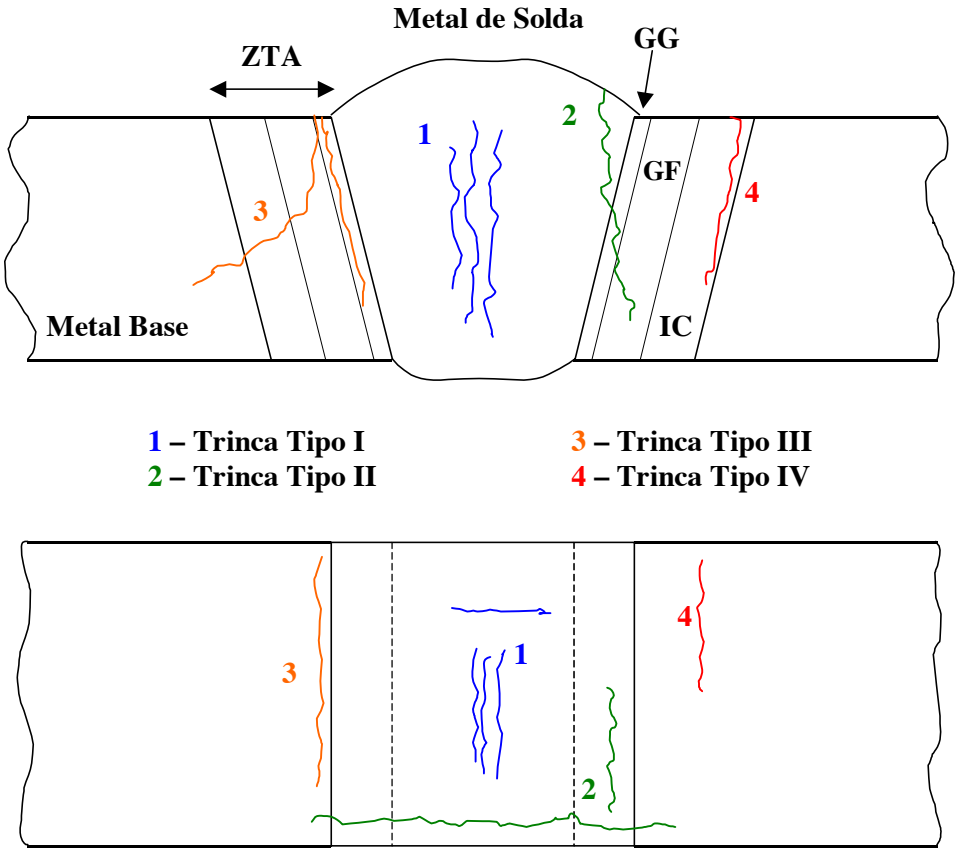


Figura II.17 – Definição de trincamento em soldas de aços ferríticos [93].

(ii) Trincas na região de grãos grosseiros dentro da ZTA – Tipo III.

Este tipo de trinca normalmente se desenvolve após o tratamento térmico de alívio de tensões e é induzida por elementos de liga presentes no aço que promovem o aumento da resistência à fluência pelo endurecimento da matriz [94]. Estes elementos de liga, tais como Cr, Mo e V, precipitam carbetos que aumentam significativamente a resistência à fluência da matriz, mas deixam a área vizinha ao contorno de grão relativamente fraca. A fragilização desta região, pela segregação de elementos residuais para os contornos de grão, é responsável pela redução da sua ductilidade, resultando numa deformação na ruptura $\varepsilon_R \cong 0{,}1\%$ a $0{,}2\%$. Em adição aos carbetos precipitados, a segregação de impurezas tais como S, P, Sb, Cu e As provocam o efeito da fragilização ao revenido [108,109]. A formação de grãos grosseiros, dentro da ZTA durante a soldagem, aumenta

a susceptibilidade destes contornos de grãos a trincarem durante o tratamento térmico de alívio de tensão, porque se os contornos de grão não podem acomodar a deformação, o contorno de grão da austenita trinca resultando em uma fratura intercristalina característica com baixa deformação total, como observado por Gooch and Kimmins [110]. Trincas se formam na região de grão grosseiro da ZTA e propagam principalmente nesta região paralelamente ao cordão de solda.

Microcavidades nos contornos de grão podem ser observadas em microscopia eletrônica de varredura nas superfícies de fratura, que é característico de fraturas dúcteis, indicando a grande variação na resistência mecânica entre as áreas próximas ao contorno de grão quando comparadas com o interior do grão. Medição de dureza realizada ao longo da junta soldada mostra aumento na dureza entre a região de grão grosseiro e a de grão fino, indicando um processo de fragilização [94]. É comum que este tipo de trinca seja nucleada no início do serviço do componente e pode não propagar durante sua operação.

(iii) Trinca na região Intercrítica – Tipo IV.

Estas trincas só ocorrem na zona de transição entre o metal de base e a ZTA. Esta região intercrítica é submetida a temperaturas acima de A_c1 pelo processo de soldagem e causa um revenimento no metal de base. Schüller e colaboradores [93] verificaram que todas as trincas Tipo IV começavam na superfície externa do componente e seguia o contorno entre a ZTA e o metal base. As faces das trincas Tipo IV são escamadas e os danos nos contornos de grãos são característicos de danos por fluência. Estes danos foram encontrados por Schüller [94] na zona de transição entre a região de grão fino e a área revenida do metal de base. A trinca divide as áreas que tenham sido aquecidas acima de A_c3 durante a soldagem, e aquelas áreas que permaneceram abaixo de A_c3 e foram revenidas, mas não foram totalmente recristalizadas. Esta zona de transição é caracterizada pela região de relativo grão grosseiro do metal base, entremeada com grãos mais finos devido a recristalização parcial a que foi submetida, e conhecida como região Tipo IV.

As características dos danos por fluência do Tipo IV indicam uma quantidade excessiva de deformação por fluência ocorrendo dentro de uma região muito fina da junta soldada. Na zona intercrítica o aporte térmico de soldagem aplicado é suficiente para causar alguma recristalização, não atingindo uma temperatura suficientemente alta para

provocar a dissolução dos carbetos, mas que submete a maior parte da região Tipo IV a um revenimento que acelera o crescimento dos carbetos, e por esta razão os carbetos tendem a se posicionar na fronteira das regiões de grãos finos da ZTA e da região revenida do metal de base [94].

Este grau de degeneração é aumentado com o tratamento térmico de alívio de tensões e durante o revenido que ocorre em serviço, sendo que todos estes efeitos causam a perda da resistência à fluência.

O trincamento por fluência é uma forma severa de dano, pois pode resultar numa falha catastrófica. As principais razões para ocorrência de trincas Tipo IV são [94]:

1. Concentração de tensões resultantes da variação das propriedades de resistência à fluência ao longo da junta soldada, por exemplo, devido à escolha de metais de adição menos resistentes;

2. Há regiões que exibem baixa resistência à fluência onde o tempo de ruptura é curto comparado com a resistência do metal de solda para uma determinada tensão aplicada, isto é, Tipo IV;

3. Há regiões com baixa ductilidade em regime de fluência, ε_f, localizadas na ZTA e em torno da linha de fusão, isto é, Tipo III;

4. Tensões residuais resultantes de tratamento térmico de alívio de tensões inadequado, que levam à formação de trincas na solda e na ZTA, isto é, Tipos I,II e III;

5. Trincas nucleadas durante a soldagem, isto é, trincas de solidificação ou de alívio de tensões, isto é, Tipos I e II.

II.2.2. Ensaios em Soldas de aço 2¼Cr-1Mo

Os primeiros trabalhos referindo-se a baixa resistência à ruptura por fluência em teste de junta soldada de aços 2¼Cr-1Mo, foram reportados por Lister [111]. A região de falha nos corpos de prova soldados com metal de solda em 2¼Cr-1Mo moveu-se do metal de base para a ZTA conforme o tempo de ensaio aumentava. Como não houve avaliação metalográfica, foi assumido que a redução na resistência à ruptura foi devida à falha do Tipo IV.

Burke [112] também relatou falhas do Tipo IV nos aços 2¼Cr-1Mo modificados com titânio. Predominantemente falhas do Tipo IV transgranulares na zona intercrítica com grãos mais finos foi relatada por Laha e colaboradores [113], cujos testes foram realizados entre 500ºC e 550ºC em níveis de tensão superiores àqueles utilizados por Burke [112]. Uma perda de resistência entre 20 e 30% com relação ao metal base foi verificada.

II.2.3. Nucleação e Crescimento de Cavidades

Há um número variado de tipos de danos que ocorrem em aços utilizados na engenharia, tal como, degradação térmica, amolecimento por deformação e cavitação [114]. Todos estes tipos de danos contribuem para a falha de aços que operam em regime de fluência. Entretanto, é possível somente quantificar diretamente certos tipos de dano, tais como, cavitação em fluência e o grau de degradação térmica. A seguir será apresentada uma breve revisão da teoria de cavitação em aços.

II.2.3.1. Nucleação de Cavidades

A nucleação de cavidades em contornos de grão de metais policristalinos ocorre devido ao acúmulo de deformação resultante da relaxação das tensões de cisalhamento nas vizinhanças de obstáculos, sendo estas áreas as mais susceptíveis para a ocorrência da nucleação de cavidades. Em altas temperaturas há uma transição da formação de microcavidades no interior dos grãos para a cavitação nos contornos de grão, como resultado das lacunas se tornarem mais móveis. Os contornos de grão atuam como fontes efetivas de lacunas e a mobilidade aumentada dos átomos conduz a possibilidade de ocorrência de escorregamento dos contornos de grão. Associado a esta mobilidade está a probabilidade de obstáculos no caminho da discordância gerar concentração de tensões, as quais agem como amplificadores da nucleação de cavidades [94].

Vários autores [94,115,116] têm enumerado diversos tipos de obstáculos que atuariam como concentradores de tensões. Em metais puros as cavidades iniciam-se freqüentemente na interseção de bandas de deslizamento com contornos de grão ou na borda de um contorno de grão. Enquanto que em aços comerciais para alta temperatura a nucleação de cavidade é freqüentemente dominada por interfaces de segunda fase existentes no caminho da lacuna causando uma obstrução.

Na literatura [94] quatro sítios para nucleação de cavidades foram sugeridos, como mostrado na Figura II.18, que são:

i) Bandas de deslizamento;

ii) Bordas de contorno de grão;

iii) Fratura de partículas de segunda fase frágeis;

iv) Escalagem ocorrendo sobre partículas de segunda fase.

(i) Bandas de Deslizamento

A movimentação de discordâncias durante a deformação plástica é concentrada nas bandas de deslizamento dentro dos grãos. Se uma banda de deslizamento cruza um contorno de grão resulta no aparecimento de uma concentração de tensões, que pode conduzir a nucleação de uma cavidade. Alternativamente uma banda de deslizamento pode iniciar o movimento de discordâncias em um grão vizinho, que, por sua vez, pode levar à formação de um degrau no contorno de grão. Subseqüentemente o deslizamento do contorno de grão resultará em uma concentração de tensões naquele degrau, que poderá iniciar a nucleação de uma cavidade.

(ii) Degraus em Contorno de Grão

Chen e Machlin [115] e Gifkins [116] formaram a idéia de que os degraus eram lugares preferenciais para nucleação de cavidades em metais puros. Os degraus podem se formar nos contornos de grão ou serem resultantes do escorregamento em grãos vizinhos que interceptam o contorno.

Os degraus são submetidos a tensões de tração ou compressão, mas somente as de tração nucleiam cavidades. Devido às razões geométricas é comum que os degraus tenham uma natureza compressiva. Entretanto, a aplicação de uma carga compressiva externa leva a degraus que são submetidos às tensões de tração. Como resultado, os degraus podem nuclear cavidades em situações características.

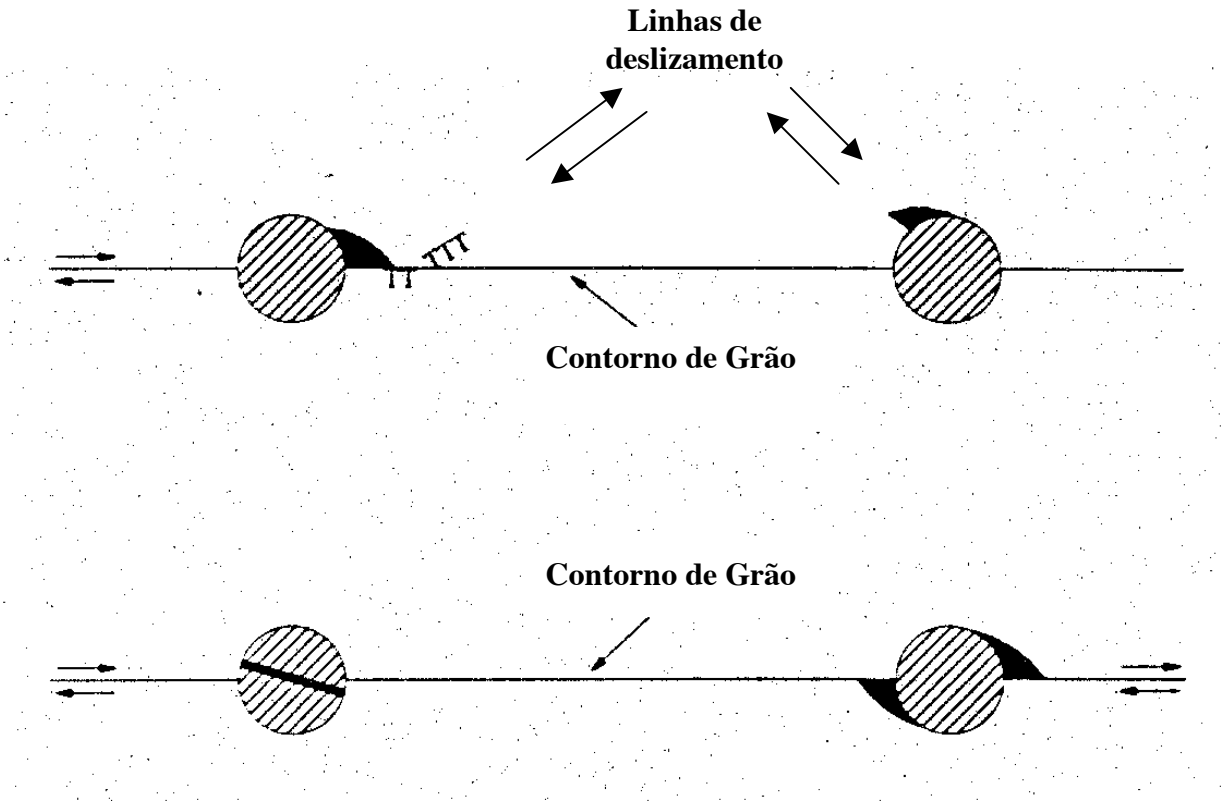


Figura II.18 – Diagrama esquemático para os quatro mecanismos de nucleação de cavidades [94].

(iii/iv) Nucleação de Cavidades em Torno de Partículas

A nucleação de cavidade em degraus é o mecanismo de nucleação predominante nos metais puros. Em materiais comerciais este mecanismo é bem menos importante devido a estes metais conterem partículas de segunda fase no contorno de grão para prevenir ou minimizar o deslizamento entre grãos vizinhos.

Há várias razões para que as partículas em contorno de grão funcionem como pontos preferenciais de nucleação. Primeiro, porque elas resistem ao deslizamento do contorno de grão, e por isto são submetidas à concentração de tensões. Em segundo, elas podem ser fracamente aderidas à matriz, o que é compreensível no caso de partículas de óxidos e sulfetos. Entretanto, no caso de carbetos, é aceito que [94], de forma geral, a adesão dos carbetos a matriz é forte, pois esta interface não sofre decoesão assim que começa a ser deformada na temperatura ambiente. Em terceiro, pode ser possível que a nucleação das cavidades nas interfaces partícula/matriz seja relativamente fácil pela condensação de lacunas, mesmo que a interface tenha elevada resistência.

Vários trabalhos têm mostrado que nos aços baixa liga as cavidades são freqüentemente associadas com partículas de carbetos [117,118]. Needham [119] observou que as cavidades nucleiam preferencialmente em carbetos do tipo Mo_2C, que se situam nos contornos de grão, em dois aços baixa liga Cr-Mo bainíticos. Também é sabido que nos aços reforçados com vanádio o carbeto deste elemento é propenso à nuclear cavidades. Além dos carbetos há outras inclusões que dão origem a cavidade. Gooch [120] reportou que a nucleação de cavidade em sulfetos e inclusões de óxidos em aço 12CrMo, e que os carbetos agiriam como pontos secundários para nucleação.

Outras fontes para nucleação são as partículas de manganês, como apresentado por Cane [117], Middleton [121], e Cane e Middleton [122]. Partículas de manganês são encontradas precipitadas ao longo dos contornos de grão e são freqüentemente associadas com a zona termicamente afetada de soldas. No pior caso estas partículas podem resultar em trincas após alívio de tensão e certamente resultarão em propriedades ruins com relação à resistência à fluência.

II.2.3.1.1. Cinética da Nucleação

Em temperaturas elevadas, processos termicamente ativados de nucleação de cavidade tornam-se ativos em tensões inferiores àquelas que seriam requeridas para a ruptura das ligações atômicas. Greenwood [123] propôs que vazios poderiam ser nucleados pela condensação de lacunas. Esta teoria foi revista com sucesso por Raj e Ashby [124] que sugeriram que a força motriz para difusão de lacunas era a tensão aplicada, enquanto que nos trabalhos anteriores era considerado que a supersaturação de lacunas causada pelas reações entre discordâncias era a força motriz para sua precipitação [125].

Na teoria clássica de nucleação de cavidades apresentada por Riedel [794] a energia livre de uma cavidade é tida como a soma da energia de superfície e da energia volumétrica. Quando a cavidade é formada, as superfícies criadas precisam dissipar a energia a ela relacionada, enquanto a energia do contorno de grão e da interface partícula-matriz é aumentada. Estes modelos são desenvolvidos para prever e explicar a taxa de nucleação das cavidades durante o acúmulo de danos por fluência, e se baseiam em mecanismos de geração, difusão e absorção de lacunas em regiões específicas na estrutura do material.

No entanto, há duas discrepâncias entre as taxas de nucleação observadas nos aços e as teorias de nucleação de cavidades [94]. Primeiro a tensão de nucleação calculada é significativamente mais alta do que as observadas. Em segundo, a teoria prevê que a nucleação ocorre de forma mais ou menos instantânea uma vez que a tensão de nucleação é aplicada (fora um pequeno período de incubação), enquanto que a nucleação ocorre realmente de forma continua ao longo da vida sob fluência, e a taxa de nucleação é controlada pela taxa de deformação em vez de ser pela tensão.

Modelos mais avançados têm sido propostos por Feder e outros [126] e Binder e Stauffer [127] sem obtenção de resultados esclarecedores. Com base no exposto, a conclusão é de que a teoria de nucleação clássica não consegue prever as taxas de nucleação absolutas corretamente, e nem o início da nucleação em função da força motriz para cavitação sob fluência pode ser prevista com razoável certeza.

II.2.3.2. Mecanismos de Crescimento de Cavidades

Os dois principais modelos sugeridos para o crescimento de cavidades intergranulares durante o regime de fluência consideram que o volume da cavidade aumenta por acumulação de lacunas nas superfícies da cavidade ou por crescimento por deformação plástica do vazio, devido à deformação do material nas vizinhanças da cavidade.

(i) Crescimento por Difusão Pura dos Contornos de Grão (sem restrição);

(ii) Conjugação de difusão e da lei de potência de fluência (com restrição).

Esses dois processos básicos também podem ser combinados de várias maneiras, tanto que em alguns modelos a taxa de crescimento por condensação de lacunas é incrementada pela deformação por fluência das vizinhanças da cavidade, enquanto em outros modelos o crescimento das lacunas é restringido ou limitado pela taxa de deformação por fluência. Estes mecanismos podem ser considerados como os mais prováveis para todos os aços estruturais usados na fabricação de componentes para alta temperatura [128,129].

O crescimento de cavidades sem restrição acontece se cavidades estão presentes em todos os contornos de grão, enquanto que o crescimento de cavidades com restrição, ocorre se as cavidades estão presentes somente em contornos de grãos isolados. Condições para o crescimento por difusão pura em aços estruturais é provavelmente

menos freqüente devido às restrições serem provenientes da inabilidade dos aços em acomodar os mecanismos de crescimento de cavidades ou, em termos da deformação necessária para formação da cavidade, ou devido ao baixo suprimento de lacunas [94]. É sabido [130,131] que o crescimento de cavidades controlado por difusão pode ser afetado por mecanismos baseados na lei exponencial de fluência que ocorrem no material nas vizinhanças da cavidade. A lei exponencial de fluência reduz a distância necessária para difusão em contornos de grão e aumenta a taxa de crescimento da cavidade. Este modo de crescimento é comumente conhecido como crescimento de cavidade por difusão e lei exponencial de fluência conjugado.

Como resultado destas interações, qualquer previsão realista do tempo e deformação até a fratura deve ser baseada no entendimento da cinética de nucleação e no mecanismo que controla o crescimento da cavidade. As leis de cavitação podem ser formuladas na premissa de que todas as cavidades nucleiam no mesmo instante. O tempo para a falha é então a soma do tempo de encubação e o tempo para que o núcleo da cavidade cresça até o estado crítico de cavitação, e neste ponto a falha ocorre.

Então, pode ser esperado que o estágio final de vida do corpo de prova é associado com a ruptura da integridade do contorno de grão causada pela acumulação de danos na forma de cavidades. Este estado crítico no momento da fratura é denominado "Estado de Fratura" e pode ser definido como a quantidade de dano na qual a sua probabilidade de ocorrência excede a área crítica da seção transversal [94].

II.2.3.2.1. Crescimento por Difusão de Lacunas Sem Restrição

Balluffi e Seigle [131], mostraram que é termodinamicamente possível para um vazio no contorno de grão, o qual está sujeito a tensões de tração, crescer pela migração de lacunas para o seu interior. Isto ocorre por causa da diferença no potencial químico entre as lacunas localizadas num contorno de grão tensionado comparado com as lacunas localizadas na superfície da cavidade.

(i) Crescimento por Difusão Não Equilibrado Sem Restrição

No caso dos modelos de difusão simples é assumido que a taxa de transporte de material em torno da superfície das cavidades é muito maior que ao longo dos contornos de grão, o que resulta numa forma de equilíbrio lenticular [94,125]. Entretanto, quando a difusão

na superfície é mais lenta que a difusão no contorno de grão a cavidade pode mudar sua forma durante o crescimento e então evoluir para uma forma de trinca não equilibrada.

(ii) Crescimento por Difusão Promovido Por Deformação Sem Restrição

Na difusão de lacunas uma simplificação é feita, assumindo que os grãos não deformam plasticamente, isto é, eles se comportam como blocos elásticos e o fluxo de material por difusão para longe das cavidades é depositado sempre uniformemente sobre toda a área do contorno de grão sem cavitação [94]. Na prática os grãos usualmente se deformam devido à fluência por discordâncias e pode ser esperado que as lacunas são predominantemente criadas próximas as cavidades ao invés de uniformemente por toda a superfície do contorno de grão.

II.2.3.2.2. Crescimento por Difusão com Restrição

Dyson [132,133] considerou um certo número de situações onde a taxa de crescimento por difusão pode ser restringida pela taxa de deformação do material nas vizinhanças ou pela taxa de suprimento de lacunas nos contornos adjacentes. Três situações possíveis conduzem para o crescimento restringido, que são: (i) restrição geométrica; (ii) controle da fonte de lacunas; (iii) inibição por partículas.

(i) Restrição Geométrica

Em policristais sob fluência as cavidades são razoavelmente distribuídas de forma homogênea em cada face de contorno de grão perpendicular à tensão aplicada, mas a densidade das cavidades pode variar significativamente de face para face. De fato várias faces de grãos podem ser totalmente livres de cavidades, enquanto outras vizinhas apresentam extensa cavitação, Figura II.19. Se a taxa de deformação prevista devido ao crescimento da cavidade no contorno de grão entre os grãos I e II é maior que a taxa de deformação do material na vizinhança, então a taxa de crescimento real da cavidade será determinada pela taxa de fluência global e não pelas leis de crescimento por difusão.

(ii) Controle da Fonte de Lacunas

Os modelos de crescimento de difusão apresentados previamente assumem que os contornos de grão podem comportar-se como fontes perfeitas de lacunas. Provavelmente fontes de lacunas são a escalagem de discordâncias no contorno de grão, mas é possível que a densidade e a taxa de escalagem destas discordâncias seja

insuficiente para prover as lacunas necessárias pelas leis de crescimento por difusão. Foi sugerido por Ishida e McClean [134] que, discordâncias que chegam nos contornos de grão vindas do seu interior, fornecem as fontes necessárias de lacunas via seus movimentos subseqüentes de deslizamento e escalagem no plano do contorno de grão. A proporcionalidade freqüentemente observada entre a deformação de um grão e a deformação resultante do deslizamento do contorno de grão sugere que as discordâncias do contorno de grão formadas pelo desmembramento das discordâncias da matriz são os maiores contribuintes para o deslizamento do contorno de grão. Embora isto possa ser esperado, isto é, que estas discordâncias que deslizam e sofrem escalagem no plano do contorno são também as primeiras fontes de lacunas para o crescimento da cavidade. Então, a taxa de crescimento da cavidade está ligada diretamente a taxa de deslizamento do contorno de grão, que é proporcional à taxa de deformação total do material.

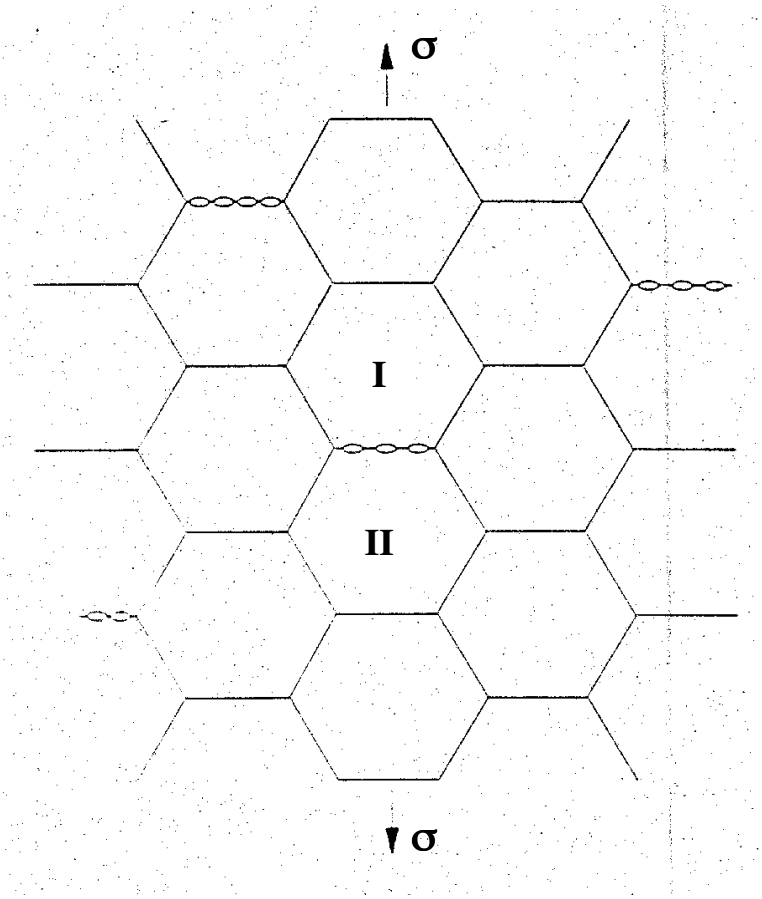


Figura II.19 – Restrição geométrica de crescimento de cavidades. A taxa de crescimento é restringida se a taxa de fluência prevista devido ao material que difunde para fora dos contornos de grão I/II é maior que a taxa de fluência dos grãos vizinhos [94].

(iii) Inibição por Partículas

Foi mostrado em experimentos envolvendo fluência por difusão que partículas de precipitados intergranulares reduzem a taxa de fluência e criam uma tensão mínima para deformação por fluência [94]. Isto é aceito de forma geral como sendo devido à ação das interfaces partícula/matriz como fontes e sumidouros ruins para lacunas. Harris [135] sugeriu que situação semelhante ocorre com o crescimento difusional de cavidades. Dyson [133] analisou posteriormente este modelo para mostrar uma proporcionalidade razoável com a taxa de deformação.

II.2.3.2.3. Modelo para o Crescimento por Difusão de Cavidades com Restrição

Assumindo um comportamento segundo a lei exponencial de fluência, usando a equação II.1, da Lei Exponencial de Fluência,

$$\dot{\varepsilon} = A\left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \qquad \text{(II.1)}$$

Dyson [133] mostrou que os três modelos de crescimento restringido levam a uma taxa de crescimento representada como:

$$\frac{dV}{dt} = KA\lambda^2\left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \qquad \text{(II.2)}$$

Onde "K" é um fator que varia com os diferentes tipos de restrição.

a) Para a restrição geométrica → $K = d$, onde *"d"* é o tamanho de grão;

b) Para o controle de fontes de lacunas → $K = \frac{fl'd}{L}$, onde *"f"* é a fração de lacunas geradas que são capturadas pelas cavidades, *"L"* é a distância de deslizamento das discordâncias antes de encontrarem um contorno, e *"l'"* é a distância média de escalagem das discordâncias no contorno de grão.

c) Para a Inibição por Partículas → $K = 1 - y$, onde "y" é a fração de área de contornos de grão ocupados por partículas.

Concluindo, o crescimento de cavidades restringido pode ter sua taxa controlada a tensões baixas, mas outros mecanismos são provavelmente dominantes em tensões

elevadas. Resumindo, os dois mecanismos de crescimento de cavidade, em termos de taxa e tensão, são apresentados esquematicamente em um mapa por Riedel [125], reproduzido na Figura II.20. Nela estão indicados dois mecanismos de crescimento de cavidades que são considerados como dominantes na região Tipo IV na faixa das tensões aplicadas nos ensaios de fluência e também nas condições de serviço. A inclinação da reta é relacionada ao expoente de tensão "*n*" encontrado na lei exponencial de fluência. Pode ser visto claramente que em tensões baixas o crescimento de cavidades restringido domina enquanto que em altas tensões a taxa de crescimento das cavidades não é restringida.

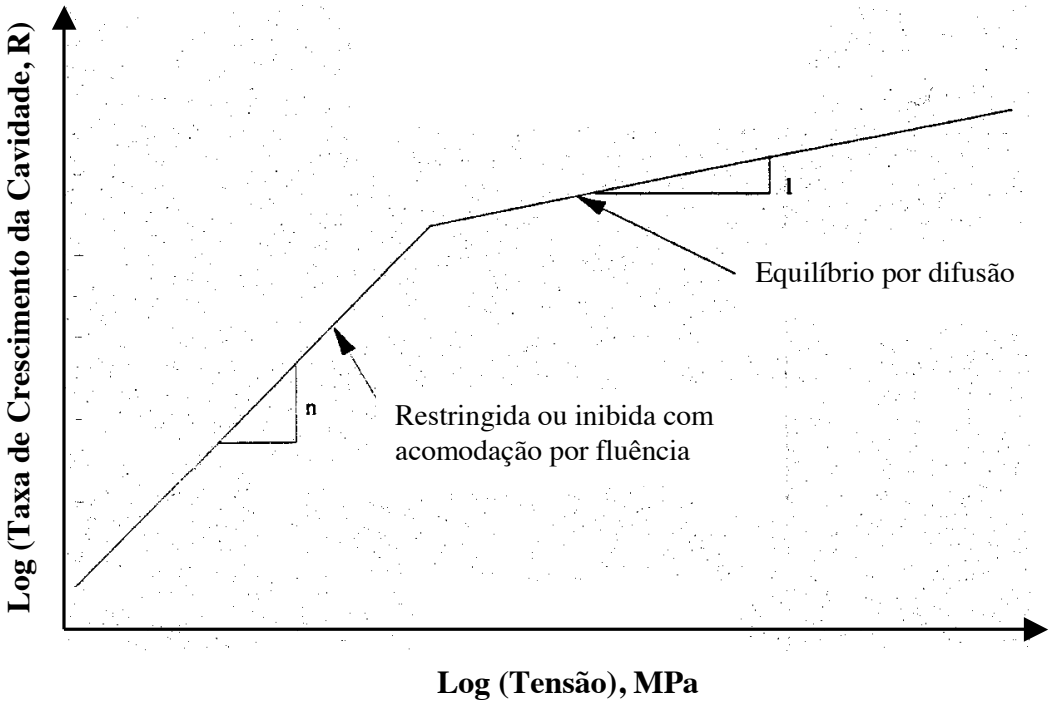


Figura II.20 – Mapa esquemático dos mecanismos de crescimento de cavidades, mostrando as taxas de crescimento de cavidades por difusão com e sem restrição.

II.3. Métodos de Avaliação de Vida Residual em Regime de Fluência

Um dos grandes problemas para o projeto de equipamentos que operam em regime de fluência é a necessidade de se prever o comportamento mecânico dos materiais de construção mecânica após operarem períodos muito longos, na ordem de 100.000 a 250.000 horas. Para estabelecer as propriedades mecânicas sob condições de fluência, lançou-se mão dos ensaios acelerados de fluência de curta duração, e assim, por extrapolação dos resultados, foram obtidos os parâmetros de resistência mecânica para uso nos procedimentos de cálculo dimensional dos equipamentos industriais. O uso dos ensaios acelerados foi a resposta às dificuldades técnicas para execução dos ensaios de longa duração.

Conjugado a este fato, também há a exigência tecnológica de se desenvolver uma metodologia que permita estabelecer o nível de danos acumulados por fluência ao longo da vida em serviço do material, e com base neste resultado definir a vida residual do equipamento, já que esta é uma atividade fundamental para os custos de uma instalação industrial, pois ela permite que se pratique uma manutenção preditiva, evitando assim falhas cujas conseqüências podem ser catastróficas.

O texto a seguir não pretende esgotar o assunto, mas apresentar alguns dos vários recursos que a engenharia tem desenvolvido para avaliar a resposta mecânica dos materiais que são submetidos às condições de fluência. Todos os métodos procuram determinar a relação entre o dano acumulado e a vida remanescente, mas os pesquisadores criaram vertentes para o estabelecimento desta correlação, as quais podem ser agrupadas em três famílias de métodos para avaliação de materiais submetidos à regime de fluência:

1. Regras Simplificadas de Acúmulo de Danos;
2. Avaliação Através da Evolução Microestrutural;
3. Métodos Paramétricos.

II.3.1. Regras Simplificadas de Acúmulo de Danos

II.3.1.1. Regra de Robinson

O método mais simples de previsão dos danos acumulados sob fluência é a aplicação da Regra de Robinson [136], que considera as frações de vida consumida por um componente nas diversas condições de operação a que o mesmo foi submetido, estando sua vida útil extinta quando o somatório das frações de vida atinge a unidade,

$$\sum_{1}^{n} \frac{t_i}{t_{ri}} = 1 \qquad \text{(II.3)}$$

onde t_i é o tempo em que o componente operou na condição *"i"* de tensão e temperatura (σ_i,T_i), e t_{ri} é o tempo de ruptura do material naquelas condições. Assim sendo, para um equipamento que operou na sua condição de projeto "p" (σ_p,T_p) por um tempo *"t_p"*, a sua vida residual *"t_n"* numa nova condição operacional "n" (σ_n,T_n) será, de acordo com a equação II.3.1:

$\frac{t_p}{t_{rp}} + \frac{t_n}{t_{rn}} = 1$, que rearranjada fornece: $t_n = \left(1 - \frac{t_p}{t_{rp}}\right) \times t_{rn}$

que generalizada fica, $t_j = t_{rj} \times \left(1 - \sum_{1}^{n} \frac{t_i}{t_{ri}}\right)$ (II.4)

onde t_j e t_{rj} são, respectivamente, a vida residual do equipamento e o tempo de ruptura na condição *"j"* de operação, e $\left(\sum_{1}^{n} \frac{t_i}{t_{ri}}\right)$ é o somatório das frações de vida consumidas nas diversas condições operacionais, de "1 a *n*", a que o material foi submetido. Realizando-se uma breve análise da equação II.3.2, pode-se notar que esta regra assume muitas simplificações, tais como:

1. Os valores de t_r são baseados em dados tabelados, isto é, que trazem, naturalmente, incertezas, já que pode não representar de forma fidedigna o material que está sendo avaliado;

2. Que a cinética de acúmulo de danos que uma nova condição operacional irá promover, não sofre efeito das condições de danos até então acumulados pelo

material, isto é, considera-se que o resultado final independa da seqüência em que foram aplicadas as diversas condições operacionais;

3. Que a história operacional é bem conhecida, o que na prática não é verdade, pois as unidades industriais após entrarem em serviço sofrem alterações nas suas condições operacionais padrão (temperatura, pressão, vazão, etc.), seja por necessidades de enquadramento de um produto em nova especificação, pela incorporação ao processo de novos equipamentos, ou até mesmo devido às oscilações nas variáveis de processo provenientes das diferentes corridas de produção a que a planta industrial está submetida. Com isso, o número *"n"* de condições operacionais a que o material foi submetido durante a sua vida em serviço torna-se, na maioria das vezes, impossível de ser reproduzido fielmente em uma avaliação prática.

II.3.1.2. Regra de Lieberman

Lieberman [137] propôs uma variação da idéia da fração de vida consumida introduzida por Robinson [136], sendo que para isso levou em consideração a capacidade do material de acumular deformação em regime de fluência. Ele então propôs que o material atingiria a extinção de sua vida útil quando o somatório das frações parciais de deformação consumidas em cada condição operacional atingisse a unidade, conforme a equação II.5,

$$\sum_{1}^{n} \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_{ri}} = 1 \qquad \text{(II.5)}$$

onde, ε_i e ε_{ri} são, respectivamente, a deformação sofrida e a deformação na ruptura na condição operacional (σ_i,T_i). Sendo assim, a vida residual *"t_n"* na condição operacional *"n"* (σ_n,T_n), para um equipamento que operou nas condições de projeto (ε_p,T_p) durante o tempo *"t_p"* seria:

$$\varepsilon_j = \varepsilon_{rj} \times \left(1 - \sum_{1}^{n} \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_{ri}}\right) \qquad \text{(II.6)}$$

onde, ε_{rj} é a deformação na ruptura na condição *"j"* (σ_j,T_j).

Com relação à Regra de Lieberman, pode-se observar que ela também assume simplificações tal como a Regra de Robinson, trazendo ainda uma complicação

adicional, que é a necessidade de se determinar no campo as deformações acumuladas ao longo do tempo em serviço, o que exige uma monitoração do equipamento nos pontos de interesse desde o início da sua partida operacional. Este fato conduz, naturalmente, para a utilização da Regra de Robinson, pois é muito mais simples se trabalhar com a variável "tempo".

II.3.1.3. Regras Mistas

Com o intuito de se aproximar um pouco mais da realidade do que acontece no material submetido às condições de fluência, alguns autores [138-140] propuseram modelos que conjugavam o efeito da fração de vida consumida pelo tempo em serviço e pela deformação acumulada durante a sua vida em serviço. Com este objetivo em mente, cada autor ponderou de uma maneira diferente os efeitos destas duas contribuições, resultando nos modelos abaixo:

- Freeman e Voorhees [138]:
$$\sum_{1}^{n}\left(\frac{t_i}{t_{ri}}\times\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_{ri}}\right)^{1/2}=1 \qquad \text{(II.7)}$$

- Abo el Ata e Finnie [139]:
$$K\sum_{1}^{n}\frac{t_i}{t_{ri}}+(1-K)\sum_{1}^{n}\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_{ri}}=1 \qquad \text{(II.8)}$$

- Oding e Burdusky [140]:
$$\sum_{1}^{n}\left(\frac{t_i}{t_{ri}}\right)^{m}=1 \qquad \text{(II.9)}$$

Onde *"$K \leq 1$"* e *"m"* são constantes. A equação II.7 propõe uma média quadrática para a conjugação das frações de vida consumida por tempo em serviço e pelo acúmulo de deformação, enquanto a equação II.8 propõe uma ponderação entre aqueles efeitos através da constante de ajuste *"K"*. Por último, a equação II.9 procura corrigir os desvios na relação das frações de vida consumida por tempo em serviço através da aplicação de um expoente *"m"*. elas apenas procuram uma maneira de aproximar cada modelo aos resultados experimentais.

Como pode ser visto nas equações (II.7), (II.8) e (II.9), em suas concepções estão embutidas as mesmas incertezas das Regras de Robinson e Lieberman. Elas não consideram os fundamentos dos mecanismos de acúmulo de danos que operam durante o regime de fluência, havendo apenas a introdução de artifícios matemáticos numa

tentativa de ponderar as contribuições das frações de tempo e de deformação acumuladas durante a vida em serviço, procurando aproximar os resultados teóricos com os obtidos experimentalmente.

II.3.1.4. Regras de Acúmulo de Dano Contínuo

Estas regras têm como ponto fundamental considerar que o dano físico que o material acumula com o tempo pode ser medido de forma contínua, e que o mesmo pode ser expresso matematicamente em função do tempo. Com base nesta premissa, alguns modelos para o comportamento de materiais em regime de fluência foram propostos, estando alguns destes modelos apresentados a seguir.

II.3.1.4.1. Kachanov/Rabotinov

Kachanov [141] propôs uma teoria que se baseava no conceito de que a continuidade física do material é função do dano acumulado com o tempo, $\omega = f(t)$. Ele considerou para danos acumulados por fluência que, sob carga constante, os mecanismos atuantes durante o segundo estágio de fluência, conduziriam a seção reta do material a uma perda progressiva de continuidade, até que o limite de resistência do material fosse atingido, precipitando assim o processo de fratura [142].

Se um corpo de prova com seção transversal *"A_o"* é submetido a uma carga *"P"*, a sua tensão inicial é representada por,

$$\sigma_o = \frac{P}{A_o} \tag{II.10}$$

Após o tempo *"t"*, durante o qual o corpo de prova acumulou dano, a sua seção transversal seria reduzida de acordo com,

$$A_t = A_o(1-\omega) \tag{II.11}$$

assim, a tensão em função do tempo *"t"* passa a ser calculada por,

$$\sigma_t = \frac{P}{A_t} = \frac{\sigma_o}{(1-\omega)} \tag{II.12}$$

Para possibilitar o cálculo do dano em função do tempo, foi assumido que,

$$\frac{d\omega}{dt} = K\sigma_t^{\upsilon} \tag{II.13}$$

onde *"K"* e *"υ"* são constantes. Por substituição de (II.12) em (II.13) obtém-se,

$$\frac{d\omega}{dt} = K\sigma_t^{\upsilon}(1-\omega)^{-\upsilon} \tag{II.14}$$

Considerando que o material está inicialmente livre de danos, a equação (II.14) pode ser integrada nas condições $\omega = 0$ em $t = 0$, e $\omega = 1$ em $t = t_R$, desde que haja completa continuidade no tempo "zero" e completa falta de continuidade na ruptura. Assim, pode-se concluir que,

$$t_R = \frac{1}{K(1+\upsilon)\sigma_o^{\upsilon}} \tag{II.15}$$

relação esta que segue um gráfico do tipo "log σ/log t".

Rabotnov [143] generalizou mais tarde este conceito para prever a acumulação de deformação e o tempo de ruptura em regime de fluência, assumindo que a deformação no primeiro estágio de fluência era desprezível. As premissas são semelhantes às de Kachanov, isto é, $\omega = 0$ corresponde à condição sem danos, e $\omega = 1$ a formação de trincas macroscópicas. Como *"ω"* é o único parâmetro estrutural que define o estado de acúmulo de danos, e desprezando-se as deformações elástica e plástica iniciais, as taxas de deformação e de acúmulo de danos sob fluência podem ser definidas como,

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = f_1(\sigma,\omega) \tag{II.16}$$

$$\frac{d\omega}{dt} = f_2(\sigma,\omega) \tag{II.17}$$

Se o nível de tensão for baixo, *"σ"* é assumida como a tensão inicial *"σ_o"*, mas se for um nível elevado de carregamento, *"σ"* é assumida como a tensão verdadeira *"σ_o exp ε"*. As funções f_1 e f_2 são assumidas como exponenciais da forma,

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = A\sigma^m(1-\omega)^{-q} \text{ ou } \dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_o[\frac{\sigma}{\sigma_o}]^m[\frac{1}{1-\omega}]^{\upsilon} \tag{II.18}$$

$$\frac{d\omega}{dt} = B\sigma^{k}(1-\omega)^{-r} \qquad \text{(II.19)}$$

Onde σ_o e σ são a tensão inicial e tensão instantânea respectivamente, $\dot{\varepsilon}_o$ e $\dot{\varepsilon}$ são as taxas de deformação inicial e instantânea respectivamente, e as constantes A, B, m, k, q, r, ν podem ser dependentes da temperatura. Para as condições normais de serviço dentro de limites de baixa tensão aplicada, onde se pode considerar as deformações na fratura como pequenas, nestas condições $\sigma = \sigma_o$, com a integração das equações II.18 e II.19 entre os limites $\omega = 0$ em $t = 0$, e $\omega = 1$ em $t = t_R$, dando origem a,

$$t_R = \frac{1}{B(1+r)\sigma_0^{k}} \qquad \text{(II.20)}$$

$$\varepsilon_R = \frac{\lambda}{1+r}\cdot\frac{A}{B}\cdot\sigma_0^{m-k} \qquad \text{(II.21)}$$

onde $\lambda = \frac{1+r}{1+r-q}$, e ε_R é a deformação na ruptura. Denominando a deformação na ruptura na ausência de dano de ε^*, ver Figura II.21, e reescrevendo as equações em termos da fração de vida, $\frac{t}{t_R}$, o dano local e deformação tornam-se,

$$(1-\omega)^{1+r} = 1 - \frac{t}{t_R} \qquad \text{(II.22)}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_R\{1-[1-\frac{t}{t_R}]^{\frac{1}{\lambda}}\} \qquad \text{(II.23)}$$

$$\text{onde } \varepsilon_R = \frac{A\sigma_0^{m}}{(1-\frac{q}{1+r})}\cdot t_R = \frac{\varepsilon^{*}}{(1-\frac{q}{1+r})} \qquad \text{(II.24)}$$

Com base nas premissas utilizadas por Kachanov, pode-se verificar que um dos pontos frágeis do modelo é o fato de se considerar o acúmulo de dano, caracterizado pela nucleação e evolução de microtrincas, como sendo contínuo, o que não se confirma na prática, já que o dano acumulado inicialmente nos aços ao Cromo-Molibdênio

caracteriza-se pela perda de resistência devido ao revenido a que estes aços são submetidos nas condições de fluência. Este revenido provoca mutações na microestrutura do aço, o que altera as suas propriedades mecânicas, sem que haja perda de continuidade do material, seja pela formação de vazios ou de microtrincas.

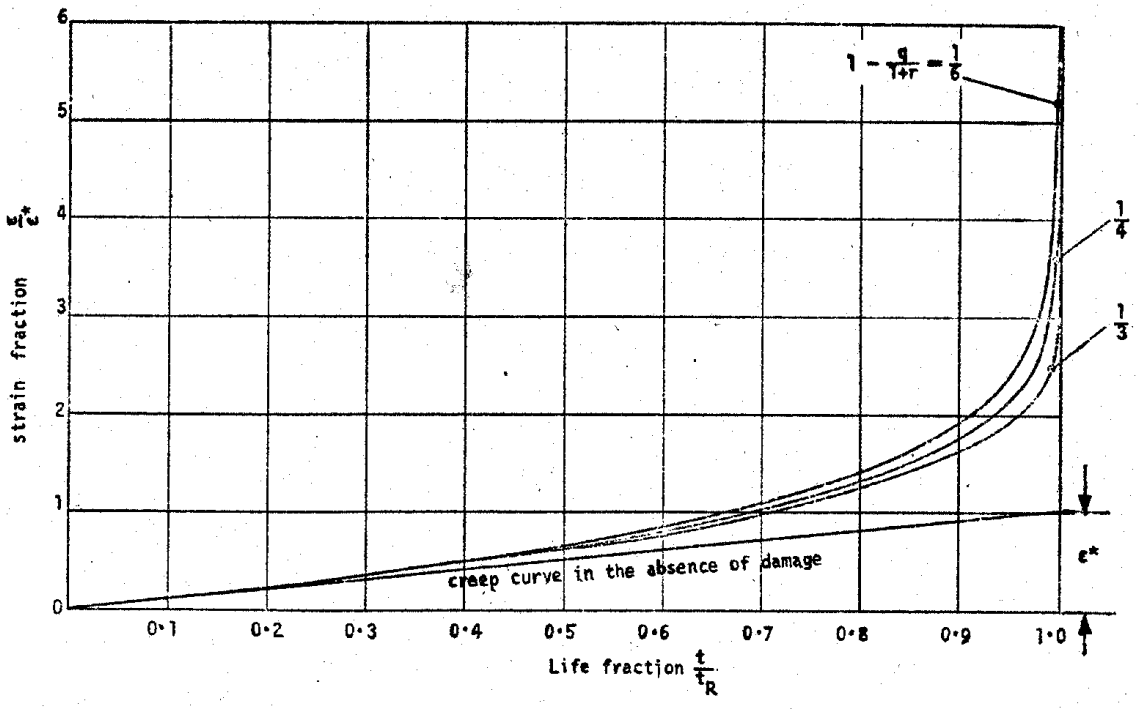


Figura II.21 – Acúmulo de deformação em regime de fluência incluindo-se o efeito do dano [142].

II.3.1.4.2. Conceito da Projeção *"θ"*

Este modelo foi desenvolvido a partir da equação constitutiva de fluência proposta por Garofalo [144],

$$\varepsilon = \varepsilon_i + \theta_1\{1-\exp(-\theta_2 t)\} + \dot{\varepsilon}_s\, t \qquad \text{(II.25)}$$

onde ε_i é a deformação inicial devido a aplicação da carga, e os segundo e terceiro termos descrevem o primeiro e segundo estágios de fluência, respectivamente, sendo $\dot{\varepsilon}_s$ a taxa de deformação no segundo estágio (taxa mínima), e os parâmetros θ_1 e θ_2 determinados a partir do ajuste de curvas de ensaio de fluência uniaxial. Os autores partiram da premissa de que o terceiro estágio de fluência se deve a uma instabilidade mecânica e não se caracteriza como uma propriedade do material. Por este motivo, o

terceiro estágio é desconsiderado na equação II.3.23. Esta premissa é bastante razoável, pois, ao término do segundo estágio de fluência, o material inicia um processo de deformação localizada nas vizinhanças das trincas que estão sendo desenvolvidas, o que descaracteriza a deformação "uniforme" do material.

