

NOVA GERAÇÃO DE AÇOS FERRÍTICOS Fe-Cr-W(V) - ANÁLISE DA EVOLUÇÃO  
MICROESTRUTURAL E COMPORTAMENTO MECÂNICO SOB CONDIÇÕES DE  
FLUÊNCIA

Maurício Barreto Lisboa

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. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

---

Prof. Luiz Carlos Pereira, D.Sc.

---

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

---

Prof. André Luíz Pinto, D.Sc.

---

Dr. Eduardo Torres Serra, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JULHO DE 2007

LISBOA, MAURÍCIO BARRETO

Nova Geração de Aços Ferríticos  
Fe-Cr-W(V) – Análise da Evolução  
Microestrutural e Comportamento  
Mecânico Sob Condições de Fluência  
[Rio de Janeiro] 2007

VIII, 213 p., 29,7 cm (COPPE/UFRJ,  
D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de  
Materiais, 2007)

Tese – Universidade Federal do Rio  
de Janeiro, COPPE

1. Aços ferríticos Fe-Cr-W(V)
2. Caracterização Microestrutural e  
Mecânica

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

A Deus, que me presenteou com o bem mais precioso, a minha família,  
A Marley, meu pai e exemplo de caráter, meu herói, melhor amigo e maior  
incentivador, cujos ensinamentos estarão sempre conduzindo minhas ações por toda a  
minha vida,  
A Nely, minha mãe, que traduz perfeitamente o verbo amar em cada palavra e gesto,  
A minha esposa Janaína que me levantou do chão, colocou no colo, e me deu forças  
para continuar lutando, quando eu mais precisei,  
Aos meus filhos, Isabella, Pedro Henrique e Felipe, presentes de Deus e fonte diária  
de vida e felicidade.

## AGRADECIMENTOS

Ao amigo e professor Luiz Henrique de Almeida, pelo apoio em todos os momentos e pela incrível capacidade de ignorar obstáculos. Onde vários enxergam problemas e demonstram desânimo, ele simplesmente segue em frente e encontra soluções.

Ao amigo engenheiro Wagner Ferreira Lima, por não ter desanimado e permanecido a frente da parte experimental da tese, em um período que muito pouca coisa importava para mim.

À ENGEMASA, na pessoa do engenheiro Luiz Antonio, por ter fornecido todo o material para a execução dos estudos, sem o qual nada teria sido realizado.

À Roberta e aos estagiários Juliana, Flavio, Gabriel e Isabella pela preparação das inúmeras amostras e à Monique pela digitalização dos negativos.

À amiga engenheira Fernanda Figueiredo, pelo inestimável apoio na fase de consolidação dos resultados da tese.

Ao amigo engenheiro Gláucio Pasquale Rigueira, pela valorosa consultoria gramatical constante e pela correção da tese pelos caminhos obscuros da língua portuguesa.

À amiga engenheira Heloísa Furtado pelo apoio técnico e por ter viabilizado este trabalho junto ao CEPEL.

Ao Dr. Eduardo Serra, que sempre me apoiou na minha busca por desenvolvimento profissional e intelectual, assumindo algumas vezes a responsabilidade pessoal para que isso pudesse ocorrer.

Ao CEPEL, pela disponibilização de equipamentos e recursos para a realização deste trabalho.

Ao IME, pela cessão do microscópio eletrônico de transmissão.

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

NOVA GERAÇÃO DE AÇOS FERRÍTICOS Fe-Cr-W(V) - ANÁLISE DA EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL E COMPORTAMENTO MECÂNICO SOB CONDIÇÕES DE FLUÊNCIA

Maurício Barreto Lisboa

Julho/2007

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho, estudou-se o comportamento microestrutural e mecânico de ligas Fe-Cr-W(V), baseando-se a análise nas alterações da composição química do aço 2,25Cr-1,6W-V(Nb) (A213 T23) visando à identificação dos efeitos da presença do B, da elevação dos teores de W e da redução dos teores de Mo. Além destes, foi efetuada a correlação entre degradação microestrutural e comportamento mecânico, avaliando o papel da precipitação dos carbonetos na resistência à fluência destas ligas. Essas alterações são a base para o desenvolvimento da nova família de aços ferríticos Cr-W, que potencialmente surgem em substituição aos tradicionais Cr-Mo. Para isso, foram fundidas, inicialmente, três ligas com composição química controlada, particularizando as concentrações de Mo, W e B, posteriormente forjadas na forma de barras e tratadas termicamente de modo a obter-se uma estrutura bainítica. A seguir, diferentes lotes de corpos de prova foram submetidos a tratamentos de envelhecimento artificial em temperaturas de até 650°C por períodos de até 5000h. Procedeu-se então à uma caracterização microestrutural através de microscopia de luz visível e eletrônica de varredura e transmissão. As propriedades mecânicas foram caracterizadas através de ensaios de dureza, tração e fluência. Este estudo possibilitou a identificação do papel do B na alteração das rotas de precipitação de carbonetos, da degradação da resistência à fluência devido à ausência de Mo e da faixa de concentração adequada de W. Foi identificado também, que os finos carbonetos com estequiometria (V,Nb)C e o W em solução sólida, são as principais variáveis metalúrgicas responsáveis pela resistência à fluência nas ligas estudadas.

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

NEW GENERATION OF THE Fe-Cr-W (V) FERRITIC STEEL - ANALYSIS OF THE MICROSTRUCTURAL EVOLUTION AND MECHANICAL BEHAVIOR UNDER CREEP CONDITIONS

Maurício Barreto Lisboa

July/2007

Advisor: Luiz Henrique de Almeida

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this work the microstructural and mechanical behavior of Fe-Cr-W(V) steels was studied. The analysis was focused on the chemical composition changes on 2,25Cr-1,6W-V (Nb) (A213 T23) based steel by evaluating the effect of B, the rise of W amount and the Mo reduction. Besides, the microstructural degradation and mechanical behavior were correlated, by evaluating the role of the carbides precipitation in the creep strength of these alloys. These changes are the basis for the new Cr-W ferritic steel development, which will potentially replace the conventional Cr-Mo steels. In the present work three different steels with controlled chemical compositions were investigated. These steels had been previously cast and forged in the form of bars, which were further heat treated in order to get a bainitic structure. Different lots of test bodies were submitted to artificial aging at temperatures up to 650°C for 5000h. Microstructural characterization was performed by optical microscopy as well as scanning and transmission electron microscopy. The mechanical properties were obtained through of hardness, tensile and creep tests. This study allowed the identification of the role of B in the change of carbides precipitation routes, the degradation of the creep strength due the Mo absence and the adequate W concentration. It was also identified that the fine carbides precipitation with (V,Nb)C stoichiometry and the W in solid solution act as main metallurgical variables for the creep strength in the studied alloys.

## ÍNDICE

	PG.
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
2.1 - Histórico da Evolução dos Aços Ferríticos Cr-Mo	05
2.2 - Efeito dos Elementos de Liga nos Aços Ferríticos Cr-Mo	08
2.3 - A precipitação nos Aços Cr-Mo	17
2.4 - Evolução dos Carbonetos nos Aços Cr-Mo	20
2.5 - Características dos Aços Ferríticos Modificados	23
2.5.1 - Aços 2,25Cr	23
2.5.2 - Aços 9Cr	27
2.5.3 - Aços 12Cr	34
2.6 - Efeito da Substituição do Mo pelo W em Aços Ferríticos 2,25Cr	37
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1 - Materiais	46
3.2 - Fundição das ligas e processamento termomecânico	47
3.3 - Codificação dos corpos de prova	48
3.4 - Ensaio de recebimento	49
3.4.1 - Análise química	49
3.4.2 - Caracterização macrográfica	49
3.5 - Tratamentos térmicos de homogeneização e otimização de propriedades mecânicas	51
3.6 - Usinagem dos corpos de prova e tratamentos térmicos de envelhecimento	52
3.7 - Caracterização mecânica	53
3.7.1 - Ensaio de tração	53

3.7.2 - Ensaio de dureza Vickers	56
3.7.3 - Ensaio de fluência	58
3.8 - Caracterização microestrutural	62
3.8.1 - Metalografia por microscopia de luz visível e eletrônica de varredura	62
3.8.2 - Microscopia eletrônica de transmissão e análise por dispersão de energia de raios-X (EDS)	65
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1 - Análise química das ligas produzidas	71
4.2 - Análise Macrográfica	72
4.3 - Ensaio de tração	77
4.4 - Ensaio de dureza Vickers	84
4.5 - Ensaio de fluência	88
4.6 - Microscopia de luz visível	97
4.7 - Microscopia eletrônica de varredura	121
4.8 - Microscopia eletrônica de transmissão e análise por dispersão de energia de raios-X (EDS)	140
4.9 - Sumário	194
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	204
CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	206

## 1. INTRODUÇÃO

A busca pela redução dos custos de combustível e a crescente demanda pela limitação das emissões de CO<sub>2</sub> faz do projeto de plantas termelétricas mais eficientes uma área de constante investimento em pesquisa. Atualmente as termelétricas operam com eficiência na ordem de 40%, limitada, em grande parte, pelos aços Cr-Mo convencionais utilizados na fabricação das tubulações e *boilers*. Estes, apresentam perda considerável de resistência à fluência quando submetidos a temperaturas e pressões de trabalho, superiores a 550°C e 22MPa, respectivamente. A operação nessas condições mais severas pode elevar a eficiência das usinas para a faixa de 45 a 48%. A perspectiva para que isso aconteça está no uso de novas ligas, cuja pesquisa e desenvolvimento está sendo suportado, particularmente no Japão, Estados Unidos e Inglaterra, por programas nacionais de pesquisa e desenvolvimento em parcerias entre Universidades e indústrias privadas. Estas ligas devem aliar, fundamentalmente, resistência à fluência, resistência mecânica, resistência a ambientes corrosivos e tenacidade.

O uso de novos aços, que possam permitir a operação das chamadas Usinas Ultra Supercríticas, requer que os mesmos cheguem a operar a uma temperatura de 650°C e pressão de 32MPa, o que representaria, somente em termos de redução de emissão de CO<sub>2</sub>, um volume de 1x10<sup>7</sup> toneladas ao longo da vida útil de um sistema de 800MW.

Para que as temperaturas de operação destas usinas atinjam estes valores, as temperaturas nas paredes d'água, por exemplo, atingirão valores próximos a 570°C, com picos de temperatura esperados de até 600°C por curtos períodos de tempo, ao contrário dos atuais 400°C.

Dentre os aços ditos resistentes a altas temperaturas, a escolha pela família dos aços ferríticos se destaca pelo seu baixo coeficiente de dilatação térmica, que, para esse tipo de operação, é uma propriedade fundamental. A partir dos anos 40, os aços ferríticos Cr-Mo vêm sendo empregados na maioria das plantas termelétricas ao redor do mundo, desde os 2,25Cr-1Mo até os 9Cr-1Mo, este último aprovado por norma para uso em tubulações pela ASTM em 1984.

No início da década de 90, o Japão iniciou o desenvolvimento e a comercialização em pequena escala de aços Cr-W, caracterizados como uma nova

geração de ferríticos com adição de W. Estes aços têm composição basicamente igual aos convencionais 2,25Cr-1Mo e 9Cr-1Mo, com substituição quase total do Mo pelo W. A esta alteração, somada à pequenas adições de outros elementos de liga, como o B e Re, são atribuídas a melhoria da performance dos agora considerados limitados Cr-Mo. Com o lançamento no mercado dos aços HCM2S (T-23), NF616 (T92) e HCM12A (T122), como exemplos, uma nova série de aços com essas características vem sendo desenvolvida ao redor do mundo. Atualmente, alguns componentes de usinas termelétricas, como coletores de superaquecedores e painéis de paredes d'água, fabricados na ligas ASTM A213 T-23 e ASTM A335 P23, encontram-se em testes em plantas termelétricas no Japão e na Inglaterra.

O papel do W nestes aços ferríticos resistentes a alta temperatura é semelhante ao do Mo na condução do endurecimento por solução sólida e por precipitação. Entretanto, o W, em solução sólida, em altas temperaturas, é mais estável que o Mo, não favorecendo a sua retirada para o coalescimento dos carbonetos de Cr. Além disso, reduz a taxa de autodifusão da matriz e aumenta o número de pontos para a nucleação de precipitados do tipo MC. Nas ligas até o presente estudadas, o teor do W está empiricamente limitado, pelo efeito de redução da tenacidade, em teores próximos a 3%.

Os aços Cr-W vêm despertando o interesse também da indústria nuclear, em função da baixa energia de ativação do W em comparação ao Mo. Além deste efeito preponderante, os aços Cr-W apresentam menor efeito de fragilização por radiação neutrônica. Na indústria petroquímica, estes aços também poderão propiciar uma redução considerável de custos pela diminuição das dimensões dos componentes e pela maior facilidade de montagem.

O aço ASTM A213 T23 (2,25Cr-1,6W) tem praticamente o dobro do limite de resistência à fluência do ASTM A213 T22 (2,25Cr-1Mo) e, pelo seu reduzido teor de carbono, pode ser soldado sem pré-aquecimento ou pós-aquecimento, em função da impossibilidade de formação martensítica, o que é uma grande vantagem para as aplicações citadas acima.

Dessa foram, é fundamental desenvolver o conhecimento sobre esta nova classe de aços que, potencialmente, tende a se tornar substituta dos quase onipresentes 2,25Cr-1Mo, que têm sido a base de construção das indústrias de geração termelétrica e petroquímica ao longo das últimas cinco décadas, possuindo, só em um instituto de

normalização, a ASTM, por exemplo, doze normas relacionadas a diferentes aplicações.

Com esse objetivo, estudou-se o comportamento microestrutural e mecânico de três ligas do tipo Fe-Cr-W(V), fabricadas para o presente trabalho, enfocando a análise no efeito das alterações da composição química destes em comparação aos dados disponíveis na literatura para o aço 2,25Cr-1,6W-V(Nb) (ASTM A213 T23), particularmente na redução dos teores de Mo, na presença do elemento boro e no aumento do teor de tungstênio. Uma análise mais geral em comparação a outros aços de classes Cr-W e Cr-Mo também é abordada. Fez-se também um estudo para avaliar a correlação entre a degradação microestrutural e o comportamento mecânico com o papel da precipitação de carbonetos na resistência à fluência das três ligas fabricadas.

Para isso, inicialmente foram fundidas três ligas, com composição química controlada, na ENGEMASA<sup>1</sup>, posteriormente forjadas a quente na forma de barras cilíndricas e tratadas termicamente de modo a obter-se uma estrutura bainítica. As três ligas foram, então, caracterizadas mecanicamente pela medição de dureza Vickers e pela realização de ensaios uniaxiais de tração e de ruptura por fluência, na temperatura ambiente e nas temperaturas de 550°C, 600°C e 650°C. A caracterização microestrutural empregou microscópios óticos, microscópio eletrônico de varredura e microscópio eletrônico de transmissão.

Posteriormente, efetuou-se um envelhecimento artificial nas temperaturas de 550°C, 600°C e 650°C, por períodos de 1000h, 3000h e 5000h e novamente as ligas foram submetidas à caracterização mecânica através dos ensaios de dureza Vickers e de ruptura por fluência e microestrutural, utilizando-se as mesmas técnicas descritas acima.

Os resultados mostraram que, mesmo com as alterações de composição química promovidas, as três ligas fabricadas apresentaram propriedades de resistência mecânica e de resistência à fluência comparáveis à ASTM A213 T23 e consideravelmente superiores às da liga ASTM A213 T22. O B presente em duas ligas atua na estabilização dos carbonetos  $M_{23}C_6$  e MC e o aumento do teor de W leva a uma precipitação excessiva de carbonetos nas estequiometrias  $M_{23}C_6$  e  $MC_3$ , sem

---

<sup>1</sup> ENGEMASA – Engenharia e Materiais Ltda., R. Ernesto Cardinalli, 333 – CEP:13571-390 – São Carlos – SP.

benefícios claros para a resistência à fluência. A redução do teor de Mo aparentemente promove a diminuição da resistência à fluência após o envelhecimento, por facilitar a retirada de W da solução sólida.

A busca por metodologias de correlação entre a perda da resistência à fluência com as alterações microestruturais e com as reduções consistentes dos valores de dureza Vickers, a exemplo dos aços perlíticos, não logrou êxito, em função das tênues variações microestruturais e da dureza observadas nos aços bainíticos produzidos, ao longo dos mais críticos estágios de envelhecimento.

Esta tese se enquadra na linha de pesquisa 'Desenvolvimento de aços para altas temperaturas', do grupo de pesquisa da UFRJ 'Desenvolvimento de aços e ligas especiais', liderado pelo professor Luiz Henrique de Almeida desde 1987.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Histórico da Evolução dos Aços Ferríticos Cr-Mo para Aplicação em Altas Temperaturas.

A meta de melhoria da eficiência de plantas termelétricas, pelo aumento da temperatura e pressão do fluido de trabalho, vem sendo perseguida por muitas décadas. Por exemplo, uma planta termelétrica que opere a 538°C/18,5MPa, pode ter aumentada a sua eficiência em 6% ao alterar a sua condição de operação para 593°C/30MPa. A 650°C o ganho em eficiência situa-se em 8%.

Existem termelétricas originalmente construídas para a operação em condições de operação de 610°C–650°C e 32MPa que estão em funcionamento desde o final da década de 50. Entretanto, esta especificação de projeto não pôde ser aplicada por diversos problemas mecânicos e metalúrgicos originados pelo uso de aços austeníticos empregados em componentes operando em altas temperaturas. Estes aços apresentam baixa condutividade e alto coeficiente de expansão térmica, que resultam em altos gradientes de tensões térmicas e trincas de fadiga. Em função destes problemas, que provocavam uma indisponibilidade freqüente de operação destas plantas termelétricas, ocorreu uma interrupção no interesse em fabricar plantas supercríticas (593°C/30MPa) e ultra super críticas (650°C/34MPa). Conseqüentemente a maior parte das unidades, tanto as já construídas como as subseqüentes foram revertidas para condições de operação subcrítica (525°C/17MPa).

A crise do petróleo e mais recentemente as pressões ambientais propiciaram o cenário para uma busca por novas soluções envolvendo materiais resistentes a altas temperaturas que pudessem operar em elevadas tensões. Dentre estes o desenvolvimento dos aços ferríticos ganharam destaque em aplicações envolvendo paredes membranas, tubulações e coletores de grande espessura de parede.

A seguir será apresentado um breve histórico do desenvolvimento dos aços ferríticos empregados em altas temperaturas nos últimos 60 anos.

A primeira liga de aço 2,25Cr-1Mo foi desenvolvida nos anos 40 [1]. Desde então, este aço tem sido largamente empregado em componentes que operam em altas temperaturas, como vasos de pressão para plantas geradoras de energia elétrica

e refinarias. Até 1950, esta liga ferrítica era a mais utilizada em aplicações envolvendo altas temperaturas. Entretanto, alguns componentes fabricados com este aço apresentaram resultados insatisfatórios de comportamento em fluência e corrosão nos EUA e na Europa.

A busca pela superação das limitações do aço 2,25Cr-1Mo deu origem às variadas famílias de aços modificados. O primeiro aço nesta linha foi desenvolvido entre 1955 e 1960 e chamava-se EM12. A sua composição química final era 9Cr-2Mo com adições de nióbio e vanádio. Entretanto, a longo prazo essa liga ferrítica transforma-se numa estrutura duplex com baixa resistência ao impacto. Essa é a razão pela qual o EM12 nunca pôde ser usado em componentes mais finos, como chapas, por exemplo.

Nos anos de 1970, o Departamento de Energia dos Estados Unidos financiou o desenvolvimento do aço 9Cr-1Mo. Este aço 9Cr-1Mo é superior ao EM12 tanto no aspecto técnico quanto econômico. As principais diferenças na composição química, nesse caso, são o teor de Mo (reduzido a 1%) e o baixo teor de Nb e V além do controle da quantidade de N.

Em 1984, a ASTM aprovou o aço 9Cr-1Mo modificado para uso em tubulações, sendo codificado como A335 P91. O aço ASTM A335 P91 é aplicado basicamente em áreas de serviço extremo de caldeiras e instalações petroquímicas, como superaquecedores e reaquadadores. Em caldeiras modernas, que operam com combustíveis fósseis, a temperatura de operação gira em torno de 550°C. O aço 9Cr-1Mo modificado caracteriza-se pela excelente resistência à corrosão, o que resultou na recomendação de engenheiros projetistas para o seu uso em paredes d'água quando as caldeiras operarem com carvão altamente corrosivo.

O desenvolvimento dos aços 12Cr ocorreu aproximadamente no final dos anos 60. Siderúrgicas alemãs desenvolveram o aço 12%Cr, chamado de X20CrMoV12.1, ou simplesmente X20, para aplicações em altas temperaturas competindo com o EM12 (9Cr-2Mo). A principal vantagem do X20 em relação ao EM12 é a estrutura martensítica, que permite a sua utilização em tubos finos. Entretanto, a tensão de ruptura em fluência do X20 é inferior à do EM12 a 520°C, e, mais importante, o X20 foi prejudicado por sua baixa soldabilidade em razão do alto teor de carbono. No entanto, ele é ainda largamente usado pelos fabricantes de caldeiras europeus, especialmente na Alemanha e na Inglaterra.

A Figura 2.1 apresenta o histórico da evolução dos aços ferríticos na comparação com os austeníticos. O diagrama plota a resistência à fluência em 100.000h a 600°C em função do ano de desenvolvimento do aço. A geração a que os aços ferríticos são enquadrados é função da faixa de resistência à ruptura por fluência.

A quase totalidade dos aços utilizados nos equipamentos submetidos a altas temperaturas é de 1ª geração, que se caracteriza por uma resistência à ruptura máxima de 60MPa à 600°C. Os aços de 2ª geração, que já se encontram em operação, os quais apresentam um limite de resistência da ordem de 100MPa, são empregados basicamente em superaquecedores e rea aquecedores das usinas termelétricas construídas a partir da década de 90.

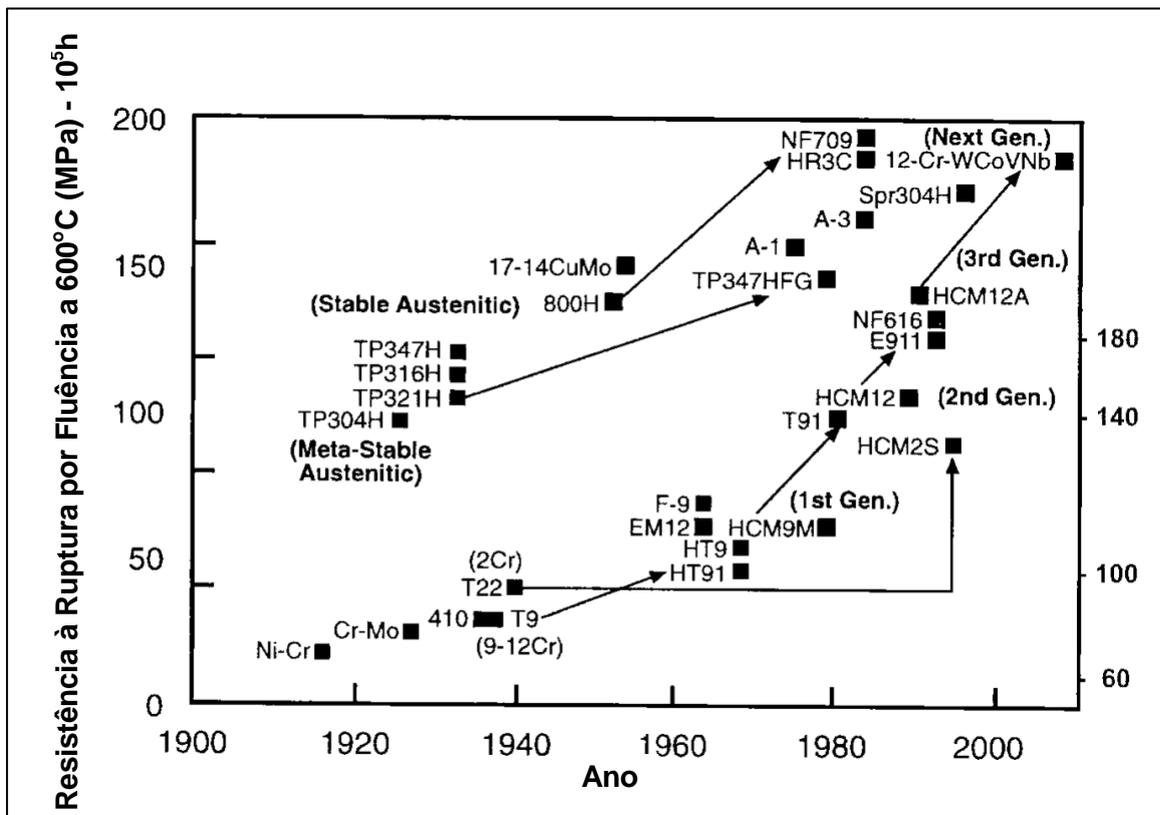


Figura 2.1 – Histórico da evolução do aumento da resistência à fluência dos aços utilizados em altas temperaturas [2].

A mais importante contribuição da segunda geração de aços ferríticos foi a otimização da composição química (C, V e Nb). A terceira geração foi caracterizada pelo baixo teor de carbono, a adição de W e as estruturas martensíticas, com precipitados MX, que conferem soldabilidade e performance. Para a quarta geração, a tensão de ruptura em fluência esperada é de 180MPa (26ksi), que têm sido alcançada

em laboratório através da adição de W e Co às ligas. Os aços de alta resistência 9-12Cr são substituídos pelo 18Cr-8Ni por razões econômicas, como a redução da espessura da parede dos tubos e a maior resistência à corrosão. Entretanto, os aços 9-12Cr recentemente desenvolvidos têm atingido resistência à fluência igual ou maior que a dos aços 18Cr-8Ni.

Exemplificando os avanços provenientes destes novos aços, recentemente com a certificação pela ASME do HCM2S (2,25Cr-1,6W-V-Nb) como o aço T23, uma série de estudos vem sendo efetuados na otimização dos tratamentos térmicos, composição química e soldabilidade destes aços ferríticos de baixo custo que apresentam excelentes propriedades de resistência à fluência. Na disputa com o aço T22 (2,25Cr-1Mo) o T23 apresenta uma resistência 1,8 vezes superior quando ensaiado a 600°C, conforme pode ser observado na Figura 2.1. Além deste fato, o T23 pela sua estrutura bainítica e reduzido percentual de carbono, não requer tratamentos térmicos pré e pós-soldagem [3], além de possuir soldabilidade consideravelmente superior aos convencionais Cr-Mo. O Departamento de Energia dos EUA estima que somente com emprego desta família de aços (Fe-3Cr-W) a economia de energia até o ano de 2020 será de 20 trilhões BTU/ano [4]. A Tabela 2.1 apresenta a composição química nominal dos principais aços ferríticos utilizados em aplicações de alta temperatura.

**Tabela 2.1 – Composição química nominal dos aços ferríticos empregados em caldeiras**

Aços	ASME	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V	Nb	B	Cu
2,25Cr-1Mo	T22	0,12	0,3	0,45	2,25	1,0	-	-	-	-	-
2,25Cr-1,6WVNb	T23	0,06	0,2	0,45	2,25	0,1	1,6	0,25	0,05	0,003	-
9Cr-1Mo	T9	0,12	0,6	0,45	9,0	1,0	-	-	-	-	-
9Cr-1MoVNb	T91	0,10	0,4	0,45	9,0	1,0	-	0,20	0,08	-	-
9Cr-0,5Mo-2WVNb	T92	0,07	0,06	0,45	9,0	0,5	1,8	0,20	0,05	0,004	-
12Cr-1MoV	DIN X20CrMoV121	0,20	0,4	0,60	12,0	1,0	-	0,25	-	-	-
12Cr-0,4Mo-2WCuVNb	T122	0,11	0,1	0,60	12,0	0,4	2,0	0,20	0,05	0,003	1,0

## 2.2 Efeito dos Elementos de Liga nos Aços Ferríticos Cr-Mo

O carbono é o elemento que mostra o maior potencial para o aumento da resistência à fluência. Como a formação de carbonetos está envolvida com todas as propriedades mecânicas em altas temperaturas, o carbono tem um efeito importante na resistência à fluência decorrente do endurecimento por solução sólida e endurecimento por precipitação. Aumentando o teor de carbono de 0,15% para 0,20%,

melhoram as propriedades em fluência sem qualquer efeito significativo na soldabilidade. A Figura 2.2 mostra a resistência de ruptura por fluência em função do teor de carbono para um aço 2,25Cr-1Mo. Observa-se que aumentando a temperatura, o efeito endurecedor do carbono diminui. Essa dependência pode estar relacionada à aceleração do crescimento de carbonetos, à sua evolução decorrente do aumento da temperatura e ao empobrecimento da matriz, que perde elementos de liga que alimentam este crescimento.

Para o metal de solda do aço 9Cr modificado, é necessário um mínimo de 0,08% de C para que se obtenha uma adequada resistência à fluência [6]. A resistência à fluência é reduzida para o aço convencional com baixo teor de C já que são formadas quantidades insuficientes de precipitados  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$ . Entretanto, um aumento no teor de carbono resulta numa diminuição da tenacidade. Desta forma, o C é necessário ao aumento da resistência à fluência tanto para o metal de base quanto para o metal de solda, porém seu teor deve ser equacionado considerando o seu efeito sobre as demais propriedades do aço.

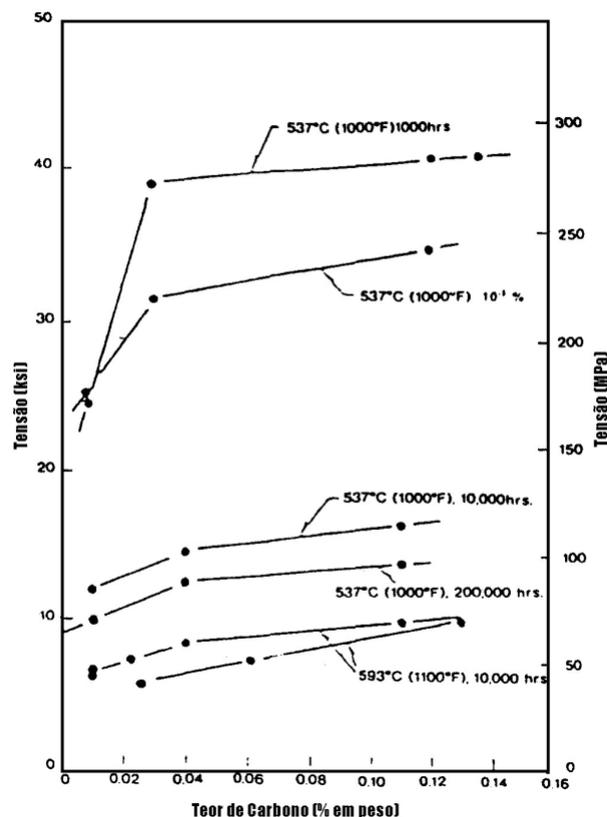


Figura 2.2 - Efeito do teor de carbono na resistência a ruptura e a fluência do aço 2,25Cr-1Mo [7].

O cromo é um dos principais elementos de liga nos aços Cr-Mo ferríticos para promover resistência à oxidação e tem como papel principal nos aços Cr-Mo de baixa liga a neutralização da tendência à grafitação promovida pelo Mo [3]. Entretanto, por ser um excelente formador de carbonetos, tende a retirar o Mo da matriz, reduzindo o endurecimento por solução sólida.

Apesar da perda de resistência à fluência relacionada à formação de carbonetos instáveis, a presença de carbonetos na matriz pode ser benéfica para a tensão de ruptura, principalmente se eles estiverem finamente dispersos e tiverem forma acicular. Os carbonetos formados com cromo ( $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$ ) não são estáveis em altas temperaturas, já que eles esferoidizam facilmente e crescem rapidamente formando grandes blocos. O espaçamento entre os carbonetos fica maior do que o necessário para reter as discordâncias diminuindo, então, a possibilidade de endurecer a matriz.

O efeito do teor de Cr na resistência a ruptura por fluência é apresentado na Figura 2.3 [10]. A resistência à fluência (1000 h) do aço Cr-1Mo decresce rapidamente até atingir 5% e então aumenta levemente para teores de Cr superiores a 5%.

A Figura 2.4 sumariza os efeitos dos teores de Cr nas tensões de ruptura e de escoamento dos aços Cr-Mo, verifica-se que teores de Cr mais baixos são mais adequados para efeitos de aumento da resistência mecânica.

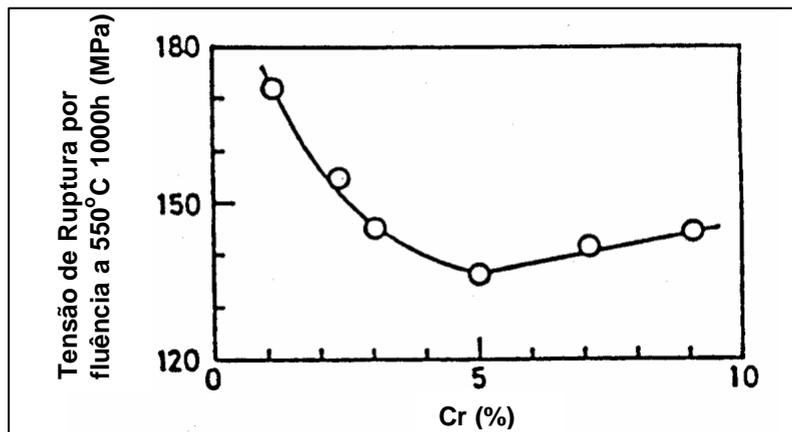
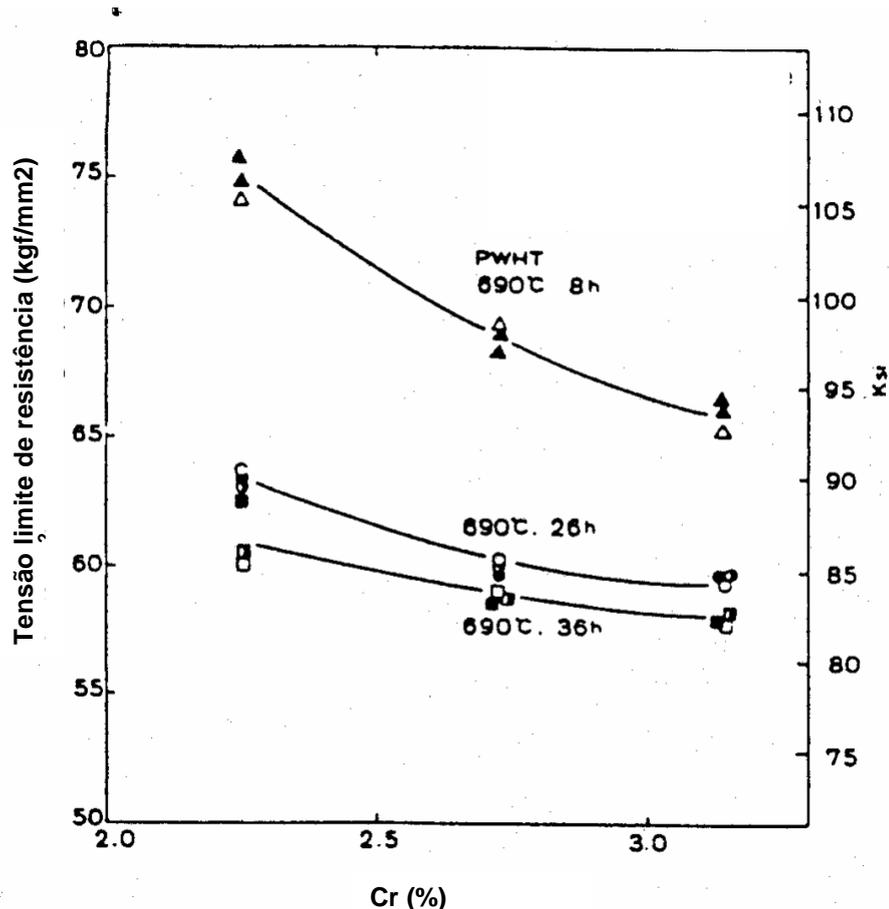


Figura 2.3 – Efeito dos teores de Cr na resistência à fluência do aço Cr-1Mo a 550°C [10].

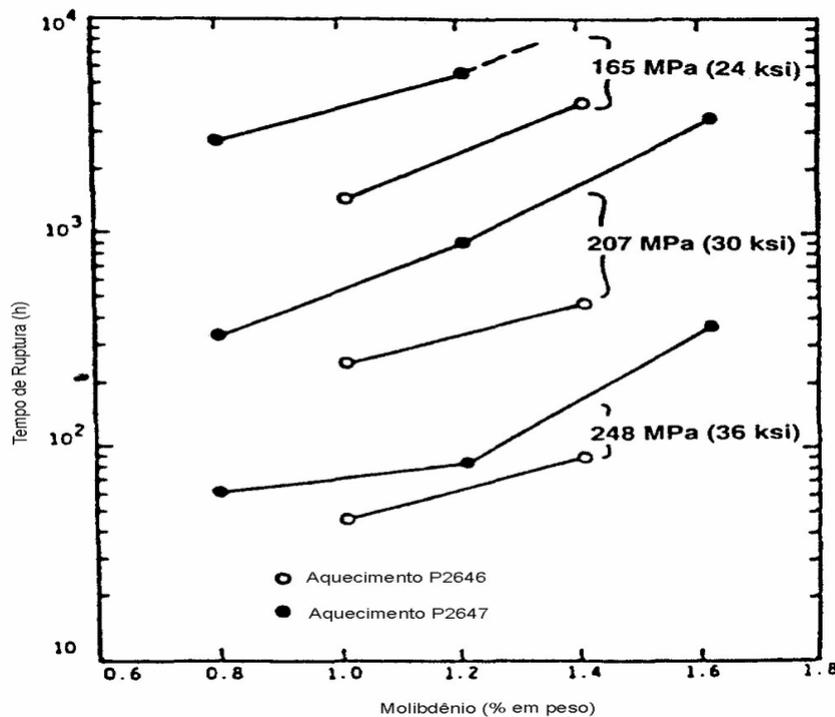


**Figura 2.4 – Efeito do Cr nas tensões de escoamento e limite de resistência de aços Cr-Mo [6].**

O molibdênio é o principal elemento responsável pelo aumento da resistência à fluência em aços Cr-Mo. Como no caso do Cr, o Mo aumenta a resistência à fluência quando está presente em solução sólida ou em precipitados. Foi observado que as microestruturas dos aços contendo menos de 0,4% de Mo apresentam ferrita enquanto aços com maior teor de Mo são completamente bainíticos. A Figura 2.5 apresenta o tempo de ruptura em função do teor de Mo no aço 3Cr-Mo em um ensaio a temperatura de 538°C com tensões de 165MPa, 207MPa e 248MPa. O aumento progressivo no teor de Mo de 0,8 a 1,6% aumenta a tensão limite de ruptura desses aços.

Os átomos de Mo têm afinidade com os elementos de liga intersticiais mais forte que o Cr resultando, então, em um maior endurecimento por solução sólida. Em aços ferríticos, a presença de 1% em peso de Mo em solução é suficiente para bloquear o movimento de discordâncias. Logo, a adição de mais de 1% de Mo não traz benefícios (assumindo que todo o Mo está em solução).

O endurecimento por solução sólida do Mo pode ser comprometido pela precipitação de carbonetos de Mo, uma vez que ele é um formador de carbonetos tão forte que a precipitação é limitada unicamente pela quantidade disponível de C acima do equilíbrio no aço. Este fato sugere que a precipitação de carbonetos (e a conseqüente diminuição de Mo em solução na matriz) pode ser controlada pela diminuição do teor de C no aço. Alternativamente, outros elementos de liga, com maior afinidade ao C que o Mo, como o Ti, o Nb e o V, podem ser adicionados ao aço. Isso retira C da solução e permite que o Mo permaneça em solução.



**Figura 2.5: Efeito do teor de molibdênio no tempo de ruptura (para tensão fixa) do aço 2,25Cr-Mo a 538°C [6].**

A despeito do efeito negativo no endurecimento por solução sólida, a precipitação de carbonetos de Mo aumenta a tensão de ruptura. Este efeito é mais acentuado com a precipitação do carboneto  $Mo_2C$ , que está normalmente presente como uma dispersão fina de precipitados aciculares. Essa morfologia tem sido observada tanto em aços ferríticos quanto em bainíticos [8].

O nióbio é um forte formador de carbonetos. A estabilidade dos carbonetos de Nb em temperaturas elevadas torna esse elemento uma adição interessante com o propósito de refinar o tamanho de grão, estabilizar a microestrutura e aumentar a resistência em altas temperaturas de aços ferríticos [11,12]. Por causa da estabilidade dos carbonetos em temperaturas elevadas e do impedimento da movimentação de

discordâncias na microestrutura, a degradação microestrutural durante a fluência ocorre lentamente e a tensão de ruptura é mantida ao longo da vida do material.

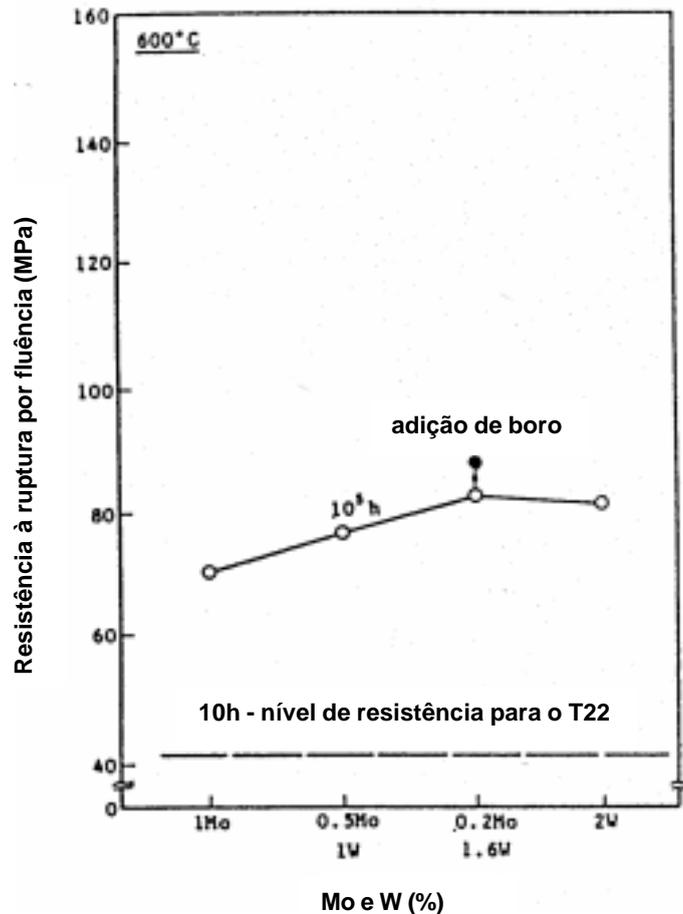
O vanádio, da mesma forma, aumenta a resistência, particularmente a tensão de ruptura em aços ferríticos resistentes ao calor [13,14]. O carboneto de vanádio ( $V_4C_3$ ) é fino quando precipitado primeiro e é responsável pelo endurecimento. O  $V_4C_3$  é relativamente estável em temperaturas de operação intermediárias e torna-se grosseiro a 600°C. O V tem maior afinidade ao C que o Mo e o Cr. Logo, o V pode reter o C e prevenir a dissolução do Mo para endurecer a matriz.

O efeito do V no tempo de ruptura em fluência e na quantidade de ferrita  $\delta$  foi investigado para o aço 9Cr-1Mo modificado [6]. A tensão de ruptura em fluência diminui com o aumento do teor de V. Isso é causado pelo aumento da quantidade de ferrita  $\delta$  quando o V é adicionado com teores maiores que 0,25%. A presença de ferrita  $\delta$  pode causar amolecimento do aço e reduzir a resistência mecânica, a resistência à fluência e a tenacidade. A ferrita  $\delta$  deve ser suprimida em aços contendo muito Cr através da diminuição de elementos  $\alpha$ -gênicos (V, Mo, Cr) e aumento de elementos  $\gamma$ -gênicos (Ni, Mn, C, N).

Foi confirmado que o V e o Nb possuem efeito combinado na resistência à fluência do aço 12Cr-1Mo-1W-V-Nb [6]. Nitretos de V finamente dispersos foram observados e contribuíram para a melhoria da tensão de ruptura em fluência. Os teores ótimos de V e Nb são 0,25% e 0,05-0,10%, respectivamente.

A adição de W, a exemplo do verificado para o Mo, em aços ferríticos baixa liga induz ao endurecimento secundário com a precipitação de WC. Entretanto, a difusão de W em ferro- $\alpha$  é um processo lento e, na presença de Mo e V, os carbonetos  $Mo_2C$  e  $V_4C_3$  precipitam preferencialmente. Assim, o W permanece em solução sólida promovendo o endurecimento por solução sólida [15].

A Figura 2.6 exemplifica o efeito da substituição do Mo pelo W no aumento da resistência à fluência no aço 2,25CrMo(W).



**Figura 2.6 – Resistência à fluência a 600°C em função da composição combinada de W e Mo [3].**

O aumento da tensão de ruptura por fluência do aço contendo W está relacionada principalmente ao endurecimento por W em solução sólida. Tanto o limite de escoamento quanto a tensão de ruptura aumentam com a adição de W [13,16]. Entretanto, a tenacidade diminui com o aumento do teor de W nos aços, nas condições revenida e envelhecida. Considerando a tensão de ruptura em fluência, o limite de resistência e a tenacidade, o teor ótimo de W é aproximadamente 2%. A quantidade de precipitados aumenta durante o ensaio de fluência. Os precipitados são principalmente  $M_{23}C_6$  e fase de Laves.

O titânio é adicionado aos aços ferríticos para aumentar a resistência, promover a estabilização de carbonetos e a desoxidação. O aumento da resistência pela adição do Ti resulta da formação de finos precipitados de TiC na matriz, os quais se apresentam estáveis em altas temperaturas, impedindo a perda da resistência à fluência pelo seu coalescimento. Pilling et al. [17] relataram que uma adição de apenas

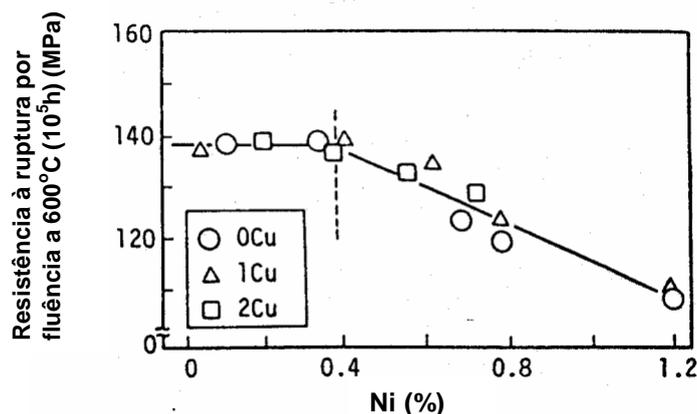
0,04% de Ti na liga 2.25Cr-1Mo acarreta um considerável acréscimo da resistência à fluência a 565°C. Entretanto, análises têm revelado que a fração volumétrica de TiC é maior em amostras com baixos teores de C e decresce com o aumento dos teores de C, o que resulta numa redução da resistência à fluência [17].

Observou-se no desenvolvimento do aço HCM12A (T122) que a adição de Cu suprimiu a formação de ferrita  $\delta$ , o que melhorou a resistência da zona termicamente afetada ao amolecimento, sem deterioração da resistência à ruptura em fluência ou ductilidade [18].

Como a solubilidade do Cu na ferrita é baixa, o Cu precipita como segunda fase nos aços. Tem sido verificado em aços inoxidáveis austeníticos que a adição de até 4% de Cu promove a precipitação de nano-partículas ricas em cobre com resultados diretos na melhoria da resistência a fluência [19].

O Ni pode ser útil para melhorar a tenacidade de aços. A adição de Ni é benéfica por duas razões: para abaixar a temperatura  $Ac_1$  de modo que fique próxima à temperatura de tratamento térmico após soldagem, o que melhora a resposta ao revenimento e para eliminar a possibilidade da formação de ferrita delta residual, evitando seus efeitos deletérios na resistência à fluência e tenacidade. Entretanto, um teor excessivo de Ni contribui para a degradação das propriedades em regime de fluência, através de mudanças na evolução da precipitação de carbonetos durante a operação [20]. Foi descoberto que a adição de Ni promove a formação de austenita retida. Em relação à tenacidade e resistência à fluência, o Ni é, então, controlado na faixa de 0,4%-1,0% [21,22].

A Figura 2.7 apresenta o efeito do cobre e do níquel na resistência à fluência de um aço 12Cr.



**Figura 2.7 – Efeito do Cobre e do Níquel na curva extrapolada de ruptura por fluência do aço 0,1C-11Cr-2W-0,4Mo-Cu [18].**

O N tem baixa solubilidade na ferrita, o que facilita a formação de nitretos e carbonitretos, aos quais se atribui um papel fundamental no aumento da resistência à fluência. Entretanto, o seu teor deve ser controlado em função da excessiva presença de nitretos promover a deterioração da tenacidade [23,24].

O boro é adicionado ao aço para aumentar a sua temperabilidade. Uma pequena adição de B nos aços ferríticos permite a transformação martensítica em baixas taxas de resfriamento devido a sua capacidade de estabilizar a austenita. A adição de B em aços empregados em rotores de turbinas permite a transformação martensítica ao longo de toda a seção transversal da peça [20].

O provável aumento da resistência à fluência pela adição de B ocorre a partir de teores de 0,003% a 0,03%. Segundo Horiuchi et al. [25] o papel do B em aços ferríticos modificados está relacionado ao aumento da estabilidade microestrutural dos contornos de grão através da sua atuação nos carbonetos  $M_{23}C_6$  impedindo o seu coalescimento. A Figura 2.8 apresenta curvas de fluência, que permitem aferir o efeito do B em três condições de tensão a temperatura de 650°C para um aço ASTM T92 (9Cr-2W).

Hattrestand et al. [19] sugerem um outro possível efeito para o B, no qual o elemento interfere na nucleação e coalescimento de partículas MX junto às discordâncias.

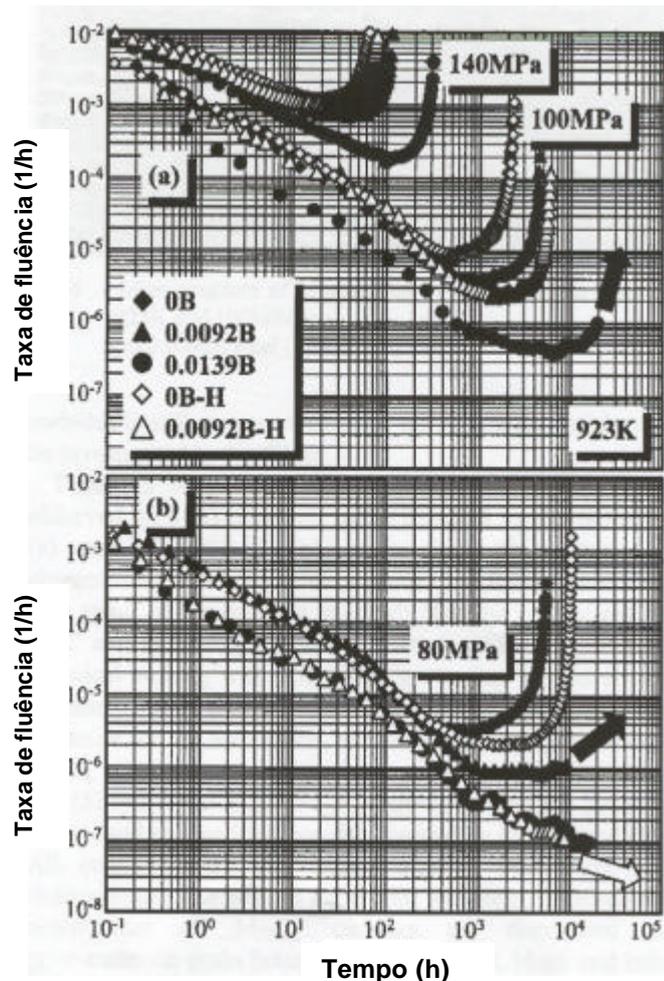


Figura 2.8 – Curvas de taxa de fluência a 650°C do aço T92 em três faixas de tensão: 140MPa, 100MPa e 80MPa [25].

Teores de 1,05% de Co podem suprimir a formação de ferrita  $\delta$  nos aços Fe-12Cr-W [20]. A adição de Co também contribui para o aumento da tenacidade nos aços ferríticos. A elevação da resistência à fluência a partir da adição do Co na faixa de 1% a 4% tem sido relatada [26], entretanto, não existe consenso sobre o mecanismo que promove este acréscimo.

### 2.3 A precipitação nos Aços Cr-Mo

O uso da técnica de raios-X permitiu identificar os carbonetos e nitretos presentes nos aços. Essas fases são caracterizadas pela fórmula  $M_iX_j$ , onde M representa os metais de transição V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Mo, Ta, ou W, e X representa C ou N.

Os elementos de liga metálicos mais significativos do ponto de vista de formação de carbonetos ou nitretos são: V, Cr, Mo e Ni.

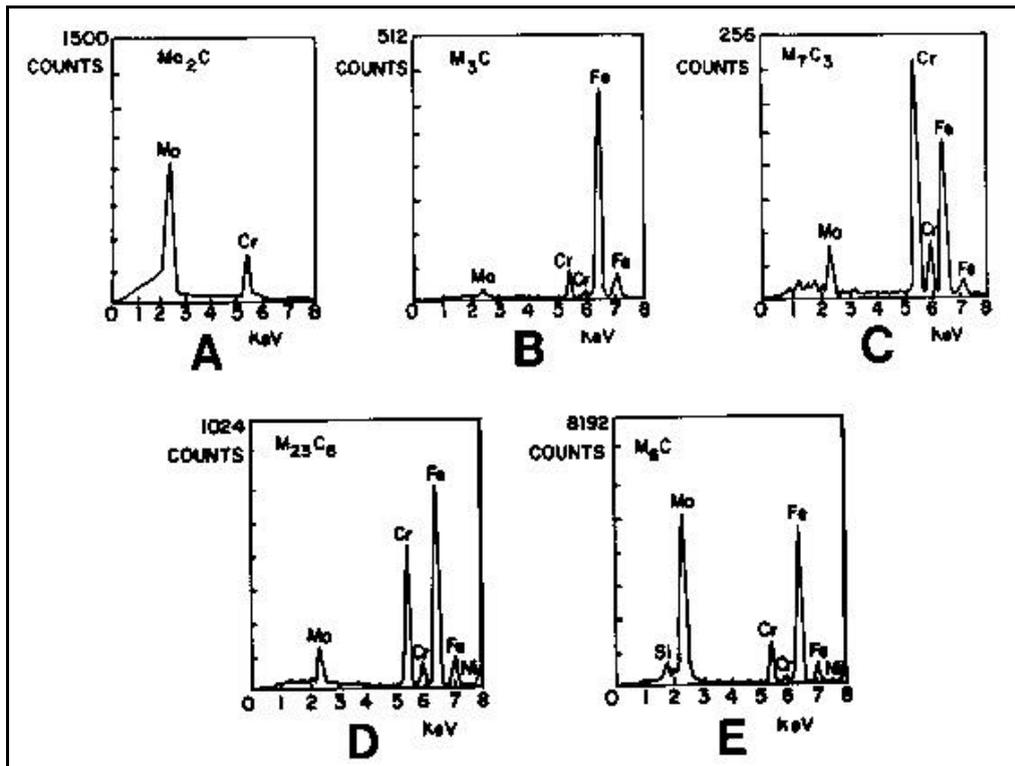
Nos aços Cr-Mo diversos tipos de carbonetos precipitados como: MC, M<sub>2</sub>C, M<sub>3</sub>C, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, M<sub>23</sub>C e M<sub>6</sub>C têm sido reportados. Estas fases diferem na composição química, na estrutura cristalina e na distribuição.

Os carbonetos e nitretos são, com relação à estrutura cristalina, de dois tipos: cúbicos de face centrada e hexagonais. Andrews [27], através do uso da técnica de raios-X, identificou os carbonetos hexagonais e nitretos presentes nos aços. Essas fases são caracterizadas pela fórmula M<sub>2</sub>X. Os interstícios ocupados por C ou N não precisam estar completamente ocupados e a solução sólida pode também ter a fórmula M<sub>3</sub>X ou outras proporções simples.

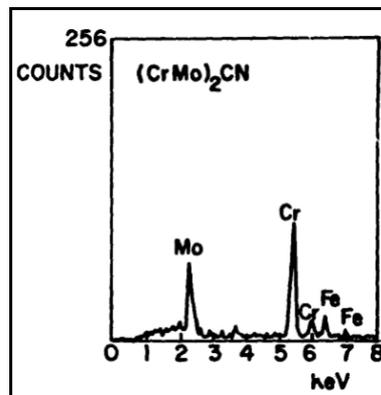
Como apontado por Rundle [28], muitas fases não podem ser vistas como soluções sólidas simples, ou como elementos intersticiais, mas sim como compostos intersticiais, que podem possuir composição variável.

Isso não significa que cada fase só pode ser nucleada pela fase anterior; pode haver nucleação independente e pode haver um período de tempo considerável no qual as duas fases existem simultaneamente. Da mesma forma nem todo estágio está presente em todos os aços. Assim, o M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> é baseado no Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (o Mn<sub>7</sub>C<sub>3</sub> é isomorfo a ele) e geralmente é formado apenas quando o Cr está presente. O passo final para o M<sub>6</sub>C usualmente requer a presença de molibdênio ou tungstênio, embora sua formação na presença de nióbio (ou tântalo) seja possível.

A Figura 2.9 apresenta os espectros de dispersão de energia (EDS) dos principais carbonetos e de um carbonitreto extraídos de réplicas a partir de experiências de Pilling et al. [31] e Tood [32].



(a)



(b)

Figura 2.9 – Espectros EDS de (a) carbonetos extraídos de aço 2,25Cr-1Mo [36] e (b) carbonitreto  $(CrMo)_2CN$  encontrado em aço 2,25Cr-1Mo [32].

Nas ligas de aço ao tungstênio 9-12Cr, a precipitação de carbonetos  $M_{23}C_6$  e carbonitreto MX ocorre durante o revenimento. Essas partículas coalescem durante o envelhecimento isotérmico ou exposição à fluência em temperaturas em torno de 600°C. Além destes precipitados, a exposição prolongada em altas temperaturas promove a precipitação da fase de Laves no interior e no contorno dos grãos [32]. O seu efeito na estabilidade microestrutural das ligas de aço 9Cr-2W e 12Cr-2W não é totalmente compreendido.

A precipitação da fase de Laves promove a diminuição do W em solução sólida, reduzindo o endurecimento por solução sólida promovido pela presença do W em solução. Por outro lado, as partículas de fase de Laves contribuem para o endurecimento por precipitação. Logo, o efeito da precipitação desta fase na resistência à fluência do aço P92 depende da competição entre os dois mecanismos de endurecimento.

Korcakova et al. [33] e Hattestrand [34] estudaram o aço martensítico 9CrW (P92) submetido ao envelhecimento em serviço ou a ensaios de fluência em laboratório. Foram analisadas as amostras submetidas à fluência a 600°C e 650°C e envelhecidas acima de 50.000h, e foi descoberto que, após o rápido crescimento inicial (10.000 h), ocorre coalescimento lento das partículas.

Nenhuma diferença significativa entre os tamanhos das partículas da fase de Laves nas amostras envelhecidas e submetidas à fluência foi medida. O tamanho de precipitados nos aços 9-12Cr diverge muito, do pequeno MX (20 a 40nm), passando pelo  $M_{23}C_6$  (80 a 130nm) até as partículas de fase de Laves, que podem alcançar até 800nm de diâmetro.

## **2.4 Evolução dos Carbonetos nos Aços Cr-Mo**

O processo de fabricação dos aços ferríticos Cr-Mo prevê a realização de tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 500°C de forma a permitir a difusão dos átomos substitucionais num razoável período de tempo, o que promove o crescimento dos precipitados.

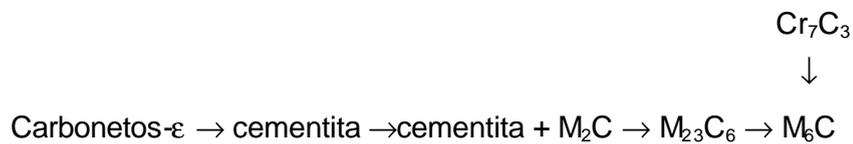
A cementita e outros carbonetos de ferro podem precipitar por um mecanismo que necessita apenas da difusão de átomos de carbono. Tais carbonetos podem precipitar em temperaturas da ordem de 200°C. Como consequência, verifica-se a ocorrência desta precipitação prioritariamente àquela oriunda dos demais carbonetos metálicos como  $Mo_2C$ , por exemplo. O resultado deste processo é em primeiro instante o amolecimento do aço a partir da retirada do carbono da solução sólida pelos carbonetos de ferro, porém ocorre um novo endurecimento a medida que os demais carbonetos metálicos começam a precipitar as expensas dos menos estáveis

carbonetos de ferro. Por esta razão estes aços são chamados aços de endurecimento secundário.