No entanto, é sabido que os materiais projetados para operar em regime de fluência, apresentam endurecimento da sua matriz por precipitados, os quais são instáveis e coalescem durante o regime de fluência, além do fato de microcavidades se desenvolverem durante a sua deformação. Estas transformações causam um enfraquecimento da microestrutura, podendo conduzir ao terceiro estágio de fluência [145]. Mas como mesmo sob torção [146] e compressão [147] o terceiro estágio ocorre, pode-se esperar que o mesmo seja uma propriedade dos materiais, e por este motivo deve ser levado em consideração.

Cane [148] mostrou que a formação e crescimento de microcavidades pode ocorrer desde o início da deformação por fluência, o que implica em se dizer que o enfraquecimento do material ocorre durante os três estágios de fluência. Com base nestas observações, Evans e Wilshire [149,150] propuseram um modelo para a deformação sob regime de fluência, denominado de "Projeção θ", cujo objetivo era representar a curva de fluência *t x*ε. Sua expressão matemática é:

$$\varepsilon = \varepsilon_i + \theta_1\{1 - \exp(-\theta_2 t)\} + \theta_3\{\exp(\theta_4 t) - 1\} \qquad \text{(II.26)}$$

Onde os segundo e terceiro termos descrevem o endurecimento e o enfraquecimento do material, respectivamente, durante a sua deformação em regime de fluência.

Foi observado que para uma melhor representação do primeiro estágio de fluência era necessário que algumas adaptações fossem feitas, as quais foram introduzidas inicialmente por Pugh [151], cujo trabalho foi complementado por Maruyama e colaboradores [152], que propuseram a expressão final a seguir

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + A\{1 - \exp(-\alpha t)\} + B\{\exp(\alpha t) - 1\} \qquad \text{(II.27)}$$

onde "α" passou a ser a única constante.

A constante "ε_0" foi avaliada a partir de ensaios com diversos aços ao Cr-Mo-V-Nb [142], e mostrou-se independente da temperatura e proporcional a tensão aplicada

normalizada pelo módulo de elasticidade, E, do aço. O parâmetro "A" mostrou-se também independente da temperatura, e função apenas de "σ/E". Já o parâmetro "B", revelou uma dependência do tipo de Arrhenius: $B = f_B(\sigma/E)\exp(-Q_B/RT)$. Maruyama e Oikawa [153,154] correlacionaram a energia aparente, Q_B, com as energias de ativação da taxa mínima de fluência, Q_C, e de auto difusão, Q_D, como sendo: $Q_B = 2(Q_C - Q_D)$. O parâmetro "α" é função de "σ/E" multiplicado pelo coeficiente de auto difusão: $\alpha = f_\alpha(\sigma/E) \times D$, onde $D = D_0 \exp(-Q_D/RT)$. Todos os parâmetros que são dependentes da tensão podem ser obtidos a partir de ensaios de curta duração a temperaturas elevadas, enquanto "B" e "α" são expressos a partir de produtos entre um termo dependente da tensão e outro dependente da temperatura.

Este modelo seria válido até "0,93 t_r", visto que a partir deste nível de deformação torna-se necessário introduzir um novo termo que representasse a perda de resistência acentuada que ocorre no material no terceiro estágio de fluência, de forma a permitir que este modelo continue representando o comportamento do material.

Para prever a vida do material, expressa pelo seu tempo de ruptura *"t_r"*, Maruyama e Oikawa [155] desenvolveram, a partir da equação II.27, o parâmetro *"P"* de ruptura, cuja expressão é:

$$P = (1/\alpha)\ln[(\varepsilon_r - \varepsilon_0 - A)/B] \qquad \text{(II.28)}$$

onde "ε_r" é a deformação na ruptura. Na Figura II.22 pode-se ver a relação obtida a partir da colocação em um gráfico "t_r X P" dos valores levantados experimentalmente, contra os previstos pela equação II.28. Observa-se uma relação linear, que permitiu ser então escrito:

$$t_r = CP = (C/\alpha)\ln[(\varepsilon_r - \varepsilon_0 - A)/B] \qquad \text{(II.29)}$$

onde "C" é uma constante de proporcionalidade.

Hayhurst e colaboradores [156] aplicaram este método em um aço Cr-Mo-V e notaram que a utilização do mesmo a partir de dados obtidos em ensaios a "carga" constante, ao invés de "tensão" constante, produz resultados com pouca concordância entre as curvas previstas e as experimentais. Como este método objetiva extrapolar tensões de ruptura

para materiais a partir de ensaios de curta duração, é de se esperar que os resultados sejam mais precisos quando utilizados os ensaios a tensão constante.

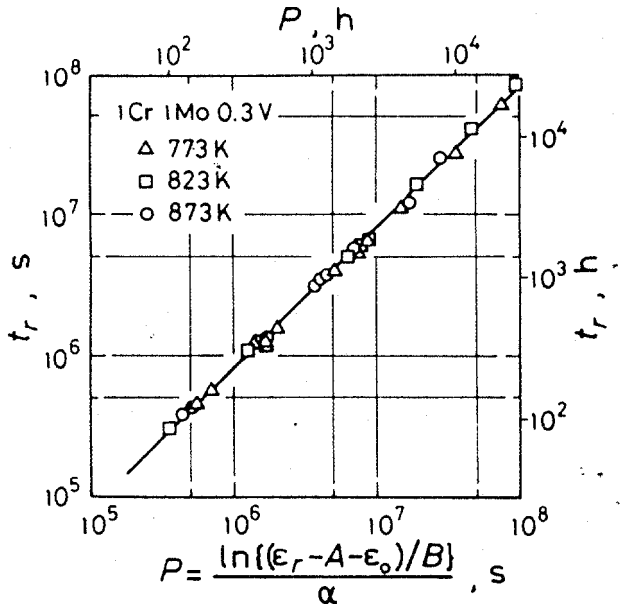


Figura II.22 - Tempo de vida até a ruptura "t_r" plotado contra o parâmetro de ruptura "P" definido pela Equação II.3.26 [142].

II.3.1.4.3. Método Parâmetro Omega

O principal objetivo deste método é identificar rapidamente durante um teste as características das curvas de fluência que permitiriam estimar o comportamento passado e ou futuro do material em condições de fluência, com ou sem conhecimento explícito do histórico das condições operacionais que o equipamento vivenciou. O interesse no método reside na possibilidade de se determinar através de um conjunto de ensaios de curta duração a deformação acumulada, as taxas de deformação futuras, a fração de vida consumida, a taxa de acúmulo de danos e a vida residual do material ensaiado.

O método se baseia em duas características do material, que são a taxa de deformação a que é submetido e a um coeficiente de forma da curva de fluência, tendo sido verificado que ambas as quantidades variam sistematicamente com a tensão e a temperatura, o que tornaria possível representá-las parametricamente [157]. O desenvolvimento matemático do parâmetro Omega partiu da equação II.18 de Kachanov para taxas de deformação uniaxial, com a proposta de que a experiência mostrou que apenas a modelagem do terceiro estágio de fluência é razoável. Assim, utilizando transformações adequadas, fica-se com,

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_o e^{m\varepsilon} \left(\frac{1}{1-\omega} \right)^{v} \tag{II.30}$$

onde *"m"* é o expoente da Lei de Norton, *"ε"* é a deformação verdadeira experimentada pelo material e *"ω"* é o parâmetro que representa o dano acumulado durante a deformação em regime de fluência. Foi então proposto que a aceleração da taxa de deformação durante o serviço ou durante um teste de ruptura por tensão poderia ser representado pelo resultado da interação de fatores diferentes. Os três fatores são o aumento da tensão, o aumento do dano e um terceiro para alterações microestruturais não associadas com o acúmulo de dano, sendo estes fatores obtidos por experimentos adequados. Como simplificação, foi assumido que os materiais são termicamente estabilizados em serviço, e que não ocorre corrosão a uma taxa significativa, dando origem a expressão,

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_o e^{m\varepsilon} \times \frac{1}{e^{-p\varepsilon}} \times \frac{1}{e^{-c\varepsilon}} \cdots \tag{II.31}$$

onde *"m"* é o expoente de Norton que leva em consideração a redução da seção do material (aumento da tensão), *"p"* corresponde ao dano microestrutural, e *"c"* é utilizado para compensar deficiências no expoente de Norton e outros fatores microestruturais associados com alteração na tensão aplicada. Rearranjando a equação II.31 fica,

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon} e^{(m+p+c)\varepsilon} \tag{II.32}$$

integrando a equação acima, obtém-se,

$$\frac{1}{\dot{\varepsilon}_o} \times \frac{1}{(m+p+c)} \times (1 - e^{-(m+p+c)\varepsilon}) = t \tag{II.33}$$

Observando-se que para produtos "(m+p+c) x ε" superiores a 2 ou 3, o termo exponencial da equação anterior torna-se insignificante, tornando-se na fratura:

$$\frac{1}{(m+p+c)\dot{\varepsilon}} = t_r = \frac{1}{\Omega_p \dot{\varepsilon}} \tag{II.34}$$

onde $\Omega_p = m + p + c$ (II.35)

O autor [157] reconhece que num primeiro momento o Parâmetro Omega pode ser determinado, com boa aproximação em alguns casos, como o valor recíproco da constante de Monkman-Grant, mas destacam que em outros casos não se revela como razoável. Isto se deve porque "$\dot{\varepsilon}_o$" na equação II.34 é a taxa de fluência inicial, enquanto que Monkman e Grant usaram a taxa mínima de fluência, característica do segundo estágio de fluência.

O Parâmetro *"Ω_p"* descreve a capacidade do material em suportar deformação, pois o dano por fluência é considerado como sendo a redução na habilidade que a estrutura apresenta para resistir a tensão, como medida do aumento da taxa de deformação. Desta forma, a definição matemática de "Ω_p" fica,

$$\frac{d \ln \dot{\varepsilon}}{d\varepsilon} = m + p + c = \Omega_p \tag{II.36}$$

Integrando a equação II.32 entre um tempo *"t"* qualquer e o tempo na fratura *"t_r"*, tem-se,

$$\frac{1}{\Omega_p \times \dot{\varepsilon}} \left(e^{-\Omega_p \varepsilon} - e^{-\Omega_p \varepsilon_f} \right) = t_r - t \tag{II.37}$$

Quando o termo "$e^{-\Omega_p \varepsilon_f}$" pode ser desprezado, fica-se com

$$\ln\left(t_r - t\right) = \ln\left(\frac{1}{\Omega_p \dot{\varepsilon}} \right) - \Omega_p \varepsilon \tag{II.38a}$$

$$\text{ou} \quad \varepsilon = -\frac{1}{\Omega_p} \times \ln\left(t_r - t\right) + \frac{1}{\Omega_p} \ln\left(\frac{1}{\Omega_p \dot{\varepsilon}_o} \right) \tag{II.38b}$$

Para se testar a adequação do modelo, basta plotar "$\ln\left(t_r - t\right) \times \varepsilon$", e caso **não** se obtenha uma linha reta, ver Figura II.23, o modelo proposto **não** é aplicável.

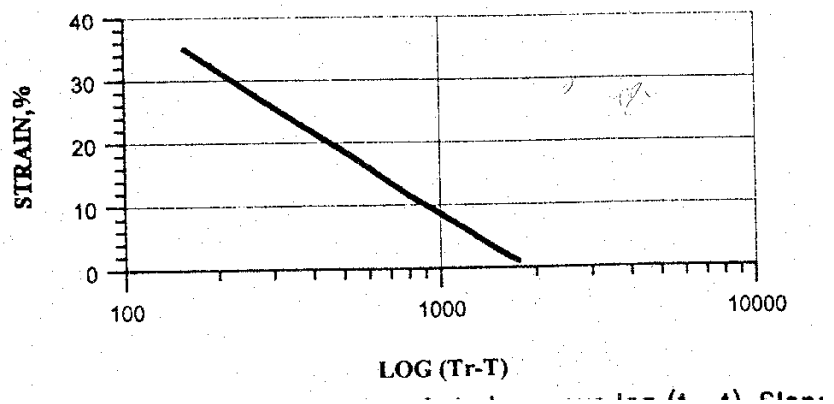


Figura II.23 – Gráfico deformação verdadeira contra log (t_r-t) [157].

Para o cálculo da Fração de Vida Consumida (FVC) [158,159] chega-se, após manipulações matemáticas, a expressão

$$FVC = \frac{t_s}{t_r} = \frac{t\Omega_p \dot{\varepsilon}}{1 + t\Omega_p \dot{\varepsilon}} = t_s \Omega_p \dot{\varepsilon}_{os} \qquad \text{(II.39)}$$

onde *"t_s"* é o tempo em serviço, *"t_r"* é o tempo de ruptura nas condições de serviço, e "$\dot{\varepsilon}_{os}$" é a taxa de deformação original em serviço, tendo sido os demais parâmetros definidos anteriormente. Deve-se observar que a equação II.39 define uma variação linear do acúmulo de dano em função do tempo, cuja taxa de acúmulo é "$1/t_r$". Esta metodologia permite calcular acúmulo de dano passado e futuro para qualquer geometria de interesse.

Para o uso da Regra de Robinson, deve-se calcular os danos acumulados nas diversas condições de tensão e temperatura, tal como

$$\varepsilon_i = \frac{-1}{\Omega_i} \ln\left(1 - \Omega_i t_i \dot{\varepsilon}_{oi}\right) \qquad \text{(II.40)}$$

sendo que a aceleração da taxa de deformação em cada condição operacional é $1\Big/\left(1 - \Omega_i t_i \dot{\varepsilon}_{oi}\right)$, obtendo como resultado do produto destes termos a aceleração total. Assim, o dano é relacionado à taxa de deformação, obtendo-se a Vida Remanescente (VR) por:

$$VR = \frac{1}{\prod\left(1 - \Omega_i t_i \dot{\varepsilon}_{oi}\right)} \qquad \text{(II.41)}$$

II.3.2. Avaliação Através da Evolução Microestrutural

Como os danos por fluência provocam a aparição de "cavidades", microtrincas e trincas, tornou-se de interesse o desenvolvimento de métodos que permitissem a avaliação *in situ* da vida residual dos aços após sua exposição às mais variadas condições de serviço. Estes métodos baseiam-se na tentativa de correlacionar as alterações microestruturais observadas por metalografia (de campo ou de bancada) com o tempo de vida do material, dando origem a proposição de diversos modelos, cujos principais serão apresentados a seguir.

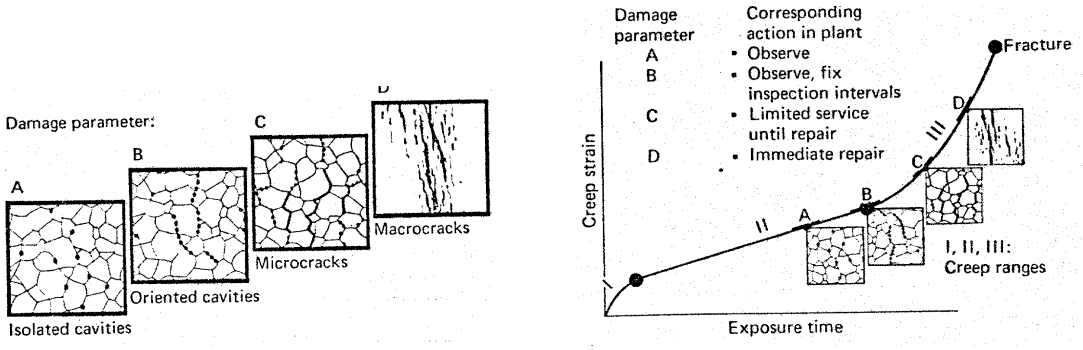
II.3.2.1. Desenvolvimento de Vazios

Neubauer e colaboradores [160-162] ao analisarem por microscopia eletrônica de varredura aços ao Cr-Mo envelhecidos em centrais termoelétricas, constataram que o dano causado por fluência se apresentava com morfologia e distribuição características em função do tempo em serviço. Com base nestas observações, Neubauer e Wedel [163,164] propuseram uma metodologia para avaliação da vida residual destes aços a partir da observação da microestrutura do material após ser exposto às condições de serviço. Seu modelo, conforme Figura II.24, baseou-se na classificação do nível de dano, primeiramente pelo desenvolvimento e distribuição de vazios de fluência, os quais se aglutinam formando microtrincas que evoluem até macrotrincas visíveis. Esses autores então associaram estas etapas à curva de fluência, ε x t, determinando intervalos de inspeção conforme fosse detectada uma destas microestruturas durante exame metalográfico.

Este modelo está consagrado para utilização em aços ao Cr-Mo, pois possibilita a avaliação da vida residual de uma maneira razoavelmente simples, já que a observação da disposição de vazios na microestrutura, conjugada com o desenvolvimento de trincas é relativamente fácil de se realizar.

Seguindo a metodologia da observação de evolução de vazios, Auerkari e colaboradores [165] propuseram um modelo semelhante ao de Neubauer [163,164], tendo como diferença básica os intervalos entre inspeções, além de considerar uma etapa anterior a

de formação de vazios, que seria a alteração na morfologia e distribuição de carbetos promovida pelo prolongado revenido em operação. O modelo de Auerkari, ver Figura II.25, embora reconheça este estágio de alterações microestruturais, definido pela precipitação e coalescimento de carbetos, não considera como limitadora para a operação do equipamento este fato, nem define um intervalo para nova inspeção em função dela. A partir do seu "Estágio 2", o modelo segue o de Neubauer, embora os intervalos entre inspeções sejam menores a partir do seu "Estágio 3" de acúmulo de danos.



(a) (b)

Figura II.24 – Modelo para avaliação de vida residual de aços ao Cr-Mo proposta por Neubauer. (a) Classificação dos danos por fluência; (b) estimação da vida residual por imagens obtidas a partir de réplicas metalográficas [165].

Com relação aos métodos que se baseiam no acompanhamento da evolução de vazios ao longo da microestrutura, é importante destacar os resultados obtidos pela análise de Silveira e Le May [166] em amostras de materiais envelhecidos que falharam em serviço. A primeira amostra foi removida de uma curva de linha de condução de vapor fabricada em aço 1Cr-½Mo, e a segunda foi retirada da solda de um tubo de reforma em aço tipo HK40, ambas com tempos de operação de aproximadamente 70.000 horas. Eles observaram que o aparecimento dos vazios era função do procedimento de preparo da amostra, isto é, após polimento convencional (lixamento até grana #600, seguido de polimento em alumina ou diamante até 1 μm), mas antes de serem atacadas para revelar as suas microestruturas, não era possível ver vazios ao microscópio ótico em ambas as amostras, nem mesmo após o primeiro ataque.

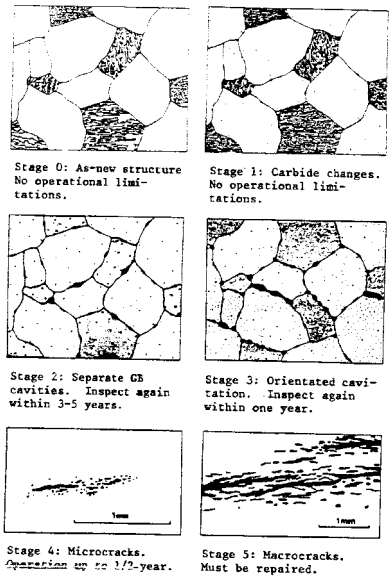


Figura II.25 – Classificação de Auerkari para o nível dos danos provocados por fluência em tubulações de vapor em aços ao Cr-Mo [165].

Entretanto, repolindo a amostra, os vazios apareciam alinhados na direção perpendicular a tensão de membrana do equipamento. Os autores [166] verificaram que quanto mais vezes atacam e poliam as amostras, os vazios e microtrincas ficavam mais evidenciados. Outro ponto importante avaliado por eles, foi como ficam os vazios na amostra de aço 1Cr-½Mo após um recozimento, onde constataram o mesmo comportamento para revelação dos vazios e microtrincas. Vale destacar que as microtrincas e os vazios após o recozimento ocorreram com a mesma configuração observada anteriormente, isto é, quando a amostra foi atacada para observação dos contornos de grãos, pôde-se verificar que as microtrincas e os vazios não mais se alinhavam com os contornos de grãos existentes após o recozimento, como seria esperado, evidenciando que os danos quando existentes são irrecuperáveis. Com base nos seus resultados, os autores [166] lançaram à discussão tópicos importantes sobre o tema, dos quais pode-se destacar:

1. A hipótese de os vazios de fluência não existirem como cavidades no corpo do material deformado, mas sim sendo o resultado de um arrancamento de material das vizinhanças de microregiões com acúmulo de danos ou de precipitados;

2. Os vazios encontrados são “artefatos”, isto é, são produzidos pelo processo de preparação metalográfica, mesmo assim mantêm a sua importância física, pois indicam as regiões onde há acúmulo de danos durante o processo de fluência;

3. Como as regiões previamente danificadas não foram recuperadas pela aplicação do tratamento térmico, mesmo ocorrendo recristalização, há indícios claros de que os danos não devem ser provenientes do acúmulo de lacunas e discordâncias, sugerindo a presença de superfícies, tais como decoesão de contornos de grãos ou de interfaces de precipitados localizados nos contornos de grãos;

4. Nenhum "artefato" foi revelado em contornos de grãos onde não era esperado o acúmulo de danos por fluência.

Samuels e colaboradores [167] avaliaram a amostra de aço Cr-Mo utilizada por Silveira e Le May [166], aplicando um procedimento de preparo metalográfico que permitisse estabelecer a natureza do fenômeno de formação dos vazios e microtrincas observados anteriormente naquela amostra [166], bem como determinar a origem daquelas decontinuidades, as quais denominou "artefatos". Samuels e colaboradores [167] concluíram que o conjunto de trincas observado é proveniente da decoesão das interfaces de carbetos localizados nos contornos de grão ferríticos e bainíticos, não se caracterizando como vazios formados pelo modelo clássico de fluência.

Vale destacar dos resultados obtidos por Silveira e Le May [166] e Samuels e colaboradores [167], que os "vazios/artefatos" revelados por preparação metalográfica não exprimem as dimensões reais deste tipo de descontinuidade no material em serviço, e que estes estão fortemente relacionados a interfaces que de alguma forma acumularam danos ao longo do processo de deformação por fluência.

II.3.2.2. Parâmetro "A"

Outro método baseado na observação dos vazios de fluência, foi o proposto por Cane e Shammas [168], sendo posteriormente analisado por Shammas [169,170], Liu [171] e Riedel [172], foi desenvolvido para aços ao Cr-Mo. O Parâmetro "A" tem como objetivo correlacionar por metalografia a vida residual do material, através da quantificação da fração de contornos de grão que apresentam visível formação de vazios. Este método teve como resultado a introdução do "Parâmetro A", que inicialmente foi desenvolvido para avaliação de vida residual de zonas termicamente afetadas (ZTA's) de aços. O "Parâmetro A" é definido como a fração de contornos de grão com vazios, determinada em microscópio ótico com aumento de 400X, encontrados na seção transversal à direção da aplicação da tensão principal máxima.

Com a contagem do número de contornos de grãos com vazios, η_D, e os sem vazios, η_U, obtém-se para o valor de "A":

$$A = \frac{\eta_D}{\eta_D + \eta_U} \tag{II.42}$$

Como característica da metodologia experimental para a determinação deste parâmetro, deve-se contar um mínimo de 400 contornos, pois há uma discrepância para quantidades inferiores a esta. Para a obtenção da vida residual do material, admite-se que o "Parâmetro A" relaciona-se com a mesma pela equação:

$$A = 1 - \left(1 - \frac{t}{t_r}\right)^{\frac{\lambda - 1}{n\lambda}} \tag{II.43}$$

onde *"t / t_r"* é a fração de vida consumida, *"n"* é o expoente da Lei de Norton ($d\varepsilon/dt = B.\sigma^n$), e *"$\lambda$"* é uma medida da forma do terceiro estágio da curva de fluência, obtido pela equação.

$$\lambda \approx \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_s} \tag{II.44}$$

onde "ε_r" e "ε_s" são, respectivamente, a deformação na ruptura e a deformação do segundo estágio de fluência obtida da equação de Monkman-Grant ($d\varepsilon/dt \,.\, t_r = K$) [173]. A aplicação deste modelo tem mostrado em alguns casos boa correlação após a aplicação na avaliação da região de grãos grosseiros de juntas soldadas de aços ao Cr-Mo com variadas composições químicas [170,174], como pode ser visto na Figura II.26. Foi observado experimentalmente que para valores do Parâmetro "A" > 0,5, o aço teria atingido o fim de sua vida em serviço.

É bom frisar que a correlação entre a fração de vida consumida e o parâmetro "A" foi estabelecida a partir de uma evolução de vazios conforme proposto por Neubauer [161-163]. Sendo assim, o modelo mostra haver um empirismo considerável na sua formulação, sem ser suportado por bases teóricas mais consistentes.

Observando o que acontece na região Tipo IV, Shammas [170,175] encontrou que a equação II.43 para previsão do tempo de fratura usando medições do parâmetro "A"

mostrou-se por demais conservativa para representar realisticamente a região Tipo IV. O problema principal com o parâmetro "A" em relação ao dano na região Tipo IV, é que ele é basicamente um método de varredura por uma linha e é sensível a orientação do grão. Por isso, sua aplicação na região Tipo IV é particularmente limitada porque é difícil a identificação dos contornos de grão nesta região.

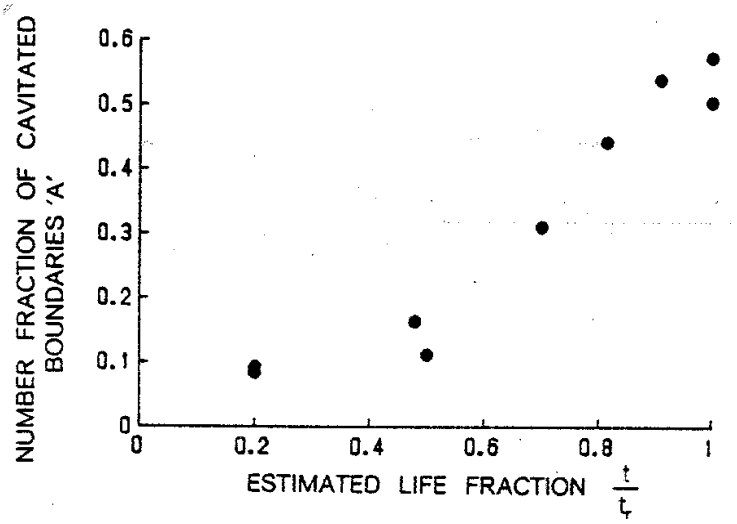


Figura II.26 – Parâmetro "A" versus fração de vida consumida para a região de grão grosseiro da zona termicamente afetada de uma solda em aço 2¼Cr-1Mo [170].

II.3.2.3. Distância entre Partículas "λ"

Gooch [176] avaliou que nos aços comumente usados sob condições de fluência, os quais apresentam alta dutilidade, que eles sofrem cavitação significante nos seus contornos de grão apenas no fim de sua vida, o que tornaria este parâmetro inadequado como indicador para determinação da vida remanescente do equipamento. Ele destacou que a vida remanescente é governada pela distribuição e coalescimento dos finos carbetos que promovem a resistência à fluência do aço. Levando em consideração a cinética de coalescimento dos carbetos e os movimentos de discordâncias entre os carbetos, foi estabelecido um modelo que correlacionava a distribuição dos carbetos com a taxa de deformação sob condições de fluência ou à vida remanescente para as condições de temperatura e tensão apropriadas. Os dados referentes à microestrutura foram obtidos através de réplicas metalográficas, utilizando-se um analisador de imagens. A relação entre a taxa de fluência, e a distância entre carbetos, λ, é dada por

$$\dot{\varepsilon}_t = A_0 \exp(k_A T)\left(\sigma - \frac{\alpha\mu b}{\lambda_t}\right)^n \qquad \text{(II.45)}$$

e a distância entre partículas, λ, em função do tempo é dado por:

$$\lambda_t = (\lambda_0^3 + C_0 \exp(k_c T)t)^{\frac{1}{3}} \qquad \text{(II.46)}$$

onde A_0, k_A são as constantes de solução sólida para a taxa de fluência;

C_0, k_c são as constantes da taxa de crescimento da distância entre partículas;

α é o parâmetro de interação partícula/discordância.

A verificação do modelo é feita pela medição da distância entre carbetos em função do tempo e temperatura de serviço. Isto é feito a partir de réplicas metalográficas de corpos de prova que foram submetidos a ensaios de fluência ou envelhecimento acelerados. As réplicas são examinadas por microscopia eletrônica de transmissão, e as contagens feitas por um analisador de imagens. Os resultados das curvas obtidas para avaliação da vida remanescente de um aço 1Cr-½Mo podem ser vistos na Figura II.27.

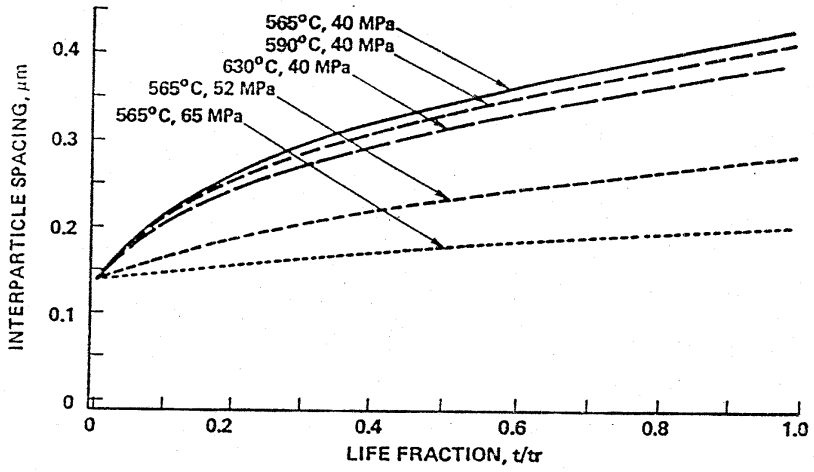


Fig.3 Variation of Interparticle Spacing λ with Life Fraction for Different Stresses and Temperatures. (reference Askins, M.C., 1988. To be published)

Figura II.27 – Variação da distância entre partículas, λ, com a Fração de vIda paradiferentes tensões e temperaturas [176].

O modelo foi validado interrompendo-se ensaios de fluência a 590°C e a 42 MPa para a medição da distância entre partículas, λ, e então produzidos corpos de prova em

miniatura, a partir dos que tiveram o seu ensaio interrompido, para o prosseguimento dos ensaios de fluência na mesma tensão anterior, mas com aumento da temperatura para 650°, 630°, 615° e 605°C. A comparação das curvas reais de fluência e as previstas pelo modelo podem ser vistas na Figura II.28.

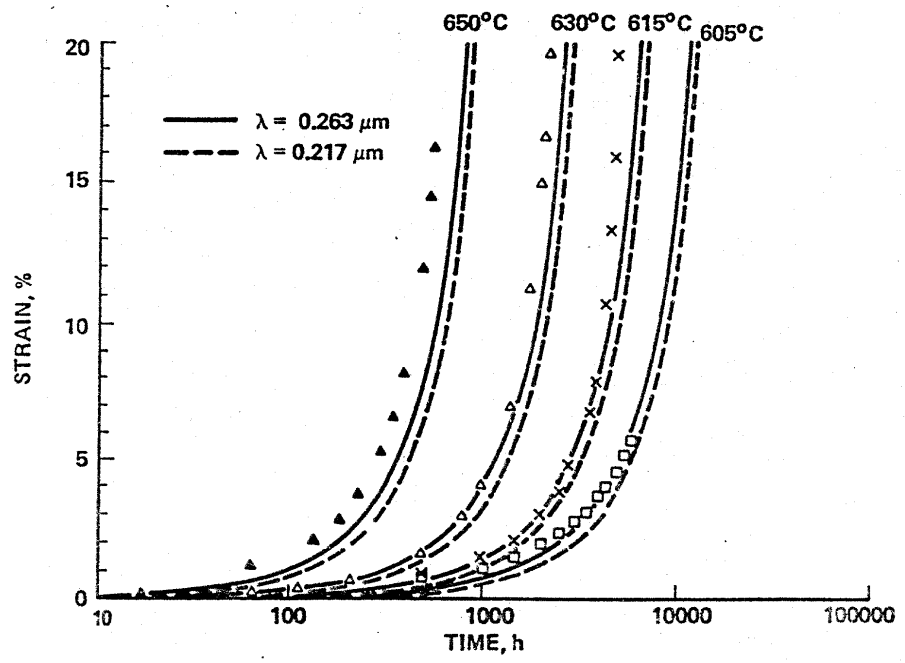


Figura II.28 – Comparação entre comportamento sob fluência previsto e o observado de um aço 1Cr-½Mo pré-ensaiado [176].

Os resultados obtidos demonstram boa aproximação com o modelo, o que vem a promover a discussão sobre a influência dos parâmetros de distribuição e dimensões dos carbetos na caracterização do comportamento sob fluência destes aços.

II.3.3. Métodos Paramétricos

De forma geral, em um projeto mecânico os componentes que devem operar a altas temperaturas, precisam ser dimensionados para resistir a um tempo de vida em serviço normalmente muito superior aos dados experimentais de fluência disponíveis. Este fato torna necessário à utilização de um procedimento para se prever a tensão e temperatura para vidas longas a partir de resultados de ensaios de curta duração. Os métodos de extrapolação procuram correlacionar a temperatura e tensão aplicadas no material com a deformação sob regime de fluência e, conseqüentemente, com o seu tempo de ruptura.

Um grande número de parâmetros para extrapolação [177,178-181,182-187] foram desenvolvidos e, embora o Parâmetro de Larson-Miller [177] seja largamente utilizado, nenhum foi tomado como padrão definitivo. Sendo assim, a seguir serão descritos os principais métodos paramétricos e suas premissas mais importantes.

II.3.3.1. Parâmetro de Larson-Miller (LM)

Observando o parâmetro de variação da dureza com o tempo e temperatura de revenido, os autores [177] observaram empiricamente um comportamento semelhante entre tensão e tempo de ruptura sob fluência em função da temperatura de ensaio. Com isso, a taxa de deformação seria representada por uma equação de Arhenius do tipo:

$$\frac{d\varepsilon_s}{dt} = A_1 \exp\left(-Q_c / RT\right) \tag{II.47}$$

onde $(d\varepsilon_s/dt)$ é a taxa mínima de fluência, Q_c é a energia de ativação do processo de fluência, T a temperatura de trabalho, R é a constante dos gases, A_1 é uma constante. Considerando que $(d\varepsilon_s/dt)$ e o tempo de ruptura, t_r, seguem a relação de Monkman e Grant [173],

$$\left(d\varepsilon_s/dt\right) \times t_r = C \tag{II.48}$$

substituindo (II.47) em (II.48), e rearranjando a expressão, chega-se a:

$$T \times \left(C + \log t_r\right) = \frac{Q_c}{2.3R} = Const. = f\left(\sigma\right) \tag{II.49}$$

ficando-se finalmente com o parâmetro de Larson-Miller, LM, representado por

$$LM = P = T\left(C + \log t_r\right) \tag{II.50}$$

onde C é uma constante característica de cada material.

Se a equação (II.50) for rearranjada, pode-se chegar a relação:

$$\log t_r = -C + \frac{Const.}{T} \tag{II.51}$$

que leva a geração de várias retas quando se varia a tensão aplicada. Foi então observado empiricamente que, num gráfico log t_r x 1/T, todas as retas geradas

interceptavam o mesmo ponto no eixo das ordenadas, "-C", Figura II.29a. Duas ressalvas devem ser feitas quanto ao uso do parâmetro LM: (1) A primeira é a que implica em "Q_c" ser dependente da tensão aplicada, o que não vale para todos os materiais; e (2) é que mesmo que Q_c fosse independente da tensão aplicada, não haveria obrigatoriedade das retas da Figura II.29a convergirem para um único ponto.

Para a obtenção da vida residual de um material com base nas curvas de Larson-Miller, são realizados ensaios acelerados de fluência do material envelhecido, constrói-se a curva σ x LM, e com o valor da tensão de serviço retira-se do gráfico por extrapolação da curva o valor de LM correspondente. Utilizando-se na equação II.51 o valor correto de T, chega-se a vida residual, t_{res}, para as condições (σ,T).

O uso desta metodologia é proposto na norma "API 530 – Calculation of Heater-Tube Thickness in Petroleum Refineries" [188], onde em seu Appendix E está descrito o procedimento para o cálculo da vida residual de tubos para troca térmica.

II.3.3.2. Parâmetro de Orr-Sherby-Dorn (OSD) [178]

Este parâmetro traz no seu conceito uma compensação com a temperatura

$$\theta = t_r \exp\left(-Q_c / RT\right) \tag{II.52}$$

Os proponentes deste parâmetro observaram que Q_c permanecia constante acima de 0,45 T_m (sendo T_m o ponto de fusão do material em K), e também que a deformação, ε, era uma função da tensão, σ, aplicada e do parâmetro OSD. Sendo assim, para uma dada tensão e dois pontos de ruptura tem-se,

$$Q_C = \frac{R \ln(t_{r1}/t_{r2})}{(1/T_1 - 1/T_2)} \tag{II.53}$$

Com Q_c determinada, obtém-se a curva padrão log σ x 0SD como pode ser visto na Figura II.29b.

Pelo fato do parâmetro OSD considerar "Q_c" uma constante, como pode ser visto no gráfico log t_r x 1/T como o da Figura II.29b, isto obviamente contradiz uma das premissas que norteiam o parâmetro de Larson-Miller, a de que $Q_c = f(\sigma)$, tornando evidente que estes dois parâmetros não podem ser aplicados para o mesmo material, isto

é, os materiais devem apresentar comportamentos distintos para seguirem um ou outro parâmetro.

A metodologia para se obter extrapolações com o Parâmetro OSD, é a mesma descrita anteriormente para o Parâmetro LM.

II.3.3.3. Parâmetro de Manson-Haferd (MH) [179,180]

Devido a desvios notados na linearidade de gráficos t_r x 1/T utilizados pelo Método de Larson-Miller, Manson-Haferd propuseram a seguinte relação:

$$MH = \frac{(T - T_A)}{(\log t_r - \log t_A)} \tag{II.54}$$

onde (T_A,log t_A) são as coordenadas do ponto de interseção das retas de isotensão, sendo que cada uma destas retas determinariam um valor para MH, que é o recíproco da inclinação das mesmas. Os gráficos log t_r x T e o padrão do Parâmetro MH podem ser vistos na Figura II.29c. A aplicação do método para avaliação da vida residual de um aço envelhecido, é semelhante ao descrito para Larson-Miller.

II.3.3.4. Parâmetro de Goldhoff-Sherby (GS) [181]

Este parâmetro assemelha-se ao de Larson-Miller, exceto pelo fato de que o ponto de interseção das retas de isotensão é permitido flutuar, como pode ser visto na Figura II.29d. O parâmetro é representado pela equação,

$$GS = \frac{(\log t - \log t_A)}{(1/T - 1/T_A)} \tag{II.55}$$

onde ($1/T_A$,log t_A) são as coordenadas do ponto de interseção. A aplicação do método é semelhante ao de Larson-Miller.

II.3.3.5. Parâmetro White Le May (WL) [182]

Ao analisarem resultados de ensaios acelerados de um aço inoxidável austenítico, White e Le May constataram que os mesmos não convergiam em um gráfico log t_r x 1/T como proposto nos métodos dos parâmetros de LM e OSD, mas sim que eles divergiam, com um aumento na inclinação das retas de isotensão quando era variada a tensão do ensaio para valores mais elevados. Isto levou a proposição do parâmetro WL, visto a seguir:

$$WL = \frac{(1/T_w - 1/T)}{(\log t_w - \log t_r)} \qquad \text{(II.56)}$$

onde $(1/T_w, \log t_w)$ define o ponto de convergência das retas de isotensão, como pode ser visto na Figura II.29c. Pode-se ainda notar que esta proposição é uma modificação do Parâmetro de Goldhoff-Sherby, equação II.56, sendo a curva padrão do parâmetro WL observada na Figura II.29d. Para avaliação da vida residual do aço envelhecido deve-se proceder de maneira semelhante ao apresentado para o parâmetro de Larson-Miller.

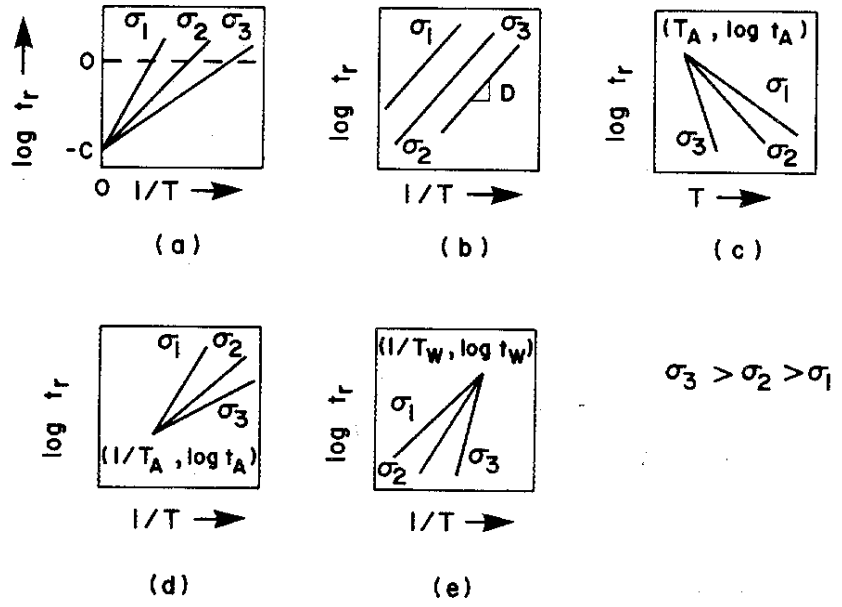


Figura II.29 – Curvas esquemáticas dos parâmetros de tempo-temperatura para ruptura sob fluência. (a) Larson-Miller; (b) Orr-Sherby-Dorn; (c) Manson-Haferd; (d) Godhoff-Sherby; (e) White-Le May.

II.3.3.6. Método do Comprometimento Mínimo (MCM) [183,184]

Com o propósito de evitar os diferentes prejuízos em se utilizar um ou outro método paramétrico para avaliação da vida residual, foi introduzido o denominado Método do Comprometimento Mínimo (MCM), que traduz o melhor ajuste dos dados a uma curva, conduzindo ao menor desvio. A equação do Parâmetro MCM é:

$$\log t_r + A_2 \times P(T) \times \log t_r + P(T) = G(\log \sigma) \qquad \text{(II.57)}$$

onde A_2 é uma constante relacionada a estabilidade estrutural, e P e G são funções da temperatura e tensão, respectivamente. Pode-se observar que a equação II.57 contém os

parâmetros até aqui discutidos, e que o valor de A_2 refletirá no parâmetro mais aplicável, isto é, sendo negativo se aproximará dos parâmetros MH ou WL, em caso de valor positivo ter-se-á coerência com LM ou GS, se zero com OSD. O valor de A_2 deverá conduzir ao erro mínimo para que seja satisfeito o princípio básico do parâmetro MCM.

II.3.3.7. Acúmulo Linear de Dano

Sidey e Colaboradores [185] propuseram um método de acúmulo de dano linear, onde a fração de vida consumida em operação mais a fração de vida sob condições de ensaio acelerado do material até a ruptura após envelhecimento em serviço, deve se igualar a unidade. Com base nas premissas apresentadas, este método para avaliação de vida residual é representado pela expressão,

$$\frac{t_s}{t_{rs}} + \frac{t_r}{t_r^o} = 1 \qquad \text{(II.58)}$$

onde t_s é o tempo em serviço; t_{rs} é o tempo projetado para a ruptura nas condições de serviço; t_r é o tempo de ruptura durante o ensaio acelerado de fluência; t_r°é o tempo de ruptura do material novo sob as condições do ensaio acelerado. Com estas proposições, procurou-se minimizar os desvios dos ensaios acelerados introduzidos pelas transformações microestruturais que o material sofre ao longo do tempo em operação. Os valores de t_r e t_r^0 são obtidos a partir de dados publicados de testes realizados em laboratórios. Sendo assim, a Vida Residual (VR), neste caso, seria fornecida pela diferença,

$$VR = t_{rs} - t_s \qquad \text{(II.59)}$$

II.3.3.8 - Método da Isotensão

Neste caso, Stubbe e Van Melsen [186] propuseram que o material fosse ensaiado na mesma tensão a que foi submetido em serviço, mas a temperaturas mais elevadas, e os resultados fossem ajustados pela relação:

$$\log t_r = A - BT \qquad \text{(II.60)}$$

O que representa uma reta, sendo o valor da VR obtido pela extrapolação desta reta até a temperatura de serviço, como pode ser visto no exemplo da Figura II.30.

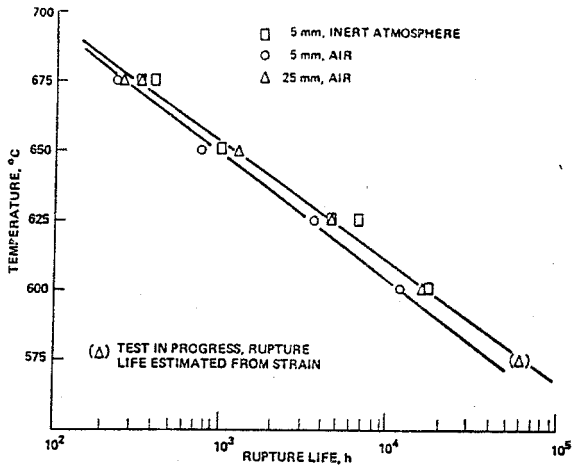


Figura II.30 – Proposta de avaliação de vida residual a partir da variação do logarítmo do tempo de ruptura com a temperatura de aceleração do ensaio de fluência, realizados todos na tensão de operação do componente [139].

Este método de extrapolação baseia-se na relação linear "T-Log t_r", consistente com o parâmetro de Manson-Haferd [130,131,187].

III. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo descreve-se a metodologia experimental empregada no levantamento dos dados desta pesquisa. As técnicas experimentais utilizadas são detalhadas de forma a possibilitar a reprodução, passo a passo, dos resultados obtidos.

III.1. Materiais Empregados

O estudo concentrou-se no aço 2,25%Cr-1,0Mo, sendo as amostras retiradas de equipamentos de refinarias durante paradas programadas para manutenção de Unidades industriais. Foram empregadas nesta pesquisa quatro amostras de juntas soldadas de tubos:

1. Tubo novo, sendo a junta soldada produzida nas oficinas da REDUC, considerada a condição "zero" para a avaliação da evolução da microestrutura (Amostra 200);
2. Tubo envelhecido de superaquecedor de caldeira, REDUC (Amostra 210);
3. Tubo envelhecido de superaquecedor de caldeira, RPBC (Amostra 213);
4. Tubo envelhecido de forno de reforma catalítica, RPBC (Amostra 215);

Na Tabela III.1 são apresentadas as principais características de cada amostra. Deve-se observar que cada amostra recebeu uma identificação numérica, a qual será utilizada de agora em diante.

Tabela III.1 - Dados operacionais dos materiais utilizados, recebidos na forma de tubos de troca térmica.

Amostra	**Condições Operacionais**			**Dimensões, mm**		**Tempo em Serviço, h**
	p_{int}, kgf/cm^2	T_{prod}, ºC	T_{pele}, ºC	D_{ext}	espessura	
200	-----	-----	-----	50	7,0	0
210	109	515	570	50	7,0	108.000
213	42	350	480	50	6,8	133.000
215	23	600	635	75	8,5	150.000

O comprimento das seções de tubos com as juntas soldadas retiradas dos equipamentos era, para todas as amostras, superior a 400 mm.

III.2. Análise Química

A composição química das juntas soldadas, metal de base (MB) e metal de solda (MS), foi obtida através de análise por Espectrometria por Emissão Ótica em um equipamento Baird Spectrovac DV4 (Laboratórios da Sarmento Fundição S.A., Rio de Janeiro), cujos resultados estão listados na Tabela III.2. Foram incluídas na tabela as faixas de concentração dos principais elementos da liga 2¼Cr-1Mo nas especificações ASTM mais utilizadas, sendo também apresentado o metal de adição AWS utilizado na soldagem da amostra 200 (SFA 5.5 E9018-B3).

Tabela III.2 - Composição química obtida por espectrometria de emissão das amostras das juntas soldadas (% em peso).

Material	Região	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo
A 200 T22 A 213 T22 A 335 P22	**MB**	0,05-0,15	0,30-0,60	0,50 máx.	0,025 máx.	0,025 máx.	1,90-2,60	0,87-1,13
SFA 5.5 E9018-B3	**MS**	0,05 - 0,12	0,90	0,80	0,03	0,03	2,00 - 2,50	0,90 - 1,20
Am 200	**MB**	0,141	0,444	0,231	0,026	0,024	1,97	0,873
	MS	0,083	0,601	0,490	0,020	0,031	2,17	0,957
Am 210	**MB**	0,246(1)	0,325	0,252	0,021	0,041(1)	1,96	0,822(1)
	MS	0,115	0,440	0,387	0,024	0,025	2,33	0,834
Am 213	**MB**	0,151	0,373	0,217	0,019	0,039(1)	1,93	0,780(1)
	MS	0,076	0,592	0,255	0,018	0,031	1,92	0,701
Am 215	**MB**	0,149	0,414	0,304	0,023	0,021	2,25	0,895
	MS	0,105	0,543	0,428	0,033	0,035	2,15	0,935

(1) Os valores estão em desacordo com os limites das especificações ASTM mais utilizadas.

A concentração do ***carbono*** está dentro da faixa estabelecida tanto para o metal base quanto para o metal depositado, exceto na amostra 210, onde se observa uma concentração superior ao especificado. O ***molibdênio*** mostra concentrações inferiores nas amostras 210 e 213, com valores 5,8% e 7,3%, respectivamente, abaixo do limite inferior especificado. O cromo está dentro da faixa especificada em todos os materiais.

III.3. Análise Metalográfica

Foi realizada para se caracterizar a microestrutura das amostras analisadas, avaliando-se qualitativamente os microconstituintes de forma a identificá-los, e quantitativamente para se determinar a distribuição dos mesmos ao longo da microestrutura dos materiais pesquisados.

Para estas análises foram cortadas, no sentido longitudinal dos tubos, seções de topo das soldas circunferenciais de cada uma das amostras, de forma a possibilitar a observação ao mesmo tempo do conjunto de regiões que compõem as juntas soldadas, que são: (1) metal de base, MB; (2) zona intercrítica, ZI; (3) zona de grãos finos, GF; (4) zona de grãos grosseiros, GG; e (5) metal de solda, MS.