Nos aços Cr-Mo de baixa liga, tipicamente a formação de carbonetos inclui formas aciculares de  $\text{Mo}_2\text{C}$  na ferrita pro-eutetóide e diversas fases na bainita, incluindo as variações estequiométricas  $\text{M}_7\text{C}_3$  e  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . A fase  $\text{M}_6\text{C}$  desaparece rapidamente em temperaturas de alívio de tensões pós-soldagem. Esta estrutura mista bainita/ferrita confere boa resistência à fluência em tempos curtos. Entretanto, estas fases são metaestáveis, e alterações ocorrem em função da exposição a altas temperaturas de serviço e dos efeitos da fluência. As alterações microestruturais ocorrem lentamente podendo ter efeito após 20 anos de operação em temperaturas na faixa de  $520^\circ\text{C}$ – $560^\circ\text{C}$ . Estas modificam as propriedades mecânicas, como a resistência à fluência, por exemplo.

As seqüências de precipitação de carbonetos no revenimento em diferentes temperaturas e tempos para o aço 2,25Cr-1Mo foram estudadas sistematicamente por Baker e Nutting [35] conforme mostrado abaixo:

**(a) Seqüência de precipitação de carbonetos em aços temperados e revenidos**



**(b) Seqüência de mudanças em carbonetos no aço normalizado e revenido é:**

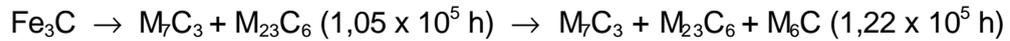
**1. Bainita**



**2. Ferrita (formada da solução sólida)**

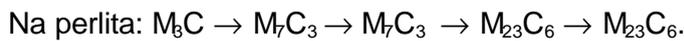


Varin e Hafteck [36] estudaram a seqüência de precipitação nos contornos de grão da ferrita do aço A335-P11 (aço 1Cr-0,5Mo) durante exposição por tempos prolongados em temperaturas de 520°C (1,05 a 1,22 x 10<sup>5</sup> horas). A seqüência de precipitação de carbonetos observada foi a seguinte:



Eles apontaram que o surgimento de M<sub>6</sub>C nos contornos de grão da ferrita após 1,22 x 10<sup>5</sup> horas de operação a 520°C poderia ser um fator importante na estimativa de vida residual, já que este carboneto precisa de um grande número de átomos de molibdênio e, assim, sua nucleação e crescimento podem levar à dissolução do Mo<sub>2</sub>C na matriz ferrítica, reduzindo o efeito de endurecimento por precipitação.

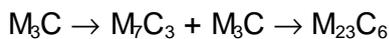
Yang et al [37] ao investigar as mudanças microestruturais do aço 2,25Cr-1Mo devido à operação por 5 ou 18 anos em uma temperatura de 542°C com uma pressão interna nominal de 17,4MPa, estabeleceu a seguinte seqüência de precipitação de carbonetos nas áreas de ferrita e perlita.



Essa seqüência não é totalmente consistente com a proposta por Baker e Nutting [35] e Varin e Hafteck [36]. Das e Joarder [38] em seu estudo obtiveram a seqüência de precipitação de carbonetos nos aços 5Cr-0,5Mo observados após 172.000 e 220.000 horas de operação como sendo:



ou



ou



Os carbonetos observados nas microestruturas originais do estudo de Das e Joarder [38] foram  $M_2C$ ,  $M_3C$  e  $M_{23}C_6$ . Estes carbonetos sofreram transformações para  $M_{23}C_6$ .

Como exemplificado, os diversos trabalhos envolvendo a determinação da seqüência de evolução de carbonetos que buscam definir as seqüências exatas de precipitação, ou além, a correlação entre a fração em peso de determinado tipo de carboneto e a exposição em serviço, indicam uma tendência genérica, porém não apontam para uma correlação exata. Esta falta de correlação acredita-se advir do efeito da combinação de variáveis como o teor de carbono, a fração de bainita/ferrita pro-eutetóide, o tamanho de grão, e a percentagem dos carbonetos nos contornos de grão ou no seu interior, a composição química e os tratamentos térmicos sofridos pelos materiais estudados. Apesar dos resultados observados nas quantificações, as análises qualitativas envolvendo técnicas de EDS e difração de raios-X, vêm apresentando bons resultados, principalmente em análises comparativas como as almejadas neste trabalho [39]

## **2.5 Características dos Aços Ferríticos Modificados**

Os aços ferríticos sofreram as primeiras modificações de composição química a partir do final dos anos 50 com o objetivo de promover o aumento da resistência à fluência e o aumento da resistência mecânica e tenacidade. Dentre as principais alterações pode-se citar a adição e otimização dos teores de vanádio e nióbio e recentemente a substituição do molibdênio pelo tungstênio.

Os aços ferríticos modificados foram aqui agrupados pela variação do teor de Cr presente nas ligas e terão a seguir descritas as suas principais características bem como a sua posição na escala de evolução.

### **2.5.1 Aços 2,25Cr**

Na categoria de aços 2,25Cr modificados, pode-se estabelecer a seguinte seqüência de evolução:

- (anos 40) 2,25Cr-1Mo (T22) → (anos 80)2,25Cr-1Mo-V → (anos 90) 2,25Cr-0,1Mo-1,6W-Nb-V (T-23)

Os aços 2,25Cr modificados pela adição de 0,25% de V foram desenvolvidos no final da década de 80 com objetivo de substituição dos tradicionais 2,25Cr-1Mo (T22), oferecendo a facilidade de fabricação e tenacidade dos aços bainíticos sem as dificuldades de soldagem e tratamentos térmicos dos martensíticos de alto Cr (9Cr e 12Cr) [39].

Programa de estudos conduzido pela API/MPC (American Petroleum Institute/Materials Properties Council) concluiu que a melhor oportunidade de se atingir tensões admissíveis previstas no código ASME seção VIII, Divisão 2, a 482°C seria através do desenvolvimento de uma liga baseada no aço 2,25Cr-1Mo com a adição de 0,25% de vanádio.

Esta liga recebeu uma indicação de aprovação da ASME como “Code Case 1961-1” (porém ainda não foi certificada) e encontra alguma aplicação na indústria petroquímica. Entretanto, recentemente na montagem de componentes de refinarias, envolvendo seções espessas e juntas com alta restrição, foram verificados problemas envolvendo fraturas frágeis. Estes problemas foram atribuídos a ausência de tratamentos térmicos pós-soldagem adequados, aliados a possíveis deficiências na composição química dos consumíveis de soldagem [40].

Apesar da existência de estudos em andamento visando contornar os problemas observados neste material, o desenvolvimento de ligas baseadas na substituição do molibdênio pelo tungstênio, aliado à adição de Nb e B provocaram um desinteresse na comercialização das ligas 2,25Cr-1Mo-0,25V. Porém, a experiência com a adição de V foi aproveitada no projeto da nova liga (2,25Cr-1,6W-0,1Mo-Nb-V) já certificada pela ASME como T-23.

O aço T23 foi modificado (do 2,25Cr-1Mo-0,25V) a partir da substituição do Mo pelo W, pela adição do Nb e B e pela redução do teor de C (0,06%), a qual permite a melhoria da soldabilidade. Marshall et al. [3] relatam que ao contrário do aço T-22 o aço T23 é imune ao trincamento à frio quando soldado sem pré-aquecimento ou pós aquecimento, entretanto, ainda existem dúvidas sobre a partir de qual espessura estes tratamentos seriam adequados. Em taxas de resfriamento usuais, a dureza máxima do aço ASTM A213 T-23 é 50HV inferior a do aço T22 e o pré-aquecimento acarretaria mínima influência na dureza. A Figura 2.10 apresenta o diagrama CCT para o aço T-23. Nota-se que a transformação martensítica-bainítica ocorre em uma larga faixa de taxas de resfriamento. A temperatura de transformação bainítica é aproximadamente

100°C superior a do aço T-22. Isto promove um auto-revenimento durante a soldagem, impedindo a formação de martensita acicular na ZTA.

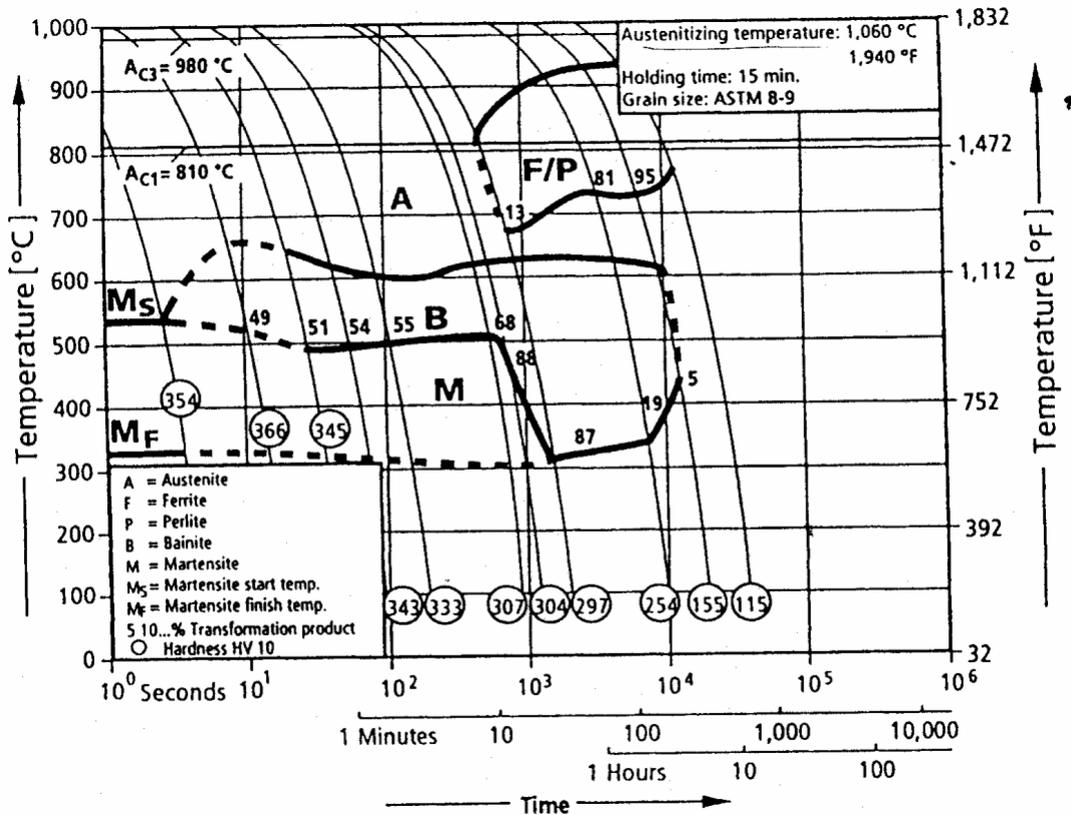
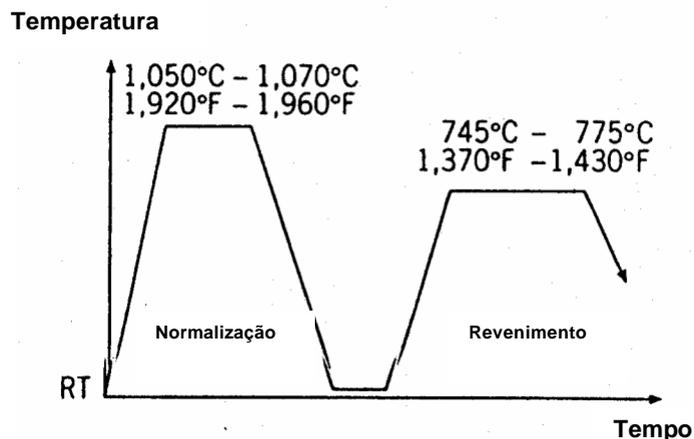


Figura 2.10 – Diagrama CCT para o aço T-23 [6].

Este aço é fornecido nas condições normalizado e revenido, e temperado e revenido. O T23 é normalizado a 1060°C para promover a dissolução da maioria dos precipitados e revenido à 760°C para permitir a precipitação dos carbonetos de Cr e dos finos carbonitretos de V e Nb, conforme ciclo esquemático apresentado na Figura 2.11. Os tratamentos de normalização e revenido melhoram consideravelmente a resistência à fluência do aço T23 [6].



**Figura 2.11 – Ciclos térmicos de normalização e revenimento para o aço T-23 [6].**

No Japão, a Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. e a Sumitomo Metal Industries, Ltd. modificaram o aço 2.25Cr-1Mo convencional (T-22) e desenvolveram o HCM2S (0,06C-2,25Cr-1,6W-0,25V-0,05Nb), posteriormente codificado como ASTM A213 T23. O T-23 apresentou propriedades de resistência à fluência consideravelmente superiores ao T-22. Os dados de ensaios de ruptura em fluência obtidos, cobrindo um período de mais de 20.000h, revelaram que a sua temperatura de ruptura na mesma condição de tensão é 50°C superior ao do convencional T-22 e a sua resistência à fluência é comparável a do aço modificado 9Cr-1Mo. A Figura 2.12 apresenta a comparação entre as tensões admissíveis para os aços HCM2S (T-23) e o T-22. O HCM2S possui uma resistência 1,8 vezes superior ao T-22 a 600°C. Um dos maiores ganhos com este material é a redução de peso, obtida com a diminuição das espessuras de parede, propiciando projetos de equipamentos mais compactos.

As especificações de resistência mecânica na temperatura ambiente apresentadas para o aço HCM2S são de 510MPa para tensão limite de resistência mínima, 294MPa para tensão de escoamento mínima e alongamento mínimo de 20%. Os ensaios Charpy revelaram temperaturas de transição dúctil-frágil de aproximadamente - 40°C, para todas as condições de fornecimento do aço as quais apresentam energia absorvida variando entre 288J/cm<sup>2</sup> e 437J/cm<sup>2</sup> [5].

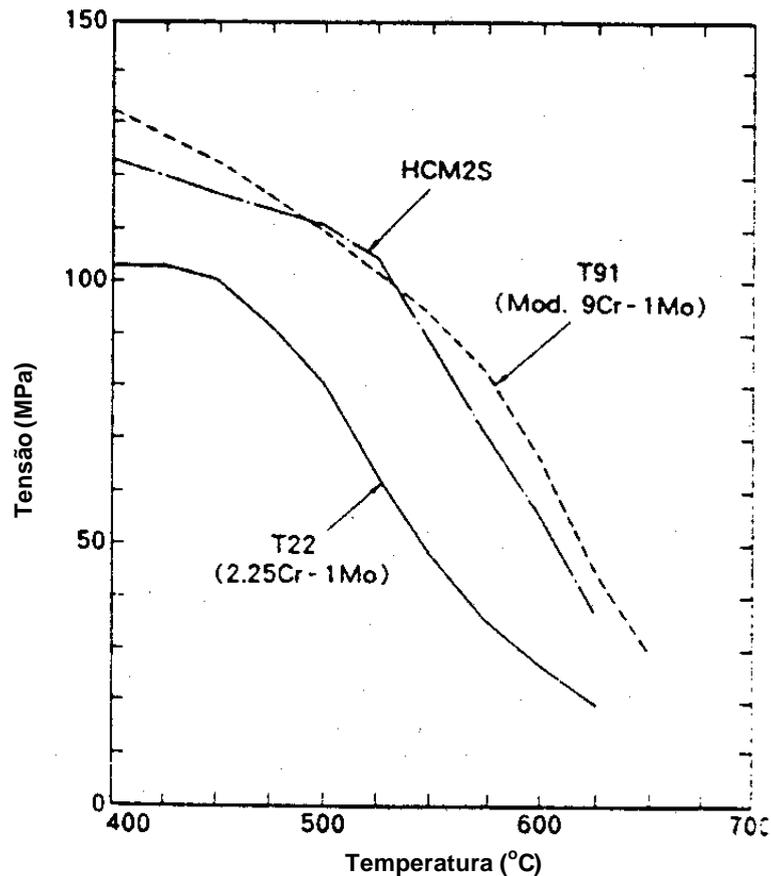


Figura 2.12 – Comparação entre as tensões admissíveis entre os aços HCM2S (T-23) e os aços convencionais T-22 e T91 [5].

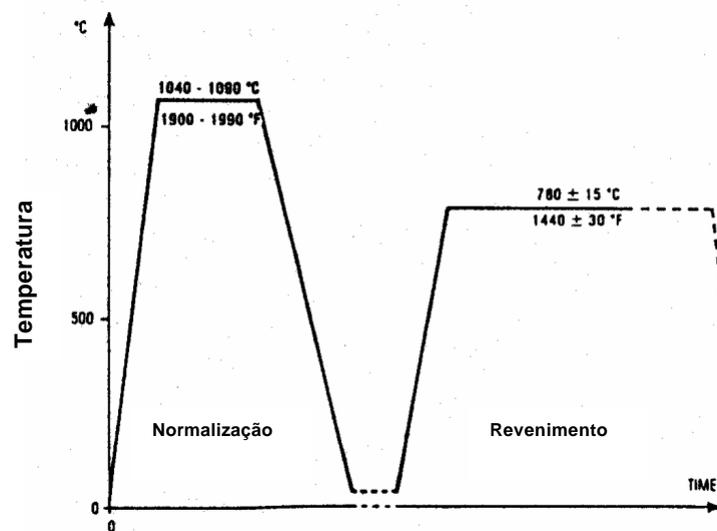
### 2.5.2 Aços 9Cr

Na categoria de aços 9Cr modificados, pode-se estabelecer a seguinte seqüência de evolução:

(anos 40) 9Cr-1Mo(T9) → (anos 60) 9Cr-2Mo (HCM9M) → 9Cr-1MoVNbB (Tempaloy F-9) → 9Cr-2MoVNb (EM12) → (anos 70) 9Cr-1MoVNbN (T91) → (anos 90) 9Cr-0,5Mo-2WVNbBN (T92, NF616)

As composições químicas dos aços 9Cr modificados são mostradas na Tabela 2.1. Observa-se que os aços 9Cr foram desenvolvidos pela redução do teor de C, pelo controle do teor de Mo e pela adição de V, Nb, N, B e W a partir do aço T9.

De acordo com as especificações da ASTM, o aço T/P91 é normalizado a 1038°C e revenido a 732°C. Após muitos testes, a Vallourec estabeleceu um procedimento de tratamento térmico que acarretou num ótimo compromisso entre dois conflitantes objetivos: resistência à fluência e trabalhabilidade. A Figura 2.13 apresenta o esquema do procedimento de tratamento térmico praticado pela Vallourec. Através deste procedimento verifica-se a dissolução dos carbonetos na matriz sem a ocorrência de crescimento de grão durante a solubilização a 1040–1090°C por uma hora. O revenimento a 780°C por uma hora permite a precipitação homogênea dos carbonetos na matriz martensítica, aumentando a resistência à fluência.



**Figura 2.13 – Ciclos térmicos de normalização e revenimento para o aço T/P91[6].**

A Tabela 2.2 apresenta as propriedades mecânicas do aço T-91 a temperatura ambiente. Apesar da ASTM A335 não indicar valores de tensão limite de ruptura e dureza, A Vallourec assegura valores de tensão limite de resistência máxima de 770MPa.

**Tabela 2.2 – Propriedades Mecânicas dos aços ferríticos a temperatura ambiente**

Norma	Grau	SE 0,2% (MPa)	SR (MPa)	DI (%)
ASTM A335	P91	415	585	20
ASTM A335	P5/P9	205	415	30
ASTM A335	P22	205	415	30
DIN 17175	X20Cr MoV 12-1	490	680	17

O aço T/P92 (NF616) é uma das modificações do aço 9Cr-1Mo. A especificação do aço T/P92 (ASTM A213 e A335) foi apresentada em 1993, revisada em 1994 e aprovada em 1995. A maior diferença na composição química entre o T/P92 e o T/P91 é a adição de W (1,8%) em substituição ao Mo, conforme Tabela 2.1.

Segundo a especificação, as temperaturas mínimas de normalização e revenimento são respectivamente 1040°C e 730°C, as quais são idênticas às observadas no tratamento térmico do aço T/P91. A tensão limite de resistência mínima e a tensão limite de escoamento requerida são respectivamente 620MPa e 440MPa na temperatura ambiente.

Foi desenvolvido um diagrama CCT para o aço NF616, Figura 2.14. A temperatura Ac1 foi determinada entre a faixa de 830°C e 870°C, dependendo das variações de composição química. A transformação martensítica inicia por volta de 400°C. Uma completa transformação martensítica ocorre mesmo em taxas de resfriamento relativamente lentas. O aço NF616 caracteriza-se pela estrutura de martensita revenida com ausência de ferrita  $\delta$ . Adicionalmente, a influência do W na transformação de fases do aço NF 616 foi calculada através do emprego do software Thermo-Calc, dando origem ao diagrama de fases apresentado na Figura 2.15. As fases de equilíbrio no aço NF 616 são: ferrita,  $M_{23}C_6$ , MX, fase de Laves  $\{Fe_2(W, Mo)\}$ , e  $M_2X$ . A fase MX é composta principalmente por Nb, V, e N. Após a combinação completa do Nb com N, o N remanescente reage com o V. Os precipitados finamente dispersos de MX e  $M_{23}C_6$  contribuem para o aumento da resistência à fluência do aço NF616.

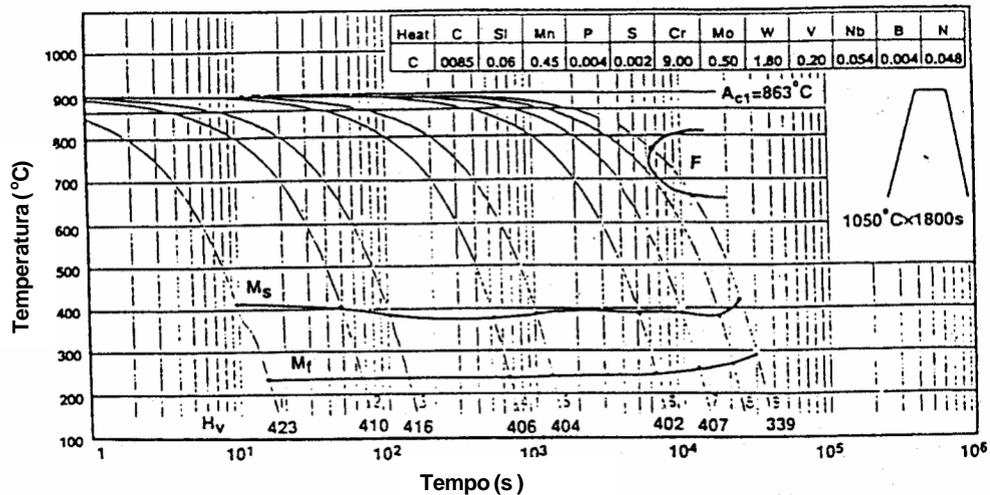


Figura 2.14 – Diagrama CCT para o aço NF616(T92) [6].

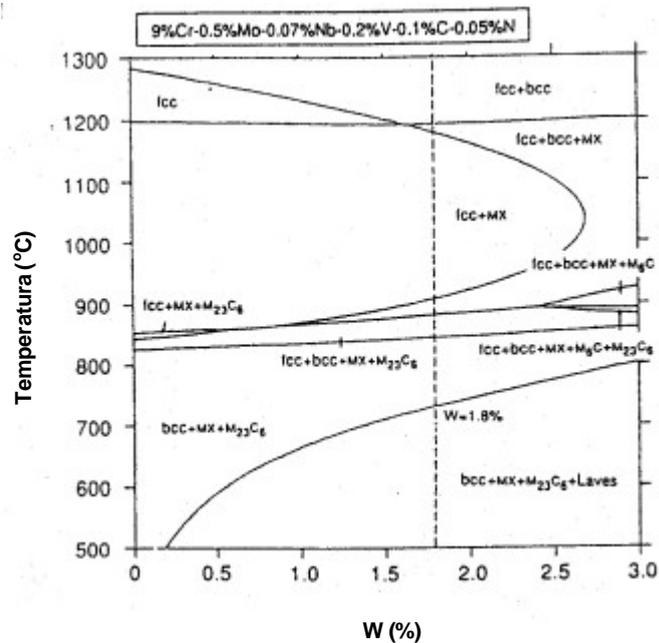


Figura 2.15 – Diagrama de fase do aço NF 616 (T92) calculado pelo Thermo-Calc[6].

A Nippon Steel empregou o parâmetro de Larson-Miller e desenvolveu curvas mestre para caracterizar o comportamento de ruptura em fluência do aço NF 616. As Figuras 2.16 e 2.17 são curvas-mestre de tensão em função do parâmetro de Larson Miller em termos de tempo de ruptura ou taxa mínima de fluência calculadas pelas seguintes equações:

$$(1) T(36.10999 + \log t_r) = 60841,9 - 31788,3 \log s + 17968,8 (\log s)^2 - 4019,2 (\log s)^3$$

$$(2) T(40.72676 + \log e) = 67834,3 - 37957,1 \log s + 22041,6 (\log s)^2 - 4899,8 (\log s)^3$$

onde:

T = temperatura, K

$t_r$  = tempo de ruptura, horas

$\sigma$  = tensão, MPa

$\epsilon$  = taxa mínima de fluência, %h.

A comparação entre as propriedades de resistência à fluência dos aços NF616, P91 e X20CrMoV121 é apresentada na Figura 2.18. Nota-se a preponderância do aço NF616 sobre os demais aços avaliados.

Na Figura 2.19 observa-se a comparação entre as tensões máximas admissíveis para os aços NF616, T/P22 e T/P91. A tensão máxima admissível para o aço NF616 é aproximadamente 33% superior daquela observada para o aço T/P91 a 600°C. Desta forma, a liga NF616 permite uma redução nas espessuras de parede dos coletores utilizados em caldeiras convencionais ou o seu emprego em caldeiras super críticas de temperatura.

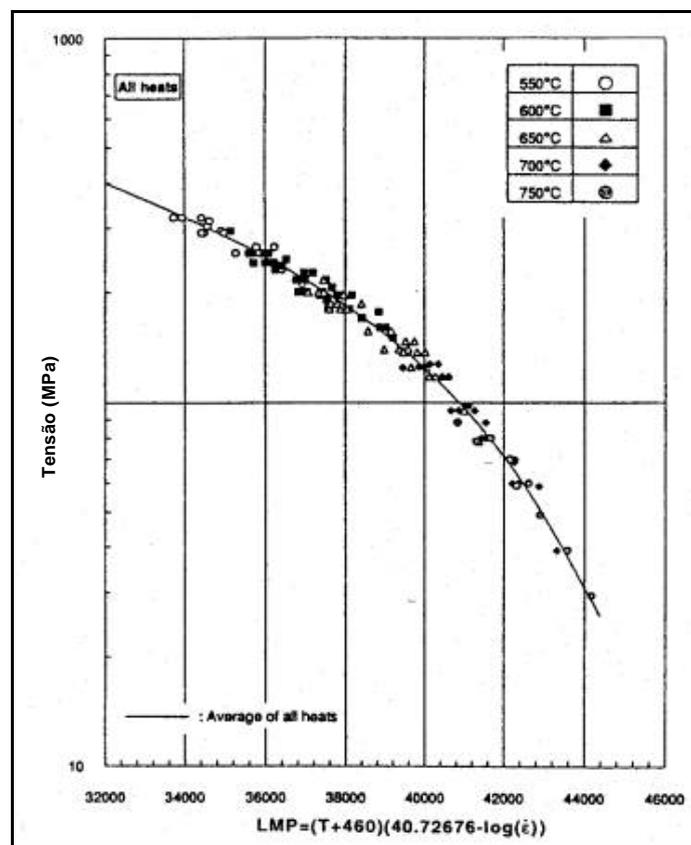


Figura 2.16 – Plotagem da curva de Larson-Miller para dados de ruptura por fluência para o aço NF616 [6].

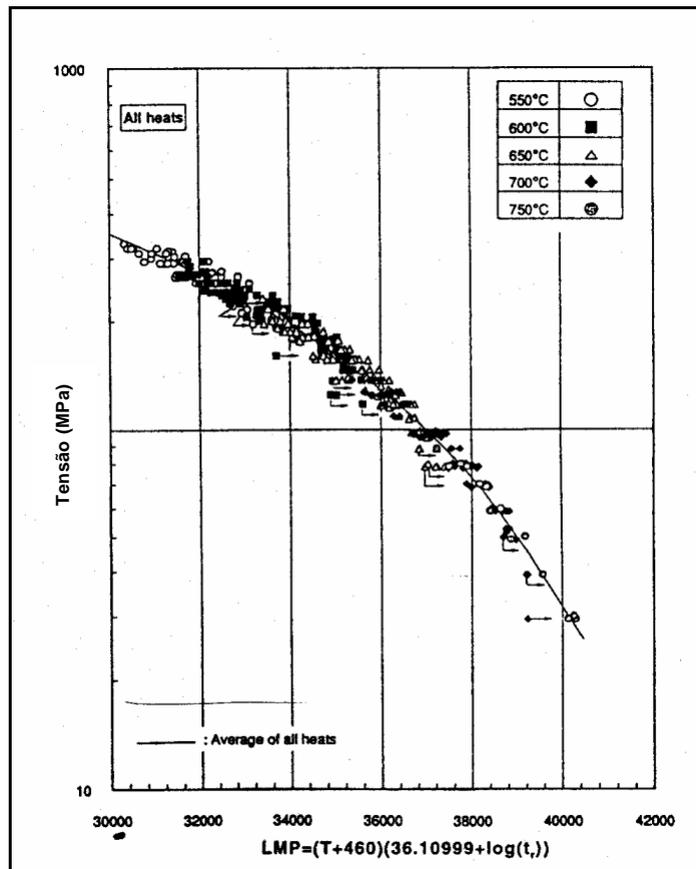


Figura 2.17 – Plotagem do parâmetro de Larson-Miller para dados de fluência mínima para o aço NF616 [6].

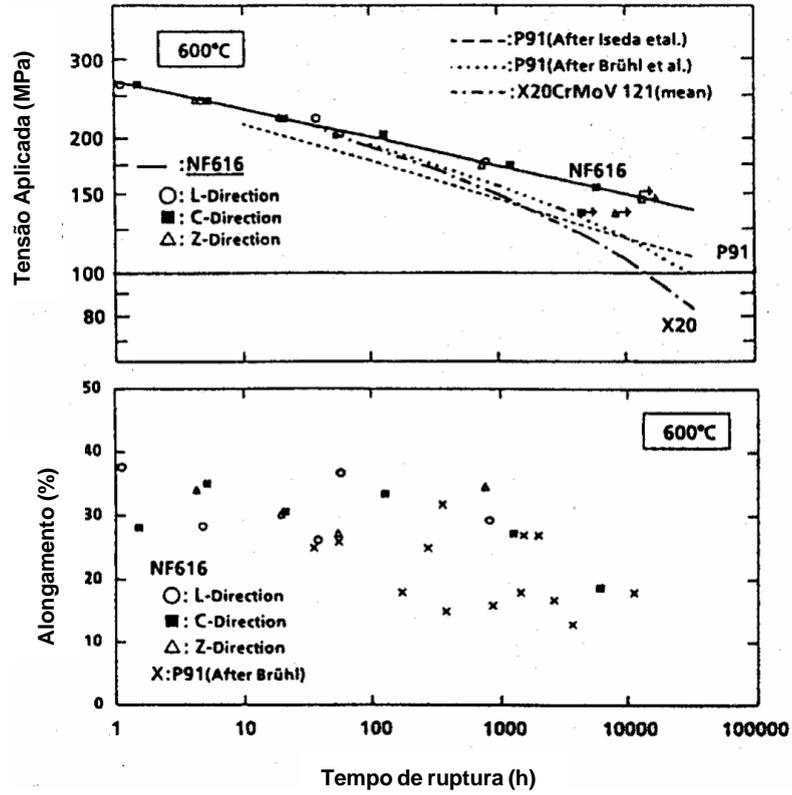


Figura 2.18 – Comparação entre as propriedades de ruptura por fluência entre os aços NF616 (T92), T91 e X20CrMoV121 [6].

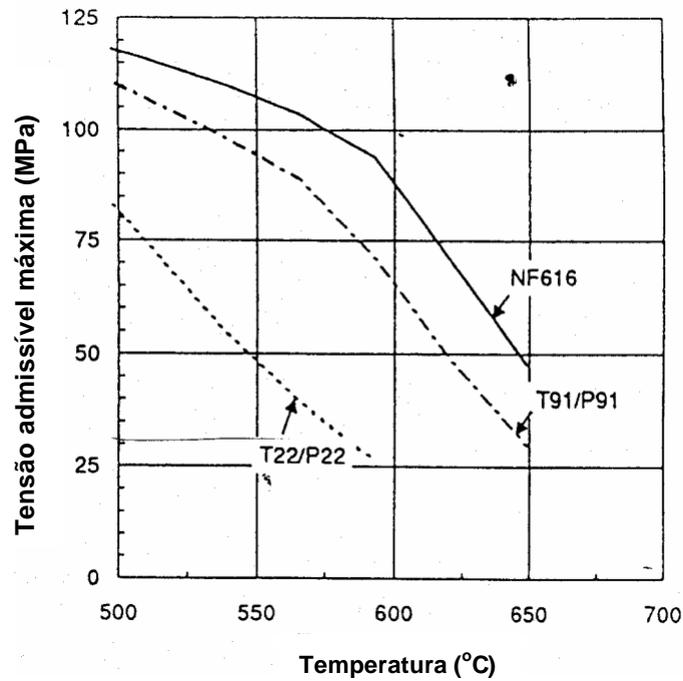


Figura 2.19 - Comparação da tensão máxima admissível entre os aços NF616, T/P91 e T/P22 [6].

### 2.5.3 Aços 12Cr

Na categoria de aços 12Cr modificados, pode-se estabelecer a seguinte seqüência de evolução:

12Cr-1Mo-V (HT91) (anos 70) → DIN X20CrMoV121 → 12Cr-1Mo-W-V (HT9) → 12Cr-1Mo-1W-V-Nb (HCM12) → (anos 90) 12Cr-0,5Mo-2W-Cu-V-Nb (HCM12A, T122) → (ano 2000 - ) 12Cr-W-Co-V-Nb (SAVE12)

Na família 12Cr, o aço HT91 têm sido usado extensivamente na fabricação de tubos para superaquecedores, coletores e tubulações de vapor na Europa. Entretanto, o aço HT91 não foi usado nos EUA e no Japão devido ao seu alto teor de C (0,2%), o que acarreta baixa soldabilidade. Da mesma forma o ganho de resistência à fluência obtido com o aço HT91 não é significativo na comparação com o T/P91. Entretanto, novos aços modificados da família 12Cr vêm obtendo bons resultados pela eliminação das desvantagens do uso do HT91 convencional.

Os aços HCM12 e HCM12A são exemplos desta evolução dos aços 12Cr. A sua composição química está apresentada na Tabela 2.1 do item 2.1. O aço HCM12 é um aço 12Cr contendo 1% de Mo e 1% de W apresentando uma microestrutura duplex de 20%-30% de ferrita  $\delta$  e martensita revenida, esta estrutura mista não desenvolve a chamada trinca de soldagem do tipo IV, que ocorre na ZTA. Entretanto, Ayala [41] e Fleming [42] alertam para o fato de que a presença da ferrita  $\delta$  reduz consideravelmente a tenacidade e a resistência à fluência, o que torna esta liga comparável a T/P23.

O aço HCM12A (P122) é uma modificação do HCM12 no qual elimina-se a ferrita  $\delta$  com o objetivo de aumentar a resistência à fluência e a tenacidade e aproveitar o aumento da resistência à corrosão em altas temperaturas promovida pelo maior teor de Cr. Segundo Masuyama [43] o aumento da resistência à fluência pode ser atingido tanto por endurecimento por precipitação em função da adição de V, Nb e N, quanto pelo endurecimento por solução sólida a partir da presença do W e do Mo. Os teores de Ni são minimizados para estabilizar a resistência à fluência, e a temperatura Ac1 é mantida no maior patamar possível visando o revenimento em alta temperatura. Em outras palavras, os 12Cr requerem a adição de elementos formadores de austenita, como o Ni, C e N para minimizar a presença da ferrita  $\delta$ , a qual é prejudicial para a tenacidade, formada em aços que apresentam elevados valores de Cr equivalente.

Os elementos de liga: W, Mo, V e Nb são extremamente importantes na elevação das propriedades de resistência à fluência dos aços ferríticos, e o seu efeito na liga 12Cr é mostrado na Figura 2.21. Conforme visualizado na Figura 2.21 (a) o aumento da resistência à fluência devido ao W e ao Mo é mais efetivo quando ocorre o acréscimo dos teores de W, o que minimiza a ductilidade. Na Figura 2.21 (b) nota-se que os teores ótimos de V e Nb são de aproximadamente 0,25% e 0,05%, respectivamente.

A Figura 2.22 compara as tensões de ruptura em fluência de quatro aços 12Cr, HT91, HT9, HCM12 e HCM12A. Observa-se o aumento da propriedade de resistência à fluência a partir do HT91 até o HCM12A, um aço que alia a resistência à fluência dos aços inoxidáveis austeníticos e melhor soldabilidade com propriedades de resistência à corrosão superior aos aços 9Cr convencionais.

Assim como nos aços ferríticos modificados 2,25Cr, os 9-12%Cr são comumente fornecidos nas condições: normalizado e revenido e temperado e revenido. O tratamento de austenitização dissolve a maioria das fases secundárias (nitretos, carbonetos e carbonitretos). A austenita se transforma em martensita após resfriamento ao ar ou em água ou óleo.

O revenimento da martensita nos aços 9Cr e 12Cr resulta na precipitação de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ , principalmente nos contornos de subgrãos e nas partículas de fases ricas em nitrogênio, neste caso, prioritariamente no interior dos subgrãos. O tipo das partículas ricas em nitrogênio depende da composição química do aço e da temperatura de revenimento. Em temperaturas abaixo de 700°C, formam-se fases do tipo  $M_2X$ , a qual é isomorfa com  $Cr_2N$ , enquanto em temperaturas mais altas formam-se fases do tipo MX. Esta fase é freqüentemente designada como fase secundária MX, como forma de distingui-la das partículas NbX que não são dissolvidas. As fases secundárias MX são nitretos quase puros contendo V, Cr e uma pequena quantidade de Nb [24].

Os carbonetos  $M_{23}C_6$  precipitam durante o revenimento com a concentração de cromo muito próxima ao equilíbrio, mas com a exposição à fluência em temperaturas baixas a redistribuição do Cr busca um novo estado de equilíbrio num processo que demanda milhares de horas. Acredita-se que o B tome parte neste processo, pela redução do coalescimento do  $M_{23}C_6$ . O percentual de B neste carboneto, encontra-se

na maioria dos casos entre 50% e 100% do total de B presente na liga. Tem sido verificado através de caracterização microestrutural de aços contendo B submetidos à fluência, que a sua densidade de discordâncias é significativamente maior à observada nos aços sem B [19,24,25]. Nos aços contendo Nb e N, as fases MX secundárias não são termodinamicamente estáveis. Elas se dissolvem devido à precipitação dos nitretos mais estáveis, chamados fase-Z [24]. As partículas desta fase formam placas finas que crescem rapidamente e não contribuem para o mecanismo de endurecimento por precipitação. A formação da fase Z é acompanhada pela dissolução tanto da fase MX quanto da fase  $M_2X$ . Logo, para evitar essa instabilidade microestrutural o teor de Nb nestes aços 9-12%Cr deve ser mantido em níveis muito baixos.

A precipitação da fase de Laves pode reduzir significativamente os teores de molibdênio e/ ou tungstênio em solução sólida. A partículas de fase de Laves ( $Fe_2W, Mo$ ) geralmente precipitam durante exposição à fluência e a sua nucleação ocorre na interface matriz/ $M_{23}C_6$  possivelmente devido a maior quantidade de silício e fósforo segregada nesta região. A nucleação preferencial de Fases de Laves na interface  $M_{23}C_6$ /matriz diminui a sua contribuição ao endurecimento por precipitação [24].

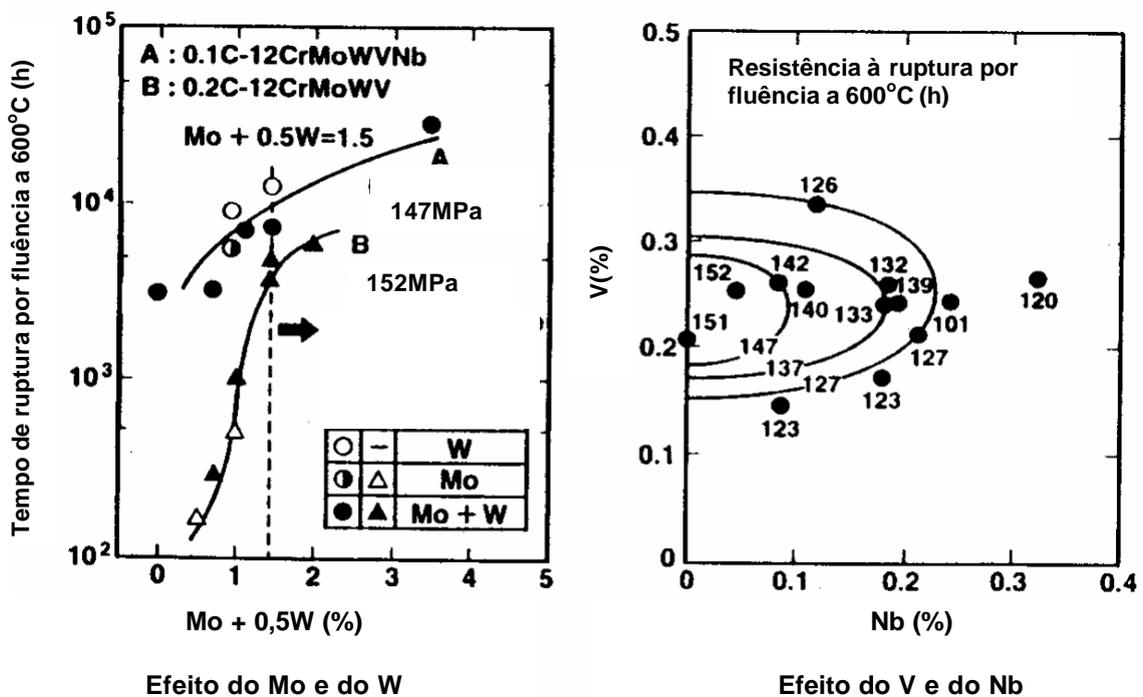


Figura 2.21 – Efeito do Mo, W, V, e Nb na resistência à fluência dos aços 12CrMo(W) [43].

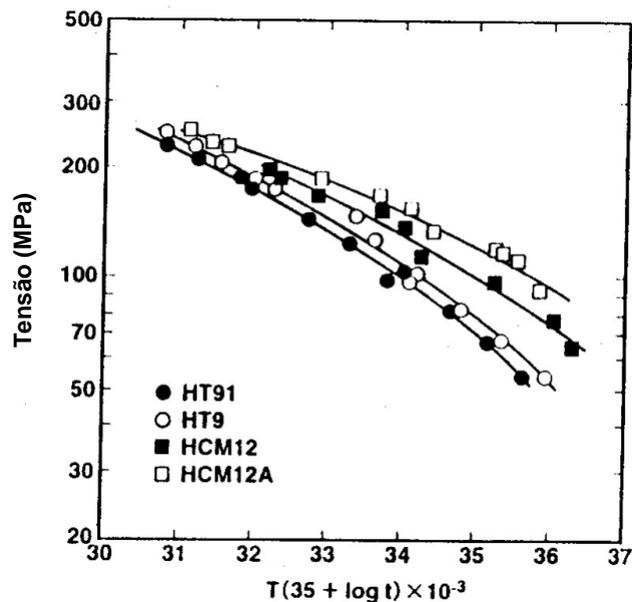


Figura 2.22 – Comparação entre as tensões de ruptura em fluência para os aços 12CrMo(W) [43].

## 2.6 Efeito da substituição do Mo pelo W em aços Ferríticos de baixos teores de Cr

Diversos mecanismos têm sido propostos sobre a influência do Mo e do W na resistência à fluência dos aços ferríticos no tocante ao endurecimento por solução sólida e por precipitação. Estudos recentes [24,44] revelaram que o W dissolvido na matriz contribui significativamente para o aumento da resistência à fluência, logo se busca a otimização da composição dos aços para suprimir a formação de precipitados ricos em W de forma a obter alta resistência à fluência em aços ferríticos de baixos teores de Cr. Uma das explicações para o endurecimento por solução sólida devido aos elementos W e Mo tem sido atribuída à diferença de raio atômico destes e os átomos de Fe [45]. Em outro mecanismo, considera-se que os átomos de W e de Mo aumentem a força de fricção sobre as discordâncias à medida que elas desloquem-se pela matriz. Quanto maior a distorção da rede maior a tensão de fricção [46].

Estudos realizados por Miyata et al. [47] revelaram que a rota de envelhecimento dos aços 2,25Cr evoluem para a precipitação do carboneto  $M_6C$  rico em Mo e/ou W. Através de ensaios realizados com amostras de aço Fe2,25CrMo e Fe2,25CrW em temperaturas de 550°C, 600°C e 650°C, verificou-se que 10.000h a 550°C foram suficientes para a saturação completa do teor de Mo nos precipitados  $M_6C$  ao passo

que no aço Cr-W somente atinge-se esta saturação com 10.000h a 650°C, conforme pode ser observado na Figura 2.23.

Os diagramas de fase apresentados na Figura 2.24, traçados a partir do programa Thermo-Calc, prevêem as mesmas fases de equilíbrio para os aços 2,25CrMo e 2,25CrW, que são:  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  e MX. Desta forma, pode-se supor que as diferenças microestruturais observadas entre os aços, sejam oriundas da cinética de divisão do W e do Mo entre a matriz e o precipitado  $M_6C$  [47].

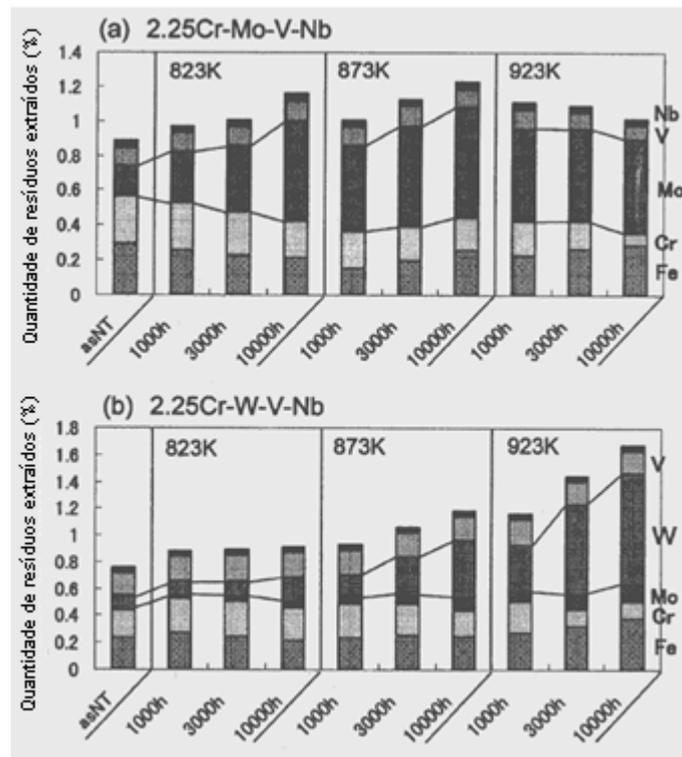


Figura 2.23 – Quantidade de resíduos extraídos à partir de amostras de aço Fe<sub>2,25</sub>CrMo e aço Fe<sub>2,25</sub>CrW, normalizados, revenidos, e envelhecidos por 10.000h a 550°C, 600°C e 650°C [47].

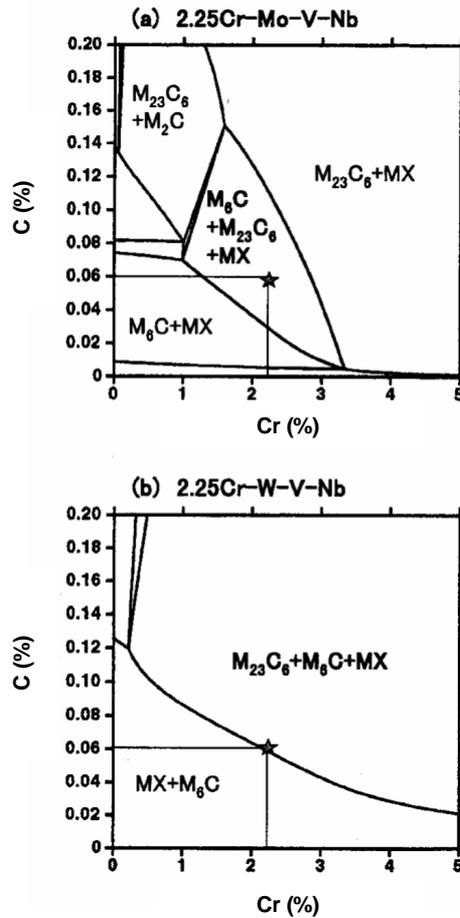


Figura 2.24 – Diagramas de fase calculados a partir do programa Thermo-Calc para aços (a) 2,25CrMo e (b) 2,25CrWV a 650°C [47].

A cinética de precipitação é geralmente modelada por uma equação do tipo Johnson-Mehl-Avrami,

$$Y = 1 - \exp^{-(kt)^n} \quad (1)$$

onde  $Y$  refere-se a fração da fase transformada no tempo  $t$ ,  $k$  é a cte relacionada a taxa de reação e  $n$  é o expoente do tempo.

A eq. (1) empregada de forma a expressar a cinética de precipitação do W e do Mo nos carbonetos  $M_6C$ , define  $Y$  como quantidade relativa de Mo e W precipitada em equilíbrio num instante  $t$ . Este modelo empregando dados obtidos pela medição dos resíduos extraídos das amostras de aços Fe2,25CrW e Fe2,25CrMo somados a concentrações de equilíbrio calculadas através do programa Thermo-Calc, deram origem a curvas mestre de precipitação-tempo observadas na Figura 2.25.

Este modelo dá origem a uma curva que expressa a base da cinética de nucleação e crescimento dos carbonetos  $M_6C$  nos aços Fe2,25CrW e Fe2,25CrMo. Da mesma forma que calculado para os precipitados, o modelo baseado na equação de Johnson-Mehl-Avrami foi utilizado para calcular o teor de Mo e W supersaturados na matriz, Figura 2.26.

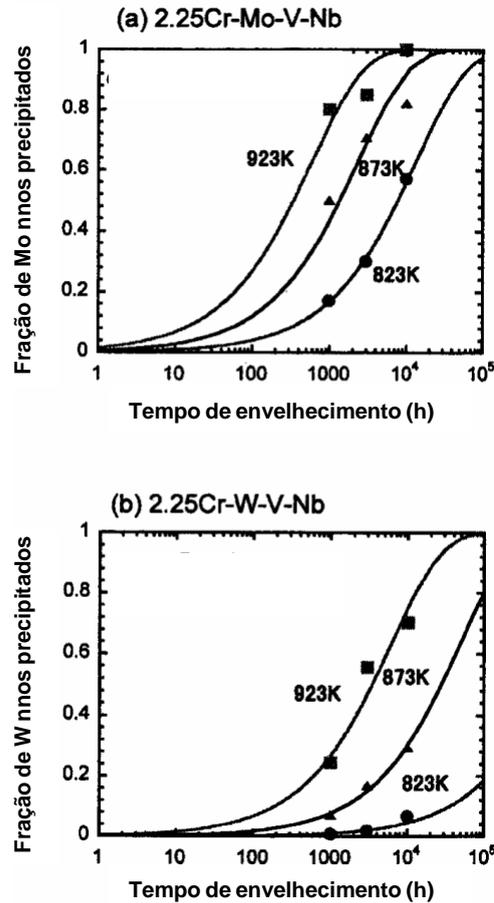


Figura 2.25 – Concentração de Mo e W nos resíduos extraídos ajustados pela equação de Johnson-Mehl-Avrami [47].

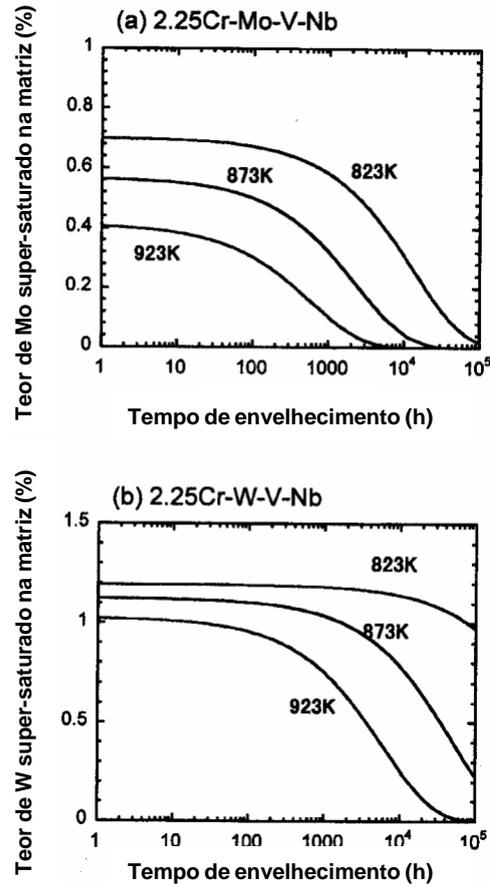


Figura 2.26 – Quantidades dos solutos Mo e W supersaturados na matriz [47].

Estimativas efetuadas a partir das curvas permitiram avaliar que a taxa de precipitação do carboneto  $M_6C$  é reduzida em 100 vezes em função da substituição do Mo pelo W. Então, considerando-se que a taxa de difusão e a densidade de nucleação dos precipitados são muito diferentes entre os aços Fe<sub>2,25</sub>CrW e os aços Fe<sub>2,25</sub>CrMo e seguindo-se a teoria de nucleação proposta por J.W. Christain, a taxa de reação (k) passa a ser dada por:

$$K^n = 2D \left( \frac{4}{3} p N \right)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{C^m - C^a}{C^b - c^a} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

onde  $N$  é número de núcleos pré-existentes por unidade de volume;  $C^m$  é a concentração inicial de soluto na fase metaestável;  $C^a$  e  $C^b$  são as concentrações de soluto nas fases  $\alpha$  e  $\beta$  em contato numa interface.  $D$  é a constante de difusão do soluto em uma temperatura  $T$  dada por:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta Q}{RT}\right) \quad (3)$$

onde  $\Delta Q$  é a energia de ativação de difusão;  $R$  é a constante do gás e  $D_0$  é o fator de frequência. Na aplicação presente, o soluto refere-se ao Mo ou W, as fases  $\alpha$  e  $\beta$  correspondem a matriz e a  $M_6C$ , respectivamente. Obtendo-se  $C^\alpha$  e  $C^\beta$  a partir do Thermo-Calc e  $\Delta Q$  e  $N^{2/3} \cdot D_0$  a partir de dados experimentais.

Segundo Miyata et al. [47] os cálculos efetuados permitiram verificar que a energia de ativação do W é consideravelmente superior a do Mo, logo os átomos de W possuem menor mobilidade do que os átomos de Mo nos aços com baixos teores de Cr em temperaturas na faixa de 550°C a 650°C. O parâmetro " $N^{2/3} \cdot D_0$ " no aço Fe2,25CrW é  $10^3$  vezes maior do que no aço Fe2,25CrMo. Isto significa que a substituição do Mo pelo W aumenta o número de pontos de nucleação ( $N$ ) e/ou a frequência de vibração do soluto ( $D_0$ ). Logo a estabilidade microestrutural acarretada pela substituição do Mo pelo W é obtida pelo aumento do número de pontos de nucleação de precipitados, pela estabilização da atmosfera do soluto e pela redução da difusibilidade.

Nos aços 2,25Cr, tem se confirmado a importância dos carbonetos do tipo MC no aumento da sua estabilidade microestrutural e resistência à fluência [44,46,48]. Foi verificado ainda que os nitretos do tipo MN são relativamente grandes para promover o aumento da resistência à fluência [48]. Observações no MET dos carbonetos MC nos aços ao Mo e ao W revelam uma estrutura cúbica precipitada na forma de placas com uma relação de orientação com a matriz da forma:  $\{100\}MX//\{100\}$ matriz e  $\langle 010MX \rangle // \langle 011 \rangle$ matriz. A diferença entre os carbonetos reside na manutenção da coerência entre os carbonetos MC(W) e os carbonetos MC(Mo) após longos tempos de exposição em temperaturas elevadas. Através da relação entre o parâmetro de rede e a composição dos carbonetos proposta por Goldsmith, os parâmetros de rede dos carbonetos MC nos aços Fe2,25CrMo e Fe2,25CrW puderam ser estimados. A coerência ( $\delta$ ) entre os carbonetos MC e a matriz é dada por:

$$\delta = \frac{a_p - a}{a} \quad (4)$$

onde  $a_p$  é o espaçamento da rede no carboneto MC e  $a$  é o espaçamento de rede na matriz.

Pelos cálculos efetuados e as observações microestruturais realizadas verificou-se que o comprimento crítico de coerência situa-se entre 5,5nm e 6,3nm. Os diâmetros dos carbonetos MC nos aços Fe<sub>2,25</sub>CrMo modificados são de 5nm a 50nm, enquanto nos aços Fe<sub>2,25</sub>CrW não ultrapassam 10 nm.

A tensão crítica,  $\tau_c$ , que é requerida para a discordância se libertar do precipitado é expressa por;

$$\tau_c = 0,81 \frac{Gb}{L_s} \quad (5)$$

onde G é o módulo de cisalhamento e  $L_s$  é o espaçamento médio entre partículas.  $L_s$  é substituído por:

$$L_s = \left( \frac{2p}{3f} \right)^{\frac{1}{2}} r \quad (6)$$

quando se assume que o precipitado possui a forma esférica,  $\tau_c$  passa a ser dado por:

$$\tau_c = 0,81 \frac{Gb}{r} \left( \frac{3f}{2p} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

que corresponde a tensão de Orowan em função da presença de partículas intransponíveis.

O aumento de resistência devido ao desalinhamento na precipitação coerente ocorre pela interação entre os campos de tensão dos precipitados e das discordâncias. No caso da interação entre discordâncias em aresta e precipitados esféricos coerentes de raio  $r$  a modelagem estabelece um parâmetro de desalinhamento  $\varepsilon$ , dado por:

$$\varepsilon = \delta \left[ 1 + 2G \frac{1 - \nu_p}{G_p (1 + \nu_p)} \right] \quad (8)$$

onde  $\nu_p$  é a razão de Poisson dos precipitados. Através deste modelo a tensão crítica é expressa por:

$$\tau_{ce} = \chi e^{\frac{3}{2}} f^{\frac{1}{2}} \left( \frac{r}{b} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

na qual  $\chi$  é uma constante.

A Figura 2.27 apresenta a tensão de cisalhamento teórica para precipitados com  $\varepsilon=0,055$  e  $\varepsilon=0,048$ , que correspondem ao parâmetro de desalinhamento dos carbonetos MC (V,NbC) para aços Fe<sub>2,25</sub>CrMo e Fe<sub>2,25</sub>CrW respectivamente. Pelos gráficos observa-se que o campo de deformação devido aos precipitados coerentes interage mais fortemente com as discordâncias à medida que aumenta o tamanho dos precipitados. Entretanto, quando o tamanho dos precipitados excede  $r_{max}=b/4\varepsilon$ , que representa a tensão crítica máxima, as discordâncias contornam os precipitados pelo processo de Orowan, resultando na redução da tensão cisalhante. Estas considerações sugerem que o diâmetro mais efetivo para os carbonetos MC de forma a aumentar a tensão cisalhante é de 2,3nm a 4,0nm para o aço Fe<sub>2,25</sub>CrMo e 2,6nm a 4,8nm para o aço Fe<sub>2,25</sub>CrW, condição tal que segundo experimentos comprovam que os carbonetos MC observados nos aços Fe<sub>2,25</sub>CrW são mais efetivos na obtenção das mais altas tensões cisalhante em função da deformação coerente.

Segundo Miyata et al. [47] o aumento da resistência à fluência observado em aços ferríticos Fe<sub>2,25</sub>CrW(Mo) a partir da substituição do Mo pelo W é função da redução da taxa de difusão, do aumento no número de pontos de nucleação de precipitados e da supressão do coalescimento dos carbonetos do tipo MC.