III.3.1. Metalografia Qualitativa

III.3.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Devido a grande dificuldade de se distinguir os microconstituintes deste aço por microscopia ótica, realizou-se a identificação dos mesmos através da observação das amostras em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Zeiss DM920a, a uma tensão de 20 a 25 kV.

As amostras foram submetidas ao preparo usual metalográfico, consistindo em uma seqüência de lixamentos até a lixa de grana 600, e posterior polimento utilizando-se pasta de diamante até a granulometria de 1μm. A revelação da microestrutura foi feita através de ataque químico com imersão em uma solução de Nital a 4%, utilizando-se tempos que variaram de 10 a 25 segundos. Para melhorar o contraste na imagem a ser obtida no MEV, as superfícies das amostras sofreram deposição de fina camada de ouro ou carbono.

III.3.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para a identificação dos tipos de carbetos existentes nas juntas soldadas, e para identificar se a distribuição de carbetos em resoluções de MET eram proporcionalmente as mesmas que no MEV, foi escolhida uma região para avaliação dos carbetos pela técnica de "extração de carbetos por réplicas". Esta técnica caracteriza-se pela preparação da superfície das amostras das juntas soldadas como se fossem ser

observadas em MEV, embora a partir da etapa do ataque para revelação da microestrutura ela se modifique um pouco, sendo constituída pelas seguintes etapas:

1. As amostras foram atacadas para revelar a sua microestrutura acima do ponto para observação por MEV, cujo objetivo é facilitar mais adiante a extração dos carbetos, já que os mesmos ficam em uma situação de relevo mais acentuado com relação a matriz ferrítica;

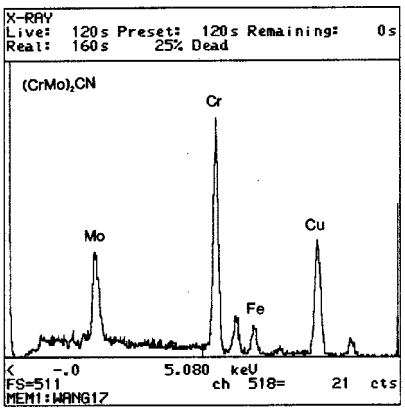
2. deposita-se, por evaporação, uma camada de carbono com espessura em torno de 30μm na superfície;

3. é realizada a marcação de uma grade com aproximadamente 1mm de espaçamento sobre a superfície com deposição de carbono, cujo objetivo é promover a remoção da camada de carbono nos locais onde ela é riscada, permitindo que a superfície do material seja exposta;

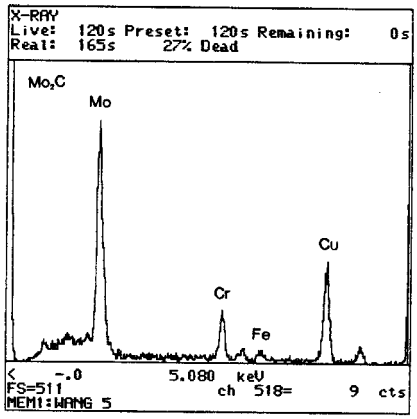
4. passa-se a fase de remoção das réplicas, que é realizada através da imersão da superfície preparada em uma solução de Nital 20%, a qual penetra pelos sulcos formados pela grade, vindo a dissolver a matriz e fazendo "boiar" as réplicas, que são pedaços de filme do carbono depositado com os carbetos presos a eles. Elas são então recolhidas por redes de cobre e secas em papel de filtro.

A junta soldada foi separada em 4 (quatro) regiões, sendo escolhida a IC para ser avaliada. Para se separar a região a ser estudada, foi pincelado cuidadosamente com esmalte toda a superfície da amostra, exceto a região objeto da análise, que era deixada sem recobrimento. Com este procedimento, conseguiu-se separar os carbetos de cada região.

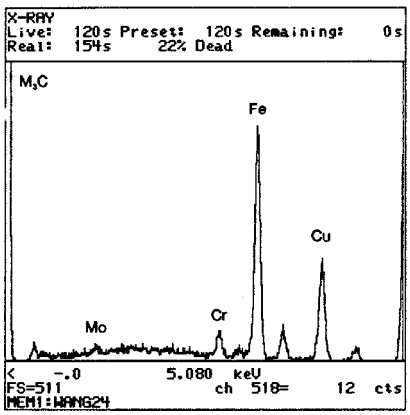
Para análise, as réplicas foram levadas ao microscópio eletrônico de transmissão (MET) para observação e identificação dos carbetos, através das técnicas de EDS-EDX e difração de elétrons.



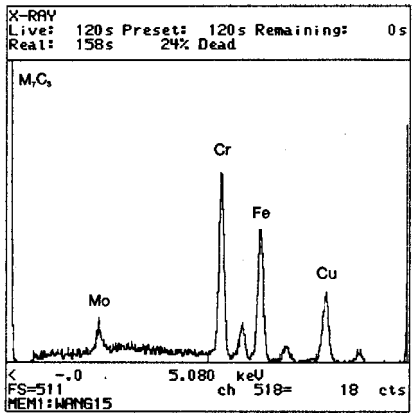
(a)



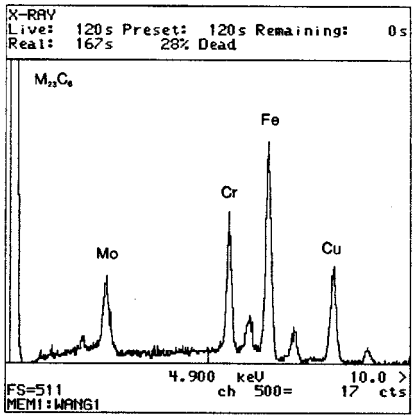
(b)



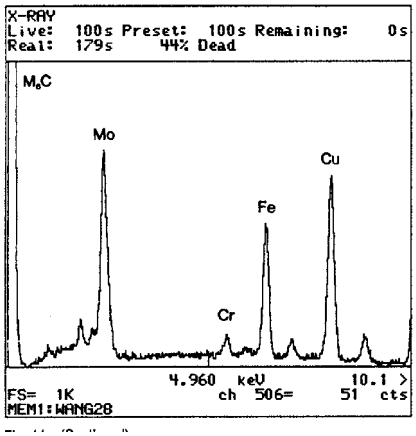
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura III.1 - Espectros de EDX dos principais tipos de precipitados nas ligas Cr-Mo: (a) $(CrMo)_2(CN)$; (b) M_2C; (c) M_3C; (d) M_7C_3; (e) $M_{23}C_6$; (f) M_6C [188].

Para a identificação do tipo de cada carbeto, foram obtidos os espectros de EDS-EDX de cada um, sendo então comparados com os espectros obtidos por Todd [188] para o aço 3Cr-½Mo, conforme Figura III.1, os quais foram confirmados por outros autores [189-191] para outros aços da família Cr-Mo, tanto para materiais de base quanto para metais depositados.

III.3.2. Metalografia Quantitativa

III.3.2.1. Materiais como Recebidos

Para determinar os parâmetros metalográficos que caracterizam a distribuição dos microconstituintes ao longo da estrutura do material, foi utilizada a técnica de contagem sistemática de pontos (CSP) e análise lineal (AL) [192,193], a partir de imagens obtidas em um Analisador de Imagem - IBAS (AI), acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

Para se obter uma imagem que possibilitasse a aplicação de qualquer uma das técnicas, a superfície das amostras foi preparada para observação em MEV, conforme item III.3.1.1. A partir do MEV, foram obtidas, através do AI as imagens para CSP com aumentos de 1000, e para AL com aumentos de 3000x. As leituras de CSP e AL foram feitas na tela de um computador aplicando-se uma rede com 100 (cem) pontos e um conjunto de 4 (quatro) linhas inclinadas a 45° uma da outra, respectivamente.

A seguir estão discriminados os parâmetros microestruturais que foram obtidos através da metalografia quantitativa executada em cada região das juntas soldadas das amostras:

(1) Por Contagem Sistemática de Pontos

- *Fração Volumétrica* [194] de carbetos total, V_v^c, e nos contornos de grão, $V_v^{c,cg}$. A contagem foi realizada através da aplicação de uma malha de pontos 10 X 10, isto é, com 100 (cem) pontos, sobre o conjunto de micrografias obtidas.

(2) Por Análise Lineal

- *Densidade de Área de interfaces* [195,196] de: carbeto/matriz, S_v^c; contornos de grãos, S_v^{cg}; de ferrita-ferrita, $Sv^{\alpha\alpha}$; e carbetos em contornos de grãos, $S_v^{c,cg}$;

$$S_V^i = 2P_L^i \quad \text{para fases contínuas como } \alpha\alpha \text{ e } cg \qquad \text{(III.1a)}$$

$S_V^i = 4P_L^i$ para os carbetos dispersos na matriz (III.1b)

onde P_L^i é o número de interseções da linha teste, de comprimento "*L*", com a interface do tipo "*i*".

(3) Por Fórmulas Derivativas

- *Tamanho de Grão ferrítico médio* [197,198] de cada região da junta soldada, D^{cg},

$$D^{cg} = \frac{2}{S_v^{cg}} \quad \text{(III.2)}$$

III.3.2.2. Corpos de Prova após Ensaio de Tração

Os corpos de prova de tração das juntas soldadas tiveram o seu comprimento útil, após o ensaio, preparados segundo item III.3.1.1. para observação em Microscópio Ótico, para determinação da região em que ocorreu a fratura.

III.3.2.3. Corpos de Prova após Ensaio de Fluência

Os corpos de prova de fluência do MB das amostras 200 e 215, cujo ensaio foi interrompido no fim do segundo estágio de fluência, tiveram o seu comprimento útil, após o ensaio, preparados conforme item III.3.1.1. para serem observados por MEV, para determinação de como ocorreu o início da fratura.

III.4. Ensaios Mecânicos

Estes ensaios foram realizados para determinar as propriedades mecânicas do aço 2¼Cr-1Mo, tanto nas condições de serviço das amostras quanto na temperatura ambiente. Os ensaios foram planejados de forma a obter o máximo de informação das diversas regiões que compõem as juntas soldadas, de forma a possibilitar a avaliação da contribuição de cada região, e conseqüentemente da sua microestrutura, no processo de deformação e fratura dos corpos de prova quando submetidos a carregamento uniaxial.

III.4.1. Dureza

Este ensaio foi realizado em uma máquina de microdureza Vickers utilizando-se uma carga de 200g. A dureza foi medida nas cinco regiões da junta soldada de cada amostra: MB, IC, GF, GG e MS.

A quantidade de medidas realizadas em cada região foi suficiente para permitir o tratamento estatístico dos valores, visto que a microestrutura apresenta acentuada heterogeneidade.

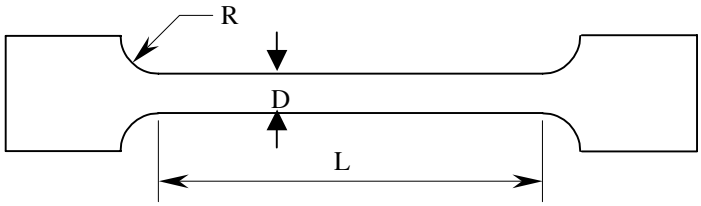
III.4.2. Tração

Estes ensaios foram realizados para avaliar o efeito do envelhecimento nas propriedades sob tração, já que os limites de escoamento e ruptura do material são dados importantes nos Códigos de projeto. Para avaliar ambas as condições, foram realizados ensaios na temperatura ambiente e de operação das diversas amostras.

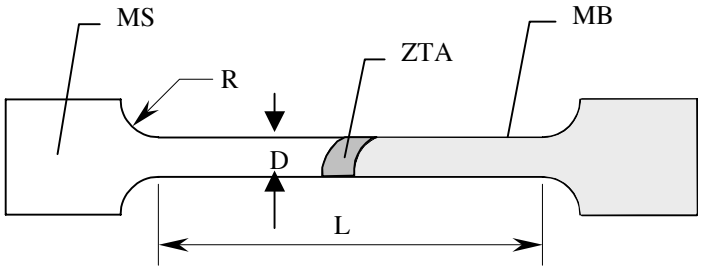
III.4.2.1. Temperatura Ambiente

Foram usinados corpos de prova no sentido longitudinal dos tubos originais removidos dos equipamentos, com as dimensões conforme a Figura III.2, que segue a norma ASTM E 8.

Os ensaios foram realizados em uma máquina de tração universal Instron, com uma taxa de deformação de 10^{-3} s^{-1}. Os corpos de prova foram usinados apenas com o metal de base (Figura III.2.a), mas também contendo a própria junta soldada (Figura III.2.b). Neste último caso, o comprimento útil do corpo de prova continha, em proporções praticamente iguais, o MB e a junta soldada, ficando a ZTA localizada no centro do comprimento útil do corpo de prova. Este tipo de corpo de prova permite uma avaliação da resposta mecânica das diversas microestruturas existentes na junta soldada, quando submetidas ao mesmo esforço. Os corpos de prova do metal de base têm por objetivo permitir a observação da resposta mecânica de uma microestrutura bem mais simples do que as das juntas soldadas, facilitando a avaliação da evolução de alguns mecanismos de deformação. Na Tabela III.3, pode ser visto o conjunto de ensaios realizados com suas características principais.



(a)



(b)

Figura III.2 - Croquí dos corpos de prova de tração, onde D=4mm, L=24mm e R=6mm: (a) metal de base; e (b) junta soldada, onde MB é metal de base, ZTA é zona termicamente afetada, e MS é metal de solda.

Tabela III.3 – Ensaios de tração realizados para cada amostra.

AMOSTRA	**REGIÃO**	**TEMPERATURA DO ENSAIO, ^{o}C**			
		25 (ambiente)	**490**	**570**	**600**
200	**MB**	1[a]	-----	1	-----
200	**JS**	1	-----	1	-----
210	**MB**	1	-----	1	-----
210	**JS**	1	-----	1	-----
213	**MB**	1	1	1	-----
213	**JS**	1	1	1	-----
215	**MB**	1	-----	1	1
215	**JS**	1	-----	1	1

a: número de ensaios realizados.

III.4.2.2 Temperatura Elevada

Foram realizados ensaios em corpos de prova conforme a Figura III.2 utilizando-se uma taxa de deformação semelhante aos ensaios na temperatura ambiente. As quantidades e respectivas temperaturas dos ensaios estão listadas na Tabela III.3.

III.4.3 Fluência

O objetivo destes ensaios é avaliar a resposta mecânica das amostras sob condições de fluência, de forma a poder-se avaliar a contribuição da microestrutura no nível de resistência mecânica que os materiais apresentam após longos períodos em serviço e comparar com o material novo.

Os ensaios foram realizados na temperatura de 670ºC, em corpos de prova com dimensões idênticas aos de tração, ver Figura III.2. Foram ensaiadas duas séries de corpos de prova, uma contemplando apenas o metal de base e outra contendo corpos de prova somente de juntas soldadas. O conjunto de ensaios realizados pode ser visto na Tabela III.4.

Vale ressaltar que, devido aos parâmetros de projeto serem baseados no MB, a grande massa de resultados levantados na literatura não contempla as juntas soldadas. Por este motivo, foram realizados ensaios separadamente, pois desta forma é possível distinguir como a junta soldada se comporta comparativamente ao MB, permitindo uma discussão sobre as considerações de projeto que pressupõem um comportamento pelo menos igual entre estas duas regiões.

Tabela III.4 – Quantidade de ensaios de fluência realizados para cada amostra.

Amostra	**Região**	**Tensão Inicial Aplicada, MPa**			
		10	**25**	**35**	**45**
200	**MB**	-----	-----	1R/1P[a]	-----
	JS	-----	1R	1R/1P	1R/1P
210	**MB**	-----	-----	-----	-----
	JS	-----	1R	2R/1P	1R/1P
213	**MB**	-----	-----	1R/1P	-----
	JS	1R	1R	1R/1P	1R/1P
215	**MB**	-----	-----	1R/2P	-----
	JS	-----	1R	1R/1P	1R/1P

[a]: "1R" significa 1 ensaio até a ruptura do corpo de prova; e "1P" significa 1 ensaio parcial, interrompido a cerca de 80% do fim do segundo estágio de fluência.

Os ensaios têm por objetivo observar como o processo de ruptura dos corpos de prova se desenvolve, e para isso, foi determinada uma metodologia para comparar a evolução da microestrutura ao longo do ensaio, que consistiu em realizar dois ensaios para cada amostra na série contemplando apenas o metal de base, sendo um ensaio até a ruptura e

o outro sendo interrompido a cerca de 80% do 2º estágio de fluência. Este procedimento permite a observação do comprimento útil por MEV, possibilitando a coleta de dados para comparação com as observações e parâmetros obtidos nos materiais de base como recebidos, isto é, sem terem sido submetidos a qualquer ensaio.

III.4.4. Impacto

Foram usinados corpos de prova do metal de base das amostras, utilizando-se dimensões reduzidas conforme a Norma ASTM E21, cujo croqui é apresentado na Figura III.3. Todos os ensaios foram realizados na temperatura ambiente, e tiveram como objetivo, avaliar se o material encontrava-se fragilizado devido aos mecanismos: fluência, alteração microestrutural e fragilização ao revenido [199-201].

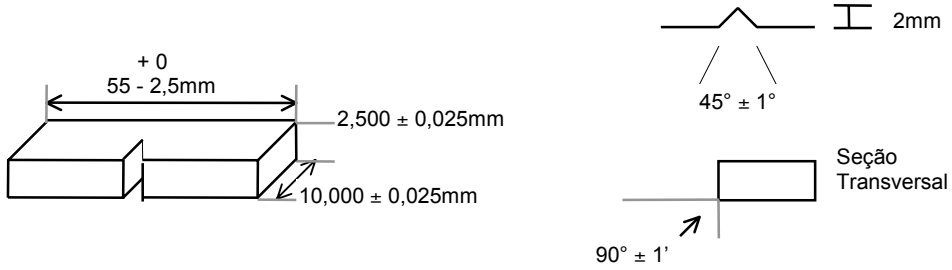


Figura III.3 - Croquí dos corpos de prova reduzidos utilizados para os ensaios de impacto.

IV. ANÁLISE MICROESTRUTURAL E RESULTADOS DE ENSAIOS

IV.1. Composição Química

A concentração do carbono está de acordo com a faixa estabelecida para o metal base e metal depositado, ver Tabela III.1 que está reproduzida a seguir, exceto a amostra 210, onde se observa uma concentração acima do especificado. Esta maior presença de carbono altera a resposta do material com relação ao ciclo térmico de soldagem, pois aumenta a sua temperabilidade do (material), tornando-o mais susceptível a formação das fases bainita e martensita que, no presente contexto, podem alterar o comportamento mecânico das regiões da ZTA onde elas se formarem. Também favorece uma maior formação de carbetos, já que aumenta a concentração de carbono livre em solução sólida na matriz.

Tabela III.2 - Composição química obtida por espectrometria de emissão das amostras das juntas soldadas (% em peso).

Material	Região	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo
A 200 T22 A 213 T22 A 335 P22	**MB**	0,05-0,15	0,30-0,60	0,50 máx.	0,025 máx.	0,025 máx.	1,90-2,60	0,87-1,13
SFA 5.5 E9018-B3	**MS**	0,05-0,12	0,90	0,80	0,03	0,03	2,00-2,50	0,90 - 1,20
Am 200	**MB**	0,141	0,444	0,231	0,026	0,024	1,97	0,873
	MS	0,083	0,601	0,490	0,020	0,031	2,17	0,957
Am 210	**MB**	0,246(1)	0,325	0,252	0,021	0,041(1)	1,96	0,822(1)
	MS	0,115	0,440	0,387	0,024	0,025	2,33	0,834
Am 213	**MB**	0,151	0,373	0,217	0,019	0,039(1)	1,93	0,780(1)
	MS	0,076	0,592	0,255	0,018	0,031	1,92	0,701
Am 215	**MB**	0,149	0,414	0,304	0,023	0,021	2,25	0,895
	MS	0,105	0,543	0,428	0,033	0,035	2,15	0,935

(1) Os valores estão em desacordo com os limites das especificações ASTM mais utilizadas.

No caso do fósforo, apenas a amostra 215 em seu metal base apresenta uma concentração maior que sua faixa normal. Este elemento tem influência decisiva na ocorrência da fragilização ao revenido [199-201]. No entanto, como será mostrado mais adiante no item IV.5.4, não foi verificada a ocorrência deste mecanismo de fragilização.

O enxôfre apresenta variação para maior na sua concentração em grande parte dos metais analisados, o que contribui para a formação de inclusões deste elemento, as quais são prejudiciais à resposta mecânica do aço em regime de fluência.

O cromo apresenta concentração na faixa especificada em todas as amostras. Este resultado confirma que todas as propriedades relacionadas a este elemento de liga não devem contribuir para a ocorrência de desvios no comportamento das amostras estudadas.

O molibdênio apresenta concentração inferior ao estabelecido nas amostras 210 e 213. Na amostra 210 os valores são 5,8% e 7,3% abaixo do limite inferior para o metal base e metal depositado, respectivamente. Na amostra 213, os valores são 10,4% e 22,2% abaixo do limite inferior para o metal de base e metal de solda, respectivamente. Este resultado aponta para a possibilidade de uma menor presença dos carbetos do tipo M_2C e M_6C, ricos em molibdênio.

IV.2. Microestrutura das Juntas Soldadas

A caracterização das fases existentes nas juntas soldadas foi realizada através da observação em MEV das regiões de MB, IC, GF e GG. A quantificação das fases e dos parâmetros microestruturais será apresentada no item IV.3.

IV.2.1. Amostra 200

A Figura IV.1 mostra a micrografia obtida por MEV das diversas regiões da junta soldada da amostra 200, excluindo-se o metal de solda. No MB, Figura IV.1.a, pode-se observar a presença de grãos perlíticos e ferríticos. Os grãos ferríticos mostram intensa precipitação de carbetos intragranulares, como também se observa a presença de carbetos nos contornos de grão com dimensões superiores as dos carbetos intragranulares. Esta microestrutura indica que o MB foi submetido a um tratamento térmico de recozimento em sua fabricação [202].

A região IC, Figura IV.1.b, apresenta grãos com presença de bainita, que são o produto da transformação das regiões austenitizadas do MB, e grãos ferríticos com significativa redução na quantidade de carbetos intragranulares quando comparados com o MB. Os contornos de grão ferríticos apresentam carbetos precipitados intergranularmente com dimensões inferiores aos observados no MB.

A região de GF, Figura IV.1.c, contém uma microestrutura composta por grãos com matriz ferrítica e placas de bainita por todo o seu volume. Há, também, presença de carbetos precipitados tanto na ferrita, quanto na bainita, intragranularmente. As interfaces da bainita com a ferrita apresentam alguns carbetos precipitados. Os contornos de grão ferríticos mostram menos carbetos precipitados intergranularmente.

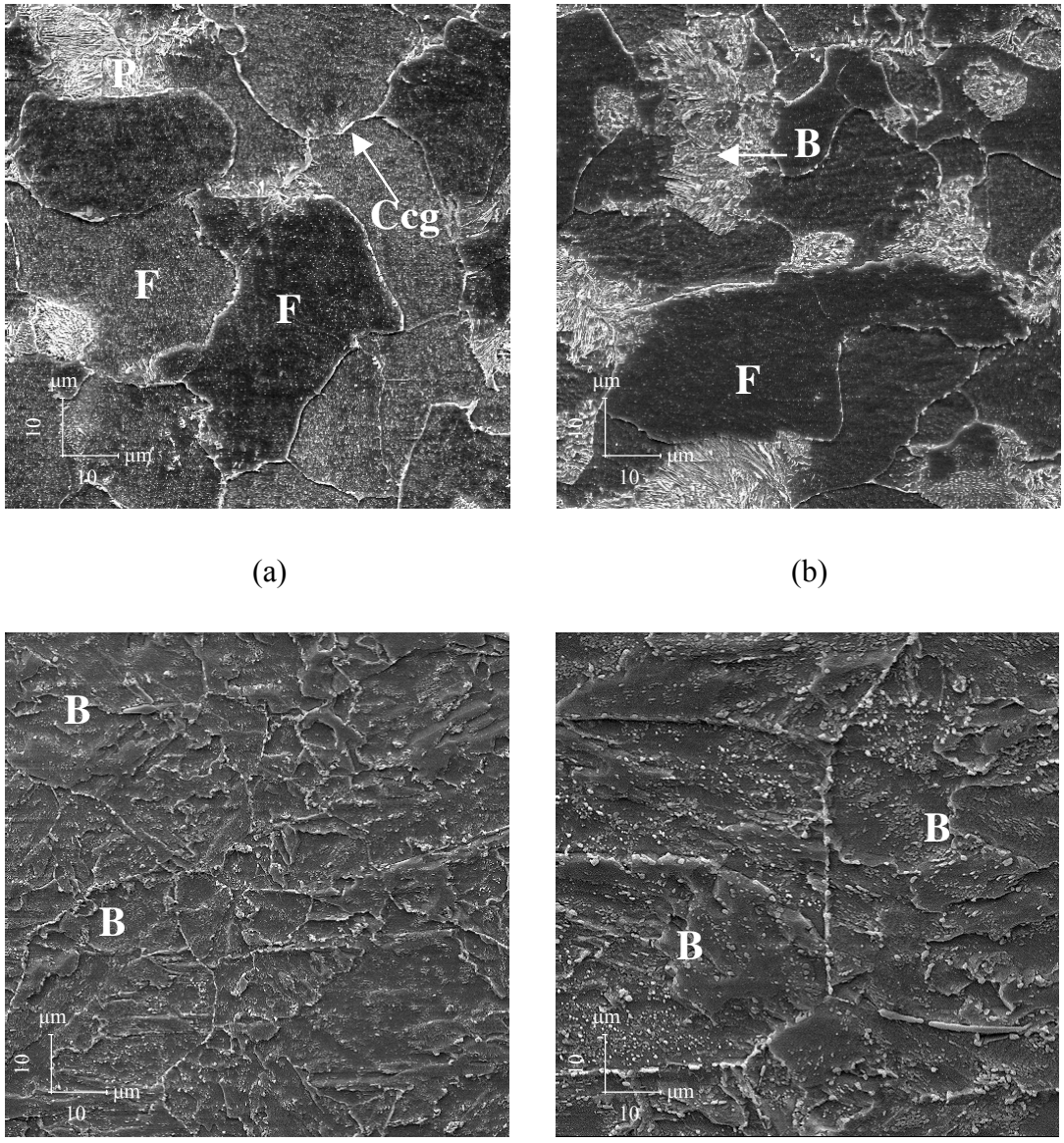


Figura IV.1 – Fotomicrografias obtidas em MEV das regiões da Amostra 200, onde P é a perlita, F é a ferrita, e Ccg carbeto no contorno de grão. (a) MB, (b) IC, (c) GF e (d) GG.

A região GG, Figura IV.1.d, é formada por uma conjugação de bainitas inferior, superior e granular, com os contornos de grão da ferrita apresentando carbetos

precipitados intergranularmente ocupando quase a sua totalidade. No interior da ferrita há intensa precipitação de carbetos intragranulares, podendo-se observar também a presença de precipitados no interior das placas de bainita. Pode-se ainda notar a presença de carbetos nas interfaces bainita-bainita e ferrita-bainita.

IV.2.2. Amostra 210

A Figura IV.2 mostra a micrografia obtida por MEV da junta soldada da amostra 210, exceto o metal de solda. Na região do MB, Figura IV.2.a, pode-se observar a presença de grãos perlíticos e ferríticos. As áreas perlíticas apresentam coalescimento das lamelas de cementita, indicando o início da degradação deste material segundo Auerkari [163,60], devido às condições de fluência em que esteve em serviço. Os grãos ferríticos mostram intensa precipitação de carbetos intragranularmente. Pode-se observar também a precipitação de carbetos intergranularmente nos contornos de grão da ferrita.

A região IC, Figura IV.2.b, apresenta dois conjuntos de grãos, um com matriz ferrítica e placas de bainita provenientes da austenitização parcial do MB, e outro conjunto de grãos com ferrita pró-eutetóide. A matriz ferrítica de ambos os conjuntos de grãos mostra acentuada redução de carbetos precipitados quando se compara ao MB. Os contornos de grão da ferrita apresentam poucos carbetos precipitados, enquanto que as interfaces bainita-bainita e ferrita-bainita mostram presença de carbetos precipitados. É possível observar algumas regiões com austenita retida que se transformou com as condições de revenimento a que a amostra foi submetida durante o tratamento térmico de alívio de tensões ou durante as condições de serviço.

A região GF, Figura IV.2.c, mostra grãos com matriz ferrítica e bainita granular. A ferrita apresenta poucos carbetos precipitados intragranularmente quando comparado com o MB, assim como a bainita também apresenta poucos carbetos em seu interior. Os contornos de grão mostram-se com menos carbetos precipitados que o MB, mas mesmo assim ocupando uma extensa área dos contornos. É possível ainda notar carbetos nas interfaces bainita-bainita, mas que não chegam a ocupar área significativa destas interfaces.

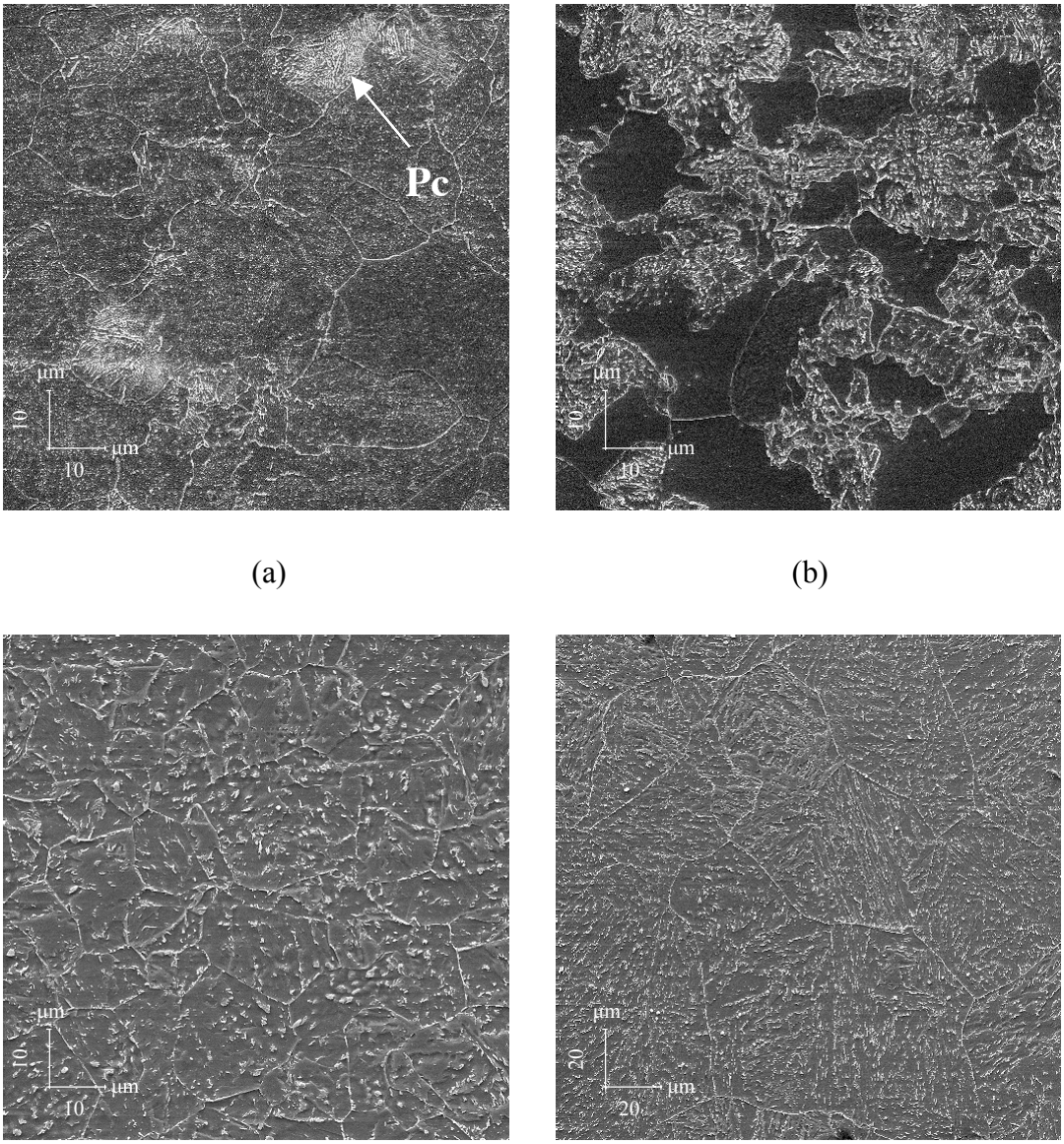


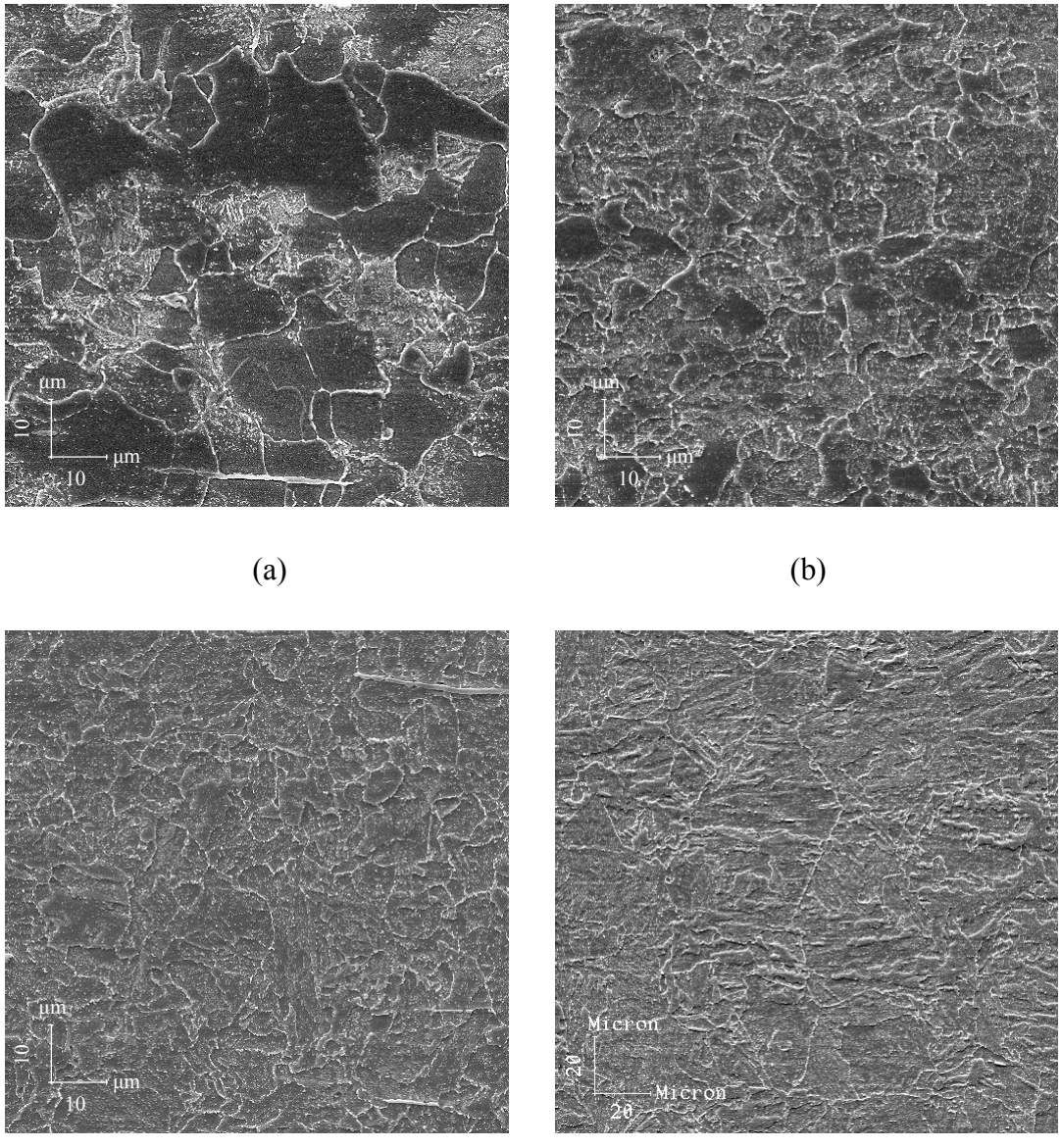
Figura IV.2 – Fotomicrografias obtidas em MEV das regiões da Amostra 210, onde Pc é a perlita coalescida. (a) MB, (b) IC, (c) GF e (d) GG.

A região GG, Figura IV.2.d, apresenta uma estrutura bainítica, com os contornos de grão austenítico contendo acentuada precipitação de carbetos, os quais formam uma rede praticamente contínua. As placas são de bainita superior, formando intensa precipitação de carbetos nas interfaces bainita-ferrita e bainita-bainita.

IV.2.3. Amostra 213

A Figura IV.3 mostra a micrografia obtida por MEV da junta soldada da amostra 213, excetuando-se o metal de solda. Na região MB pode-se observar a presença de regiões

com a perlita em estado de coalescimento bastante acentuado, quando comparado à mesma região das amostras 200 e 210. Este fato mostra que o estágio de envelhecimento [203,204] desta amostra é compatível com o seu tempo em serviço quando comparada com a evolução da microrestrutura do MB nas amostras 200 e 210. As áreas com grãos ferríticos apresentam fina precipitação de carbetos intragranulares, enquanto que os seus contornos de grãos mostram uma precipitação praticamente contínua de carbetos intergranulares. É possível observar na parte inferior da Figura IV.3.a uma extensa inclusão de enxôfre alongada no sentido de laminação do tubo.



(a) (b)

(c) (d)

Figura IV.3 – Fotomicrografias obtidas em MEV das regiões da Amostra 213. (a) MB, (b) IC, (c) GF e (d) GG.

A região IC, Figura IV.3.b, apresenta grãos com presença de bainita proveniente das regiões austenitizadas do metal base. Também são observadas áreas com grãos de ferrita pró-eutetóide, sendo que uma pequena parcela destes grãos (os mais escuros na figura) mostram acentuada redução de precipitados quando comparados com o MB. No entanto, a maioria dos grãos ferríticos apresenta intensa precipitação de carbetos intragranulares quando comparados com os do MB, além dos carbetos intergranulares.

A região GF, Figura IV.3.c, mostra grãos com microestrutura bainítica. As placas de bainita mostram pouca precipitação de carbetos internamente, mas com significativa presença de carbetos em suas interfaces bainita-ferrita, característica da bainita superior. Vale destacar que a ferrita da matriz apresenta intensa precipitação de carbetos, tanto inter quanto intragranularmente, e que os contornos de grão ferríticos mostram intensa precipitação de carbetos, que formam uma rede intergranular praticamente contínua.

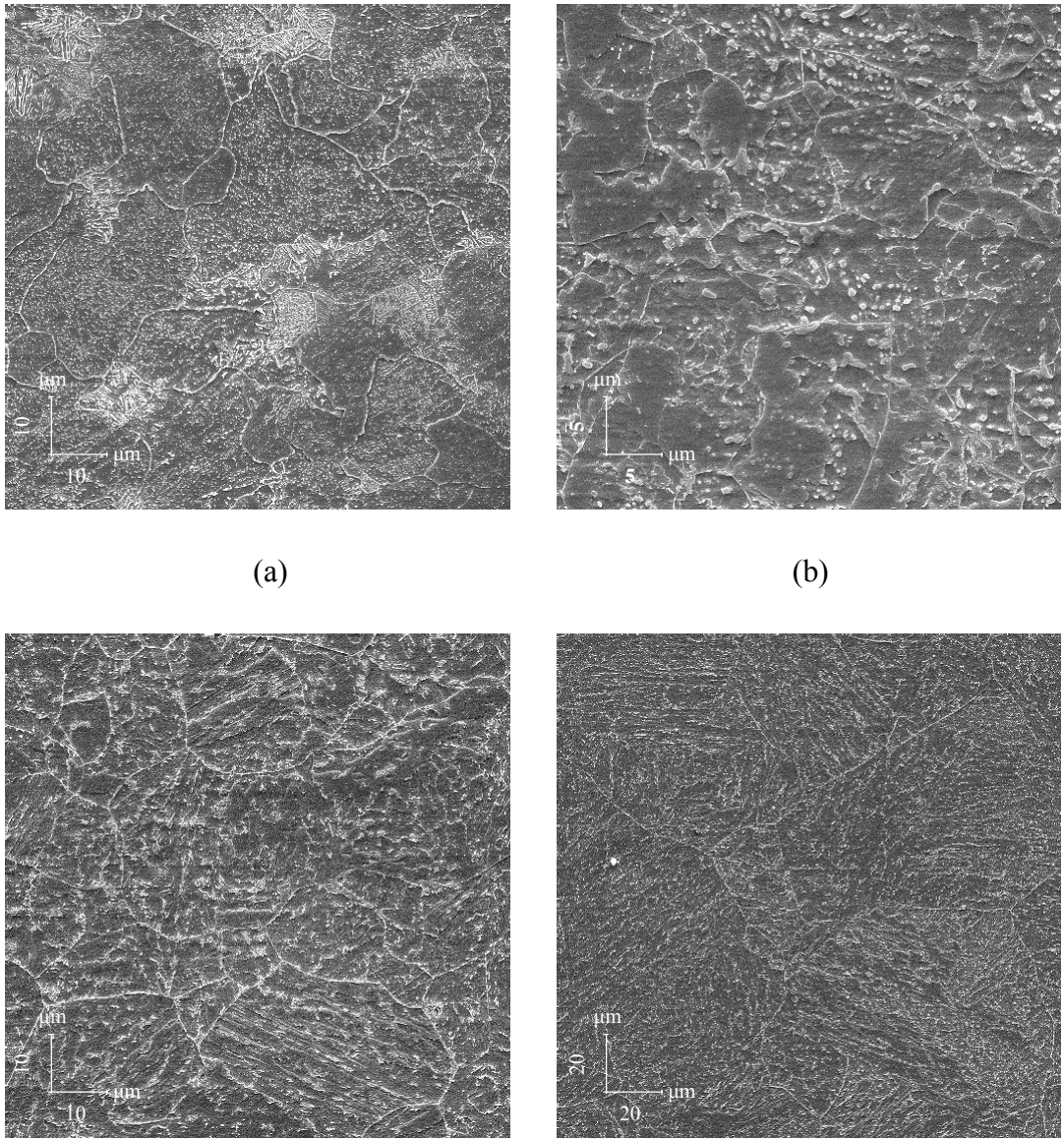
A região GG, Figura IV.3.d, mostra uma microestrutura bainítica. A ferrita da matriz apresenta intensa precipitação de carbetos intragranulares, o que também acontece na bainita, mas com menor intensidade. Com relação aos contornos de grão pode-se observar a presença de uma rede praticamente contínua de carbetos nas interfaces ferrita-ferrita, enquanto que nas interfaces bainita-ferrita e bainita-bainita há presença de carbetos, mas com baixa intensidade de precipitação.

IV.2.4. Amostra 215

A Figura IV.4 mostra a micrografia obtida por MEV da junta soldada da amostra 215, exceto o metal de solda. Na região MB pode-se observar a presença de grãos com perlita e ferrita, estes últimos com intensa precipitação de carbetos intragranularmente, sendo também observado a presença de carbetos nos seus contornos de grão formando uma rede praticamente contínua. Pode-se notar que algumas lamelas da perlita estão coalescidas enquanto outras mantêm ainda a sua morfologia original, indicando que este material ainda está nos estágios iniciais de acúmulo de danos por fluência [203,204]. A precipitação de carbetos na ferrita do MB desta amostra mostra-se superior as demais amostras na mesma região.

A região IC apresenta grãos com presença de bainita numa matriz ferrítica e grãos ferríticos com acentuada redução de precipitados na matriz quando comparados com o MB. Os contornos de grão entre grãos ferríticos adjacentes apresentam carbetos

precipitados intergranularmente, mas sem formar uma rede intergranular de precipitados.



(a) (b)

(c) (d)

Figura IV.4 – Fotomicrografias obtidas em MEV das regiões da Amostra 215. (a) MB, (b) IC, (c) GF e (d) GG.

A região de GF é formada por uma matriz de ferrita com placas de bainita. A matriz ferrítica apresenta poucos carbetos precipitados. Os contornos dos grãos ferríticos mostram-se com carbetos finos precipitados intergranularmente, embora com menor intensidade do que nas demais amostras nesta região. Entretanto, pode-se dizer que há formação de uma rede, embora sem as características de continuidade anteriormente

verificada. As interfaces ferrita-bainita e bainita-bainita mostram baixa densidade de carbetos precipitados.

Tabela IV.1 – Resumo das microestruturas encontradas nas juntas soldadas das amostras analisadas.

Amostra	Região da Junta Soldada			
	MB	**IC**	**GF**	**GG**
200	Ferrita, Perlita e Carbetos Intrag. e Interg.	Ferrita, Bainita, Carbetos Intrag. e Interg.	Bainita e Carbetos Intrag. e Interg.	Bainita e Carbetos Intrag. e Interg.
210	Ferrita, Perlita Coalescida, Carbetos Intrag. e Interg.	Ferrita, Bainita, Carbetos Intrag. e Interg.	Bainita e Carbetos Intrag. e Interg.	Bainita e Carbetos Intrag. e Interg.
213	Ferrita, Perlita Coalescida, Carbetos Intrag. e Interg.	Ferrita, Bainita, Carbetos Intrag. e Interg.	Bainita e Carbetos Intrag. e Interg.	Bainita e Carbetos Intrag. e Interg.
215	Ferrita, Perlita Coalescida, Carbetos Intrag. e Interg.	Ferrita, Bainita, Carbetos Intrag. e Interg.	Bainita e Carbetos Intrag. e Interg.	Bainita e Carbetos Intrag. e Interg.

A região GG é formada por uma matriz de ferrita com placas de bainita, semelhantemente à região de GF. No entanto, os contornos de grão ferríticos apresentam acentuada precipitação de carbetos, que formam uma rede praticamente contínua. As interfaces ferrita-bainita e bainita-bainita mostram formação de carbetos.

IV.3. Metalografia Quantitativa

Esta seção procura caracterizar a distribuição dos microconstituintes das amostras estudadas em cada região de suas juntas soldadas. Esta caracterização objetiva correlacionar as propriedades mecânicas apresentadas pelas amostras com as suas características microestruturais. Deve-se observar que os parâmetros avaliados se dividem em duas grandes famílias: (1) aqueles que medem a influência da contribuição do volume de cada fase presente, que são as frações volumétricas,V_v; e (2) os que medem a contribuição das interfaces dos diversos microconstituintes, que são as densidades de interfaces, S_v. A seguir, são apresentados os resultados obtidos na quantificação destes parâmetros microestruturais em função da região da junta soldada e, quando aplicável, do tempo em serviço de cada amostra.

IV.3.1. Tamanho de Grão, D^{α}

A densidade de interfaces de contornos de grãos, S_v^{cg}, representa a área de contornos de ferrita existente no volume do material, cujos valores estão na Tabela IV.2 e mostrados na forma de gráfico na Figura IV.5.

Tabela IV.2 – Tabela com os valores de densidade de interfaces de contornos de grão, S_v^{cg} (m^{-1}).

Amostra	MB	IC	GF	GG
AM 200	1110376.30	1158811.48	1288649.87	516692.28
AM 210	995948.21	1173947.47	1491803.28	357744.11
AM 213	3901260.08	732177.89	1938679.18	120558.47
AM 215	3108357.77	1811177.62	911186.66	316358.02

Como os contornos de grão desempenham importante função na resistência mecânica dos materiais, é importante avaliar a sua contribuição. Observando a Figura IV.5 nota-se que as amostras 200 e 210 têm distribuição semelhante, apresentando entre o MB e a região GF um pequeno aumento no valor de S_v^{cg}, e uma redução na região de GG. Este comportamento poderia ser considerado como padrão, isto é, a densidade de interfaces de contorno de grão não deve se alterar significativamente entre o MB e IC, havendo um aumento na GF e uma redução mais acentuada no GG.

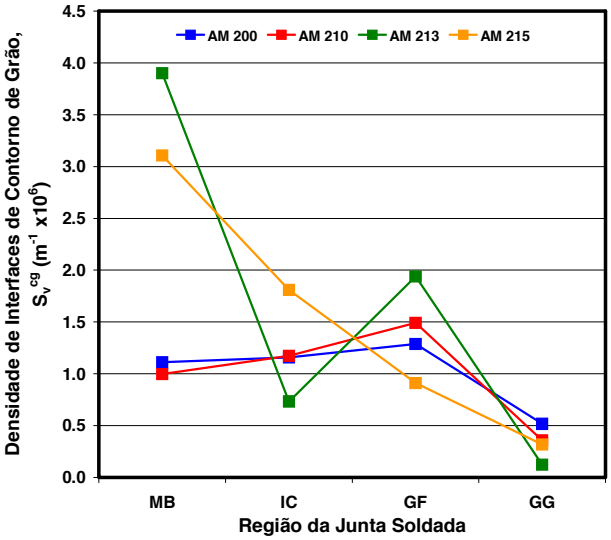


Figura IV.5 – Densidade de interfaces de contornos de grãos de ferrita em função do tempo em serviço e da região da junta soldada.

A amostra 215 apresenta um comportamento semelhante às amostras 200 e 210, isto é, mostra uma redução constante em S_v^{cg} entre o MB e a GG. A amostra 213 mostra uma redução entre MB e IC, aumentando na GF e novamente reduzindo na GG. Esta distribuição da S_v^{cg} na amostra 213 pode ser devido ao elevado aporte térmico que a mesma foi submetida na sua soldagem, aporte este comprovado pelo fato da mesma apresentar uma ZTA com dimensão muito maior do que as outras amostras.

Também pode-se acompanhar a variação da densidade de interfaces de contorno de grão, através de uma grandeza mais comum na caracterização dos materiais, que é o tamanho de grão, $D_{\cdot}^{\alpha}$ calculado pela equação III.2. Os resultados estão listados na Tabela IV.3 e mostrados na Figura IV.6.

Tabela IV.3 – Valores do Tamanho de Grão, D^{α} (μm), em cada região da junta soldada.

Amostra	**MB**	**IC**	**GF**	**GG**
AM 200	1.8	1.7	1.6	3.9
AM 210	2.0	1.7	1.3	5.6
AM 213	0.5	2.7	1.0	16.6
AM 215	0.6	1.1	2.2	6.3

Da observação da Figura IV.6 nota-se que há pouca variação no D^{α} nas regiões MB, IC e GF em todas as amostras, notando-se um aumento neste parâmetro apenas na região de GG, sendo este comportamento característico de juntas soldadas. Vale destacar o tamanho de grão da região de GG da amostra 213, que indica ter havido um elevado aporte térmico durante a sua soldagem. Este resultado corrobora com o fato de se ter observado na amostra 213 a presença de uma ZTA com dimensões bem acima das outras amostras, que só poderia ser obtida pelo uso de um aporte térmico exagerado, pois é ele quem controla o tamanho da ZTA.