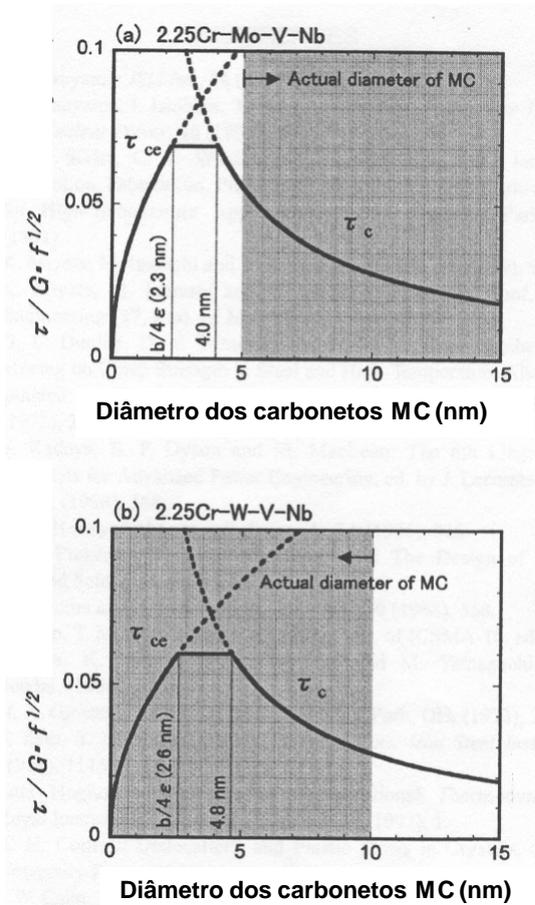


Figura 2.27 – Tensão cisalhante calculada em função do desalinhamento de precipitados coerentes com  $\varepsilon = 0,055$  (a) e  $\varepsilon = 0,048$  (b) [47].

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Para a realização deste trabalho foram fabricadas três ligas na ENGEMASA<sup>1</sup>, com as composições químicas projetadas apresentadas na Tabela 3.1.

A primeira liga caracterizou-se por uma composição próxima àquela empregada no aço ASTM A213 T23, sendo que a diferença situou-se na ausência quase completa do elemento molibdênio. Na segunda liga, adicionalmente, eliminou-se o elemento boro de modo a avaliar o seu papel na comparação com as demais ligas, especificamente a sua presença na composição dos carbonetos precipitados. Já na terceira liga, além da redução do Mo, procedeu-se uma elevação do teor de tungstênio visando à avaliação deste efeito na alteração das propriedades mecânicas e na seqüência de precipitação dos carbonetos.

**Tabela 3.1 – Composição química das ligas de trabalho**

	C	Mn	Si	Cr	V	W	Mo	B	Nb	Ca	Al <sub>máx</sub>	S <sub>máx</sub>
ASTM A213 T23	0,04-0,1	0,10-0,60	≤0,50	1,9,-2,60	0,20-0,30	1,45-1,75	0,05-0,30	0,0005-0,006	0,02-0,08	-	0,03	0,01
Liga I	0,05-0,07	0,40-0,65	≤0,50	2,0-2,50	0,20-0,30	1,50-1,60	≤0,02	0,003-0,006	0,02-0,08	≤0,05	0,05	0,01
Liga II	0,05-0,07	0,40-0,65	≤0,50	2,0-2,50	0,20-0,30	1,50-1,60	≤0,02	-	0,02-0,08	≤0,05	0,05	0,01
Liga III	0,05-0,07	0,40-0,65	≤0,50	2,0-2,50	0,20-0,30	2,50-2,60	≤0,02	0,003-0,006	0,02-0,08	≤0,05	0,05	0,01

<sup>1</sup> ENGEMASA – Engenharia e Materiais Ltda., R. Ernesto Cardinali, 333 – CEP:13571-390 – São Carlos – SP.

### 3.2 Fundição das ligas e processamento mecânico

A ENGEMASA fundiu, em um forno elétrico com injeção de argônio, um lingote de 50 kg para cada uma das três composições químicas definidas na Tabela 3.1.

Cada lingote foi seccionado e forjado na forma de 3 barras de seção redonda de 25,0mm x 1,0m de comprimento, que foram posteriormente enviadas ao CEPTEL, como mostra a Figura 3.1.

Cada barra original foi subdividida em 10 partes iguais de 25mm x 100mm, na oficina mecânica do CEPTEL, devido às limitações dimensionais do forno empregado nos tratamentos térmicos de otimização das propriedades mecânicas e também visando à usinagem dos corpos de prova para os ensaios mecânicos.



**Figura 3.1 – Barras forjadas, nas três ligas especificadas, enviadas ao CEPTEL pela ENGEMASA.**

### 3.3 Codificação dos corpos de prova

Visando à rastreabilidade dos corpos de prova, estabeleceu-se a seguinte codificação, que foi seguida em todas as amostras empregadas neste estudo.

${}_eR^M T_N / n$  ou  ${}_eE^{Mi} T_N / n$  onde:

**e** - tipo de ensaio realizado (**d** – dureza; **t** - tração; **f** - fluência; **m** – microscopia de luz visível; **y** – microscopia eletrônica de varredura; **x** - macrografia; **z** – microscopia eletrônica de transmissão);

**R** – amostras como recebidas após os tratamentos térmicos de normalização e revenimento (novas);

**E** – amostras obtidas após o envelhecimento (envelhecidas);

**M** – tipo de material (Liga I, II ou III);

**i** – condição de envelhecimento (1000h - **a**, 3000h - **b** e 5000 h - **c**);

**T** – temperatura de realização do ensaio ou envelhecimento;

**N** – nível de tensão empregada no ensaio de fluência;

**n** - número do corpo de prova (1, 2 ou 3).

Exemplos:

- ${}_dE^{Ia}550/2$  - significa:

Amostra para ensaio de dureza, obtida após o envelhecimento da liga I, na condição de 1000h a 550°C, corpo de prova de número 2.

- ${}_m{}_yR^{II}25/3$  - significa:

Amostra para ensaios de metalografia de luz visível e eletrônica de varredura, obtida após tratamentos térmicos de normalização e revenimento efetuados na liga II. A amostra não sofreu influência de temperatura de ensaio, 25°C – temperatura ambiente, corpo de prova de número 3.

### **3.4 – Ensaio de recebimento**

#### **3.4.1 – Análise química**

A obtenção de informações relativas ao atendimento das especificações de composição química das três ligas foi conduzida no laboratório de análises químicas do CEPEL, através da retirada de amostras das barras das três ligas produzidas e a sua submissão à análise química quantitativa, empregando os métodos de: a) combustão direta: carbono e enxofre; b) gravimetria: silício; c) volumetria: fósforo e d) espectrofotometria de absorção atômica: cromo, tungstênio, molibdênio, vanádio, nióbio, boro, manganês, alumínio e cálcio.

#### **3.4.2 - Caracterização macrográfica**

Com o objetivo de identificar heterogeneidades, como: poros, segregações, vazios etc., foram executadas análises macrográficas em seções das barras (25mm x 100mm) das três ligas produzidas.

Foram escolhidas três barras (25mm x 100mm) de cada uma das três ligas produzidas. Retirou-se uma amostra de 25mm x 5mm de cada barra e procedeu-se o embutimento em um molde preenchido com resina epóxi.

As amostras foram lixadas, na seqüência de lixas 120, 220 e 400, sendo, a seguir, submetidas a ataque químico de nital 10% (solução 10% de ácido nítrico em álcool etílico).

As macrografias foram obtidas a partir de uma máquina digital Sony DSC T10. A Tabela 3.2 apresenta o mapa de ensaios de macrografia.

Estes ensaios foram executados anteriormente a submissão das três ligas aos tratamentos térmicos de homogeneização e otimização de propriedades mecânicas.

**Tabela 3.2 – Mapa de ensaios de macrografia (x)**

Amostra		Macrografia
Liga I	1	x
	2	x
	3	x
Liga II	1	x
	2	x
	3	x
Liga III	1	x
	2	x
	3	x

Total de ensaios: 9 (nove).

### 3.5 – Tratamentos térmicos de homogeneização e otimização de propriedades mecânicas

A seqüência de tratamentos térmicos compreendeu uma normalização, de forma a promover a dissolução da maioria dos precipitados, seguida de um revenimento, que visou à precipitação dos carbonetos de cromo e dos carbonitretos de vanádio e nióbio.

Os parâmetros (tempo/temperatura) empregados nos tratamentos térmicos de normalização e revenimento obedeceram ao recomendado na literatura para os aços ASTM A213 T23 [6].

Os tratamentos térmicos, especificados no diagrama esquemático da Figura 3.2, foram realizados em um forno tipo Mufla, da marca Lindberg, modelo 51442.

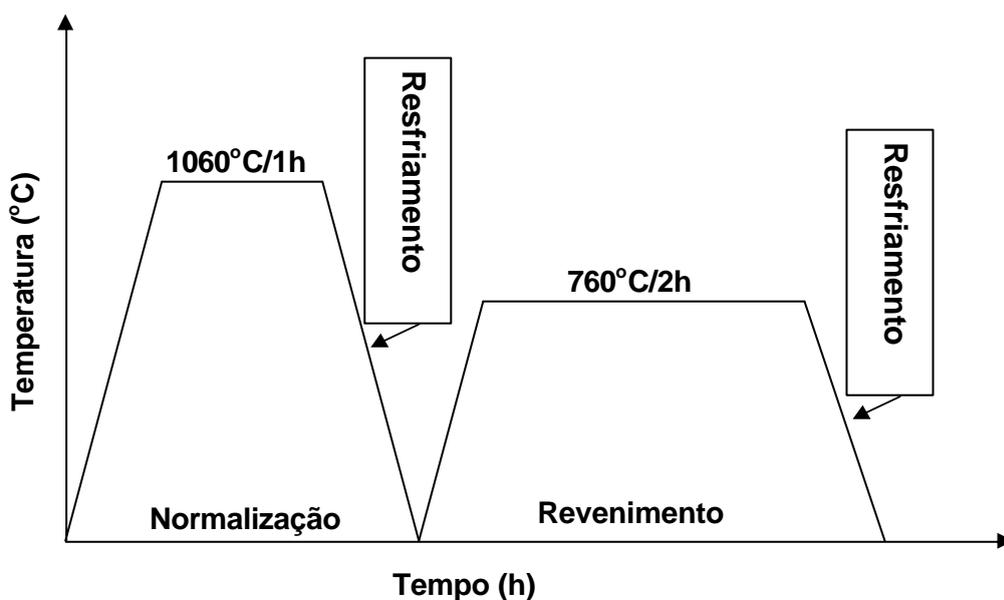


Figura 3.2 – Diagrama esquemático da seqüência de tratamentos térmicos executada sobre as ligas I, II e III.

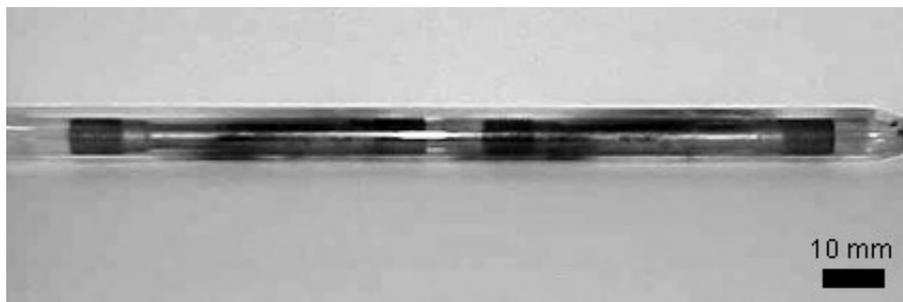
### **3.6 Usinagem dos corpos de prova e tratamentos térmicos de envelhecimento**

Todas as barras forjadas foram divididas em dois grupos (por liga), sendo um utilizado na usinagem de corpos de prova de tração e fluência, e o outro, de menor dimensão, dividido em pequenas amostras, que seriam empregadas nos demais ensaios de caracterização mecânica e metalúrgica, os quais serão descritos posteriormente.

Os corpos de prova e as amostras usinadas foram divididas em dois conjuntos iguais. Um mantido na condição original, a partir daqui denominadas novas, e outro submetido a ensaios de envelhecimento, denominadas envelhecidas, visando a simular os efeitos da exposição prolongada a altas temperaturas.

Visando à proteção das amostras, já usinadas, dos efeitos da oxidação e descarbonetação em altas temperaturas, os corpos de prova empregados em todos os ensaios de envelhecimento foram encapsulados em tubos de quartzo, adquiridos junto à empresa Wattron Resistências Elétricas Ltda., conforme pode ser observado na Figura 3.3.

As três ligas sofreram tratamentos térmicos de longa duração de simulação de envelhecimento em temperaturas de 550°C, 600°C e 650°C, em períodos de 1000h, 3000h e 5000h. Foram utilizados 2 (dois) fornos tipo Mufla do CEPEL da marca Lindberg modelo 51442.



**Figura 3.3 – Corpos de prova, encapsulados em tubo de quartzo, submetidos a tratamento térmico de envelhecimento a 650°C por 1000h. As sombras negras visualizadas na imagem são externas ao tubo.**

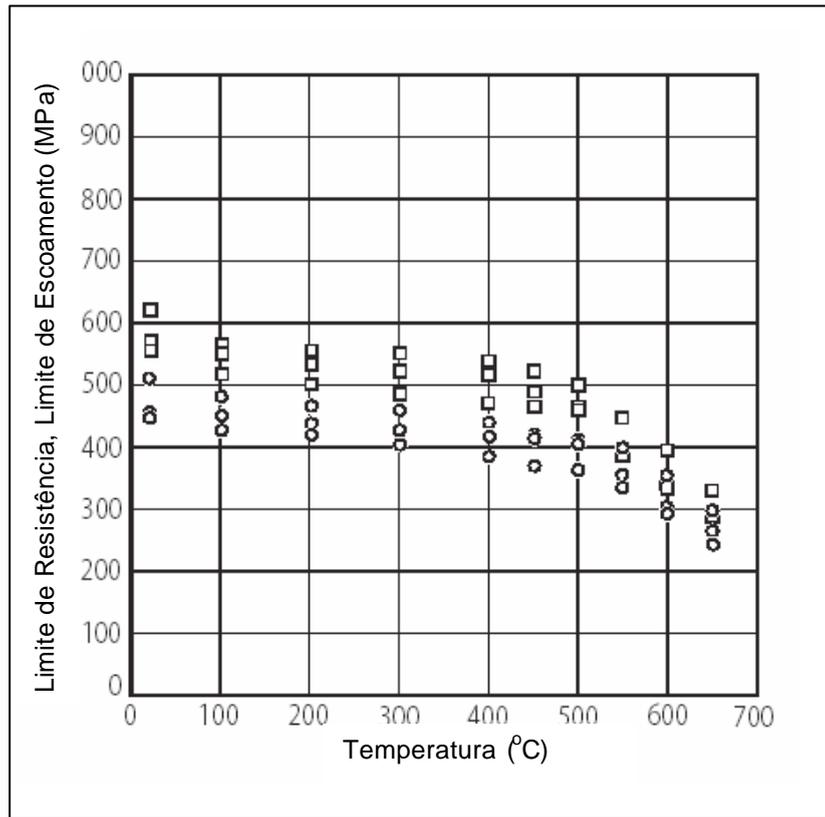
### **3.7 Caracterização mecânica**

Foram efetuadas caracterizações mecânicas nas barras tratadas termicamente nas amostras novas e envelhecidas, através da realização de ensaios de:

- I. tração;
- II. dureza Vickers;
- III. fluência.

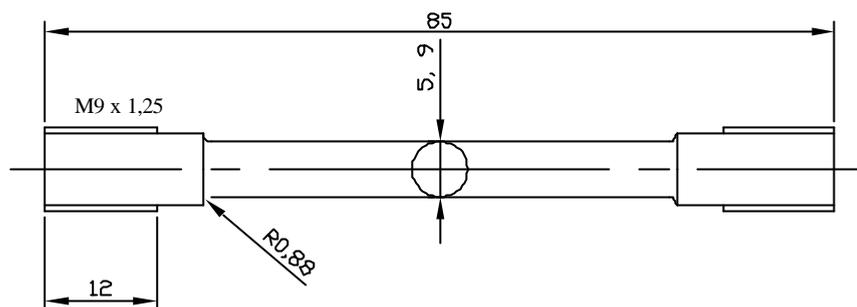
#### **3.7.1 Ensaios de tração**

Os ensaios uniaxiais de tração foram executados com o objetivo de compararem-se as propriedades de resistência mecânica dos materiais estudados, nas suas temperaturas de operação e a identificação das tensões de escoamento, que serviram de limite para a execução dos ensaios de fluência com carga constante. Além da comparação entre as três ligas produzidas, os seus valores de tensão limite de resistência mecânica e tensão de escoamento, obtidos nas quatro temperaturas de ensaio, foram comparados com os das ligas ASTM A213 T23, visualizados no gráfico apresentado na Figura 3.4 e ASTM A213 T22, obtidos a partir de dados contidos no *NRIM CREEP DATA SHEET No.3B* [51].



**Figura 3.4 – Tensão limite de resistência (quadrados) e tensão de escoamento (círculos) da liga ASTM A213 T23 [53].**

Os ensaios de tração foram conduzidos na máquina universal de ensaios Instron, modelo TT DML, nos laboratórios da COPPE/UFRJ, seguindo as especificações contidas na norma ASTM E8M (1994). Entretanto, de forma a aproveitar ao máximo possível o material disponível para a execução deste trabalho, isto é, a obtenção de três corpos de prova para cada seção de barra forjada e tratada termicamente ( $\varnothing 25\text{mm} \times 100\text{mm}$ ), foram adotadas as dimensões de corpos de prova para ensaios de tração e fluência obedecendo às especificações da norma DIN 50125 (2004). A Figura 3.5 apresenta as dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração e fluência.



**Figura 3.5 – Desenho do corpo de prova utilizado para os ensaios de tração e fluência.**

A Tabela 3.4 apresenta o mapa dos ensaios de tração executados para as temperaturas de 25°C, 550°C, 600°C e 650°C, com taxas de deformação de  $4,17 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

**Tabela 3.4 – Mapa de ensaios de tração (t), ASTM E8M (1994)**

Amostra		Temperatura de Ensaio (°C)			
		25°C	550°C	600°C	650°C
R <sup>I</sup>	1	t	t	t	t
	2	t	t	t	t
	3	t	t	t	t
R <sup>II</sup>	1	t	t	t	t
	2	t	t	t	t
	3	t	t	t	t
R <sup>III</sup>	1	t	t	t	t
	2	t	t	t	t
	3	t	t	t	t

Total de ensaios: 36 (trinta e seis).

### 3.7.2 Ensaios de dureza Vickers

Os ensaios de dureza Vickers – carga de 10 kgf, realizados na máquina universal de ensaios Instron Wolpert, modelo Testor 930, no laboratório de metalografia do CEPEL, obedeceram às especificações contidas na norma ASTM E92-82(2003). Os seus objetivos foram:

a) efetuar o mapeamento da dureza dos materiais ensaiados na condição como recebidos/novos;

b) avaliar o efeito da exposição prolongada a altas temperaturas sobre a dureza das amostras. Desta forma, buscou-se obter um indicativo aproximado da degradação progressiva das propriedades mecânicas ao longo da exposição prolongada a altas temperaturas de operação e efetuar a sua correlação com a degradação microestrutural.

As Tabelas 3.5 e 3.6 apresentam os mapas de ensaios de dureza Vickers adotados para as amostras novas e envelhecidas, respectivamente. Cada amostra foi submetida a dez indentações.

**Tabela 3.5 – Mapa de ensaios de dureza Vickers (d), com carga de 10 kgf, ASTM E92-82 (2003), para as amostras novas**

Amostra		Temperatura de ensaio: 25°C
R <sup>I</sup>	1	d
	2	d
	3	d
R <sup>II</sup>	1	d
	2	d
	3	d
R <sup>III</sup>	1	d
	2	d
	3	d

Total de ensaios: 9 (nove).

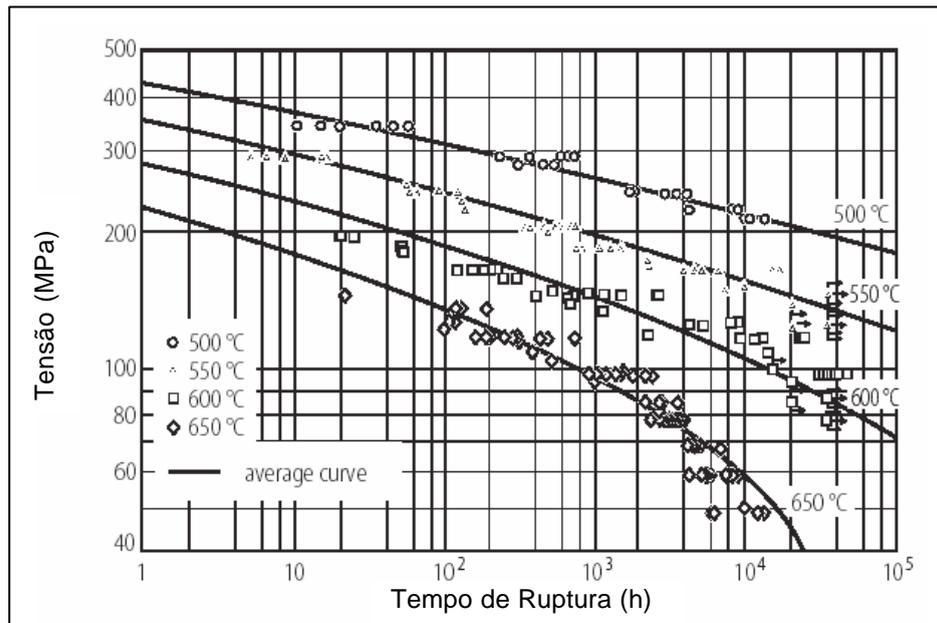
**Tabela 3.6 – Mapa de ensaios de dureza Vickers (d), carga 10kgf, ASTM E92-82(2003) para as amostras envelhecidas.**

Amostra		Tempo (h) / Temperatura de envelhecimento (°C)								
		1000h			3000h			5000h		
		550°C	600°C	650°C	550°C	600°C	650°C	550°C	600°C	650°C
E <sup>I</sup>	1	d	d	d	d	d	d	d	d	d
	2	d	d	d	d	d	d	d	d	d
	3	d	d	d	d	d	d	d	d	d
E <sup>II</sup>	1	d	d	d	d	d	d	d	d	d
	2	d	d	d	d	d	d	d	d	d
	3	d	d	d	d	d	d	d	d	d
E <sup>III</sup>	1	d	d	d	d	d	d	d	d	d
	2	d	d	d	d	d	d	d	d	d
	3	d	d	d	d	d	d	d	d	d

Total de ensaios: 81 (oitenta e um)

### 3.7.3 Ensaios de fluência

O objetivo destes ensaios foi a determinação do limite de ruptura por fluência para determinadas condições de temperatura e tensão das três ligas estudadas visando à sua comparação antes e após os tratamentos térmicos de envelhecimento e, ainda, a comparação com os valores observados para a liga ASTM A213 T23, visualizados na Figura 3.6 e os obtidos no *NRIM CREEP DATA SHEET No.3B* [51] para a liga ASTM A213 T22.



**Figura 3.6 - Dados de ensaios de ruptura por fluência do aço ASTM A 213 T23[53].**

Foram plotados, ainda, os resultados obtidos nos ensaios de fluência, efetuados neste estudo, na curva-mestra para o parâmetro de Larson-Miller do aço ASTM A213 T23 [53], Figura 3.7. Esta ação teve por finalidade a comprovação da correlação entre a extrapolação dos valores de tempos de ruptura, dadas: temperatura e tensão a partir da curva paramétrica e o verificado experimentalmente.

Os ensaios de ruptura por fluência sob tensão constante obedeceram às recomendações contidas na norma ASTM E139 (2000). O desenho esquemático dos corpos de prova é apresentado na Figura 3.5.

Os ensaios foram executados em dois conjuntos de máquinas, compostas por: sistemas de alavanca para aplicação de cargas, fornos, *strain-gages* e sistemas lógicos de aquisição de dados de temperatura, tensão e deslocamento acoplados a computadores. Na Figura 3.8, pode-se observar a máquina de fluência Amsler,

localizada na COPPE – UFRJ. Esta máquina permite a execução simultânea de cinco ensaios, sendo que apenas três postos foram utilizados neste trabalho. A Figura 3.9 apresenta os três postos de fluência modelo MF 1000, localizados no CEPEL.

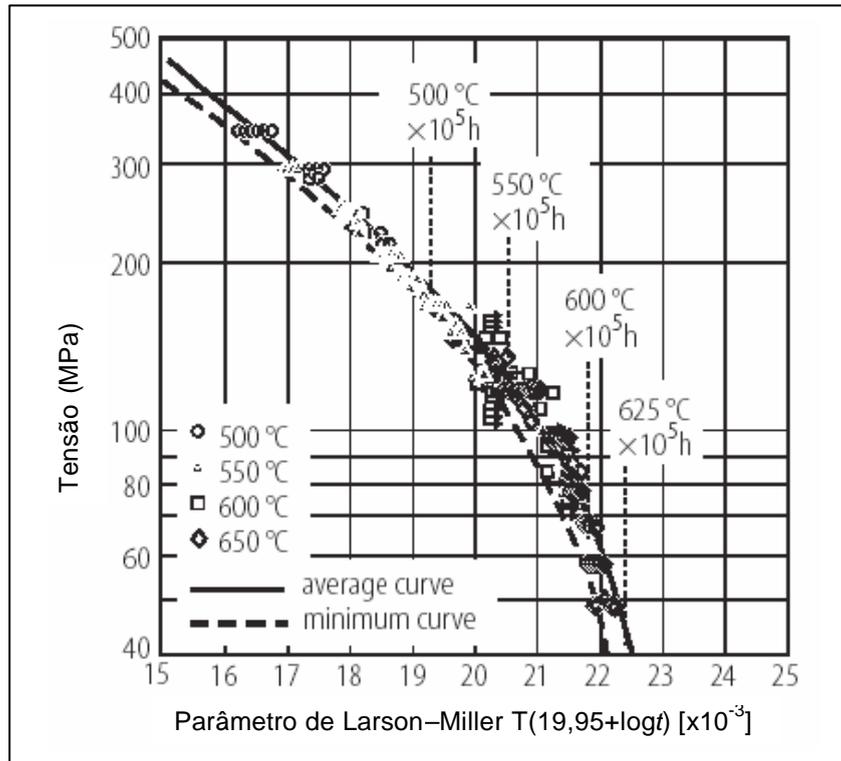


Figura 3.7 – Dados experimentais de ensaios de ruptura por fluência do aço ASTM A213 T23 plotados na curva paramétrica de Larson-Miller (C=19,95) [53].



Figura 3.8 – Vista geral da máquina de ensaios de fluência Amsler localizada na COPPE/UFRJ.



(a)



(b)

**Figura 3.9 – Vista geral das máquinas de ensaios de fluência STM/modelo MF 1000 localizadas no CEPEL.**

As Tabelas 3.7 e 3.8 apresentam os mapas de ensaios de fluência executados nas amostras das três ligas de aço nas condições nova e envelhecida, respectivamente.

**Tabela 3.7 – Mapa de ensaios de fluência (f) para as amostras novas, ASTM E139(2000).**

Amostra		$\theta=550^{\circ}\text{C}$		$\theta=600^{\circ}\text{C}$		$\theta=650^{\circ}\text{C}$	
		$\sigma=200\text{MPa}$	$\sigma=300\text{MPa}$	$\sigma=150\text{MPa}$	$\sigma=200\text{MPa}$	$\sigma=100\text{MPa}$	$\sigma=150\text{MPa}$
R <sup>I</sup>	1	f	f	f	f	f	f
	2	f	f	f	f	f	f
	3	f	f	f	f	f	f
R <sup>II</sup>	1	f	f	f	f	f	f
	2	f	f	f	f	f	f
	3	f	f	f	f	f	f
R <sup>III</sup>	1	f	f	f	f	f	f
	2	f	f	f	f	f	f
	3	f	f	f	f	f	f

Total de ensaios: 54 (cinquenta e quatro, onde:  $\theta$  - temperatura do ensaio de fluência e  $\sigma$  - tensão aplicada no ensaio de fluência.

**Tabela 3.8 – Mapa de ensaios de fluência (f) para amostras envelhecidas, ASTM E139 (2000).**

Amostra		TT - 1000h/550°C	TT - 1000h/600°C	TT - 1000h/650°C
		$\theta = 550^{\circ}\text{C}$	$\theta = 550^{\circ}\text{C}$	$\theta = 550^{\circ}\text{C}$
		$\sigma = 300\text{MPa}$	$\sigma = 300\text{MPa}$	$\sigma = 300\text{MPa}$
E <sup>I</sup>	1	f	f	f
	2	f	f	f
	3	f	f	f
E <sup>II</sup>	1	f	f	f
	2	f	f	f
	3	f	f	f
E <sup>III</sup>	1	f	f	f
	2	f	f	f
	3	f	f	f

Total de ensaios: 27 (vinte e sete), onde: TT – condições de tempo de exposição e temperatura do tratamento térmico de envelhecimento;  $\theta$  - temperatura do ensaio de fluência e  $\sigma$  - tensão aplicada no ensaio de fluência.

### **3.8 Caracterização microestrutural**

As três ligas estudadas, nas condições novas e envelhecidas, sofreram caracterização microestrutural através de:

I. microscopia de luz visível e eletrônica de varredura;

II. microscopia eletrônica de transmissão e análise química semi-quantitativa por dispersão de energia de raios-X / EDS para identificação de fases precipitadas.

#### **3.8.1 – Microscopia de luz visível e eletrônica de varredura**

A metalografia de luz visível e por microscopia eletrônica de varredura teve por objetivos:

a) identificar as microestruturas observadas em cada uma das três ligas produzidas e correlacioná-las com as variações de composição química;

b) avaliar, de modo comparativo, as variações microestruturais decorrentes da exposição contínua a altas temperaturas;

c) buscar indícios da correlação entre a variação microestrutural e a degradação das propriedades mecânicas.

As análises metalográficas foram conduzidas no laboratório de metalografia do CEPEL, a partir de amostras embutidas em resina epóxi, submetidas a processos de desbaste com lixas: 80, 120, 220, 400, 600 e 1000. Em seguida, as amostras foram polidas utilizando-se pastas de diamante nas granulometrias 9 $\mu$ m e 1 $\mu$ m e atacadas com uma solução para ataque químico de nital 2%.

Inicialmente, as amostras foram analisadas por microscopia de luz visível num banco ótico de platina invertida Olympus GX71. Em seguida, as mesmas amostras foram observadas no microscópio eletrônico de varredura LEO 940 A.

As Tabelas 3.9 e 3.10 apresentam os mapas de ensaios de microscopia de luz visível e eletrônica de varredura executados sobre as amostras das três ligas de aço nas condições nova e envelhecida, respectivamente.

Inicialmente, foi prevista a análise das amostras das três ligas por 3000h de envelhecimento nas temperaturas de 550°C, 600°C e 650°C. Entretanto, os resultados obtidos não indicaram qualquer alteração na frequência de precipitação ou no coalescimento dos carbonetos precipitados, na comparação com o envelhecimento a 1000h.

A 550°C/5000h, o envelhecimento não produziu qualquer alteração microestrutural detectável por microscopia de luz visível e eletrônica de varredura. Por esta razão optou-se pela temperatura de 600°C para exemplificar os efeitos promovidos pela exposição mais prolongada.

Os resultados dos ensaios de fluência revelaram que o envelhecimento a 650°C, por 1000h, já foi suficiente para provocar a degradação completa das propriedades de resistência à fluência das três ligas. Logo, a detecção do efeito do envelhecimento a 5000h nesta temperatura sobre a evolução da precipitação foi considerado pouco enriquecedor para os objetivos deste trabalho. Entretanto, escolheu-se a liga III para exemplificar o efeito desta condição de envelhecimento sobre a microestrutura, em função da maior precipitação observada nesta.

**Tabela 3.9 – Mapa de ensaios de microscopia de luz visível (m) e eletrônica de varredura (y) para amostras novas.**

Amostras		Microscopia de luz visível (m) e eletrônica de varredura (y)
R <sup>I</sup>	1	m, y
	2	m, y
	3	m, y
R <sup>II</sup>	1	m, y
	2	m, y
	3	m, y
R <sup>III</sup>	1	m, y
	2	m, y
	3	m, y

Total de ensaios: 18 (dezoito)

**Tabela 3.10 – Mapa de ensaios de microscopia de luz visível (m) e eletrônica de varredura (y) para amostras envelhecidas.**

Amostras		Tempo(h)/Temperatura de Envelhecimento(°C)				
		1000h			5000h	
		550°C	600°C	650°C	600°C	650°C
E <sup>I</sup>	1	m, y	m, y	m, y	m, y	
	2	m, y	m, y	m, y	m, y	
	3	m, y	m, y	m, y	m, y	
E <sup>II</sup>	1	m, y	m, y	m, y	m, y	
	2	m, y	m, y	m, y	m, y	
	3	m, y	m, y	m, y	m, y	
E <sup>III</sup>	1	m, y	m, y	m, y	m, y	m, y
	2	m, y	m, y	m, y	m, y	m, y
	3	m, y	m, y	m, y	m, y	m, y

Total de ensaios: 78 setenta e oito.

### **3.8.2 – Microscopia eletrônica de transmissão e análise química semi-quantitativa por dispersão de energia de raios-X / EDS**

A análise por microscopia eletrônica de transmissão (em campo claro) conjugada à nanossonda EDS teve por objetivo a identificação das estequiometrias das nanopartículas precipitadas e das suas características morfológicas nas amostras novas e após o envelhecimento.

Para a classificação das diferentes estequiometrias dos carbonetos observados, empregou-se a comparação com os espectros de EDS [31,32,55] observados na Figura 2.9.

Inicialmente, procedeu-se, também, a análise por difração em área selecionada, visando à confirmação das fases encontradas quando confrontadas com o método de dispersão de energia de raios-X - EDS.

A comparação entre os tipos de fases identificadas, através do EDS e a sua evolução/coalescimento em cada etapa do envelhecimento permitiram estabelecer uma relação com a deterioração das propriedades mecânicas.

Por esta razão, a avaliação através do MET priorizou as condições de envelhecimento observadas nos ensaios de fluência, isto é, tempos de exposição de 1000h nas temperaturas de 550°C, 600°C e 650°C.

De forma a avaliar o efeito da condição mais crítica de envelhecimento sobre as amostras que experimentaram a maior precipitação de carbonetos, efetuou-se a análise das amostras da liga III envelhecidas por 5000h a 650°C.

As amostras para observação no MET foram obtidas majoritariamente através da técnica de réplica de extração. Em função de dúvidas levantadas sobre o papel do Boro na cinética de precipitação, também foram preparadas amostras de folha fina empregando-se um *Tripod Polisher* para as amostras da liga II na condição nova. A seguir, as duas técnicas serão descritas:

## **Extração de Réplica de Carbono**

A obtenção das réplicas de carbono foi iniciada com uma nova preparação metalográfica das amostras analisadas por microscopia de luz visível e eletrônica de varredura. Estas amostras sofreram um novo desbaste com lixas 600 e 1000 e um novo polimento com pasta de diamante 9 $\mu$ m e 1 $\mu$ m sendo a seguir atacadas, por pincelamento, com nital 5% por 30 segundos.

A seguir, efetuou-se a deposição de uma camada de carbono com aproximadamente 1000 $\text{Å}$  de espessura, no equipamento de recobrimento Polaron SC 500, nas condições de vácuo a  $10^{-4}$ mbar e corrente elétrica de 60A. Após esta etapa, efetuaram-se cortes ortogonais sobre a superfície das amostras, empregando-se um estilete, e procedeu-se um novo ataque, agora por imersão, com duração de 120 segundos, com solução de nital 10%.

Finalmente, as amostras foram cuidadosamente imersas em um *becher* contendo água destilada. Nesta etapa, pequenas lâminas quadradas de filme de carbono se desprenderam e foram capturadas com uma grade de cobre, com dimensões padrão para MET, com  $\text{Ø}=3\text{mm}$  e 100mesh. As pequenas lâminas de carbono contêm, aderidas à sua superfície, precipitados, inclusões e até mesmo pedaços da matriz.

### ***Tripod Polisher***

O *Tripod Polisher* é um equipamento comercial de desbaste/polimento mecânico de amostras de folha fina que, partindo de um disco de  $\text{Ø}=3\text{mm}$  e  $t=500\mu\text{m}$ , permite a obtenção de amostras com valores de espessura inferiores a  $10\mu\text{m}$ . Ele consiste basicamente de um suporte, sustentado por três pés com micrômetros, e uma base central de acrílico onde a amostra é colada. Com o ajuste de altura dos pés e usando um suporte adequado, podem-se fazer amostras em cunha e planas. A Figura 3.10 apresenta uma vista geral do equipamento.



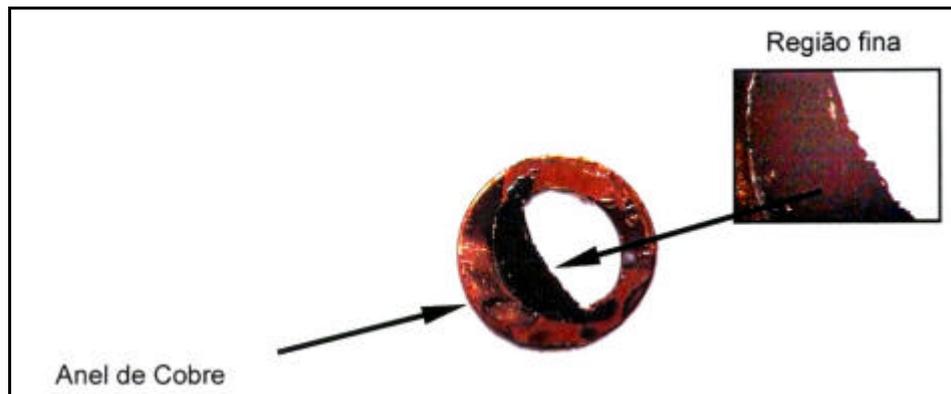
**Figura 3.10 – Tripod Polisher TM, modelo 590 da South Bay Technology Inc.**

As amostras originais pré-afinadas ( $\varnothing=3\text{mm}$  x  $t=100\mu\text{m}$ , onde  $t$  é a espessura) foram obtidas a partir da usinagem de barras das ligas de interesse, que foram, a seguir seccionadas em discos de ( $\varnothing=3\text{mm}$  x  $t=500\mu\text{m}$ ) no equipamento de corte com disco de diamante ISOMET 1000. Estes discos foram então colados (com a cera de baixo ponto de fusão MWH135 da *South Bay Technology Inc.*) em um suporte com ajuste micrométrico (*Disc Grinder*) e afinados até uma espessura de aproximadamente  $100\mu\text{m}$  em uma politriz comum com lixas que variam de 220 a 1000 em granulometria e descoladas do suporte com acetona.

Cada disco pré-afinado foi, então, colado na base de acrílico do *tripod* utilizando a cera de baixo ponto de fusão (MWH135) de forma que não se formassem bolhas de ar. Então, foi feito o desbaste do primeiro lado da amostra, em uma politriz de baixa rotação e alto torque (modelo 910 da *South Bay Technology Inc.*) em lixas de diamante com granulometrias de 6, 3, 1 e  $1/2\mu\text{m}$ . Em geral, foram utilizadas velocidades menores que 15rpm. Após o polimento com a última lixa ( $1/2\mu\text{m}$ ), as amostras foram levadas, ainda ao *tripod*, para uma politriz comum, onde foi executado o polimento final, com sílica coloidal com granulometria de  $0,02\mu\text{m}$  sobre um disco de feltro. Feito isto, mergulhou-se a amostra em acetona, para removê-la da base e repetiu-se o procedimento para o outro lado. O final da preparação ocorre quando as bordas da amostra se desmancham e resta apenas metade do seu tamanho original, na forma de meia-lua. Por estas amostras serem muito pequenas e para facilitar o seu

manuseio, elas são coladas com cianocrilato em um disco de cobre, padrão para MET, como mostra a Figura 3.11.

Finalizando a preparação, as amostras foram levadas ao *Íon Milling* Gatan, modelo 691. Este equipamento promove o desbaste final por bombardeio de íons de argônio. O tempo de exposição é de aproximadamente 20 minutos.



**Figura 3.11 – Estado final da amostra preparada por *Tripod* colada em anel de cobre e detalhe da região fina analisada no MET.**

As Tabelas 3.11 e 3.12 apresentam os mapas de ensaios de microscopia eletrônica de transmissão executados sobre as amostras das três ligas de aço nas condições nova e envelhecida, respectivamente.

A Figura 3.12 apresenta o esquema da abordagem experimental do trabalho.

**Tabela 3.11 – Mapa de ensaios de microscopia eletrônica de transmissão (z) para amostras novas.**

Amostras		MET
R <sup>I</sup>	1	z
	2	z
	3	z
R <sup>II</sup>	1	z
	2	z
	3	z
R <sup>III</sup>	1	z
	2	z
	3	z

Total de ensaios: 9 (nove)

**Tabela 3.12 – Mapa de ensaios de microscopia eletrônica de transmissão (z) para amostras envelhecidas.**

Amostras		Tempo(h)/Temperatura de Envelhecimento (°C)				
		1000h			5000h	
		550°C	600°C	650°C	650°C	
E <sup>I</sup>	1	z	z	z		
	2	z	z	z		
	3	z	z	z		
E <sup>II</sup>	1	z	z	z		
	2	z	z	z		
	3	z	z	z		
E <sup>III</sup>	1	z	z	z		z
	2	z	z	z		z
	3	z	z	z		z

Total de ensaios: 30 (trinta)

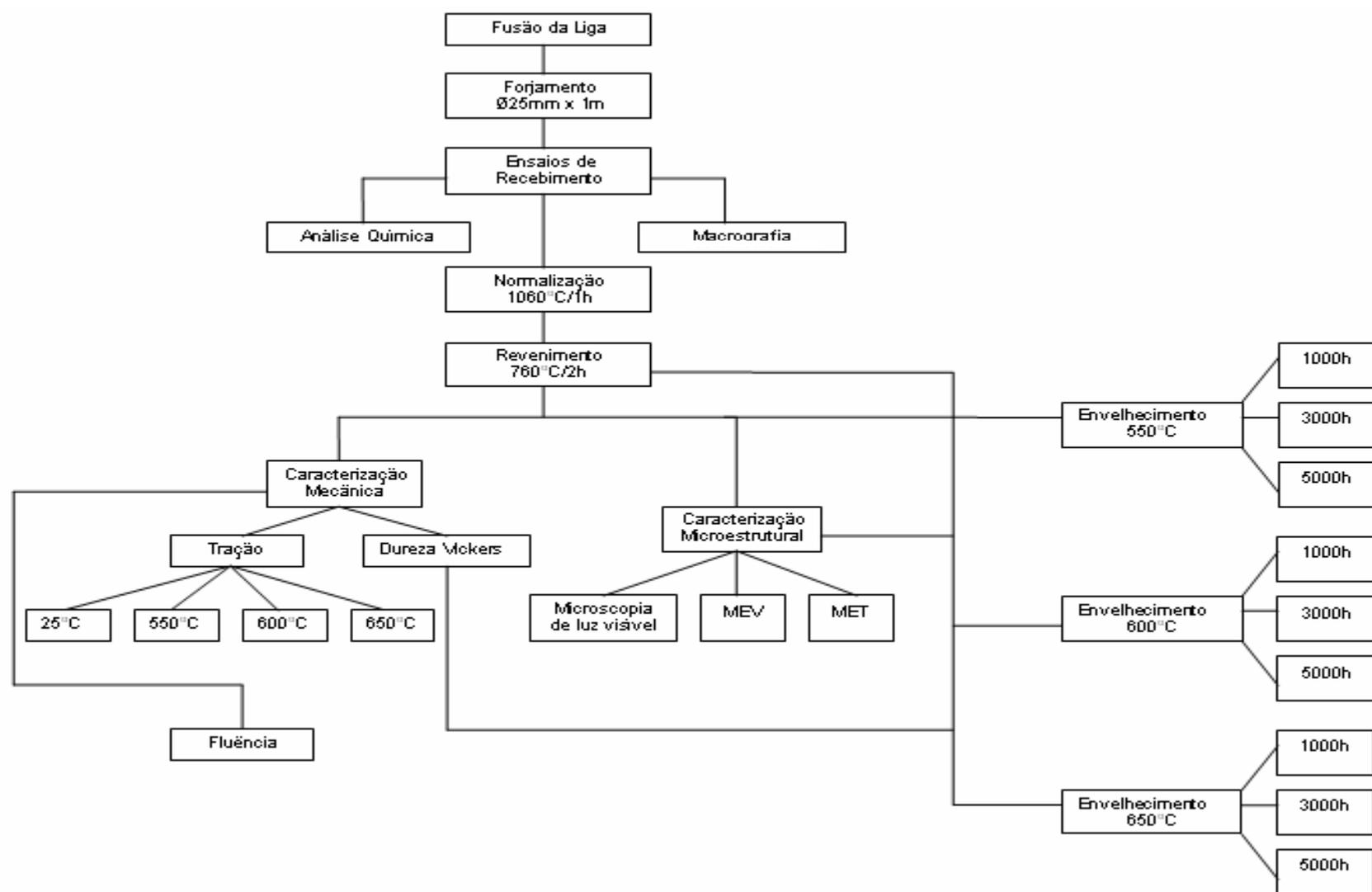


Figura 3.12 – Fluxograma ilustrativo da metodologia utilizada na abordagem experimental do trabalho.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise química das ligas produzidas

As alterações na composição química do aço 2,25Cr-1,6W-V(Nb) (A213 T23), propostas e executadas neste estudo, tiveram por objetivo a identificação dos efeitos da redução dos teores de Mo, da presença do elemento B e da elevação dos teores de W nas propriedades mecânicas em comparação com a liga T23 e nas possíveis alterações microestruturais associadas.

Após a fusão e forjamento das ligas, foram executadas análises químicas de recebimento em amostras retiradas das barras forjadas, enviadas pela ENGEMASA, de cada uma das três ligas estudadas. Os resultados apresentados na Tabela 4.1.1 revelaram que as três ligas atenderam à especificação de fabricação, mantendo-se dentro dos limites projetados no plano original de trabalho. Na Tabela 4.1.2, pode se observar a composição nominal das ligas estudadas e a título de comparação, as composições químicas nominais dos aços ASTM A213 (tubos de aço-liga ferrítico, sem costura, para caldeiras, superaquecedores e trocadores de calor) da família 2,25Cr, como o 2,25Cr-1Mo (T22) e o 2,25Cr-1,6W (T23).

**Tabela 4.1.1 – Análise química de recebimento das barras forjadas enviadas pela ENGEMASA**

	<b>C (%)</b>	<b>Mn (%)</b>	<b>Si (%)</b>	<b>Cr (%)</b>	<b>V (%)</b>	<b>W (%)</b>	<b>Mo (%)</b>	<b>B (%)</b>	<b>Nb (%)</b>	<b>Ca (%)</b>	<b>Al (%)</b>	<b>S (%)</b>
<b>Liga I</b>	0,057	0,55	0,50	2,13	0,23	1,52	0,02	0,005	0,05	0,05	0,06	0,01
<b>Liga II</b>	0,057	0,57	0,48	2,13	0,23	1,57	0,02	-	0,05	0,05	0,07	0,01
<b>Liga III</b>	0,070	0,62	0,49	2,09	0,21	2,54	0,02	0,005	0,05	0,05	0,05	0,008

**Tabela 4.1.2 – Comparação entre as composições químicas (%) das ligas ASTM A213 com as ligas desenvolvidas neste projeto.**

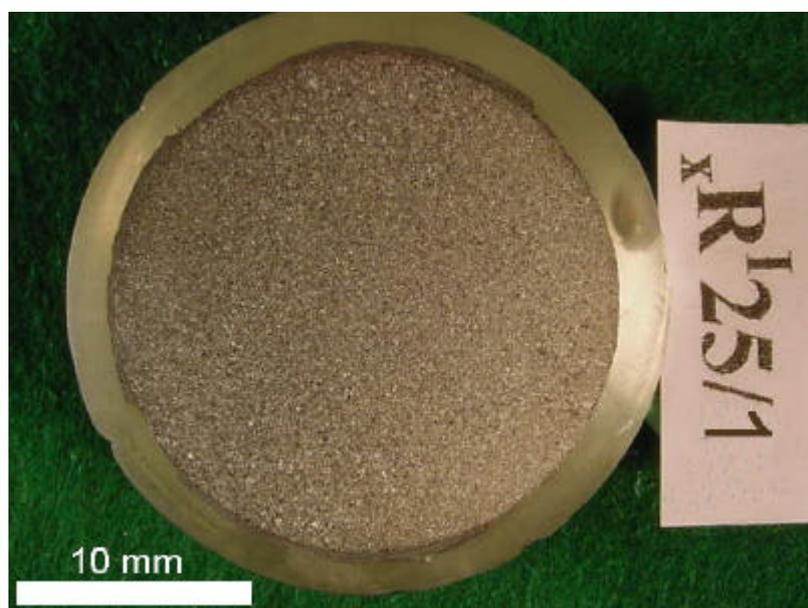
	C (%)	Mn (%)	Si (%)	Cr (%)	V (%)	W (%)	Mo (%)	B (%)	Nb (%)	Ca (%)	Ti (%)	Al (%)	S (%)
<b>Liga I</b>	0,05-0,07	0,40-0,65	≤0,5	2,0-2,5	0,20-0,30	1,50-1,60	≤0,02	0,003-0,006	0,05	≤0,05	b	0,05	0,01
<b>Liga II</b>	0,05-0,07	0,40-0,65	≤0,5	2,0-2,5	0,20-0,30	1,50-1,60	≤0,02	b	0,05	≤0,05	b	0,05	0,01
<b>Liga III</b>	0,05-0,07	0,40-0,65	≤0,5	2,0-2,5	0,20-0,30	2,50-2,60	≤0,02	0,003-0,006	0,05	≤0,05	b	0,05	0,01
<b>T22<sup>a</sup></b>	0,05-0,15	0,30-0,60	≤0,5	1,90-2,60	b	b	0,87-1,13	b	b	b	b	b	0,025
<b>T23<sup>a</sup></b>	0,04-0,10	0,10-0,60	≤0,5	1,90-2,60	0,20-0,30	1,45-1,75	0,05-0,30	0,0005-0,0060	0,02-0,08	b	b	0,03	0,01

<sup>a</sup>ASTM A213.

<sup>b</sup>Não especificado.

## 4.2 – Análise Macrográfica

As análises macrográficas das três ligas, realizadas sobre três seções transversais, escolhidas aleatoriamente nas barras forjadas, não revelaram defeitos como: vazios, porosidades e segregações, conforme pode ser observado nas Figuras 4.2.1 a 4.2.9.



**Figura 4.2.1 – Fotomicrografia da seção transversal da barra forjada da liga I – amostra 1. Ataque: nital 10%. Não foram observados defeitos.**

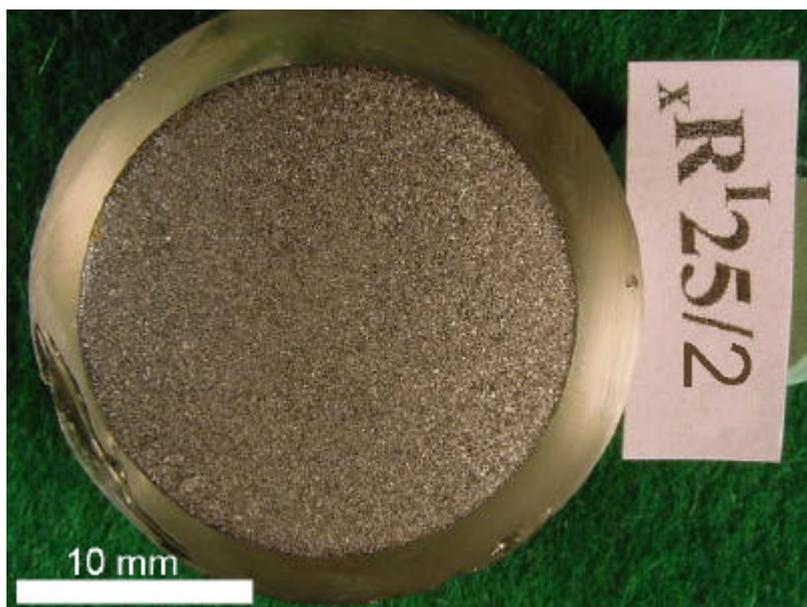


Figura 4.2.2 – Fotomicrografia da seção transversal da barra forjada da liga I – amostra 2. Ataque: nital 10%. Não foram observados defeitos.

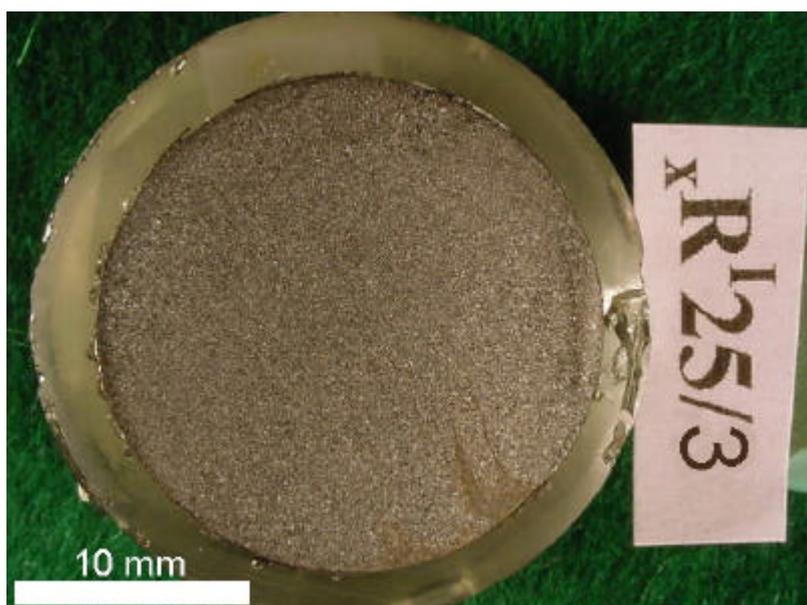


Figura 4.2.3 – Fotomicrografia da seção transversal da barra forjada da liga I – amostra 3. Ataque: nital 10%. Não foram observados defeitos.

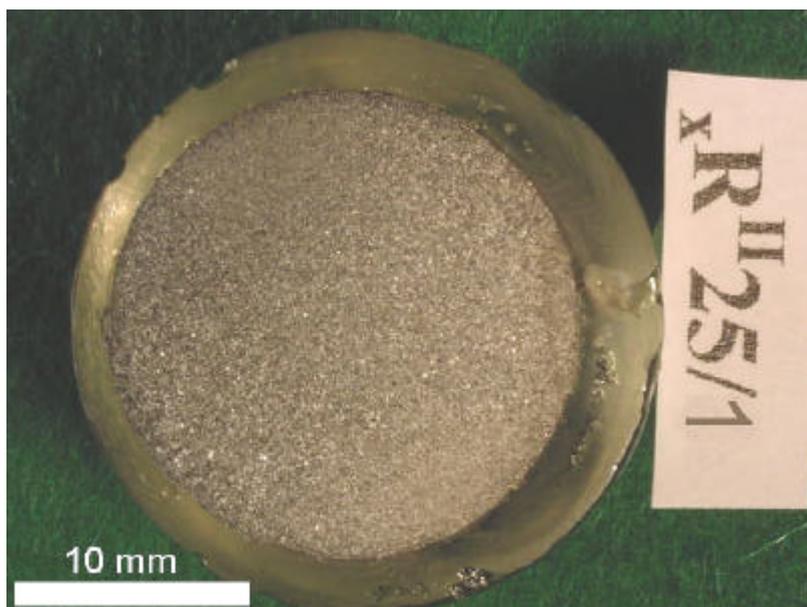


Figura 4.2.4 – Fotomicrografia da seção transversal da barra forjada da liga II – amostra 1. Ataque: nital 10%. Não foram observados defeitos.

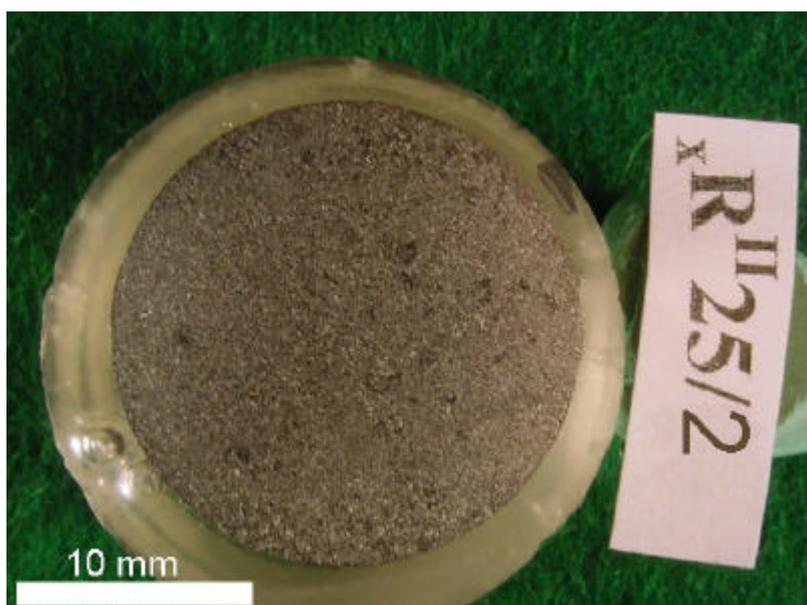


Figura 4.2.5 – Fotomicrografia da seção transversal da barra forjada da liga II – amostra 2. Ataque: nital 10%. Não foram observados defeitos.

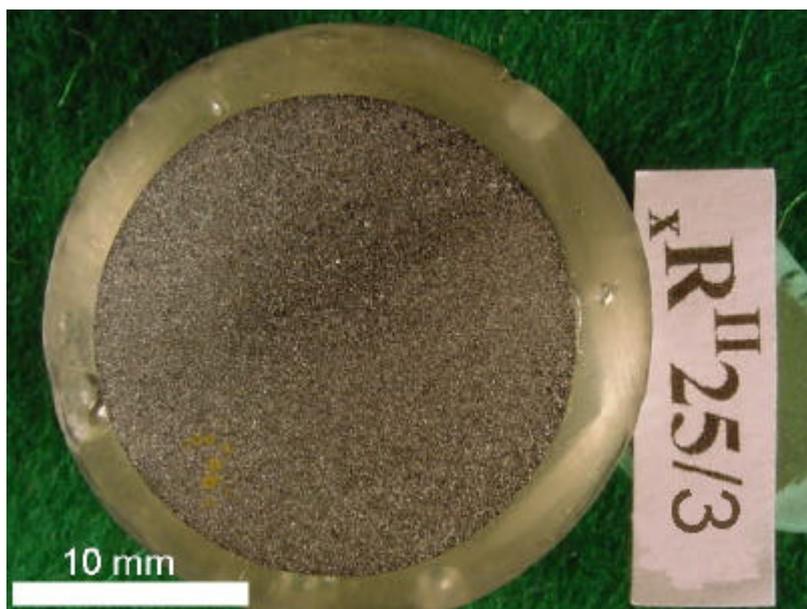


Figura 4.2.6 – Fotomicrografia da seção transversal da barra forjada da liga II – amostra 3. Ataque: nital 10%. Não foram observados defeitos.

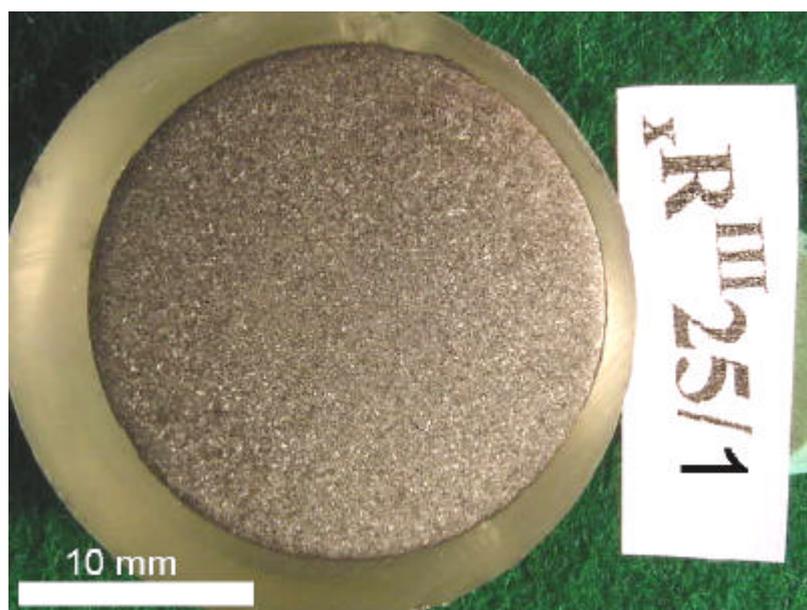


Figura 4.2.7 – Fotomicrografia da seção transversal da barra forjada da liga III – amostra 1. Ataque: nital 10%. Não foram observados defeitos.