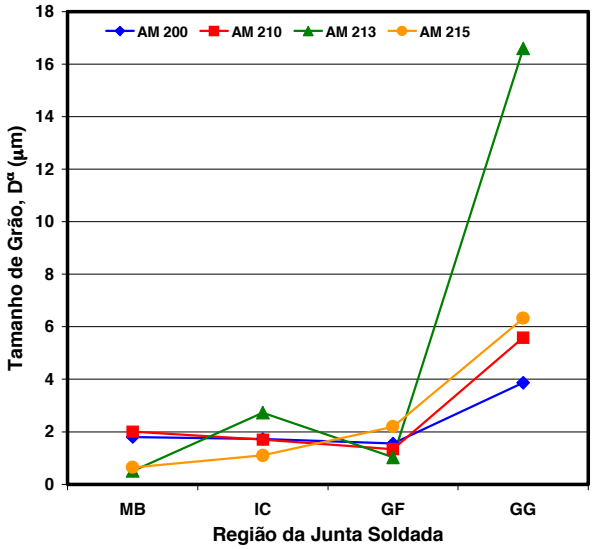


Figura IV.6 – Variação do tamanho de grão ao longo das regiões de MB, IC, GF e GG nas juntas soldadas das amostras 200, 210, 213 e 215.

IV.3.2. Frações Volumétricas, V_v

A fração volumétrica é o parâmetro microestrutural que mede quanto do volume do material é ocupado por uma determinada fase. Os carbetos nos aços da família Cr-Mo são os responsáveis pela resistência do material em regime de fluência, o que torna importante quantificar sua contribuição. Os carbetos têm a função de promover o endurecimento da matriz ferrítica do aço, impedindo assim a sua deformação. Como foi visto no Item II.1, estes aços apresentam carbetos precipitados no interior (intragranulares) e nos contornos (intergranulares) de grãos, onde os primeiros impedem que o volume do grão se deforme, e os últimos promovem o travamento dos contornos de grão vizinhos, dificultando que eles deslizem entre si. Para observar a contribuição dos carbetos localizados tanto intragranularmente quanto intergranularmente, foram obtidas as frações volumétricas total (V_v^c), que representa todos os carbetos, indistintamente de sua localização, e a de carbetos nos contornos de grão, ($V_v^{c,cg}$), que considera apenas aqueles ali localizados, ficando a obtenção dos carbetos intragranulares a partir da diferença entre os valores destes dois parâmetros.

IV.3.2.1. Carbetos Totais, V_v^c

Os resultados obtidos para as frações volumétricas dos carbetos totais em cada amostra em função da região da junta soldada, V_v^c, estão na Tabela IV.4 e na Figura IV.7 e IV.8.

Tabela IV.4 – Fração volumétrica de carbetos total, V_v^c nas diversas regiões das amostras analisadas.

Amostra	MB	IC	GF	GG	MB-fluência
200	0.240	0.178	0.085	0.078	0,096
210	0.158	0.145	0.129	0.135	-----
213	0.150	0.202	0.096	0.141	-----
215	0.278	0.109	0.183	0.145	0,089

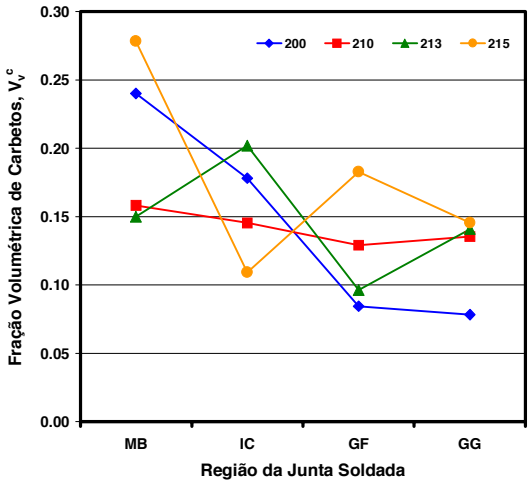


Figura IV.7 – Fração volumétrica de carbetos em cada região das juntas soldadas nas amostras 200, 210, 213 e 215.

É possível observar na Figura IV.7 que nas amostras 200, 210 e 215 há uma redução na V_v^c entre o MB e a região IC, enquanto a amostra 213 mostra um comportamento oposto. A redução na fração volumétrica total de carbetos seria esperada devido a austenitização parcial sofrida na região IC. No entanto, o que foi encontrado na amostra 213 pode ser explicado no caso de ter ocorrido intenso revenimento na ferrita que não foi austenitizada, o que provocaria um aumento na precipitação de novos carbetos, compensando a ressolubilização devido a austenitização das regiões perlíticas. Vale destacar que a ZTA da amostra 213 mostrou-se a maior em sua dimensão, o que indicaria um maior aporte térmico durante a soldagem, além do fato de resultados anteriores terem mostrado que um pouco acima de 430ºC há uma tendência a queda da resistência deste aço [205]. Como esta amostra esteve em serviço numa temperatura de 480ºC, inferior às amostras 210 e 215, 570 e 635ºC respectivamente, ela deve ter sofrido menos coalescimento de seus carbetos. Estas duas hipóteses corroboram com a tese da maior intensidade de precipitação de carbetos devido às condições de revenimento da região IC durante a soldagem e de sua temperatura de serviço.

Entre as regiões IC e GF, as amostras 200, 210 e 213 apresentam uma redução em V_v^c, enquanto a amostra 215 tem uma variação oposta. Observando a variação entre as regiões de GF e GG, nota-se que as amostras 200 e 210 praticamente não apresentam variação na V_v^c, enquanto que as amostras 213 e 215 mostram uma tendência em apresentar valores muito próximos entre si e praticamente idênticos ao da amostra 210.

Destes resultados, pode-se observar que, se a fração volumétrica de carbetos for uma medida direta da resistência do material à deformação em regime de fluência, a região IC não se mostra menos resistente do que as demais, exceto na amostra 215, onde esta região apresenta acentuada redução da V_v^c quando se compara às outras amostras. Em uma primeira análise, este poderia ser um indicativo de coerência com o mecanismo de fratutra "Type IV cracking" [112,113], característico de amostras muito envelhecidas, o que está em acordo com as 150.000 horas em serviço da amostra 215. No entanto, é preciso avaliar este resultado com os de resistência à fluência para verificar se há tendência de fraturar esta amostra na região IC.

Observando os mesmos resultados, agora em função do tempo de vida em serviço, Figura IV.8, nota-se que no MB apresenta uma perda na fração de carbetos precipitados, nas amostras com 108.000 e 133.000 horas em serviço, invertendo o comportamento na amostra com 150.000 horas. Como já abordado anteriormente, a redução de precipitados na amostra 210 não era esperada, visto que esta amostra contém em seu MB uma concentração de carbono superior as demais. O que poderia estar causando esta diferença seria, durante o revenimento em serviço, estar ocorrendo um coalescimento ou possível ressolubilização dos carbetos do tipo M_3C, principais integrantes das microestruturas deste aço antes de entrar em serviço, para se transformar em outros carbetos mais estáveis [22]. A elevação da V_v^c na amostra 215 poderia estar relacionada com o seu maior tempo de revenimento em serviço. Vale destacar que este comportamento também é observado nas suas regiões de GF e GG.

No caso da região IC, há uma evidente tendência de redução da presença de carbetos, mas que apresenta uma elevação isolada na amostra com 133.000 horas. Como analisado anteriormente, este resultado pode ser devido a esta amostra ter sofrido um aporte térmico mais elevado do que as outras durante a sua soldagem. É interessante notar que as amostras mais envelhecidas apresentam um aumento na V_v^c entre o MB e IC, enquanto as outras duas sofrem uma redução na V_v^c.

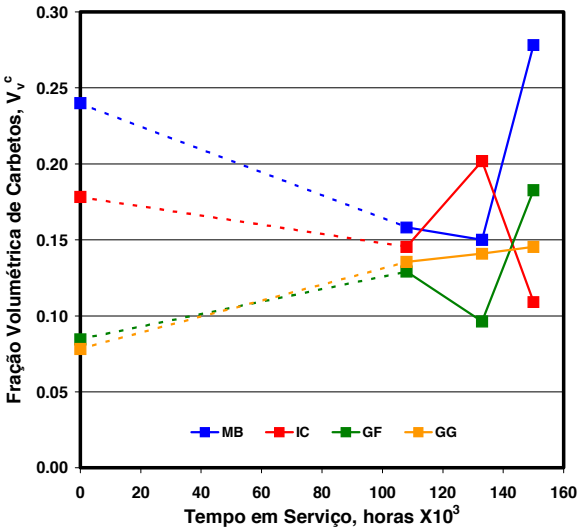


Figura IV.8 – Variação da fração volumétrica de carbetos, V_v^c nas diversas regiões das juntas soldadas das amostras 200, 210, 213 e 215 em função do tempo de vida em serviço.

A região GG apresenta um aumento contínuo na V_v^c ao longo do tempo em serviço, pelo menos no período coberto pelas amostras estudadas. Nesse caso, esta região estaria sempre aumentando a sua resistência à deformação por fluência.

IV.3.2.2. Carbetos nos Contornos de Grão, $V_v^{c,cg}$

A evolução da fração volumétrica de carbetos nos contornos de grão, $V_v^{c,cg}$, tem seus resultados listados na Tabela IV.5 e mostrados nas Figuras IV.9 e IV.10.

A Figura IV.9 mostra que a amostra 200 apresenta a mesma distribuição de fração volumétrica de carbetos totais, V_v^c, e nos contornos de grão, $V_v^{c,cg}$, ao longo das regiões da junta soldada, indicando que nesta amostra não há sítios preferenciais para nucleação dos carbetos. A amostra 215 apresenta distribuição equivalente na distribuição de carbetos que a amostra 200. As amostras 200 e 213 apresentam decréscimo constante na fração volumétrica de carbetos precipitados nos contornos de grão entre a reião do MB e a região de GG.

Para melhor avaliar a evolução da $V_v^{c,cg}$ com o tempo em serviço, pode-se observar o gráfico da Figura IV.10. Nela se observa que o MB e IC têm um comportamento semelhante, apresentando uma queda até 108.000 horas de serviço, elevação em 133.000 e então uma queda na amostra com 150.000 horas. A região GF e a de GG têm

comportamento semelhante, isto é, pequeno aumento até 108.000 horas, uma queda até 133.000 horas, e aumento significativo até 150.000 horas.

Tabela IV.5 – Fração volumétrica de carbetos nos contornos de grãos, $V_v^{c,cg}$, nas diversas regiões das amostras analisadas.

Amostra	MB	IC	GF	GG	MB-fluência
AM 200	0.087	0.068	0.015	0.020	0,016
AM 210	0.049	0.045	0.034	0.024	-----
AM 213	0.064	0.051	0.033	0.003	-----
AM 215	0.060	0.035	0.050	0.025	0,072

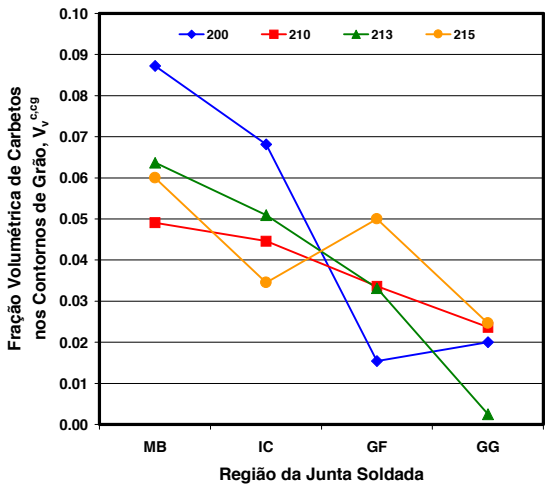


Figura IV.9 – Variação da fração volumétrica de carbetos no contorno de grão nas diversas regiões das juntas soldadas em função do tempo em serviço.

É importante notar que as regiões se dividiram em dois grupos quanto ao comportamento da precipitação de carbetos no contorno de grão ao longo do tempo em serviço. O primeiro grupo é formado pelas regiões do MB e IC, que não são completamente austenitizadas, isto é, ou não ultrapassam Ac_1, caso do MB, ou ultrapassam Ac_1, mas não Ac_3, caso da IC. O segundo grupo é formado pelas duas regiões que são completamente austenitizadas durante a soldagem, isto é, GF e GG.

É preciso ter cuidado ao se avaliar estes resultados, pois, como os tamanhos de grão destas regiões são diferentes entre si, é natural que as $V_v^{c,cg}$ sejam influenciadas pela contribuição dos contornos de grão na área selecionada para se realizar as contagens.

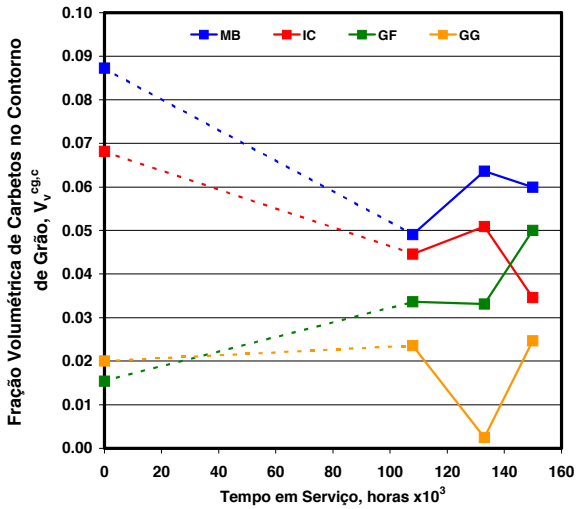


Figura IV.10 – Gráfico da variação da fração volumétrica de carbetos nos contornos de grão ferríticos, $V_v^{c,cg}$, em função do tempo em serviço e da região da junta soldada.

Como a presença de carbetos nos contornos de grão é importante para o comportamento do material sob fluência, é fundamental a avaliação da evolução da precipitação dos carbetos entre o interior e o contorno dos grãos. É digno de nota que esta cinética é muito influenciada pelo histórico do ciclo térmico a que foi exposto o material, lembrando que este ciclo térmico inclui tratamento térmico de fabricação, soldagem, tratamento térmico de alívio de tensões e ciclos de aquecimento-campanha-resfriamento em serviço. Com base no que foi visto, avaliar simplesmente a variação da $V_v^{c,cg}$ pode causar distorções, já que o tamanho de grão nas diversas regiões da junta soldada não é o mesmo, pode-se pensar em uma grandeza que facilite esta avaliação, e que permita quantificar se está havendo ou não evolução na precipitação de carbetos entre o interior e o contorno de grão. Para tal, é proposta a razão "*R*", que é o quociente da $V_v^{c,cg}$ pela V_v^{c}, e representa a percentagem dos carbetos precipitados na microestrutura de cada região das juntas soldadas que se localizam nos contornos de grão da ferrita. Assim sendo, a razão "R" é definida como:

$$R = \frac{V_v^{c,cg}}{V_v^{c}} \qquad \text{(IV.1)}$$

Os resultados do cálculo de "*R*", segundo a equação IV.1, estão listados na Tabela IV.6 e apresentados na Figura IV.11.

Tabela IV.6 – Valores da "Razão R" nas diversas regiões das amostras analisadas.

Amostra	MB	IC	GF	GG	MB-fluência
AM 200	0.364	0.383	0.183	0.255	0.166
AM 210	0.31	0.307	0.261	0.174	-----
AM 213	0.424	0.252	0.344	0.018	-----
AM 215	0.216	0.317	0.274	0.17	0.806

O gráfico da Figura IV.11 mostra que não há regularidade na partição dos carbetos entre interior e contorno de grão nas regiões das juntas soldadas de todas as amostras. No entanto, pode-se notar que há uma tendência em se ter uma razão "R" menor na região de GG, o que provavelmente se deve a nesta região haver uma menor densidade de interfaces de contorno de grão, o que reduz a área para precipitação destes carbetos, fazendo com que o percentual do total de carbetos que está nos contornos de grão seja reduzido.

Passando agora a observar o comportamento de "R" em função do tempo em serviço, Figura IV.12, nota-se que há dois comportamentos distintos, as regiões IC e GG apresentam um pico no tempo em serviço de 133.000 horas, enquanto as regiões MB e GF apresentam no mesmo tempo de serviço um "vale", isto é, uma redução acentuada na razão "R". Mais uma vez, deve-se lembrar que a amostra com 133.000 horas em serviço (AM 213) sofreu um ciclo térmico de soldagem com aporte térmico superior ao normal.

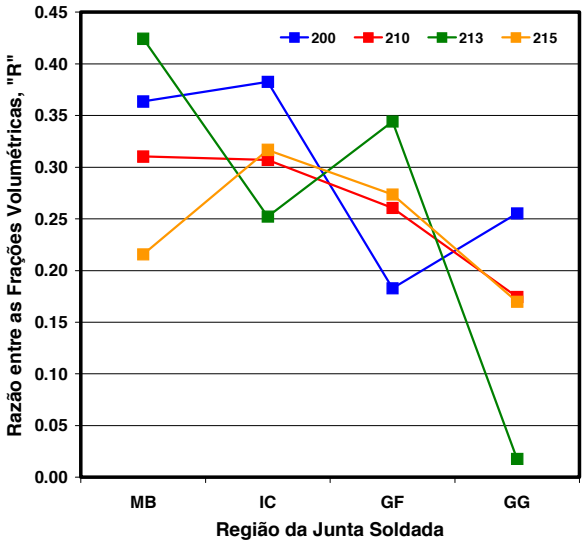


Figura IV.11 – Variação da Razão "R" ao longo das juntas soldadas das amostras 200, 210, 213 e 215.

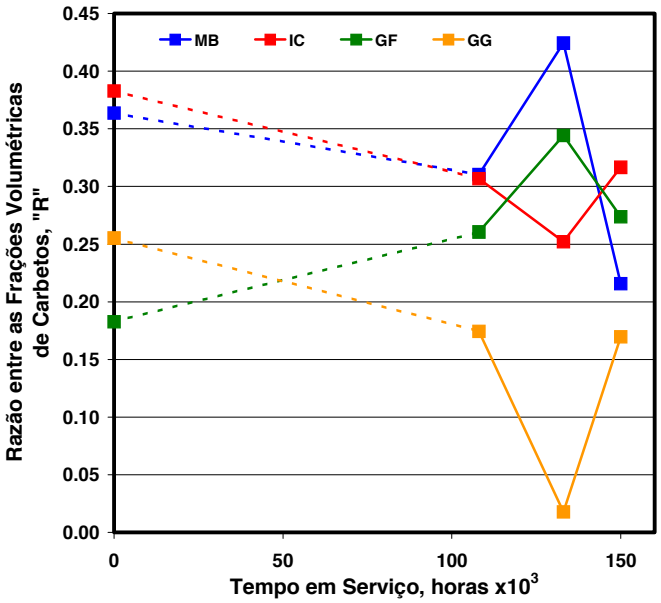


Figura IV.12 – Variação da Razão R em função do tempo em serviço das amostras 200, 210, 213 e 15.

IV.3.2.3. Carbetos Totais, V_v^c, após Ensaio de Fluência

O MB das amostras 200 e 215 foi ensaiado em condições de fluência acelerada, a uma temperatura de 680ºC e 35 MPa de carga inicial. O ensaio foi interrompido no fim do 2º estágio de fluência, sendo então preparadas amostras metalográficas do comprimento útil dos corpos de prova de fluência, e obtidas as frações volumétricas de carbetos totais. O objetivo é avaliar como a microestrutura evolui durante o ensaio. Na Figura IV.13 é

mostrado o gráfico da variação da V_v^c nas amostras antes e após os ensaios de fluência, e os resultados estão listados na Tabela IV.4.

A Figura IV.13 mostra que a fração volumétrica de carbetos após o ensaio de fluência é inferior a da mesma amostra antes do ensaio, conforme pode ser observado pelos resultados obtidos para as amostras 200 e 215. Este fato traz para discussão a questão da utilização dos resultados de ensaios de fluência para prever o comportamento dos materiais quando submetidos às condições de serviço. O ponto que fica em aberto para discussão seria até onde é válido se utilizar o resultado destes ensaios, sabendo-se que a microestrutura do corpo de prova sofre alteração significativa durante o mesmo. As microestruturas após os ensaios podem ser vistas nas micrografias da Figura IV.14 (a) e (b), que mostram as amostras 200 e 215 ao fim do 2º estágio de fluência, respectivamente.

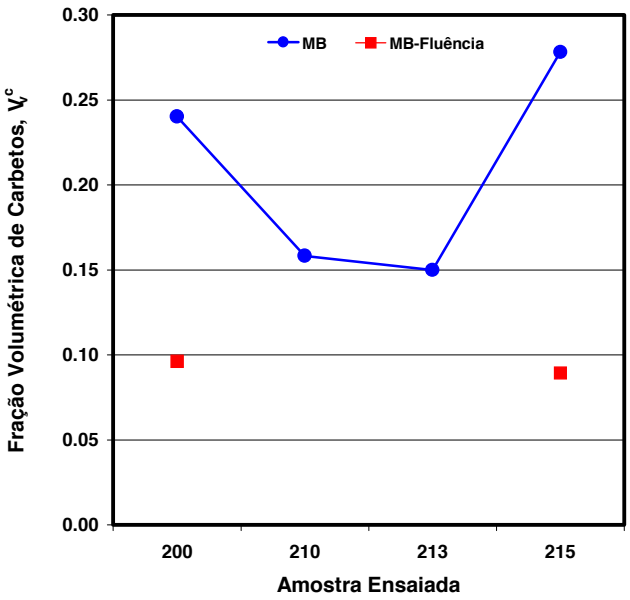
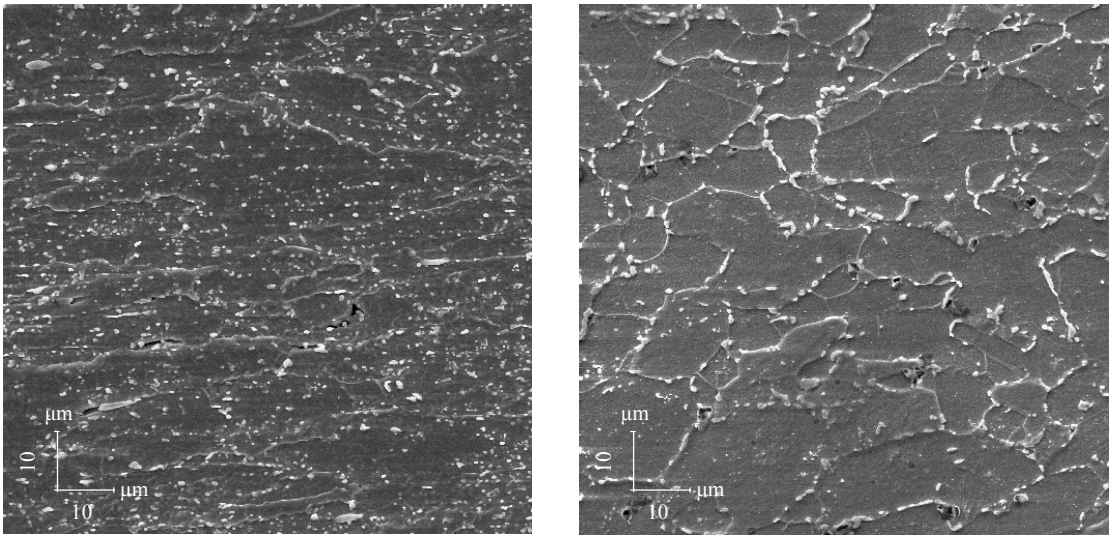


Figura IV.13 – Variação da fração volumétrica de carbetos totais, V_v^c, antes e após ensaio de fluência de corpos de prova do MB das amostras 200, 210, 213 e 215.

A microestrutura do MB das amostras 200 e 215 era composta inicialmente por ferrita, perlita e carbetos precipitados, Figuras IV.1.a e IV.4.a, respectivamente. No entanto, ao fim do 2º estágio de fluência as microestruturas eram compostas por ferrita mais carbetos precipitados, principalmente nos contornos de grão, Figuras IV.14.a e IV.14.b, respectivamente. Ainda é possível observar na Figura IV.14 que, nas condições de ensaio para ambas as amostras, há formação de vazios nos contornos de grão onde há carbetos precipitados, demonstrando que o início do processo de fratura destas amostras

ocorreu ainda no segundo estágio de fluência, tendo como sítios para nucleação dos vazios as interfaces de carbetos com contornos de grão.

Analisando a Figura IV.15, que mostra o gráfico relativo à fração volumétrica de carbetos nos contornos de grão, fica claro que a amostra 200 sofreu uma redução na quantidade de carbetos no contorno de grão quando comparada com a microestrutura antes de ser ensaiada, enquanto a amostra 215 mostrou um pequeno acréscimo. Esta alternância de comportamento pode caracterizar que no caso da amostra 200 houve uma solubilização de carbetos sem reprecipitação no mesmo volume nos contornos de grão durante o ensaio, enquanto que na amostra 215 a cinética de solubilização e precipitação durante o ensaio resultou em um aumento na precipitação de carbetos intergranularmente.



(a) (b)

Figura IV.14 – Micrografias do MB das amostras 200 (a) e 215 (b) após ensaio de fluência a 680ºC e 35 MPa.

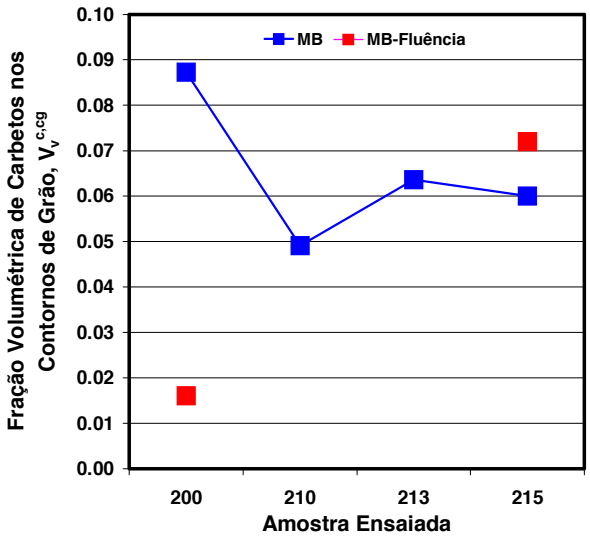


Figura IV.15 – Variação da fração volumétrica de carbetos nos contornos de grão, $V_v^{c,cg}$, no MB das amostras antes do ensaio de fluência, e nas amostras 200 e 215 após o ensaio de fluência.

IV.3.3. Densidade de Interfaces, S_v

Avaliar a contribuição das interfaces existentes nos aços Cr-Mo é importante, pois os mecanismos de endurecimento da sua matriz ferrítica, para torná-la resistente à deformação em altas temperaturas, se originam na formação de fases mais duras, carbetos e bainitas, e pela introdução do Cr e do Mo em solução sólida. No entanto, a maior parcela do endurecimento deste aço, se dá pelo efeito da bainita e carbetos promoverem o endurecimento da matriz, cujo mecanismo de aumento da resistência se dá pela formação de obstáculos para o movimento das discordâncias, sendo estas "barreiras" caracterizadas pelas interfaces da segunda fase com a matriz. Para promover a análise desta contribuição, foram determinadas as densidades das principais interfaces existentes no aço, sendo descritos os resultados adiante.

IV.3.3.1. Densidade de Interfaces Ferrita-Ferrita, $S_v^{\alpha\alpha}$

A densidade de interfaces "αα", $S_v^{\alpha\alpha}$, mostra a contribuição total de todas as interfaces entre ferritas no material. É importante lembrar que este material nucleia com facilidade a bainita, cuja morfologia é de uma ferrita em que sua geometria varia em função da temperatura em que é formada, e que apresenta precipitação de carbetos característica [206]. Os valores de $S_v^{\alpha\alpha}$ são apresentados na Tabela IV.7 e mostrados graficamente na Figura IV.16.

Tabela IV.7 – Variação da densidade de interfaces ferrita-ferrita total, S_v^{aa}, em m^{-1}, em cada região das juntas soldadas das amostras.

Amostra	MB	IC	GF	GG
AM 200	1168646.1	3799103.9	4789900.2	4457722.4
AM 210	1225873.7	4356821.2	6112802.4	10610986
AM 213	1631737.2	3396001.3	4381670	397282.17
AM 215	3108357.8	5011172.7	4373387.1	5458643.8

Este parâmetro tem como maior contribuição a formação da bainita, pois as interfaces ferrita-bainita e bainita-bainita representam a maior parte do seu valor. Desta forma, o que melhor se pode observar é como a bainita estaria se distribuindo em cada uma das regiões da junta soldada. Da avaliação da Figura IV.16, nota-se que as amostras 200 e 210 apresentam uma evolução semelhante quanto a $S_v^{\alpha\alpha}$, isto é, há um crescimento do MB em direção ao GF, enquanto que na região de GG a amostra 200, praticamente não sofre variação no valor de $S_v^{\alpha\alpha}$, mas a amostra 210 apresenta uma acentuada elevação.

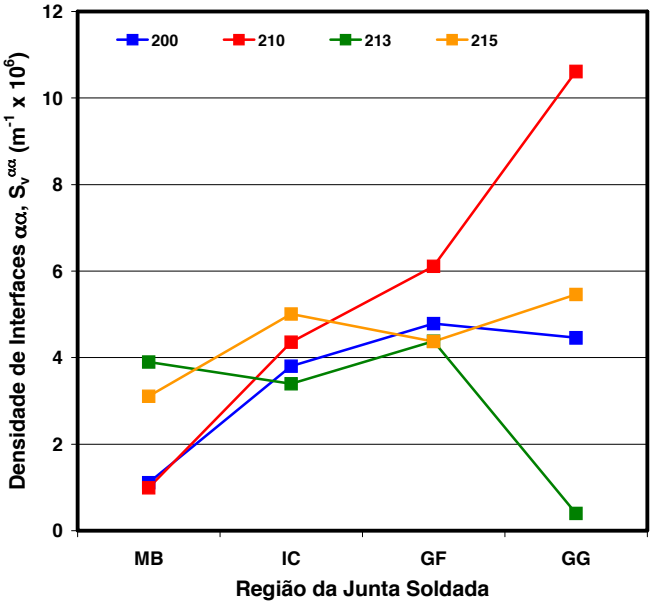


Figura IV.16 – Variação da densidade de interfaces ferrita-ferrita total, $S_v^{\alpha\alpha}$, em cada região das juntas soldadas das amostras 200, 210, 213 e 215.

As semelhanças de comportamento podem ser explicadas pelo fato de ambas amostras serem da mesma origem, isto é, o material foi produzido para uma mesma aplicação, com dimensões e processo de fabricação iguais. Já a diferença na região de GG, pode ser devida ao fato da amostra 210 apresentar uma concentração de carbono muito superior ao padrão deste aço, o que contribuiria para a formação da bainita. A amostra

215 tem uma evolução semelhante às amostras 200 e 210, embora tendendo a uma quase estabilidade da região IC até a de GG. A amostra 213 apresenta uma estabilidade de $S_v^{\alpha\alpha}$ entre o MB e a região de GF, mas mostra acentuada redução na região de GG, que pode ser explicada pelo seu tamanho de grão nesta região, que favorece a formação de placas com maiores dimensões, reduzindo, conseqüentemente, a quantidade de interfaces $S_v^{\alpha\alpha}$.

Passando agora para a observação da variação de $S_v^{\alpha\alpha}$ em função do tempo em serviço de cada amostra, ver Figura IV.17, nota-se que há um evolução semelhante nas regiões IC, GF e GG até 133.000 (AM 213) horas em serviço, isto é, há um aumento de $S_v^{\alpha\alpha}$ entre o MB e a zona IC, com uma redução em seu valor na região de GF. Vale destacar que as variações observadas nas regiões IC e GF são bem suaves enquanto na região de GG elas são bem acentuadas.

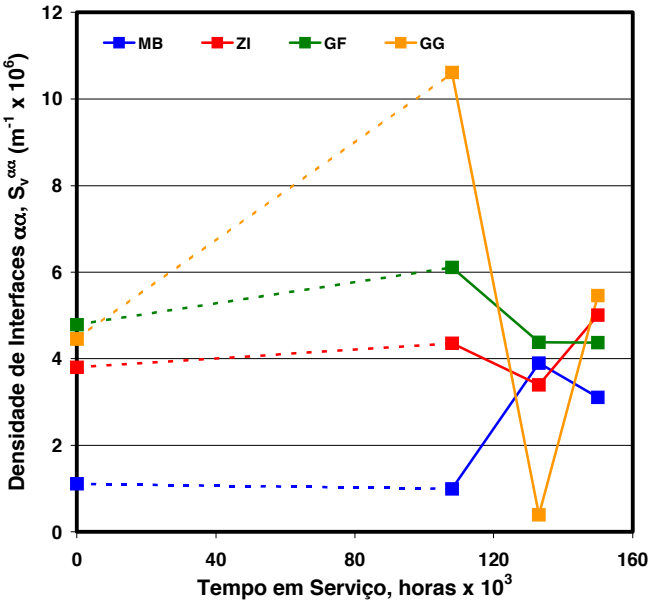


Figura IV.17 – Variação da densidade de interfaces ferrita-ferrita ao longo da vida em serviço em cada região das juntas soldadas das amostras 200, 210, 213 e 215.

Na região MB ocorre uma evolução diferente das outras regiões da ZTA, acontecendo uma pequena redução entre a amostra virgem até 108.000 horas em serviço, seguido de um aumento em $S_v^{\alpha\alpha}$ até 133.000, com uma redução em 150.000 horas em serviço. Por último, nota-se que os valores de $S_v^{\alpha\alpha}$ nas amostras com 133.000 e 150.000 horas em serviço são muito próximos, excetuando-se o valor na região de GG na amostra com

133.000 horas, que devido ao seu maior tamanho de grão deu origem a um número menor de placas de bainita.

IV.3.3.2. Densidade de Interfaces Ferrita-Carbeto, S_v^c

As interfaces ferrita-carbeto, S_v^c, são importantes porque este aço tem por característica o aumento da sua resistência à deformação à quente baseada na precipitação de carbetos de cromo e ou molibdênio em sua matriz. Sendo assim, estas interfaces caracterizam a evolução dos carbetos na microestrutura, em particular, ao longo da vida em serviço das juntas soldadas. Os valores são apresentados na Tabela IV.7 e mostrado, na Figura IV.18, sua variação nas juntas soldadas das amostras 200, 210, 213 e 215.

Tabela IV.8 – Densidade de interfaces ferrita-carbeto, S_v^c (m^{-1}), ao longo das regiões das juntas soldadas das amostras 200, 210, 213 e 215.

Amostra	MB	IC	GF	GG
200	652663.93	472848.36	199795.08	368712.74
210	601807	622997.39	928138.97	246212.12
213	2418615.6	1110376.3	1383026	37465.532
215	1831280.5	909880.7	767092.03	262345.68

Observa-se nas amostras 200, 210 e 215 que a evolução de S_v^c entre as regiões MB, IC, GF e GG é semelhante, apresentando uma queda do MB para a IC, uma estabilidade entre a IC e a GF, e um aumento de interfaces entre a GF e a GG. Vale destacar que a amostra 210 mostra um aumento de interfaces na GF, que pode ser devido a maior concentração de carbono que esta amostra tem na matriz do metal de base. No caso da amostra 213, nota-se um comportamento diferenciado a partir da região GF, onde há uma redução acentuada de S_v^c nesta região, enquanto as demais amostras tendem para uma estabilidade com relação à IC, e por último, ocorre uma redução mais acentuada ainda de S_v^c na região de GG, mostrando um comportamento oposto aos das outras amostras.

No entanto, ao se observar à variação de S_v^c com o tempo em serviço das amostras, ver Figura IV.19, percebe-se que as interfaces ferrita-carbeto totais evoluem de forma semelhante nas regiões MB, IC e GF em todas as amostras, onde se observa uma pequena redução entre a amostra virgem a envelhecida por 108.000 horas, seguida de acentuada elevação na amostra com 133.000, acompanhada de significativa redução na

amostra com 150.000 horas em serviço. No entanto, na região de GG, ocorre uma evolução de S_v^c oposta às demais regiões.

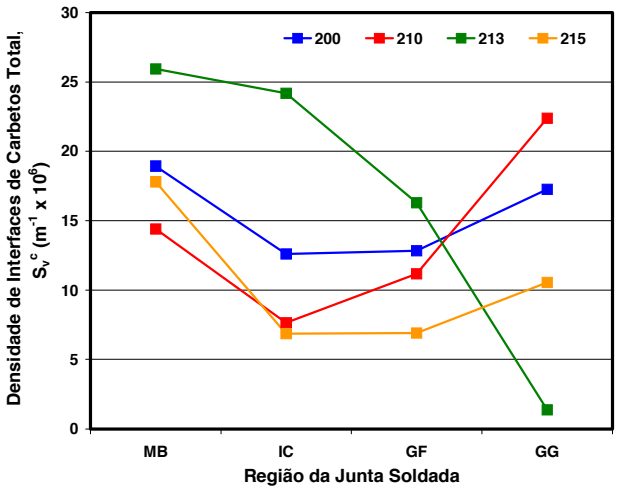


Figura IV.18 – Variação da densidade de interfaces ferrita-carbeto ao longo das regiões das juntas soldadas das amostras 200, 210, 213 e 215.

Nota-se que entre a amostra virgem e a com 108.000 horas em serviço, há um aumento em S_v^c, seguido de acentuada redução na amostra com 133.000 horas, e novamente significativo aumento na amostra com 150.000 horas em serviço. Vale destacar que a amostra 213 apresenta um tamanho de grão muito maior do que as outras amostras, e este fato parece estar sendo decisivo nos desvios na evolução microestrutural desta amostra, em particular nesta região. Conforme anteriormente relatado, esta amostra apresenta uma ZTA com dimensões significativamente superiores as demais amostras, o que conduz a suposição de ela ter sido submetida a um elevado aporte térmico, quando comparado com as outras amostras. Esta condição de soldagem levaria esta amostra a ter vivenciado nesta etapa de sua fabricação uma temperatura média na sua ZTA superior as outras amostras, o que provocaria as distorções microestruturais encontradas.

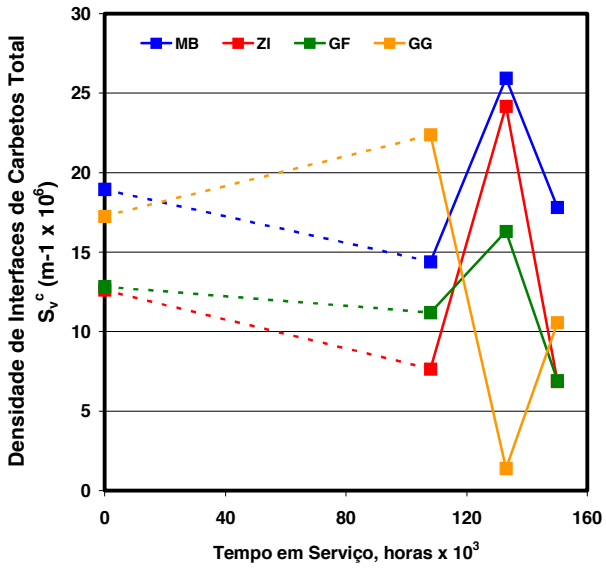


Figura IV.19 – Variação da densidade de interfaces ferrita-carbeto ao longo da vida em serviço em cada região das juntas soldadas das amostras 200, 210, 213 e 215.

IV.3.3.3. Densidade de Interfaces e Contorno de Grão Livre de Carbetos, $S_v^{cg,Livre}$

Esta grandeza mostra quanto do contorno de grão de ferrita está livre de carbetos precipitados. Os carbetos precipitados nestas interfaces funcionam como âncoras, não permitindo que ocorra deslizamento entre grãos, o que contribui para a resistência à deformação em regime de fluência. No entanto, eles também criam uma região de concentração de tensões na vizinhança da interface ferrita-carbeto, o que poderia precipitar o processo de fratura nestas regiões. Desta forma, a $S_v^{cg,Livre}$ seria uma medida da capacidade que estas interfaces teriam para assimilar deformação sem desencadear o processo de ruptura do aço. Na Tabela IV.9 estão os valores de $S_v^{cg,Livre}$ das amostras estudadas.

Tabela IV.9 – Densidade de interfaces de contorno de grão livre de carbetos, $S_v^{cg,Livre}$ (m^{-1}), ao longo das regiões das juntas soldadas das amostras 200, 210, 213 e 215.

Amostra	MB	IC	GF	GG
200	457712.37	685963.115	688854.788	147979.539
210	394141.207	550950.075	563664.307	111531.987
213	1482644.49	391494.411	555653.223	83092.9374
215	1277077.22	901296.92	144094.635	54012.3457

No entanto, ao invés de analisar os números absolutos das interfaces de contorno de grãos livres de carbetos, pode se torna mais interessante avaliar o percentual das interfaces de contornos de grão que não estão ancoradas por carbetos nelas precipitados, já que esta grandeza é capaz de mostrar diretamente qual a fração de área de contorno de grão que pode se deformar sem restrição. Sendo assim, foi calculada a percentagem de contornos de grãos livres de carbetos S_v^{Livre},

$$S_v^{Livre} = \frac{S_v^{cg,Livre}}{S_v^{cg}} \qquad \text{(IV.2)}$$

Os resultados estão na Tabela IV.10 e nas Figuras IV.20 e IV.21.

A Figura IV.20 traz um conjunto de informações interessantes. Em uma primeira análise nota-se o comportamento semelhante em todas as amostras da evolução de S_v^{Livre}, onde todas têm o mesmo percentual de contornos livres de carbetos no MB. Apresentam ainda o mesmo comportamento quando se observa a região IC, onde há um maior percentual de área de contornos de grão livres de carbetos quando comparado com as regiões vizinhas, MB e GF. A evolução de S_v^{Livre} continua semelhante nas amostras quando se observa a região de GF. No entanto, na região de GG embora o a evolução seja semelhante nas amostras 200, 210 e 215, mais uma vez o tamanho de grão muito maior da amostra 213 nesta região provoca uma variação diferenciada das demais amostras.

Tabela IV.10 – Percentagem de interfaces de contorno de grão livre de carbetos, S_v^{Livre}, ao longo das regiões das juntas soldadas das amostras 200, 210, 213 e 215.

Amostra	MB	IC	GF	GG
200	0.412	0.592	0.535	0.286
210	0.396	0.469	0.378	0.312
213	0.380	0.535	0.287	0.689
215	0.411	0.498	0.158	0.171

Vale ressaltar que este maior percentual de área de contornos de grão livres de carbetos na região IC quando comparado com as demais regiões da junta soldada, indicaria uma tendência desta região em acomodar uma maior quantidade de deformação em seus contornos de grão do que as outras regiões, o que poderia contribuir com o mecanismo de fratura por fluência, caracterizado como “fratura Tipo IV”.

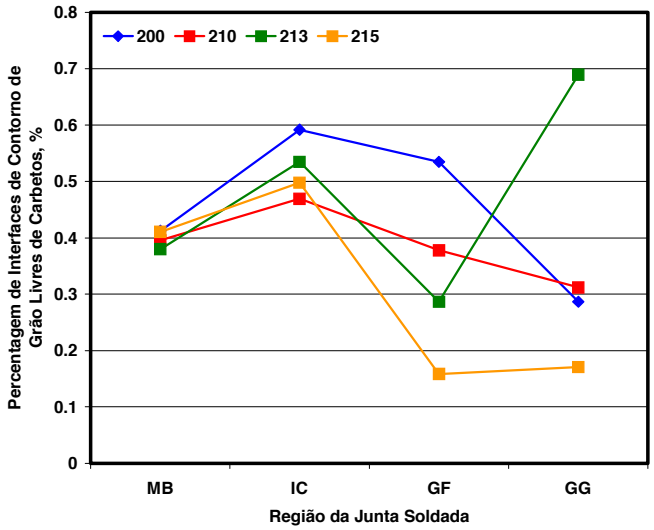


Figura IV.20 – Variação da fração de área de contorno de grão de ferrita livre de carbetos nas regiões da junta soldada das amostras 200, 210, 213 e 215.

Para concluir a análise da evolução de S_v^{Livre} nas amostras estudadas, será avaliada a sua variação em função do tempo em serviço, ver Figura IV.21. Nesta figura pode-se ver claramente que nas regiões de MB e IC há pouca mudança em função do tempo em operação. No caso da região de GG a evolução tem forte variação na amostra com 133.000 em serviço, cuja explicação estaria no seu tamanho de grão, muito superior as outras amostras. No entanto, é importante ressaltar a evolução ocorrida na região de GF, onde, conforme o tempo em serviço aumenta, há uma acentuada redução na área de contorno de grão livre de carbetos. Este fato poderia estar apontando para uma característica desta região como susceptível a precipitação de carbetos.

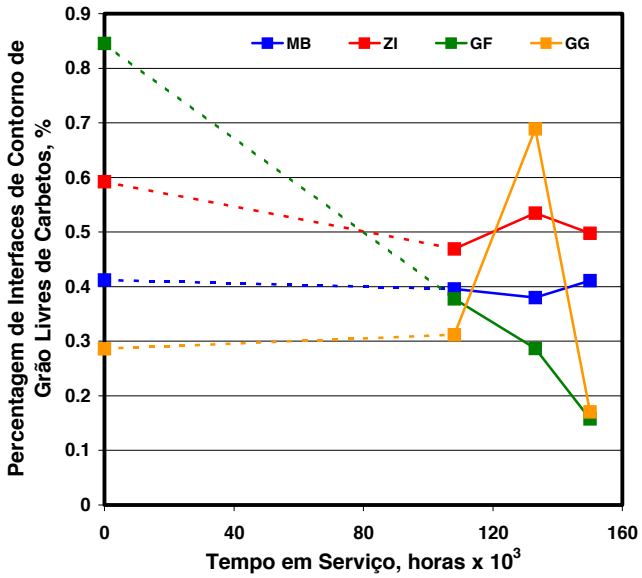


Figura IV.21 – Variação da fração de área de contorno de grão de ferrita livre de carbetos ao longo da vida em serviço em cada região das juntas soldadas das amostras 200, 210, 213 e 215.

IV.3.3.4. Densidade de Interfaces de Contorno de Grão com Carbetos, $S_v^{cg,c}$

A densidade de interfaces de contornos de grão com carbetos, $S_v^{cg,c}$, representa a área de contorno que está travada ao grão vizinho, não permitindo relaxar tensões por deslizamento do contorno de grão. Os valores de $S_v^{cg,c}$ estão na Tabela IV.10, e sua evolução está nas Figuras IV.22 e IV.23 a seguir.

Tabela IV.10 – Densidade de interfaces de contorno de grão com carbetos, $S_v^{cg,c}$ (m^{-1}), ao longo das regiões das juntas soldadas das amostras 200, 210, 213 e 215.

Amostra	MB	IC	GF	GG
200	652663.934	472848.361	599795.082	368712.742
210	601807.004	622997.392	928138.972	246212.121
213	2418615.59	340683.483	1383025.96	37465.5317
215	1831280.55	909880.7	767092.027	262345.679

A observação da Figura IV.22, revela uma distribuição de $S_v^{cg,c}$ semelhante em todas as amostras analisadas. Ocorre uma redução entre as regiões do MB e IC com aumento na região de GF e nova redução na região de GG. As exceções a este comportamento geral ficam por parte da amostra 215 na região de GF, onde há uma pequena redução em $S_v^{cg,c}$ ao invés de um aumento. E a outra exceção está na intensidade das variações entre

regiões que a amostra 213 apresenta, que são muito mais acentuadas do que a média das outras amostras.

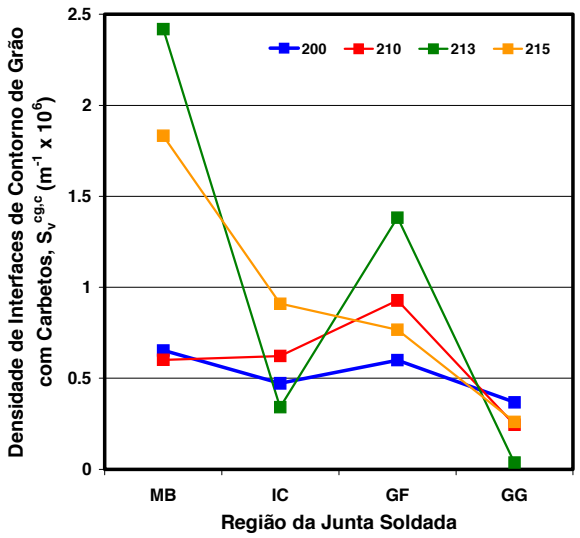


Figura IV.22 – Variação da fração de área de contorno de grão de ferrita com carbetos nas regiões da junta soldada das amostras 200, 210, 213 e 215.

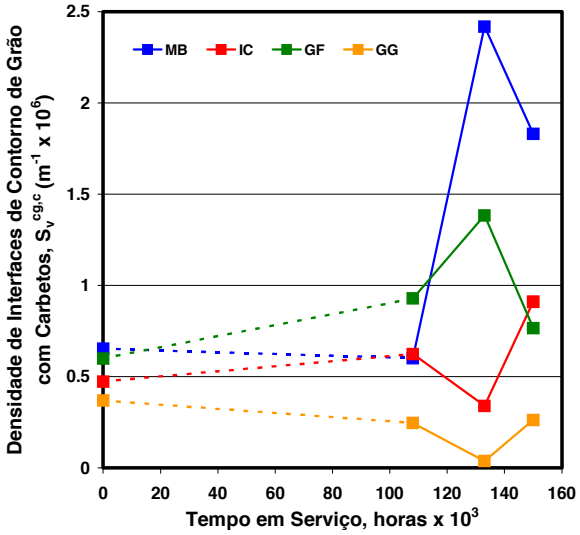


Figura IV.23 – Variação da fração de área de contorno de grão de ferrita com carbetos ao longo da vida em serviço em cada região das juntas soldadas das amostras 200, 210, 213 e 215.

Por outro lado, ao ser analisada a Figura IV.23, que mostra a evolução da $S_v^{cg,c}$ com o tempo em serviço das amostras, é possível verificar com mais clareza o que ocorre em cada região das juntas soldadas. É interessante notar que as regiões MB e GF evoluem de forma semelhante, apresentando pequena variação entre amostra virgem e a com 108.000 horas em serviço, com aumento significativo na amostra com 133.000 horas e posterior redução na amostra com 150.000 horas. Em contrapartida, as regiões IC e GG apresentam evolução semelhante entre si. Ocorre também uma pequena variação entre a amostra virgem e a amostra com 108.000 horas em serviço. Em seguida há uma redução em $S_v^{cg,c}$ na amostra com 133.000 horas, com posterior aumento com tempo de serviço de 150.000 horas. É importante notar que ao longo da junta soldada ocorre uma alternância de regiões onde há mais grãos travados aos seus vizinhos, o que indicaria que duas das regiões poderiam se deformar mais na vizinhança dos contornos de grão (IC e GG).