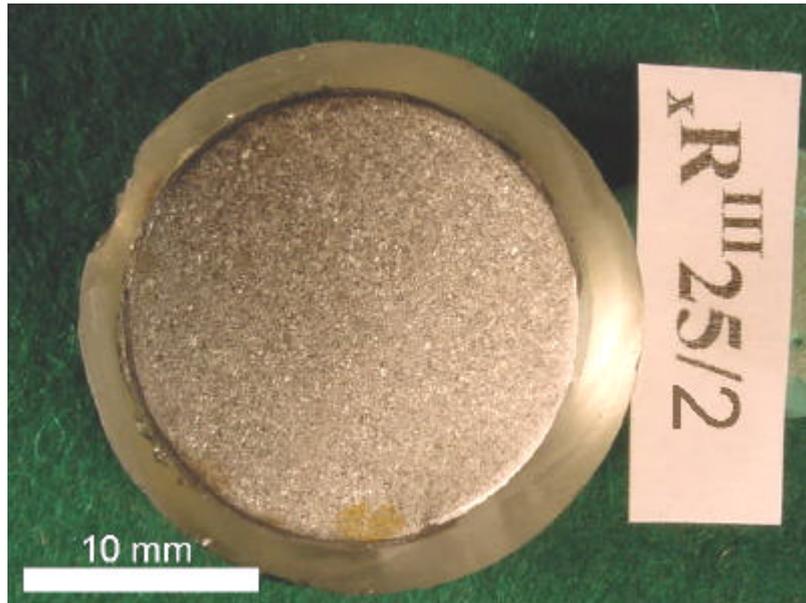


Figura 4.2.8 – Fotomacrografia da seção transversal da barra forjada da liga III – amostra 2. Ataque: nital 10%. Não foram observados defeitos.

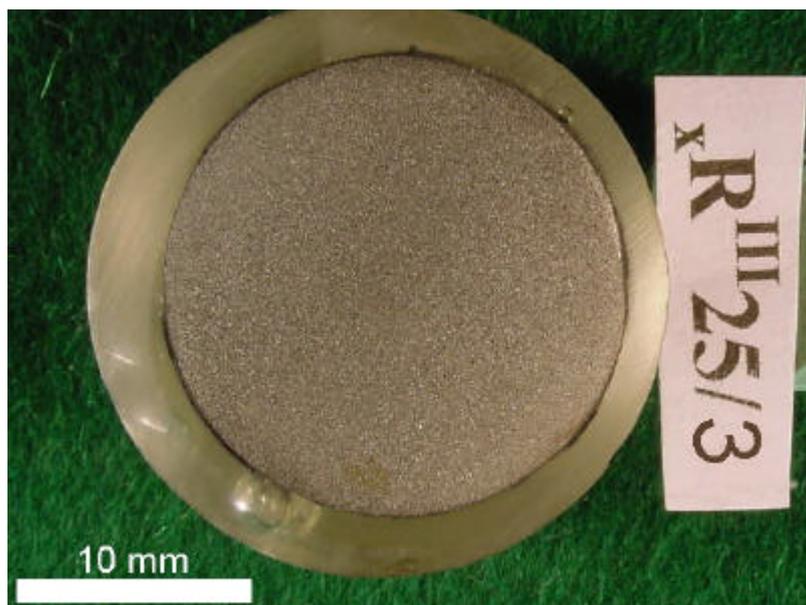


Figura 4.2.9 – Fotomacrografia da seção transversal da barra forjada da liga III – amostra 3. Ataque: nital 10%. Não foram observados defeitos.

### 4.3 – Ensaio de tração

Foram realizados ensaios de tração nas amostras normalizadas e revenidas (condição nova) com taxa de deformação de  $4,17 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , nas temperaturas: ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ),  $550^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  e  $650^\circ\text{C}$ , que contemplaram as temperaturas de operação observadas nas aplicações típicas, envolvendo esta classe de material. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 4.3.1 a 4.3.3. Nestas, são apresentados, ainda, os dados de tensão limite de resistência mecânica à tração -  $\sigma_R$ , tensão de escoamento a 0,2% -  $\sigma_{E(0,2)}$ , e alongamento % -  $\Delta_L\%$  médios para as três ligas e os valores equivalentes para os aços ASTM A 213 T22 [51, 52] e T23 [53].

A apresentação das propriedades de resistência mecânica, nas temperaturas de  $25^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ , das liga ASTM A213 T22 se justifica pela necessidade de comparação com a liga origem, à qual a liga T23 se coloca como natural substituta com vantagens consideráveis [49, 50]. Não foram apresentados os valores de resistência mecânica na temperatura de  $650^\circ\text{C}$  para a liga T22 em função da sua inexistência na extensa bibliografia analisada.

Com relação à liga ASTM A213 T23, as propriedades observadas revelaram uma estreita correlação com os valores obtidos para as três ligas desenvolvidas, com exceção dos ensaios realizados na temperatura ambiente, com estreita vantagem para as ligas projetadas neste estudo, notadamente na tensão limite de escoamento a 0,2%.

Tabela 4.3.1 – Ensaio de tração conduzidos a 25°C em cp's das Ligas I, II e III

Corpos de Prova		Propriedades Mecânicas		
		$S_R$ (MPa)	$S_{E(0,2)}$ (MPa)	$D_L(\%)$
Liga I	1	623	528	18
	2	615	520	21
	3	615	502	24
	$\bar{X}$	<b>617</b>	<b>516</b>	-
	$S_{n-1}$	<b>5</b>	<b>13</b>	
Liga II	1	582	563	19
	2	650	563	20
	3	<b>624</b>	<b>546</b>	17
	$\bar{X}$	<b>618</b>	<b>557</b>	-
	$S_{n-1}$	34	10	
Liga III	1	624	528	22
	2	617	537	22
	3	617	544	21
	$\bar{X}$	<b>619</b>	<b>536</b>	-
	$S_{n-1}$	<b>4</b>	<b>8</b>	
T22[51]		415 <sub>min</sub>	205 <sub>min</sub>	30 <sub>min</sub>
T23[53]		510 <sub>min</sub> / 590	400 <sub>min</sub> / 440	20 <sub>min</sub>

Tabela 4.3.2 – Ensaio de tração conduzidos a 550°C em cp's das Ligas I, II e III

Corpos de Prova		Propriedades Mecânicas		
		$S_R$ (MPa)	$S_{E(0,2)}$ (MPa)	$D_L(\%)$
Liga I	1	411	401	13
	2	406	395	12
	3	422	408	11
	$\bar{X}$	<b>418</b>	<b>401</b>	-
	$S_{n-1}$	<b>8</b>	<b>7</b>	-
Liga II	1	451	436	10
	2	424	410	12
	3	338	324	11
	$\bar{X}$	<b>404</b>	<b>390</b>	-
	$S_{n-1}$	<b>59</b>	<b>59</b>	-
Liga III	1	425	414	14
	2	424	410	13
	3	460	445	13
	$\bar{X}$	<b>436</b>	<b>423</b>	-
	$S_{n-1}$	<b>20</b>	<b>19</b>	-
T22 [51]		350	200	-
T23 [53]		400	350	-

Tabela 4.3.3 – Ensaio de tração conduzidos à 600°C em cp's das Ligas I, II e III

Corpos de Prova		Propriedades Mecânicas		
		$S_R$ (MPa)	$S_{E(0,2)}$ (MPa)	$D_L$ (%)
Liga I	1	356	348	11
	2	340	333	13
	3	360	353	11
	$\bar{X}$	<b>352</b>	<b>344</b>	-
	$S_{n-1}$	<b>11</b>	<b>10</b>	
Liga II	1	361	351	11
	2	347	341	12
	3	363	353	11
	$\bar{X}$	<b>357</b>	<b>348</b>	-
	$S_{n-1}$	<b>9</b>	<b>6</b>	
Liga III	1	358	347	13
	2	369	356	11
	3	344	338	13
	$\bar{X}$	<b>357</b>	<b>347</b>	-
	$S_{n-1}$	<b>13</b>	<b>9</b>	
T22 [51]		300	160	-
T23 [53]		350	300	-

Tabela 4.3.4 – Ensaio de tração conduzidos à 650°C em cp's das Ligas I, II e III

Corpos de Prova		Propriedades Mecânicas		
		$S_R$ (MPa)	$S_{E(0,2)}$ (MPa)	$D_L$ (%)
Liga I	1	301	297	12
	2	285	282	13
	3	280	270	13
	$\bar{X}$	<b>288</b>	<b>283</b>	-
	$S_{n-1}$	<b>11</b>	<b>14</b>	
Liga II	1	296	292	10
	2	285	281	12
	3	290	287	10
	$\bar{X}$	<b>290</b>	<b>287</b>	-
	$S_{n-1}$	<b>6</b>	<b>6</b>	
Liga III	1	295	288	14
	2	298	294	13
	3	306	302	14
	$\bar{X}$	<b>300</b>	<b>294</b>	-
	$S_{n-1}$	<b>6</b>	<b>7</b>	
T22 [51]		-	-	-
T23 [53]		310	290	-

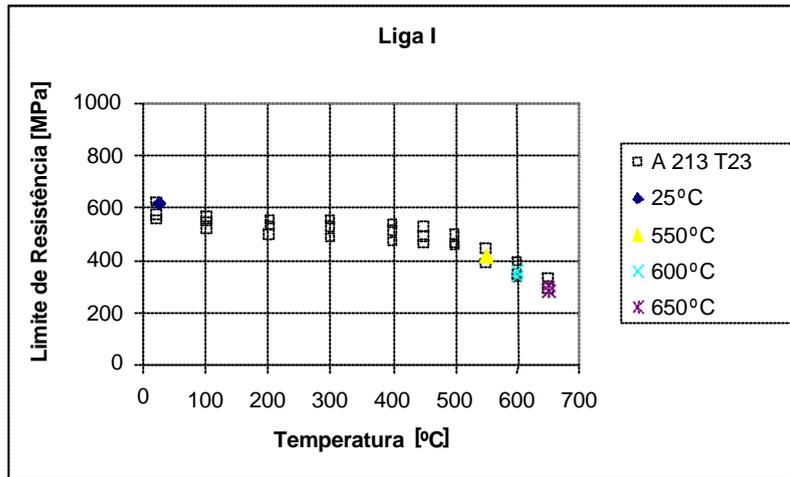
<sup>a</sup> temperatura de ensaio de 650°C para o T22 não observada na literatura.

As Figuras 4.3.10 e 4.3.11 apresentam os resultados de diversos ensaios de tração (tensões limite de resistência mecânica e tensões de escoamento a 0,2%) da liga ASTM A213 T23 [53] plotados conjuntamente com os valores obtidos nos ensaios de tração das ligas I, II e III. Os resultados desta comparação ilustram de maneira clara as observações anteriores sobre a equivalência entre os resultados das ligas estudadas e a liga T23.

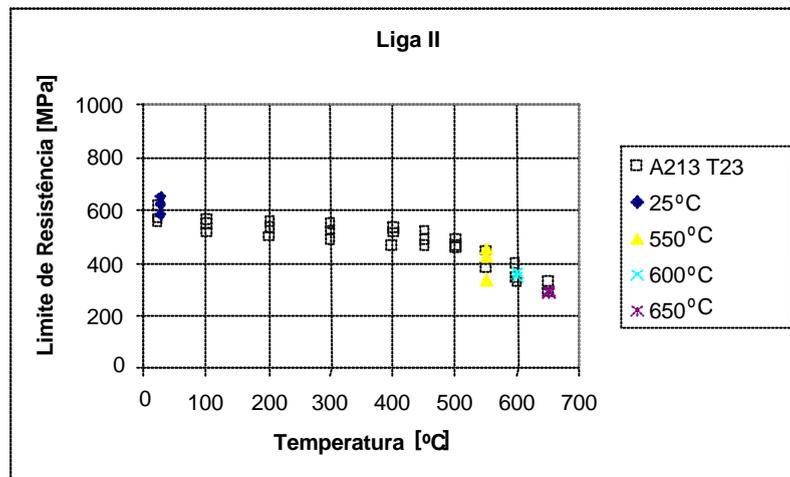
Os valores médios de  $\sigma_R$  e de  $\sigma_{E(0,2)}$ , apresentados nas Tabelas 4.3.1 a 4.3.4, foram fornecidos com o intuito de facilitar a análise comparativa, através da sua plotagem nos gráficos apresentados nas Figuras 4.3.12 e 4.3.13, os quais permitem a comparação entre as propriedades mecânicas das ligas I, II e III com os valores máximos observados na literatura, para as propriedades das liga ASTM A213 T22 [51, 52] e T23 [53].

Nesta comparação observa-se um aumento médio de ~ 20% sobre os valores de tensão limite de resistência mecânica das ligas desenvolvidas e da liga T23 sobre os valores máximos, observados para a liga T22, acarretados, principalmente, pela substituição do Mo pelo W. Ao analisarem-se os resultados das tensões de escoamento a 0,2%, o incremento atinge valores da ordem de 80%.

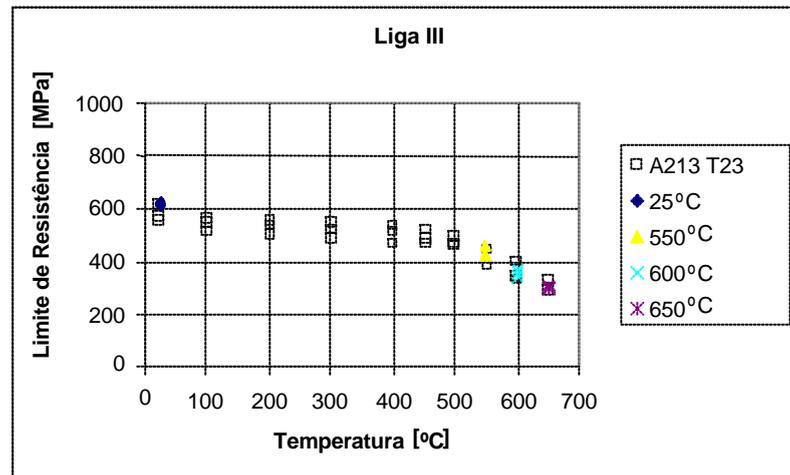
As ligas I, II e III não apresentaram resultados relevantes que pudessem ser associados, entre elas, às alterações de composição química propostas, relativas aos teores de B e W. Ao contrário do relatado por OHGAMI et al. [15], o maior teor de W verificado na Liga III (W~2,5%) não se traduziu na elevação dos valores das propriedades uniaxiais de tração ( $\sigma_R$  e  $\sigma_{E(0,2)}$ ) na comparação com as ligas I e II (W~1,5%).



(a)

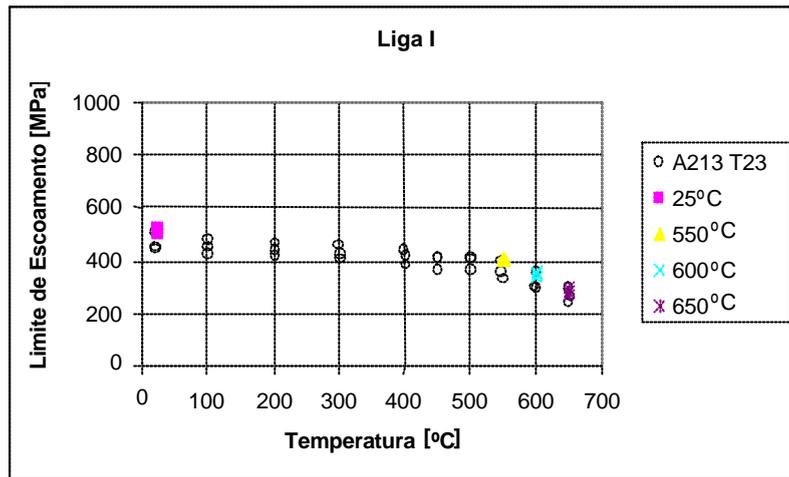


(b)

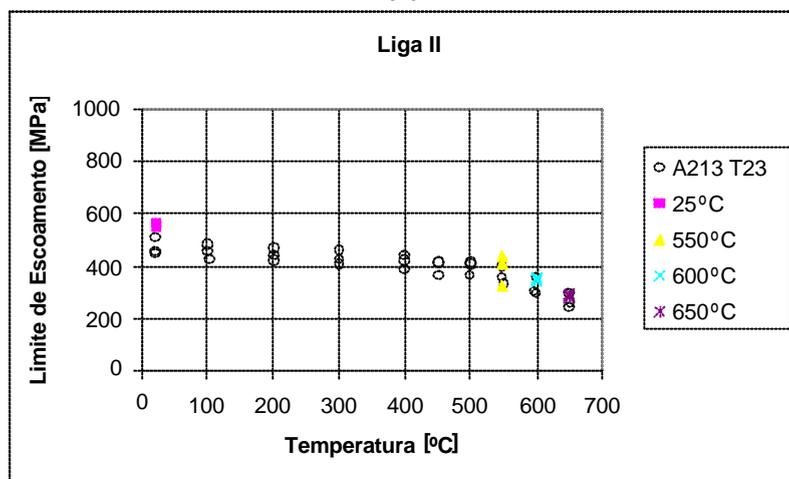


(c)

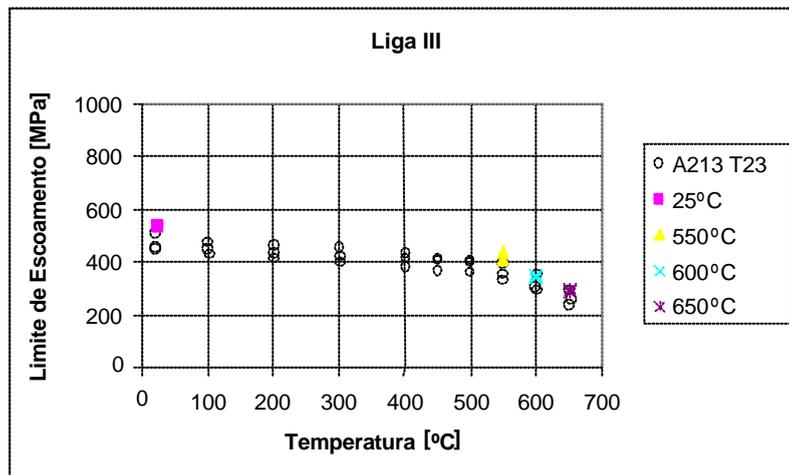
Figura 4.3.10 – Comparação entre os valores da tensão limite de resistência mecânica, em função das temperaturas de ensaio, observados nas ligas I(a), II(b) e III(c) com os da liga ASTM A 213 T23[53].



(a)



(b)



(c)

Figura 4.3.11 – Comparação entre os valores da tensão de escoamento a 0,2% em função das temperaturas de ensaio, observados nas ligas I(a), II(b) e III(c) com os da liga ASTM A 213 T23 [53].

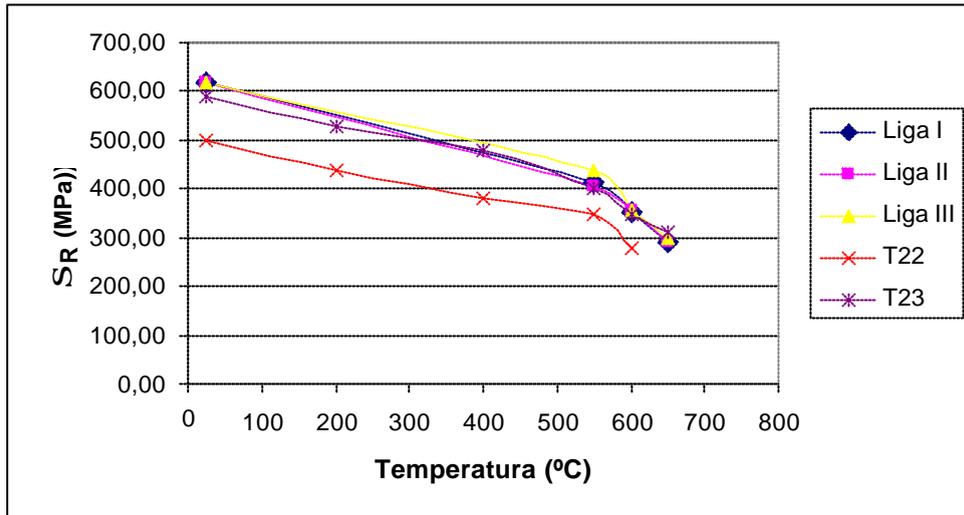


Figura 4.3.12 – Comparação entre os valores médios de  $S_R$  em função das temperaturas de ensaio para as ligas I, II, III, ASTM A 213 T22 [52] e ASTM A 213 T23 [53].

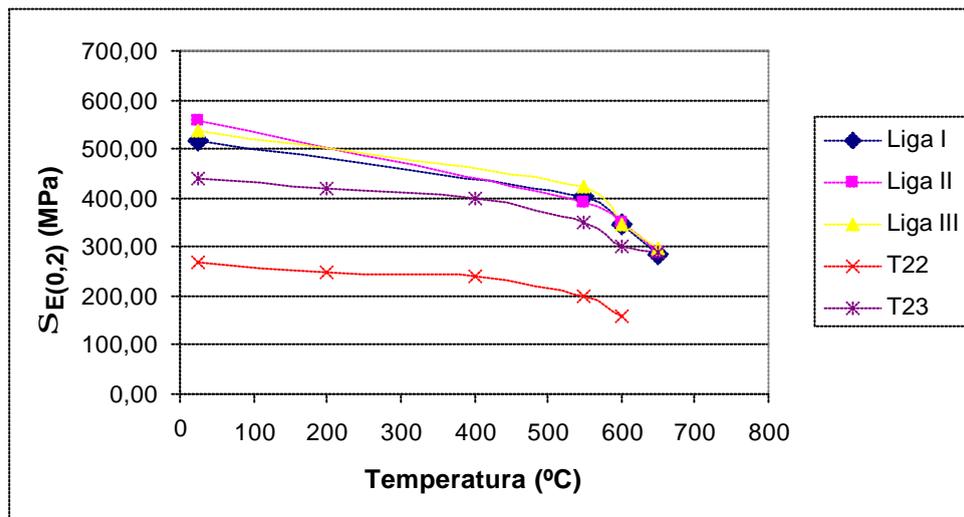


Figura 4.3.13 – Comparação entre os valores médios de  $S_{E(0,2)}$  em função das temperaturas de ensaio para as ligas I, II, III, ASTM A 213 T22 [52] e ASTM A 213 T23 [53].

#### 4.4 – Ensaio de dureza Vickers

A dureza tem sido utilizada como um método simples de ensaio mecânico não-destrutivo para estimar a perda da resistência mecânica, e em muitos casos, da resistência à fluência [54, 55]. Embora seja empírica, pode ser um complemento útil aos métodos de estimativa de vida residual em materiais empregados em caldeiras de usinas termelétricas ou em plantas petroquímicas. KOHLÖFER e PENNY [54] estudaram a correlação entre as medidas de dureza e a resistência à fluência. O mesmo foi buscado por FURTADO [55], que demonstrou que a dureza decresce com o aumento da temperatura e do tempo de exposição em função do coalescimento dos carbonetos.

Os resultados dos ensaios de dureza Vickers, com carga de 10kgf, obtidos neste trabalho, são apresentados nas Tabelas 4.4.1 e 4.4.2. Nestes, se buscou correlacionar os efeitos da temperatura e do tempo de exposição sobre as amostras das ligas I, II e III, nas condições nova e envelhecida artificialmente em fornos de mufla, por tempos de 1000h, 3000h e 5000h, nas temperaturas de 550°C, 600°C e 650°C.

**Tabela 4.4.1 – Ensaio de dureza Vickers, com carga de 10kgf realizados sobre as amostras das ligas I, II e III na condição nova.**

Corpos de prova		Dureza (DPHV10)	$S_{n-1}$
Liga I	1	185,0	5
	2	190,1	6
	3	199,1	2
	$\bar{X}$	<b>191</b>	<b>5</b>
Liga II	1	206,6	3
	2	201,8	5
	3	206,1	3
	$\bar{X}$	<b>204</b>	<b>4</b>
Liga III	1	199,1	6
	2	208,1	3
	3	207,0	5
	$\bar{X}$	<b>205</b>	<b>5</b>

**Tabela 4.4.2 – Ensaio de dureza Vickers, com carga de 10kgf realizados sobre amostras das ligas I, II e III nas condições envelhecidas a 550°C, 600°C e 650°C, por tempos de 1000h, 3000h e 5000h.**

Corpos de prova		Tempo (h) / Temperatura de envelhecimento (°C)								
		1000h			3000h			5000h		
		550°C	600°C	650°C	550°C	600°C	650°C	550°C	600°C	650°C
Liga I	1	218,7	194,0	187,0	187,9	178,0	184,6	204,5	185,5	170,2
	2	220,7	197,2	189,1	188,8	168,1	186,4	202,6	194,6	174,1
	3	220,7	197,9	195,5	199,7	174,5	176,5	197,2	206,8	174,2
$\bar{X}$		<b>220</b>	<b>196</b>	<b>190</b>	<b>192</b>	<b>173</b>	<b>182</b>	<b>201</b>	<b>195</b>	<b>172</b>
$S_{n-1}$		1	2	4	6	5	5	4	10	2
Liga II	1	192,7	198,5	185,2	185,8	187,0	183,2	199,0	175,0	201,7
	2	194,4	205,5	181,8	189,9	192,4	183,9	199,8	185,7	170,4
	3	192,0	186,6	191,2	194,1	181,2	182,5	187,4	188,3	184,2
$\bar{X}$		<b>193</b>	<b>197</b>	<b>186</b>	<b>190</b>	<b>187</b>	<b>183</b>	<b>195</b>	<b>183</b>	<b>185</b>
$S_{n-1}$		1	9	5	4	6	1	7	7	16
Liga III	1	202,1	206,7	185,5	191,9	192,2	181,5	200,8	192,8	175,7
	2	200,9	208,7	196,6	200,0	186,4	177,5	206,8	192,6	178,8
	3	193,4	204,7	188,6	205,2	187,0	177,2	195,3	190,0	183,3
$\bar{X}$		<b>199</b>	<b>207</b>	<b>190</b>	<b>199</b>	<b>189</b>	<b>179</b>	<b>201</b>	<b>192</b>	<b>179</b>
$S_{n-1}$		5	2	6	7	3	2	6	2	4

As Figuras 4.4.1, 4.4.2 e 4.4.3 apresentam os gráficos dos valores médios de dureza Vickers para as temperaturas de envelhecimento de 550°C, 600°C e 650°C, respectivamente, fornecendo um indicativo do comportamento da dureza dos materiais ao longo do tempo.

Pelos resultados obtidos, verifica-se uma tendência para a redução da dureza ao longo do tempo de exposição, notadamente para as temperaturas de 600°C e 650°C. Entretanto, as variações de dureza observadas são pouco significativas, em um modelo que buscasse correlacioná-las com a perda de resistência à fluência.

Ao correlacionar os resultados obtidos com os ensaios de fluência, esse raciocínio fica ainda mais claro. Como exemplo, ao se submeter as amostras das três ligas a um envelhecimento a 650°C por 1000h, foi observada uma drástica redução do tempo de ruptura nos ensaios de fluência a 550°C/300MPa, de valores na faixa de 17h a 47h nas amostras novas, para valores na faixa de 6 minutos a 1h nas amostras envelhecidas, conforme pode ser observado no item 4. Ao analisar-se a variação de dureza provocada por este envelhecimento, observa-se que, para a liga I houve a

variação média de apenas 4 pontos na escala Vickers; para a liga II, a redução foi de 18 pontos e, para a liga III, a redução foi de 15 pontos.

Exemplificando a pobre correlação entre a dureza e os danos por fluência, toma-se o menor valor de dureza encontrado neste estudo, de  $172 \pm 2$  HV/10, que foi obtido com o envelhecimento da liga I a  $650^\circ\text{C}$  por 5000h. Ao se efetuar a sua conversão para valores aproximados de tensão limite de resistência mecânica, que se configura num dos passos básicos de uma avaliação de integridade estrutural, encontra-se o valor de 558MPa [56]. Este, ainda é 10% superior ao valor mínimo previsto pela norma ASTM A213 para a liga T23. Entretanto, este material se encontra completamente degradado, do ponto de vista da resistência à fluência.

Desta forma, pode-se afirmar, que nestes aços, a correlação entre limite de resistência mecânica, estimada pelos ensaios de dureza, e resistência à fluência é um método de baixa confiabilidade para essas ligas.

A exemplo dos resultados obtidos nos ensaios de tração, as diferenças entre os valores de dureza das três ligas entre si ao longo da simulação das condições críticas de operação não permitem qualquer correlação com as alterações promovidas na composição química, avaliadas neste estudo, que pudesse se traduzir em benefício ou degradação de propriedades mecânicas em função da análise do efeito do envelhecimento.

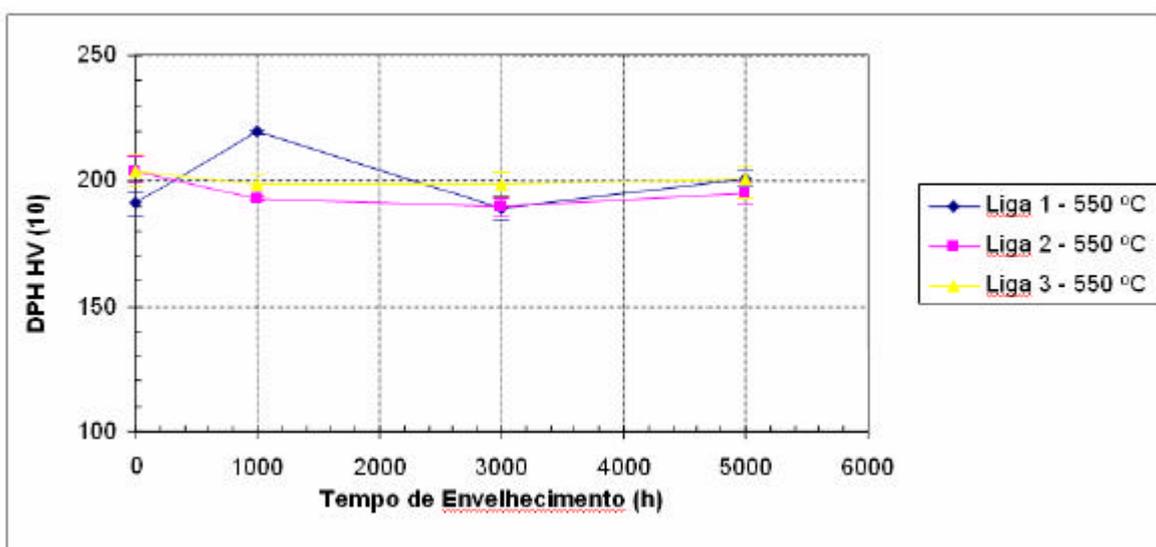


Figura 4.4.1 – Variação da dureza Vickers (10kgf) das ligas I, II e III ao longo de 5000h de envelhecimento artificial sob temperatura de  $550^\circ\text{C}$ .

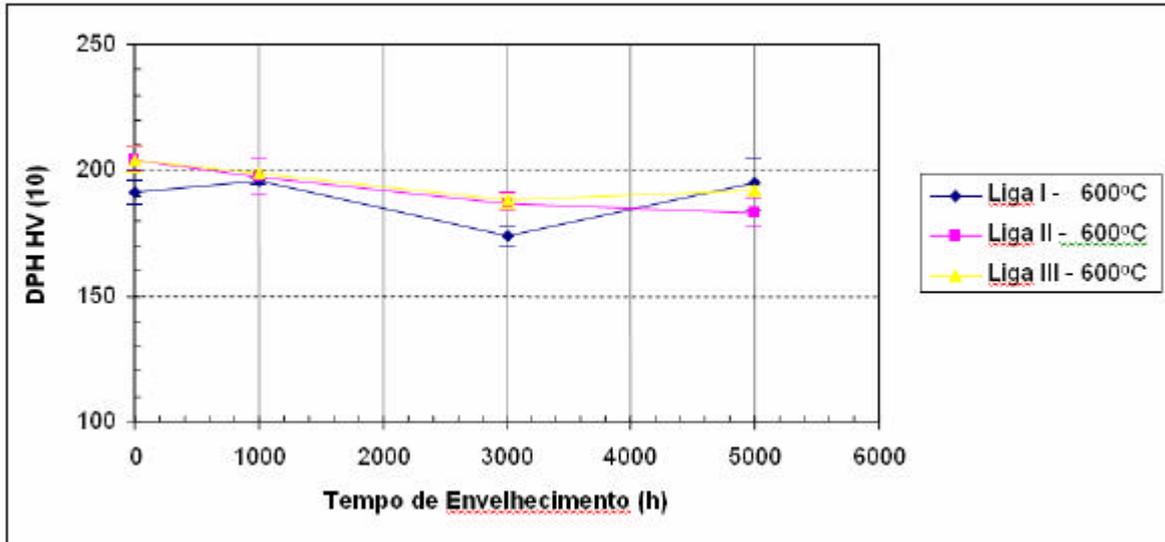


Figura 4.4.2 – Variação da dureza Vickers (10kgf) das ligas I, II e III ao longo de 5000h de envelhecimento artificial sob temperatura de 600°C.

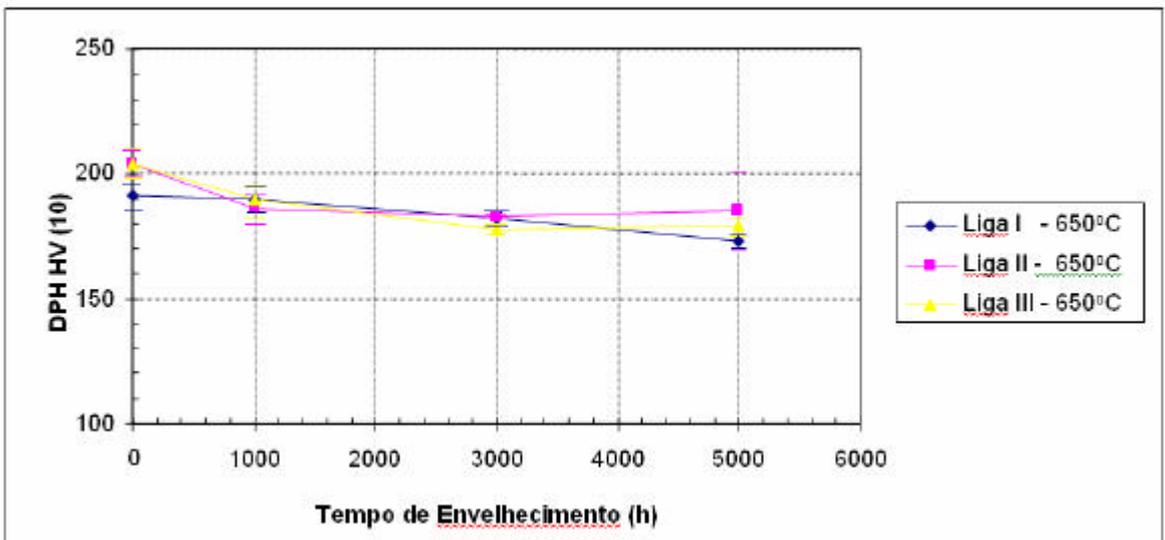


Figura 4.4.3 – Variação da dureza Vickers (10kgf) das ligas I, II e III ao longo de 5000h de envelhecimento artificial sob temperatura de 650°C.

#### **4.5 Ensaio de fluência**

O ensaio de fluência é a principal medida de avaliação da resistência dos materiais empregados em altas temperaturas.

Os valores das tensões para os ensaios de fluência foram obtidos nos ensaios de tração, obedecendo-se aos menores valores de tensão de escoamento, em função da dispersão observada em três ensaios por liga.

A partir dos resultados apresentados, escolheram-se os valores das seguintes tensões para os ensaios de ruptura por fluência: 200MPa e 300MPa, para os ensaios conduzidos a 550°C, 150MPa e 200MPa, para os ensaios realizados a 600°C e 100MPa e 150MPa, para a temperatura de 650°C.

As Tabelas 4.5.1, 4.5.2 e 4.5.3 apresentam os resultados dos ensaios de fluência para as amostras das ligas I, II e III novas, nas seguintes condições de ensaio: 550°C/200MPa, 550°C/300MPa, 600°C/150MPa, 600°C/200MPa, 650°C/100MPa e 650°C/ 150MPa.

Pelos resultados obtidos, não se verificaram alterações significativas entre as três ligas, uma vez que praticamente todos os valores observados se encontram na mesma ordem de grandeza para cada condição de ensaio, podendo estar associados claramente à dispersão comumente verificada para os ensaios de fluência.

**Tabela 4.5.1 – Resultados dos ensaios de fluência das amostras novas sob temperatura de 550°C.**

Corpos de Prova		Tensão (MPa)	Temperatura de ensaio (°C)	Tempo de Ruptura (h)	Alongamento (%)
Liga I	1	200	550°C	2438,4	10,9
	2 <sup>a</sup>	200	550°C	3150,2	11,3
Liga II	1	200	550°C	3076,5	1,6
	2	200	550°C	1574,5	1,6
Liga III	1	200	550°C	234,5	13,6
	2	200	550°C	1918,0	16,8
Liga I	1	300	550°C	21,3	4,4
	2 <sup>a</sup>	300	550°C	31,3	5,6
Liga II	1	300	550°C	40,0	6,3
	2 <sup>a</sup>	300	550°C	46,0	5,6
Liga III	1	300	550°C	16,7	7,0
	2 <sup>a</sup>	300	550°C	47,0	5,8

<sup>a</sup> ensaios executados na máquina de ensaios de fluência AMSLER.

**Tabela 4.5.2 – Resultados dos ensaios de fluência das amostras novas sob temperatura de 600°C.**

Corpos de Prova		Tensão (MPa)	Temperatura de ensaio (°C)	Tempo de Ruptura (h)	Alongamento (%)
Liga I	1	150	600°C	2044,2	2,0
	2	150	600°C	2136,0	1,8
Liga II	1	150	600°C	1370,7	2,3
	2	150	600°C	919,1	3,3
Liga III	1	150	600°C	941,2	4,6
	2	150	600°C	733,1	12,2
Liga I	1	200	600°C	155,4	8,9
	2 <sup>a</sup>	200	600°C	511,2	9,3
	3	200	600°C	133,8	10,4
Liga II	1	200	600°C	120,9	6,1
	2	200	600°C	110,6	7,5
Liga III	1	200	600°C	126,4	13,9
	2 <sup>a</sup>	200	600°C	963,0	12,8
	3	200	600°C	53,8	13,6

<sup>a</sup> ensaios executados na máquina de ensaios de fluência AMSLER.

**Tabela 4.5.3 – Resultados dos ensaios de fluência das amostras novas sob temperatura de 650°C.**

Corpos de Prova		Tensão (MPa)	Temperatura de ensaio (°C)	Tempo de Ruptura (h)	Alongamento (%)
Liga I	1	100	650°C	566,8	6,3
	2 <sup>a</sup>	100	650°C	641,8	10,3
	3	100	650°C	435,9	8,6
Liga II	1	100	650°C	563,7	5,9
	2	100	650°C	516,0	13,6
	3	100	650°C	536,9	5,4
Liga III	1 <sup>a</sup>	100	650°C	552,8	5,4
	2 <sup>a</sup>	100	650°C	818,0	-
	3 <sup>a</sup>	100	650°C	768,8	10,4
Liga I	1	150	650°C	78,8	3,0
	2	150	650°C	68,8	2,2
Liga II	1	150	650°C	78,3	3,0
	2	150	650°C	72,8	3,0
Liga III	1	150	650°C	37,7	15,0
	2	150	650°C	48,8	14,7

<sup>a</sup> ensaios executados na máquina de ensaios de fluência AMSLER.

A simulação das condições de envelhecimento se deu pela submissão das amostras às temperaturas de 550°C, 600°C e 650°C por 1000h. Essas foram posteriormente ensaiadas na condição de 550°C/ 300MPa, a qual fornece a resposta de resistência à fluência em tempos mais curtos, com pequena dispersão de resultados e necessária para a finalização dos estudos em tempo hábil.

A escolha desta temperatura para a avaliação das amostras envelhecidas deu-se em função da eliminação da componente “corrosão em altas temperaturas” no processo de falha, que limitaria em 590°C a temperatura de operação contínua para as ligas com até 3% de Cr [57].

As tabelas 4.5.4, 4.5.5 e 4.5.6 apresentam os resultados dos ensaios de fluência para as amostras envelhecidas das ligas I, II e III.

Mesmo considerando-se os tempos de ruptura muito curtos, pode-se notar, pelos resultados obtidos, que o envelhecimento na condição de 550°C por 1000h promove uma inesperada redução das propriedades de resistência à fluência e a 650°C, os materiais sinalizam com uma degradação completa desta propriedade.

**Tabela 4.5.4 – Resultados dos ensaios de fluência das amostras envelhecidas a 550°C por 1000h.**

Corpos de Prova		Condição de envelhecimento (°C/h)	Tensão (MPa)	Temperatura de ensaio (°C)	Tempo de Ruptura (h)	Alongamento (%)
Liga I	1	550°C/ 1000h	300	550°C	2,6	10,0
	2	550°C/ 1000h	300	550°C	2,3	5,9
Liga II	1	550°C/ 1000h	300	550°C	2,8	5,7
	2	550°C/ 1000h	300	550°C	3,4	11,4
Liga III	1	550°C/ 1000h	300	550°C	6,6	8,1
	2	550°C/ 1000h	300	550°C	9,3	13,1

**Tabela 4.5.5 – Resultados dos ensaios de fluência das amostras envelhecidas a 600°C por 1000h.**

Corpos de Prova		Condição de envelhecimento (°C/h)	Tensão (MPa)	Temperatura de ensaio (°C)	Tempo de Ruptura (h)	Alongamento (%)
Liga I	1	600°C/ 1000h	300	550°C	1,5	5,2
	2	600°C/ 1000h	300	550°C	1,3	7,9
Liga II	1	600°C/ 1000h	300	550°C	1,9	8,3
	2	600°C/ 1000h	300	550°C	5	7,3
Liga III	1	600°C/ 1000h	300	550°C	*	*
	2	600°C/ 1000h	300	550°C	*	*

\* Resultados acidentalmente perdidos.

**Tabela 4.5.6 – Resultados dos ensaios de fluência das amostras envelhecidas a 650°C por 1000h.**

Corpos de Prova		Condição de envelhecimento (°C/h)	Tensão (MPa)	Temperatura de ensaio (°C)	Tempo de Ruptura (h)	Alongamento (%)
Liga I	1	650°C/ 1000h	300	550°C	0,4	10,3
	2	650°C/ 1000h	300	550°C	0,1	3,1
Liga II	1	650°C/ 1000h	300	550°C	0,2	6,6
	2	650°C/ 1000h	300	550°C	0,3	5,5
Liga III	1	650°C/ 1000h	300	550°C	0,2	7,9
	2	650°C/ 1000h	300	550°C	1,0	-

As Figuras 4.5.1, 4.5.2 e 4.5.3 ilustram a comparação entre os resultados dos ensaios de fluência das amostras novas com os resultados experimentais de ensaios de fluência das ligas ASTM A 213 T22 [51, 52] e ASTM A 213 T23 [53].

Pode-se observar, nas Figuras, a paridade entre os resultados das três ligas analisadas com os resultados dos ensaios de fluência da liga T23 e a superioridade inequívoca destas, quando comparadas com a liga T22, corroborando o observado na literatura [5, 47, 59].

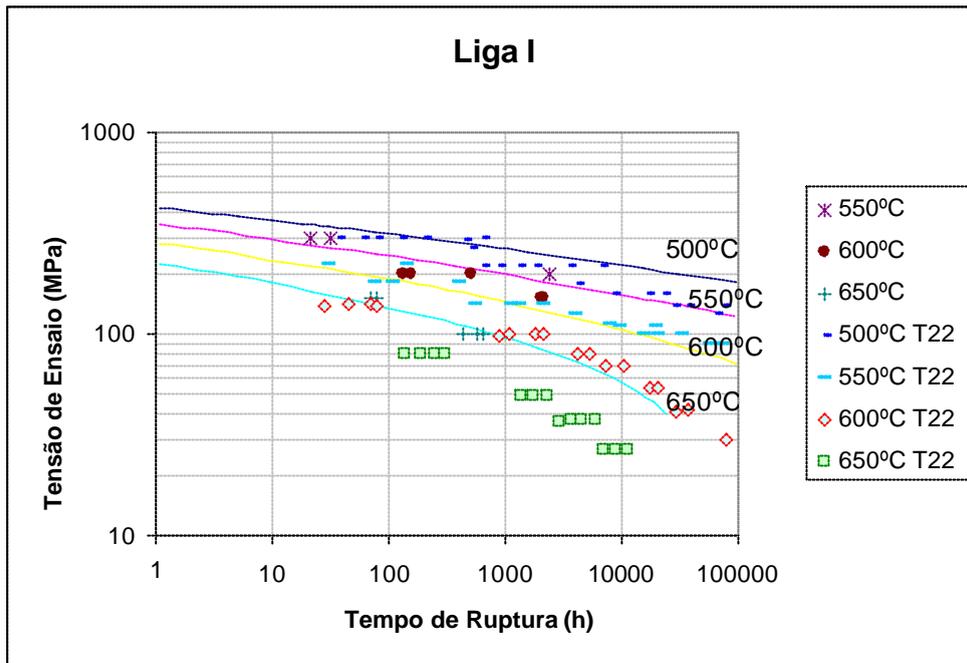


Figura 4.5.1 – Plotagem dos resultados dos ensaios de fluência da liga I e ASTM A213 T22[51] sobre as curvas de tendência de resultados de fluência da liga ASTM A213 T23 [53].

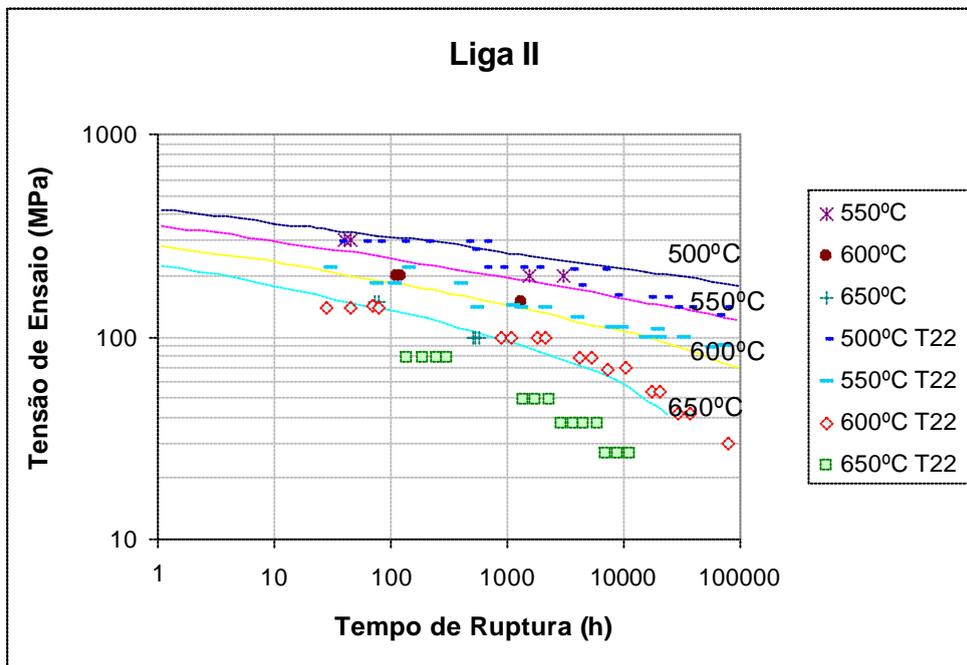
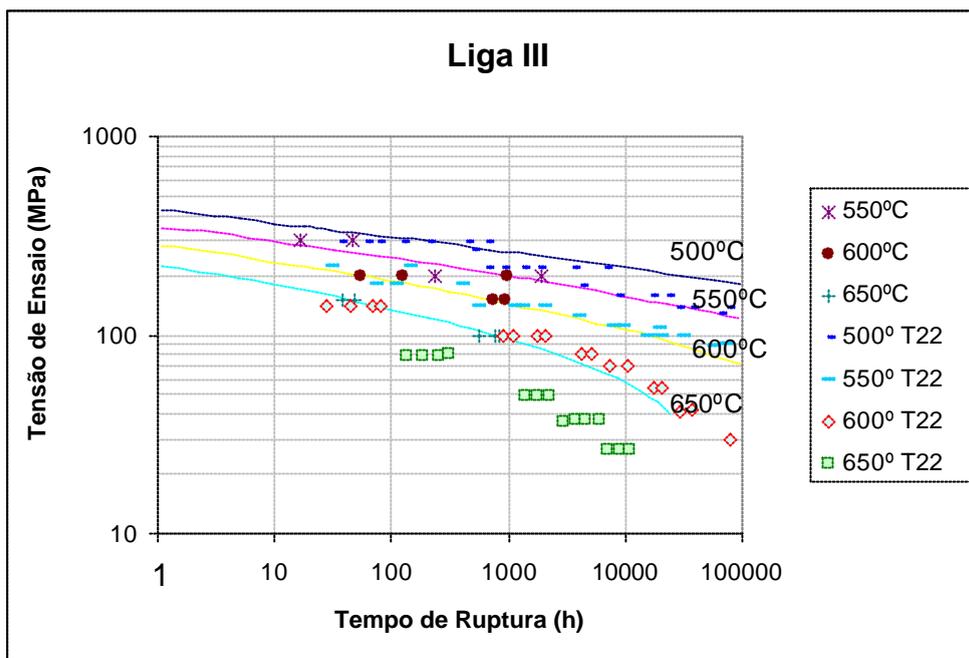


Figura 4.5.2 – Plotagem dos resultados dos ensaios de fluência da liga II e ASTM A213 T22[51] sobre as curvas de tendência de resultados de fluência da liga ASTM A213 T23 [53].



**Figura 4.5.3 – Plotagem dos resultados dos ensaios de fluência da liga III e do aço ASTM A213 T22[51] sobre as curvas de tendência de resultados de fluência da liga ASTM A213 T23 [53].**

A plotagem dos resultados obtidos nos ensaios de fluência efetuados neste estudo na curva-mestra, para o parâmetro de Larson-Miller do aço ASTM A213 T23 [53], Figura 4.5.4, empregando-se um valor de  $C=19,95$ , comprovou a correlação entre a extrapolação dos valores de tempos de ruptura, dadas temperatura e tensão, a partir da curva paramétrica e o verificado experimentalmente. Pode-se observar, na curva, uma perfeita correlação com entre os valores observados nos ensaios das três ligas com os da liga ASTM A 213 T23. Também foram plotados os resultados do *National Research Institute of Materials*, do Japão, para a liga T22 [51]. Nesta comparação, fica mais uma vez evidente a inferioridade deste último em relação aos demais avaliados.

Pode-se notar claramente que até a temperatura de 500°C, o comportamento da liga T22 não é superado significativamente pelas demais. Entretanto, a partir de 550°C os benefícios das ligas 2,25Cr, representadas pela substituição do Mo pelo W são caracterizados por um ganho de ~ 50°C nas temperaturas de operação.

A análise da Figura 4.5.4, também permite constatar que não existe uma liga dominante, no âmbito da resistência à fluência, dentre as três analisadas, ao longo de todas as faixas de temperaturas. Esta observação vai ao encontro das verificadas nos

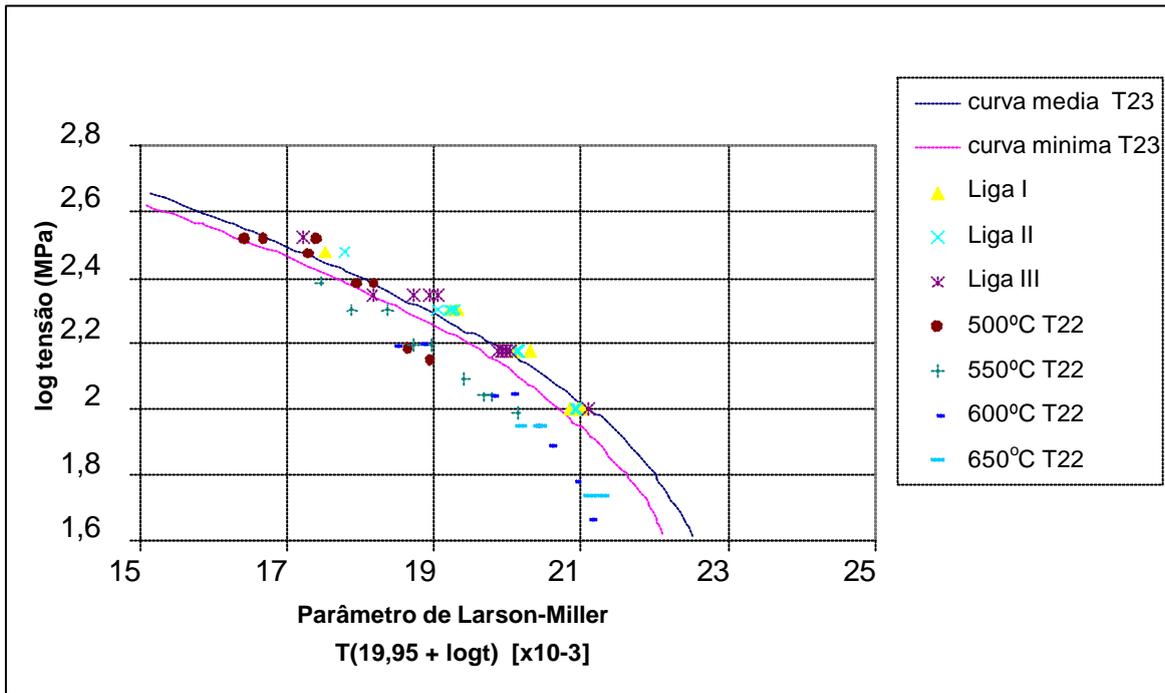
demais ensaios executados, impedindo que se faça julgamento de valor sobre as alterações na composição química efetuadas nas três ligas.

A única ressalva são os ensaios executados a 600°C/150MPa, nos quais a liga I (contendo B), que apresenta a composição mais próxima à do aço T23, apresentou resultados muito superiores aos das demais ligas. Coincidentemente, estes parâmetros de ensaio são muito próximos aos empregados por MYIATA et al. [60] que verificaram um grande benefício no aumento dos teores de B na liga T23. MASUYAMA et al. [5], que também atestaram esta propriedade ensaiaram as suas amostras a 600°C na faixa de 80-90MPa. Provavelmente, o papel do B é limitado a condições específicas de operação.

Com relação à liga III, o percentual adicional de W não se converteu em melhores propriedades de resistência à fluência nas amostras novas ensaiadas. LIU, X.Y. [13] relatou que os benefícios por ele observados, a partir do aumento dos teores de W, seriam insuficientes para compensar a perda de tenacidade do aço.

Apenas na condição de ensaio de fluência após o envelhecimento por 1000h, sob as temperaturas de 550°C e 650°C, pode-se observar alguma superioridade da liga III. O envelhecimento a 600°C por 1000h desta amostra não pôde ser avaliado devido à perda dos registros dos ensaios.

Uma vez que o desenvolvimento dessa classe de ligas é muito recente, não foram encontrados, na literatura, dados sobre ensaios de fluência do aço T23 envelhecido em serviço e nem disponibilizados, caso existam, resultados de ensaios sobre a liga T23 envelhecida artificialmente, que permitissem um julgamento comparativo sobre a inesperada perda de resistência experimentada pelas ligas desenvolvidas, a partir do seu envelhecimento a 550°C por 1000h, ainda que ensaiadas em uma condição crítica de tensão de 300MPa.



**Figura 4.5.4 – Dados experimentais de ensaios de ruptura por fluência das ligas I, II e III e da liga ASTM A213 T22 [51] plotados sobre a curva paramétrica de Larson-Miller (C=19,95) do aço ASTM A 213 T23 [53].**

#### 4.6 Microscopia de luz visível

A exemplo do apresentado na seção referente aos ensaios de dureza Vickers, a caracterização da estrutura metalográfica por microscopia de luz visível, junto com a identificação de possíveis alterações microestruturais, que possam ser relacionadas com a degradação das propriedades de fluência, é um procedimento vital para a caracterização microestrutural, particularmente importante para as aplicações dos aços resistentes ao calor. Desta forma, o conhecimento detalhado da microestrutura dos aços aplicados em condições de fluência, particularmente o efeito da exposição a temperaturas elevadas ao longo do tempo, é fundamental para a avaliação do seu comportamento mecânico nestas condições.

A correlação entre a degradação microestrutural, provocada pelo coalescimento dos carbonetos e a redução da resistência mecânica, a exemplo do realizado por Toft e Marsden [60], foi basicamente o almejado nesta análise.

Os aços 2,25Cr-1,6W-V (T23) apresentam como uma das principais propriedades a manutenção da estrutura bainítica pós-fabricação ou soldagem. Ainda

que submetidos a taxas de resfriamento muito altas, eles não formam martensita, ao contrário dos convencionais 2,25Cr-1Mo [61]. Após a têmpera a microestrutura permanecia bainítica.

No trabalho de SICILIANO [62], em que a liga III, utilizada no presente estudo, foi submetida a tratamentos de têmpera e revenido e normalização e revenido (com a confirmação das melhores propriedades obtidas para esta última seqüência), confirmou-se este efeito.

As estruturas metalográficas de todas as ligas são compostas por bainita granular, com leves alterações na precipitação dos carbonetos, provavelmente decorrentes das alterações na composição química. São elas:

a) Liga I - reduzida precipitação grosseira nos contornos de grão da austenita prévia, isolados precipitados grossos no interior dos grãos, nos contornos das ripas de bainita e dispersão de precipitados finos no interior dos grãos;

b) Liga II – precipitação grosseira nos contornos de grão e nos contornos das ripas de bainita, ligeiramente mais intensa do que na liga I, e dispersão de precipitados finos no interior dos grãos, semelhante à liga I;

c) Liga III – precipitação grosseira, muito mais intensa do que nas demais ligas estudadas, tanto nos contornos dos grãos quanto no seu interior. No interior, encontravam-se localizadas prioritariamente nos contornos das ripas de bainita, além de uma dispersão de precipitados finos no interior dos grãos semelhante às das ligas I e II.

Para as condições de envelhecimento estudadas em todas as ligas, as únicas alterações significantes nas microestruturas observadas estão relacionadas à evolução dos precipitados nos contornos de grão e no seu interior, nos contornos das ripas de bainita, embora de maneira muito tênue sobre a freqüência de precipitados, e o seu coalescimento.

As amostras submetidas a envelhecimento artificial que foram analisadas por microscopia de luz visível foram:

a) Amostras das ligas I, II e III envelhecidas por 1000h a 550°C, 600°C e 650°C, cujas variações microestruturais puderam ser correlacionadas com os resultados dos ensaios de fluência;

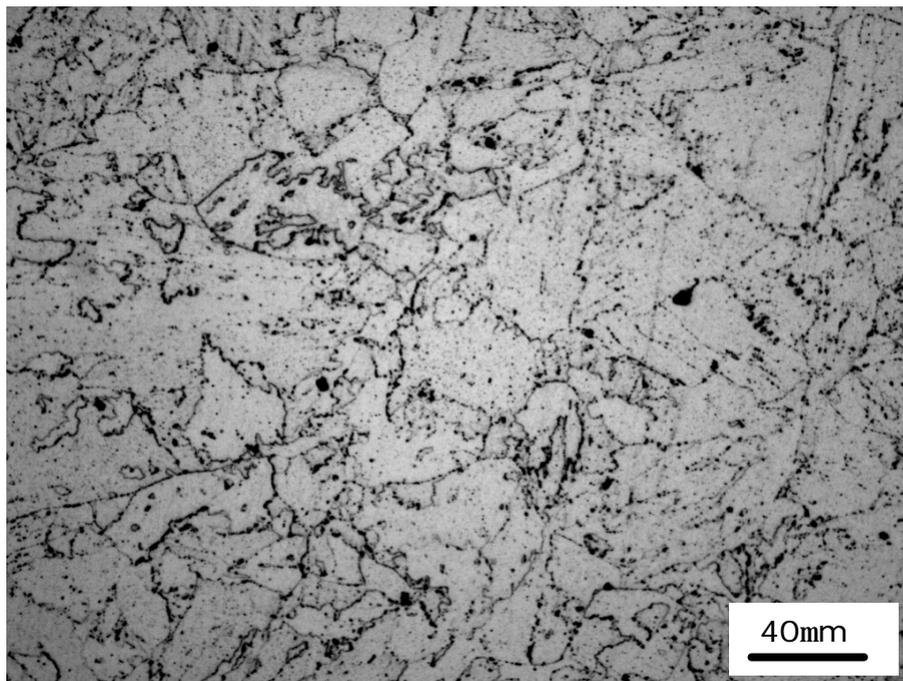
b) Amostras das ligas I, II e III envelhecidas a 600°C por 5000h, nas quais se buscou avaliar o efeito do binômio tempo/temperatura na evolução estequiométrica e no coalescimento dos carbonetos precipitados. A razão da escolha desta temperatura (600°C) para avaliar o efeito dos tempos mais longos de envelhecimento decorreu das amostras das três ligas envelhecidas a 550°C por 5000h não terem apresentado qualquer alteração microestrutural detectável por esta técnica e na temperatura de 650°C ter sido verificado, pelos ensaios de fluência, que as ligas já se encontravam completamente degradadas decorridas 1000h de submissão a esta temperatura, o que tornaria irrelevante os estudos comparativos efetuados em tempos mais longos;

c) Amostras da liga III envelhecidas a 650°C por 5000h, nas quais, para esta condição específica, foram buscados subsídios para a análise por microscopia eletrônica de transmissão, que visou a determinar as fases de equilíbrio para temperaturas e tempos que seguramente representassem a degradação completa das propriedades de resistência à fluência.

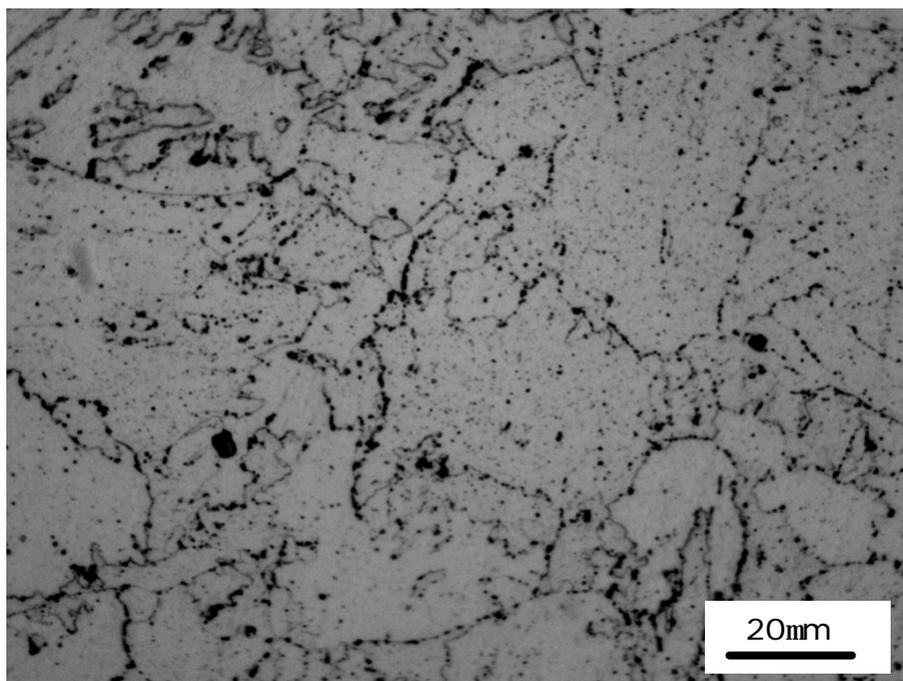
As Figuras 4.6.1 a 4.6.5 apresentam as estruturas metalográficas da liga I nova e nas condições de envelhecimento acima descritas.

Nas condições de envelhecimento a 550°C/1000h e 600°C/1000h, não se detectaram alterações na frequência de precipitação nem na dimensão dos precipitados, na comparação com a amostra nova.

Nas amostras envelhecidas a 600°C/5000h e a 650°C/1000h, se observou o coalescimento dos precipitados nos contornos de grão e nas ripas de bainita na comparação com a amostra nova. Entretanto, os precipitados finos, distribuídos homogeneamente no interior dos grãos, aparentemente não coalesceram.

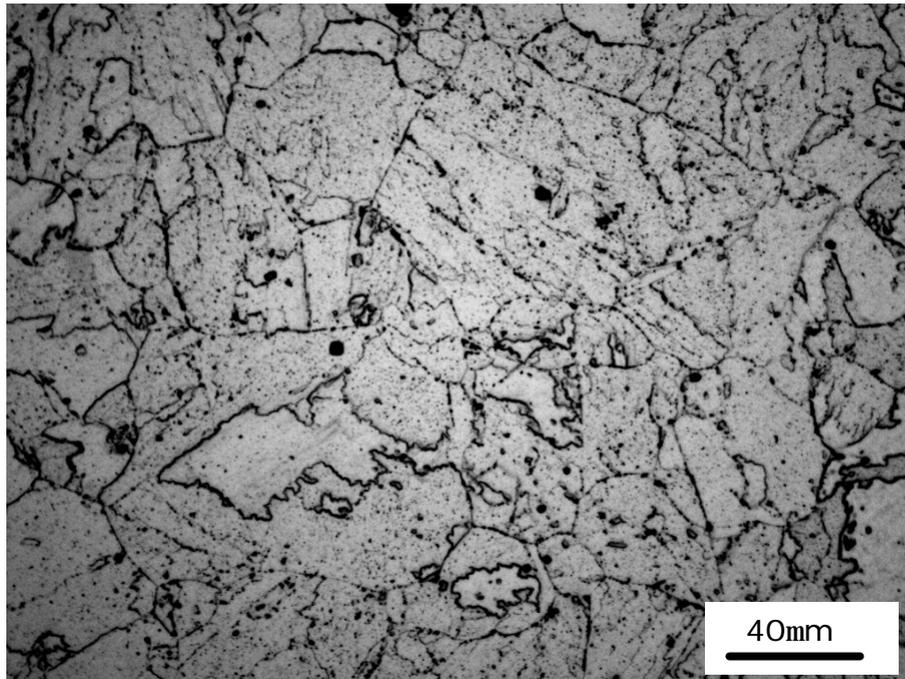


**Ampliação: 500x**

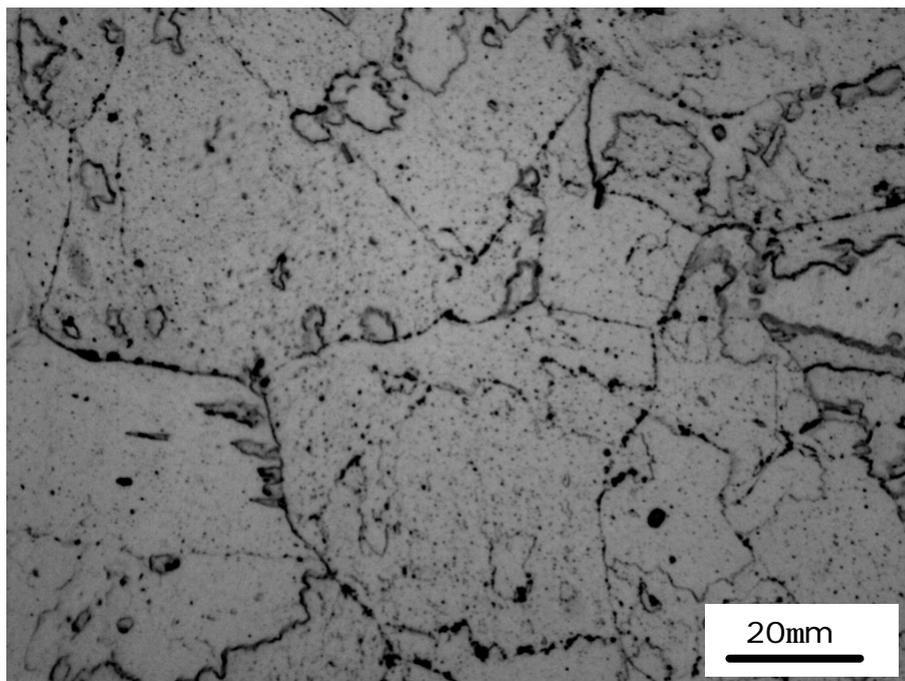


**Ampliação: 1000x**

**Figura 4.6.1 – Imagem de luz visível da microestrutura bainítica da liga I, condição nova. Observam-se precipitados finos distribuídos no interior dos grãos e precipitados grosseiros localizados nos contornos de grão e ripas de bainita. Ataque: Nital 2%.**

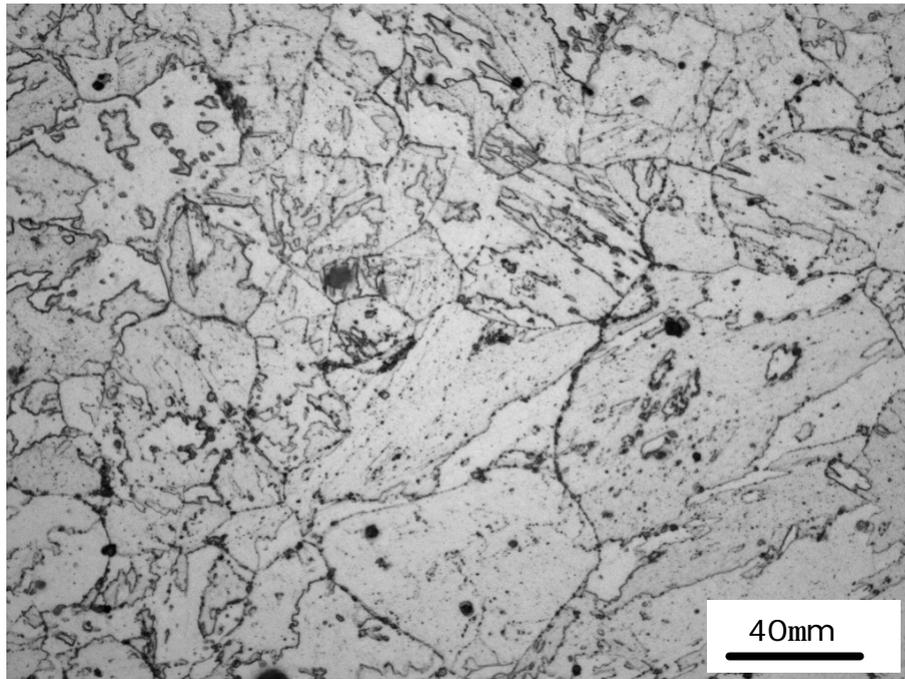


**Ampliação: 500x**

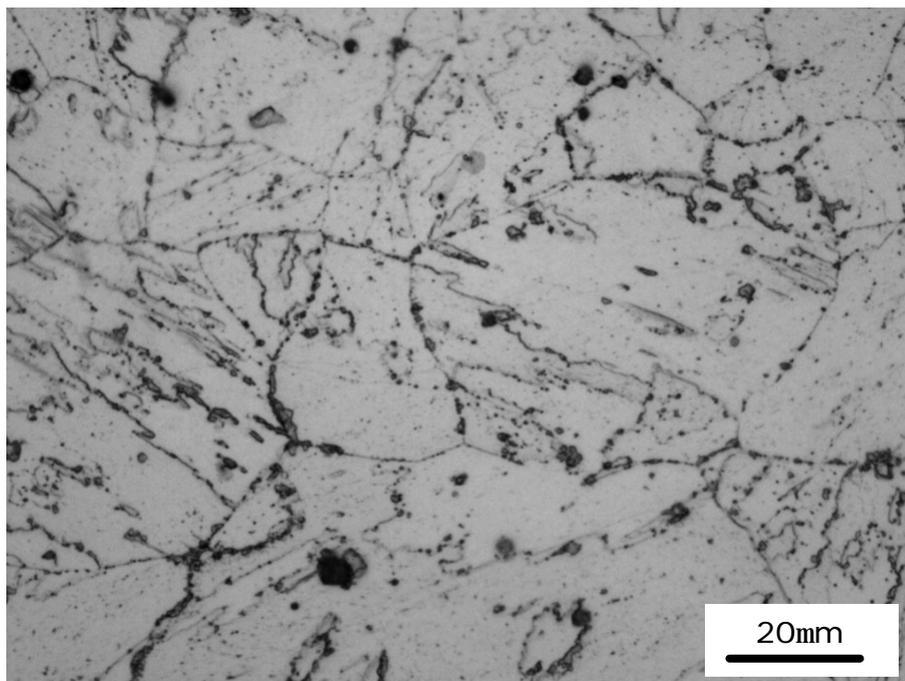


**Ampliação: 1000x**

**Figura 4.6.2 – Imagem de luz visível da microestrutura bainítica da liga I, envelhecida a 550°C por 1000 horas. Não se detecta um incremento na frequência de precipitação ou o seu coalescimento na comparação direta com a amostra nova. Ataque: Nital 2%.**

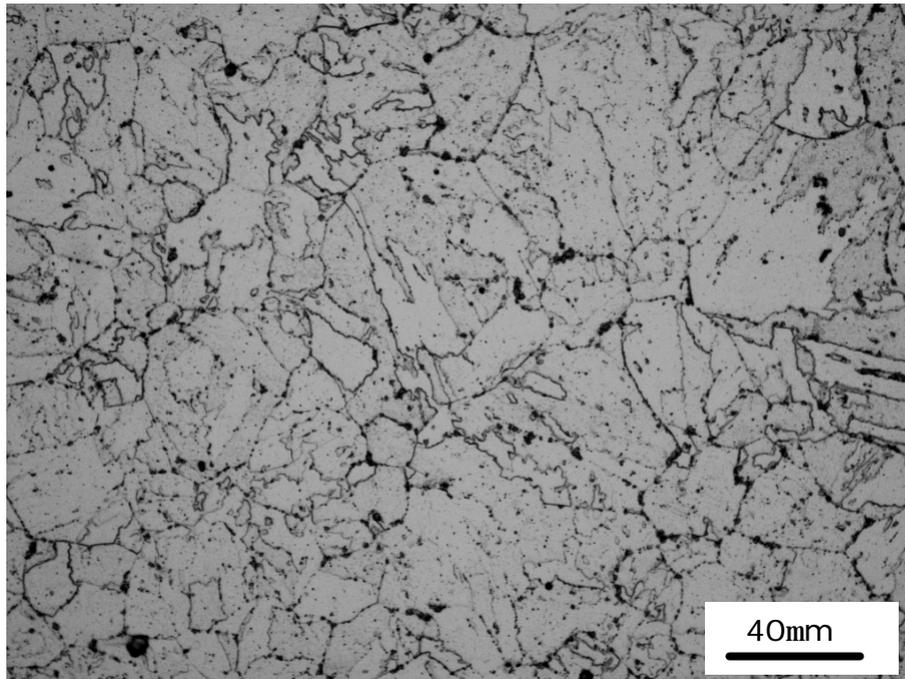


**Ampliação: 500x**

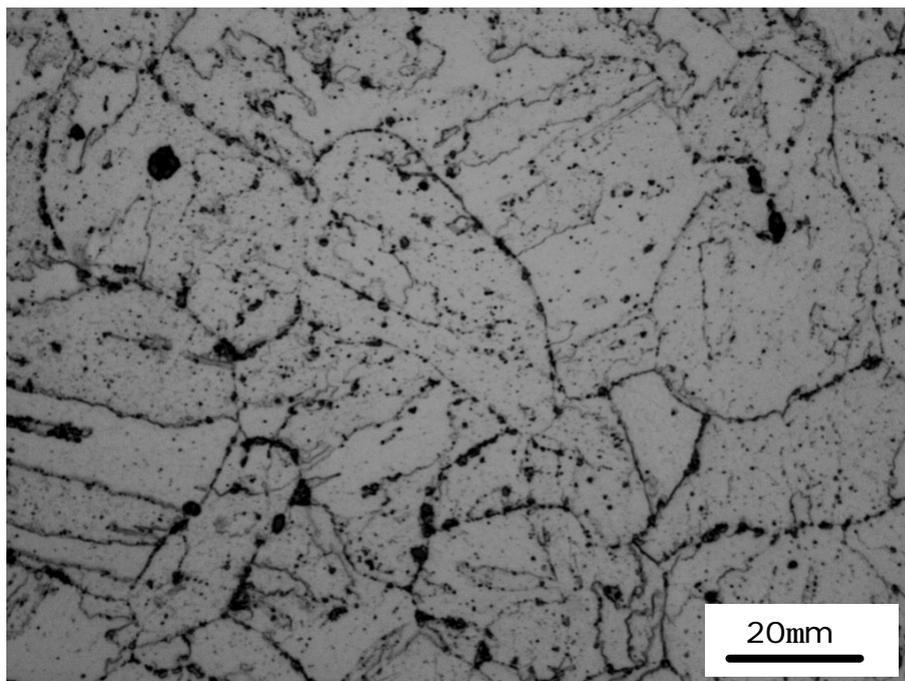


**Ampliação: 1000x**

**Figura 4.6.3 – Imagem de luz visível da microestrutura bainítica da liga I, envelhecida a 600°C por 1000 horas. Não se detectam alterações significativas na precipitação na comparação com a amostra nova. Ataque: Nital 2%.**

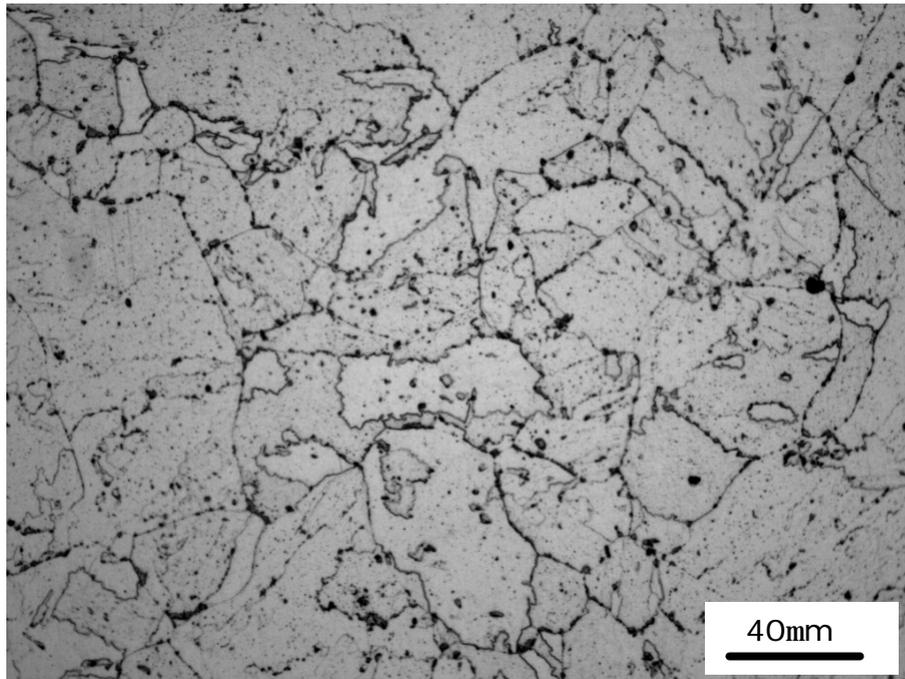


**Ampliação: 500x**

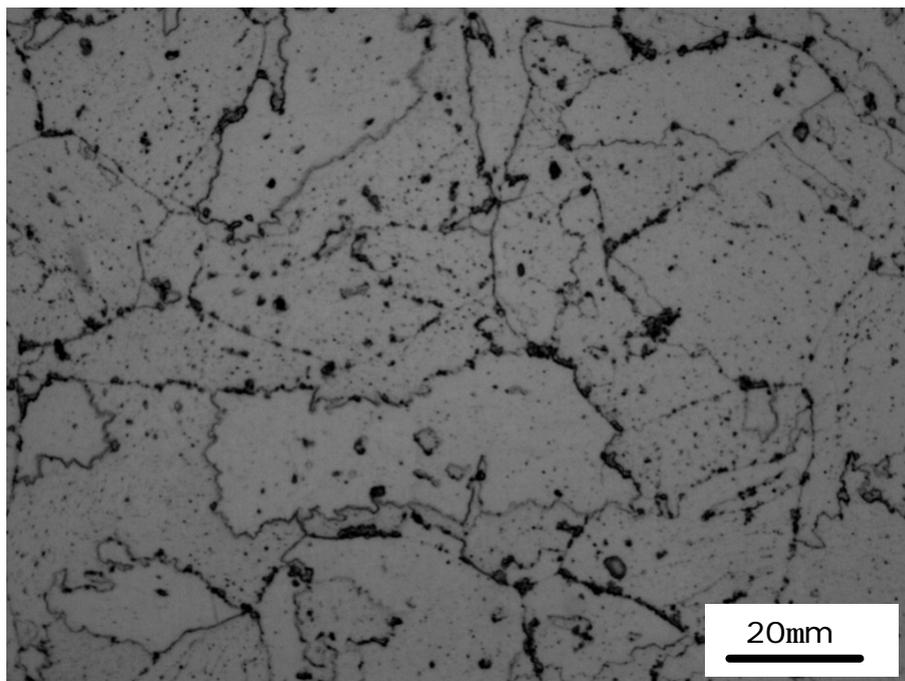


**Ampliação: 1000x**

**Figura 4.6.4 – Imagem de luz visível da microestrutura bainítica da liga I, envelhecida a 600°C por 5000 horas. Observa-se o coalescimento dos carbonetos nos contornos de grão, na comparação com a amostra nova. Ataque: Nital 2%.**



**Ampliação: 500x**



**Ampliação: 1000x**

**Figura 4.6.5 – Imagem de luz visível da microestrutura bainítica da liga I, envelhecida a 650°C por 1000 horas. Observa-se o coalescimento dos precipitados localizados nos contornos de grão na comparação com a amostra nova. Ataque: Nital 2%.**

A micrografia da liga II, que não contém boro na sua composição química, na condição nova, apresentada na Figura 4.6.6, revela um nível de precipitação

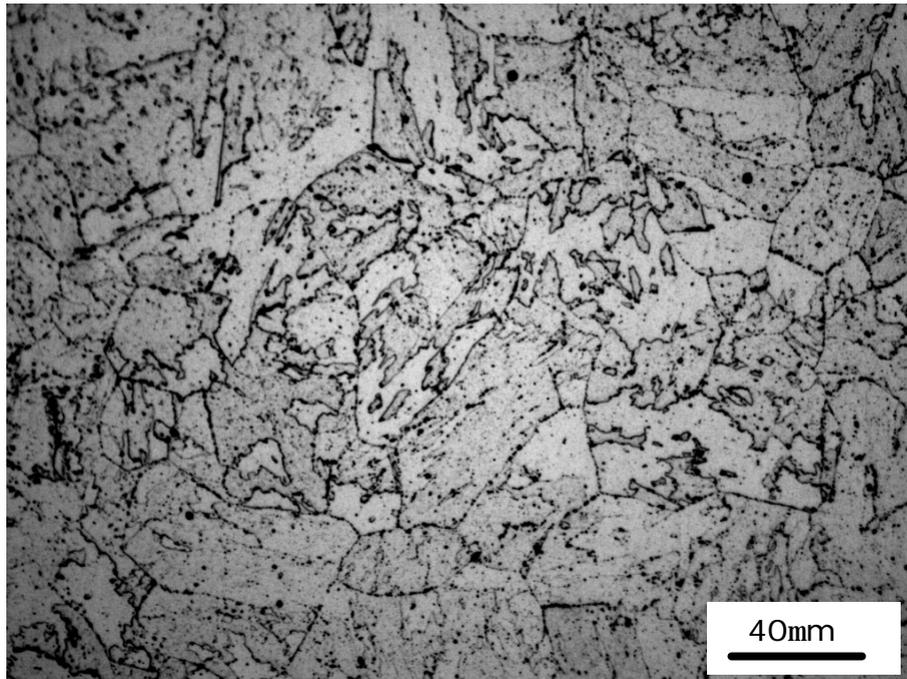
ligeiramente mais intenso nos contornos de grão, na comparação com as amostras da liga I. A precipitação no interior dos grãos, no entanto, é bastante semelhante entre ambas, composta por finos precipitados homoganeamente distribuídos.

Segundo a literatura, o B teria o papel de reduzir o coalescimento da fase  $M_{23}C_6$  nos contornos de grão, uma vez que ele foi identificado nesta fase [5, 59, 61]. A maior dimensão dos precipitados observados nos contorno de grão nas amostras da liga II, na condição nova, poderia ser decorrente da sua ausência. Entretanto, nas amostras novas da liga II, não se observaram carbonetos na estequiometria  $M_{23}C_6$  na análise por microscopia eletrônica de transmissão. Estes foram inicialmente observados a partir do envelhecimento a  $550^\circ$  por 1000h.

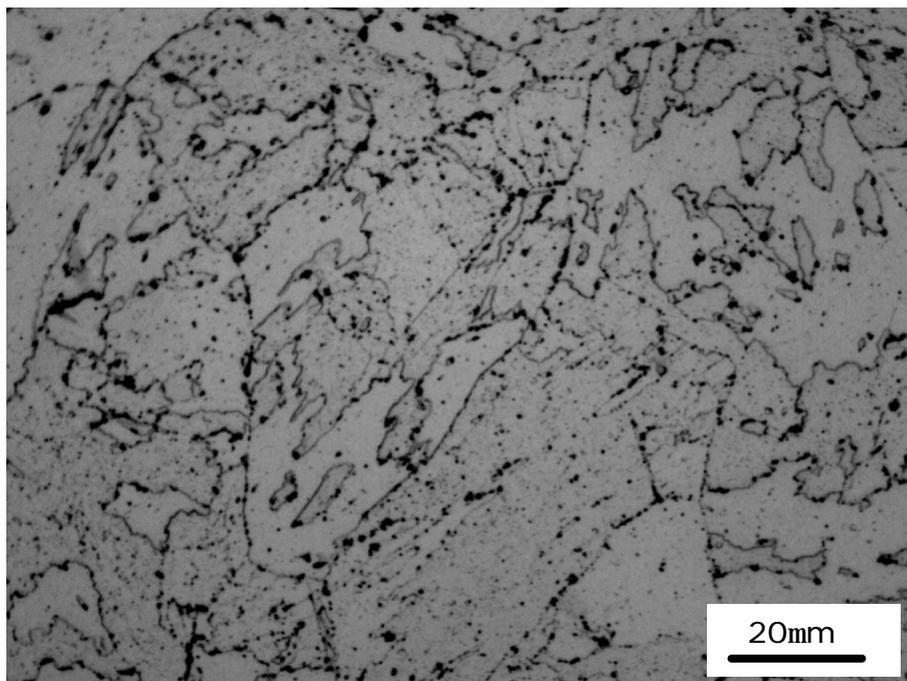
Ao contrário da liga I, na liga II observa-se o coalescimento dos carbonetos nos contornos de grão, em todas as condições de envelhecimento por 1000h, Figuras 4.6.6 a 4.6.8, e estes não aparentam variação da sua dimensão média em nenhuma das temperaturas analisadas ( $550^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  e  $650^\circ\text{C}$ ).

Na seção referente à microscopia eletrônica de transmissão, foi observado, apenas nas amostras que não contém B (liga II), o aparecimento da fase  $Mo_2C$ , que, apesar de conferir resistência à fluência pelo mecanismo de endurecimento por precipitação pela sua reduzida dimensão, é menos estável do que as demais ( $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$ ) e tende a coalescer rapidamente em temperaturas na faixa de  $550^\circ\text{C}$  [35-38]. Isto explicaria o coalescimento dos precipitados nos contornos de grão das amostras envelhecidas por 1000h ( $550^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ ), experimentado pelas amostras da liga II ao contrário do observado na liga I.

Nas amostras envelhecidas a  $600^\circ\text{C}/5000\text{h}$  verifica-se o maior coalescimento dos carbonetos grosseiros precipitados nos contornos de grão, na comparação com as demais condições de envelhecimento, conforme pode ser observado na Figura 4.6.9.

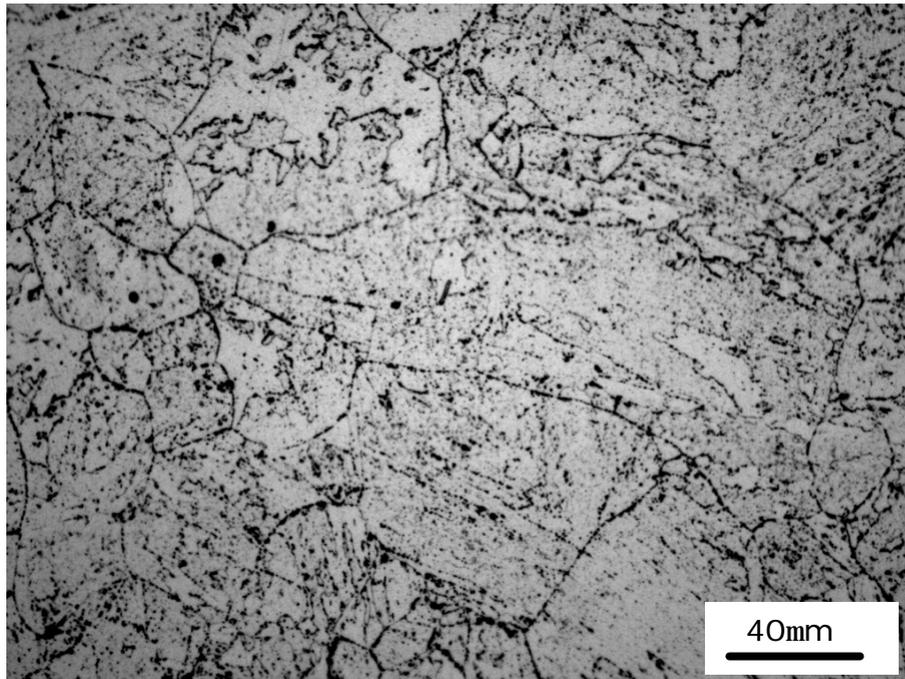


**Ampliação: 500x**

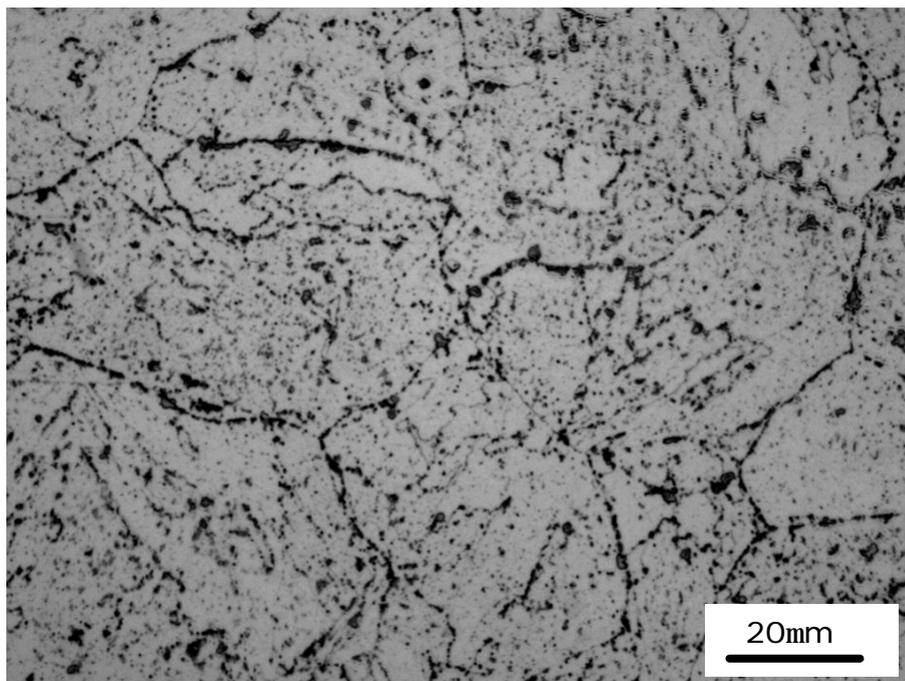


**Ampliação: 1000x**

**Figura 4.6.6 – Imagem de luz visível da microestrutura bainítica da liga II, condição nova, na qual se observa uma maior concentração de precipitados grosseiros nos contornos de grão e das ripas de bainita. Ataque: Nital 2%.**

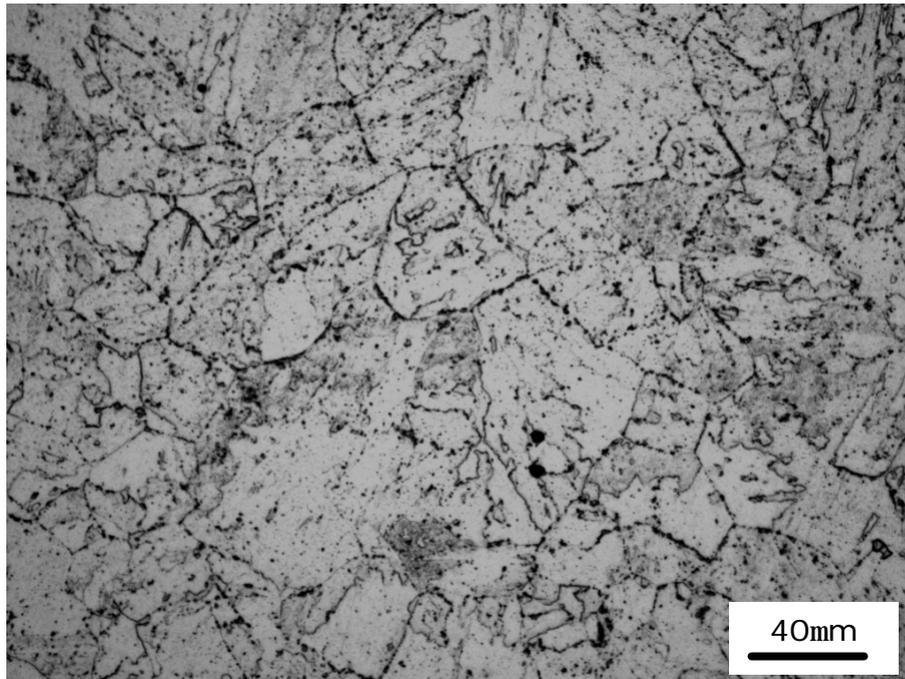


**Ampliação: 500x**

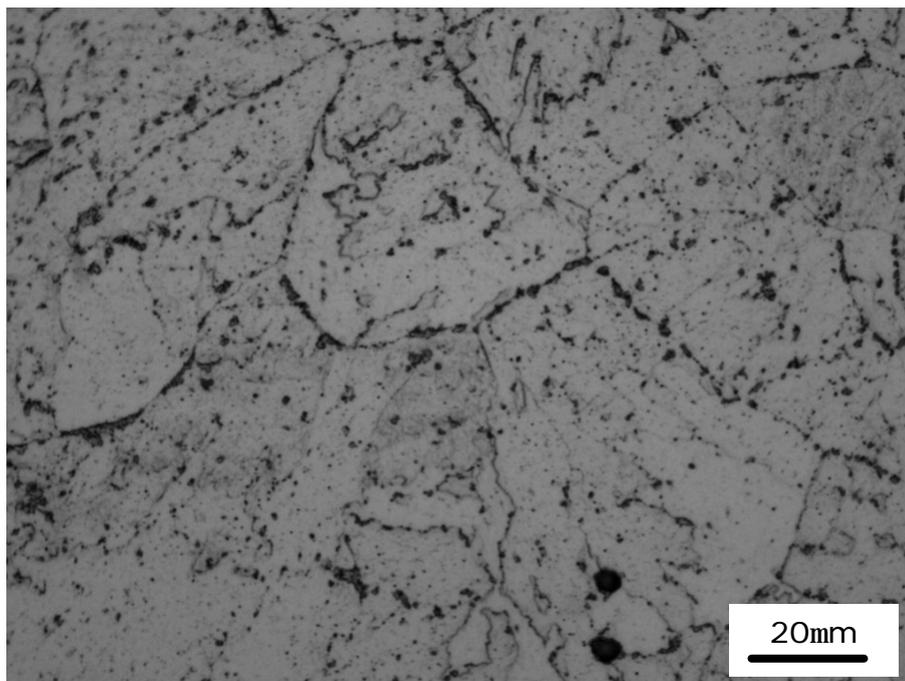


**Ampliação: 1000x**

**Figura 4.6.7 – Imagem de luz visível da microestrutura bainítica da liga II, envelhecida a 550°C por 1000 horas. Observa-se um leve coalescimento de alguns precipitados nos contornos das ripas e dos grãos, na comparação com a amostra nova. Ataque: Nital 2%.**

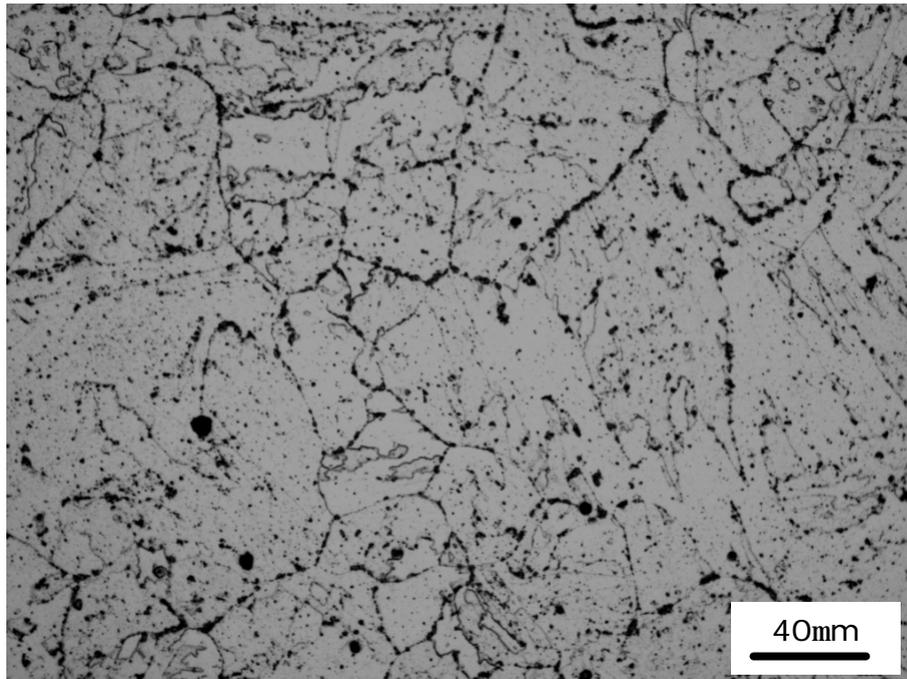


**Ampliação: 500x**

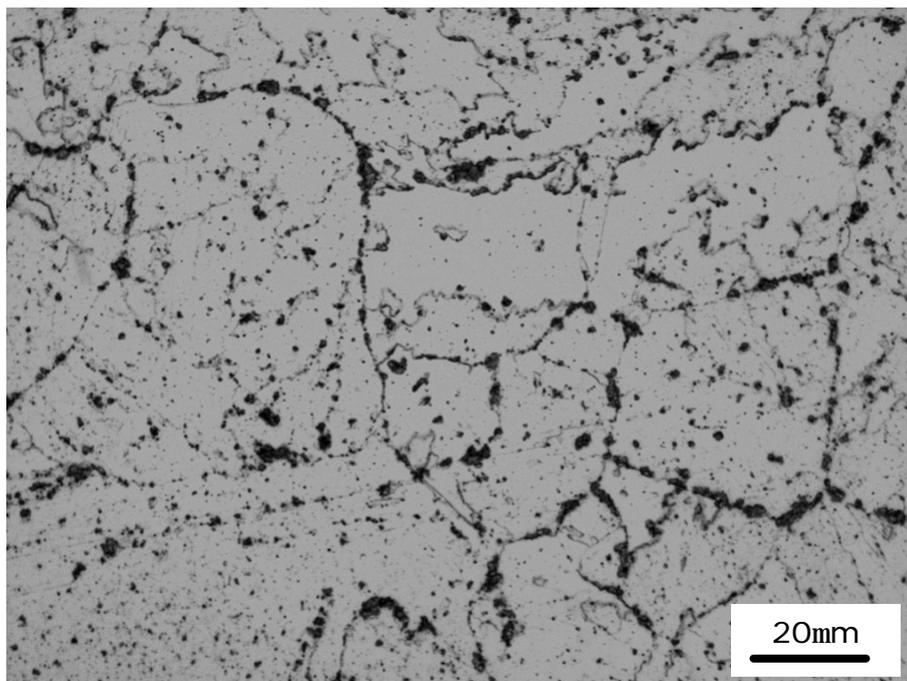


**Ampliação: 1000x**

**Figura 4.6.8 – Imagem de luz visível da microestrutura bainítica da liga II, envelhecida a 600°C por 1000 horas. Não se detecta variação da precipitação na comparação com a condição de envelhecimento a 550°C por 1000h. Ataque: Nital 2%.**

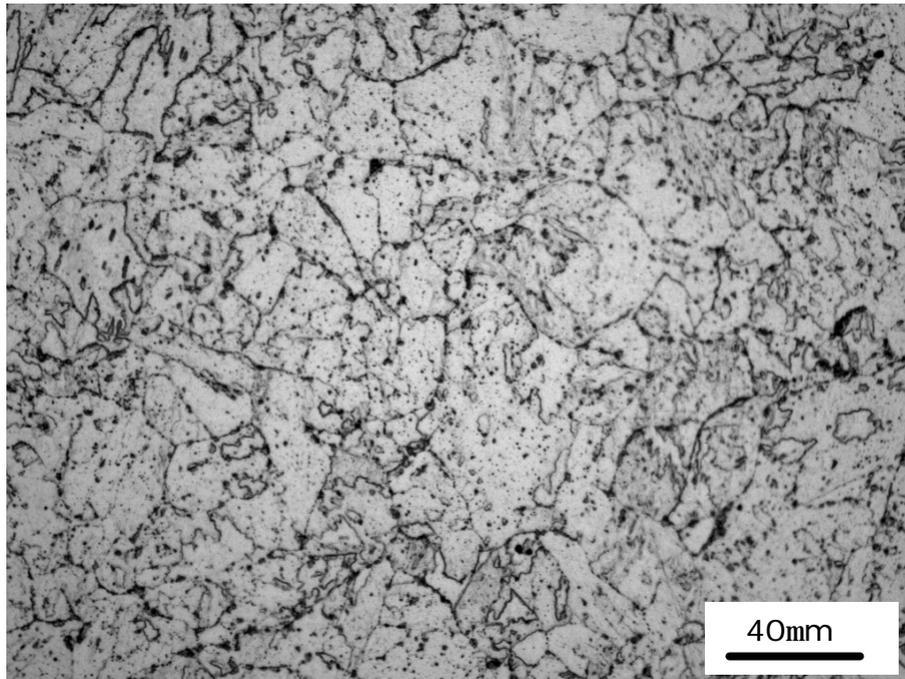


**Ampliação: 500x**

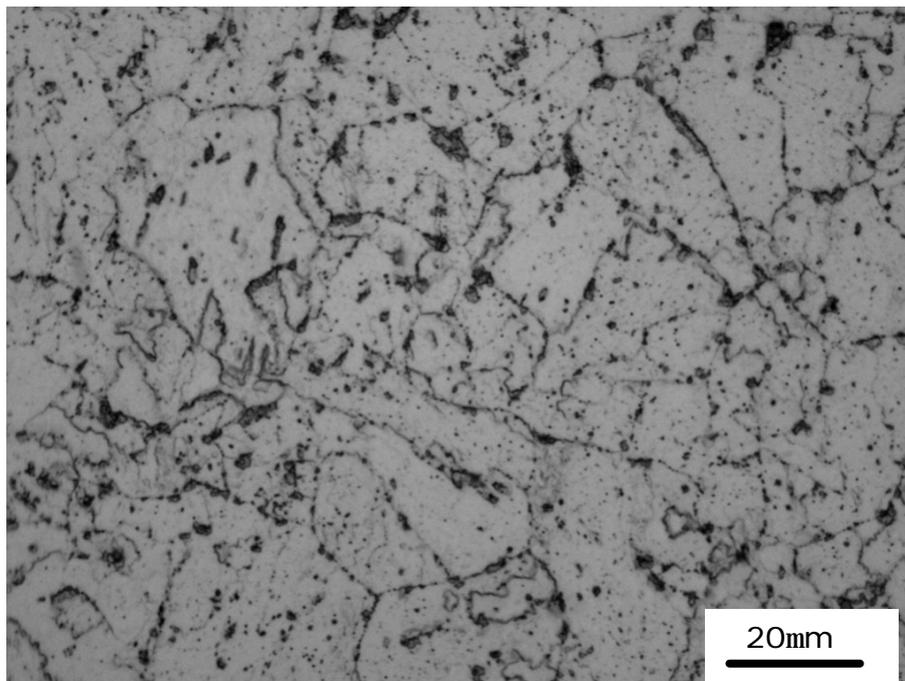


**Ampliação: 1000x**

**Figura 4.6.9 – Imagem de luz visível da microestrutura bainítica da liga II, envelhecida a 600°C por 5000 horas. Observa-se o coalescimento dos carbonetos na comparação com a condição de envelhecimento a 600°C por 1000h, notadamente nos contornos de grão. Ataque: Nital 2%.**



**Ampliação: 500x**



**Ampliação: 1000x**

**Figura 4.6.10 – Imagem de luz visível da microestrutura bainítica da liga II, envelhecida a 650°C por 1000 horas. Não se detecta variação da precipitação na comparação com as condições de envelhecimento a 550°C e 600°C por 1000h. Ataque: Nital 2%.**

As microestruturas da liga III apresentam um quadro de precipitação distinto das demais ligas, caracterizado por uma intensa precipitação mais grosseira em regiões de contornos de grãos e interfaces das ripas de bainita, o que pode ser observado na Figura 4.6.11.

Apesar de não ser textualmente descrito na literatura, a maior quantidade de W na liga III pode explicar a precipitação grosseira, excessiva observada na liga III. A análise das amostras novas das ligas I, II e III, revela empiricamente que o W só é solúvel nesta classe de liga até um percentual próximo a 1,6%, a exemplo do verificado nas ligas I e II. Na liga ASTM A213 T23, em que também não se observa um grau de precipitação tão intenso [47, 58] o percentual de W é limitado em 1,75%, conforme pode ser verificado na Tabela 4.1.2. As análises de microscopia realizadas na liga III indicaram que todo o excedente de W, precipitou na forma de carbonetos dos tipos  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$ . Além do maior teor de W casualmente este aço possui 0,07% de C na sua composição química, contra 0,057% de C presentes nas ligas I e II. Este maior teor de C também pode ter tido uma parcela na maior precipitação.

As ripas de bainita também estão muito mais resolvidas nesta liga, provavelmente em função desta precipitação mais intensa, o que fica mais evidente nas amostras envelhecidas por 1000h a 550°C, 600°C e 650°C, Figuras 4.6.12 a 4.6.14, as quais experimentaram o coalescimento dos precipitados grosseiros localizados nos contornos de grão e nas ripas de bainita.

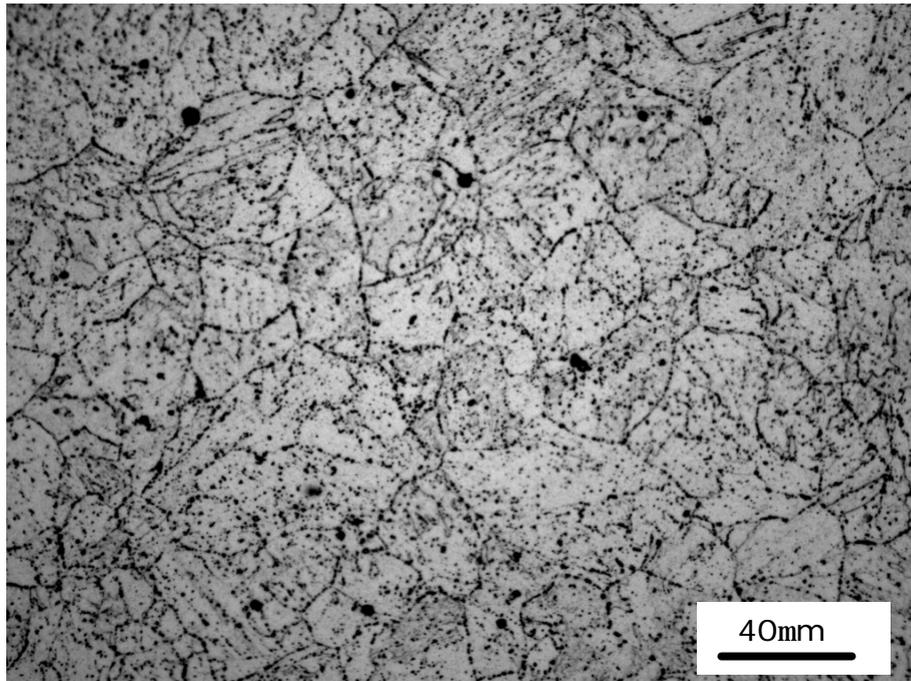
Nas amostras da liga III, envelhecidas por 5000h a 600°C e a 650°C, observa-se o coalescimento mais pronunciado dos carbonetos localizados nos contornos dos grãos e das ripas de bainita, Figuras 4.6.15 e 4.6.16.

Em todas as amostras, desde a condição nova até a envelhecida a 650°C/5000h, a precipitação de carbonetos finos, identificados por microscopia eletrônica de transmissão, como do tipo MC (V,NbC), apresenta grande semelhança com as verificadas nas ligas I e II, confirmando a excelente estabilidade destas fases. Estas, encontravam-se homoganeamente distribuídas no interior dos grãos.

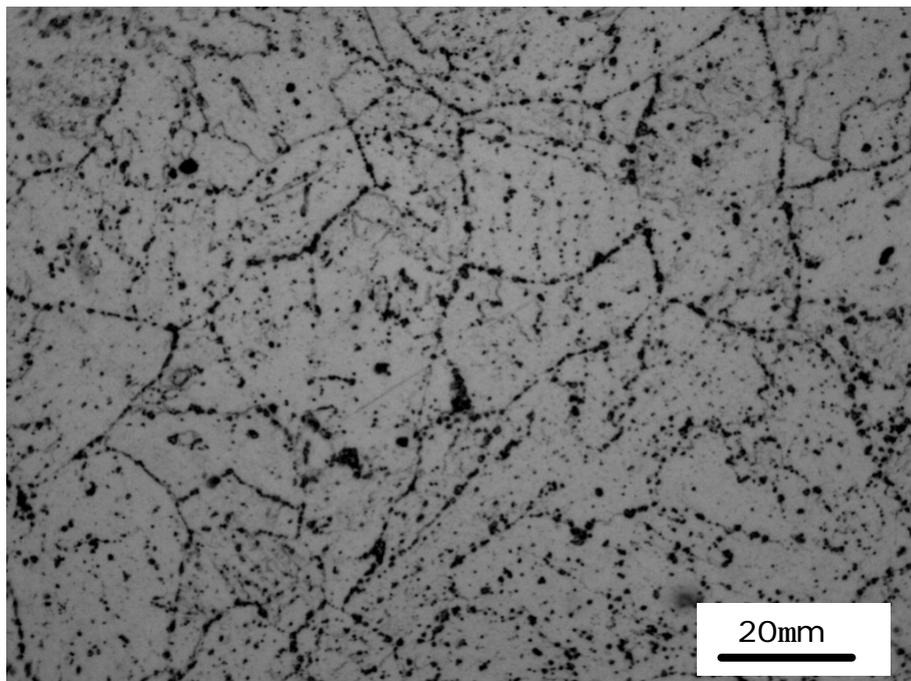
A avaliação por microscopia de luz visível permitiu traçar um mapa genérico da precipitação das ligas. Entretanto, não pôde ser empregada numa correlação entre estágios de degradação por fluência, a exemplo da efetuada em ligas ferríticas/perlíticas.

Nas ligas perlíticas, a perda progressiva da resistência à fluência é acompanhada pela esferoidização da cementita lamelar e posterior coalescimento, com o aumento do espaçamento entre os carbonetos, facilitando a movimentação das discordâncias [55]. Esta seqüência de eventos é acompanhada pela redução da dureza. Nestes aços bainíticos, verificou-se que as alterações microestruturais são muito tênues, quase imperceptíveis numa avaliação por microscopia de luz visível e ainda não possuem uma correlação direta com a perda da resistência mecânica, caracterizada pela redução da dureza. Pelos resultados da análise, a perda da resistência à fluência ocorre por transformações microestruturais muito localizadas nas adjacências dos contornos de grão.

Visando também a avaliar o efeito conjugado da temperatura e da tensão sobre a microestrutura, do ponto de vista do aparecimento de vazios e trincas, foram analisadas as estruturas metalográficas das amostras fraturadas durante os ensaios de fluência, as quais revelaram, conforme o esperado, vazios nos contornos de grão e descolamento dos contornos nas regiões adjacentes à superfície de fratura, corroborando o efeito deletério promovido pelas alterações localizadas nos contornos dos grãos. As Figuras 4.6.17 e 4.6.18 apresentam as imagens de microscopia de luz visível, nas quais podem ser observadas as microestruturas características da seção longitudinal dos cp's fraturados nos ensaios de fluência.