IV.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Estas análises foram realizadas com o objetivo de se confirmar que a distribuição dos carbetos menores, cujas dimensões não permitiu que fossem observados na magnificação utilizada para obtenção das imagens no MEV, não invalida as contagens realizadas para obtenção dos parâmetros metalográficos. Por este motivo, foi escolhida a região IC da amostra 213 para esta análise, cujos resultados estão a seguir.

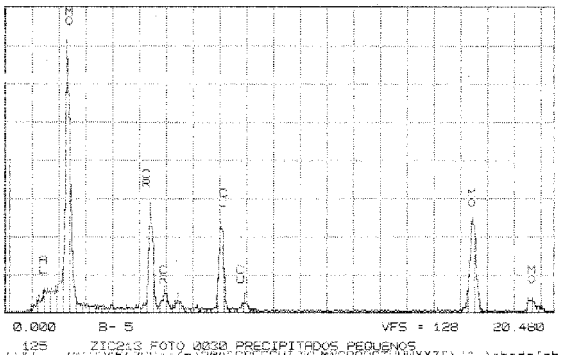
IV.4.1. Região Intercrítica

A região intercrítica da amostra 213 apresenta precipitados finos em regiões de menor concentração, ver Figura IV.24.a a seguir, identificados pelo seu espectro de EDS, Figura IV.24.b, como sendo o carbeto do tipo Mo_2C. Já os precipitados encontrados em forma de bastonetes mais claros são carbetos do tipo M_7C_3, cujo espectro de EDS pode ser visto na Figura IV.24.c. Nas áreas menos densas da Figura IV.24.a são observados outros precipitados em forma de bastonetes, um pouco mais escuros, cujo EDS na Figura IV.24.d define como sendo o carbeto do tipo $M_{23}C_6$.

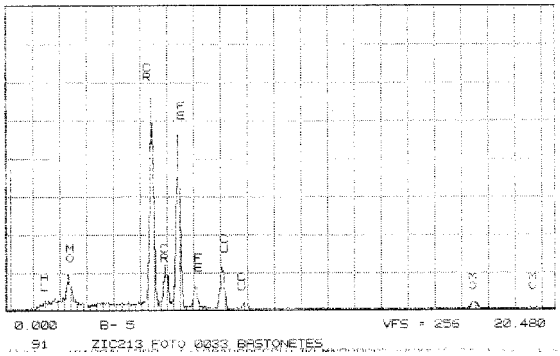
Os resultados comprovam a presença de três dos principais carbetos que compõem a microestrutura do aço 2¼Cr-1Mo, além de mostrar que as dimensões dos carbetos permitem que se faça uma contagem a partir do MEV sem que se perca quase nenhum dos principais carbetos. Outrossim, as contagens têm como objetivo obter resultados

relativos, e não números absolutos, pois o que se pretende é analisar como os parâmetros metalográficos determinados pelas contagens podem influenciar no comportamento mecânico sob regime de fluência das amostras analisadas.

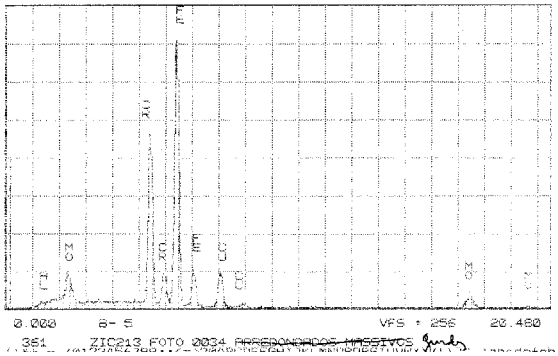
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura IV.24 - (a) Fotografia obtida por MET da zona intercrítica da amostra 213 onde identifica-se várias morfologias de precipitados. (b) EDS dos carbetos finos encontrados nas áreas menos densas, caracterizando-os como Mo_2C. (c) EDS dos bastonetes mais claros, identificados como M_7C_3. (d) EDS de outros bastonetes encontrados nas áreas mais limpas, identificados como $M_{23}C_6$.

IV.5. Ensaios Mecânicos

Este item apresenta os resultados obtidos nos ensaios mecânicos realizados em corpos de prova das juntas soldadas e do metal base das amostras em estudo. Os ensaios foram selecionados de forma a propiciar um estudo de como o envelhecimento e as condições dos ensaios podem influenciar nas propriedades relacionadas com a resposta mecânica dos matérias quando submetidos a esforços em serviço. que comumente são utilizadas para estabelecer os parâmetros de projeto de equipamentos estáticos que operam em temperaturas elevadas sob regime de fluência. Os resultados A seguir, são analisados estes resultados.

IV.5.1. Dureza

A dureza é utilizada na avaliação de materiais por ser uma propriedade de fácil obtenção e que pode ser relacionada com o limite de escoamento do material através de fórmulas empíricas. Neste estudo, o levantamento da dureza tem como principal objetivo obter uma avaliação comparativa entre a resistência mecânica de cada região da junta soldada. Os resultados estão na Tabela IV.11 e nas Figuras IV.25 e IV.26.

Tabela IV.11 – Valores de dureza Vickers medidos em cada região das juntas soldadas das amostras, a partir da aplicação de uma carga de 200g.

Amostra	MB	IC	GF	GG	MS
200	134,30	143,80	169,80	172,00	193,13
210	150,17	235,50	307,67	296,33	305,67
213	146,50	166,50	181,83	175,67	197,17
215	154,83	183,83	196,83	199,83	217,00

Pode ser observado na Figura IV.25 que o comportamento da dureza ao longo das juntas soldadas é semelhante em todas as quatro amostras. A menor dureza encontrada foi no MB, ocorrendo um aumento conforme se caminha na junta soldada no sentido do metal de solda. O primeiro ponto a se destacar é os valores obtidos na amostra 210, que apresenta uma concentração de carbono muito superior ao limite máximo do aço 2¼Cr-1Mo. Este carbono a mais, não só pode formar mais carbetos, e conseqüentemente endurecer a matriz, como também favorece a formação da bainita (a martensita não é citada porque o material sofre vários revenimentos, e por este motivo esta fase não está presente nas microestruturas estudadas) que também contribui para endurecer o aço. Sendo assim, os valores mais elevados de dureza da amostra 210 são provenientes deste

desbalanceamento no carbono desta amostra, mas ficando evidente que o comportamento ao longo da junta é o mesmo. Vale notar que entre as regiões de GF e GG há pouca variação na dureza em todas as amostras, enquanto que entre as demais regiões as variações são mais sensíveis.

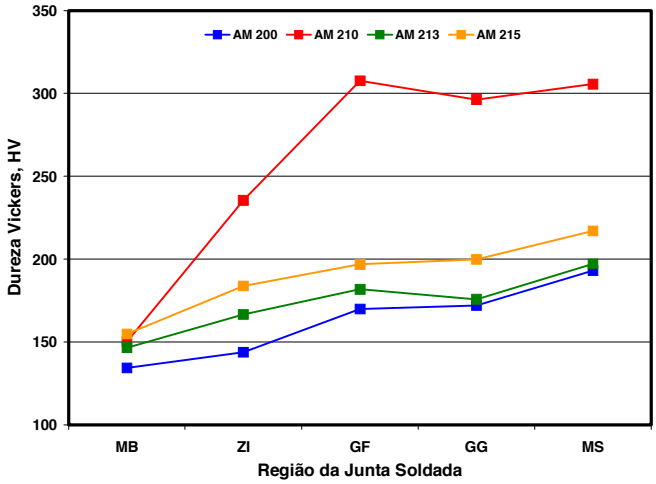


Figura IV.25 – Variação da Dureza Vickers ao longo das regiões das juntas soldadas das amostras 200, 210, 213 e 215 estudadas.

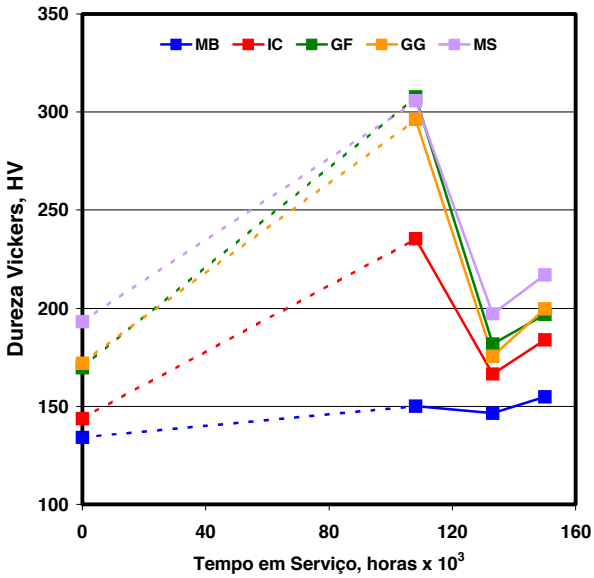


Figura IV.26 – Variação da Dureza Vickers ao longo das regiões das juntas soldadas em função do tempo em serviço das amostras 200, 210, 213 e 215.

Ao analisar a evolução da dureza em cada região da junta soldada em função do tempo em serviço, ver Figura IV.26, nota-se claramente o aumento da dureza com o tempo, indicando que o material é submetido a uma seqüência da precipitação que endureceu a matriz das amostras estudadas. Deve-se ainda lembrar que os picos de dureza no tempo

de 108.000 horas se referem à amostra 210 que apresenta o desbalanceamento na sua concentração de carbono. Por último, vale destacar que a dureza no metal de solda mostra-se superior as demais regiões em todas as amostras, e como a dureza pode ser assumida como um indicativo do seu limite de resistência, o metal de solda de todas as amostras seria, na temperatura ambiente, superior as outras regiões das juntas soldadas.

IV.5.2. Tração

O ensaio de tração fornece propriedades do material fundamentais para o projeto de componentes mecânicos. Por este motivo, as amostras foram ensaiadas tanto na temperatura quanto na temperatura de serviço, de forma a se obter uma fotografia de como o tempo em operação de cada amostra teria afetado as suas propriedades. A seguir estão os resultados obtidos dos ensaios realizados.

IV.5.2.1. Temperatura Ambiente

Na Tabela IV.12 estão os resultados dos ensaios das amostras, e na Tabela IV.13 estão os valores mínimos das especificações mais usadas para tubos de troca térmica (A200 e A213) e de condução (A335). Na Figura IV.27 estão as curvas tensão-deformação de engenharia resultantes dos ensaios dos corpos de prova de metal base e das juntas soldadas na temperatura ambiente.

Tabela IV.12 – Parâmetros e resultados obtidos nos ensaios de tração à frio.

Amostra	Região	Tempo de serviço, h	T, °C	σ_e , MPa	σ_u , MPa	ε_u	e_R
200	MB	0	25	219,1	486,2	0,0832	0,1462
	JS			228,5	470,2	0,0667	0,1302
210	MB	108.000	25	234,8	529,5	0,0879	0,1441
	JS			297,5	473,2	0,0253	0,0708
213	MB	133.000	25	290,7	523,4	0,0855	0,1347
	JS			274,7	477,0	0,0484	0,0895
215	MB	150.000	25	336,7	526,4	0,0501	0,1015
	JS			321,1	498,9	0,0285	0,0731

Os resultados obtidos nos ensaios de corpos de prova de metal de base e de junta soldada das amostras mostram que todos os corpos de prova apresentam tensão de escoamento e uniforme (limite de resistência), σ_e e σ_u respectivamente, superiores ao

mínimo especificado em normas reconhecidas, conforme listado na Tabela IV.13. Este resultado é importante, pois ele demonstra que com base nestas propriedades, σ_e e σ_u, as amostras envelhecidas estariam aprovadas para uso como material novo.

Tabela IV.13 – Resultados de ensaio de tração normalizados pela ASTM para o material 2¼Cr-1Mo nas especificações A 200, A 213 e A 335.

Material Novo	**Temperatura do Ensaio, °C**	**σ_u , MPa min.**	**σ_e , MPa min.**	**e_R min.** [207]
ASTM A200 T22	25	414	172	0,34
ASTM A213 T22	25	415	205	0,34
ASTM A335 P22	25	415	205	0,34

Todavia, ao se observar a Figura IV.27 nota-se que há alterações significativas na resposta à tração entre as amostras envelhecidas em serviço, podendo-se observar, por exemplo, que há uma redução da deformação na fratura (alongamento) e um aumento na taxa encruamento, entre outras. Por este motivo, será analisado, a seguir, como estas propriedades evoluíram com o tempo em serviço.

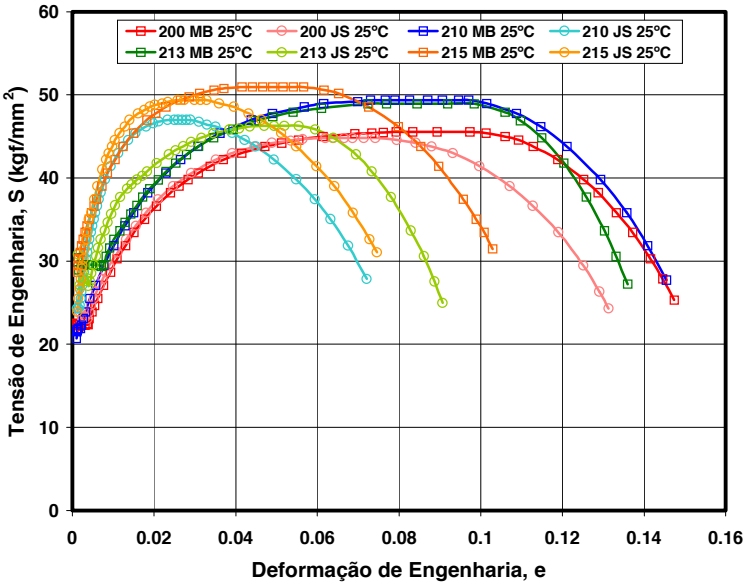


Figura IV.27 – Curvas Tensão-Deformação de Engenharia dos corpos de prova de junta soldada e metal base ensaiados na temperatura ambiente (25ºC).

Na Figura IV.28 é apresentada a evolução das tensões verdadeiras de escoamento e uniforme no metal base das amostras na temperatura ambiente, em função do seu tempo em serviço. Pode-se observar que a tensão de escoamento aumenta com o tempo em

serviço, indicando haver um endurecimento na matriz do metal base. Analisando agora a evolução da tensão uniforme, nota-se que não há uma variação tão sensível quanto no escoamento, podendo-se dizer que há, praticamente, uma estabilidade.

Este comportamento diferenciado entre a tensão de escoamento e a uniforme, é característico de materiais endurecidos por precipitação, onde o limite de escoamento varia com o livre caminho médio na matriz (ferrita) e o limite de resistência é influenciado pelos mecanismos que comandam o início do processo de fratura do corpo de prova de tração [75,76].

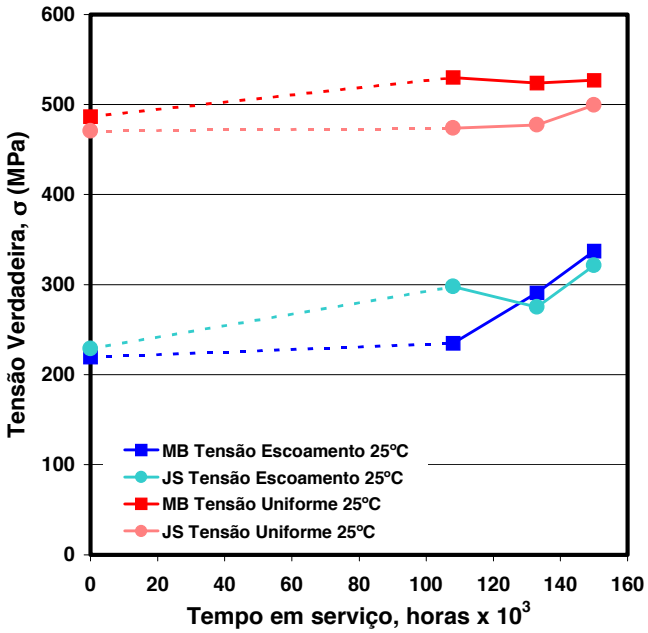


Figura IV.28 – Gráfico da variação das tensões verdadeiras de escoamento e uniforme no metal base e juntas soldadas das amostras ensaiadas a 25ºC, em função do seu tempo em serviço.

As juntas soldadas mostram um comportamento à tração semelhante ao MB. O limite de escoamento apresenta um comportamento diferenciado na amostra com 108.000 em serviço, que pode ter sido provocado pelo desbalanceamento na sua composição química (elevada concentração de carbono). Fora este desvio, pode-se dizer que os demais resultados estão dentro de uma mesma proporcionalidade, isto é, os valores da tensão de escoamento do MB são superiores aos das respectivas juntas soldadas, ocorrendo o mesmo em relação à tensão uniforme (limite de resistência), onde, exceto pelo resultado da amostra 210, os valores no MB são superiores ao das juntas soldadas.

Vale destacar que, embora haja uma evolução semelhante com o tempo em serviço das tensões de escoamento e uniforme, os seus valores mostram diferenças entre si, o que caracteriza que a resposta mecânica destas amostras é função das alterações que ocorrem no aço com o longo revenimento ao qual ele é submetido em serviço. Esta constatação abre a discussão de como o material irá reagir em serviço, já que as propriedades obtidas com o material virgem não serão variáveis ao longo de sua vida.

Observando agora como se comporta a deformação dos corpos de prova de tração na temperatura ambiente, ver Figura IV.29, nota-se que a evolução da deformação uniforme, ε_u, e da deforma na ruptura, $\mathbf{e}_R$, têm a mesma evolução quando se compara separadamente no MB e na junta soldada. No MB há uma certa estabilidade até o tempo de 108.000 horas, havendo a partir daí uma redução significativa em ambas as propriedades.

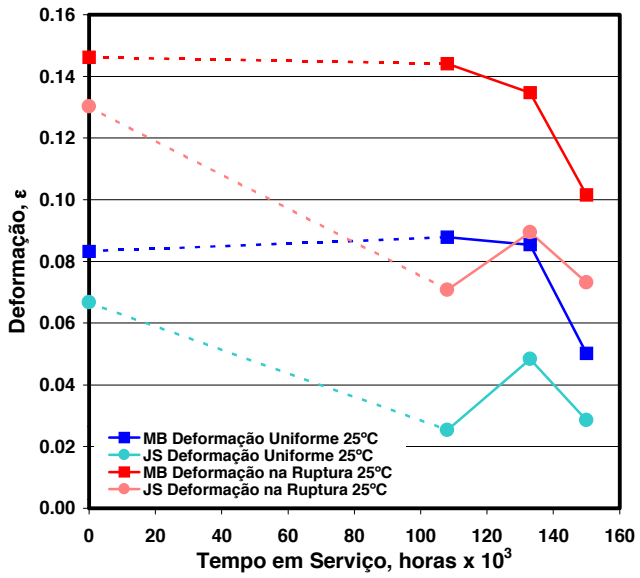


Figura IV.29 – Gráfico da variação das deformações uniforme na ruptura no metal base e juntas soldadas das amostras em função do seu tempo em serviço.

Com relação à junta soldada, o comportamento de ε_u e $\mathbf{e}_R$ são idênticos entre si, mas com evolução diferente do que ocorre no MB. Com relação à evolução dos dois parâmetros, observa-se que há uma redução acentuada em ambos entre a amostra virgem e a com 108.000 horas em serviço, ocorrendo um aumento significativo na amostra com 133.000 horas voltando novamente a ocorrer uma redução com 150.000 horas. Este resultado torna evidente que o metal base não comenda a deformação dos corpos de prova de tração.

IV.5.2.2. Temperatura Elevada

Os resultados dos ensaios de tração em temperaturas ao nível das de serviço, estão apresentados na Tabela IV.14, com as curvas tensão-deformação apresentadas na Figura IV.30 e a variação dos principais parâmetros nas Figura IV.31 e IV.32.

Tabela IV.14 – Parâmetros e resultados obtidos nos ensaios de tração à quente.

Amostra	Região	Tempo de serviço (h)	T, °C	σ_e , MPa	σ_u , MPa	ε_u	e_R
200	MB	0	570	238,8	247,5	0,086	0,039
	JS			254,5	281,8	0,038	0,027
210	MB	108.000	570	176,1	262,6	0,042	0,131
	JS			305,5	314,2	0,007	0,050
213	MB	133.000	490	292,7	445,0	0,037	0,083
	JS			350,9	517,9	0,037	0,083
213	MB	133.000	570	320,8	472,3	0,042	0,092
	JS			381,2	398,8	0,013	0,092
215	MB	150.000	570	164,5	217,0	0,033	0,124
	JS			103,2	107,6	0,006	0,066
215	MB	150.000	600	152,6	198,5	0,048	0,161
	JS			238,7	330,9	0,025	0,085

A Figura IV.30 mostra as curvas tensão-deformação dos corpos de prova de metal base e junta soldada, ensaiados na temperatura de 570ºC. As curvas mostram que o comportamento de cada amostra é influenciado pelo seu tempo em serviço. Os resultados não estão compatíveis com o esperado pelo banco de dados da ASTM para o aço 2¼Cr-1Mo [207], conforme Tabela IV.15.

Tabela IV.15 – Propriedades sob tração do aço 2¼Cr-1Mo em função da temperatura de ensaio, segundo dados da ASTM [207].

Propriedade	Temperatura do Ensaio, ºC		
	490	**570**	**600**
σ_y **MPa**	219,25	196,50	179,26
σ_u **MPa**	406,80	317,16	267,52
e_R	0,34	0,40	0,45

Da comparação dos valores mínimos estabelecidos pela ASTM com os resultados da Tabela IV.28, observa-se que diversos ensaios não se enquadraram. No entanto, é importante ressaltar que os resultados listados pela ASTM foram obtidos a partir de ensaios com corpos de prova de material virgem, o que modifica significativamente as condições de ensaio, pois a microestrutura das amostras de metal base envelhecidas apresentam precipitados que o material virgem não tem, nem irá precipitar durante o ensaio de tração formando uma microestrutura equivalente ao aço envelhecido em serviço. Por outro lado, os corpos de prova de tração com juntas soldadas, apresentam um entalhe microestrutural que também descaracteriza as condições de ensaio da ASTM. Sendo assim, é evidente que se deve ter muito cuidado ao utilizar o aço 2¼Cr-1Mo envelhecido em serviço, pois suas propriedades são muito influenciadas pelo seu histórico de ciclagem térmica.

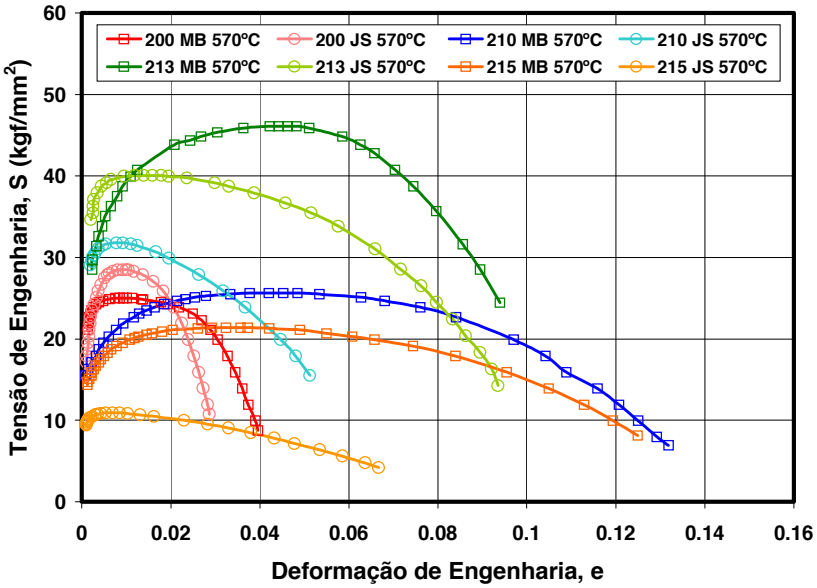


Figura IV.30 – Curvas Tensão-Deformação de Engenharia dos corpos de prova de junta soldada e metal base ensaiados na temperatura de 570ºC.

Para melhor analisar como o envelhecimento em serviço está influenciando nas propriedades sob tração, pode se observar a Figura IV.31, que mostra a evolução das tensões de escoamento e uniforme nas amostras de metal base e junta soldada ensaiadas na temperatura de 570ºC. Nota-se que tanto os corpos de prova com metal base quanto os com junta soldada apresentaram a mesma evolução para ambas as tensões, mostrando um pico na amostra com 133.000 horas em serviço. É interessante notar que houve

pouca variação entre a amostra virgem e a com 108.000 horas, e que após o pico nas 133.000 horas, os valores voltaram a diminuir. Este resultado mostra que o corpo de prova com 150.000 horas em serviço foi o que obteve os menores valores para σ_e e σ_u, tanto no metal de base quanto na junta soldada.

Para que se possa melhor compreender os resultados da Figura IV.31, será analisado como variaram as deformações uniforme e na ruptura das amostras ensaiadas a 570ºC, ver Figura IV.32. Nela pode-se notar que, diferentemente do que ocorrera nos corpos de prova ensaiados na temperatura ambiente, a evolução da e_R não obedece um comportamento único para todas as amostras. Observa-se que há uma diminuição acentuada na $\mathbf{e}_R$ do metal base na amostra com 133.000 horas em serviço, enquanto que na junta soldada a variação é oposta.

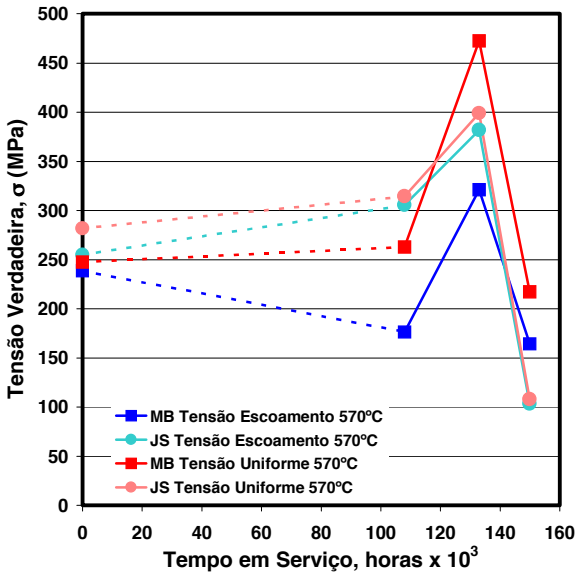


Figura IV.31 – Gráfico da variação das tensões verdadeiras de escoamento e uniforme no metal base e juntas soldadas das amostras ensaiadas a 570ºC, em função do seu tempo em serviço.

Com relação à ε_u, nota-se uma evolução mais compatível entre o metal base e a respectiva junta soldada, havendo apenas uma diferenciação no metal base entre a amostra virgem e a com 108.000 horas em serviço, pois verifica-se um aumento entre estes dois corpos de prova, o que não ocorre com os corpos de prova de junta soldada. Acima de 108.000 horas a evolução de ε_u mostra-se com pequena variação até 150.000 horas, podendo-se dizer que ela apresenta uma estabilidade em seu valor nestes tempos de envelhecimento.

Resta ainda comentar sobre os resultados dos ensaios realizados nas amostras 213 e 215, a 490ºC e 600ºC, respectivamente. Os resultados foram compatíveis com os demais ensaios de tração realizados em temperaturas acima da ambiente. No entanto, quando comparados com os valores definidos pela ASTM, nota-se que os resultados alcançados não alcançam os valores mínimos. Vale destacar outra vez que os ensaios ASTM foram realizados a partir de corpos de prova virgens, cuja evolução microestrutural durante o ensaio com certeza não reproduzirá as microestruturas dos corpos de prova envelhecidos em serviço, logo, é de se esperar que os resultados sejam realmente diferentes, e que mais uma vez deixa em aberto a discussão de como se deve avaliar as propriedades dos materiais que alteram significativamente suas microestruturas em serviço.

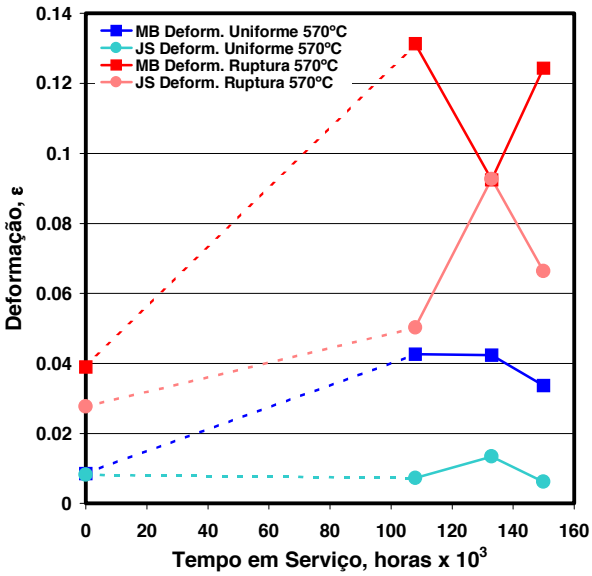


Figura IV.32 – Gráfico da variação das deformações uniforme e na ruptura no metal base e juntas soldadas das amostras ensaiadas a 570ºC, em função do seu tempo em serviço.

IV.5.3. Fluência Acelerada

Os ensaios foram realizados em regime de carga inicial constante, todos na mesma temperatura, de 680ºC, pois um dos objetivos foi o de comparar os resultados das diversas amostras. Os resultados referentes aos ensaios de todos os corpos de prova ensaiados estão listados na Tabela IV.16. No entanto, como se está procurando distinguir o comportamento de cada amostra envelhecida em serviço, a análise dos resultados será realizada separadamente, tomando-se como base os resultados obtidos

pela ASTM [207] para tubos novos ensaiados sob diversas condições. Estes resultados formaram a base de dados para o levantamento da curva de Larson-Miller hoje utilizada no projeto de fornos pela API RP-530 [188]. Como também se está avaliando a vida residual das amostras envelhecidas, se torna interessante tomar como base a curva que determina as tensões máximas admissíveis nas condições de projeto, o que possibilita se ter uma melhor caracterização entre o comportamento do aço projetado para a sua vida em serviço e a as suas reais condições após algum tempo nas condições operacionais. Sendo assim, a seguir serão apresentados os resultados de cada amostra envelhecidas em serviço.

Tabela IV.16 – Tabela com os resultados dos ensaios de fluência acelerados das amostras.

CP	Tempe-ratura, °C	σ MPa	t_3 , h	t_1+t_2, h	t_R, h	Taxa Mínima, % h^{-1} x 10^{-3}	ε_3	$\varepsilon_1+\varepsilon_2$	ε_R
200 MB	680	35	136.85	257.8	394.65	9.105	0.1994	0.0465	0.246
200 MB	680	35*	-----	-----	236.70*	9.924	-----	-----	0.0336*
200 JS	680	25	152.79	361.25	514.04	12	0.1287	0.0742	0.203
200 JS	680	35	222.97	235.8	458.77	17.32	0.1706	0.0604	0.231
200 JS*	680	35*	-----	-----	224.07*	------	------	-----	0.0397*
200 JS	680	45	78.46	58.66	137.12	64.7	0.1783	0.0526	0.231
210 JS	680	25	440.69	1225.09	1665.78	3.17	0.106	0.0515	0.158
210 JS	680	35	277.8	454.55	732.35	8.003	0.0728	0.0421	0.115
210 JS	680	35	165.89	501.77	667.66	16.05	0.199	0.0879	0.287
210 JS*	680	35*	-----	-----	311.25*	9.989	-----	-----	0.0413*
210 JS	680	45	58.4	301.21	359.61	34.19	0.151	0.089	0.240
213 MB	680	35	470.6	268.8	739.4	0.52	0.1653	0.0206	0.186
213 MB*	680	35*	-----	-----	418.49*	4.5	-----	-----	0.0220*
213 JS	680	10	562.8	244.6	807.4	3.31	0.1909	0.0160	0.207
213 JS	680	25	446.95	264.45	711.4	7.97	0.0707	0.0193	0.09
213 JS	680	35	130.72	254.7	385.42	17.62	0.1379	0.0240	0.162
213 JS*	680	35*		186.83	283.33*	9.8	-----	0.0397	0.0509*
213 JS	680	45	32.05	66.67	98.72	61.21	0.1718	0.0601	0.232
215 MB	680	35	198.25	285.8	484.05	14.022	0.2534	0.0555	0.309
215 MB*	680	35*	-----	-----	334.95*	4.747	-----	-----	0.0197*
215 MB*	680	35*	-----	-----	118.00*	7.454	-----	-----	0.0165*
215 JS	680	10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
215 JS	680	25	209.95	1631	1840.95	3.25	0.0520	0.0829	0.135
215 JS	680	35	95.45	200.55	296	13.705	0.0860	0.0449	0.131
215 JS*	680	35*	-----	-----	220.65*	8.266	-----	-----	0.0301*
215 JS	680	45	69.12	75.33	144.45	17.38	0.0486	0.0243	0.073

IV.5.3.1. Resultados de Fluência da Amostra 200

As curvas de fluência dos corpos de prova da Amostra 200 estão na Figura IV.33, onde observa-se que o corpo de prova (CP) de metal base apresenta uma taxa mínima de

fluência menor do que os corpos de prova de junta soldada, mesmo com relação aquele que foi ensaiado com tensão inicial de 25 MPa. No entanto, o tempo de ruptura do CP de metal base só é menor do que o CP de junta soldada ensaiado com 45 MPa. Estes fatos levam a crer que a propagação da fratura no CP de metal base foi facilitada em comparação com os CP's junta soldada. Com relação aos CP's de juntas soldadas ensaiados em tensões diferentes, nota-se que conforme se aumentou a tensão aplicada no CP, o tempo de ruptura diminuiu, a taxa mínima de fluência aumentou, e a ductilidade aumentou, embora o CP de maior deformação na fratura tenha sido o de metal base.

Com relação ao comportamento dos corpos de prova em relação ao de um material novo, foram comparados os resultados com a Curva de Larson-Miller de 100.000 horas para tubos da API RP 530 [188], como pode ser visto na Figura IV.34. Observa-se que os resultado do corpo de prova do metal base está praticamente no limite mínimo para sua aceitação, embora esta seja uma amostra virgem. Nota-se também, que os resultados dos CP's de junta soldada estão acima da curva mínima para as tensões iniciais de ensaio de 35 e 45 MPa. No entanto, o resultado do ensaio do CP com tensão inicial de 25 MPa não atingiu a curva mínima para a sua resposta à fluência.

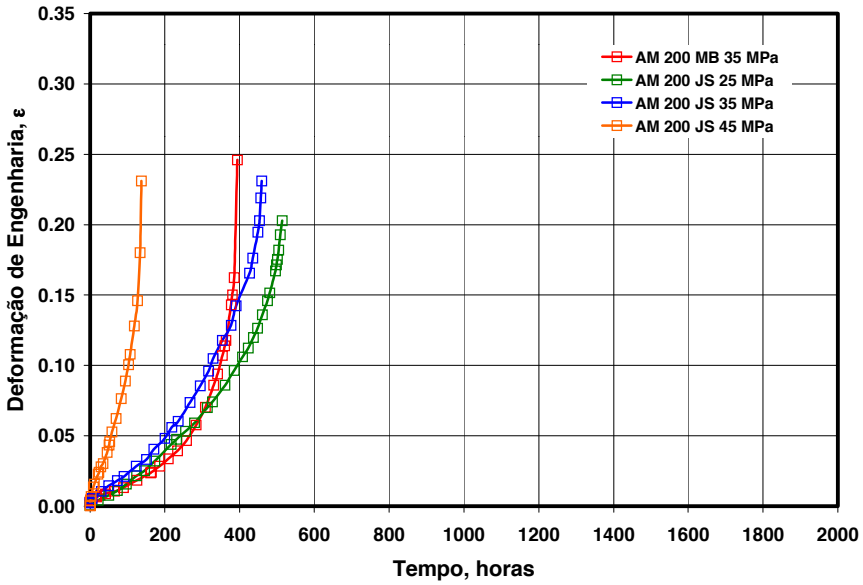


Figura IV.33 – Gráfico com as curvas de fluência da amostra 200 dos corpos de prova do metal base (35 MPa) e da junta soldada (25, 35 e 45 MPa).

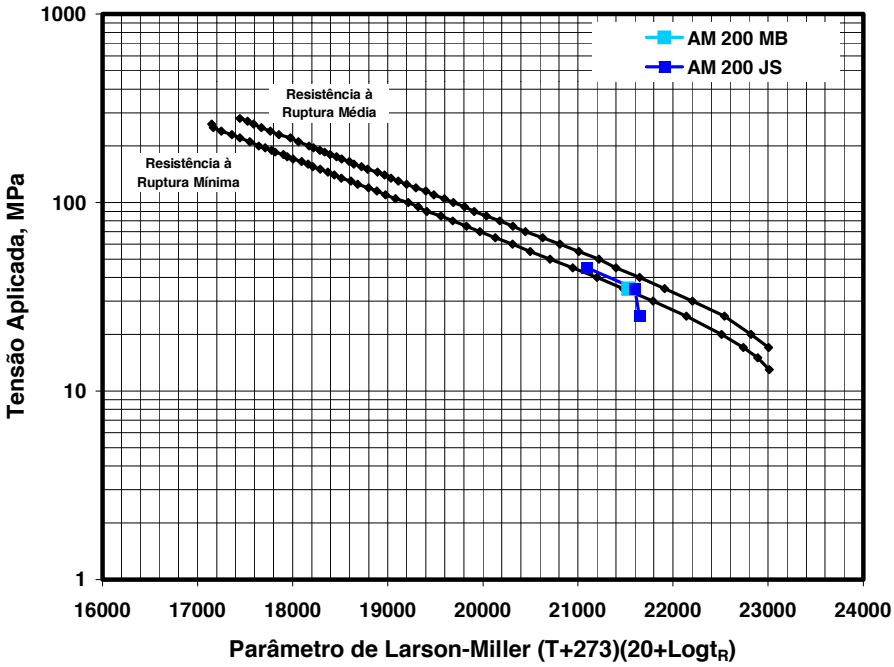


Figura IV.34 – Gráfico com as curvas de Larson-Miller padrão da API RP 530 para tubos de 2¼Cr-1Mo, e resultados da amostra 200, metal base e junta soldada.

IV.5.3.2. Resultados de Fluência da Amostra 210

As curvas de fluência dos corpos de prova da Amostra 210 estão na Figura IV.35. Devido a problemas durante os ensaios não foi possível obter resultados de um corpo de prova de metal base, por este motivo, o conjunto de resultados desta amostra relata o comportamento de CP's de juntas soldadas. Os resultados mostram que os CP's apresentaram, entre eles, um comportamento como esperado, isto é, quanto menor a tensão aplicada no ensaio menor foi a taxa mínima de fluência e maior o tempo de ruptura. Ao se comparar os dois CP's ensaiados na tensão de 35 MPa, nota-se que, embora tenham apresentado comportamento diferentes, aquele com menor taxa mínima de fluência apresentou maior tempo de ruptura e menor ductilidade, o que foi coerente. Com relação aos demais corpos de prova. Observa-se ainda que quanto maior a tensão aplicada no ensaio, maior a ductilidade.

Com relação ao comportamento dos corpos de prova em relação ao de um material novo, foram comparados os resultados com a Curva de Larson-Miller de 100.000 horas para tubos da API RP 530 [188], como pode ser visto na Figura IV.36. Observa-se que os resultados dos corpos de prova estão, o com tensão inicial de 45 MPa acima da curva

média, o com tensão inicial de 35 MPa entre as curvas média e mínima, enquanto o com tensão inicial de 25 MPa está praticamente no limite mínimo do parâmetro. Este conjunto de resultados mostra que quanto menor a tensão inicial aplicada no ensaio, há uma tendência ao afastamento das curvas de Larson-Miller, assim como observado na amostra 200.

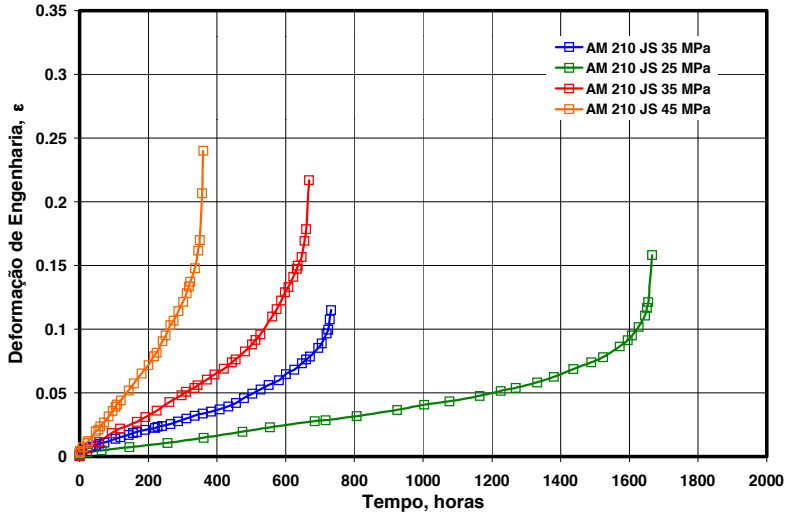


Figura IV.35 – Gráfico com as curvas de fluência da amostra 210 dos corpos de prova da junta soldada (25, 35 e 45 MPa).

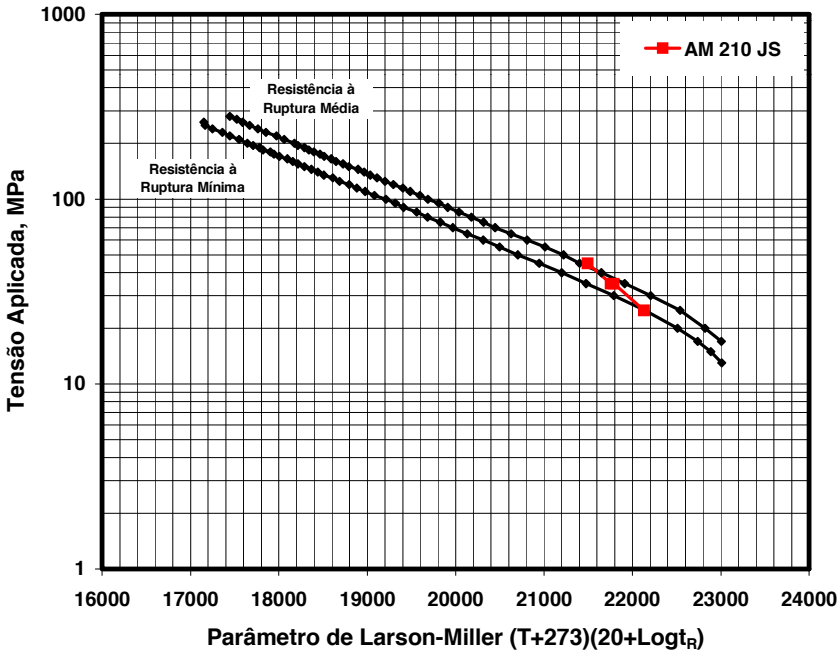


Figura IV.36 – Gráfico com as curvas de Larson-Miller padrão da API RP 530 para tubos de 2¼Cr-1Mo, e resultados da amostra 210, de corpos de prova de junta soldada.

IV.5.3.3. Resultados de Fluência da Amostra 213

As curvas de fluência dos corpos de prova da Amostra 213 estão na Figura IV.37, onde observa-se que o corpo de prova de metal base, ensaiado a 35 MPa, apresenta uma taxa mínima de fluência menor do que os corpos de prova de junta soldada, exceto pelo CP ensaiado na tensão de 10 MPa, o que está compatível com os resultados da Amostra 200 (Figura IV.32). O comportamento do CP de metal base com relação ao CP de junta soldada ensaiado a 25 MPa é também semelhante ao da amostra 200. Vale ressaltar que, se o CP de junta soldada ensaiado a 25 MPa não tivesse rompido tão prematuramente, poderia-se dizer que o comportamento foi idêntico a amostra 200. Comparando-se os dois CP's ensaiados a 35 MPa, de metal base e de junta soldada, observa-se comportamento também semelhante à amostra 200, embora neste caso, as taxas mínimas de fluência são muito diferentes o que distanciou os tempos de ruptura dos dois CP's. Avaliando o resultado dos CP's de junta soldada, nota-se que há uma mesma tendência entre os CP's ensaiados nas tensões de 25, 35 e 45 MPa, isto é, aumentando a tensão inicial aplicada resulta em maior taxa mínima de fluência, menor tempo de ruptura e maior ductilidade.

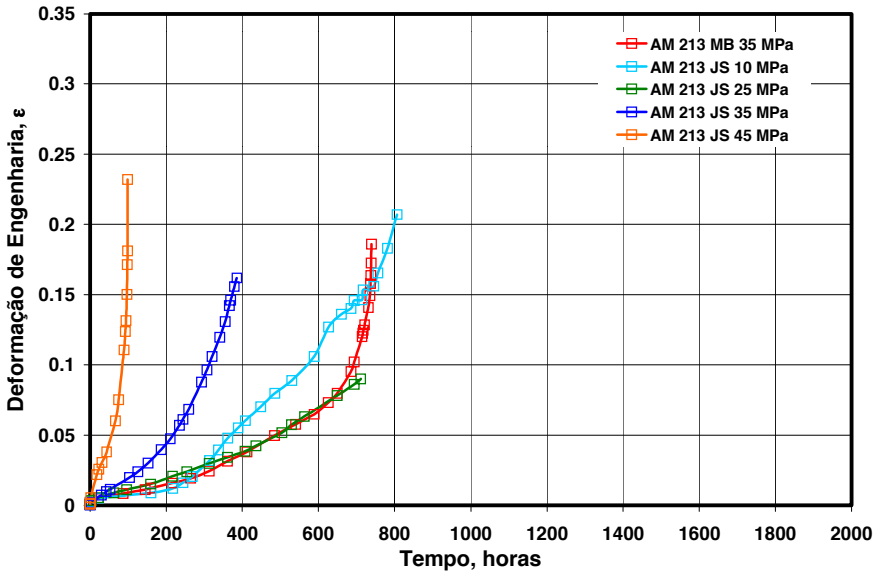


Figura IV.36 – Gráfico com as curvas de fluência da amostra 213 dos corpos de prova do metal base (35 MPa) e da junta soldada (10, 25, 35 e 45 MPa).

No entanto, o CP ensaiado a 10 MPa, apresentou um comportamento diferenciado dos demais. Primeiramente, ele foi o único CP até então a apresentar uma segunda taxa mínima de fluência, que será aqui chamada de "aparente", como pode ser verificado

pelos dois trechos retos em sua curva de fluência na Figura IV.37. Em segundo, a sua curva apresenta desvios de comportamento, aparentando ter ocorrido algum fenômeno de relaxação de tensões. Por último, embora tenha sido submetida a menor tensão inicial de ensaio, este CP apresentou uma ductilidade muito próxima ao CP ensaiado na tensão de 45 MPa, e superior aos demais CP's.

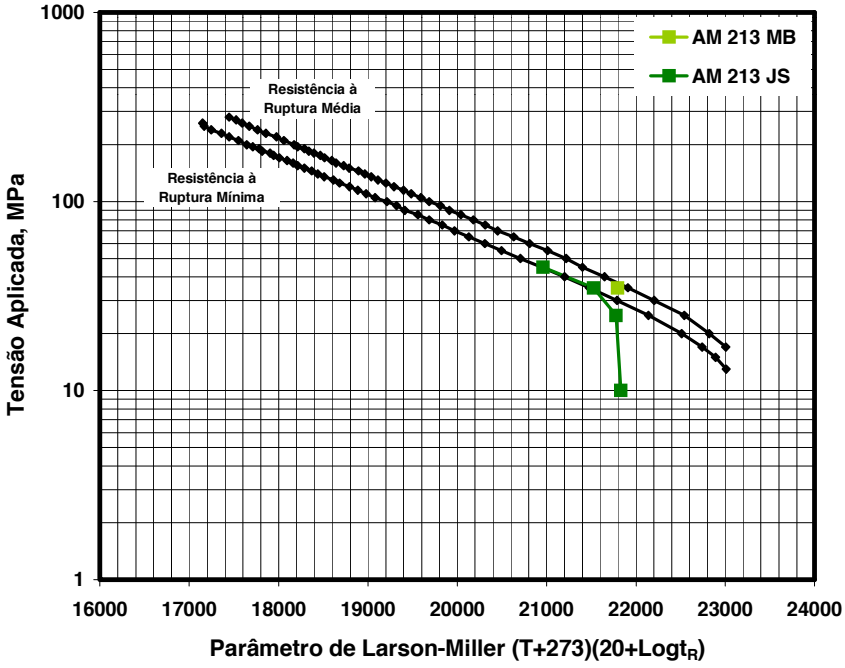


Figura IV.37 – Gráfico com as curvas de Larson-Miller padrão da API RP 530 para tubos de 2¼Cr-1Mo, e resultados da amostra 213, metal base e junta soldada.

Com relação ao comportamento dos corpos de prova em relação ao de um material novo, foram comparados os resultados com a Curva de Larson-Miller de 100.000 horas para tubos do API RP 530 [188], como pode ser visto na Figura IV.38. Observa-se que o resultado do corpo de prova de metal base está entre as curvas mínima e média de resistência à fluência, mas os CP's de junta soldada estão ou no limite inferior, ensaiados a 35 e 45 MPa de tensão inicial, ou abaixo da curva mínima de Larson-Miller, ensaiados com tensão inicial de 25 e 10 MPa. Nota-se mais uma vez que, quanto menor a tensão aplicada no ensaio, mais afastados da curva padrão os resultados ficam. No caso da amostra 213, como ela teve um CP ensaiado na tensão de 10 MPa, foi possível observar que a tendência de afastamento da curva padrão realmente se dá conforme a tensão aplicada no ensaio é reduzida.