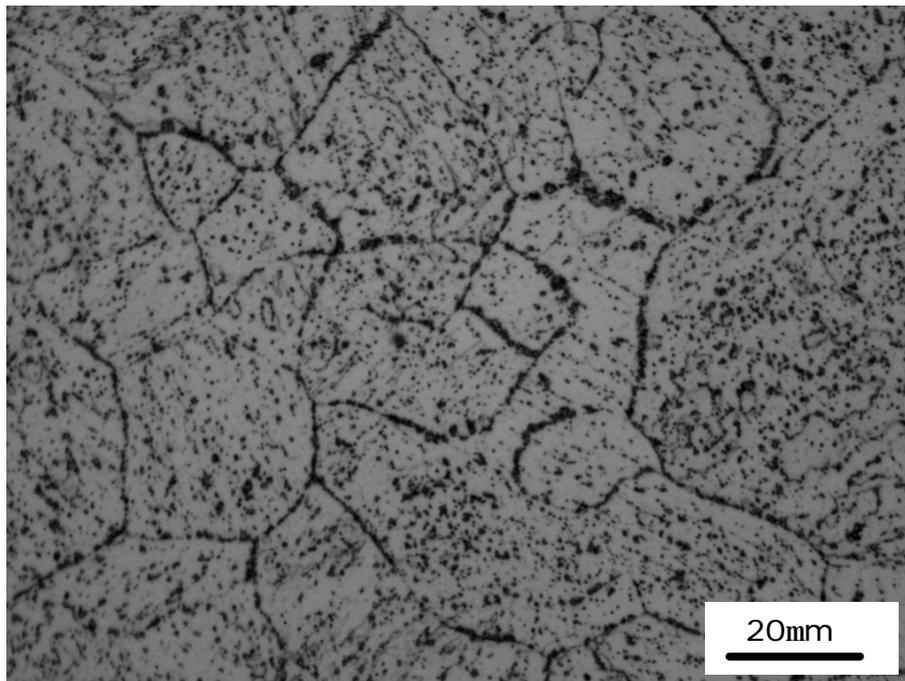
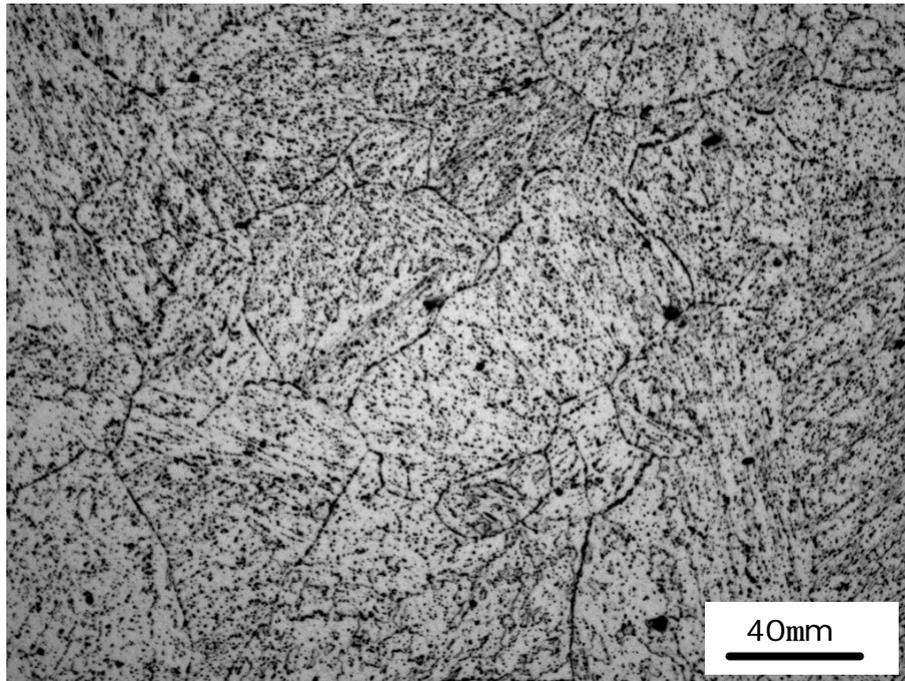


**Ampliação: 500x**

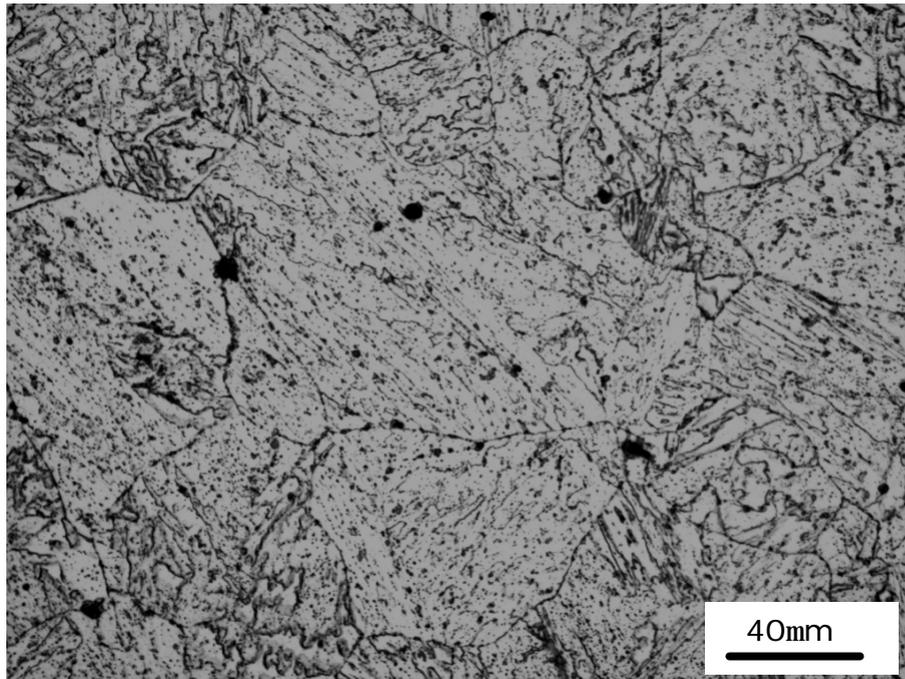


**Ampliação: 1000x**

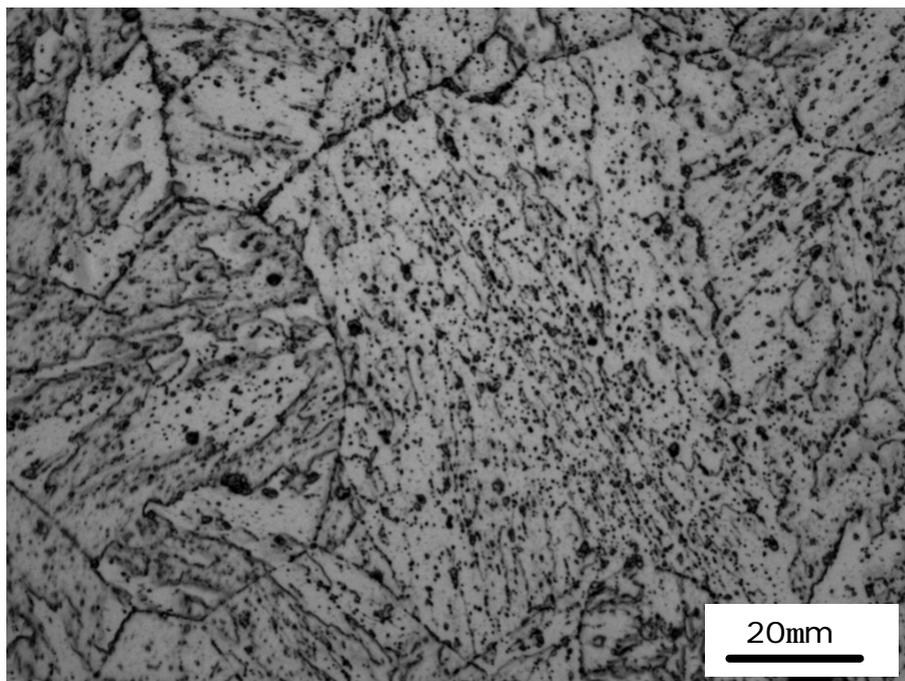
**Figura 4.6.11 – Imagem de luz visível da microestrutura bainítica da liga III, condição nova, em que se observa uma maior quantidade de precipitados na comparação com as demais ligas. Ataque: Nital 2%.**



**Figura 4.6.12 – Imagem de luz visível da microestrutura bainítica da liga III, envelhecida a 550°C por 1000 horas. Observa-se o coalescimento dos precipitados nos contornos de grão e nas ripas de bainita, na comparação direta com a amostra nova. Ataque: Nital 2%.**

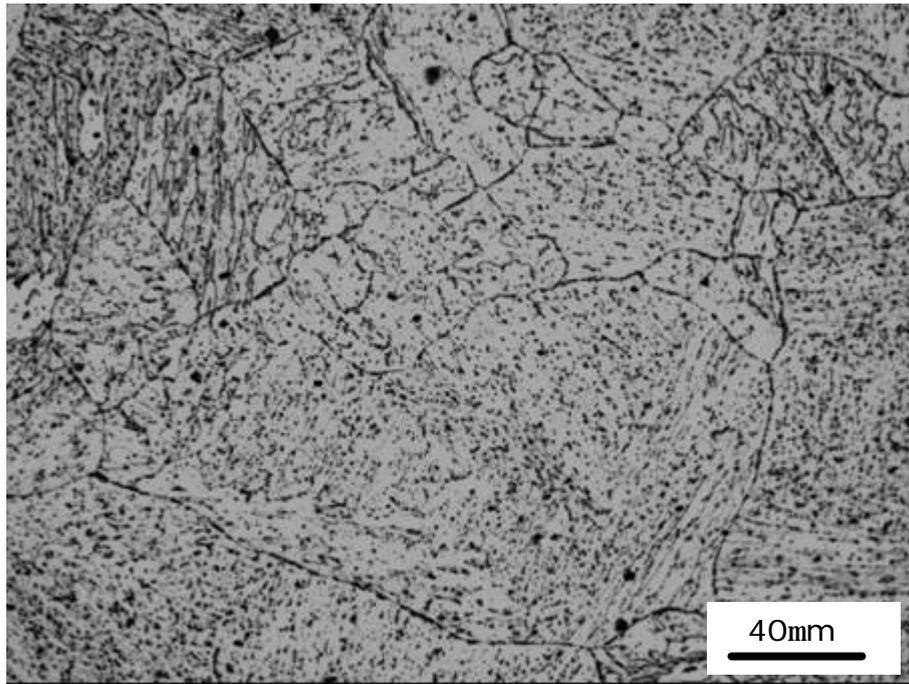


**Ampliação: 500x**

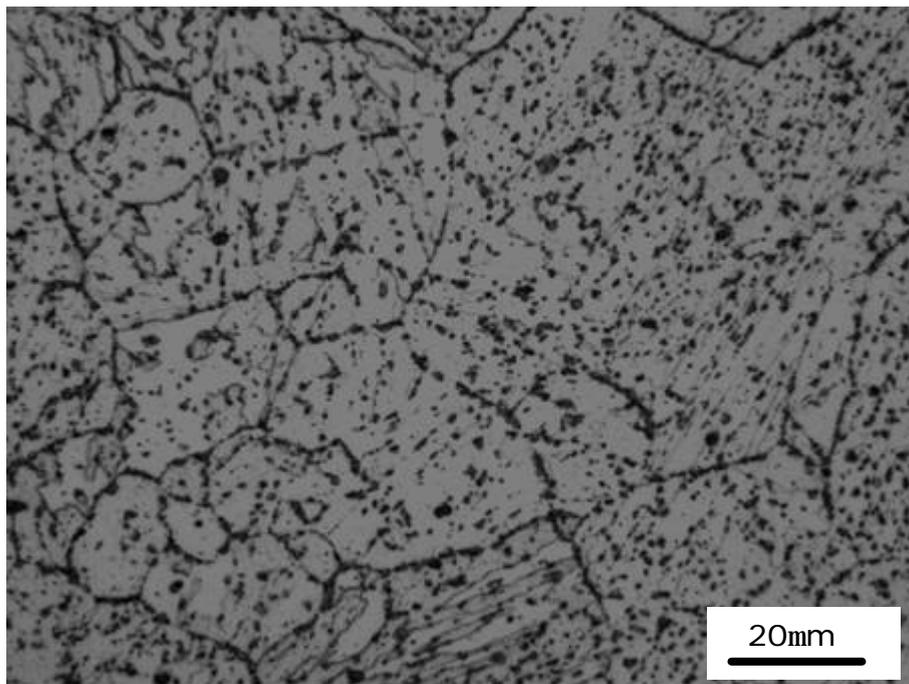


**Ampliação: 1000x**

**Figura 4.6.13 – Imagem de luz visível da microestrutura bainítica da liga III, envelhecida a 600°C por 1000 horas. Não se detecta variação da precipitação na comparação com a condição de envelhecimento a 550°C por 1000h. Ataque: Nital 2%.**

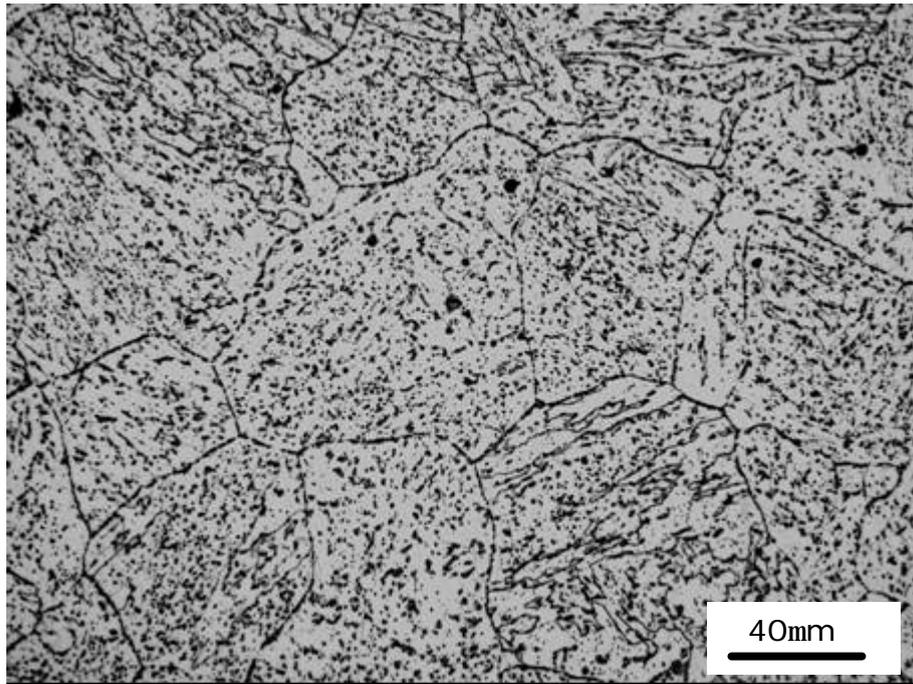


**Ampliação: 500x**

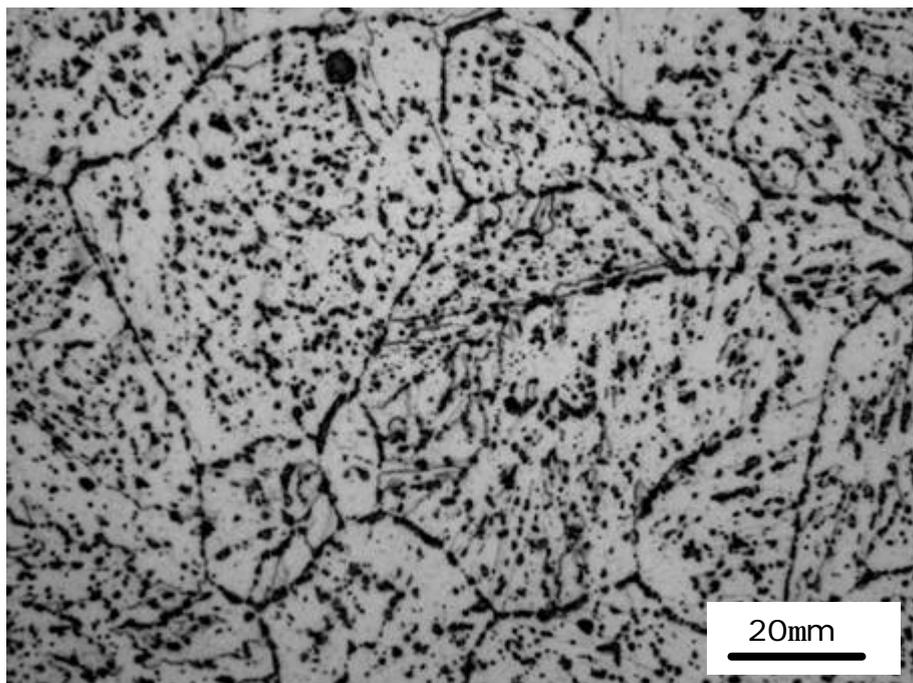


**Ampliação: 1000x**

**Figura 4.6.14 – Imagem de luz visível da microestrutura bainítica da liga III, envelhecida a 650°C por 1000 horas. Não se detecta variação da frequência de precipitação na comparação com a condição de envelhecimento a 600°C por 1000h. Entretanto, verifica-se o coalescimento dos carbonetos precipitados. Ataque: Nital 2%.**

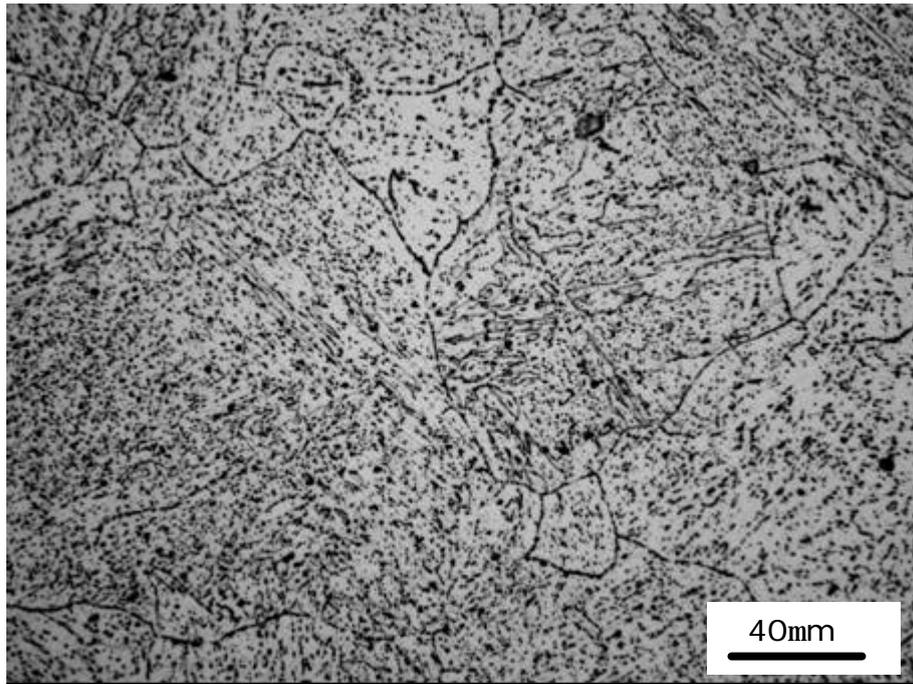


**Ampliação: 500x**

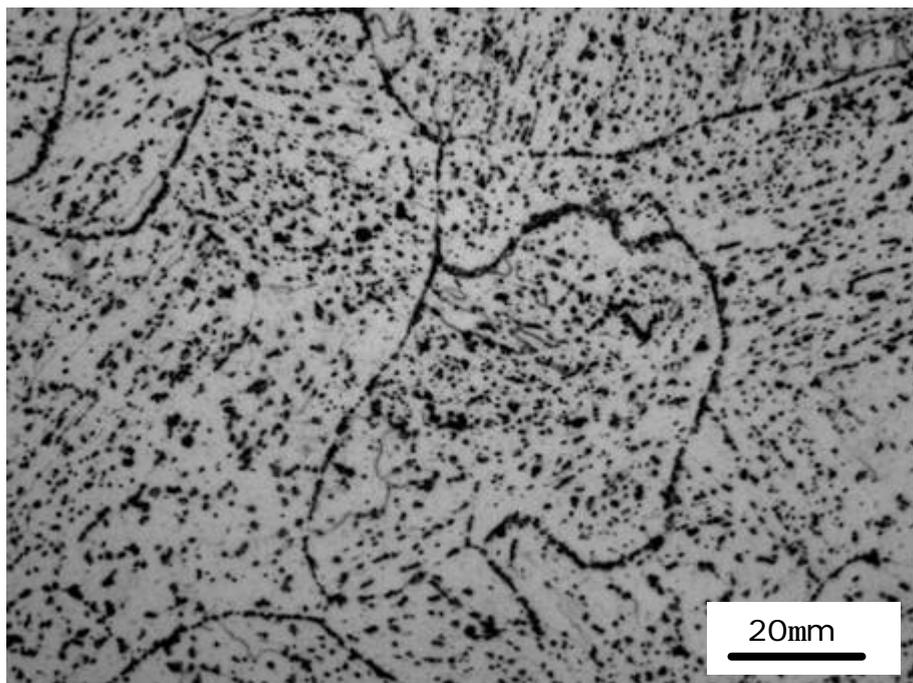


**Ampliação: 1000x**

**Figura 4.6.15 – Imagem de luz visível da microestrutura bainítica da liga III, envelhecida a 600°C por 5000 horas. Não se detecta variação da frequência de precipitação na comparação com a condição de envelhecimento a 600°C por 1000h. Entretanto, verifica-se o coalescimento dos carbonetos precipitados. Ataque: Nital 2%.**

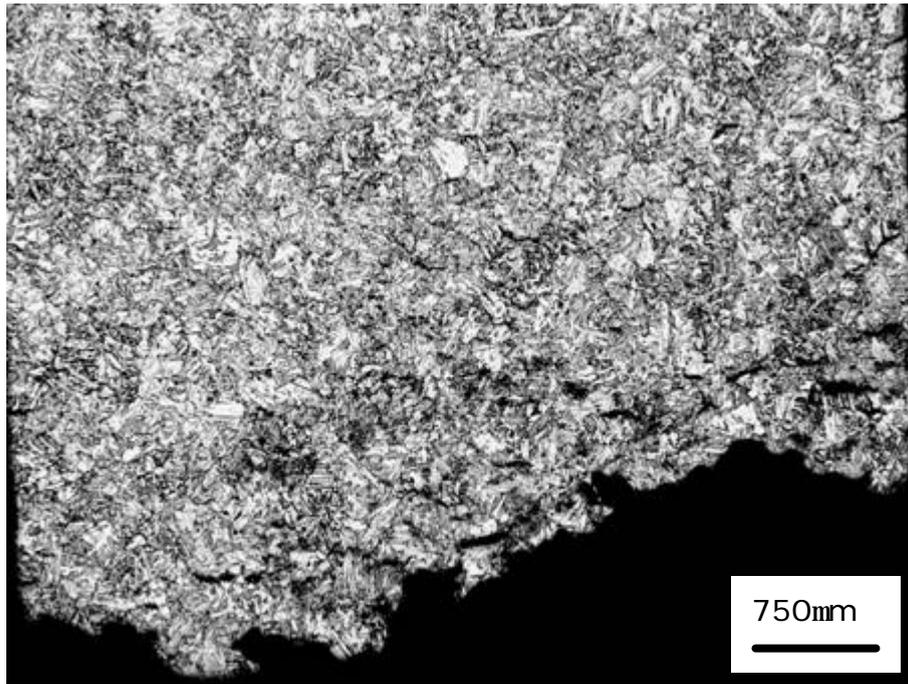


**Ampliação: 500x**

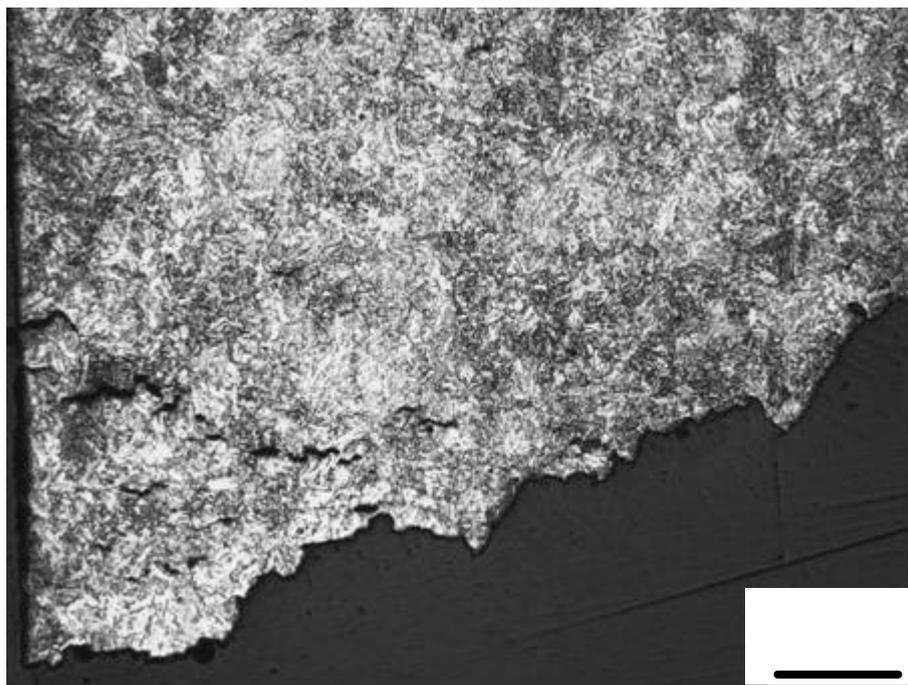


**Ampliação: 1000x**

**Figura 4.6.16 – Imagem de luz visível da microestrutura bainítica da liga III, envelhecida a 650°C por 5000 horas. Não se detecta variação da frequência de precipitação e nem o coalescimento dos carbonetos na comparação com a condição de envelhecimento a 600°C por 5000h. Ataque: Nital 2%.**

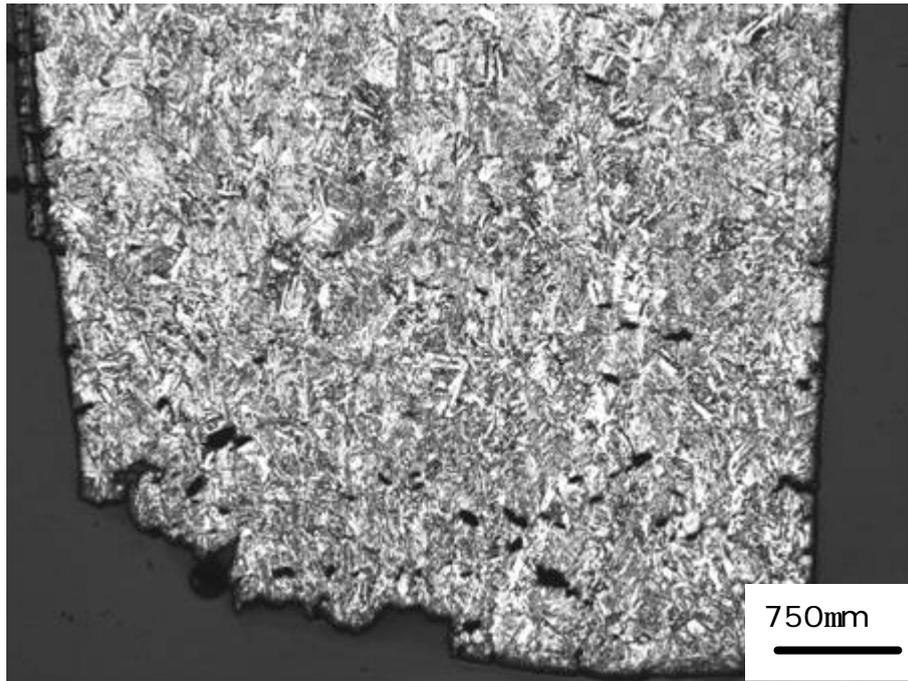


(a)

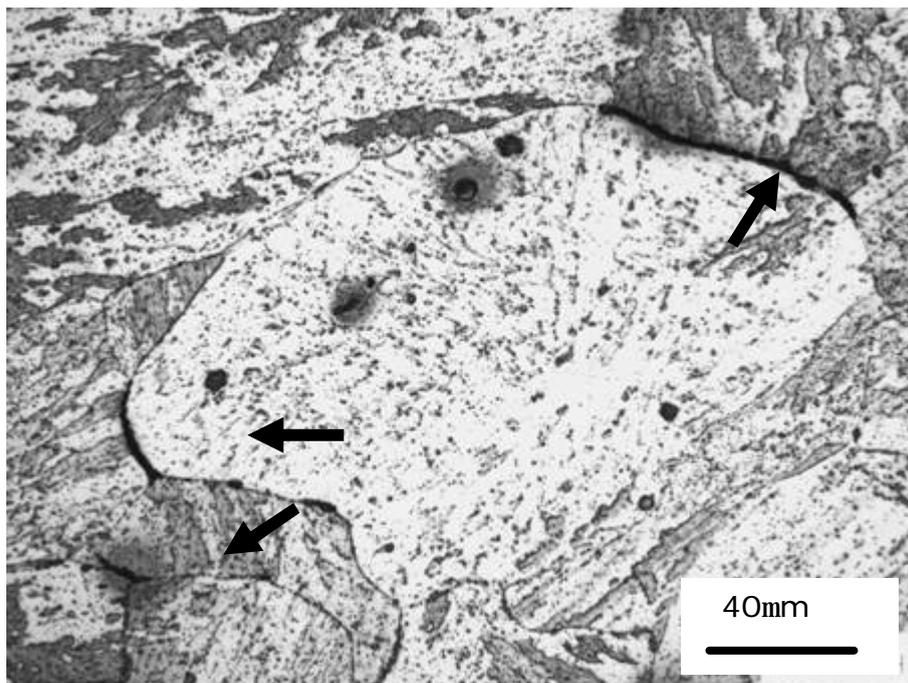


(b)

Figura 4.6.17 – Imagens de microscopia de luz visível da seção longitudinal dos cp's fraturados das amostras novas da: a) liga I – ensaiada a 600°C/ 150MPa e b) liga II – ensaiada a 550°C/200MPa. Ampliação: 25x, ataque: Nital 2%. Observam-se os vazios e as trincas de fluência nas imediações das superfícies de fratura.



Ampliação: 25x



Ampliação: 500x

Figura 4.6.18 – Imagens de microscopia de luz visível da seção longitudinal dos cp's fraturados das amostras novas da liga III ensaiadas a 600°C/200MPa. Observam-se os vazios de fluência e os detalhes dos descolamentos dos grãos (setas) nas imediações da superfície de fratura.

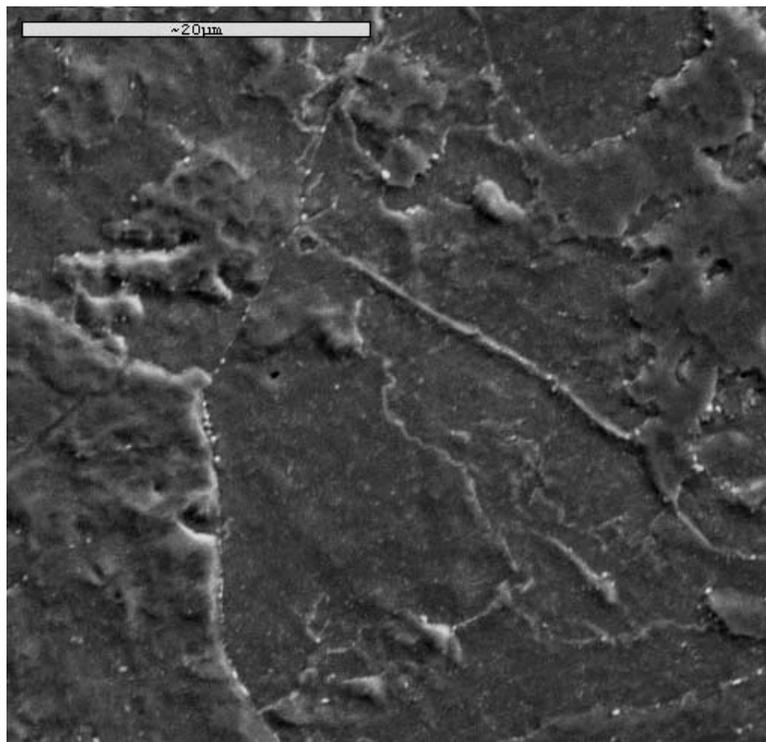
#### 4.7 Microscopia eletrônica de varredura

A análise por microscopia eletrônica de varredura permitiu, de um modo geral, uma avaliação mais consistente da localização e da distribuição dos carbonetos precipitados, observados no interior e nos contornos dos grãos da austenita prévia e das ripas de bainita.

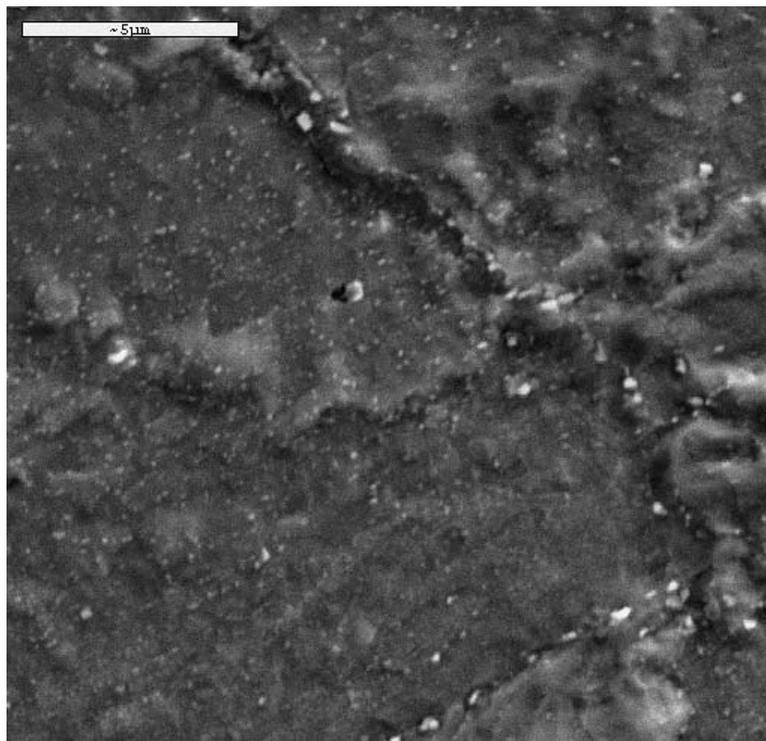
A liga I apresentou um pequeno nível de precipitação nos contornos de grão e uma fina dispersão de precipitados no interior, conforme pode ser verificado na Figura 4.7.1. O envelhecimento a 550°C/1000h, Figura 4.7.2, não produziu alterações significativas na morfologia e na distribuição dos carbonetos.

No envelhecimento a 600°C/1000h, um leve coalescimento dos carbonetos nos contornos já pode ser observado, embora não tenha sido verificado na análise por microscopia de luz visível, Figura 4.7.3. A 5000h nesta temperatura, se detecta um elevado coalescimento dos carbonetos precipitados. Na Figura 4.7.4, este efeito pode ser visualizado.

O tratamento de envelhecimento artificial na temperatura de 650°C/1000h, também produziu o coalescimento dos precipitados, semelhante ao detectado no envelhecimento a 600°C/1000h, Figura 4.7.5.

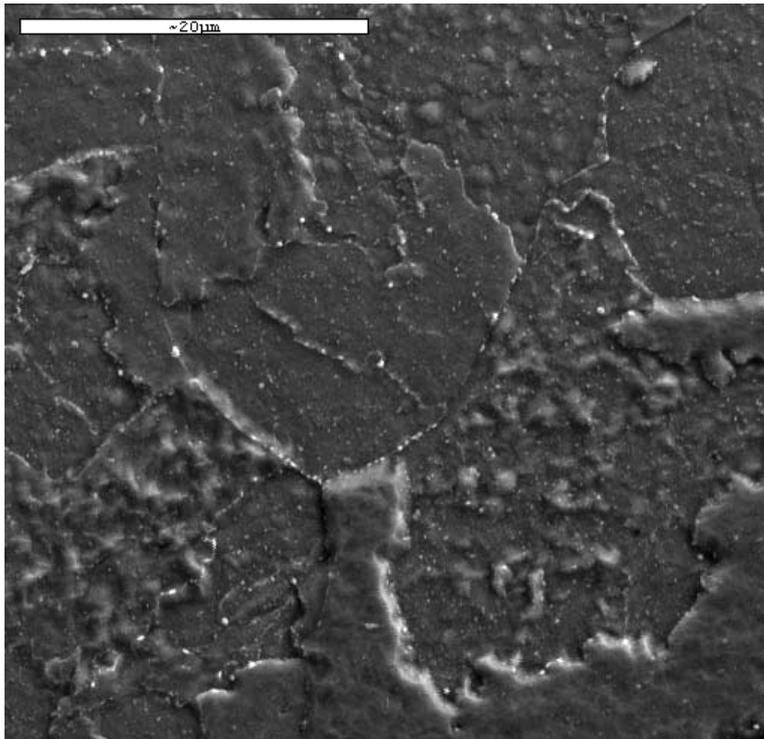


**Ampliação: 2000x**

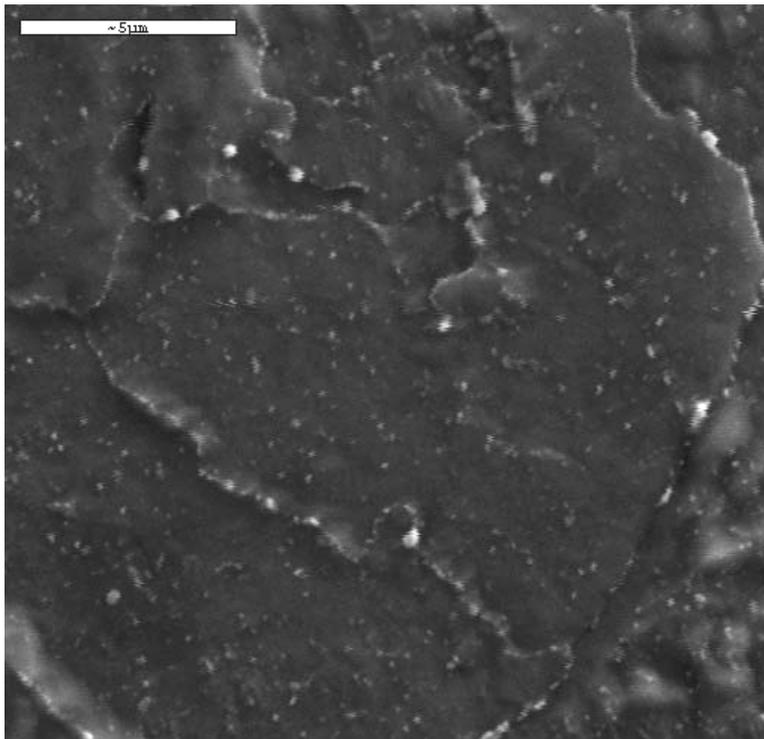


**Ampliação: 5000x**

**Figura 4.7.1 – Imagens de elétrons secundários de microscópio eletrônico de varredura da liga I, condição nova, em que se observa a precipitação dos carbonetos metálicos no interior (menor dimensão) e nos contornos de grão (maior dimensão).**

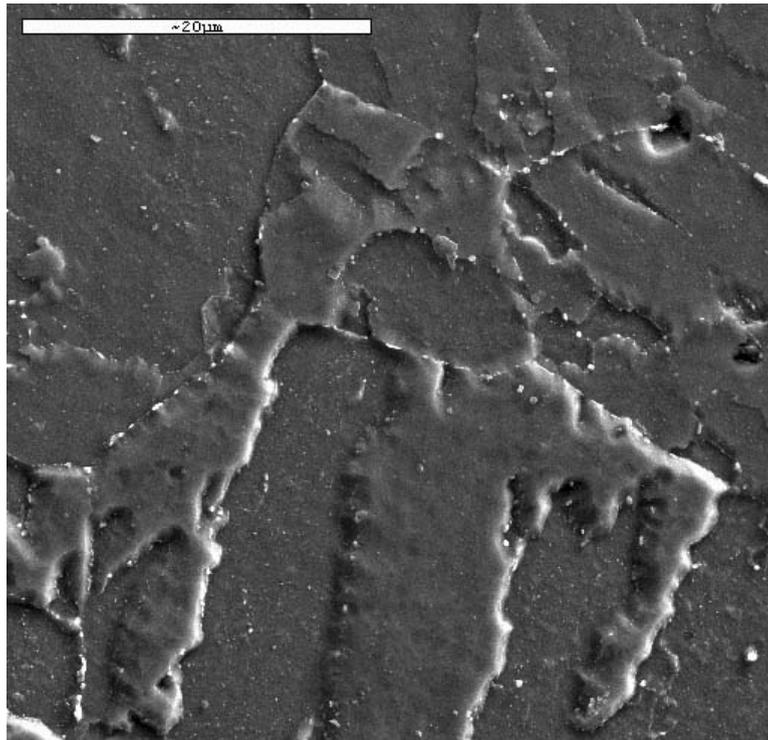


**Ampliação: 2000x**

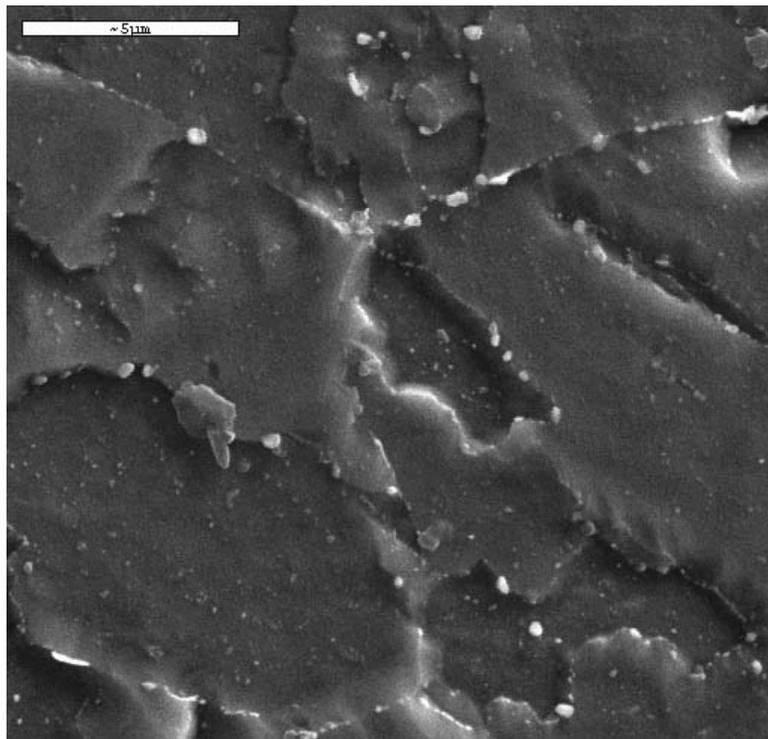


**Ampliação: 5000x**

**Figura 4.7.2 – Imagens de elétrons secundários de microscópio eletrônico de varredura da liga I, envelhecida a 550°C por 1000h, em que se observa a precipitação dos carbonetos metálicos, no interior (menor dimensão) e nos contornos de grão (maior dimensão).**

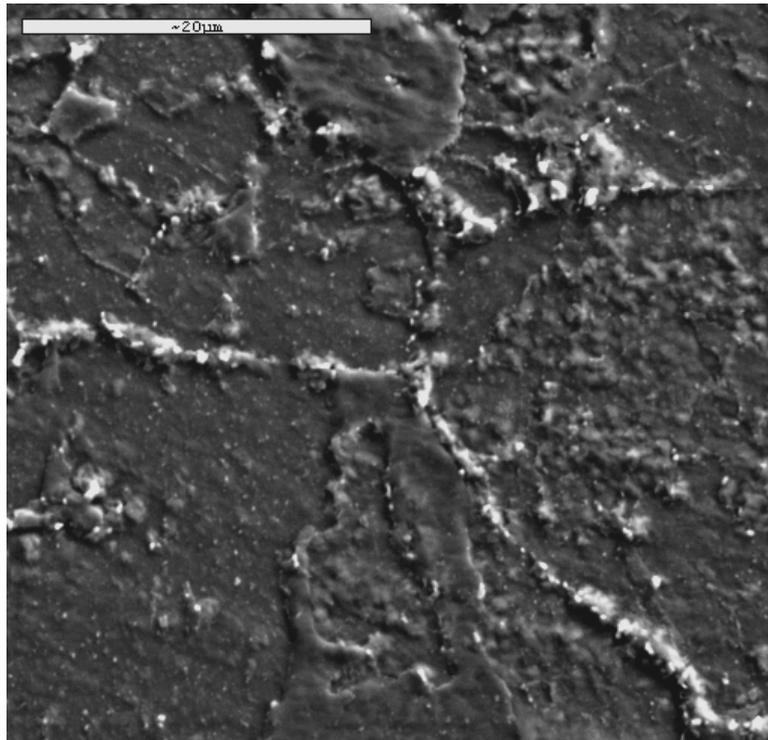


Ampliação: 2000x

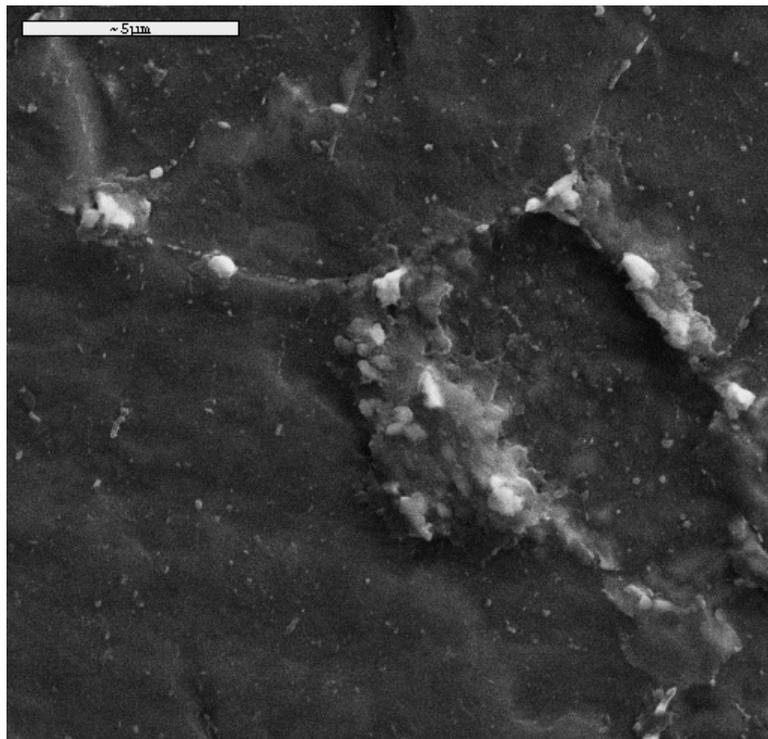


Ampliação: 5000x

Figura 4.7.3 – Imagens de elétrons secundários de microscópio eletrônico de varredura da liga I, envelhecida a 600°C por 1000h, em que se observa a precipitação dos carbonetos metálicos no interior (menor dimensão) e nos contornos de grão (maior dimensão).

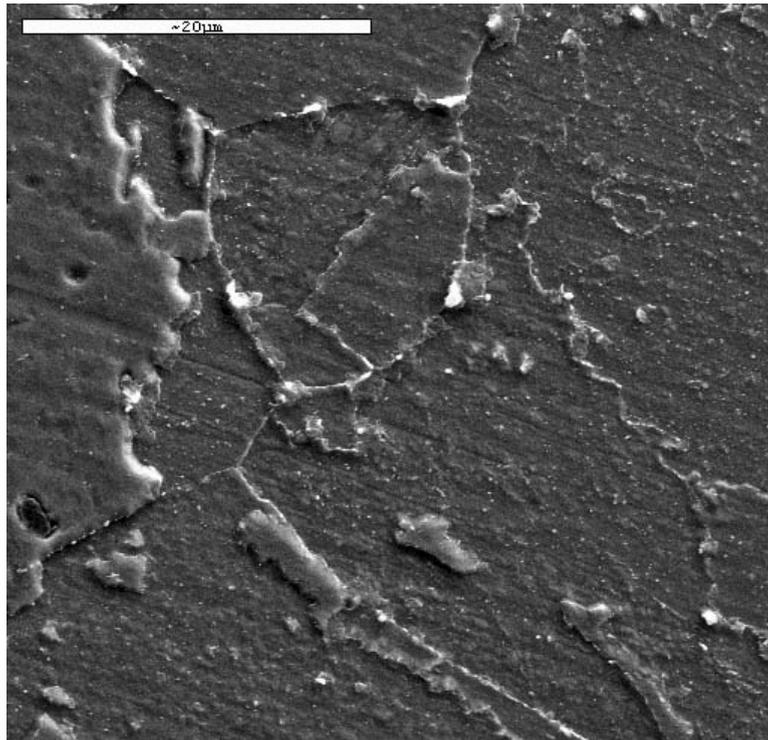


**Ampliação: 2000x**

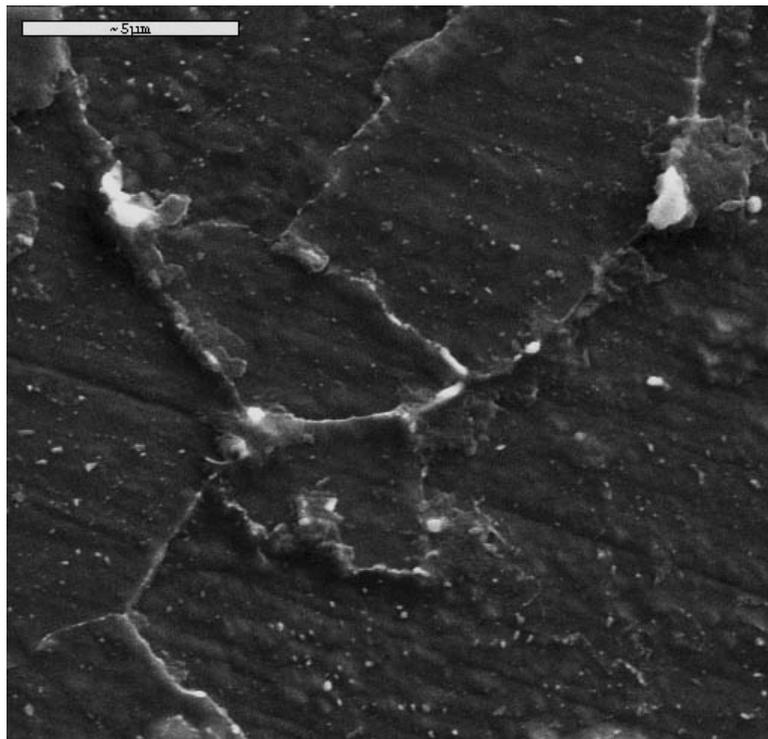


**Ampliação: 5000x**

**Figura 4.7.4 – Imagens de elétrons secundários de microscópio eletrônico de varredura da Iga I, envelhecida a 600°C por 5000h, em que se observa o coalescimento dos carbonetos metálicos, precipitados nos contornos de grão.**



Ampliação: 2000x

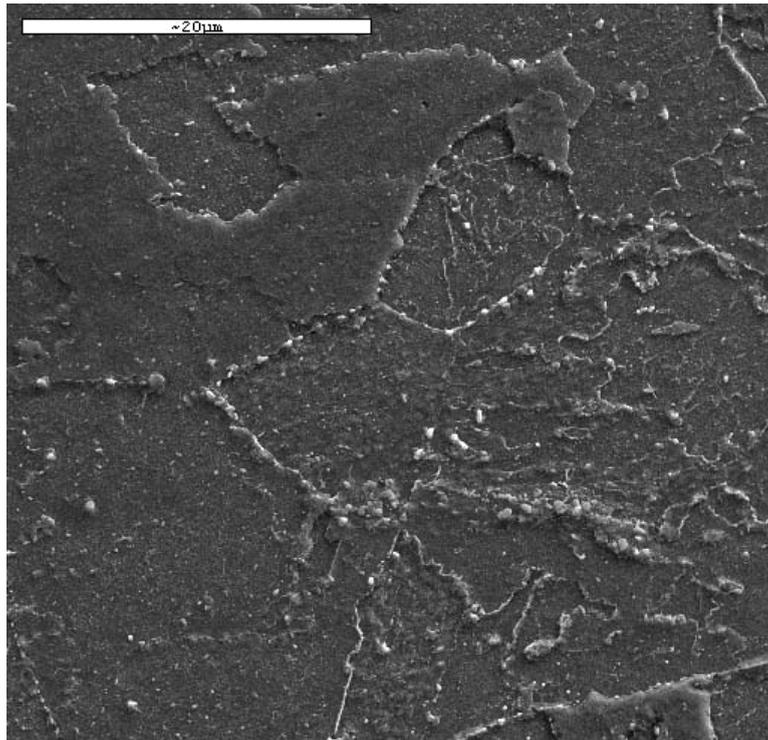


Ampliação: 5000x

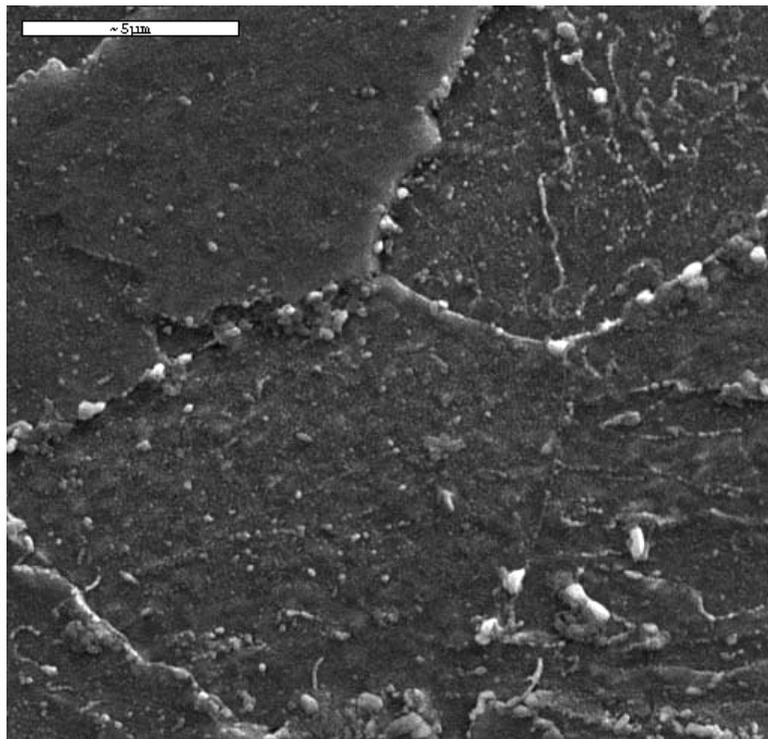
Figura 4.7.5 – Imagens de elétrons secundários de microscópio eletrônico de varredura da liga I, envelhecida a 650°C por 1000h, em que se observa a precipitação dos carbonetos metálicos, no interior (menor dimensão) e nos contornos de grão (maior dimensão).

A avaliação por microscopia eletrônica de varredura mostra que a liga II apresenta um comportamento de evolução de carbonetos ligeiramente diferente da liga I. Na condição nova, Figura 4.7.6, o número de carbonetos precipitados nos contornos de grão é superior ao da liga anterior. As alterações provocadas pelas diferentes condições de envelhecimento, no entanto, eram menos perceptíveis. A 550°C/1000h, Figura 4.7.7, pode-se identificar um leve coalescimento dos carbonetos localizados nos contornos de grãos e de ripas de bainita, cujas alterações de morfologia e dimensões na comparação com a análise das amostras originadas das demais condições de envelhecimento, 600°C/1000h e 650°C/1000h, apresentou leves alterações, Figuras 4.7.8 e 4.7.9. Apenas o envelhecimento a 600°C/ 5000h, Figura 4.7.10, revelou um certo coalescimento dos precipitados nos contornos de grão. Entretanto, a percepção sobre este coalescimento não foi tão efetiva quanto na análise por microscopia de luz visível.

Além da maior frequência de precipitação verificada na liga II, na condição nova, os carbonetos grosseiros precipitados nos contornos de grão e também isoladamente no interior dos grãos da liga II apresentam dimensões superiores às dos identificados na liga I, o que permite, a exemplo do relatado na seção referente à observação por microscopia de luz visível, atribuir este efeito à ausência do elemento B. Entretanto, esta ausência do B somente teve correspondência com os resultados de fluência nas amostras novas da liga I ensaiadas a 600°C/150MPa. Na liga III, que também contém B os resultados dos ensaios de fluência nesta condição, que são muito inferiores aos da liga I (também contendo B), poderiam ser atribuídos a uma quantidade insuficiente deste, em função da excessiva precipitação observada.

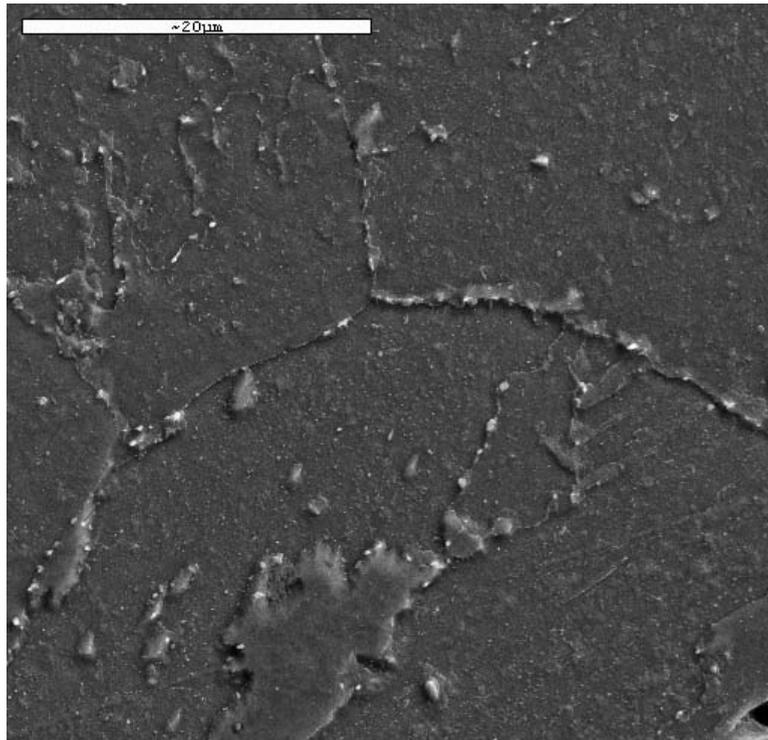


**Ampliação: 2000x**

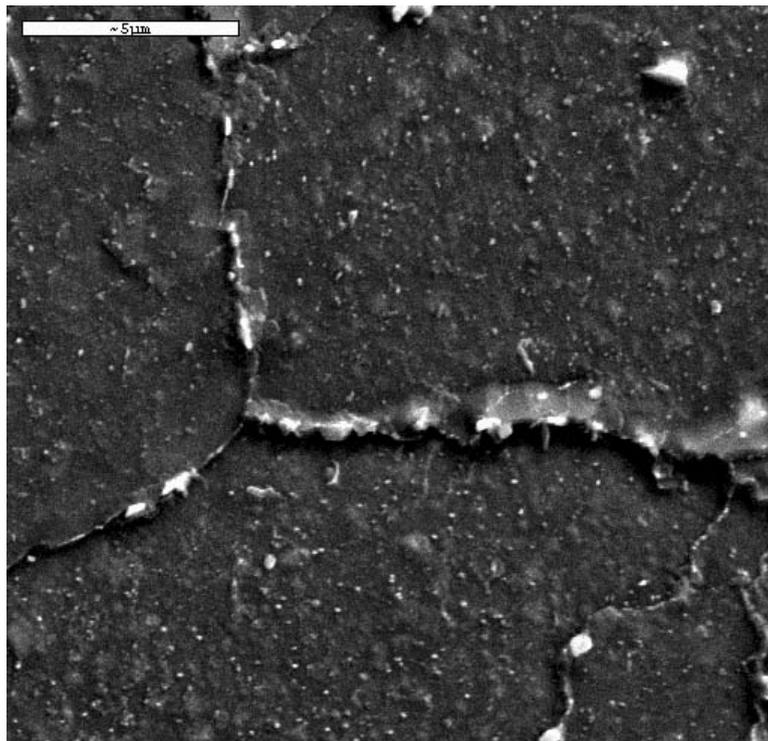


**Ampliação: 5000x**

**Figura 4.7.6 – Imagens de elétrons secundários de microscópio eletrônico de varredura da liga II, condição nova, em que se observa a precipitação dos carbonetos metálicos no interior (menor dimensão) e nos contornos de grão (maior dimensão).**

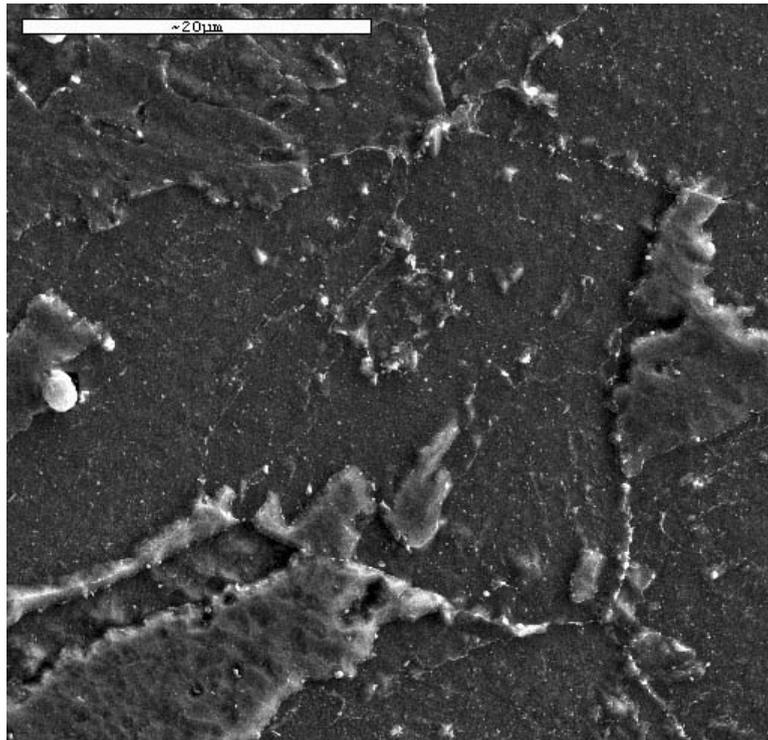


Ampliação: 2000x

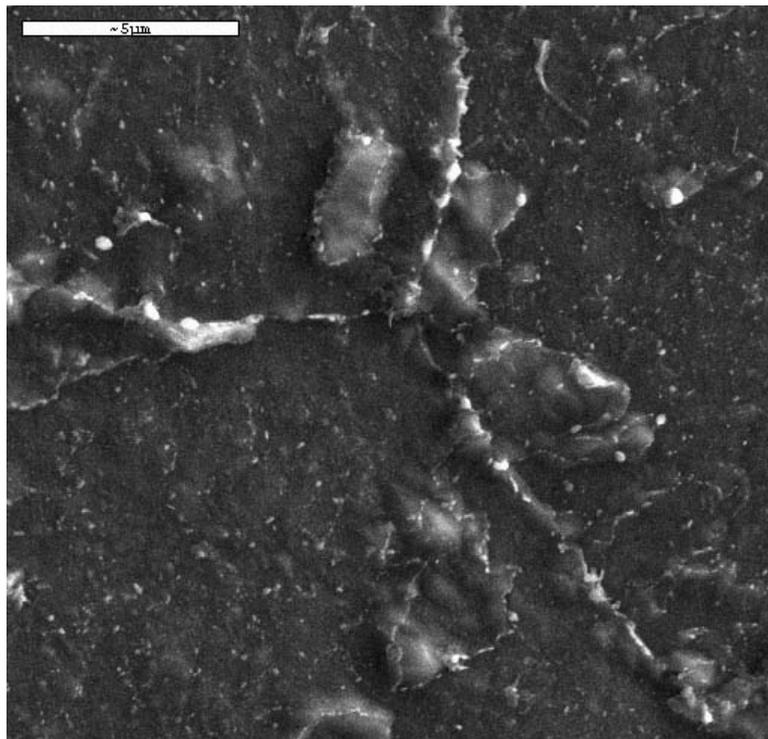


Ampliação: 5000x

Figura 4.7.7 – Imagens de elétrons secundários de microscópio eletrônico de varredura da Iga II, envelhecida a 550°C por 1000h, em que se observa a precipitação dos carbonetos metálicos, no interior (menor dimensão) e nos contornos de grão (maior dimensão).

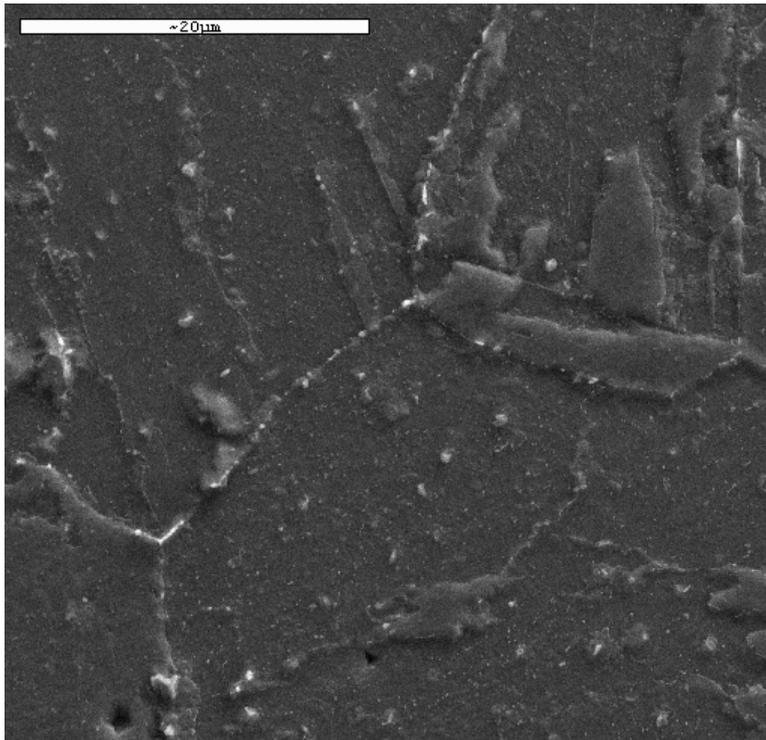


Ampliação: 2000x

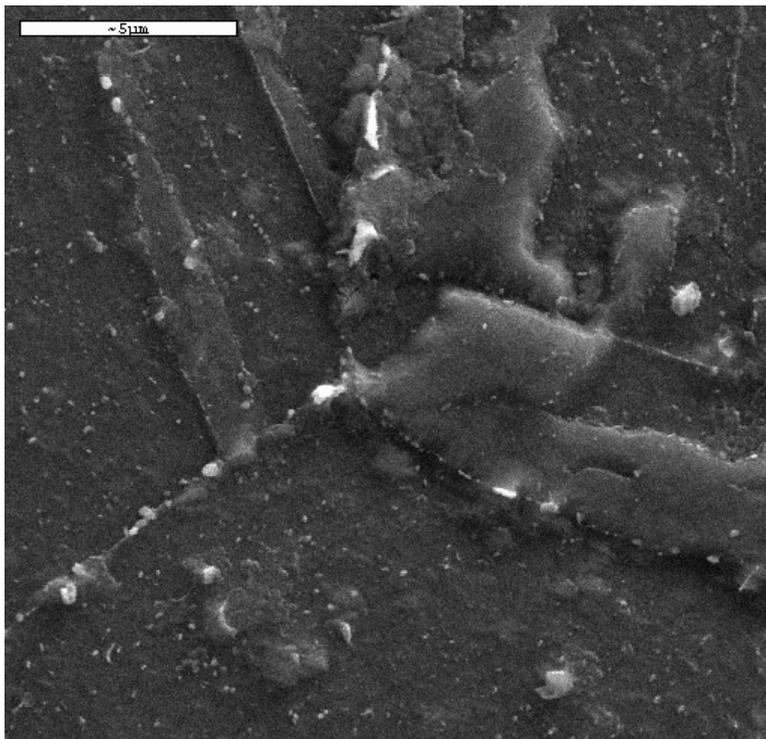


Ampliação: 5000x

Figura 4.7.8 – Imagens de elétrons secundários de microscópio eletrônico de varredura da liga II, envelhecida a 600°C por 1000h, em que se observa a precipitação dos carbonetos metálicos no interior (menor dimensão) e nos contornos de grão (maior dimensão).

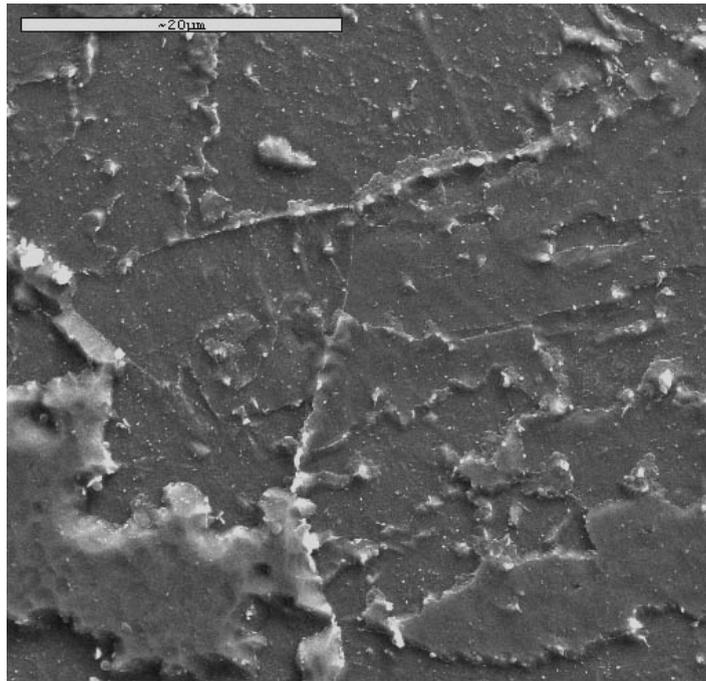


**Ampliação: 2000x**

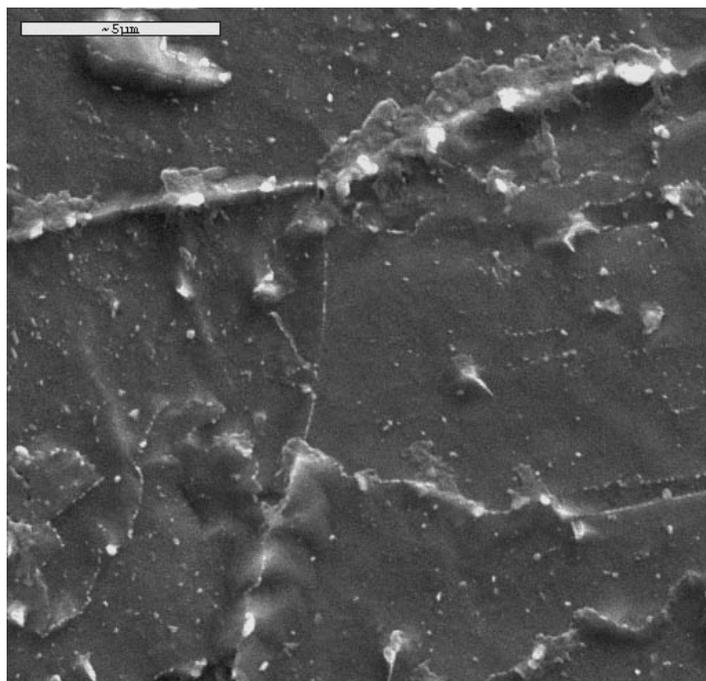


**Ampliação: 5000x**

**Figura 4.7.9 – Imagens de elétrons secundários de microscópio eletrônico de varredura da liga II, envelhecida a 600°C por 5000h, em que se observa o coalescimento dos carbonetos metálicos precipitados nos contornos de grão.**



**Ampliação: 2000x**



**Ampliação: 5000x**

**Figura 4.7.10 – Imagens de elétrons secundários de microscópio eletrônico de varredura da liga II, envelhecida a 650°C por 1000h, em que se observa a precipitação dos carbonetos metálicos no interior (menor dimensão) e nos contornos de grão (maior dimensão).**

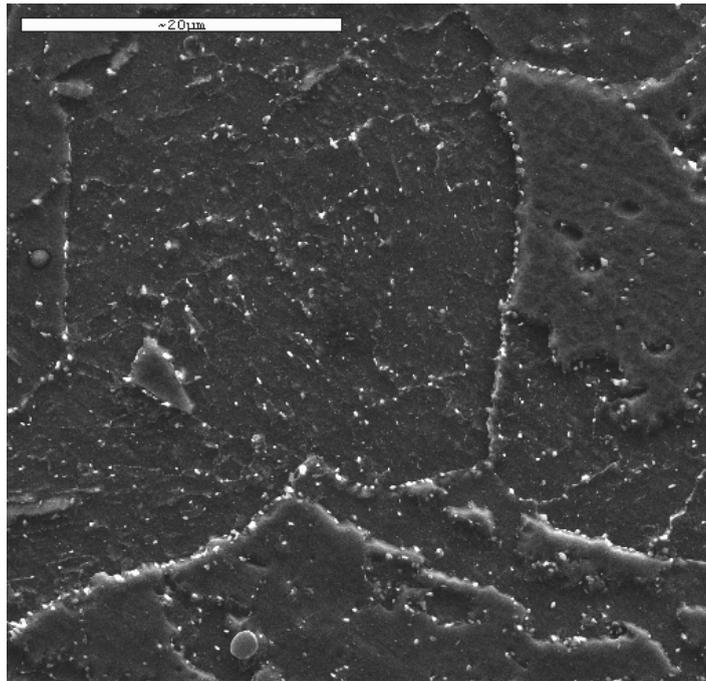
Da mesma forma que na microscopia de luz visível, observa-se na Figura 4.7.11 a intensa precipitação na liga III. Na Figura 4.7.12 (550°C/ 1000h) já se verifica o ligeiro coalescimento dos carbonetos precipitados nos contornos de grãos e ripas. A

600°C/1000h, Figura 4.7.13, não se observam alterações em comparação a 550°C/1000h. Por outro lado, a 650°C/1000h, Figura 4.7.14, se observa um coalescimento mais efetivo dos precipitados. A 600°C/5000h e a 650°C/5000h este efeito de coalescimento é mais pronunciado, conforme pode ser observado nas Figuras 4.7.15 e 4.7.16, respectivamente.

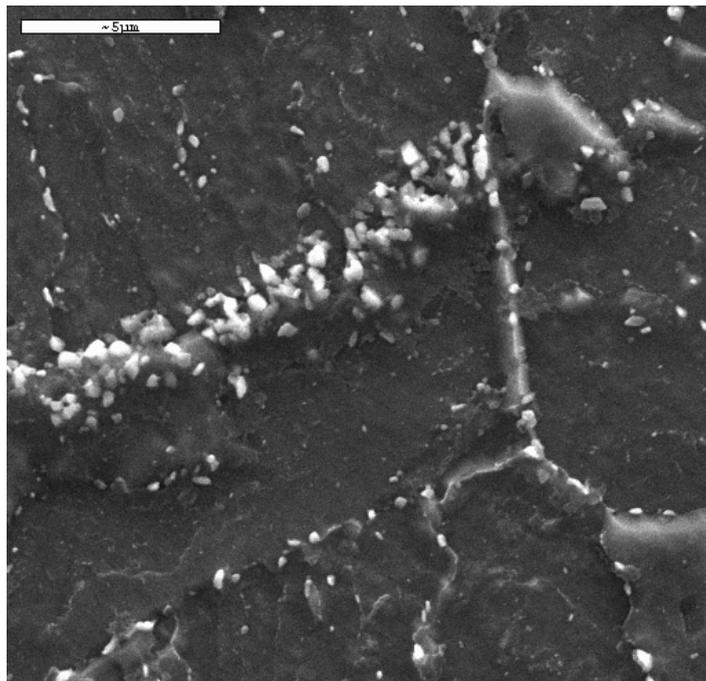
Em função dos resultados dos ensaios de fluência, pode-se inferir que o excedente de W, incluído na composição química de partida da liga III, não permanece em solução sólida e dá origem a carbonetos grosseiros com benefícios questionáveis sobre o incremento das propriedades de resistência à fluência da liga. O maior teor de W teve influência direta na frequência de precipitação grosseira. Porém, a dimensão destes era semelhante aos observados na liga II. Isto é, para a condição nova, duas ligas contendo carbonetos grosseiros de dimensões semelhantes, porém, com frequência de precipitação distinta, apresentaram comportamento equivalente de resistência à fluência.

A dispersão de precipitados finos observada nas ligas I, II e III não varia significativamente ao longo de todas as condições de envelhecimento. Estes foram identificados por microscopia eletrônica de transmissão como sendo carbonitretos do tipo MC (V,NbC).

Embora apresente uma análise detalhada da microestrutura para os aços estudados, a microscopia eletrônica de varredura é limitada na análise dos efeitos da degradação microestrutural nas propriedades de resistência a altas temperaturas destas ligas. A análise empregando esta técnica somente constitui uma avaliação comparativa válida para condições de contorno muito controladas. Entretanto, a determinação dos sítios de localização dos carbonetos precipitados e a constatação de que o leve coalescimento dos carbonetos precipitados nos contornos dos grãos já se traduz em degradação acentuada das propriedades de resistência à fluência, conforme pôde ser detectado nos ensaios de fluência realizados sobre as amostras envelhecidas a 550°C por 1000 horas, demonstra a relevância deste tipo de análise no estudo dos aços empregados em condições críticas de operação (altas temperaturas).

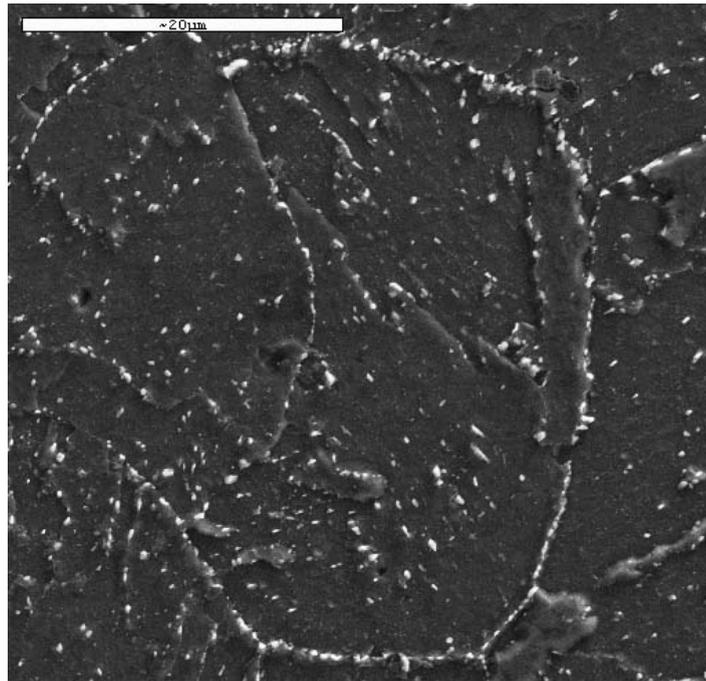


**Ampliação: 2000x**

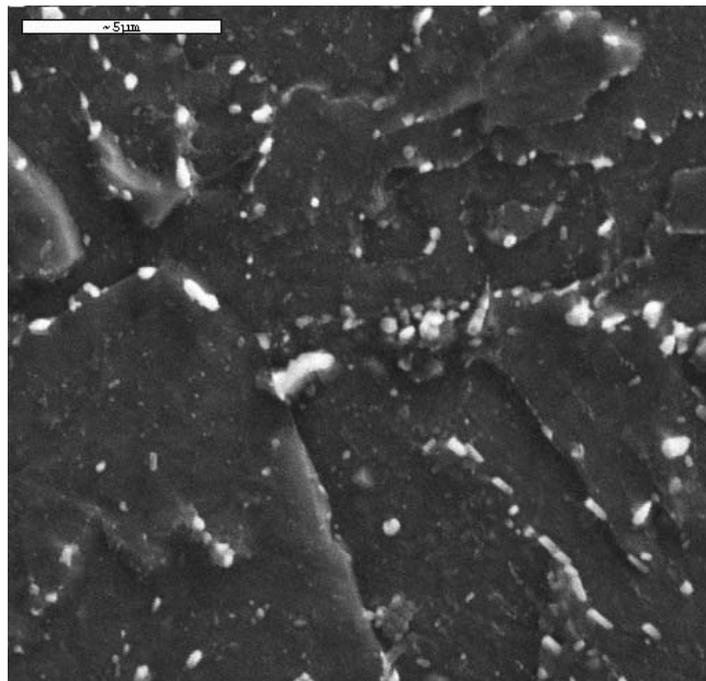


**Ampliação: 5000x**

**Figura 4.7.11 – Imagens de elétrons secundários de microscópio eletrônico de varredura da liga III, condição nova, na qual se observa a precipitação dos carbonetos metálicos no interior e nos contornos de grão.**

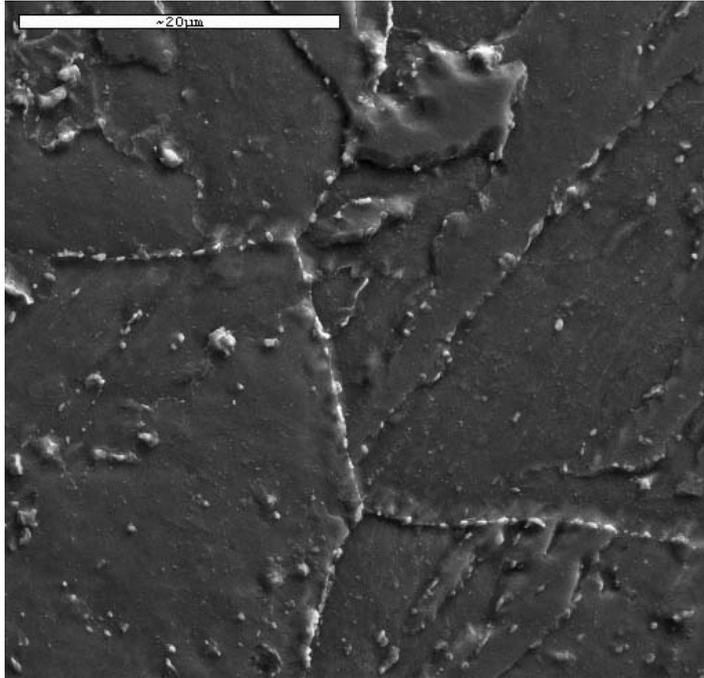


**Ampliação: 2000x**

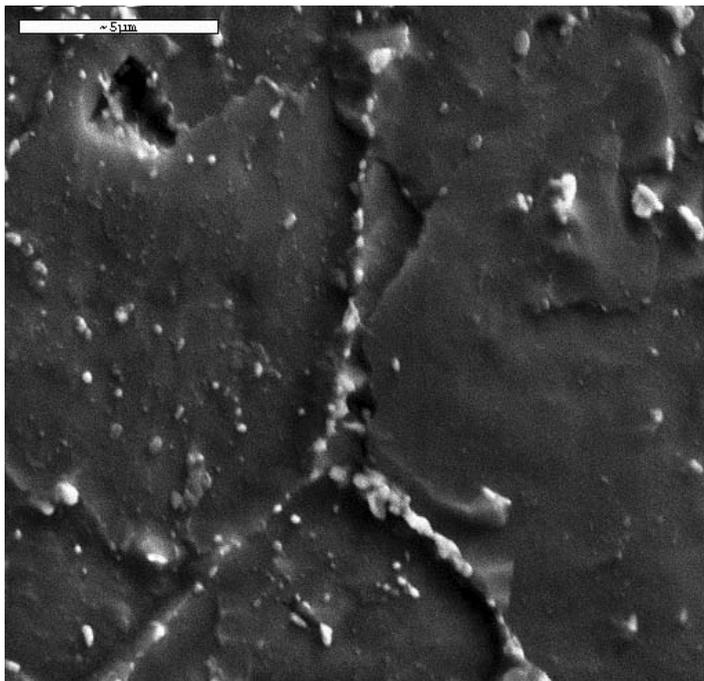


**Ampliação: 5000x**

**Figura 4.7.12 –** Imagens de elétrons secundários de microscópio eletrônico de varredura da liga III, envelhecida a 550°C por 1000h, na qual se observa o coalescimento dos carbonetos metálicos precipitados no interior e nos contornos de grão.

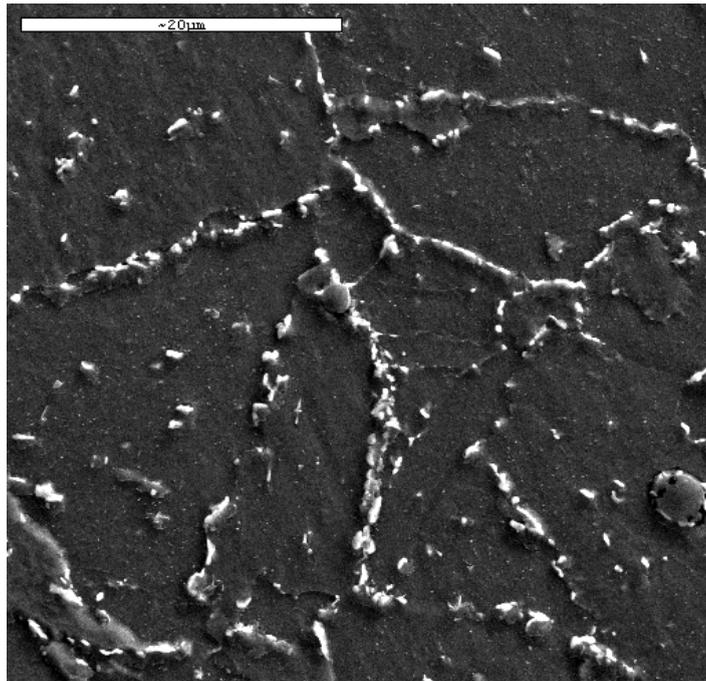


**Ampliação: 2000x**

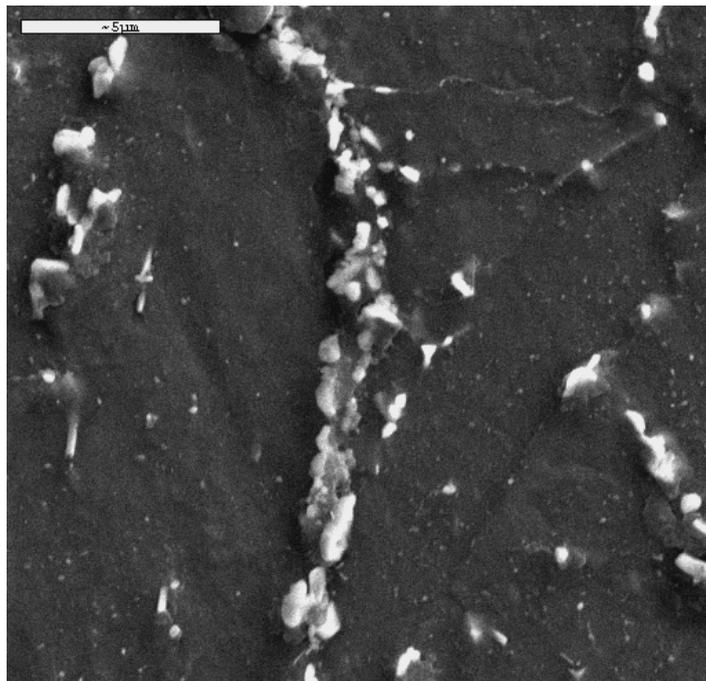


**Ampliação: 5000x**

**Figura 4.7.13 – Imagens de elétrons secundários de microscópio eletrônico de varredura da liga III, envelhecida a 600°C por 1000h, na qual se observa a precipitação dos carbonetos metálicos no interior e nos contornos de grão.**

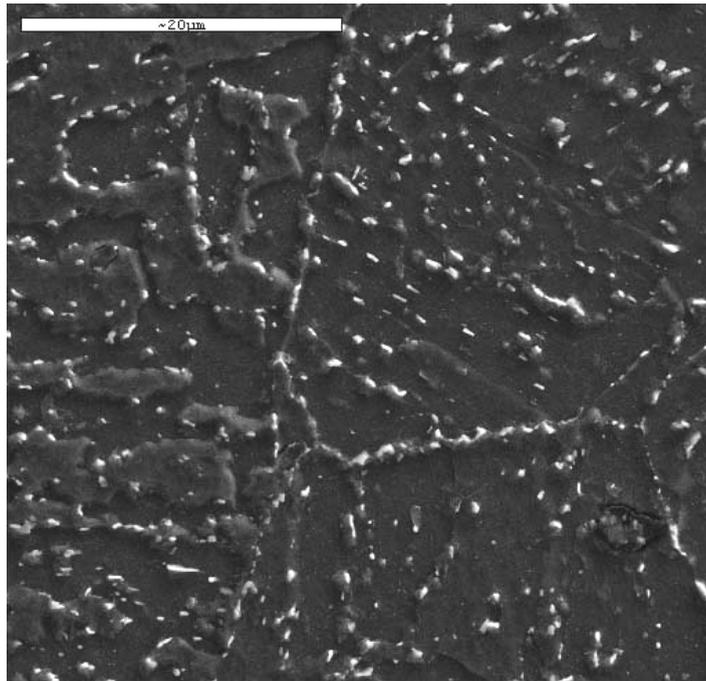


**Ampliação: 2000x**

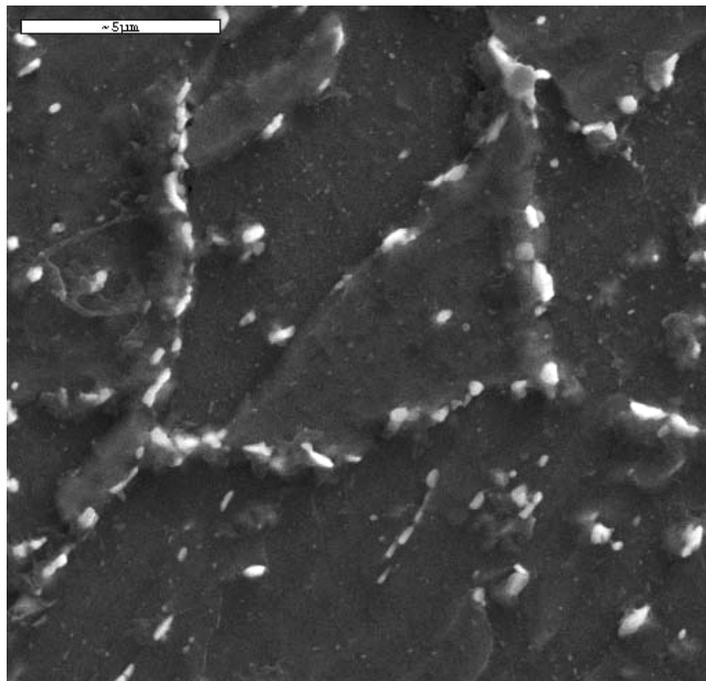


**Ampliação: 5000x**

**Figura 4.7.14 –** Imagens de elétrons secundários de microscópio eletrônico de varredura da liga III, envelhecida a 600°C por 5000h, na qual se observa o coalescimento dos carbonetos metálicos precipitados no interior e nos contornos de grão.

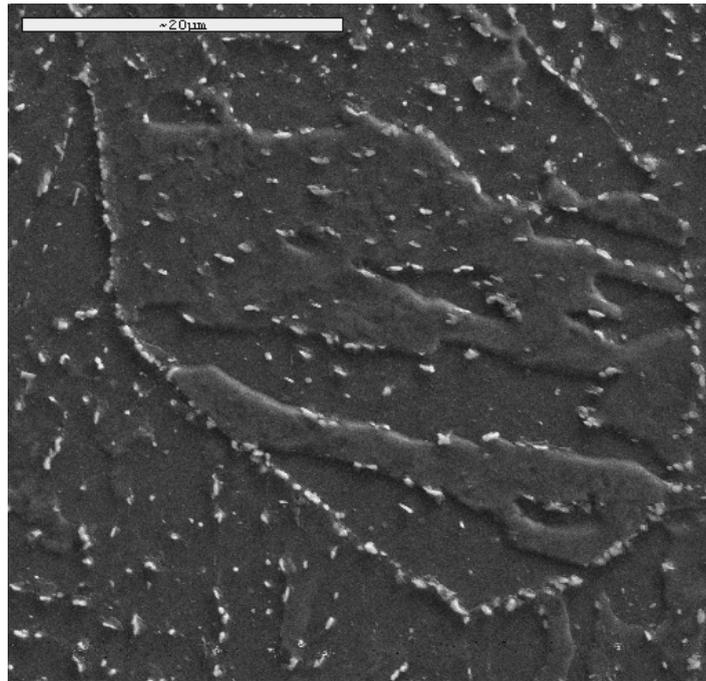


**Ampliação: 2000x**

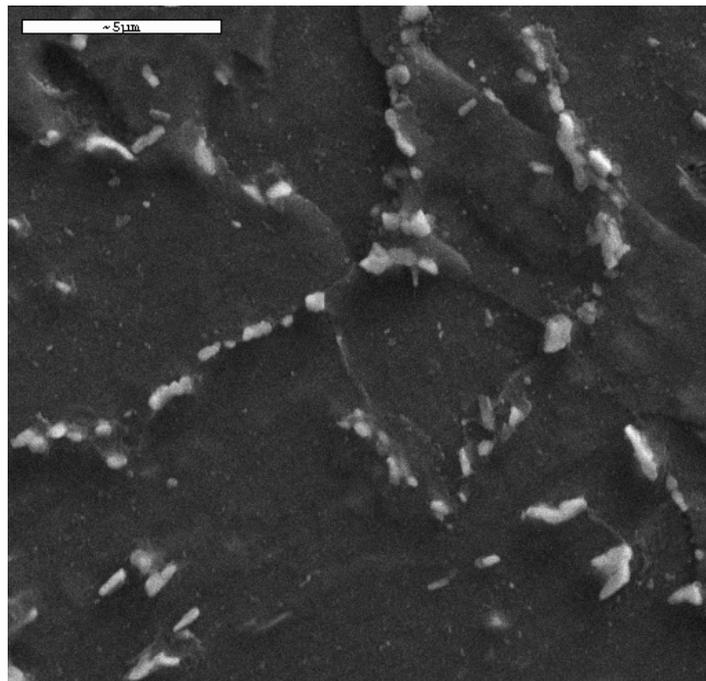


**Ampliação: 5000x**

**Figura 4.7.15 –** Imagens de elétrons secundários de microscópio eletrônico de varredura da Liga III, envelhecida a 650°C por 1000h, na qual se observa o coalescimento dos carbonetos metálicos precipitados no interior e nos contornos de grão.



**Ampliação: 2000x**



**Ampliação: 5000x**

**Figura 4.7.16 – Imagens de elétrons secundários de microscópio eletrônico de varredura da Liga III, envelhecida a 650°C por 5000h, na qual se observa o coalescimento dos carbonetos metálicos precipitados no interior e nos contornos de grão.**

#### 4.8 – Microscopia eletrônica de transmissão e análise por dispersão de energia de raios-X (EDS)

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada na análise dos carbonetos extraídos pelo processo de réplicas de carbono, permitindo a:

- 1- classificação das fases precipitadas, através da microsonda EDS [31, 32];
- 2- avaliação da morfologia dos carbonetos;
- 3- análise da sua evolução ao longo dos diversos estágios de envelhecimento e a comparação entre as ligas I, II e III.

A análise das amostras das liga I – condição nova, revelou, nos contornos de grão, carbonetos  $M_7C_3$ , com morfologia arredondada e dimensões médias de 200nm. Além destes, foram observados carbonetos  $M_{23}C_6$ , com morfologia e dimensões irregulares individuais máximas de ~ 500nm, geralmente agrupados e carbonetos MC ((V,Nb)C) com dimensões variando de 10nm a 50nm. A Figura 4.8.1 ilustra as observações descritas.

No interior dos grãos, foram detectadas grandes quantidades de carbonetos de estequiometria MC (do tipo (V,Nb)C) apresentando morfologias arredondadas e alongadas com dimensões detectáveis variando entre, aproximadamente, 10nm e 80nm no seu eixo de maior comprimento. Além destes, foram observados carbonetos  $M_7C_3$  isolados com as mesmas dimensões, porém, em maior quantidade do que os detectados nos contornos de grão.

Os espectros característicos de EDS dos carbonetos observados são apresentados nas Figura 4.8.2 a 4.8.4.

De forma a avaliar a precipitação observada na Liga II, realizou-se a análise de amostras de folha fina, preparadas através do emprego do *Tripod*. Foram encontrados carbonetos dos tipo  $Mo_2C$  e  $M_7C_3$ .

Não foi possível estabelecer diferenças entre a localização da precipitação entre interior e contorno de grão. De um modo geral, não se verificou uma morfologia típica para os carbonetos  $Mo_2C$ , que se apresenta de formas alongadas ou arredondadas com dimensões máximas variando entre 50nm e 800nm. Já os carbonetos  $M_7C_3$

apresentavam formas arredondadas irregulares, variando entre 400nm e 500nm, Figura 4.8.5.

A liga II apresentou como característica principal de preparação de amostras obtidas, pela técnica de réplicas de extração de carbono, a grande dificuldade de extração de precipitados. Estes se encontravam essencialmente nos contornos de grão, assumindo morfologias arredondadas irregulares, podendo ser alongadas, trapezoidais etc. A sua distribuição variou de precipitação isolada a grandes aglomerados. Individualmente, atingiam dimensões mínimas detectáveis de 10nm até dimensões máximas de 400nm, para os do tipo MC, conforme observado na Figura 4.8.6, e dimensões máximas de 500nm para a estequiometria  $M_7C_3$ .

Os espectros de EDS característicos dos carbonetos identificados são apresentados nas Figuras 4.8.7 a 4.8.9.

As diferenças observadas na precipitação dos carbonetos nas ligas I e II, na condição nova, como o aparecimento da fase  $Mo_2C$ , e a inexistência da fase  $M_{23}C_6$ , se relacionam à ausência de B, na composição química da liga II.

Não se encontram na literatura subsídios para a explicação destes efeitos específicos, uma vez que se atribui ao B um papel estabilizador da fase  $M_{23}C_6$  e facilitador da formação de um filme fino de precipitados do tipo MC nos contornos de grão, segundo estudos de MYIATA e IGARASHI [59]. Entretanto, pode-se supor, pelos resultados obtidos, que o B facilite a formação de carbonetos mais estáveis, com menores dimensões e iniba a formação de blocos da fase MC, a exemplo da identificada na liga II.

Mesmo com as alterações detectadas na precipitação da liga II, na condição nova, não houve redução nas propriedades de resistência à fluência desta, quando ensaiada em condições de fluência, com exceção dos testes conduzidos a 600°C/150MPa (resultados superiores para a liga I), na comparação com as demais ligas estudadas.

A liga III se caracterizou pela precipitação mais intensa, na comparação direta com as ligas I e II. Foram identificados precipitados nas estequiometrias: MC ((V,Nb)C) - arredondados e alongados, com dimensões variando entre 10nm e 100nm,  $M_7C_3$  - arredondados de até 200nm de comprimento no eixo de maior dimensão,  $M_{23}C_6$  - irregulares, retangulares e alongadas, geralmente agrupados e atingindo 1µm e  $M_6C$  -

alongados, agrupados e triangulares, com dimensões máximas de 1 $\mu$ m, nos contornos de grão.

No interior dos grãos foram detectados essencialmente carbonetos nas estequiometrias  $M_7C_3$ , com morfologias e dimensões semelhantes às verificadas nos contornos de grão, e MC ((V,Nb),C), em maior quantidade, arredondados e alongados, com dimensões variando entre 10nm e 100nm. A Figura 4.8.10 ilustra as observações relatadas.

Os espectros de EDS característicos contendo as análises químicas semi-quantitativas dos carbonetos observados são apresentados nas Figura 4.8.11 a 4.8.14.

Cabe destacar que o espectro característico para a fase  $M_6C$  apresenta o pico de W mais elevado do que aqueles observados para o Mo, nos espectros característicos para esta fase, no caso dos aços Cr-Mo. Isso poderia também ser relacionado ao espectro das fases Laves. Entretanto, esta diferenciação não pode ser feita, pois o pico característico do Si fica encoberto pelo pico de W. Neste trabalho, assume-se que esse espectro seja relacionado ao  $M_6C$ .

O maior teor de W observado nesta liga levou ao aumento considerável na frequência de precipitação, sem qualquer melhoria nas propriedades de resistência à fluência nas amostras novas ensaiadas.

Pelos resultados obtidos, verificou-se que o mecanismo de endurecimento por solução sólida promovido pelo W é o preponderante na resistência à fluência, uma vez que as variações observadas nas cinéticas de precipitação, de um modo geral, não levaram a diferenças significativas entre os resultados dos ensaios mecânicos (dureza, tração e fluência) das ligas I, II e III.

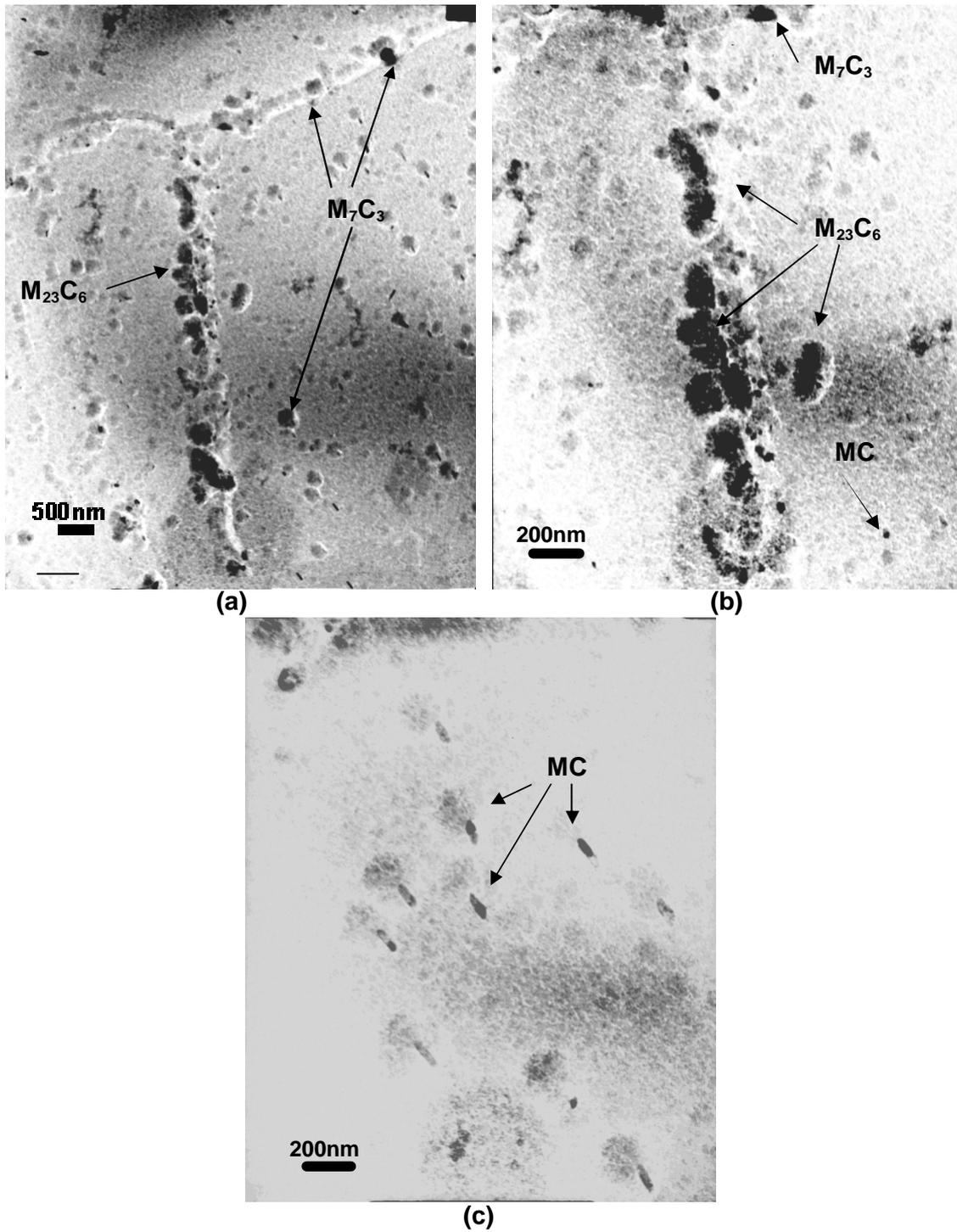
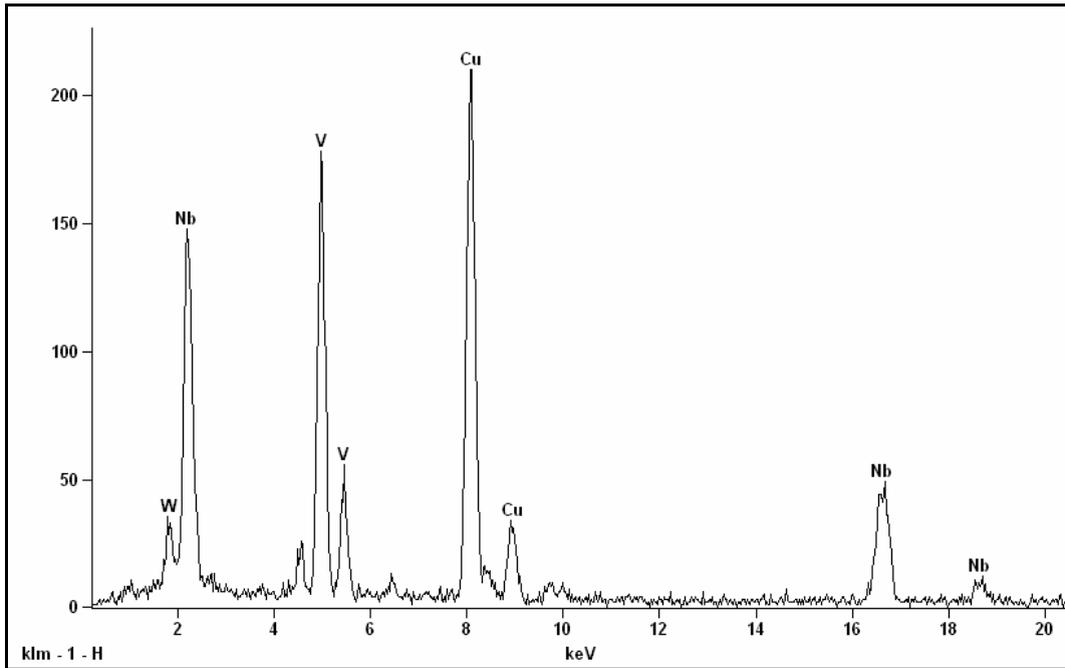
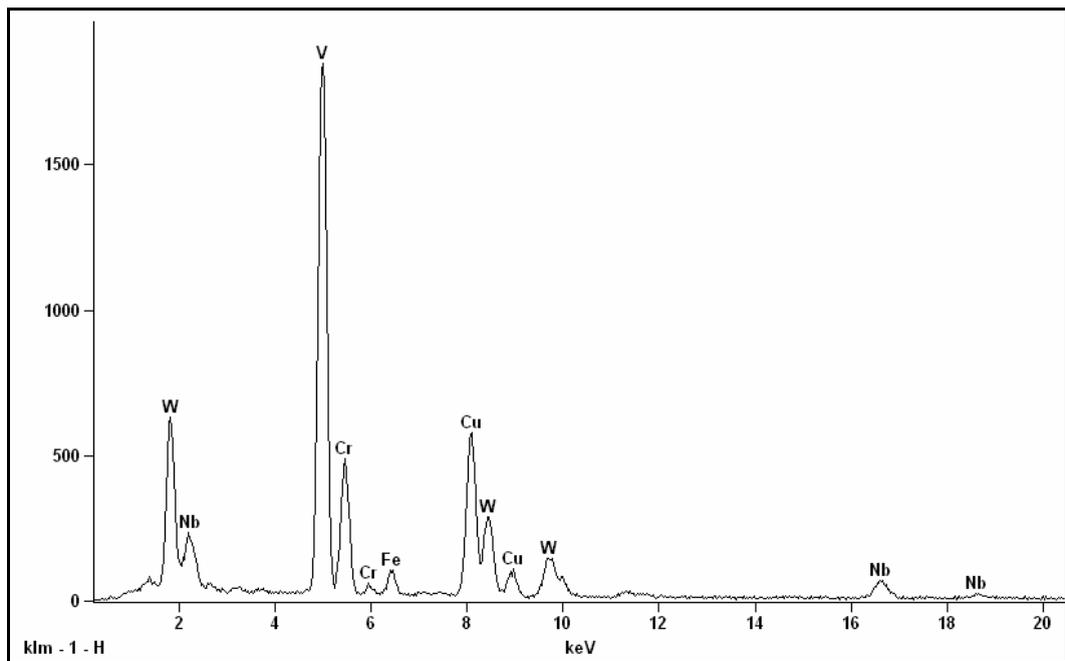


Figura 4.8.1 – Micrografias obtidas por MET apresentando carbonetos extraídos por réplicas de carbono das amostras da liga I, condição nova. Podem-se observar exemplos de todos os carbonetos detectados, nas estequiometrias  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$  e  $(V,Nb)C$ . Ampliações: (a) 12.000x; (b) e (c) 40.000x.



(a)



(b)

Figura 4.8.2 – Espectros de EDS dos carbonetos MC observados na liga I – condição nova. (a) (Nb,V)C, dissolvendo W, e (b) V(Nb)C, dissolvendo W e muito pouco Nb.

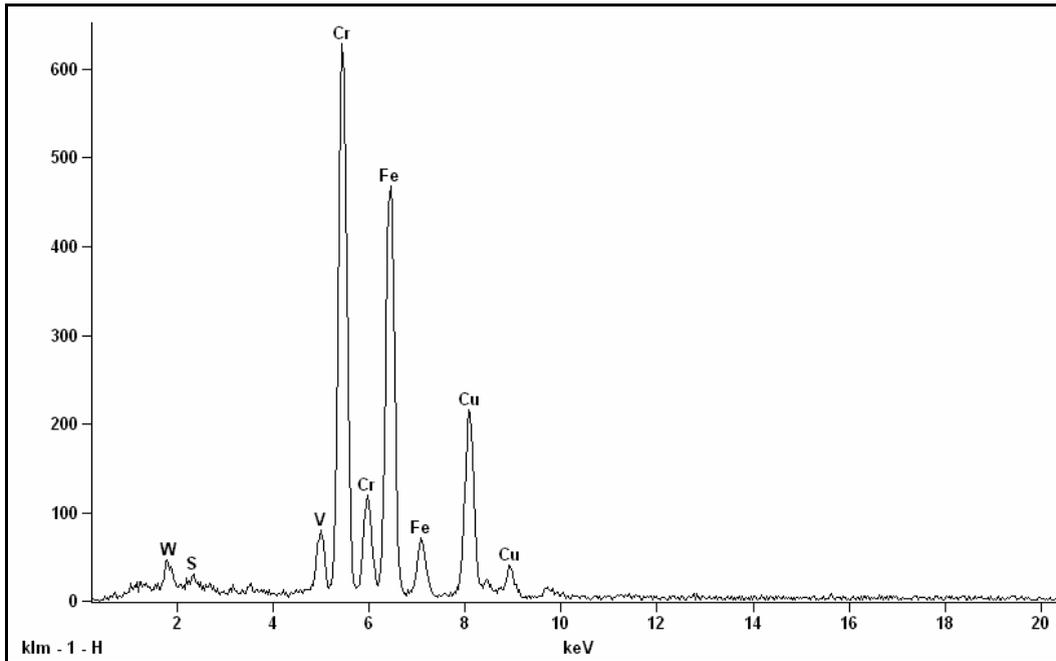


Figura 4.8.3 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_7C_3$ , dissolvendo W, observados na liga I – condição nova.

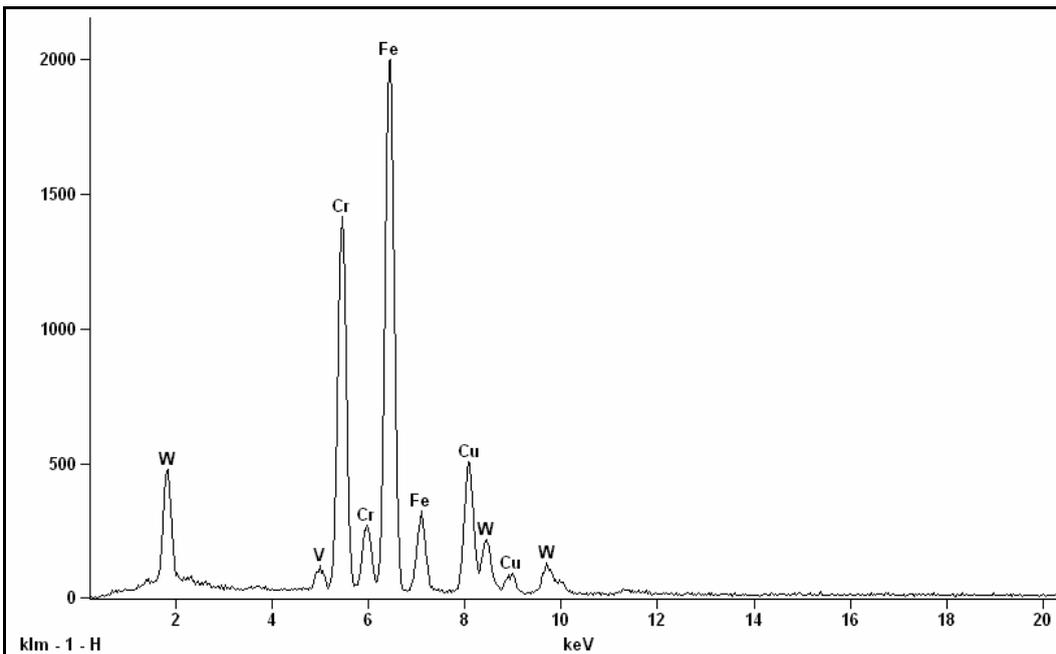


Figura 4.8.4 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_{23}C_6$ , dissolvendo W, observados na liga I – condição nova.

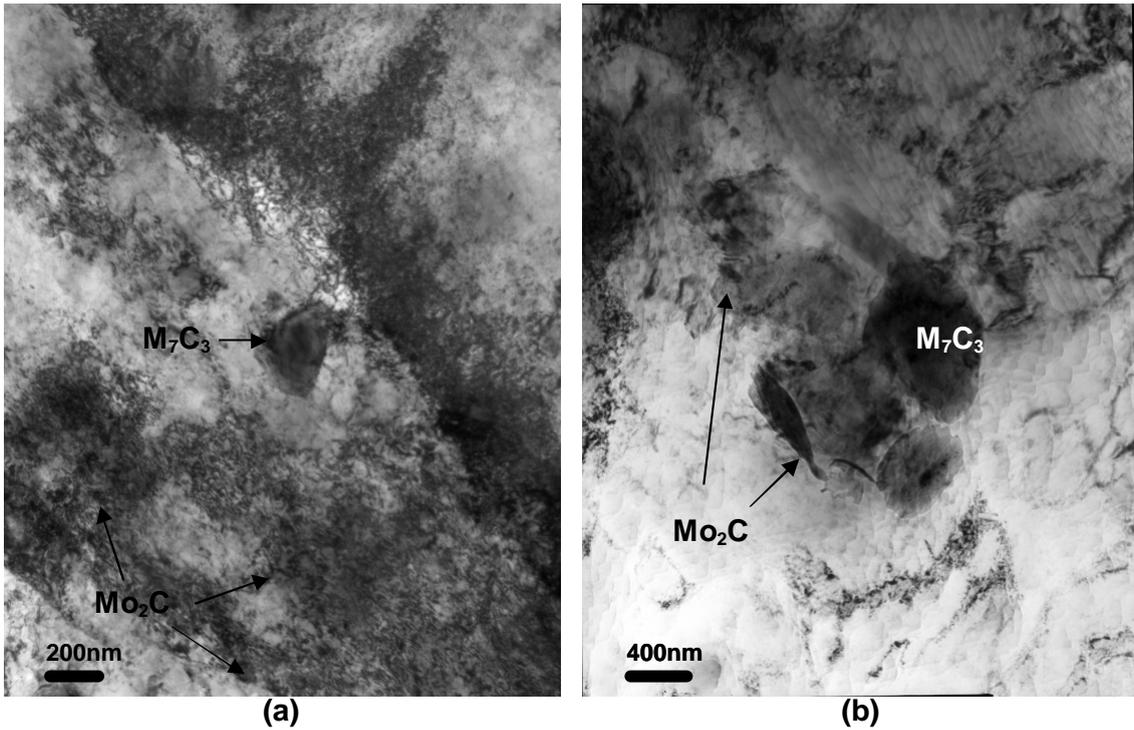


Figura 4.8.5 – Micrografias obtidas por MET, amostras de folha fina, apresentando carbonetos na matriz da liga II, condição nova. Podem-se observar os carbonetos detectados, nas estequiometrias  $Mo_2C$  e  $M_7C_3$ . Ampliações: (a) 30.000x e (b) 50.000x.

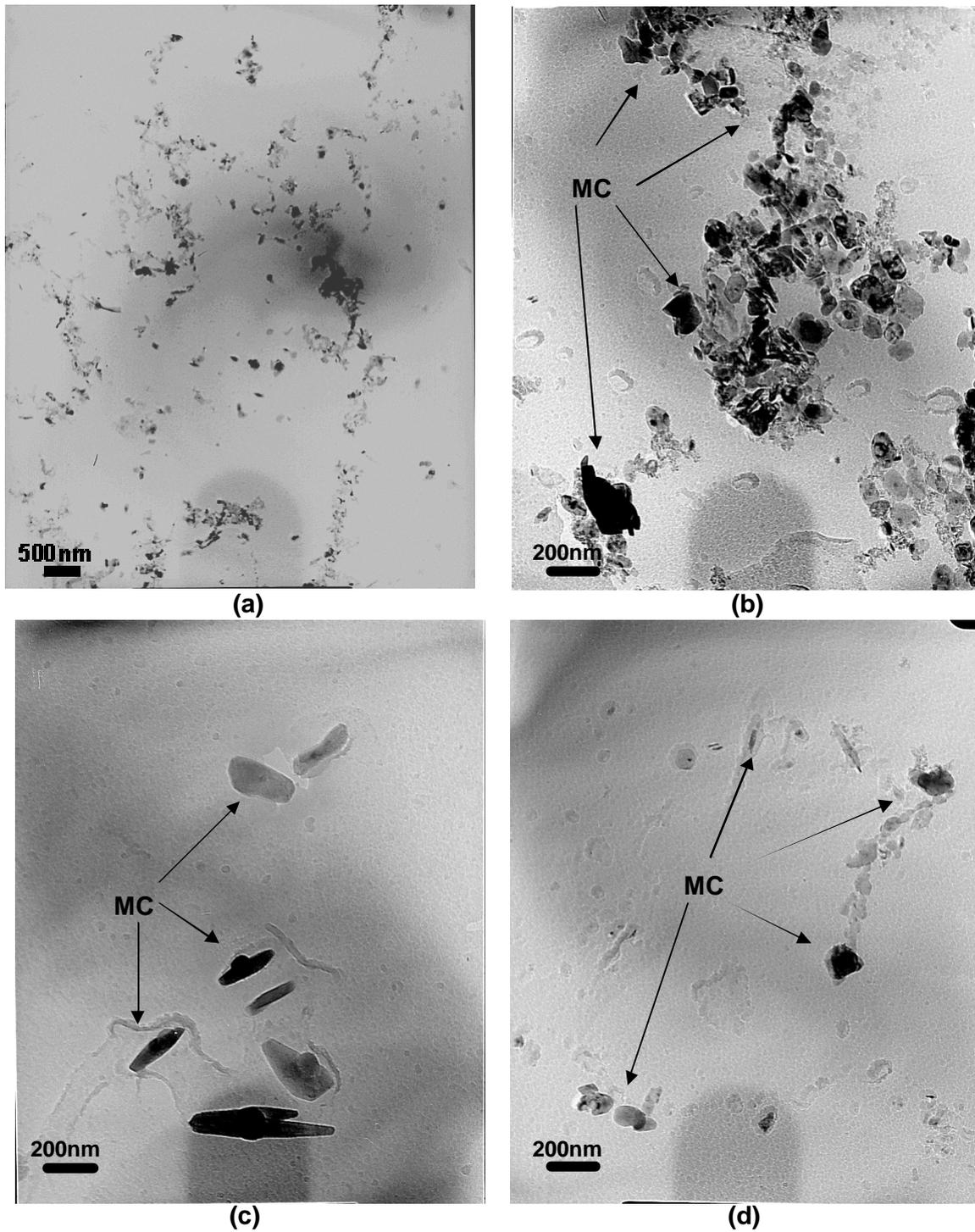


Figura 4.8.6 – Micrografias obtidas por MET apresentando carbonetos extraídos por réplicas de carbono das amostras da liga II, condição nova. Podem-se observar os carbonetos na estequiometria  $(V,Nb)C$  no interior e nos contornos de grão. Ampliações: (a) 12.000x; (b), (c) e (d) 40.000x.

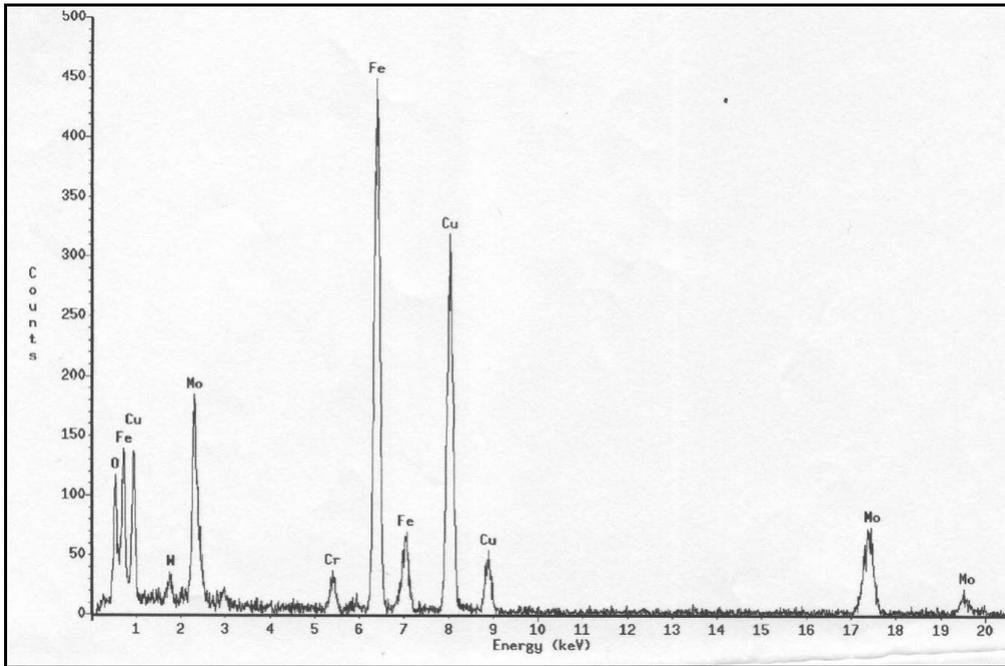


Figura 4.8.7 – Espectros de EDS dos carbonetos Mo<sub>2</sub>C observados na liga II – condição nova.

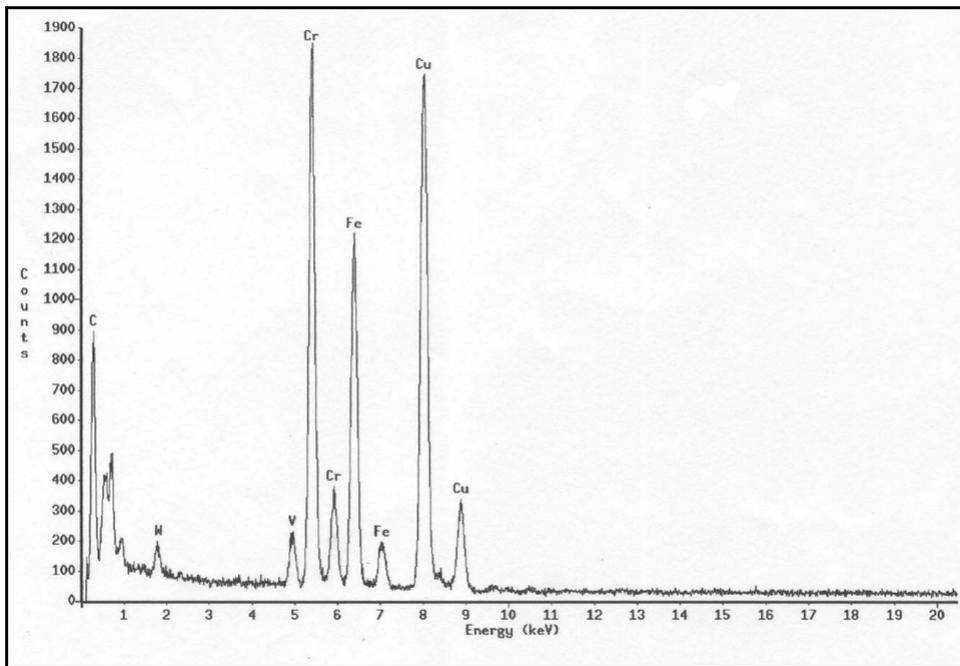
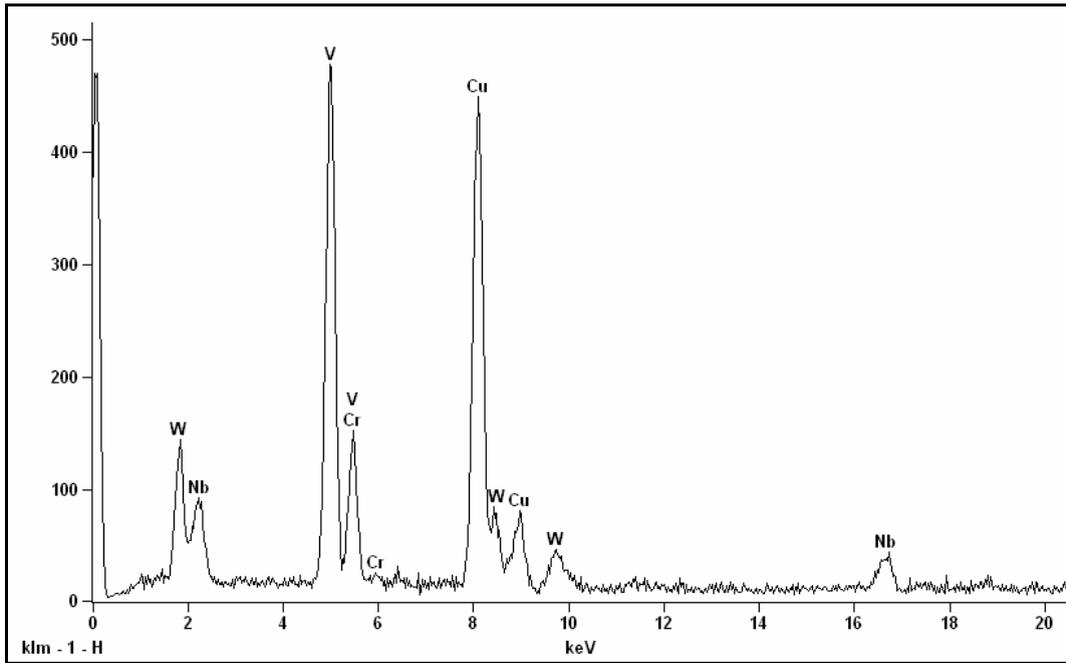
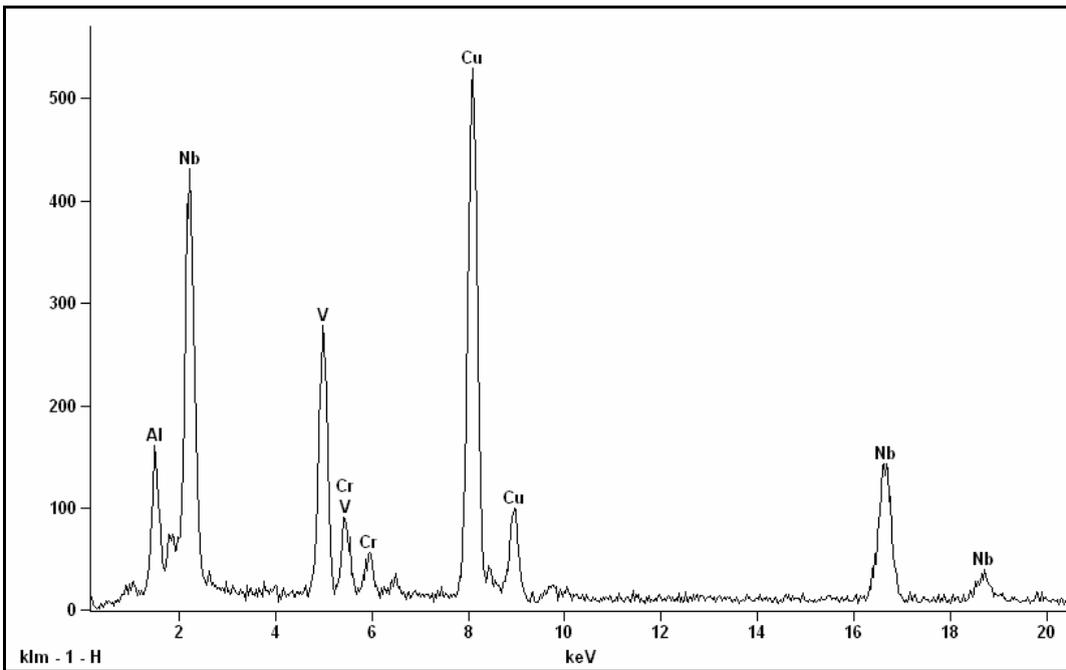


Figura 4.8.8 – Espectros de EDS dos carbonetos M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> observados na liga II – condição nova.



(a)



(b)

Figura 4.8.9 – Espectros de EDS dos carbonetos MC observados na liga II – condição nova. (a) V(Nb)C, dissolvendo W e (b) Nb(V)C, contendo Al.