IV.5.3.4. Resultados de Fluência da Amostra 215

As curvas de fluência dos corpos de prova da Amostra 213 estão na Figura IV.39, onde observa-se que o corpo de prova de metal base, ensaiado a 35 MPa, apresenta uma taxa mínima de fluência menor do que os corpos de prova de junta soldada, exceto pelo CP ensaiado na tensão de 25 MPa, o que está de acordo com os resultados das Amostras 200 e 213. O comportamento do CP de metal base com relação ao CP de junta soldada, ambos ensaiados a 35 MPa, é semelhante ao da amostra 213, tendo o CP de metal base apresentando o tempo de ruptura e a ductilidade superiores ao CP da junta soldada. Entre os CP's de junta soldada, o comportamento foi parcialmente como esperado, isto é, conforme a tensão inicial do ensaio aumenta a taxa mínima de fluência diminui e o tempo de ruptura aumenta. No entanto, a ductilidade apresentou uma variação contrária ao esperado, mostrando uma redução com o aumento da tensão aplicada.

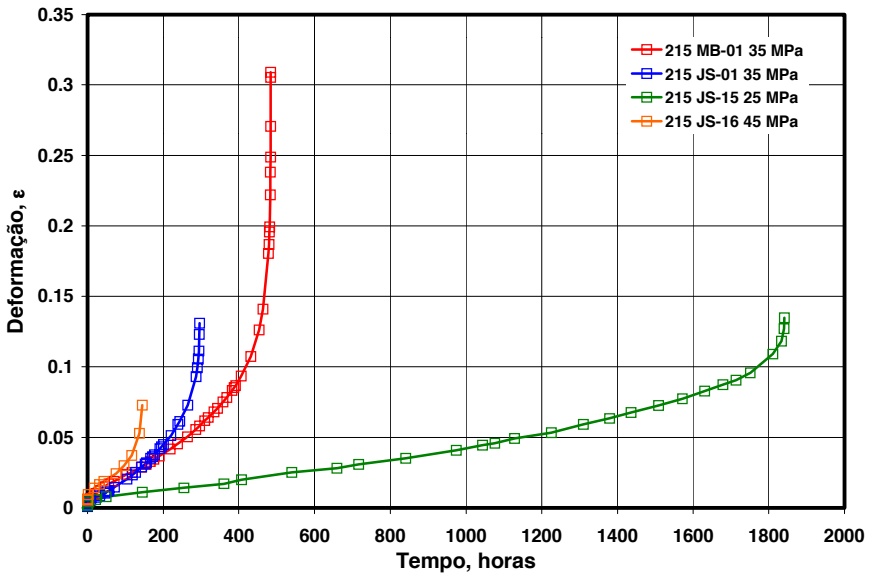


Figura IV.39 – Gráfico com as curvas de fluência da amostra 215 dos corpos de prova do metal base (35 MPa) e da junta soldada (25, 35 e 45 MPa).

Com relação ao comportamento dos corpos de prova em relação ao de um material novo, foram comparados os resultados com a Curva de Larson-Miller de 100.000 horas para tubos da API RP 530 [188], como pode ser visto na Figura IV.40. Observa-se que o resultado do corpo de prova de metal base está entre as curvas mínima e média de resistência à fluência de Larson-Miller. Vale destacar que os resultados dos CP's de junta soldada ensaiados nas tensões iniciais de 35 e 25 MPa, apresentaram resultados, se não inferior, praticamente no limite mínimo. Nota-se ainda que, embora de forma

menos evidente, quanto menor a tensão aplicada no ensaio, mais afastados da curva padrão os resultados ficam.

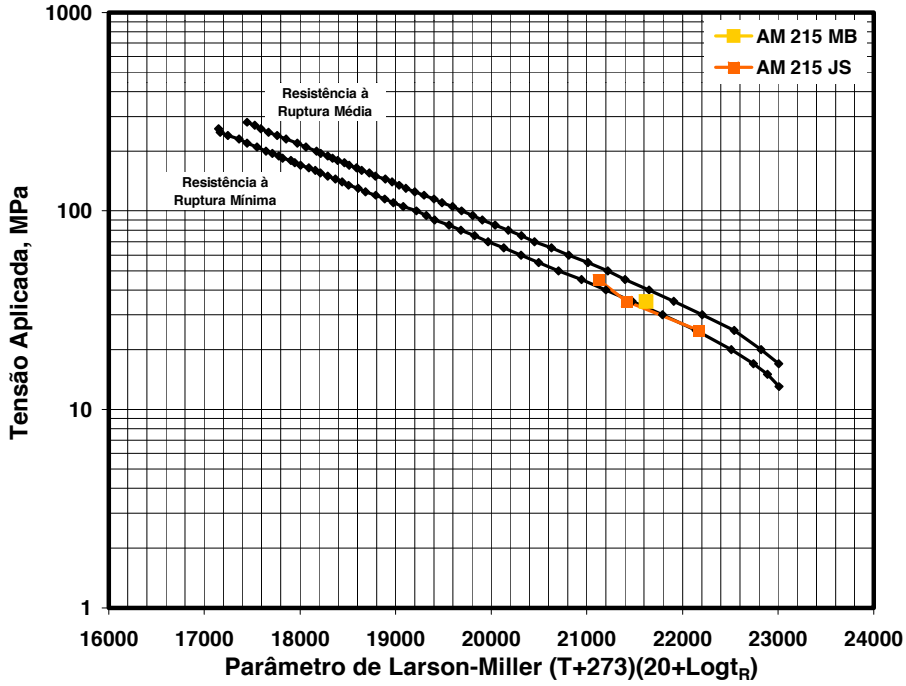


Figura IV.40 – Gráfico com as curvas de Larson-Miller padrão da API RP 530 para tubos de 2¼Cr-1Mo, e resultados da amostra 215, metal base e junta soldada.

É interessante ressaltar que este resultado foi comum a todas as amostras avaliadas, pois todos os quatro conjuntos de ensaios mostraram que a redução na tensão inicial aplicada no ensaio, provocou um maior distanciamento da curva de Larson-Miller padrão, indicando uma tendência no comportamento quanto a avaliação da vida residual por este parâmetro.

IV.5.3.6. Relação de Monkman-Grant

Como base para a maioria dos desenvolvimentos dos métodos paramétricos, a relação de Monkman-Grant [173], equação II.48, que sustenta que o produto da taxa mínima de fluência pelo tempo de ruptura do ensaio é uma constante, é assumida como sendo obedecida pelos aços. No parâmetro de Larson-Miller, aquela relação deve ser obedecida, e caso haja desvios, espera-se que o parâmetro de não ofereça resultados precisos.

Nas Figuras IV.41 E IV.42 estão os conjuntos de pontos $\left(t_R^{-1}, \dot{\varepsilon}_m\right)$ das amostras ensaiadas e em conjunto com os dados da ASTM [207] para tubos de 2¼Cr-1Mo, respectivamente.

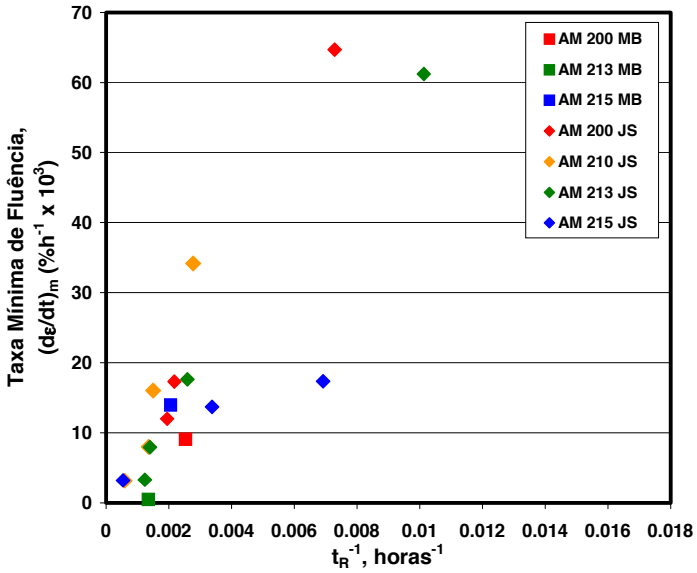


Figura IV.41 – Conjunto de pontos $\left(t_R^{-1}, \dot{\varepsilon}_m\right)$ das amostras de metal base e junta soldada ensaiadas sob fluência, das amostras 200, 210, 213 e 215.

Na Figura IV.41 pode-se observar que, embora haja uma tendência para o conjunto de pontos, o espalhamento é significativo, indicando que não há uma obediência estreita com a relação de Monkman-Grant. Na Figura IV42, que apresenta o conjunto de pontos das amostras ensaiadas com os resultados da ASTM [207] para levantamento das curvas de previsão do limite de resistência à ruptura em 100.000 horas do material 2¼Cr-1Mo para tubos, pode-se observar que, para os CP's de metal base e junta soldada das amostras 200, 210, 213 e 215, os seus resultados estão compatíveis com o conjunto de dados da ASTM. No entanto, é possível verificar que os resultados das amostras estudadas ocupam um limite inferior no espaço $\left(t_R^{-1}, \dot{\varepsilon}_m\right)$.

Os resultados apresentados nas Figuras IV.41 e 42, evidenciam que a relação de Monkman-Grant apresenta um grande espalhamento, o que indica não haver uma correlação estreita quanto as grandezas t_R^{-1} e $\dot{\varepsilon}_m$.

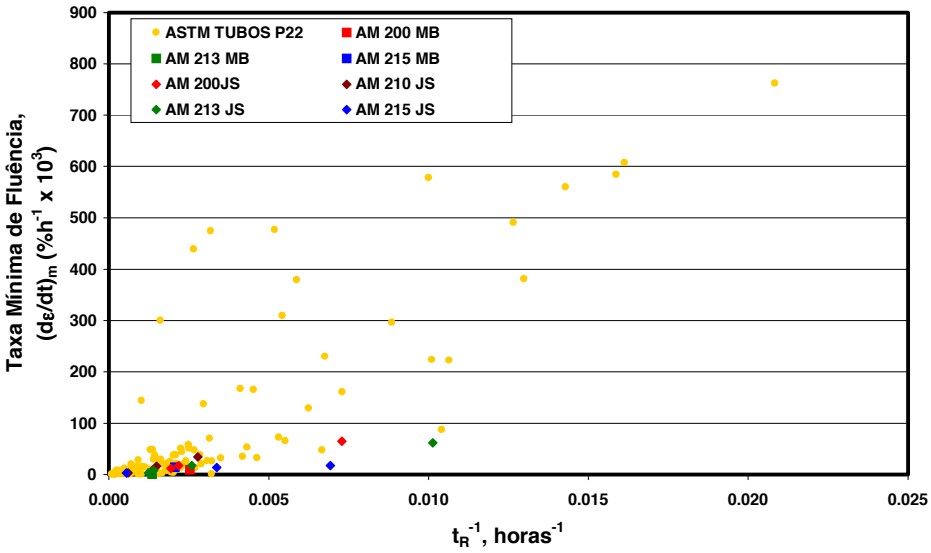


Figura IV.42 – Conjunto de pontos $\left(t_R^{-1}, \dot{\varepsilon}_m\right)$ das amostras de metal base e junta soldada ensaiadas sob fluência, das amostras 200, 210, 213 e 215.

IV.5.3.6. Evolução da Taxa Mínima de Fluência - ε_m

Os valores da taxa mínima de fluência em função do tempo em serviço dos CP's ensaiados e da tensão inicial aplicada, estão no gráfico da Figura IV.43. Pode-se notar que em todas as tensões de ensaio, ocorre uma diminuição da taxa mínima de fluência nos CP's de junta soldada da amostra com 108 mil horas envelhecida em serviço. Esta redução é menos sensível no CP's da junta soldada ensaiada na tensão inicial de 35 MPa, sendo mais pronunciada a variação na tensão de 45 MPa. Entre os CP's com 108 e 133 mil horas de envelhecimento, há um acréscimo na taxa para as juntas soldadas, que é menor na tensão de 35 MPa, aumentando a variação na tensão de 25 MPa e mais ainda na de 45 MPa. Com relação à amostra com 150 mil horas em serviço, ocorre uma diminuição na taxa mínima de fluência nos CP's de junta soldada, em comparação com a amostra de 133 mil horas envelhecida, mais acentuada no ensaio com tensão de 45 MPa. No caso do metal base, pelos resultados, o que se pode observar é que entre a amostra virgem e a amostra com 133 mil horas em serviço há uma redução na taxa mínima de fluência.Entre a amostra com 133 mil e 150 mil horas envelhecida, nota-se um comportamento inverso ao dos CP's de junta soldada, isto é, há um aumento na taxa mínima de fluência.

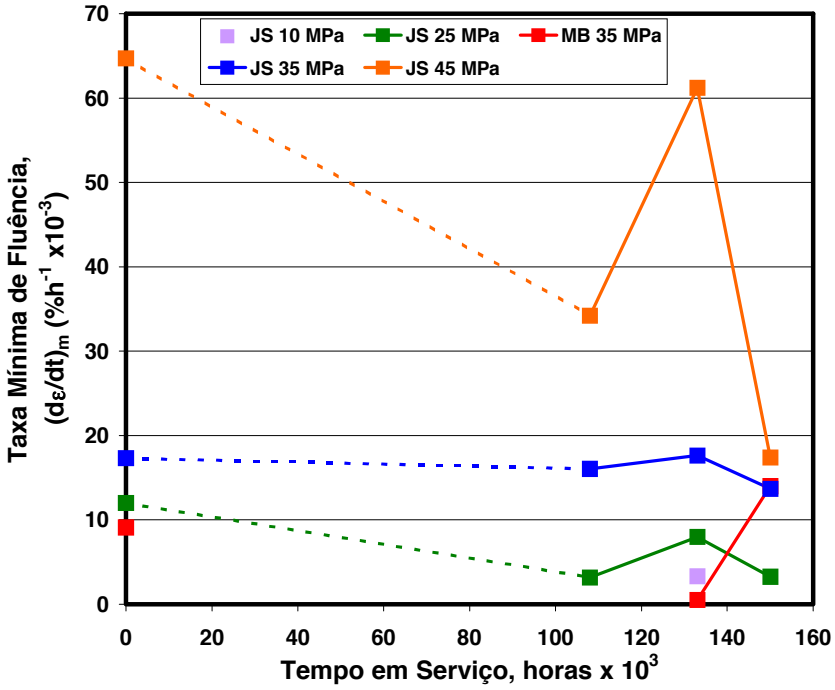


Figura IV.43 – Gráfico da variação da taxa mínima de fluência, $\dot{\varepsilon}_m$, em função do tempo em serviço de cada amostra e da tensão inicial do ensaio.

IV.5.3.7. Evolução da Duração de Cada Estágio de Fluência

IV.5.3.7.1. Segundo Estágio de Fluência – t_2

Na Figura IV.44 está o gráfico da variação do tempo de duração do segundo estágio de fluência, t_2, em função do tempo em serviço das amostras e da tensão aplicada no ensaio. Na amostra virgem, pode-se notar que t_2 diminui com a tensão aplicada, o que é compatível com a maior taxa de mínima de fluência resultante da variação das tensões. As amostras de metal base e junta soldada ensaiadas em 35 MPa, apresentam tempos t_2 muito próximos, indicando pouca influência da junta soldada neste estágio. Pode-se observar que na amostra com 133 mil horas, t_2 repete o comportamento entre a amostra de metal base e a da junta soldada ensaiadas em 35 MPa, isto é, o seu valor é praticamente o mesmo, mais uma vez demonstrando pouca influência da junta soldada no tempo de duração do segundo estágio de fluência. Ainda com relação à amostra de metal base, pode-se notar que a evolução de t_2 cm a relação à amostra de junta soldada ensaiada na mesma tensão, pouco se diferencia entre a amostra de 133 e a de 150 mil horas.

A evolução de t_2 é praticamente a mesma nas juntas soldadas em todas as tensões ensaiadas. A exceção fica com a amostra com 133 mil horas ensaiada em 25 MPa, que apresenta uma queda em seu valor acentuada, voltando a apresentar um grande aumento na amostra com 150 mil horas envelhecida. Para as demais, observa-se um aumento em t_2 entre a amostra virgem e a com 108 mil horas em serviço, sendo a intensidade da variação praticamente a mesma nas tensões de 35 e 45 MPa, enquanto que na tensão de 25 MPa há uma variação acentuada. Entre as amostras com 108 e 133 mil horas, há uma redução em t_2, para manter-se praticamente estável na amostra com 150 mil horas.

Vale destacar o comportamento muito próximo da amostra de metal base com as de junta soldada ensaiadas a 35 e 45 MPa. Infelizmente não há resultado para o metal base na amostra envelhecida 108 mil horas, pois talvez fosse possível correlacionar o comportamento destas três amostras. Outrossim, é importante ressaltar o valor de t_2 na amostra envelhecida 133 mil horas, pois seu valor foi praticamente o mesmo para todos os CP's, exceto o da junta soldada ensaiado a 45 MPa.

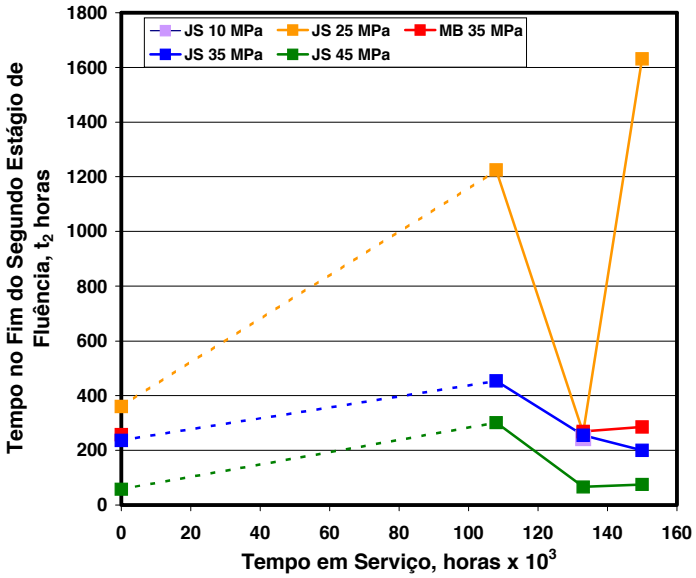


Figura IV.44 – Gráfico da variação do tempo do segundo estágio de fluência, t_2, de fluência em função do tempo em serviço de cada amostra e da tensão inicial do ensaio.

IV.5.3.7.2. Terceiro Estágio de Fluência – t_3

Na Figura IV.45 está o gráfico da variação do tempo de duração do terceiro estágio de fluência, t_3, em função do tempo em serviço das amostras e da tensão de ensaio. Nota-se que na amostra virgem, o comportamento foi diferente daquele encontrado para t_2, isto é, o tempo t_3 nos CP's da amostra virgem variou de forma crescente da amostra de junta

soldada ensaiada a 45 MPa, depois o metal base tensão de 35 MPa, passando pela junta soldada na ensaiada a 25 MPa e o maior tempo foi da junta soldada ensaiada a 35 MPa. Pode-se verificar que neste caso não houve uma correspondência direta entre t_3 e a tensão aplicada, além do fato do CP de metal base ter apresentado um tempo de terceiro estágio inferior ao da junta soldada ensaiada na mesma tensão (35 MPa).

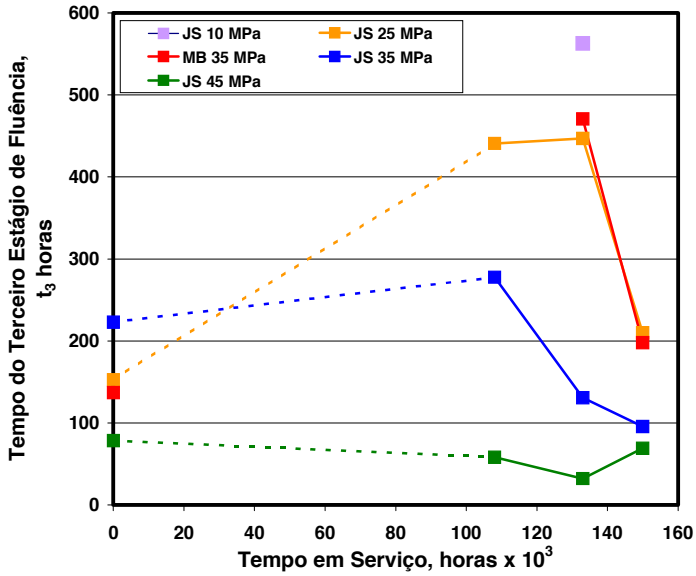


Figura IV.45 – Gráfico da variação do tempo do terceiro estágio de fluência, t_3, de fluência em função do tempo em serviço de cada amostra e da tensão inicial do ensaio.

A variação do t_3 com o tempo de envelhecimento das amostras apresenta um comportamento interessante. Nos CP's de junta soldada, entre a amostra virgem e a com 108 mil horas observa-se uma variação inversamente proporcional a tensão aplicada no ensaio. O CP ensaiado a 45 MPa mostra uma leve redução em t_3, o ensaiado a 35 MPa aumenta ligeiramente o tempo t_3, enquanto o CP ensaiado a 25 MPa verifica um aumento acentuado em t_3. Da amostra com 108 mil horas para a amostra com 150 mil horas de envelhecimento em serviço, o comportamento é semelhante, mas outra vez com intensidades distintas. Em 133 mil horas, o CP ensaiado a 25 MPa praticamente não altera t_3, enquanto os CP's ensaiados a 35 e 45 MPa apresentam redução de t_3, sendo mais acentuada a variação no primeiro. Na amostra com 150 mil horas, o CP da tensão de 25 MPa sofre um acentuada redução em t_3, enquanto nas tensões de 35 MPa e 45 MPa há uma pequena redução no primeiro e uma pequena elevação no segundo no valor de t_3. Vale ressaltar que exceto na amostra virgem, os CP's de junta soldada apresentaram maior tempo de terceiro estágio de fluência quanto menor foi a tensão aplicada no ensaio, em todas as amostras.

Com relação à amostra de metal base, ela mostra um aumento acentuado entre a amostra virgem e amostra com 133 mil horas em serviço. Entre as amostras de 133 e 150 mil horas, observa-se que o metal base sofre uma forte redução em t_3.

IV.5.3.7.3. Tempo de Ruptura em Fluência – t_R

Na Figura IV.46 está o gráfico da variação do tempo de ruptura do ensaio de fluência, t_R, em função do tempo em serviço das amostras e da tensão de ensaio. Devido a grande influência do tempo do segundo estágio de fluência em todos os CP's ensaiados, o comportamento de t_R é praticamente o mesmo que o verificado para t_2. Valem então para t_R todas as observações feitas para a evolução de t_2. Vale ainda destacar que o CP de metal base na amostra com 150 mil horas em serviço, sofreu uma pequena influência do comportamento de t_3, onde houve uma redução acentuada, levando a uma variação em t_R no CP desta amostra, embora sem causar uma diferenciação significativa no comportamento do conjunto de resultados.

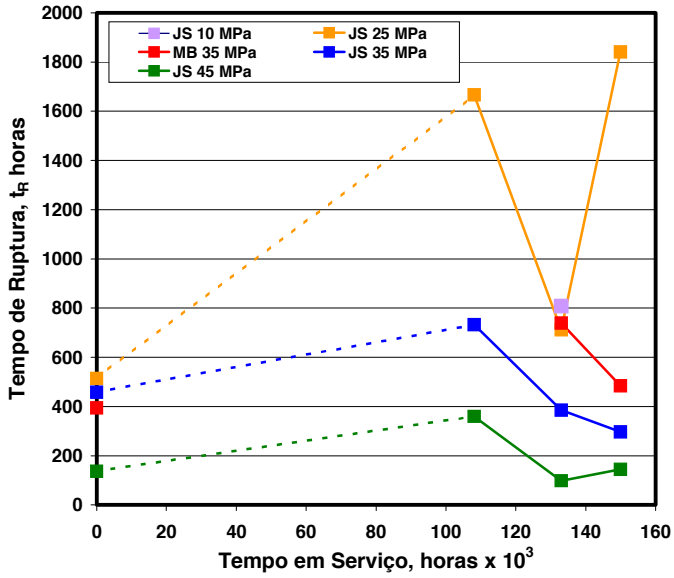


Figura IV.46 – Gráfico da variação do tempo de ruptura, t_R, de fluência em função do tempo em serviço de cada amostra e da tensão inicial do ensaio.

IV.5.3.8. Evolução da Deformação em Cada Estágio de Fluência

IV.5.3.8.1. Evolução da Deformação no Segundo Estágio de Fluência – ε_2

Na Figura IV.47 está o gráfico com a variação da deformação no segundo estágio de fluência, ε_2, em função do tempo em serviço das amostras e da tensão do ensaio. Nela pode-se observar que a amostra de material virgem mostrou que, para os CP's de junta

soldada, quanto menor a tensão aplicada, maior a deformação absorvida, com o CP de metal base apresentando a menor deformação desta amostra. Na amostra com 108 mil horas envelhecida em serviço, nota-se uma redução em ε_2 nos CP's de junta soldada ensaiados a 25 e 35 MPa, enquanto o ensaiado a 45 MPa sofreu um aumento acentuado. A amostra com 133 mil horas em serviço, mostra uma redução em ε_2 todos os CP's, tanto d junta soldada quanto de metal base. Na amostra com 150 mil horas, todos os CP's apresentaram um aumento em ε_2, exceto o CP de junta soldada ensaiado a 45 MPa.

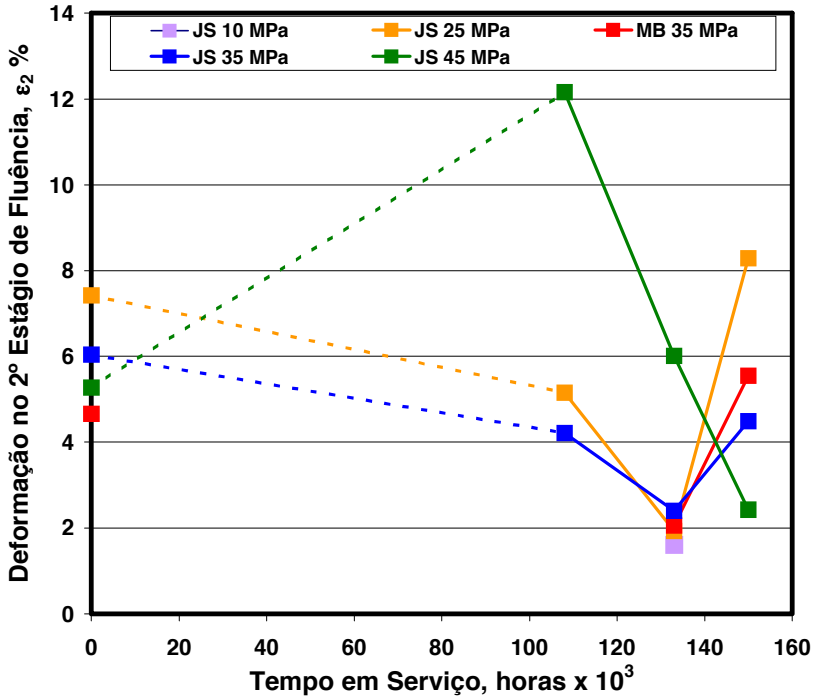


Figura IV.47 – Gráfico da variação da deformação no segundo estágio de fluência, ε_2, de fluência em função do tempo em serviço de cada amostra e da tensão inicial do ensaio.

IV.5.3.8.2. Evolução da Deformação no Terceiro Estágio de Fluência – ε_3

Na Figura IV.48 está o gráfico com a variação da deformação no terceiro estágio de fluência, ε_3, em função do tempo em serviço das amostras e da tensão do ensaio. Nela pode-se observar que a amostra de material virgem mostrou que, para os CP's de junta soldada, quanto menor a tensão aplicada, menor a deformação ε_3 absorvida, valendo ressaltar que o CP de metal base apresentou a maior deformação desta amostra. Este comportamento foi invertido com relação à ε_2 nesta mesma amostra.

Na amostra com 108 mil horas envelhecida em serviço, nota-se uma redução em ε_2 no CP de junta soldada ensaiados a 35 MPa, enquanto os ensaiados a 25 e 45 MPa apresentaram um aumento acentuado. A amostra com 133 mil horas em serviço, mostra uma redução em ε_3 para os CP's ensaiados em 25 e 45 MPa, enquanto o ensaiado em 35 MPa mostrou um pequeno aumento em ε_3. O CP de metal base apresentou pequena redução em ε_3 quando comparado com o material virgem, absorvendo um pouco mais de deformação do que a amostra de junta soldada ensaiada na mesma tensão (35 MPa). Na amostra com 150 mil horas, todos os CP's de junta soldada apresentaram uma redução em ε_3. Nesta mesma amostra o CP de metal base apresentou um pequeno aumento em ε_3.

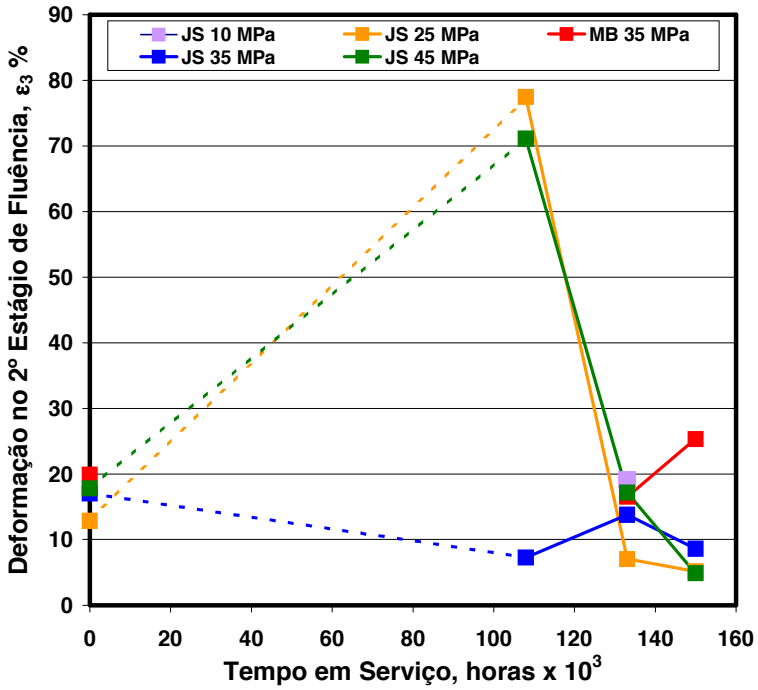


Figura IV.48 – Gráfico da variação da deformação no terceiro estágio de fluência, ε_3, de fluência em função do tempo em serviço de cada amostra e da tensão inicial do ensaio.

IV.5.3.8.3. Evolução da Deformação na Fratura – ε_R

Na Figura IV.49 está o gráfico com a variação da deformação na ruptura, ε_R, em função do tempo em serviço das amostras e da tensão do ensaio. Devido a grande influência da deformação do segundo estágio de fluência em todos os CP's ensaiados, o comportamento de ε_R é praticamente o mesmo que o verificado para ε_2. Valem então para ε_R todas as observações feitas para a evolução de ε_2. Cabe destacar que o CP de

junta soldada na amostra com 150 mil horas em serviço ensaiado em 35 MPa, sofreu influência do comportamento de ε_3, onde houve uma redução nesta amostra, que foi superior ao seu aumento em ε_2.

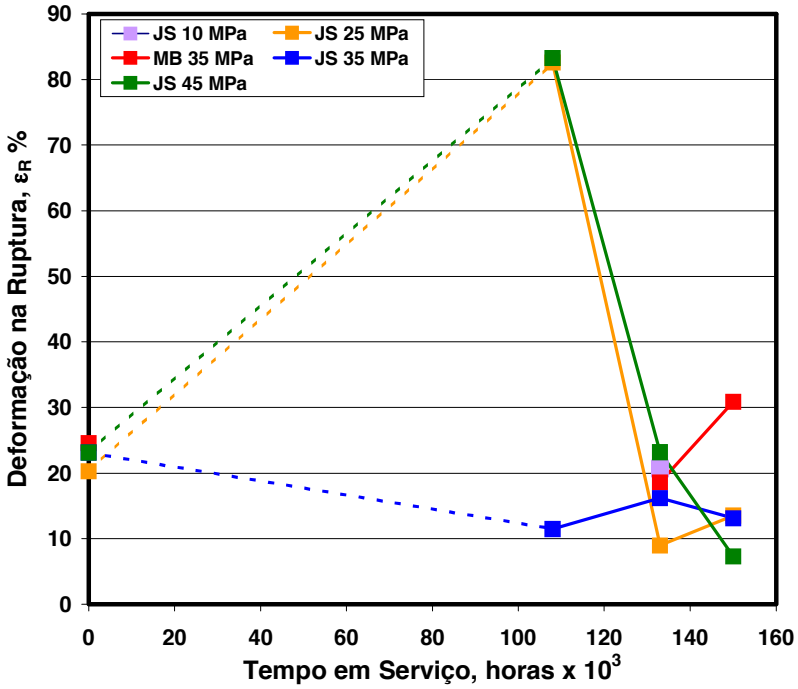


Figura IV.49 – Gráfico da variação da deformação na ruptura, ε_R, de fluência em função do tempo em serviço de cada amostra e da tensão inicial do ensaio.

IV.5.4. Impacto

O ensaio de impacto Charpy teve por objetivo verificar se as amostras poderiam ter um comportamento frágil quando carregadas na temperatura ambiente. A escolha da temperatura ambiente se deveu, primeiro porque estes materiais não são normalmente expostos à temperaturas inferiores a esta, e segundo, porque os serviços de manutenção e transientes de temperatura, que são situações que podem induzir a um carregamento de pico, teriam o material nesta temperatura na sua condição mais desfavorável quanto a sua tenacidade. Sendo assim, este ensaio procurou verificar se os mecanismos de fragilização pelo revenido, devido à migração de elementos nocivos para os contornos de grão (fragilização ao revenido) ou pela precipitação de carbetos nestes mesmos contornos de grão, alterou a capacidade do material em absorver energia em condições de ensaio de impacto.

Tabela IV.17 - Resultados dos ensaios de impacto Charpy.

Amostra	Região	Energia (J)				Fratura
		Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	
200	Metal de base	35	39	-	37	Não
210	Metal de base	32	32	36	33	Não
213	Metal de base	30	34	-	32	Não
215	Metal de base	25	26	24	25	Não

Os resultados, listados na Tabela IV.17, mostraram que o metal base das amostras não apresentava fragilização, visto que nenhum dos corpos de prova ensaiados foi totalmente rompido, como pode ser observado na Figura IV.50.

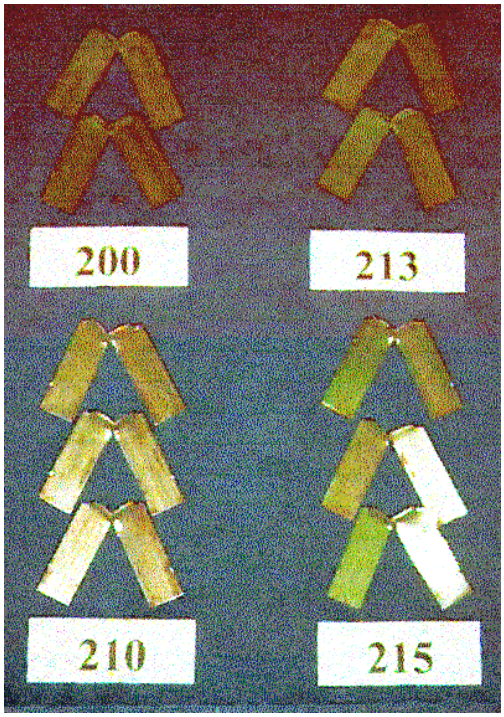


Figura IV.50 – Fotografia do conjunto de corpos de prova de ensaio Charpy após terem sido carregados. Observa-se que nenhum dos CP's fraturou completamente.

V. DISCUSSÃO

Antes de qualquer discussão sobre os resultados obtidos, é interessante abordar a questão de se poder utilizar alguns estudos de aços da família Cr-Mo, com pequenas diferenças na composição quando comparado ao aço 2¼Cr-1Mo. Para a avaliação dos mecanismos de precipitação de carbetos e de deformação atuantes, só haveria limitações para o uso daqueles estudos caso os materiais não apresentassem os mesmos mecanismos atuando em sua estrutura, o que não é o caso, pois se procura analisar a cinética de transformação de fase dentro da família de aços Cr-Mo. É verdade que em aços desta classe, em função da composição, podem surgir diferentes seqüências de precipitação, mas que não alteram o foco em se promover o mecanismo de aumento de resistência à fluência por endurecimento da matriz por precipitação de carbetos. Esta compatibilidade de comportamento é que permite utilizar os resultados de outros aços da família Cr-Mo com variações de composição comparativamente ao especificado para o aço 2¼Cr-1Mo, mas sempre tendo em mente que nestes casos não se observa o comportamento absoluto, mas sim as tendências que eles mostram.

A seguir, ao longo deste capítulo serão discutidos os principais resultados obtidos nos ensaios mecânicos e nas análises metalográficas realizadas.

V.1. Microestrutura

V.1.1. Distribuição de Fases na Junta Soldada

As micrografias apresentadas da Figura IV.1 à Figura IV.4, mostram a presença de ferrita, perlita, bainita e carbetos distribuídos de forma característica, e está de acordo com vários trabalhos [209-214] em juntas soldadas do aço 2¼Cr-1Mo. A presença de ferrita com carbetos e de perlita no metal base de todas as amostras avaliadas, define o tratamento térmico de fabricação das amostras como sendo o recozimento. É interessante este fato, já que a resistência às condições de fluência são superiores nos aços 2¼Cr-1Mo normalizados e revenidos ou nos temperados e revenidos [215-218], cuja microestrutura predominante é bainítica. Ao se observar as amostras envelhecidas é possível notar que as três sofreram algum grau de deterioração pela exposição a condição de fluência, que se traduziu em alterações na estrutura lamelar da perlita, onde os seus carbetos estão esboroados indicando que estava em curso o coalescimento da

estrutura, sendo este grau de deterioração esperado devido ao tempo em serviço das amostras. No entanto, Neubauer e colaboradores [219-225] em nenhum de seus trabalhos caracterizam este estágio como um dano, considerando o material como íntegro em todos os sentidos, o que deve ser visto com restrições, pois a resistência mecânica é diretamente influenciada pela microestrutura, e como a perlita está se descaracterizando, funcionalmente diversos parâmetros serão afetados, podendo ser citado o limite de escoamento que é um limitador na tensão admissível estabelecida nos códigos de projeto. Este fato traz consigo que os coeficientes de segurança embutidos nos códigos estariam se alterando no material ao longo da sua vida em serviço, o que por si só mereceria alguma atenção quanto ao estado de dano encontrado nas microestruturas do metal base das amostras aqui estudadas. O fato da perlita sofrer coalescimento em serviço não foi de todo ignorada pela comunidade técnica, pois Auerkari e colaboradores [226-228] destacaram em seu critério de avaliação de danos este estágio de deterioração, mas na mesma linha de Neubauer, também não incluem ações no critério de avaliação do estado de acúmulo de dano.

Como foi visto, os critérios de avaliação microestrutural da evolução do dano por fluência procuram estabelecer o tempo de vida residual através do acompanhamento da ocorrência de vazios intergranulares e da sua evolução para microtrincas e finalmente macrotrincas. No processo de acompanhamento da deterioração que a microestrutura sofre, só é considerada a alteração ocorrida pelo coalescimento da perlita, o que evidencia se objetivar neste caso apenas o metal base, pois na ZTA e no metal de solda não há formação deste microconstituinte. A esta constatação, se soma o fato destes aços sofrerem uma profunda alteração na sua distribuição e composição de carbetos ao longo da sua vida em serviço, devido ao revenido de longo prazo a que são submetidos. Ora, se ocorre uma mudança na composição dos carbetos e se também há uma alteração no posicionamento deles no interior da microestrutura do aço, fica evidente que este fato influenciará nas propriedades mecânicas do material e, conseqüentemente, no seu comportamento em serviço.

Com base nestas constatações, pode-se afirmar que é necessário se incluir o risco de antecipação de falhas em juntas soldadas (onde se inclui o metal base) através de uma quantificação da importância do dano microestrutural. Lembrando que o principal mecanismo de aumento da resistência à fluência desta família de aços é a precipitação de carbetos no interior e nas interfaces da ferrita e da bainita, pode se esperar que seu

comportamento mecânico seja influenciado por esta precipitação, o que foi observado por Gooch [229] levando-o a propor uma metodologia de avaliação de vida residual em função da distância entre carbetos, λ.

Voltando as microestruturas das juntas soldadas analisadas, pode-se notar que as fases existentes em cada região se mostraram equivalentes de uma forma geral. Na região intercrítica há uma mistura de grãos de ferrita equiaxial com grãos com ferrita e bainita, sendo que em ambos encontram-se carbetos precipitados intra e intergranulares. Na região de grãos finos, observa-se uma estrutura fortemente dominada por placas de bainita misturadas com ferrita, havendo carbetos precipitados no interior da bainita e da ferrita, e também nos contornos de grão ferríticos e nas interfaces, ferrita-bainita e bainita-bainita. Esta microestrutura mostra-se bastante resistente quando comparada ao metal base e zona intercrítica, pois todos os seus grãos estão endurecidos por placas de bainita, além de apresentar intensa precipitação de carbetos nos contornos de grão. Esta microestrutura tanto impede a deformação do interior dos grãos, como também apresenta os contornos de grão travados por carbetos, o que também reduz a capacidade de absorção de deformação pelo escorregamento entre grãos. No entanto, ainda é preciso construir um melhor entendimento de como os carbetos no interior da ferrita e da bainita influenciam no endurecimento destes microconstituintes quando se leva em consideração que eles se transformam em outros carbetos durante a vida em serviço e, conseqüentemente, como as suas interfaces contribuem para o processo de nucleação e crescimento de trincas em operação. Na região de grãos grosseiros há uma similaridade com relação à região de grãos finos, pois a microestrutura é também dominada por placas de bainita, embora se possa observar menos áreas de ferrita. Os contornos de grãos apresentam carbetos que se formaram com uma estrutura de Widmansttäten, enquanto que o interior dos grãos mostra precipitações de carbetos mais intensas entre placas de bainita, caracterizando aquela bainita como do tipo superior.

Analisando primeiramente o aumento de resistência à fluência pelo aumento do tamanho de grão (D^{α}), vale observar que as amostras estudadas apresentaram este parâmetro sem praticamente nenhuma variação entre o metal base, zona intercrítica e região de grãos finos, ver Figura IV.6, enquanto que há um aumento considerável em seu tamanho na região de grãos grosseiros. Este resultado é importante, pois demonstra que só há efeito de tamanho de grão na região de GG, sendo que nas demais regiões não

haveria contribuição significativa deste parâmetro na resposta à fluência da junta soldada, visto que o tamanho de grão delas é praticamente o mesmo.

V.1.2. Carbetos

Antes de discutir os resultados da metalografia quantitativa executada, há uma questão importante a ser abordada, que é a representatividade da análise por metalografia quantitativa realizada a partir de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Logo de início ficou evidente que a microscopia ótica, MO, não oferecia resolução suficiente para a execução desta análise, pois a granulometria dos carbetos obrigava ao uso de aumentos superiores aos normalmente utilizados em MO. Naturalmente, o passo seguinte era o uso do MEV, mas persistia a questão sobre a representatividade das imagens obtidas no MEV, para servir como amostra da microestrutura. A primeira resposta a se obter, era verificar se as imagens em microscopia eletrônica de transmissão, MET, adicionavam informações que descaracterizariam as obtidas por MEV.

Para avaliar esta questão, foi obtida por extração por réplicas, imagens da região intercrítica da amostra com 133 mil horas em serviço (AM 213), que pode ser vista na Figura IV.23.a. O que ficou evidente, foi que a distribuição de carbetos observada por MET era a mesma obtida nas imagens por MEV, o que permitia o levantamento de dados para metalografia quantitativa a partir das imagens do MEV. Vale destacar que alguns carbetos muito finos poderiam não ser vistos pelo MEV, mas como o importante na análise metalográfica é o valor relativo dos parâmetros pesquisados, e não os seus valores absolutos, concluiu-se que a metodologia experimental era adequada.

V.1.2.1. Evolução da Fração Volumétrica

Como estes aços têm na precipitação de carbetos o seu principal mecanismo de endurecimento da matriz, é importante observar como evolui com o tempo e entre as regiões da junta soldada a fração volumétrica total de carbetos, V_v^c. Analisando a Figura IV.8, que mostra, por região da junta soldada, como evoluiu com o tempo em serviço V_v^c, nota-se que nas amostras estudadas há uma tendência de comportamento. Observa-se que entre 0 e 108 mil horas, o MB e IC, regiões que não foram totalmente austenitizadas durante a soldagem, sofrem uma redução em V_v^c, enquanto as duas regiões austenitizadas, GF e GG, aumentam a fração volumétrica de carbetos. Deve-se

lembrar que as regiões de GF e GG são dominadas por uma microestrutura rica em placas de bainita. No entanto, a posição relativa entre as regiões que têm a maior V_v^c no aço virgem, é praticamente a mesma na amostra com 108 mil horas em serviço, aproximando os valores entre elas. Quando se avança para a amostra com 133 mil horas envelhecida, observa-se que a V_v^c na GG praticamente não varia, no MB e GF ocorre uma diminuição, e na IC há um aumento. Este comportamento comprova que está ocorrendo no material uma competição entre mecanismos [230-234] que transformam carbetos em outros carbetos, que precipitam novos carbetos, e que ressolubilizam carbetos. Observando a amostra com 150 mil horas, nota-se que a região de GG continua praticamente estável, o MB e GF agora apresentam acentuado aumento, e a IC apresenta significativa redução em V_v^c.

O que se pode tirar da evolução de V_v^c, é que, em termos da precipitação dos carbetos, há uma alteração entre as quantidades relativas de carbetos entre as regiões das juntas soldadas. Como o mecanismo de aumento da resistência mecânica da matriz por precipitação é muito influenciado pela fração volumétrica, pode-se concluir que a resistência do interior dos grãos é modificada ao longo da vida em serviço. Desta forma pode-se dizer que, nas amostras analisadas, a resistência mecânica do interior dos grãos ora é maior em uma determinada região da junta soldada, ora é em outra, o que influenciaria na partição da deformação entre as regiões em cada período da vida em serviço. Com base no gráfico da Figura IV.8, pode-se estabelecer uma resistência relativa entre as regiões de cada junta soldada em função do tempo em serviço:

- Amostra virgem $\Rightarrow$ MB > IC > GF > GG
- Amostra com 108 mil horas $\Rightarrow$ MB > IC > GG > GF
- Amostra com 133 mil horas $\Rightarrow$ IC > MB > GG > GF
- Amostra com 150 mil horas $\Rightarrow$ MB > GF > GG > IC

Este resultado corrobora com o mecanismo de trinca na região intercrítica, Trinca Tipo IV, que indica este tipo de falha ser característico de tempos em serviço acima de 120 mil horas [229], sendo originado na região IC que teria uma resistência à deformação menor do que o MB e GF, vindo a acumular uma maior quantidade de deformação do que as demais regiões da junta soldada [235].

É importante lembrar que a fração volumétrica de carbetos por si só não seria suficiente para avaliar diretamente a resistência à deformação do material, pois é sabido que o parâmetro controlador do bloqueio de discordâncias pelo endurecimento por precipitação é o livre caminho médio na matriz [236-239], mas também é sabido que este parâmetro microestrutural é função da fração volumétrica de partículas de segunda fase [240], o que torna a análise no parágrafo anterior consistente.

V.1.2.2. Evolução da Densidade de Interfaces

Como a deformação em regime de fluência é repartida entre o interior dos grãos e os contornos de grão, os mecanismos de endurecimento da matriz dos aços que operam em altas temperaturas, objetivam não só endurecer o interior do grão para que ele não escoe, mas também é necessário bloquear os contornos de grão para que a parcela de deformação representada pelo deslizamento entre contornos de grãos adjacentes também seja limitada. Para o bloqueio dos contornos de grão, o mecanismo mais comum utilizado é a precipitação de carbetos, que atuam com âncoras, não permitindo que um contorno deslize sobre o outro. Para verificar como os contornos de grão estão ancorados, será analisada a evolução, em relação ao tempo em serviço e entre as regiões da junta soldada, da densidade de interfaces de contorno de grão.

Como o que importa é saber o quanto as interfaces de contorno de grão estão ancoradas, foi analisado o percentual dos contornos de grão que estão livres de carbetos, pois esta medida fornece a noção mais precisa do que se pode esperar de deformação nesta região da microestrutura. Observando a variação da percentagem de contornos livres de carbetos, Figura IV.20, pode-se notar que em todas as amostras analisadas a região IC apresenta um pico na área de contorno de grão livre. Vale ressaltar que, na região GG da amostra com 133 mil horas envelhecida, há uma variação acentuada neste parâmetro, o que pode ser explicado pelo tamanho de grão que esta amostra apresentou, provavelmente devido a um aporte térmico descontrolado durante a soldagem, verificado pelo tamanho da ZTA desta amostra.

O resultado mostra que a região intercrítica é candidata a absorver maiores quantidades de deformação nos seus contornos de grão, pois apresentou o menor nível de ancoragem destas interfaces. Este resultado apresenta mais uma explicação para a ocorrência das Trincas Tipo IV na região IC, corroborando com a premissa de que esta região absorve a maior quantidade de deformação na junta soldada [235].

V.2. Dureza

A dureza das diversas regiões das juntas soldadas das amostras, Figura IV.24, mostrou que há um aumento desta grandeza no sentido do metal base para o metal de solda. A variação entre o menor e o maior valor fica em torno de 33%, o que pode ser significativo na resposta ao carregamento mecânico. Observa-se também que a dureza aumentou em todas as regiões das juntas soldadas com o aumento do tempo de envelhecimento em serviço, Figura IV.25. Este comportamento para o perfil da dureza ao longo da junta soldada também foi encontrado por outros autores [241,242].

Como a dureza se relaciona com a resistência mecânica do aço, é esperado que durante o carregamento da junta soldada, o particionamento da deformação a ser absorvida seja inversamente proporcional à dureza de cada região da junta soldada, pois quanto maior a dureza, menor será a deformação sofrida. Sendo assim, a maior quantidade de deformação deveria ocorrer no metal base, ficando o metal de solda com a menor deformação, sendo definido desta forma um gradiente entre esses dois extremos da junta soldada.

Atualmente, diversos autores [235] estão procurando estabelecer a razão de transferência de carga entre as diversas regiões das juntas soldadas, com o objetivo de modelar a resposta mecânica deste gradiente microestrutural quando submetido a carregamento externo. Neste sentido, o resultado obtido das durezas poderia ser utilizado como uma primeira aproximação para esta modelagem, possibilitando estabelecer razões entre a resistência mecânica das regiões das juntas estudadas. Entretanto, o fato do MB ter apresentado uma dureza menor do que a região IC estaria em desacordo com os modelos de deformação propostos para a ocorrência da Trinca Tipo IV. Vale ressaltar que a resistência à fluência é um fenômeno mais relacionado com acúmulo de deformação com o tempo em regiões vizinhas aos contornos de grão onde se localizam concentradores de tensão, representados pelas interfaces carbeto-matriz [243]. Este fato demandaria que fosse também incluído na modelagem a concentração de tensões exercida por estas partículas e não somente um efeito volumétrico da deformação em cada região da junta soldada.

V.3. Propriedades sob Tração

V.3.1. Ensaios na Temperatura Ambiente

O gráfico da Figura IV.27, mostra que a tensão de escoamento na temperatura ambiente sofre um aumento em função do tempo em serviço da amostra, tanto no metal base quanto na junta soldada, o que demonstra estar havendo um endurecimento da matriz por precipitação de carbetos. Nota-se também que este endurecimento não aparece da mesma forma na tensão uniforme. No entanto, a amostra virgem apresentou para o metal base e para a junta soldada praticamente as mesmas tensões de escoamento e uniforme. Este resultado indica que aquelas propriedades na amostra virgem estariam sendo controladas pelo metal base, visto que ambas tiveram o mesmo comportamento. Entretanto, ao se observar o comportamento da deformação uniforme e na fratura, Figura IV.28, nota-se que na amostra virgem o metal base e a junta soldada não apresentam o mesmo comportamento, pois a junta soldada apresenta menor ductilidade. Já nas amostras envelhecidas, o metal base mantém até 108 mil horas uma mesma ductilidade, e a partir deste tempo de envelhecimento ele sofre uma perda nesta propriedade. Na junta soldada, aparece uma perda acentuada de ductilidade na amostra com 108 mil horas, uma inversão de comportamento na amostra com 133 mil horas, e de novo perda de ductilidade em 150 mil horas, comportamento este compatível com os respectivos resultados da variação da tensão uniforme.

O comportamento das amostras nos ensaios na temperatura ambiente, mostram que tanto o metal base quanto a junta soldada têm a tensão uniforme limitada pela sua capacidade em acumular deformação uniformemente, já que ε_u diminui com o envelhecimento. Este resultado se deve a presença de carbetos nos contornos de grão, que precipitam o processo de fratura pelo descolamento das interfaces carbeto-matriz, que agem como concentradores de tensão gerando as discordâncias geometricamente necessárias para manter a continuidade na vizinhança daquelas interfaces [236,237].

V.3.2. Ensaios a 570ºC

O gráfico da Figura IV.30 mostra que a amostra virgem apresenta tensões de escoamento e uniforme inferiores no metal base comparado com a junta soldada, sendo que os valores são bem próximos entre si. Nas amostras envelhecidas ocorre um pequeno aumento na amostra com 108 mil horas, exceto para o metal base que

apresentou uma perda na sua tensão de escoamento. Na amostra com 133 mil horas ocorreu uma elevação acentuada, uma queda, também acentuada na amostra com 150 mil horas. É interessante observar que na amostra virgem a junta soldada é mais resistente; na amostra com 108 mil horas também; mas na amostra com 133 mil horas a tensão de escoamento do metal base ainda é menor, mas a tensão uniforme é bastante superior; e na amostra com 150 mil horas, o metal base é o mais resistente. Com relação à ductilidade, na amostra virgem o metal base e a junta soldada têm a mesma deformação uniforme, mas o metal base apresenta uma maior capacidade de absorver deformação até a fratura. Esta maior capacidade do metal base em absorver deformação se acentua a partir da amostra com108 mil horas. No entanto, na amostra com 133 mil horas, ocorre uma redução em ε_R no metal base, igualando esta propriedade ao da junta soldada.

Estes resultados demonstram que o metal base apresenta melhor capacidade de acumular deformação plástica do que a junta soldada, o que permite concluir que as juntas soldadas não mantêm sua capacidade de absorver deformação na temperatura de 570ºC após envelhecimento em serviço. Com relação às tensões de escoamento e uniforme, é evidente que com o envelhecimento há uma inversão na região de maior resistência, caracterizando a junta soldada como um pouco mais resistente do que o metal base na amostra virgem, progredindo esta inversão até que na amostra com 150 mil horas o metal base se mostrou mais resistente do que a junta soldada. Este resultado é um bom indicativo de que durante a vida em serviço estas juntas soldadas variam a sua resposta mecânica, tanto na resistência à tração quanto na ductilidade.

V.4. Propriedades sob Fluência

O critério para estabelecimento da tensão admissível em equipamentos que operam em regime de fluência deve ser a menor entre:

i) 100% da tensão que provoca uma deformação de 1% em 100.000 horas;

ii) 67% da tensão média para uma vida de 100.000 horas;

iii) 80% da tensão mínima para uma vida de 100.000 horas.

Estas tensões são obtidas a partir de ensaios de fluência uniaxiais em laboratório. No entanto, há uma questão prática que limita o uso do ensaio diretamente, que é o tempo

necessário para se realizar um ensaio nas condições operacionais, que dependendo do equipamento pode chegar a 40 anos. Adiciona-se ainda a questão estatística da variabilidade natural dos resultados de corpos de prova, o que demanda a realização de vários ensaios para cada condição operacional de interesse. Para enfrentar este problema, lançou-se mão das técnicas de previsão de vida por ensaios acelerados de fluência, que podem acelerar o ensaio por temperatura, por tensão ou por ambos simultaneamente. O objetivo dos ensaios é, a partir de ensaios de menor duração, poder extrapolar os resultados e estabelecer as condições seguras de projeto para os equipamentos. É bom lembrar que quanto maior for a vida dos equipamentos, maiores podem ser as incertezas nas extrapolações.

Como foi visto no item II.3, há vários métodos de extrapolação de resultados para definir a vida de um componente novo, ou para prever a sua vida residual. Entre os métodos desenvolvidos, o de maior utilização é o do Parâmetro de Larson-Miller (LMP), cuja descrição está no item II.3.3.1. Diversos códigos internacionais de projeto usam este parâmetro para obter por extrapolação de resultados de ensaios de curta duração os parâmetros para o projeto de componentes de equipamentos que operam em temperaturas no regime de fluência. No entanto, é importante verificar os limites de confiabilidade destes ensaios, pois seus desvios podem acarretar falhas catastróficas ou custos adicionais de manutenção para os operadores industriais.

A primeira premissa embutida neste parâmetro e em outros, é que os materiais seguem a relação de Monkman-Grant, equação II.48, onde $\dot{\varepsilon}_s \times t_R = C^{te}$ (parâmetros definidos anteriormente). Ao se verificar esta relação com os dados da ASTM para o aço 2¼Cr-1Mo [205], ver Figura IV.41, pode-se notar que o espalhamento de resultados é muito grande, havendo alguma concordância nos resultados onde t_R é grande, mas nos ensaios de menor duração o espalhamento se intensifica. Se for observado o resultado apenas das amostras avaliadas, Figura IV.40, nota-se que quanto maior o tempo de ensaio melhor fica a correlação de Monkman-Grant. Este fato traz uma questão para os ensaios acelerados para utilização no parâmetro de Larson-Miller, que é ter um tempo de ensaio mínimo para as amostras de aproximadamente 330 horas, e pelo ASTM de 400 horas. Entretanto, os resultados que mais se afastaram da curva padrão de Larson-Miller foram os de maior duração e menor tensão aplicada, ver Figuras IV.33 e IV.37, demonstrando que aqueles corpos de prova ensaiados não respeitaram a relação de Monkman-Grant,

que está contra a observação realizada anteriormente, e poderia desqualificar a utilização de Larson-Miller para avaliar estas amostras. É importante dizer que, para os aços que têm sua resposta mecânica em condições de fluência modelada pelo parâmetro de Larson-Miller, é necessário que eles tenham um comportamento o mais próximo possível do antecipado por Monkman-Grant.

Neste ponto vale ser levantada uma questão, que é a de saber como o tempo de ruptura, t_R, se comporta nas amostras, visto que o ensaio de fluência é composto de três estágios distintos de evolução de danos. O primeiro estágio, que não contribui praticamente na soma do tempo total de ruptura. O segundo estágio, onde o aço estaria acumulando danos de forma controlada, onde uma taxa de deformação constante é o principal efeito. E o terceiro estágio, no qual o aço estaria demonstrando sua capacidade de resistir à propagação das trincas que estariam no seu interior. Inicialmente, pode-se dizer que o aço estaria em uma condição estável como componente estrutural até o fim do segundo estágio de fluência, pois até o limite de tempo t_2 o material estaria resistindo ao carregamento imposto de uma forma conjunta, isto é, seria possível dizer que o meio se mantém contínuo até este tempo do ensaio. O tempo de duração do terceiro estágio de fluência, t_3, é importante para a engenharia, pois quanto maior ele for menos risco se terá para a ocorrência de uma falha catastrófica do equipamento ou estrutura, pois haverá tempo para que se localizem as trincas desenvolvidas pelo acúmulo de danos por fluência durante as inspeções periódicas realizadas nos equipamentos industriais.

Nesta altura aparece a dúvida sobre a importância de t_2 e t_3 no valor de t_R, pois eles caracterizam estágios de resposta mecânica do aço muito diferentes, isto é, qual seria a contribuição de cada um destes estágios no tempo de vida sob fluência. A Figura V.1 mostra como variou a razão t_i / t_R , onde "*i*" representa cada estágio de fluência. O que se observa é que t_2 parece aumentar a sua importância até 108 mil horas de envelhecimento em todas as condições de ensaio praticadas, mas a partir deste tempo de envelhecimento, todas as amostras apresentaram redução na participação de t_2, o que estaria indicando que o processo de "nucleação" das trincas foi antecipado.

Pode-se observar que t_2 aumenta sua contribuição no tempo de ruptura até a amostra com 108 mil horas de envelhecimento em todas as condições de ensaio utilizadas. Já na amostra com 133 mil horas envelhecidas, todas sofreram redução na contribuição de t_2, exceto o metal base que manteve uma variação positiva. A amostra envelhecida 150 mil

horas voltou a apresentar uma elevação na contribuição de t_2, mas só nas amostras de MB e nos CP's de junta soldada ensaiados na tensão inicial de 25 MPa. No caso da contribuição de t_3, vale lembrar que ela é igual a $\left(1 - t_2/t_R\right)$, pois, como t_1 praticamente não contribui para o tempo de ruptura, t_2 e t_3 passam a ser complementares.

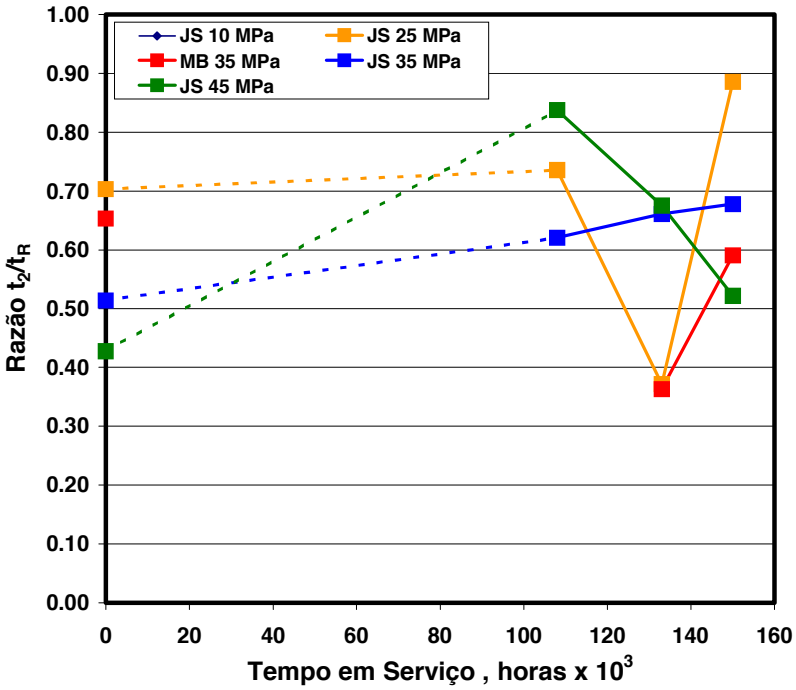


Figura V.1 – Contribuição percentual do tempo de duração do segundo estágio de fluência no tempo de ruptura no ensaio de fluência das amostras, em função do tempo de envelhecimento em serviço. A contribuição de t_3 é igual a $\left(1 - t_2/t_R\right)$.

O que se pode tirar de mais importante na Figura V.1, é que cada conjunto de amostra, conjunto este caracterizado pelo tipo de amostra (MB ou junta soldada) e pela tensão aplicada no ensaio, apresentou uma evolução com o tempo de envelhecimento diferente para a contribuição do tempo de cada estágio de fluência no tempo de ruptura do ensaio. No entanto, uma evidência importante se destaca na Figura V.1, é a de que na grande maioria das amostras independentemente do tipo de carregamento, a contribuição de t_2 é superior a de t_3 para o tempo de ruptura t_R. Esta observação traz consigo a necessidade de se discutir um pouco sobre o uso de t_R nas correlações de fluência.

Durante a cinética de acúmulo de danos pelo mecanismo de degradação por fluência, pode-se dizer que o material só se comporta como um meio contínuo até o fim do segundo estágio, pois a partir deste tempo o material estará demonstrando sua capacidade de resistir à propagação das trincas nucleadas. Assim, pode-se distinguir que durante a vida em regime de fluência o material irá desempenhar dois papéis importantes, no primeiro papel ele demonstrará sua capacidade em resistir aos mecanismos de acúmulo de dano por fluência, que terá a duração do tempo t_2, e no outro papel ele terá que demonstrar sua capacidade em resistir que os danos até então acumulados, e que estão agora num tamanho crítico de microtrincas, se propaguem ou se disseminem por toda a sua estrutura, onde a duração do desempenho deste papel é o tempo t_3.

O uso prático para a engenharia da resistência à fluência está em se prever um certo desempenho do material, que se traduziria em definir um comportamento íntegro do material até um determinado tempo de vida em projeto economicamente viável. Para tal, os critérios para determinação da tensão admissível máxima atuante na estrutura do equipamento têm entre eles à condição de "1% de deformação em 100.000 horas", que funciona indiretamente como uma segurança de que não se estaria acima de t_2. No entanto, as correlações de propriedades de fluência tendem em utilizar t_R em suas formulações, o que estaria mascarando o desempenho real que o material apresenta, já que não se saberia distinguir como ele se comportou quanto as duas funções que ele deve desempenhar, que é resistir primeiro ao acúmulo de danos (segundo estágio) e depois à propagação dos mesmos (terceiro estágio). Todavia, deve-se lembrar a questão prática de se realizar um ensaio onde apenas se mede a carga inicial e o tempo em que ocorreu a fratura, pois torna o trabalho mais simples e economicamente mais barato. Entretanto, do ponto de vista técnico, se estaria computando duas propriedades muito diferentes dentro de uma mesma medição, o que dificulta a caracterização da atuação de mecanismos, podendo mascarar a interpretação dos resultados, o que não permitiria a obtenção de certas conclusões.

Nesta altura vale dizer que, do ponto de vista da análise da integridade física da estrutura do material, é importante que se utilize nas correlações de propriedades o tempo do fim do segundo estágio de fluência, pois a partir dele as propriedades medidas não se relacionam mais aos mecanismos de acúmulo de danos, mas sim a capacidade do material em resistir à propagação de trincas em seu interior nas condições do ensaio de

fluência. Portanto, a mudança nas equações de t_R para t_2 poderia abrir uma nova fase de discussão sobre o comportamento dos materiais quanto ao acúmulo de danos, pois a vida do equipamento em serviço deveria usar como referência o tempo até o qual o material de sua construção se comportou de forma monolítica, isto é, como um todo, reagindo ao longo do seu volume de forma homogênea. Esta mudança traria conduz a necessidade de se avaliar a relação de Monkman-Grant com o uso de t_2, ver Figura V.2.

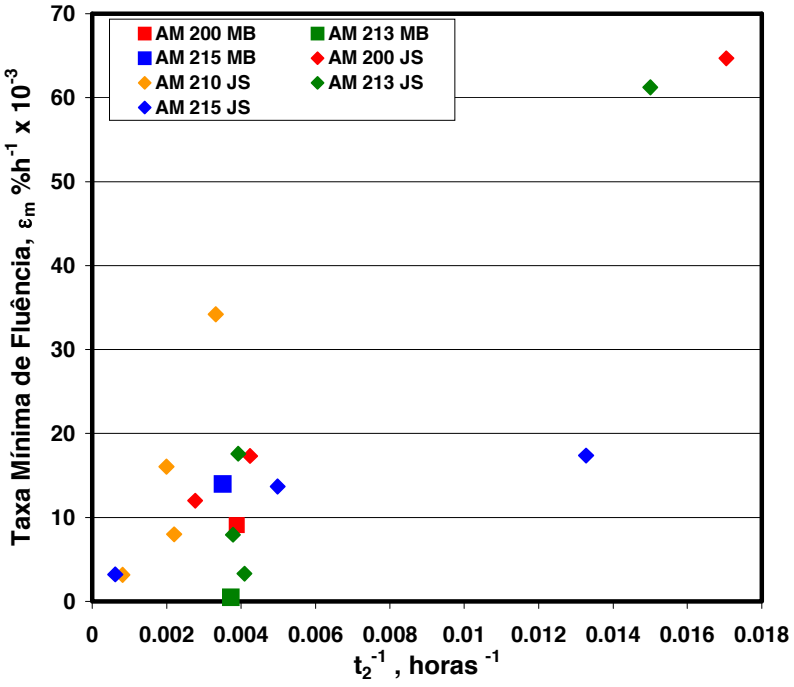


Figura V.2 – Gráfico da relação de Monkman-Grant modificada $\left(t_2^{-1}, \dot{\varepsilon}_m\right)$,

substituindo-se t_R por t_2 na sua equação

Analisando o gráfico observa-se que há uma manutenção da relação de Monkman-Grant mesmo substituindo-se na equação t_R por t_2. Também se nota que os resultados de ensaios com menor duração mostraram uma melhor resposta à correlação com a taxa mínima de fluência. Embora haja uma quantidade pequena de ensaios, esta tendência é um importante sinal de que valeria se explorar mais esta mudança de parâmetro de observação, de t_R para t_2, pois ela parece ser bastante razoável.

A discussão do uso de t_2 ou t_R trouxe uma outra embutida nela, que é a questão de que as análises de mecanismos de fluência têm uma contaminação do uso do parâmetro tempo nas correlações que se procura estabelecer, pois como o fenômeno é de acúmulo de dano com o tempo, naturalmente esta variável assume uma grande importância, já

que é fundamental determinar o tempo que o material resistirá às condições operacionais. No entanto, a resposta do material às condições de fluência está diretamente relacionada à tensão aplicada, a qual, como é sabido, relaciona-se diretamente com a taxa mínima de fluência, e com base nesta premissa a correlação de Monkman-Grant deveria usar t_2 ao invés de t_R, pois a ε_m caracteriza um regime de deformação que tem seu término em t_2, e conseqüentemente, deveria oferecer uma melhor correlação entre os parâmetros, já que t_2 caracteriza a saturação do material em suportar deformação naquela taxa a que foi exposto.

Indo um pouco mais além nesta questão, a deformação por fluência é caracterizada pelo acúmulo de dano com o tempo, e o fim do segundo estágio de fluência define a saturação da microestrutura do material na capacidade em manter a sua continuidade absorvendo deformação nas condições de carregamento a que foi exposta. Sendo a capacidade do material em acumular deformação o fator determinante para a manutenção da sua integridade, é interessante acompanhar como esta propriedade evolui, pois ela definirá o tempo do segundo estágio de fluência. A importância de se acompanhar como a deformação evolui também cabe para a deformação na ruptura, ε_R, pois representa a ductilidade do material, que é um parâmetro importante, pois dá idéia de quanto o material poderá absorver até fraturar. O que se pode observar na Figura V.3 é que a contribuição percentual da deformação no segundo estágio de fluência ficou, de forma geral, abaixo de 30% da deformação total nas amostras ensaiadas. Isso mostrou que a ductilidade do material nos ensaios de fluência realizados teve uma contribuição muito maior de deformação já no terceiro estágio, que significa dizer que os CP's apresentaram uma maior resistência à propagação das trincas do que em sua nucleação.

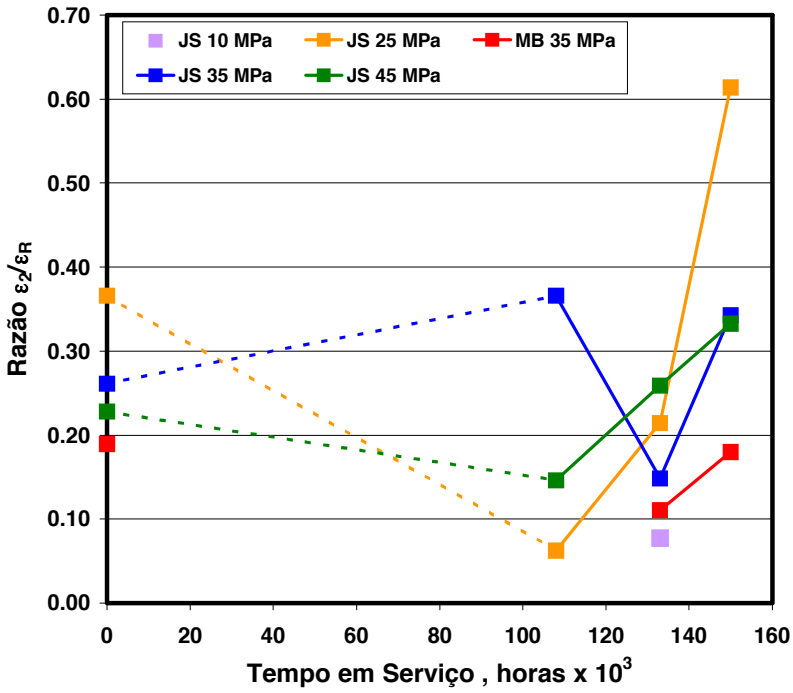


Figura V.3 – Contribuição percentual da deformação no segundo estágio de fluência, ε_2, na deformação na ruptura no ensaio de fluência das amostras, em função do tempo de envelhecimento em serviço. A contribuição de ε_3 é igual a $\left(1 - \varepsilon_2 / \varepsilon_R\right)$.

A questão da deformação em serviço dos materiais de engenharia pode ser relacionada ao acúmulo de danos em fluência na microestrutura do material, que na prática provoca a nucleação de "vazios" ao longo da sua estrutura. No entanto, as etapas de nucleação e crescimento dos vazios estão relacionadas com a forma como o material se deforma quando submetido a carregamento.

A deformação em fluência tem duas contribuições importantes: (1) deformação do interior dos grãos; e (2) a deformação nos contornos de grão. Nos materiais monofásicos, cuja microestrutura pode ser vista na Figura V.4.a, o interior do grão está livre para deformar, e por este motivo a maior restrição na microestrutura à deformação acontece nos seus contornos, o que promove o aparecimento dos vazios de fluência nestas interfaces. No entanto, os materiais de engenharia precisam ser resistentes à deformação, e para tal a deformação no interior dos grãos é inibida pelo endurecimento da matriz do grão, seja por solução sólida ou por precipitação de segunda fase. O controle da deformação nos contornos de grão é realizado pelo aumento do tamanho de grão ou pela precipitação de segunda fase neles que funcionam como âncoras.

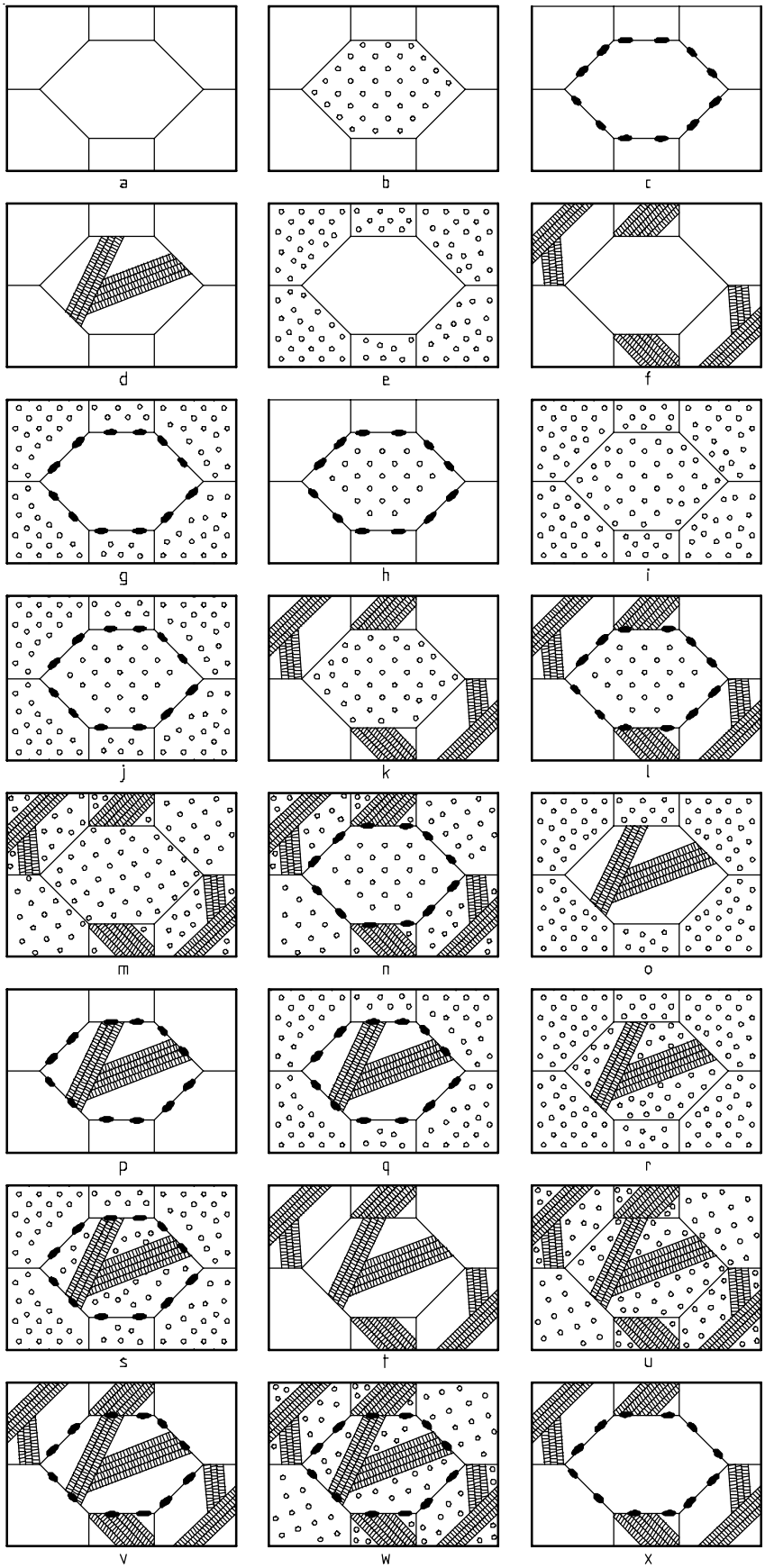


Figura V.4 – Exemplos esquemáticos de microestruturas que podem ser encontradas nos aços 2¼Cr-1Mo no metal base e na junta soldada.

Então, para inibir a deformação no interior do grão, pode-se aumentar a dureza da sua matriz, ou por solução sólida (adição de Mo nos aços Cr-Mo), ou pela formação de uma segunda fase mais dura. Nas Figuras V.4.d e V.4.f, observa-se uma microestrutura constituída de uma segunda fase, que no sistema Cr-Mo representaria perlitas ou bainitas formadas no interior do grão. Outra alternativa é precipitar uma segunda-fase, Figuras V.4.b-e-i, que representaria nos aços Cr-Mo a precipitação de carbetos no interior do grão. No que tange ao contorno de grão, o mecanismo verificado nos aços ao Cr-Mo é a precipitação de carbetos para operarem como âncoras, Figura V.4.c. No entanto, as microestruturas reais encontradas no metal base e ZTA's estudadas, apresentam uma microestrutura onde estes mecanismos de inibição atuam conjuntamente, com as microestruturas possíveis sendo representadas na Figura V.4.

Todavia, estas microestruturas alteram a forma como a transferência de carga é realizada no interior do material, pois a acomodação das deformações torna-se diferente do material monofásico. Sendo assim, é interessante analisar como a deformação se distribui na microestrutura. Com o endurecimento do interior do grão, a tensão que seria relaxada por deformação no seu volume é remetida de volta para o seu contorno, tornando mais crítica esta interface, pois o nível de tensão foi elevado nas suas vizinhanças, e a tendência de escorregamento entre grãos se torna mais importante para a deformação total que o material poderá absorver. Mas agora, será considerada também a ancoragem dos contornos de grão, reduzindo mais ainda a possibilidade de acomodar deformação por estas interfaces. Ora, na realidade o que se criou foi uma região com uma enorme restrição à deformação, além disso, foram formados concentradores de tensão nas interfaces entre segunda-fase e a matriz. É de se esperar que a região com maior restrição na microestrutura sejam os contornos de grão, pois não só estão mais tensionados devido ao seu interior está endurecido, mas também devido aos carbetos que os impedem de se deformar. Logo, é de se esperar que nestas interfaces, carbeto-contorno de grão ocorra o início da falha por fluência [94].

Para avaliar esta relação com a microestrutura, seria de se esperar que o material que tivesse o contorno de grão mais livre de carbetos, mas não é o que se verifica nas amostras ensaiadas. No entanto, uma outra componente muito importante deve ser levada em consideração, que é a resistência das interfaces entre carbeto e matriz. Senior [81] verificou que a resistência das interfaces dos carbetos $M_{23}C_6$ com a matriz em uma liga 9Cr-1Mo, varia com o tempo em serviço, e que a densidade de vazios gerados

durante ensaio de fluência é inversamente proporcional à resistência destas interfaces, isto é, quanto mais resistente a interface, menor a quantidade de vazios encontrados. Este resultado traz mais um complicador para se analisar a correlação da microestrutura com as propriedades em regime de fluência, pois esta variável não está mapeada para os tipos de carbetos existentes na microestrutura do aço 2¼Cr-1Mo.

V.5. Avaliação da Vida Residual

V.5.1. Avaliação pela Microestrutura

A observação da microestrutura após o uso da técnica de polimento utilizada por Tito e Le May [166] mostrou que as amostras envelhecidas encontravam-se sem vazios de fluência desenvolvidos em suas microestruturas. No entanto, foram encontradas no metal base perlitas apresentando coalescimento, o que indica estarem as amostras analisadas ainda no segundo estágio de fluência.

Como não foram encontrados vazios de fluência, não foi possível utilizar a avaliação pelo Parâmetro A [168-172]. O método de avaliação da distância entre partículas, proposto por Gooch [176], também não foi utilizado, mas neste caso por não parecer consistente, já que a distância entre partículas representaria o efeito dos carbetos em endurecer a matriz, enquanto que os danos estão se acumulando nos contornos de grão. Talvez este modelo possa ser empregado para se avaliar a partir de quando o material envelhecido poderia apresentar propriedades inferiores àquelas assumidas como padrão para o metal base. Outro problema para aplicar a metodologia do coalesciemnto proposta por Gooch é o fato de que a cinética de transformação dos carbetos é diferente quando a microestrutura é ferrita ou quando é constituída de misturas ferrita mais bainita [26,27].

Infelizmente não houve tempo para se realizar uma avaliação dos carbetos em cada região das juntas soldadas por microscopia eletrônica de transmissão, pois esta é uma fronteira que deve ser atacada para melhor entendimento de alguns detalhes de como as diferenças entre distribuição, composição e coexistência de tipos de carbetos influenciam na resposta mecânica da família de aços ao Cr-Mo. Tudo indica que um dos pontos que deverão ser desenvolvidos no futuro é o conhecimento de como as transformações dos carbetos menos estáveis para outros mais estáveis pode influenciar na vida residual do aço 2¼Cr-1Mo, pois além da mudança de tipo de carbetos, ainda se

tem o efeito, observado por Sênior [81], da variação da resistência interfacial carbeto-matriz com o envelhecimento do aço.

V.5.2. Avaliação por Ensaios Acelerados - Limitações

A premissa básica para uso dos ensaios acelerados vem da possibilidade de se obter resultados equivalentes às condições de serviço. Para tal, a condição básica é a aplicabilidade na Regra de Robinson ou Regra da Fração de Vida (RFV), além do tamanho do corpo de prova e das condições de aceleração do ensaio. A validade da RFV implica que as curvas de ruptura (temperatura ou tensão versus vida residual), para materiais danificados e virgens devem ser deslocadas entre si por um valor constante quando o tempo é plotado em escala logarítmica [244], o que fornece uma base teórica para a extrapolação dos resultados de ensaios acelerados.

É sabido que para materiais com microestrutura estável, como os aços inoxidáveis austeníticos, é válido acelerar tanto por temperatura quanto pela tensão, pois foi observado que a RFV era válida para ambos os casos [245], obtendo-se resultados que permitem a avaliação da vida residual. No entanto, para os aços baixa liga do tipo Cr-Mo, a RFV só era válida quando se variava as condições do ensaio acelerando pela temperatura [244]. Quando a tensão é utilizada para acelerar o acúmulo de danos, geralmente a falha ocorre em frações de vida abaixo da unidade. No entanto, quando a tensão durante o ensaio é inferior àquela vivenciada durante a sua vida em serviço, o dano acumulado excede a unidade [244]. Por esses motivos a aceleração de temperaturas no caso de aços como Cr-Mo é preferida.

Masuyama [246] comprovou este efeito, verificou também que para materiais com elevado acúmulo de danos, isto é, tempo de vida consumido maior que 60%, a RFV pode ser aplicada com boa aproximação mesmo para ensaios acelerados por tensão. Em resumo, Masuyama concluiu que os danos metalúrgicos (coalescimento de carbetos, alterações microestruturais), dominam na faixa de pequenas frações de vida e este tipo de dano é mais sensível a temperatura do que a tensão. Desta forma os testes acelerados por temperatura podem simular o dano que ocorre em temperaturas baixas, enquanto a aceleração pela tensão serviria apenas para induzir o tipo "mecânico" de danos (cavitação) e causar falhas prematuras. Em frações de vida maiores, o dano mecânico domina, e ambos tensão e temperatura podem ser aplicados nos ensaios acelerados para simular o mecanismo de dano. [247] verificaram que um tubo de aço 2¼Cr-1Mo com

danos que consistiam apenas de alterações microestruturais, a vida residual sempre excedia a vida estimada pela RFV. Este resultado indica que mesmo em ensaios acelerados por temperatura, a natureza do dano existente é um fator importante, pois pode produzir desvios na RFV.

Para a extrapolação dos dados é comum o uso de ensaios acelerados, tanto por tensão quanto por temperatura, sendo o mais conhecido o parâmetro de Larson-Miller, P. Nos ensaios para levantamento dos gráficos, são utilizadas temperaturas até 100ºC acima da de serviço, e tensões 50% superiores as de serviço [248]. A grande vantagem da extração pelo método paramétrico é a de que não é necessário se fixar os ensaios em uma determinada tensão ou temperatura, o que oferece um grau de liberdade adicional para limitar o tempo dos ensaios para durações que se viabilizem práticas. Em contrapartida uma grande desvantagem do método é o fato de não haver uma correlação única resultando em algum grau de incerteza na extrapolação da vida residual estimada. Para aços em adiantado estado de dano por fluência, o método paramétrico oferece resultados mais precisos, por ser este tipo de material menos sensível a tensão e alterações microestruturais. Entre os métodos de extrapolação, parâmetros de Larson-Miller, teste de isotensão, com correlação T ou $1/T$ versus $Log\ t_r$, o parâmetro de Larson-Miller é o que apresenta a maior estimativa para a vida residual, ficando a menor para o ensaio de isotensão uma relação "T".

A seleção da tensão a ser aplicada no ensaio tem por objetivo a duração mínima do ensaio de aproximadamente 750 horas, pois este seria o tempo mínimo para simular os mecanismos de fratura em serviço. A escolha da temperatura deve ser bem avaliada, visto que, o ensaio deve ser acelerado no mínimo 50ºC acima da temperatura de serviço, e pelo menos 100ºC abaixo do início de transformação para austenita.

Outro ponto importante a se avaliar, é a questão da oxidação do corpo de prova durante o ensaio, que dependendo do tempo e temperatura do ensaio pode vir a necessitar de uma correção nos resultados [249]. Efeito semelhante é verificado com relação ao tamanho do corpo de prova, pois, observou-se que o tempo de ruptura aumentava com as dimensões do corpo de prova [244].

Nas soldas o ensaio sofre grande influência da heterogeneidade da deformação por fluência e da ductilidade nas diversas regiões da junta soldada [250]. O tamanho do corpo de prova para juntas soldadas é importante, pois a interface entre regiões dúcteis-

frágeis é quem vai comandar o processo de fratura. No entanto, quanto menor o corpo de prova mais homogênea é a distribuição da tensão e o seu volume, enquanto que um corpo de prova maior tende a criar uma triaxialidade entre regiões com taxa de deformação diferente, tendendo a apresentar tempos de ruptura menores. Viswanathan [244] observou que aços envelhecidos em serviço apresentavam uma mudança na região de fratura quando era aumentado o tamanho do corpo de prova, deslocando a fratura do metal de solda para o metal base e concluiu que seriam necessários mais estudos para quantificar o efeito do tamanho do corpo de prova de juntas soldadas.

V.5.3. Ensaio Acelerado X Estabilidade Microestrutural

O fato da microestrutura dos aços ao Cr-Mo variar ao longo dos ensaios acelerados, pode vir a mascarar significativamente os resultados de tempo de vida obtidos. A Figura IV.14 mostra as imagens do comprimento útil dos corpos de prova de fluência do metal base das amostras virgem e envelhecida 150 mil horas, ensaiados até o fim do segundo estágio de fluência, e elas comprovam a extensão das alterações microestruturais que podem ocorrer durante um ensaio, pois se nota que os carbetos coalesceram e se localizaram nos contorno de grão preferencialmente.. Pode-se notar que há um coalescimento dos carbetos generalizado, o que certamente modificará a resposta do aço durante o ensaio.

Para melhor avaliar o que pode acontecer na avaliação de vida residual a partir de ensaios acelerados com temperatura, será analisada a Figura V.5, que mostra um croqui de um gráfico T x Log t_R. Neste gráfico ainda estão plotados os resultados de um conjunto de ensaios acelerados de um aço envelhecido que não sofre alterações microestruturais durante o ensaio, símbolos cheios. A avaliação é realizada pela extrapolação dos resultados para a temperatura de operação do aço, T_{op}. Imaginando o que ocorreria com o ensaio devido a alteração microestrutural que acontece durante a sua realização, poderia-se dizer que o tempo do ensaio real, com a microestrutura estável, teria uma duração maior do que o ensaio onde ocorrem as alterações. Na Figura V.5 este efeito está mostrado com os pontos “sem preenchimento”, onde a redução no tempo devido às transformações microestruturais é cada vez maior conforme se aumenta a temperatura do ensaio.

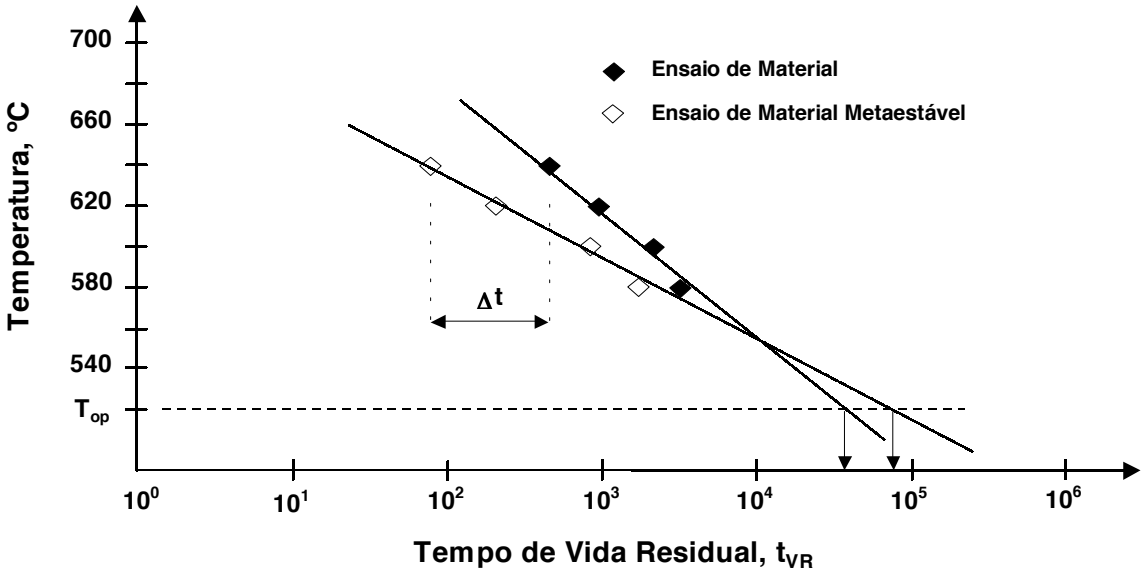


Figura V.5 – Croqui do resultado de um ensaio acelerado de fluência por temperatura, onde os símbolos circulares representam o material com uma microestrutura estável, e os símbolos triangulares o material sensível ao revenido.

Pelo que está mostrado na Figura V.5, o valor do "Δt" é que vai definir o tamanho do desvio. Desta forma, pode-se verificar pela extrapolação do gráfico que o resultado tende a valores superiores em comparação aos aços com microestrutura estável. É interessante notar que quanto mais longo for o ensaio, a região em que se cai no gráfico, cuja escala de tempo é logarítmica, implica em mais risco na diferença entre os resultados, pois pequenos desvios representarão dezenas de milhares de horas. Vale ainda lembrar que a mudança nos tipos de carbetos pode definir interfaces com menor resistência a decoesão [81], o que seria outra contribuição importante para o resultado final do ensaio.

Devido a estes efeitos, é importante que seja estabelecido um limite para a alteração microestrutural permissível durante o ensaio, pois as alterações podem desqualificar o resultado como confiável. Com base nisto, é interessante que a microestrutura seja avaliada antes e depois da realização do ensaio acelerado de fluência, para se poder estabelecer se as alterações ocorridas podem ou não ter influenciado significativamente no resultado do ensaio.

V.6. Ensaios Charpy

Os ensaios de fratura Charpy em corpos de prova reduzidos tiveram como objetivo verificar se algum mecanismo de fragilização de contorno de grão havia danificado os materiais em estudo. O material virgem foi ensaiado para ser utilizado como referência. Os resultados mostraram que nenhum dos corpos de prova ensaiados estava fragilizado, pois nenhum dos corpos de prova fraturou por completo. Estes resultados são importantes para avaliar a propensão do material em propagar uma trinca de forma frágil durante o transiente de carregamento em partidas e paradas de unidades industriais.

VI. CONCLUSÕES

As principais conclusões da análise do comportamento mecânico das juntas soldadas de aço 2¼Cr-1Mo envelhecidas em serviço estudadas são:

1. Os resultados da fração volumétrica de carbetos totais, V_v^c, e da fração de interfaces de contorno de grão livre de carbetos, S_v^{Livre}, estão relacionados com a restrição à movimentação das discordâncias no interior dos grãos, e à capacidade de ancoragem dos contornos de grão pelos precipitados neles existentes, respectivamente. Os resultados mostram que a região intercrítica torna-se a menos resistente com o aumento do tempo de envelhecimento, menor Vvc e maior Svlivre, o que corrobora com o mecanismo de trincamento Tipo IV, característico das juntas soldadas que operam em regime de fluência;

2. A distribuição da dureza ao longo da junta soldada mostrou-se um parâmetro conveniente para graduar a partição da deformação ao longo das regiões da junta quando submetida a esforços mecânicos, pois é possível a partir deste parâmetro obter boa aproximação a resistência mecânica à tração;

3. A relação de Monkman-Grant correlaciona dois parâmetros que caracterizam regimes de deformação por fluência distintos, isto é, segundo estágio e terceiro estágio de fluência, respectivamente, a saber a taxa mínima de fluência e o tempo de ruptura. Desta forma, é proposto neste trabalho que o tempo de duração do segundo estágio de fluência substitua o tempo de ruptura naquela equação, permitindo estabelecer uma real relação entre a taxa de acúmulo de dano no regime de deformação do segundo estágio de fluência com o seu tempo de duração;

4. Os corpos de prova de juntas soldadas ensaiados em regime de fluência nas tensões mais baixas (25 e 10 MPa), mostraram maior desvio com relação ao resultado previsto pela curva de Larson-Miller, rompendo-se em tempos inferiores. Este resultado evidencia que quanto menor a taxa de deformação no segundo estágio de fluência pior é a correlação dela com o tempo de ruptura na relação de Monkman-Grant;

5. A avaliação da vida residual do metal base das amostras envelhecidas em serviço estudadas neste trabalho, mostrou não haver formação de vazios em qualquer amostra. Entretanto, a perlita apresentou coalescimento, demonstrando que o material estava no segundo estágio de fluência de acordo com o critério de Auerkari;

6. O modelo de avaliação de vida residual a partir de ensaios acelerados mostra limitações na sua precisão devido às alterações que ocorrem na microestrutura do corpo de prova durante o ensaio. Fica evidente que, dependendo de quanto a microestrutura se modifique, o erro na avaliação pode ser de dezenas ou centenas de milhares de horas. Portanto, é preciso se estabelecer limites para o grau de alteração entre a microestrutura que inicia o ensaio e a existente no final do mesmo.

VII. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

Este capítulo apresenta uma relação de trabalhos complementares ao aqui apresentado, de forma a dar continuidade a linha de pesquisa desenvolvida nesta tese.

VII.1. Avaliação Microestrutural

É preciso continuar com avaliações da evolução microestrutural em regime de fluência através de metalografia quantitativa, pois há um grande número de variáveis que influenciam na formação da microestrutura, e não se sabe exatamente como se obter a aço mais resistente. Deve-se lembrar que a conjugação do histórico térmico de fabricação, montagem (soldagem) e operação, conduzem a obtenção de microestruturas diferentes cuja resposta mecânica em condições de fluência também o serão.

Com base nestas incertezas, propõe-se que sejam avaliados conjuntos de amostras de material envelhecido em serviço para caracterização de sua microestrutura, através de Metalografia Quantitativa, levantando-se os parâmetros: Livre caminho médio, densidade de interfaces, conectividade entre fases, e distribuição de tamanho de fases.

VII.2. Identificação de Tipos de Carbetos

O tipo do carbeto presente também é importante para a resistência à fluência. Assim, é preciso se conhecer melhor como estes carbetos se distribuem em cada região das juntas soldadas, bem como determinar como eles evoluem se transformando em carbetos mais estáveis.

Para realizar este estudo, devem ser obtidas amostras de juntas soldadas envelhecidas para que sejam analisadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão, de forma que os carbetos sejam avaliados não só por lâmina fina, que definiria sua distribuição, mas também por extração por réplicas, para possibilitar uma melhor definição dos diversos tipos de carbetos presentes na microestrutura.

VII.3. Ensaios Acelerados de Fluência

Os parâmetros microestruturais são alterados durante os ensaios acelerados por fluência dos aços 2¼Cr-1Mo, e devido a este fenômeno, a microestrutura final do ensaio não é a mesma do material original, podendo-se até mesmo modificar os tipos de carbetos

presentes. Como os resultados destes ensaios são utilizados para a inferência de propriedades do material após centenas de milhares de horas em operação, torna-se cada vez mais importante entender quanto alguns destes resultados se desviam da propriedade que o material apresentará após centenas de milhares de horas em operação em condições distintas daquelas dos ensaios acelerados.

Propõe-se que seja realizado um estudo onde corpos de prova virgens e envelhecidos sejam ensaiados em condições de fluência o mais próximo possível das condições operacionais. Remover corpos de prova antes que se rompam, ainda no segundo estágio de fluência e no início do terceiro estágio, para que sejam analisados metalograficamente para identificação dos tipos de carbetos sua distribuição na microestrutura (metalografia quantitativa), e que sejam ensaiados aceleradamente nas mesmas condições para se comparar os desvios nos resultados de resposta mecânica e se observar as diferenças entre as microestruturas inicial e final de cada ensaio, procurando-se estabelecer limites que conduzam os resultados a apresentarem maior confiabilidade.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] AFROUZ, A., COLLINS, M.J., PILKINGTON, R., "Microstructural Examination of 1Cr-0.5Mo Steel During Creep", Metals Tech., **10** (1983) 461-463.

[2] WOODHEAD, J.H., QUARRELL, A.G., "Role of Carbides in Low-alloy Creep Resisting Steels", JISI, **203** (1965) 605-620.

[3] KLUEH, R.L., CANONICO, D.A., "Microstructure and Tensile Properties of 2 1/4 Cr-1Mo Steel Weldments with Varying Carbon Contents", Welding J., **55** (1976) 253s-259s.

[4] KLUEH, R.J., CANONICO, D.A., "Creep-Rupture Properties of 2 1/4Cr-1Mo Steel Weldments with Varying Carbon Content", Welding J., **55** (1976) 381s-388s.

[5] CAMPBELL, H.C., "Influence of Carbon on Stress Rupture Properties of Cr-Mo Weld Metal", Welding J., **44** (1965) 64s-71s.

[6] AUSTIN, C.R., St. JOHN, C.R., LINDSAY, R.W., "Creep Properties of some Binary Solid Solution of Ferrite", Trans AIME, **162** (1945) 84-105.

[7] ARGENT, B.B., Van NIEKERK, M.N., REDFERN, G.A., "Creep of Ferritic Steels", JISI, **208** (1970) 830-843.

[8] IRVINE, K.J., PICKERING, F.B., "The Tempering Characeristics of Low-Carbon Low-alloy Steels", JISI, **194** (1960) 137-153.

[9] GOLDSCHMIDT, H.J., "The Structure of Carbides in Low Alloy Steels", JISI, **160** (1948) 345-362.

[10] LUNDIN, C.D., KHAN, K.K., "Effect of Heat Treatment on the Elevated Temperature properties of a 2 1/4Cr-1Mo Submerged Arc Weldment", WRC Bulletin, **405** (1995) 1-45.

[11] SHAW, B.J., “A Study of Carbides Formed in Low Alloy Cr-Mo Steels”, **Research on Chrome-Moly Steels**, R.A. Swift Ed., ASME, MPC-21, 1984, p. 117-134.

[12] KLUEH, R.L., SWINDEMAN, R.W., “The Microstructure and Mechanical Properties of a Modified 2.25Cr-1Mo Steel”, Metall. Trans, **17A** (1986) 1027-1034.

[13] WOODHEAD, J.H., QUARRELL, A.G., “Role of Carbides in Low-alloy Creep Resisting Steels”, JISI, **203** (1965) 605-620.

[14] GOLDSCHMIDT, H.J., “The Structure of Carbides in Low Alloy Steels”, JISI, **160** (1948) 345-362.

[15] ARGENT, B.B., Van NIEKERK, M.N., REDFERN, G.A., “Creep of Ferritic Steels”, JISI, **208** (1970) 830-843.

[16] PILLING, J., RIDLEY, N., GOOCH, D.J., "The Effect of Titanium on Creep Strength in 2.25 Pct Cr-1 Pct Mo Steels", Metall. Trans., **14A** (1983) 1443-1449.

[17] BRUSCATO, R., “Temper Embrittlement and Creep Embrittlement of 2¼Cr-1Mo Shieldedd Metal-Arc Weld Deposits”, Weld. J., **49** (1970) 148s-156s.

[18] WATANABE, T.; SATO, K., "Mechanical Properties of Cr-Mo Steels After Elevated Temperature Service", **Presented at IIW 33rd Annual Assembly**, Lisboa, 1980.

[19] ERWIN, W.E., KERR, J.G., “The Use of Quenched and Tempered 2 1/4Cr-1 Mo Steel for Thick Wall Reactor Vessels in Petroleum Refinery Processes: An Interpretative Review of 25 Years of Research and Appliation”, **WRC Bulletin 275**, February, 1982, pag. 1-63.

[20] LUNDIN, C.D., KRUSE, B.J., PENDLEY, M.R., “High Temperature Properties of 2 1/4 Cr-1 Mo Weld Metal”, **WRC Bulletin 277**, May, 1982, pag. 1-27.

[21] SMITH, E., NUTTING, J., “The Tempering of Low-Alloy Creep-Resistance Steels Containing Chromium, Molybdenum, and Vanadium”, JISI, **187** (1957) 314-329.

[22] BAKER, R.G., NUTTING, J., “The Tempering of 21/4%Cr-1,0%Mo Steel after Quenching and Normalizing”, JISI, **192** (1959) 257-268.

[23] KUO, K., “Alloy Carbides Precipitated During the Fourth Stage of Tempering”, JISI, **184** (1956) 258-268.

[24] JACK, D.H.; JACK, K.H., "Carbides and Nitrides in Steel", Mat. Sci, Eng., **11** (1973) 1-27.

[25] MUKHERJEE, T., STUMPF, W.E., SELLARS, C.M., TEGART, W.J.McG., "Kinetics of Coarsening of Carbides in Chromium Steels at 700ºC", JISI, **207** (1969) 621-631.

[26] THOMSON, R.C., BHADESHIA, H.K.D.H., “Changes in Chemical Composition Carbides in 2.25Cr-1Mo Power Plant Steel - Part 1 Bainitic Microstructure”, Mat. Sci. and Tech., **10** (1994) 193-203.

[27] THOMSON, R.C., BHADESHIA, H.K.D.H., “Changes in Chemical Composition of Carbides in 2.25Cr-1Mo Power Plant Steel - Part 2 Mixed Microstructure”, Mat. Sci. and Tech., **10** (1994) 205-208.

[28] CHANCE, J., RIDLEY, N., “Chromium Partitioning during Isothermal Transformation of a Eutetoid Steel”, Metall. Trans., **12A** (1981) 1205-1213.

[29] SEAL, A.K., HONEYCOMBE, R.W.K., "Carbide Precipitation in Several Steels Containing Chromium and Vanadium", JISI, **188** (1958) 9-15.

[30] NIEKERK, M.N., ARGENT, B.B., "Coarsening of M_3C, M_7C_3 and $M_{23}C_6$ in Steel with Cr-Mo", JISI, **208** (1970) 781-782.

[31] KUO, K., “Carbides in Chromium, Molybdenum, and Tungsten Steels”, JISI, **173** (1953) 363-375.

[32] DYSON, D.J., ANDREWS, K.W., "The Structure and Metallurgical Significance of the Iron-Molybdenum Carbide Fe_2MoC (M_aC_b)", JISI, **202** (1964) 325-329.

[33] LUNDIN, C.D., WANG, Y., "Repair Welding of Service Exposed Cr-Mo Steel Weldments", WRC Bulletin, **348** (1989) 1-39.

[34] ANDREWS, K.W., HUGHES, H., "Hexagonal Carbide and Nitride Phases and Their Occurrence in Some Alloy Steels", JISI, **193** (1959) 304-311.

[35] LUNDIN, C.D., KHAN, K.K., "Effect of Heat Treatment on the Elevated Temperature properties of a 2 1/4Cr-1Mo Submerged Arc Weldment", WRC Bulletin, **405** (1995) 1-45.

[36] HALL, M.G., KINSMAN, K.R., AARONSON, H.I., "Mechanism of Formation of Mo_2C Needles in an Fe-C-Mo Alloy", Metall. Trans., **3** (1972) 1320-1322.

[37] JONES, W.B., VAN DEN AVYLE, J.A., "Substructure and Strengthening Mechanisms in 2.25 Cr-1Mo Steel at Elevated Temperatures", Metall. Trans., **11A** (1980) 1275-1286.

[38] SEAL, A.K., HONEYCOMBE, R.W.K., "The Effect of Tantalum and Niobium on The Tempering of Certain Vanadium and Molybdenum Steels", JISI, **188** (1953) 343-350.

[39] RAYNOR, D., WHITEMAN, J.A., HONEYCOMBE, W.K., "In-situ Transformation of Fe_3C to Mo_2C in Iron-Molybdenum-Carbon Alloys", JISI, **204** (1966) 1114-1116.

[40] OBARA, T.; SHIFLET, G.J.; AARONSON, H.I., "Influence of Interfacial Structure upon Carbide Precipitation at Austenite: Ferrite Boundaries in a Fe-C-Mo Alloy", Metall. Trans., **14A** (1983) 1159-1167.

[41] MA, C-B., ANDO, T., WILLIAMSON, D.L., KRAUSS, G., "Chi-Carbide in Tempered High Carbon Martensite", Metall. Trans., **14A** (1983) 1033-1045.

[42] MANN, S.D., McCULLOCH, D.G., MUDDLE, B.C., "Identification of M_5C_2 Carbides in Ex-Service 1Cr-0.5Mo Steels", Metall. Mat. Trans., **26A** (1995) 509-520.

[43] LUNDIN, C.D., KHAN, K.K., YANG, D., "Reports on Heat Treatment of Steels Used in Boiler and Pressure Vessel Applications: Report N°1 - Carbon Migration in Cr-Mo Weldments Effect on Metallurgical Structure and Mechanical Properties", WRC Bulletin, **407** (1995) 1-50.

[44] DYSON, D.J., ANDREWS, K.W., "Carbide M_7C_3 and its Formation in Alloys Steels", JISI, **207** (1969) 208-219.

[45] BOWERS, J.E., "Some Experiments on the Composition of Carbides in Low-Alloy Steels", JISI, **183** (1956) 268-274.

[46] SHAW, S.W.K., QUARRELL, A. G., "The Formation of Carbides in Low-Carbon, Chromium-Vanadium Steels at 700ºC", JISI, **185** (1957) 10-22.

[47] BEECH, J., WARRINGTON, D.H., "M_7C_3 to $M_{23}C_6$ Transformation in Chromium Containing Alloys", JISI, **204** (1966) 460-468.

[48] INOUE, A.; MATSUMOTO, T., "Carbide Reactions ($M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$) During Tempering of Rapidly Solidified High Carbon Cr-W and Cr-Mo Steels", Metall. Trans., **11A** (1980) 739-747.

[49] KUO, K., "Carbide Precipitation, Secondary Hardening, and Red Hardness of High-Speed Steel", JISI, **174** (1953) 223-228.

[50] LEITNAKER,J.M., KLUEH, R.L., LAING, W.R., "The Composition of Eta Carbide phase in 21/4 Cr-1 Mo Steel", Metall. Trans., **6A** (1975) 1949-1955.

[51] RIDAL, K.A., QUARRELL, A.G., "The Molybdenum Carbide Transformation in Ferric Steels", JISI, **200** (1962) 359-365.

[52] LUNDIN, C.D., KHAN, K.K., YANG, D., HILTON, S., ZIELKE, W., "Failure Analysis of a Service-Exposed Hot Reheat Steam Line in a Utility Steam Plant", WRC Bulletin, **354** (1990) 1-38.

[53] SENIOR, B.A., “A Critical Review of Precipitation Behaviour in 1Cr-Mo-V Rotor Steels”, Mat. Sci. Eng., **A103** (1988) 263-271.

[54] YU, J., "Carbide Stability Diagrams In 2.25Cr-1Mo Steels", Metall. Trans., **20A** (1989) 1561-1564.

[55] THOMSON, R.C., MILLER, M.K., “The Partitioning of Substitutional Solute Elements During the Tempering of Martensite in Cr and Mo Containing Steels”, Applied Surface Sci., **87/88** (1995) 185-193.

[56] RICHARDSON ,F.D., “The Thermodynamics of Metallurgical Carbides and of Carbon in Iron”, JISI, **175** (1953) 33-51.

[57] GEIGER, G.H., ANGELES, O.F., **Publication 945,** American Petroleun Institute, june 1975.

[58] PARTHASARATHY, T.A., SHEWMON, P.G., “Effects of Tempering on The Carbon Activity and Hydrogen Attack Kinetics of 2,25Cr-1,0Mo Steel”, Metall. Trans., **15A** (1984) 2021-2027.

[59] WADA, H., WADA, T., “Discussion of Effects on the Tempering Carbon Activity and Hydrogen Attack Kinetics fo 2,25Cr-1,0Mo Steel”, Metall. Trans., **16A** (1985) 1355-1356.

[60] PARTHASARATHY, T.A., SHEWMON, P.G., “Author’s Reply”, Metall. Trans., **16A** (1985) 1356-1357.

[61] WADA, H., “Thermodynamics of The Fe-Cr-C System at 985K”, Metall. Trans., **16A** (1985) 1479-1490.

[62] WADA, H., “Thermodynamics of The Fe-Mo-C System at 985K”, Metall. Trans., **17A** (1986) 391-398.

[63] WADA, H., “Thermodynamics Properties of Carbides in 2,25Cr-1,0Mo Steel at 985K”, Metall. Trans., **17A** (1986) 1585-1592.

[64] GEORGE, T., PARKER, E.R., RITCHIE, R.O., "Susceptibility to Hydrogen Attack of a Thick-Section 3Cr-1Mo-1Ni Pressure-Vessel Steel-Role of Cooling Rate", Mat. Sci. and Tech., **1** (1985) 198-208.

[65] ANDERSON, J-O., LANGE, N., "An Experimental Study and a Thermodynamic Evaluation of the Fe-Cr-Mo System", Metall. Trans., **19A** (1988) 1385-1394.

[66] QIU, C., "An analysis of the Cr-Fe-Mo-C System and Modification of Thermodynamic Parameters", ISIJ Int., **32** (1992) 1117-1127.

[67] GOPE, N., MUKHERJEE, T., SARMA D.S., "Influence of Long-Term Aging and Superimposed Creep Stress on the Microstructure of 0.50Cr-0.50Mo-0.25V Steel", Metall. Trans., **23A** (1992) 2193-2204.

[68] GOPE, N., MUKHERJEE, T., SARMA, D.S., "Influence of Long-Term Aging at 520^{o}C and 560^{o}C and the Superimposed Creep Stress on the Microstructure of 1.25Cr-0.5Mo Steel", Metall. Trans., **23A** (1992) 221-235.

[69] GOPE, N., CHATTERJEE, A., MUKHERJEE, T., SARMA, D.S., "Influence of Long-Term Aging and Superimposed Creep Stress on the Microstructure of 2.25Cr-Mo Steel", Metall. Trans., **24A** (1993) 315-326.

[70] PIGROVA, G.D., "Carbide Diagrams and Precipitation of Alloying Elements during Aging of Low-Alloy Steels", Met. Mat. Trans., **27A** (1996) 498-502.

[71] VARIN, R.A.; HAFTEK, J., "Structural Changes in a Ferritic Heat-Resistant Steel After Long-Term Service", Mat. Sci. Eng., **62** (1984) 129-136.

[72] NILESHWAR, V.B., QUARRELL, A.G., "Effect of Creep Deformation at 600ºC on the Transformation of Chromium Carbides in Ferritic Steels", in Precipitation Processes in Steels in Iron and Steel Institute Special Report, **64** (1959) 259-271.

[73] RIDAL, K.A., QUARRELL, A.G., "Effect of Creep Deformation upon Carbide Transformations in Ferritic Alloy Steels, JISI, **200** (1962) 366-373.

[74] GUPTA, V.P., DHAR, P.R., “Effect of Creep Stress on Carbide Reactions During Tempering of High-Chromium Steels”, JISI, **201** (1963) 213-216.

[75] MURPHY, M.C., BRANCH, G.D., “Metallurgical Changes in 2-25CrMo Steels During Creep-Rupture Test”, JISI, **209** (1971) 546-561.

[76] KIHARA, S., NEWKIRK J.B., OHTOMO A., SAIGA Y., “Morphological Changes of Carbides During Creep and Their Effects on the Creep Properties of Inconel 617 at 1000^{o}C”, Metall. Trans., **11A** (1980) 1019-1031.

[77] WADA, T; BISS, V.A., "Restoration of Elevated Temperature Tensile Strength In 2.25Cr-1MO Steel", Metall. Trans, **14A** (1983) 845-855.

[78] ERWIN, W.E., KERR, J.G., “The Use of Quenched and Tempered 2 1/4Cr-1 Mo Steel for Thick Wall Reactor Vessels in Petroleum Refinery Processes: An Interpretative Review of 25 Years of Research and Appliation”, **WRC Bulletin 275**, February, 1982, pag. 1-63.

[79] BISS, V.A.; WADA, T., "Microstructural Changes In 1Cr-0.5Mo Steel After 20 Years of Service", Metall. Trans., **16A** (1985) 109-114.

[80] NISHIZAKA, Y., HARA, Y., HORI, A., TSUKAHARA, H., MIYANO, K., WADA, T., COX, T.B., “Changes in Microstructure and Mechanical Properties of Cr-Mo Reactor Vessel Steels During Long-Term Service”, J. Press. Vessel Tech., **107** (1985) 285-294.

[81] SENIOR, B.A.; NOBLE, F.W.; EYRE, B.L., "The Effect of Ageing on the Ductility of 9Cr-1Mo Steel", Acta Metall., **36** (1988) 1855-1862.

[82] SANDERSON, S.J., “Microstructural Instabilities During Creep 9%Cr-1%Mo Steel”, Metal Sci., **12** (1978) 220-222.

[83] CHERUVU, N.S., "Degradation of Mechanical Properties of Cr-Mo-V and 2.25Cr-1Mo Steel Components After Long-Term Service at Elevates Temperatures", Metall. Trans., **20A** (1989) 87-97.

[84] WILLIAMS, K.R.; WILSHIRE, B., "Microstructural Instability of 0.5Cr-0.5Mo-0,25V Creep-Resistant Steel During Service at Elevated Temperatures", Mat. Sci. Eng., **47** (1981) 151-160.

[85] LIAW, P.K., BURKE, M.G., SAXENA, A, LANDES, J.D., "Fracture Toughness Behavior of Ex-Service 21/4Cr-1Mo Steels from a 22-Year-Old Fossil Power Plant", Metall. Trans., **22A** (1991) 455-468.

[86] NORRIS, R.H., SAXENA, A., "Creep Crack Growth Behavior in Weld Metal/Base Metal/Fusion Zone Regions in Chromium Molybdenum Steels", WRC Bulletin, **416** (1996) 1-61.

[87] ROY, P., LAURITZEN, T., "The Relative Strength of Base Metal and Heat-Affected Zone in 2¼Cr-1Mo Weldments - A Microstructural Evaluation", Welding J., **65** (1986) 45s-47s.

[88] THIELSCH, H., "Stainless Steel Weld Deposits on Mild and Alloy Steels", Welding J., **31** (1952) 37-s-64-s.

[89] EMERSON, R.W., HUTCHINSON, W.R., "Welded Joints between Dissimilar Metals in High Temperature Service", Welding J., **31** (1952) 126-s-141-s.

[90] DARKEN, L.S., "Diffusion of Carbon in Austenite with a Discontinuity in Composition", Trans. AIME, **180** (1949) 430-438.

[91] CHRISTOFFEL, R.J., CURRAN, R.M., "Carbon Migration in Welded Joints at Elevated Temperatures", Welding J., **35** (1956) 457s-468s.

[92] SHIGA, C., GOTOH, A., KOJIMA, T., HORII, Y., FUKADA, Y., IKEUT, K., MATUDA, F., "State of the Art Review on the Effect of PWHT on Properties of Steel Weld Metal", Welding in the World/Le Soudage dans le Monde, **37** (1996) 163-176.

[93] SHULLER, H., HAGEN, L., WOITSCHECK, A., "Cracks in the Weld Area of Formed Parts in Superheated Steam Lines Materials Analysis", Der Machinenschaden, **1** (1974) 1-13.

[94] WALKER, N.S., "Type IV Creep Cavitation in Low Alloy Ferritic Steel Weldments", Doctor Philosophy Thesis, University of Bristol, 1997.

[95] DOBIS,J.D., BUCHHEIM, G.M., BROWN, R.G., OSAGE, D.A., "Failure of Seam-Welded Low-Chrome Refinery Piping", Mat. Performance, **34** (1995) 61-64.

[96] DOBIS,J.D., BUCHHEIM, G.M., BROWN, R.G., OSAGE, D.A., "Failure Investigation of Low Chrome Long-Seam Welded in a High-Temperature Refinery Piping System", J. of Pressure Vessel Techn., **117** (1995) 227-237.

[97] BUDDEN, P.J., "Analysis of the Type IV Creep Failures of Three Welded Ferritic Pressure Vessels", Int. J. Pres. Ves. & Piping, **75** (1998) 509-519.

[98] PERRIN, I.J., HAYHURST, D.R., "Continuum Damage Mechanichs Analyses of the Type IV Creep Failure in Ferritic Steel Crossweld Specimens", Int. J. Pres. Ves. & Piping, **76** (1999) 599-617.

[99] BUCHHEIM, G.M., OSAGE, D.A., BROWN, R.G., DOBIS,J.D., "Failure Investigation of Low Chrome Long-Seam Welded in a High-Temperature Refinery Piping System", **PVP-Vol 288 - Service Experience and Reliability Improvment: Nuclear, Fossil, and Petrochemical Plants**, ASME, 1994, pag. 363-386.

[100] CROUS, R.J., PRETORIUS, L., "A Case Study of Distillate Pipework Failures at Hendrina Power Station", Int. J. Pres. Ves. & Piping, **66** (1996) 77-98.

[101] GOOCH, D.J., S.T., KIMMINS, "Type IV Cracking in ½Cr½MoV / 2¼Cr1Mo Weldments", **Proceedings of the Third International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures**, Edited by Wilshire, B., Evans, R.W., Swansea, April, 1987, pages 689-703.

[102] OGATA, T., YAGUCHI, M., "Type IV Cracking and Life Evaluation of Weldments on 2.25Cr-1Mo Steel under Creep-Ftaigue Loading Condition", J. Soc. Mater. Sci., **48** (1999) 137-143.

[103] PARKER, J.D., "Type IV Cracking in Low Alloy Steel Weldments", **9th Biennal European Conference on Fracture: Reliability and Structural Integrity of Advanced Materials**, Bulgary, September, 1992, pages 493-498.

[104] COUSSEMENT, C., DE WITTE, M., "Behaviour of 12%Cr and 9%Cr Weldments Impact on the Ocurrence of Type IV Cracking in Service", **Joining/Welding 2000**, July, 1991, pages 189-203.

[105] LUNDIN, C.D., KHAN, K.K., YANG, D., HILTON, S., ZIELKE, W., "Failure Analysis of a Service-Exposed Hot Reheat Steam Line in a Utility Steam Plant", WRC Bulletin, **354** (1990) 1-38.

[106] REGEV, M., BERGER, S., WEISS, B.Z., "Investigation of Microstructure Mechanical and Creep Properties of Weldments between T91 and T22 Steels", Welding J., **75** (1996) 261-s - 268-s.

[107] NICHOLSON, R.D., WILLIAMS, J.A., "Failure and Deformation Modes in Heavy Section Dissimilar Welds Subjected Thermal Cycle:Creep Loading", Int. J. Pres. Ves. & Piping, **20** (1985) 239-274.

[108] TAMAKI, K., KAWAKAMI, H., SUZUKI, J., "Temper Embrittlement in HAZ of Cr-Mo Steels", Welding in The World, 43 (1999) 28-40.

[109] KANAZAWA, S., OTOGURO, Y., HORIYA, T., NAKAO, H., TANAKA, N., YAMABA, R., "2¼Cr-1Mo Steel Plate with Improved Temper Embrittlement Characteristics", **Proceedings of Third International Conference on Pressure Vessel Technology**, Institution of Mechanical Engineers, Tokyo, 19-22 April, 1977, Vol. II, pp. 1003-1010.

[110] GOOCH, D.J., S.T., KIMMINS, "Type IV Cracking in ½Cr½MoV / 2¼Cr1Mo Weldments", **Proceedings of the Third International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures**, Edited by Wilshire, B., Evans, R.W., Swansea, April, 1987, pages 689-703.

[785] LISTER, E., "Comparison of Rupture Data on 2CrMo Pipe and Butt Welded Joints", Iron and Steel, **34** (1981) 666-667.

[786] BURKE, P., “Improved Performance of Welded High Temperature Steels”, **British Steel Report BS FR S201-7892**.

[113] LAHA, K., RAO, K.B.S., MANNAN, S.L., "Creep Behaviour of Post-Weld Heat-Treated 2.25Cr-1Mo Ferritic Steel Base, Weld Metal and Weldments", Mat. Sci. and Eng., **A129** (1990) 183-195.

[114] SVENSSON, L.E., DUNLOP, G.L., “Growth of Intergranular Creep Cavities”, Inter. Metal Reviews, **2** (1981) 109-131.

[787] CHEN, C.W., MACHLIN, E.S., Acta Metall., **4** (1956) 655-656.

[788] GIFKINS, R.D., Acta Metall., **4** (1956) 98-99.

[117] CANE, B.J., "Creep-Fracture Initiation in 2¼%Cr-1%Mo Steel", Metal Sci., **10** (1976) 29-34.

[118] MILLER, D.A., PILKINGTON, R., “The Effect of Temperature and Microstructure on the Creep Damage Found in Low Alloy Ferritic Steels”, Metall. Trans., **9A** (1978) 1221-1227.

[119] NEEDHAM, N.G., **Report of British Steel Corporation to the Cimmission of European Communities**, Contract Nº 7210, MA/802.

[120] GOOCH, D.J., Metal Sci., **16** (1982) 79-89.

[121] Middleton, C.J., Metal Sci., **15** (1981) 295.

[122] CANE, B.J., MIDDLETON, C.J., "Intergranular Creep-Cavity Formation in Low-Alloy Bainitic Steels", Metal Sci., **15** (1981) 295-301.

[123] GREENWOOD, J.N., JISI, **171** (1952) 380.

[124] RAJ, R., ASHBY, M.F., Acta Metall., **23** (1975) 653-666.

[125] RIEDEL, H., “Fracture at High Temperatures”, **Materials Research and Engineering**, Edited by B. Ilschner and N.J. Grant, Springer-Verlag.

[126] FEDER, J., RUSSEL, K.C., LOTHE, J., POUND, G.M., Adv. Physics, **15** (1966) 111-179.

[127] BINDER, K., STAUFFER, D., Adv. Physics, **25** (1976) 343-396.

[128] SKLENICKA, V., SAXL, I., CADEK, J., Res. Mechanica, **4** (1982) 225.

[129] RAJ, R., GHOSH, A.K., Metall. Trans., **12A** (1981) 1291.

[130] BEERE, W., SPEIGHT, M.V., "Creep Cavitation by Vacancy Diffusion in Platically Deforming Solid", Metal Sci., **12** (1978) 172-176.

[131] BALLUFI, R.W., SEIGEL, L.L., Acta Metall., **3** (1955) 107.

[132] DYSON, B.F., Metal Sci., **10** (1976) 349.

[133] DYSON, B.F., Canadian Met. Quat., **18** (1979) 31.

[134] ISHIDA, Y., MCLEAN, D., Metal Sci. J., **1** (1967) 171.

[135] HARRIS, J.E., J. Nuclear Mat., **59** (1976) 303.

[136] ROBINSON, E.L., "Effect of Temperature Variation o the Creep Strength of Steels", Trans ASME, **60** (1938) 253-259.

[137] LIEBERMAN, Y., "Relaxation, Tensile Strength and Failure of EI612 and 2oKh1F-L Steels", Metalloved Term. Obrabotka Metal., **4** (1962) 533-545.

[138] FREEMAN, J.W., VOORHEES, H.R., "Creep Damage in Metals**", ASTM - STP 391**, ASTM, Philadelphia, 1965.

[139] ABO EL ETA, M.M., FINNIE, I., "A Study of Creep Damage Rules ", ASME J. Basic Eng., **94** (1972) 533-543.

[140] ROBERTS, B.W., ELLIS, F.V., BYNUM, J.E., “Remaining Creep or Stress-Rupture Life Under Nonsteady Temperature and Stress”, J. Eng. Mater. and Tech., **101** (1979) 331-336.

[141] KACHANOV, L.M., “The Time to Failure under Creep Condition”, Izvestia Akad. Nauk S.S.S.R. O.T.N., **8** (1958) 26-31.

[142] PENNY, R.K., “The Usefulness of Engineering Damage Parameters During Creep”, Met. & Mat., **8** (1974) 278-283.

[143] RABOTNOV, Y.N., “On The Equation of State of Creep”, in **Joint International Conference on Creep**, The Institution of Mechanical Engineers, London, UK, 1963, pag. 2-117 to 2-122.

[144] GAROFALO, F., em **Fundamentals of Creep and Creep-Rupture in Metals**, The MacMillan Company, New York, 1965, Cap. 2, pág. 10-45.

[145] MARUYAMA, K., TANAKA, C., OIKAWA, H., "Long-Term Creep Curve Prediction Based on the Modified θ Projection Concept", Trans. ASME, **112** (1990) 92-97.

[146] DYSON, B.F., McLEAN, D., “Creep of Nimonic 80A in Torsion and Tension”, Metal Sci. J., **11** (1977) 37-45.

[147] BLUM, W., REPPICH, B., “Creep of Particle Strengthened Alloys”, in **Creep Behavior of Crystalline Solids**, Edited by B. Wilshire and R. W. Evans, Pineridge Press, Swansea, 1985, pag. 83-135.

[148] CANE, B.J., “Deformation Induced Intergranular Creep Cavitation in Alpha-Iron”, Metal Sci., **12** (1978) 102-108.

[149] EVANS, R.W., WILSHIRE, B., **Creep of Metals and Alloys**, The Institute of Metals, London, UK, 1985, Chapter 6, pag. 197-243.

[150] BROWN, S.G.R., EVANS, R.W., WILSHIRE, B., "A Comparison of Extrapolation Techniquesfor Long-Term Creep Strain and Creep Life Prediction

Based on Equations Designed to Represent Creep Curve Shape", Int. J. Pres. Ves. & Piping, **24** (1986) 251-268.

[151] PUGH, C.E., "ConstitutiveEquations for Creep Analysis of LMFBR Components", in **Advances in Design for Elevated Temperatures Environments**, Edited by S.Y. Zamrik and R.J. Jetter, ASME, New York, 1975, pag. 1-15.

[152] MARUYAMA, K., OIKAWA, H., "On Physical Bases on The Modified θ Projection Concept", in **Proceedings of The third International Conference on Creep and fracture of Engineering Materials and Structures**, edited by B. Wilshire and R.W. Evans, The Institute of Metals, London, UK, pag. 815-828.

[153] MARUYAMA, K., OIKAWA, H., "An Analysis of High Temperature Creep as Relaxation Processes with Special Reference to CrMoV Steels", Trans. Japan I. of Metals, **28** (1987) 291-298.

[154] MARUYAMA, K., OIKAWA, H., "A New Predictive Method of Long-Term Creep Curve and Rupture Life", in **Proceedings of International Conference on Creep**, Japan Cociety of Mechanical Engineers, Tokyo, Japan, 1986, pag. 373-378.

[155] MARUYAMA, K., OIKAWA, H., "An Extrapolation Procedure of Creep Data for S_t Determination: With Special Reference to Cr-Mo-V Steel", ASME J. Pres. Vessel Tech., **109** (1987) 142-146.

[156] HAYHURST, D.R., LAVENDER, D.A., WORLEY, N.G., SALIM, A., "An Assessmentof the T-Projection Method for the Representation and Extrapolation of Creep Data for a 1%Cr, ½Mo, ¼V Steel Tested at 565°C", Int. J. Pres. Ves. & Piping, **20** (1985) 289-317.

[157] PRAGER, M., "Development of MPC Omega Method for Life Assessment in The Creep Range", J. of Pressure Vessel Techn., **117** (1995) 95-103.

[158] PRAGER, M., MASUYAMA, F., "Examination of the Effects of Materials Variables in Advanced Alloys by Studying Creep Deformation Behavior", **10th**

International Conference on the Strength of Metals and Alloys - The Japan Institute of Metals, Japan, 1994, pag. 575-578.

[159] PRAGER, M., The Omega Method - An Effective Method for Life and and Damage Prediction in Creep Tests and Service", **10th International Conference on the Strength of Metals and Alloys - The Japan Institute of Metals**, Japan, 1994, pag. 571-574.

[160] ARNSWALD, W., BLUM, R., NEUBAUER, B., POULDEN, K.E., "Application of Structural Surface Examination for the Testing of Power Plant Components Subjected to Creep Stress", VGB KRAFTWERKSTECHNIK, **7** (1979) 537-548.

[161] NEUBAUER, B.,"Criteria for Prolonging the Safe Operation of Structures Through the Assessment of the Onset of Creep Damage Using Nondestructive Metallographic Measurements", in **Proc. of The Intern. Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Strustures**, held at University College, Swansea, March, 1981, pag. 617-619.

[162] NEUBAUER, B., "Surface Flaw Analysis by Nondestructive Metallography", presented in **QualTest - I**, Pittsburgh, October, 1982.

[163] NEUBAUER, B., WEDEL, U., "Restlife Estimation of Creeping Components by Means of Replicas", em **Proceedings of The ASME International Conference on Advances in Life Prediction Methods**, D.A. Woodford and J.R. Whitehead (Eds.), ASME, New York, USA, 1983, pag. 307-313.

[164] NEUBAUER, B., "Remaining-Life Estimations for High-Temperature Materials Under Creep Load By Replicas", Nuclear Tech., **66** (1984) 308-312.

[165] AUERKARI, P., "Remanent Creep Life Estimation of Old Power Plant Steam Piping Systems", em **Proceedings of The ASME International Conference on Advances in Life Prediction Methods**, D.A. Woodford and J.R. Whitehead (Eds.), ASME, New York, USA, 1983, pag. 353-356.

[166] da SILVEIRA, T.L., LE MAY, I, “Effects of Metallographic Preparation Procedures on Creep Damage Assessment”, Mat. Charac., **28** (1992) 75-85.

[167] SAMUELS, L.E., COADE, R.W., MANN, S.D., “Precracking Structures in a Creep-Ruptured Low-Carbon Cr-Mo Steel”, Mat. Charact., **29** (1992) 343-363.

[168] CANE, B.J., SHAMMAS, M., “A Method o Remanent Life Estimation by Quantitative Assessment of Creep on Plant”, **CERL Research Report Nº TPRD/L/2645/N84**.

[169] SHAMMAS, M.S., "Metalographic Methods for Predicating the Remanent Life of Ferritic Coarse Grained Weld Heat Affected Zones Subject to Creep Cavitation", **Int. Conf. Life Assessment and Extension,** the Hague - the Netherlands, 1988, Vol. III, p. 238-244.

[170] SHAMMAS, M.S., “Remanent Life Assessment of Ferritic Welding Heat Affected Zones by a Metallographic Measurement of Cavitation Damage - the ‘A’ Parameter”, in título do congresso, nome..Eds., IMechE, cidade, país, 1987, pag. 289-299.

[171] LIU, Y., MURAKAMI, S., “Identification of Creep Damage Variable from A-Parameter by a Stochastic Analysis”, Int. J. Pres. Ves. & Piping, **59** (1994) 149-159.

[172] RIEDEL, H., "Life Prediction for Constrained Grain Bopundary Cavitation", Int. J. Pres. Ves. & Piping, **39** (1989) 119-134.

[173] MONKMAN, F.C., GRANT, N.J., “An Empirical Relationship between Rupture Life and Minimum Creep Rate in Creep-Rupture Tests”, Proceedings of ASTM, **56** (1956) 593-620.

[174] LIU, Y., MURAKAMI, S., “Identification of Creep Damage Variable from A-Parameter by a Stochastic Analysis”, Int. J. Pres. Ves. & Piping, **59** (1994) 149-159.

[175] SHAMMAS, M.S., “Metallographic Methods for Predicting Remanent Life of Ferritic Coarse-Grained Weld Heat Affected Zone Subject to Creep Cavitation”,

em **International Conference in Life Assessment and Extension**, The Hague, Netherlands, 1988, Vol. 3, pag. 238-244.

[176] GOOCH, D.J., "CEGB Procedures and Techniques for Plant Life Extension", in **Seminar on Remanent Life – Instituto de Soldadura e Qualidade**, Lisbon, Portugal, March, 1988.

[177] LARSON, F.R., MILLER, J., "A Time-Temperature Relationship for Rupture and Creep Stresses", Trans. ASME, **74** (1952) 765-775.

[178] ORR, R.L., SHERBY, O.D., DORN, J.E., "Correlations of Rupture Data for Metals at Elevated Temperature", Trans. ASM, **46** (1954) 113-128.

[179] MANSON. S.S., BROWN Jr., W.F., "Time-Temperature-Stress Relations for The Correlation and Extrapolation of Stress-Rupture Data", in **Proc. ASTM**, 1953, Vol. 53, pag. 693-711.

[180] MANSON, S.S., ENSIGN, C.R., "A Quarter-Century of Progress in the Development of Correlation and Extrapolation Methods for Creep Rupture Data", J. Eng. Mater. and Tech., **101** (1979) 317-325.

[181] GOLDOFF, R.M., "The Evaluation of Elevated Temperature Creep and Rupture Strengh Data: An Historical Perspective", in **Characterization of Materials for Service at Elevated Temperature**, ASME MPC-7, 1978, pag. 247-265.

[182] WHITE, W.E., LE MAY, I., "On Time-Temperature Parameters for Correlation of Creep-Rupture Data in Stainless Steel Weldments", J. of Eng. Mat. & Tech., **100** (1978) 319-332.

[183] EPRI FP-1062 Project 638-1, **Development of a Standard Methodology for the Correlation and Extrapolation of Elevated Temperature Creep and Rupture Data – Volume 1: A Summary of a State-of-the-Art Review and a Workshop**, edited by R.M. Goldhoff, Eletric Power Research Institute - EPRI, Palo Alto, USA, 1979.

[184] EPRI FP-1062 Project 638-1, **Development of a Standard Methodology for the Correlation and Extrapolation of Elevated Temperature Creep and**

Rupture Data – Volume 2: A State-of-the-Art Review, edited by Metal Properties Council, Eletric Power Research Institute - EPRI, Palo Alto, USA, 1979.

[185] SIDEY, D., ABDEL-LATIF, A.M., WESTWOOD, H.J., TAPLIN, D.M.R., "Residual Creep Life in Low Alloy Ferritic Steels", Canadian Metall. Quarterly, **18** (1979) 49-56.

[186] STUBBE, J., VAN MELSEN, C., "Evaluation of the Residual Life of Steels Under Creep by Short Term Creep Tests", em **Restlevetidskonference**, Copenhagen, March, 1980.

[187] CANE, B.J., WILLIAMS, J.A., "Remaining Life Prediction of High Temperature Materials", Int. Mat. Rev., **32** (1987) 241-262.

[188] TODD, J.A., "The Early Stages of Tempering in a 3Cr-1.5Mo Steel", Scripta Metall., **20** (1986) 269-274.

[189] LUNDIN, C.D., WANG, Y., "Repair Welding of Service Exposed Cr-Mo Steel Weldments", WRC Bulletin, **348** (1989) 1-39.

[190] LUNDIN, C.D., KHAN, K.K., YANG, D., HILTON, S., ZIELKE, W., "Failure Analysis of a Service-Exposed Hot Reheat Steam Line in a Utility Steam Plant", WRC Bulletin, **354** (1990) 1-38.

[191] LUNDIN, C.D., KHAN, K.K., YANG, D., "Reports on Heat Treatment of Steels Used in Boiler and Pressure Vessel Applications: Report Nº1 - Carbon Migration in Cr-Mo Weldments Effect on Metallurgical Structure and Mechanical Properties", WRC Bulletin, **407** (1995) 1-50.

[192] de HOFF, R.T., "Statistical Background of Quantitative Metallography", em **Quantitative Microscopy**, R.T. de Hoff e F.N. Rhines (Eds.), McGraw-Hill, New York, 1968, pag. 12-44.

[193] UNDERWOOD, E.E., "Statiscally Exact Expressions for Points, Lines, Surfaces and Volumes", em **Quantative Stereology**, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, cap.2, pag.23-47.

[194] HILLIARD, J.E., "Measurement of Volume in Volume", em **Quantitative Microscopy**, R.T. de Hoff e F.N. Rhines (Eds.), McGraw-Hill, New York, 1968, pag. 45-76.

[195] ECKSTEIN, C.B., "Correlação Microestrutura Propriedades Mecânicas em Misturas Estáveis de Austenita e Martensita", **Tese de Mestrado**, Instituto Militar de Engenharia, 1982.

[196] ECKSTEIN, C.B.; GUIMARÃES, J.R.C., "Microstructure-Property Correlation in Martensite - Austenite Mixtures", J. Mat. Sci., **19** (1984) 3043-3048.

[197] SCHÜCKHER, F., "Grain Size", em **Quantitative Microscopy**, R.T de Hoff e F.N. Rhines (Eds.), McGraw-Hill, New York, 1968, pag. 201-266.

[198] de HOFF, R.T., "Measurement of Number and Average Size in Volume",em **Quantitative Microscopy**, R.T. de Hoff e F.N. Rhines (Eds.), McGraw-Hill, New York, 1968, pag. 129-150.

[199] API Publication 959, "Characterization Study of Temper Embrittlement of Chromium-Molybdenum Steels", **American Petroleum Institute**, Washington, USA, May 1982.

[200] BONTA, J.E., "Evaluation of 21/4 Cr – 1 Mo Weld Metals: Notch Toughness and Temper Embrittlement Characteristics", **in Chrome Moly Steel in 1976 on The Winter Annual Meeting of The American Society of Mechanical Engineers**, Edited by G.E. Smith, ASME, New York, New York, December, 1976, pag. 51-70.

[201] BRUSCATO, R., "Temper Embrittlement and Creep Embrittlement of 2¼Cr-1Mo Shieldedd Metal-Arc Weld Deposits", Weld. J., **49** (1970) 148s-156s.

[202] VISWANATHAN, R., "Effect of Sb, P, Si and B on the Microstructure and Creep Properties of Normalized and Tempered 1,25 Cr - 0,5 Mo Steels", Metall. Trans., **6A** (1975) 1135-1140.

[203] P. AUERKARI, J. SILLANP, P. KAUPPINEN, J. SALONEN, "Recent Experiences on the Non-Destructive Inspections of High Temperature

Equipment", **Seminário Internacional sobre Integridade de Equipamentos que Operam em Altas Temperaturas**, ABCM, Rio de Janeiro, 1989.

[204] AUERKARI, P., "Remanent Creep Life Estimation of Old Power Plant Steam Piping Systems", em **Proceedings of The ASME International Conference on Advances in Life Prediction Methods**, D.A. Woodford and J.R. Whitehead (Eds.), ASME, New York, USA, 1983, pag. 353-356.

[205] **ASTM Data Series Publication DS 6S2 - Supplemental Report on the Elevated-Temperature Properties of Chromium-Molybdenum Steels (An Evaluation of 2¼Cr-1Mo Steel)**, Prepared by G.V. Smith from Metal Properties Council, Edited by American Society for Testing and Materials, 1971, Philadelphia, USA, 139 pages.

[206] KRAUSS, G., THOMPSON, S.W., "Ferritic Microstructures in Continuously Cooled Low- and Ultralow-carbon Steels", ISIJ Int., **35** (1995) 937-945.

[207] **ASTM Data Series Publication DS 6S1 - Supplemental Report on the Elevated-Temperature Properties of Chromium-Molybdenum Steels**, Prepared by John A. VanEcho and Ward F. Simmons, Edited by American Society for Testing and Materials, N.J., June, 1966, USA, 66 pages.

[208] "Estimation of Remaining Tube Life", em **API Standard 530 - Calculation of Heater-Tube Thickness in Petroleum Refineries**, American Petroleum Institute, October 1996, 4th Edition, Appendix E, p. 113-115.

[209] YANG, J.R., HUANG, C.Y., CHIOU, C.S., "The Effect of Plastic Deformation and Cooling Rates on the Microstructural Constituents of an Ultra-low Carbon Bainitic Steel", ISIJ Int., **35** (1995) 1013-1019.

[210] LUNDIN, C.D., KHAN, K.K., "Effect of Heat Treatment on the Elevated Temperature properties of a 2 1/4Cr-1Mo Submerged Arc Weldment", WRC Bulletin, **405** (1995) 1-45.

[211] LUNDIN, C.D., WANG, Y., "Repair Welding of Service Exposed Cr-Mo Steel Weldments", WRC Bulletin, **348** (1989) 1-39.

[212] LUNDIN, C.D., KHAN, K.K., YANG, D., HILTON, S., ZIELKE, W., "Failure Analysis of a Service-Exposed Hot Reheat Steam Line in a Utility Steam Plant", WRC Bulletin, **354** (1990) 1-38.

[213] LUNDIN, C.D., KHAN, K.K., YANG, D., "Reports on Heat Treatment of Steels Used in Boiler and Pressure Vessel Applications: Report Nº1 - Carbon Migration in Cr-Mo Weldments Effect on Metallurgical Structure and Mechanical Properties", WRC Bulletin, **407** (1995) 1-50.

[214] de SOUZA, L.F.G., "Efeito do Manganês na Susceptibilidade à Fragilização pelo Revenido em Metal de Solda de Aço 2,25%Cr-1,0%Mo", **Tese de Doutorado**, COPPE-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1996.

[215] ERWIN, W.E., KERR, J.G., "The Use of Quenched and Tempered 2 1/4Cr-1 Mo Steel for Thick Wall Reactor Vessels in Petroleum Refinery Processes: An Interpretative Review of 25 Years of Research and Application", WRC Bulletin, **275** (1982) 1-63.

[216] BYNUM, J.E., ELLIS, F.V., ROBERTS, B.W., "Tensile and creep Properties for na Annealed Versus Normalized and Tempered 21/4 Cr – 1 Mo Steel Plate", **in Chrome Moly Steel in 1976 on The Winter Annual Meeting of The American Society of Mechanical Engineers**, Edited by G.E. Smith, ASME, New York, New York, December, 1976, pag. 1-28.

[217] **ASTM Data Series Publication DS 6S2 - Supplemental Report on the Elevated-Temperature Properties of Chromium-Molybdenum Steels (An Evaluation of 2¼Cr-1Mo Steel)**, Prepared by G.V. Smith from Metal Properties Council, Edited by American Society for Testing and Materials, 1971, Philadelphia, USA, 139 pages.

[218] **ASTM Data Series Publication DS 6S1 - Supplemental Report on the Elevated-Temperature Properties of Chromium-Molybdenum Steels**, Prepared by John A. VanEcho and Ward F. Simmons, Edited by American Society for Testing and Materials, N.J., June, 1966, USA, 66 pages.

[219] NEUBAUER, B., "The RWTÜV Restlife Estimation Procedure", **em Encontro sobre Análise de Componentes Estruturais em Temperaturas Elevadas (ACETE),** LNCC-CNPq, Rio de Janeiro, 1983, vol.II, pag. 611-634.

[220] NEUBAUER, B., WEDEL, U., "Prevention of Creep Fracture in Components", in **Fracture Prevention in Energy and Transport Systems**, Rio de Janeiro, Brazil, November, 1983.

[221] NEUBAUER, B., WEDEL, U., "Restlife Estimation of Creeping Components by Means of Replicas", in **ASME International Conf. on Advances in Life Prediction Methods**, New York, April, 1983.

[222] NEUBAUER, B.,"Criteria for Prolonging the Safe Operation of Structures Through the Assessment of the Onset of Creep Damage Using Nondestructive Metallographic Measurements", in **Proc. of The Intern. Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Strustures**, held at University College, Swansea, March, 1981, pag. 617-619.

[223] ARNSWALD, W., BLUM, R., NEUBAUER, B., POULDEN, K.E., "Application of Structural Surface Examination for the Testing of Power Plant Components Subjected to Creep Stress", VGB KRAFTWERKSTECHNIK, **7** (1979) 537-548.

[224] NEUBAUER, B., "Surface Flaw Analysis by Nondestructive Metallography", presented in **QualTest - I**, Pittsburgh, October, 1982.

[225] NEUBAUER, B., BIETENBECK, F., "The Potential of Medium- and Long-Term Life Predictions for High-Temperarture Components in Power Plants", Int. J. Pres. Ves. & Piping, **39** (1989) 57-72.

[226] P. AUERKARI, J. SILLANP, P. KAUPPINEN, J. SALONEN, "Recent Experiences on the Non-Destructive Inspections of High Temperature Equipment", **Seminário Internacional sobre Integridade de Equipamentos que Operam em Altas Temperaturas**, ABCM, Rio de Janeiro, 1989.

[227] R. VISWANATHAN, "Residual Life Techniques for Plant Life Extension", Mat. Sci. Eng., **A103** (1988) 131-139.

[228] AUERKARI, P., BORGGREN, K., SALONEN, J., “Reference Micrographs for Evaluation of Creep damage in Replica Inspections”, NT Techn Report 170, **NORDTEST**, 1992, p.40.

[229] GOOCH, D.J., "CEGB Procedures and Techniques for Plant Life Extension", in **Seminar on Remanent Life – Instituto de Soldadura e Qualidade**, Lisbon, Portugal, March, 1988.

[230] BAKER, R.G., NUTTING, J., “The Tempering of 21/4%Cr-1,0%Mo Steel after Quenching and Normalizing”, JISI, **192** (1959) 257-268.

[231] VARIN, R.A.; HAFTEK, J., "Structural Changes in a Ferritic Heat-Resistant Steel After Long-Term Service", Mat. Sci. Eng., **62** (1984) 129-136.

[232] GOPE, N., MUKHERJEE, T., SARMA D.S., “Influence of Long-Term Aging and Superimposed Creep Stress on the Microstructure of 0.50Cr-0.50Mo-0.25V Steel”, Metall. Trans., **23A** (1992) 2193-2204.

[233] GOPE, N., MUKHERJEE, T., SARMA, D.S., “Influence of Long-Term Aging at 520^{o}C and 560^{o}C and the Superimposed Creep Stress on the Microstructure of 1.25Cr-0.5Mo Steel”, Metall. Trans., **23A** (1992) 221-235.

[234] GOPE, N., CHATTERJEE, A., MUKHERJEE, T., SARMA, D.S., “Influence of Long-Term Aging and Superimposed Creep Stress on the Microstructure of 2.25Cr-Mo Steel”, Metall. Trans., **24A** (1993) 315-326.

[235] TU, S.-T., WU, R., SANDSTRÖM, R., “Design Against Creep Failure for Weldments in 0.5Cr0.5Mo0.25V Pipe”, Int. J. Pres. Ves. & Piping, **58** (1994) 345-354.

[236] ECKSTEIN, C.B., "Correlação Microestrutura Propriedades Mecânicas em Misturas Estáveis de Austenita e Martensita", **Tese de Mestrado**, Instituto Militar de Engenharia, 1982.

[237] ECKSTEIN, C.B.; GUIMARÃES, J.R.C., "Microstructure-Property Correlation in Martensite-Austenite Mixtures", J. Mat. Sci., **19** (1984) 3043-3048.

[238] GURLAND, J., "A Structural Approach to The Yield Strength of Two-Phase Alloys with Coarse Microstructures", Mater. Sci. Eng., **40** (1979) 59-71.

[239] ANAND, L., GURLAND, J., "Effect of Internal Boundaries on The Yield Strengths of Spheroidized Steels", Metall. and Mater. Trans., **7A** (1976) 191-197.

[240] CRIBB, W.R., "Quantitative Metallography of Poly-Phase Microstructures", Scripta Metall. and Mater., **12** (1978) 893-898.

[241] MANNAN, S.L., LAHA, K., "Creep Behaviour of Cr-Mo Steel Weldments", Trans. Indian Inst. Met., **49** (1996) 303-320.

[242] WESTWOOD, H.J., "Quantitative Microstructural Studies on Creep-Cracked Main Steam Line Weldment"**, First International Conference on Microstructures and Mechanical Properties of Aging Materials**, Edited by P.K. Liaw, R. Viswanathan, K.L. Murty, E.P. Simonen and D. Frear, Chicago, November, 1992, pages 155-165.

[243] ARGON, A.S., "Intergranular Cavitation in Creeping Alloys", Scripta Metall., 17 (1983) 5-12.

[244] VISWANATHAN, R., FOULDS, J., "Accelerated Stress Rupture Testing for Creep Life Prdiction – Its Value and Limitations", J. Press. Vessel Tech., **120** (1998) 105-115.

[245] HART, R.V., "The Effect of Prior Creep on the Rupture Properties of Power Plant Alloys and the Use of Such Properties to Determine Remaining Creep Life", **I. Mech. E.**, 1980, Paper C207/80, pp. 207-216.

[246] MASUYAMA, F., NISHIMURA, N., "Creep Damage Simulation Test and Creep Life Assessment System for Elevated Temperature Plant Components", ISIJ Int., 30 (1990) 885-893.

[247] VISWANATHAN, R., GEHL, S.M., “Effect o Ageing on the Creep Rupture Behavior of Steels”, First International Conference on Microstructures and Mechanical Properties of Ageing Materials, P.K. Liaw ED., TMS, Warrendale, 1992, PA, USA, pp 35-41.

[248] BICEGO, V., “Creep Damage Assessment and Residual Life Estimation by Mechanical Testing”, **ECF-8, Fracture Behavior and Design of Materials and Structures**, Vol. III, Engineering Materials Advisory Services Ltd., UK, pp. 1167-1183.

[249] NAKASHIRO, M., “Evaluation of Long Term Creep Strength of 2.25Cr-1Mo Heat Transfer Tube in Actual Service Stress Level Range”, ISIJ Int., **30** (1991) 823-838.

[250] VISWANATHAN, R., FOULDS, J., “Accelerated Stress Rupture Testing for Creep Life Prdiction – Its Value and Limitations”, J. Press. Vessel Tech., **120** (1998) 105-115.