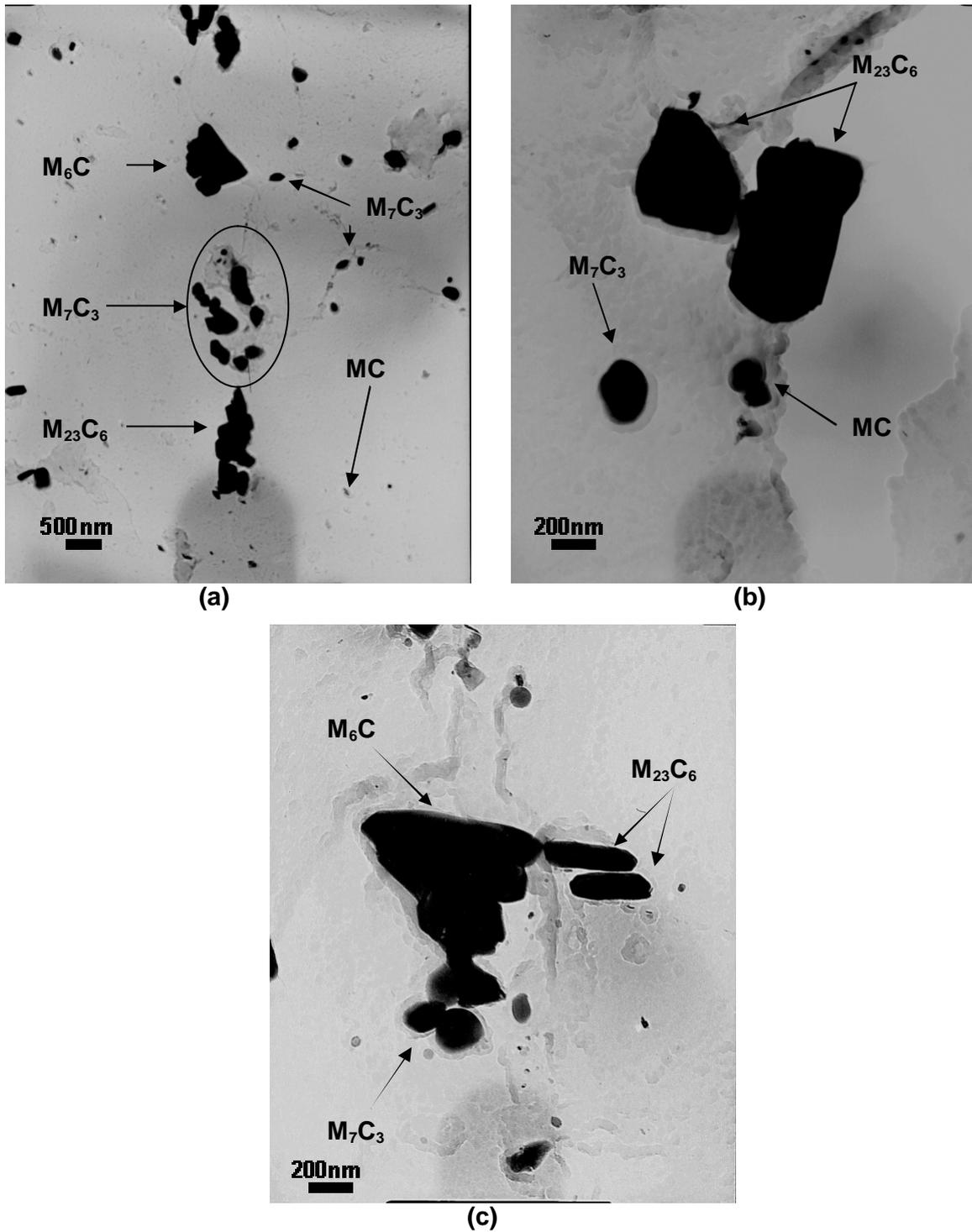


Figura 4.8.10 – Micrografias obtidas por MET apresentando carbonetos extraídos por réplicas de carbono das amostras da liga III, condição nova. Podem-se observar os carbonetos nas estequiometrias  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$ ,  $(V,Nb)C$  e  $M_6C$  no interior e nos contornos de grão. Ampliações: (a) 12.000x; (b) e (c) 40.000x.

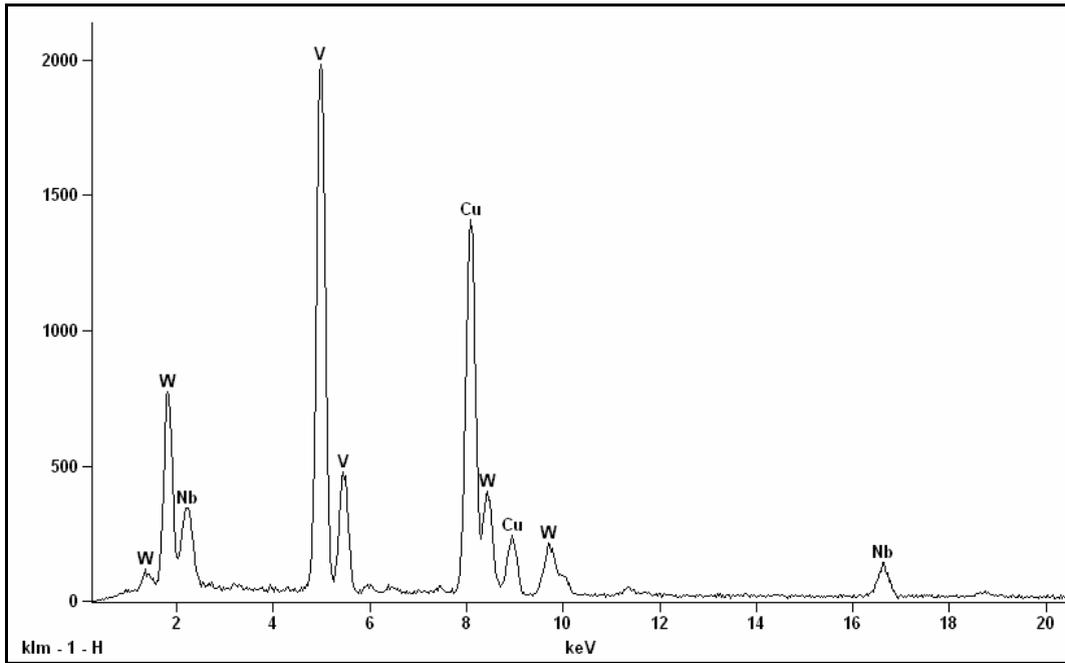


Figura 4.8.11 – Espectros de EDS dos carbonetos V(Nb)C, dissolvendo grande quantidade de W, observados na liga III – condição nova.

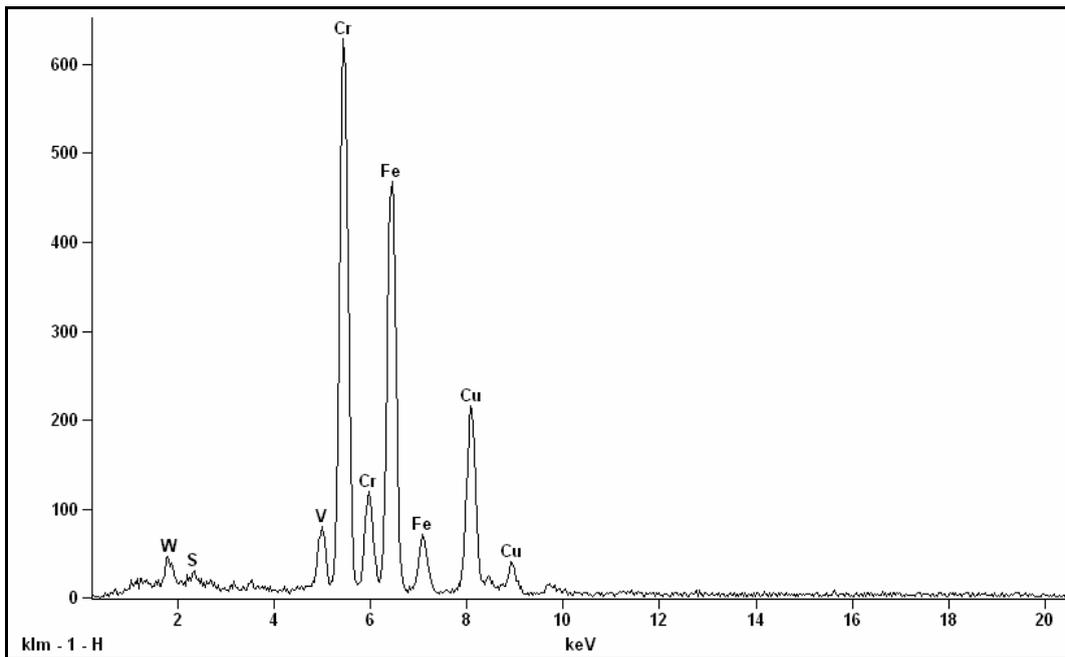


Figura 4.8.12 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_7C_3$ , dissolvendo pequena quantidade de W observados na liga III – condição nova.

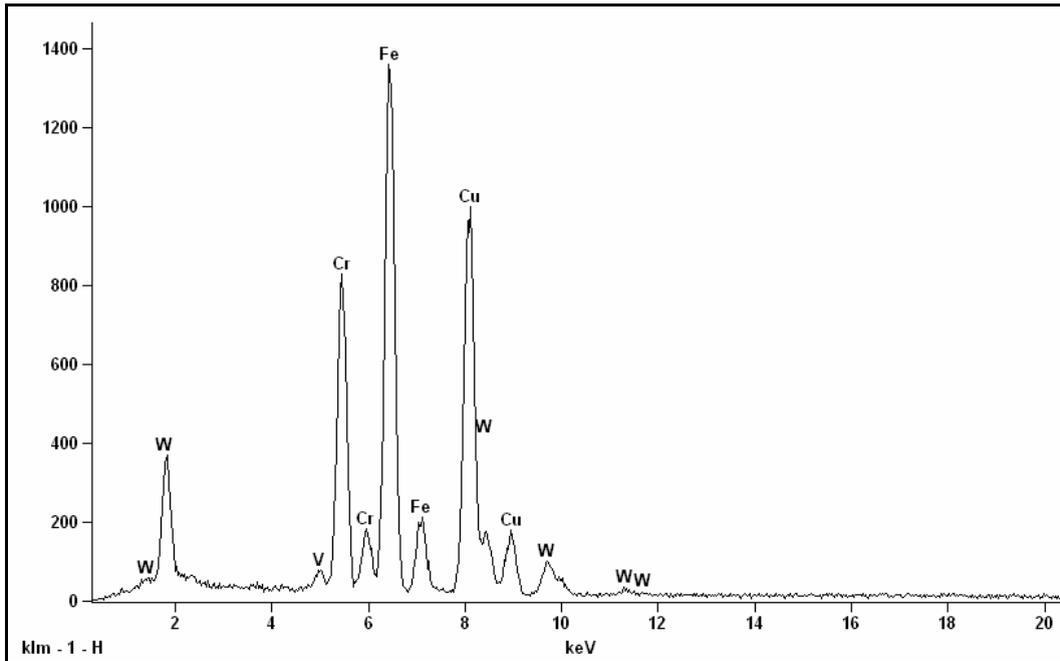


Figura 4.8.13 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_{23}C_6$ , dissolvendo grande quantidade de W, observados na liga III – condição nova.

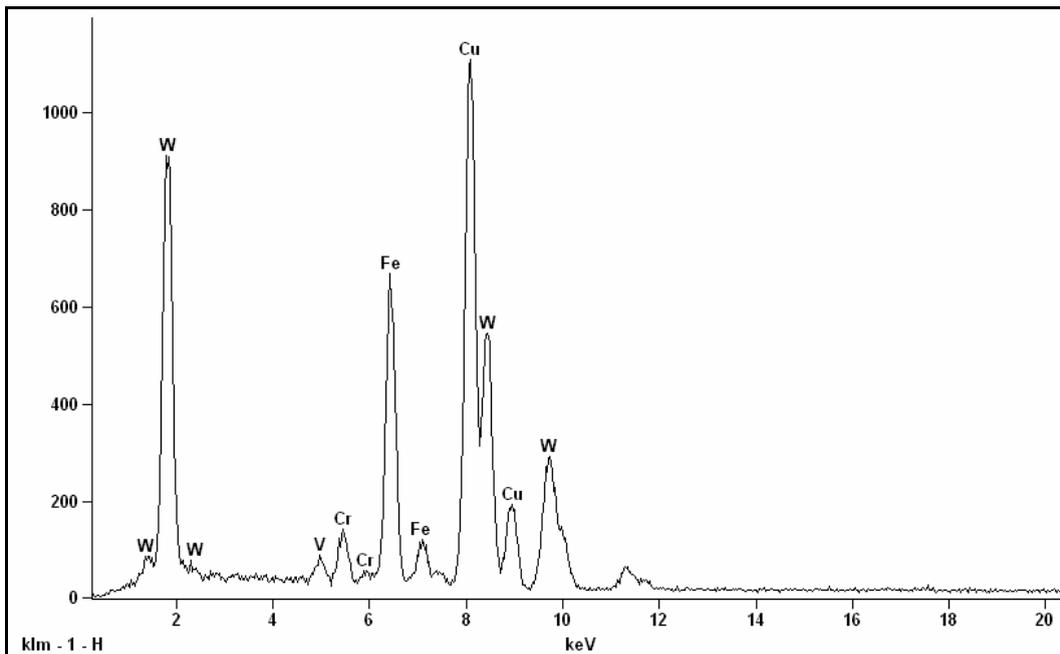


Figura 4.8.14 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_6C$  observados na liga III – condição nova.

A análise por microscopia eletrônica de transmissão da liga I, envelhecida a 550°C por 1000h revelou, na comparação com as amostras novas, uma presença maior de carbonetos nas estequiometrias  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  nos contornos de grão. Os primeiros encontravam-se posicionados isolados, com morfologia arredondada ou alongada

apresentando dimensões, no eixo de maior dimensão, variando entre 200nm e 500nm. Já as predominantes fases  $M_{23}C_6$  encontravam-se geralmente agrupadas, com morfologia arredondada, com dimensões no eixo maior variando entre 200nm e 600nm. Também foram detectados, nestas regiões, carbonetos MC, nas morfologias: alongada, arredondada e triangular, com dimensões variando entre 10nm e 200nm.

No interior dos grãos, foram observados apenas carbonetos MC, em maior quantidade, e  $M_7C_3$ , em quantidade inferior à detectada nos contornos de grão. As morfologias e dimensões dos carbonetos obedeceram às descrições acima apresentadas.

A Figura 4.8.15 apresenta as imagens de MET dos carbonetos observados na liga I (envelhecida a 550°C/ 1000h) e, nas Figuras 4.8.16 a 4.8.18, podem ser observados os espectros de EDS correspondentes às fases detectadas.

Os contornos de grãos da liga II, envelhecida a 550°C, por 1000h, apresentaram uma maior precipitação na comparação com as amostras novas. Foram detectadas maiores quantidades da fase  $M_7C_3$  nos contornos de grão, arredondada, com dimensões variando entre 50nm e 300nm. Ao contrário da amostras novas, foram detectadas as fases  $M_{23}C_6$ , em grande quantidade, com morfologias variadas, dos tipos irregular, trapezoidal e arredondada, com dimensões variando entre 200nm e 600nm, e MC (V(Nb)C), alongados e arredondados, com dimensões variando entre 50nm e 400nm.

No interior dos grãos, foram detectados apenas carbonetos  $M_7C_3$ , isolados, arredondados e com dimensões variando entre 100nm e 300nm, e grande quantidade da estequiometria MC ((V,Nb)C), com dimensões variando entre 10nm e 200nm, indicando a ausência de coalescimento desta fase.

A Figura 4.8.19 apresenta as micrografias obtidas para a liga II, envelhecida a 550°C/1000h e nas Figuras 4.20 a 4.22, podem ser observados os espectros característicos de EDS correspondentes às fases observadas.

O envelhecimento a 550°C por 1000h, conduziu a um incremento considerável na precipitação de carbonetos na liga III, de acordo com as observações conduzidas no MET. Nestas amostras, ocorre um equilíbrio aproximado entre a frequência de precipitação, nos contornos e no interior dos grãos, das estequiometrias  $M_7C_3$ ,

arredondados, quadrados e irregulares, com dimensões variando entre 200nm e 500nm, e  $M_{23}C_6$ , principalmente na forma alongada com dimensões variando entre 400nm e 600nm, em quantidade equivalente. Os carbonetos MC (V,Nb)C, de morfologias arredondadas e alongadas, com dimensões detectáveis de 10nm a 50nm, foram observados em grande quantidade no interior dos grãos.

Foram observados, ainda, raros carbonetos  $M_6C$  nos contornos de grão, com morfologia retangular irregular, contornados por intensa precipitação de  $M_{23}C_6$ . A sua dimensão média era de  $1\mu\text{m}$ , no eixo de maior comprimento.

A Figura 4.8.23 apresenta as micrografias características das fases identificadas, exemplificando a precipitação observada, estando os seus espectros de EDS característicos apresentados nas Figuras 4.8.24 a 4.8.27.

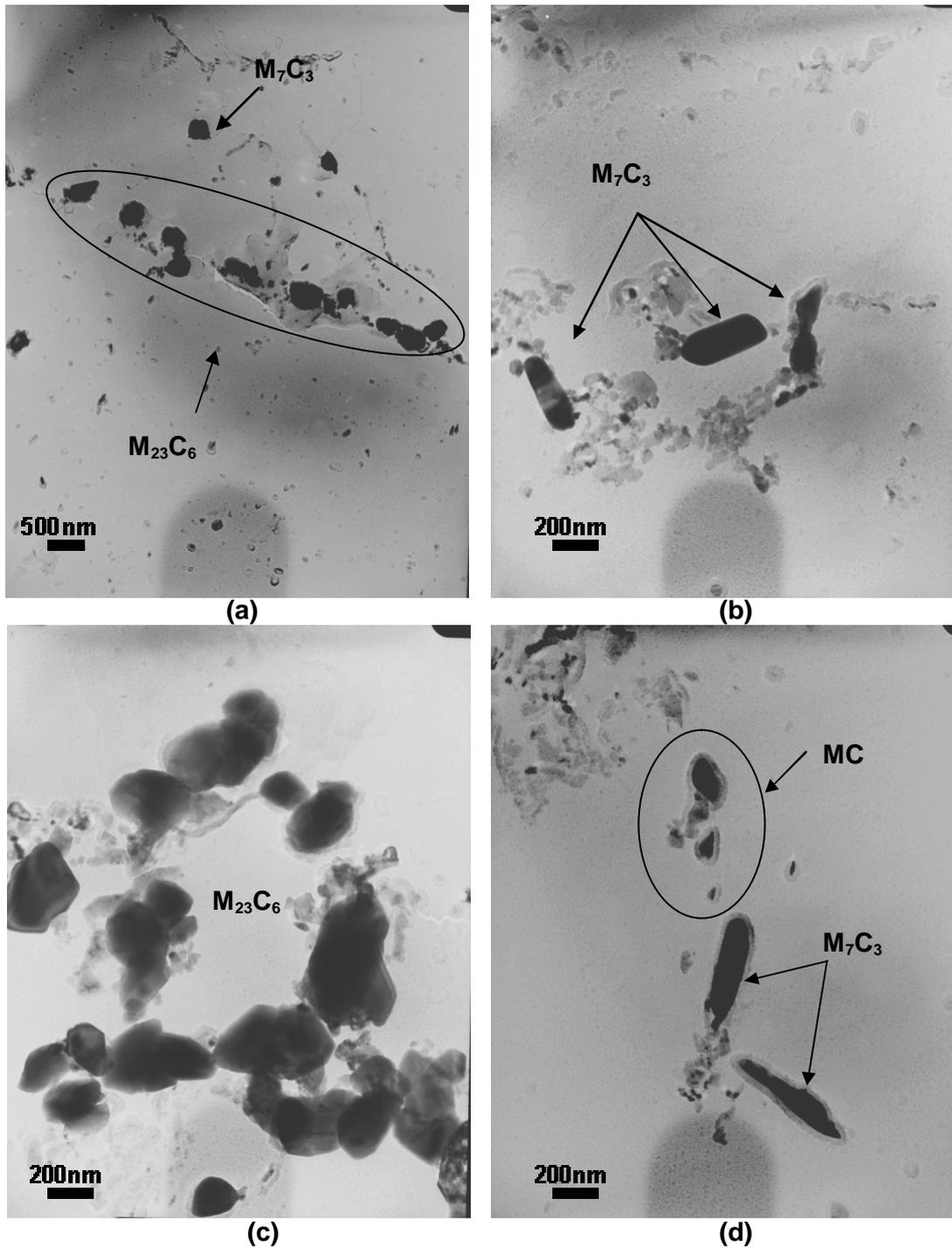


Figura 4.8.15 – Micrografias obtidas por MET apresentando carbonetos extraídos por réplicas de carbono das amostras da liga I, condição envelhecida ( $550^{\circ}C/1000h$ ). Podem-se observar os carbonetos nas estequiometrias  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$ , e  $(V,Nb)C$  no interior e nos contornos de grão. Ampliações: (a) 12.000x; (b), (c) e (d) 40.000x.

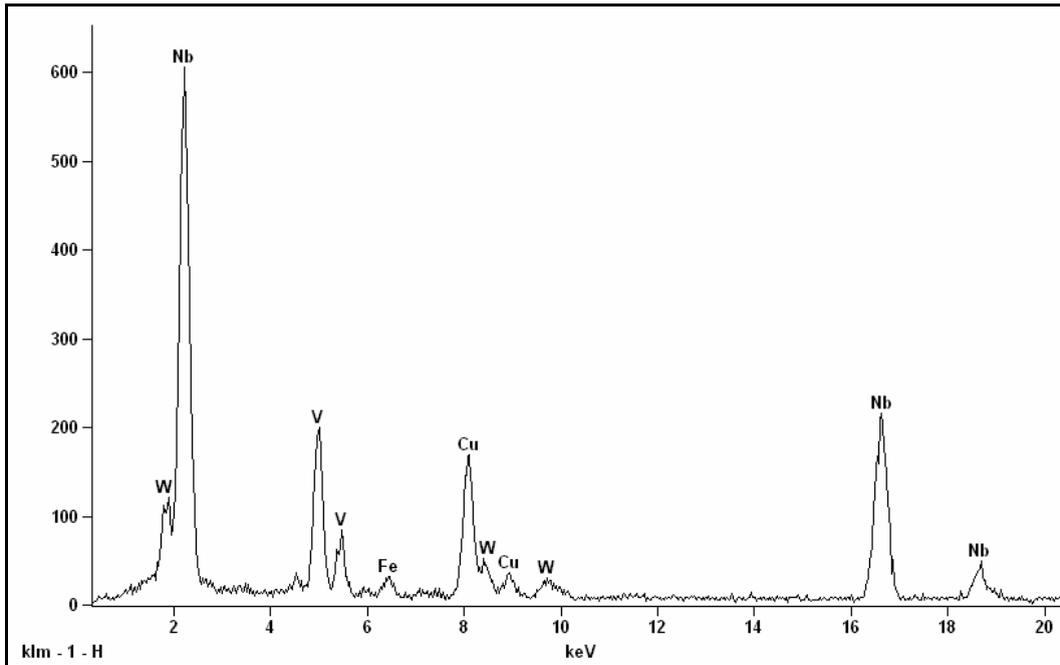


Figura 4.8.16 – Espectro de EDS dos carbonetos Nb(V)C, dissolvendo W, observados na liga I – condição envelhecida a 550°C/1000h.

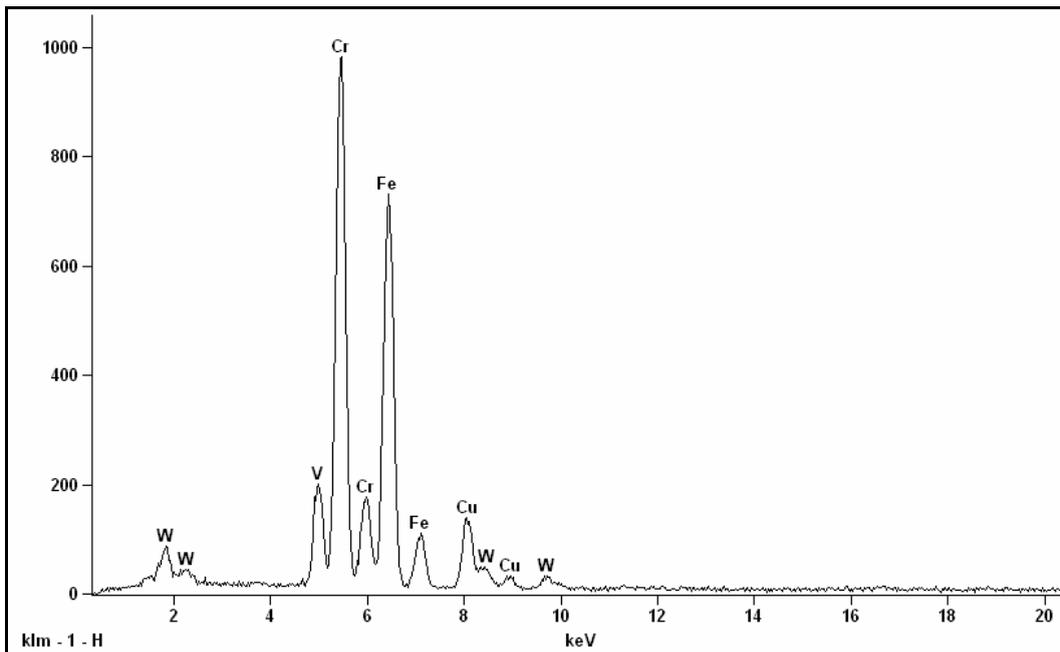
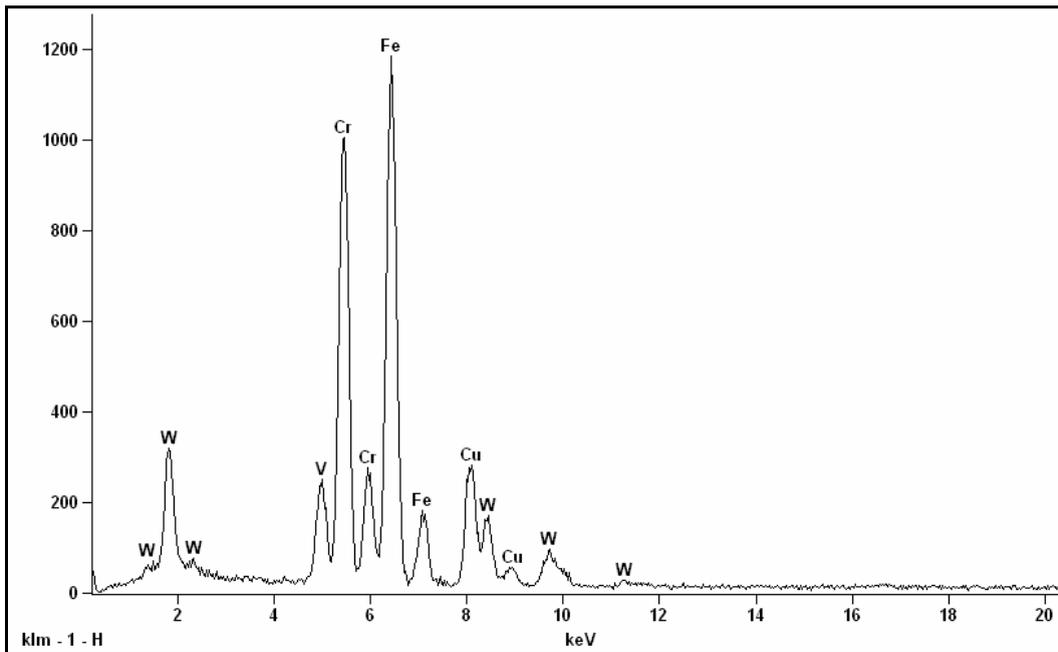


Figura 4.8.17 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_7C_3$ , dissolvendo pequena quantidade de W, observados na liga I – condição envelhecida a 550°C/1000h.



**Figura 4.8.18 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_{23}C_6$ , dissolvendo grande quantidade de W, observados na liga I – condição envelhecida a 550°C/1000h.**

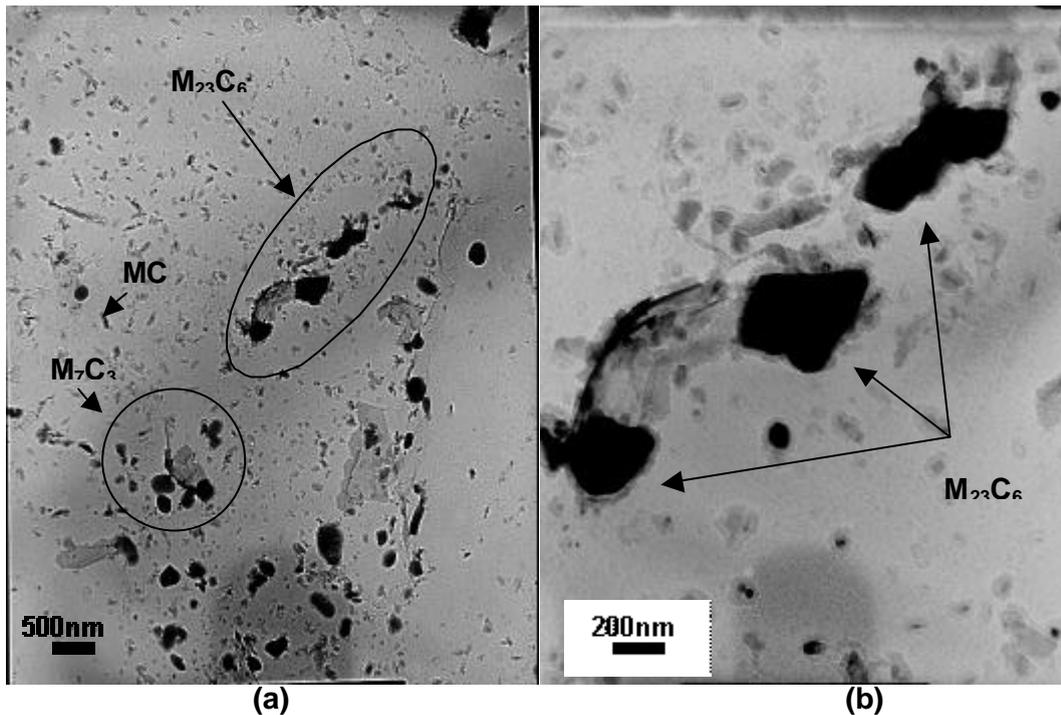


Figura 4.8.19 – Micrografias obtidas por MET apresentando carbonetos extraídos por réplicas de carbono das amostras da liga II, condição envelhecida (550°C/1000h). Podem-se observar os carbonetos nas estequiometrias  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$ , e  $(V,Nb)C$  no interior e nos contornos de grão. Ampliações: (a) 12.000x e (b) 60.000x.

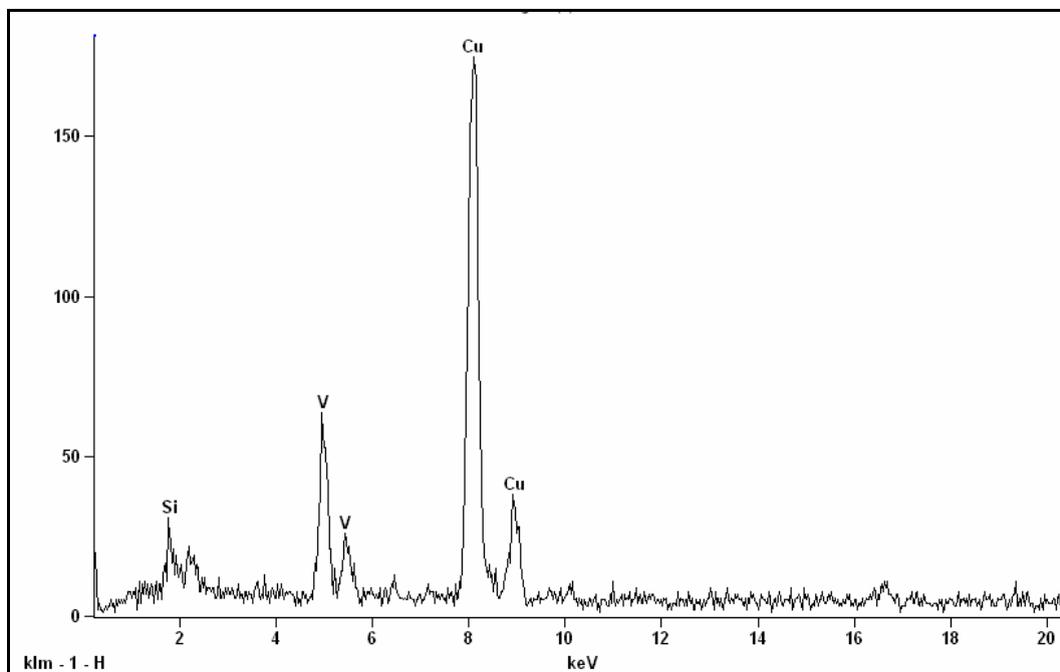


Figura 4.8.20 – Espectro de EDS dos carbonetos  $V(Nb)C$  observados na liga II – condição envelhecida a 550°C/1000h.

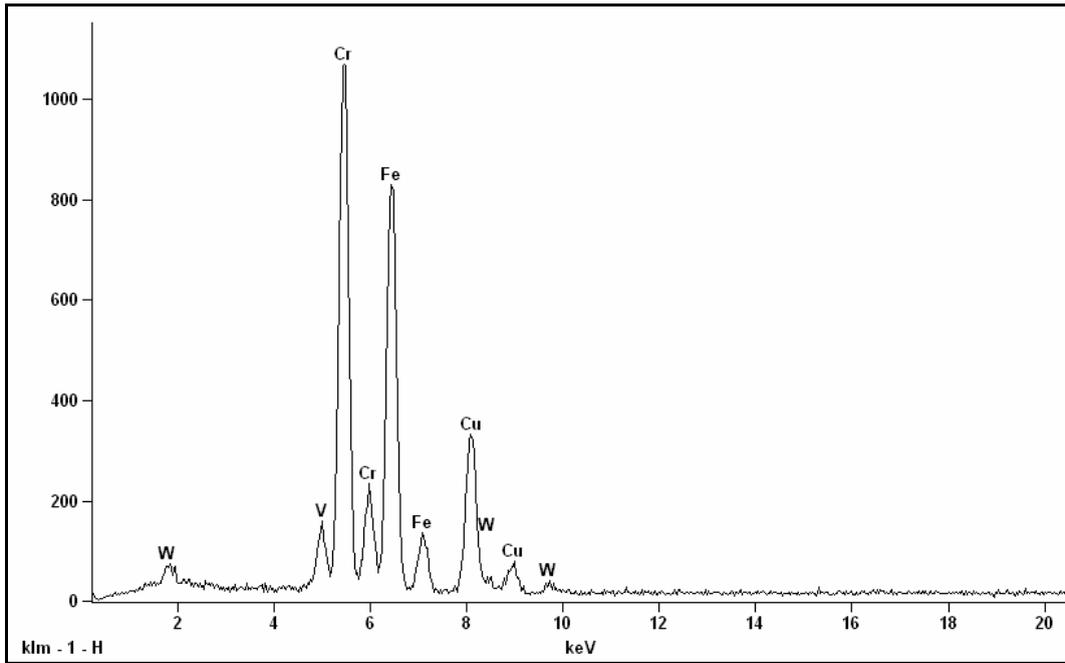


Figura 4.8.21 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_7C_3$ , dissolvendo pequena quantidade de W, observados na liga II – condição envelhecida a  $550^\circ\text{C}/1000\text{h}$ .

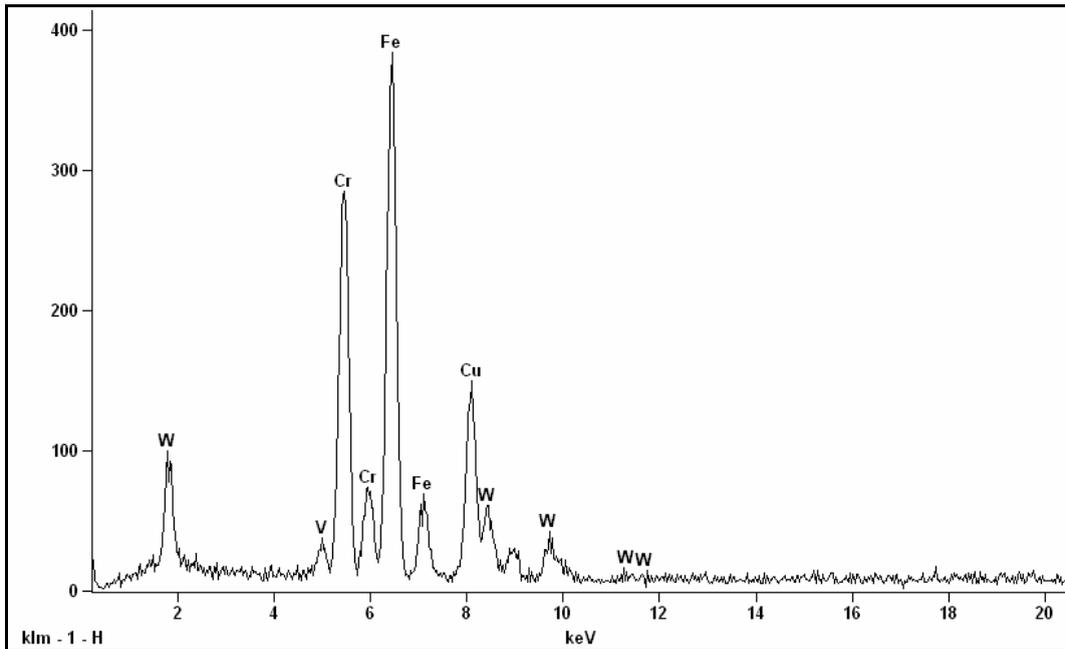


Figura 4.8.22 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_{23}C_6$ , dissolvendo grande quantidade de W, observados na liga II – condição envelhecida a  $550^\circ\text{C}/1000\text{h}$ .

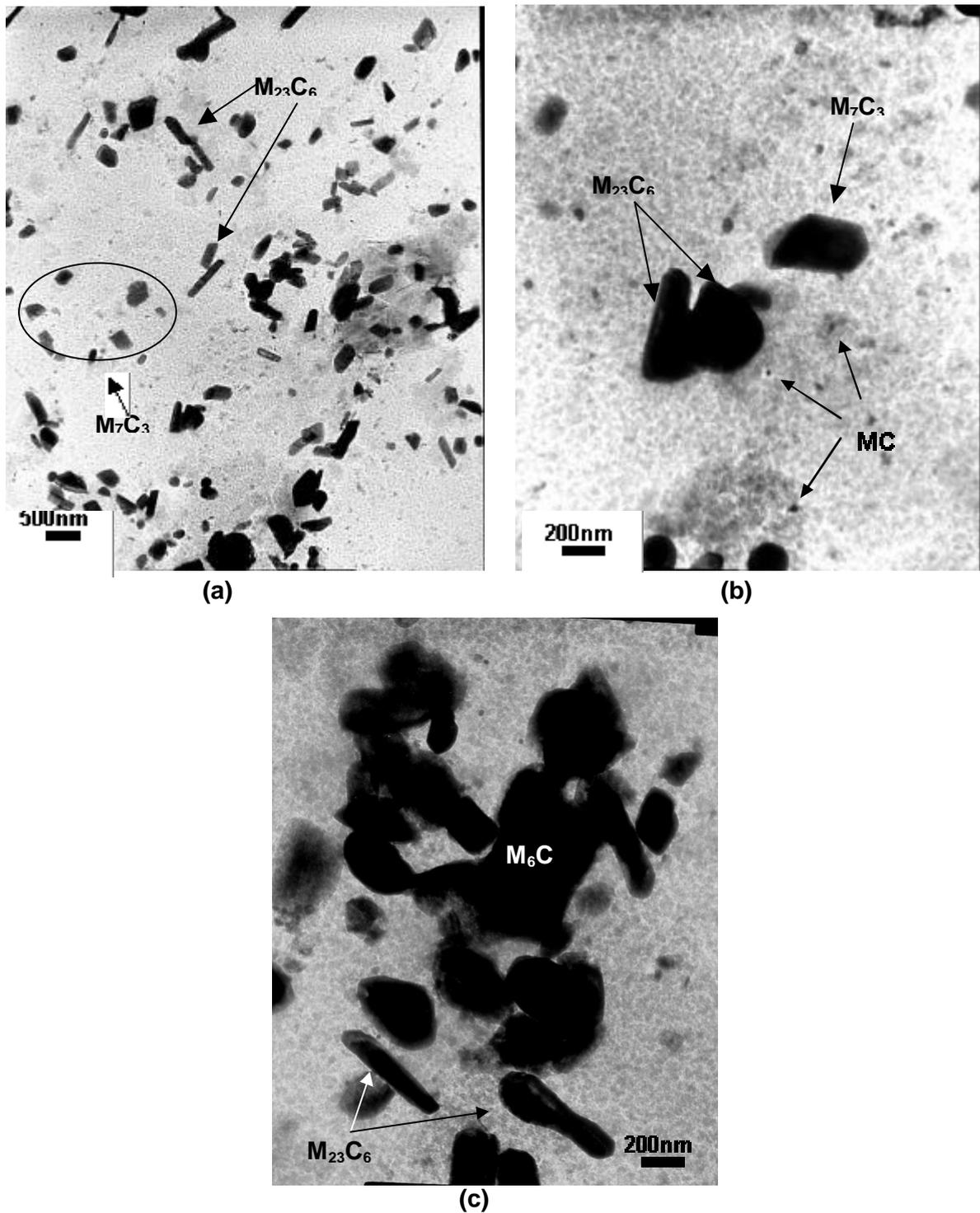


Figura 4.8.23 – Micrografias obtidas por MET apresentando carbonetos extraídos por réplicas de carbono das amostras da liga III, condição envelhecida (550°C/1000h). Podem-se observar os carbonetos nas estequiometrias MC,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$  no interior e nos contornos de grão. Ampliações: (a) 12.000x, (b) e (c) 40.000x.

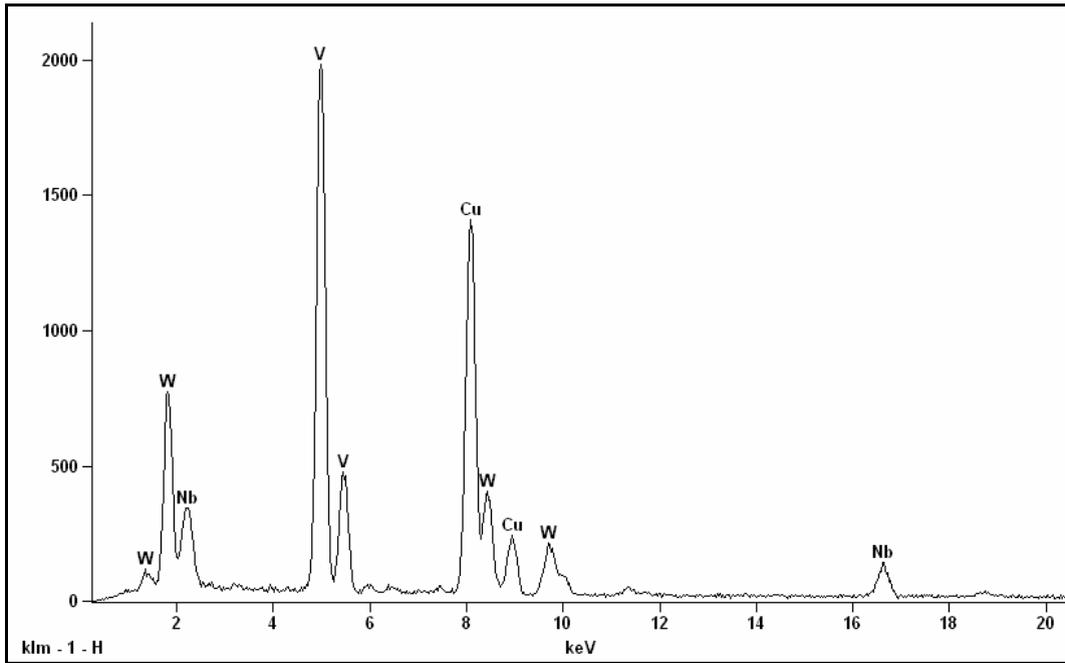


Figura 4.8.24 – Espectro de EDS dos carbonetos  $V(Nb)C$ , dissolvendo grande quantidade de W, observados na liga III – condição envelhecida a  $550^{\circ}C/1000h$ .

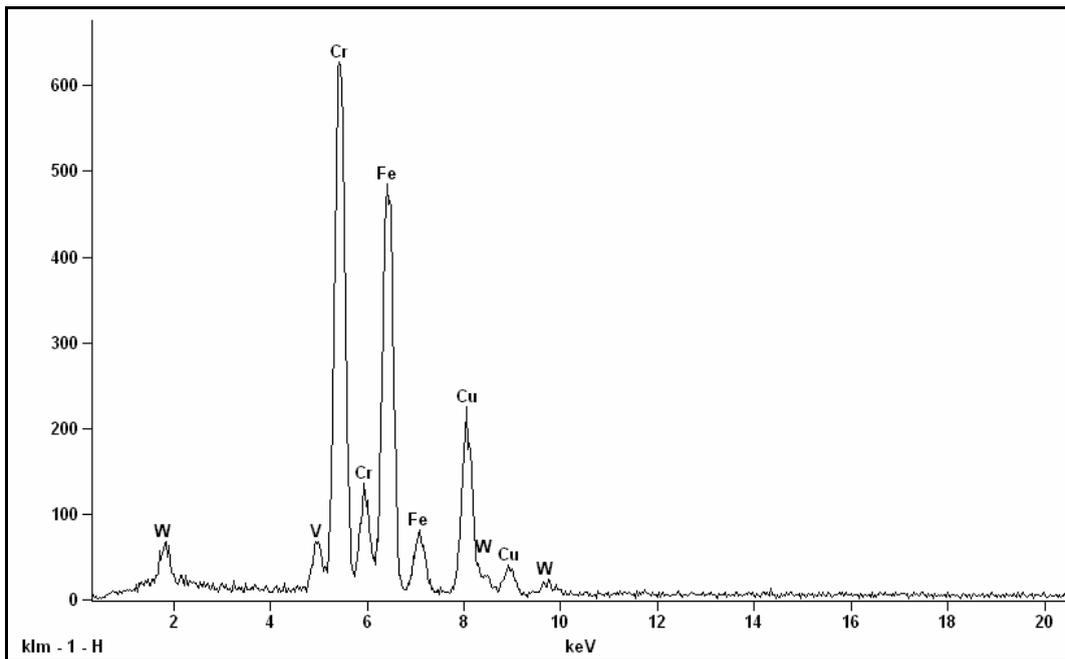


Figura 4.8.25 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_7C_3$ , dissolvendo pequena quantidade de W, observados na liga III – condição envelhecida a  $550^{\circ}C/1000h$ .

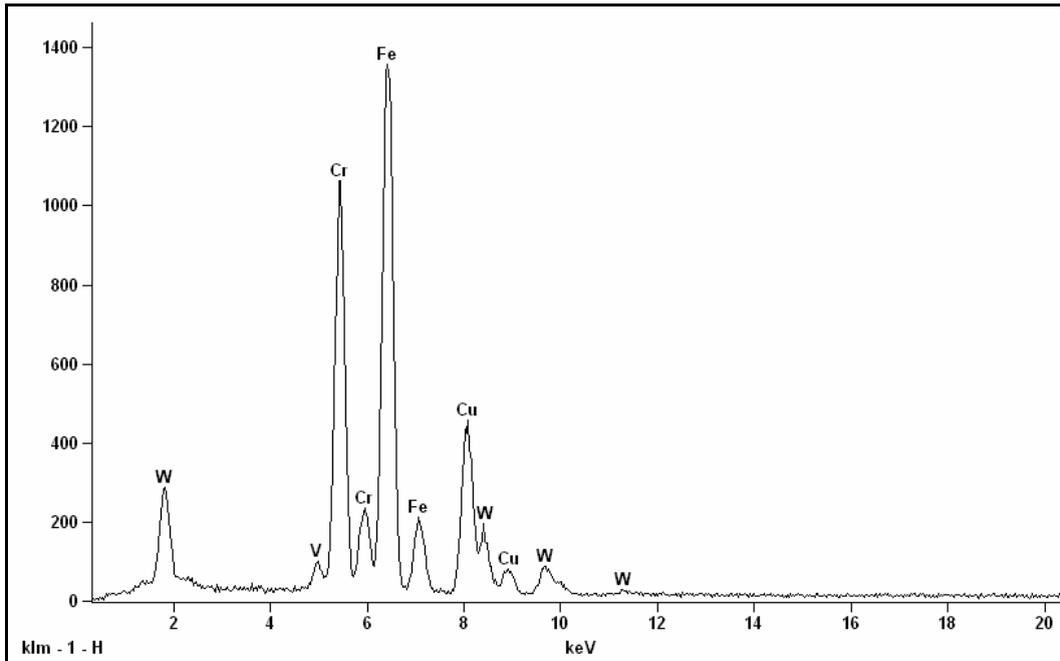


Figura 4.8.26 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_{23}C_6$ , dissolvendo grande quantidade de W, observados na liga III – condição envelhecida a  $550^{\circ}C/1000h$ .

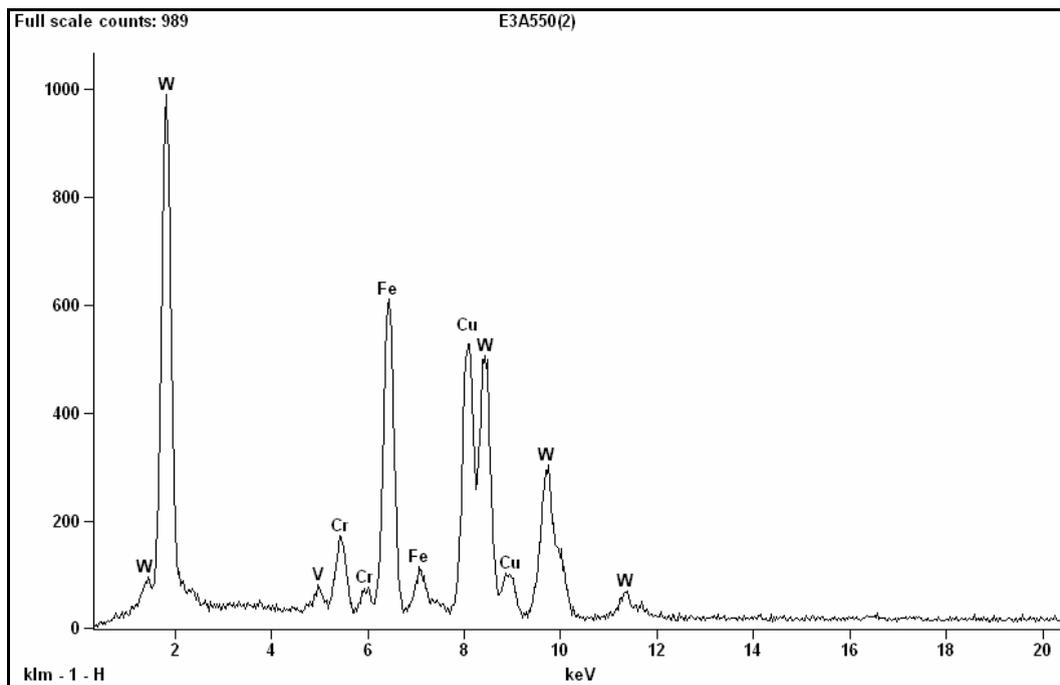


Figura 4.8.27 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_6C$  observados na liga III – condição envelhecida a  $550^{\circ}C/1000h$ .

O tratamento térmico de envelhecimento por 1000h a  $600^{\circ}C$  da liga I acarretou um leve aumento na frequência de precipitação, na comparação com as amostras envelhecidas a  $550^{\circ}C/1000h$ , sendo verificado, ainda, o aparecimento de alguns

carbonetos com a estequiometria  $M_6C$ , com morfologia alongada irregular e dimensões, no eixo de maior comprimento, variando entre 200nm e 500nm, nos contornos dos grãos, geralmente agrupados às fases  $M_{23}C_6$ , de morfologia irregular e dimensões médias de 200nm a 600nm, as quais se apresentavam agrupadas e isoladas. Alguns dos carbonetos analisados se apresentaram em aglomerados, contendo as duas fases. Além destas, verificou-se a reduzida presença das fases  $M_7C_3$ , contendo um maior teor de W dissolvido, com morfologia irregular e dimensões entre 200nm e 500nm, e MC, com morfologias arredondadas e alongadas medindo entre 10nm e 200nm, em grandes quantidades.

No interior dos grãos, pode-se observar a precipitação de MC em grandes quantidades, de características semelhantes aos detectados nos contornos de grão, e um aumento na quantidade de carbonetos na estequiometria  $M_7C_3$ , de morfologia irregular e dimensões entre 50nm e 200nm.

A Figura 4.8.28 apresenta as micrografias obtidas para a liga I, envelhecida a 600°C/ 1000h e nas Figuras 4.29 a 4.32 podem ser observados os espectros de EDS correspondentes às fases observadas.

A liga II envelhecida a 600°C/1000h apresentou alguns carbonetos  $M_6C$  nos contornos de grão, geralmente aglutinados às estequiometrias  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$ , as quais se apresentaram em quantidades praticamente equivalentes, com uma pequena superioridade para a fase  $M_7C_3$ . Entretanto, esta apresentava um teor de W muito superior ao verificado na amostra nova e no envelhecimento a 550°C/1000h. Todas as fases apresentavam características morfológicas semelhantes, representadas pela irregularidade das formas e dimensões variando entre 200nm e 600nm. Ao contrário das ligas I e III, foram detectados, nos contornos de grão da liga II, a exemplo do envelhecimento a 550°C/1000h, carbonetos VC arredondados, agrupados aos demais, medindo entre 50nm e 200nm.

No interior dos grãos, foram observados carbonetos  $M_7C_3$  arredondados e apresentando dimensões variando entre 20nm e 100nm. Também foram detectados diversos carbonetos  $M_{23}C_6$  irregulares, medindo entre 50nm e 200nm, além dos predominantes carbonetos (V,Nb)C arredondados, com dimensões detectáveis de até 50nm.

A Figura 4.8.33 apresenta as micrografias obtidas para a liga II, envelhecida a 600°C/1000h e, nas Figuras 4.8.34 a 4.8.37, podem ser observados os espectros de EDS correspondentes às fases observadas.

Na análise por microscopia eletrônica de transmissão da liga III, corroborando as análises por microscopia de luz visível e eletrônica de varredura, observa-se um índice de precipitação muito elevado nos contornos de grãos. A exemplo da análise no MEV, não existe a percepção do coalescimento dos carbonetos na comparação com a condição de envelhecimento a 550°C/1000h. A morfologia dos carbonetos também não apresentou variação.

Nos contornos de grãos, identificaram-se carbonetos dos tipos  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  em maior quantidade. Os primeiros apresentaram dimensões similares àquelas verificadas no interior dos grãos e os  $M_{23}C_6$  atingiam dimensões de 1 $\mu$ m. Além destes, foram observados vários carbonetos  $M_6C$ , em quantidade superior à observada na condição de envelhecimento a 550°C/1000h, com dimensões máximas atingindo 1 $\mu$ m.

No interior dos grãos, observaram-se carbonetos precipitados nas variações estequiométricas MC (V, Nb)C, em grandes quantidades, com dimensões entre 10nm e 50nm e  $M_7C_3$ , isolados, variando entre 200nm e 500nm.

A Figura 4.8.38 apresenta as micrografias obtidas para a liga III, envelhecida a 600°C/1000h e, nas Figuras 4.8.39 a 4.8.42, podem ser observados os espectros de EDS correspondentes às fases observadas.

A característica preponderante da análise das amostras das ligas envelhecidas a 600°C/1000h foi a formação de carbonetos do tipo  $M_7C_3$  com teores de W muito mais elevados do que aqueles observados nas condições nova e envelhecida a 550°C/1000h para as ligas I e II. Estes, apresentam, ainda, um pico de Cr concorrente com o pico de Fe, revelando uma tendência de aproximação com os espectros da fase  $M_{23}C_6$ . Além desta característica, o envelhecimento a 600°C/1000h produziu uma quantidade superior da fase  $M_{23}C_6$ , na comparação com o envelhecimento menos crítico para as ligas I, II e III.

A presença de grandes quantidades da fase VC de grandes dimensões nos contornos dos grãos é remanescente do tratamento térmico de revenimento de

fabricação da liga II e a sua dimensão média não aparenta alteração ao longo do envelhecimento.

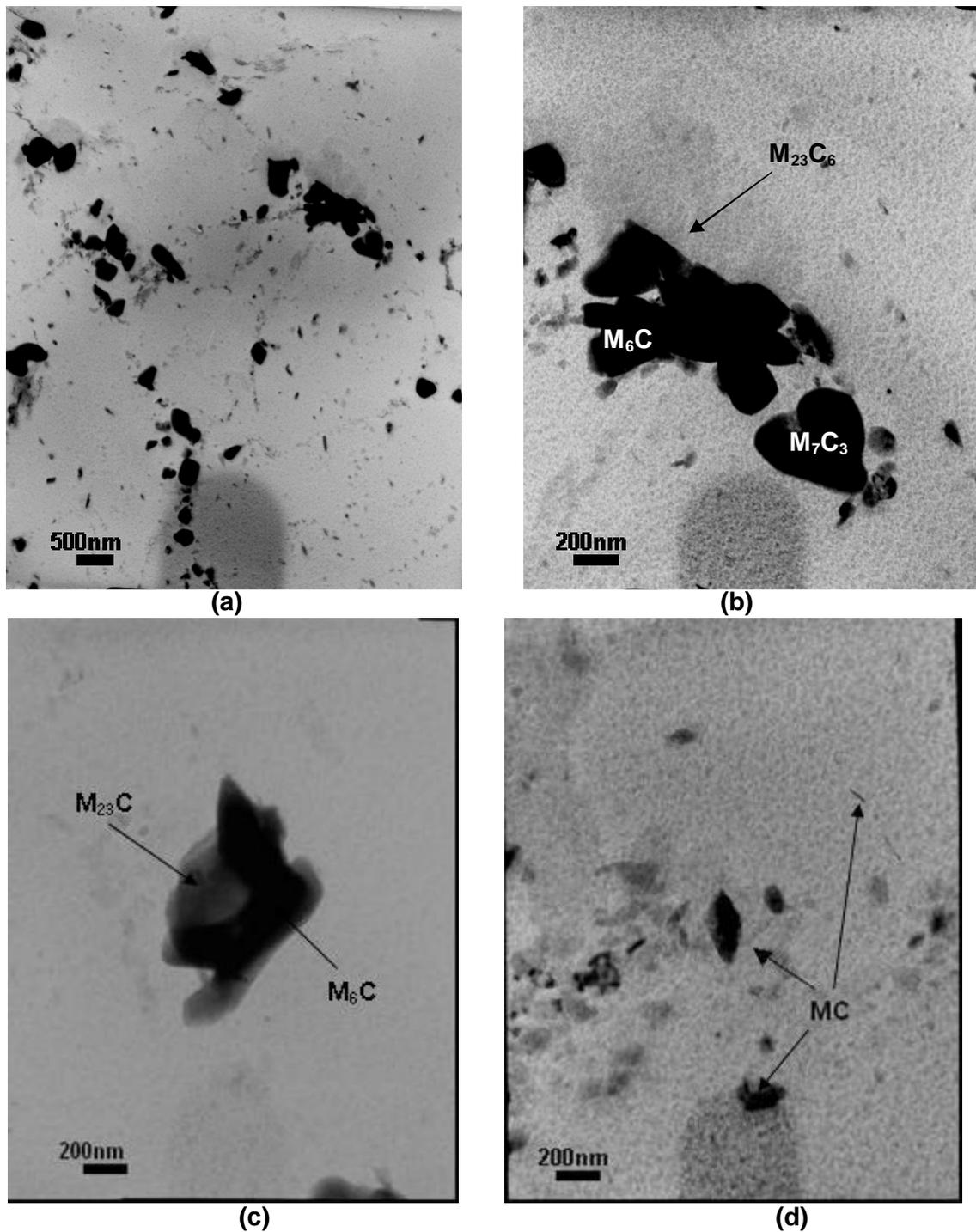


Figura 4.8.28 – Micrografias obtidas por MET apresentando carbonetos extraídos por réplicas de carbono das amostras da liga I, condição envelhecida ( $600^{\circ}\text{C}/1000\text{h}$ ). Podem-se observar os carbonetos nas estequiometrias  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{M}_7\text{C}_3$  e  $\text{M}_6\text{C}$  nos contornos e MC no interior dos grãos. Ampliações: (a) 12.000x, (b) 40.000x, (c) e (d) 60.000x.

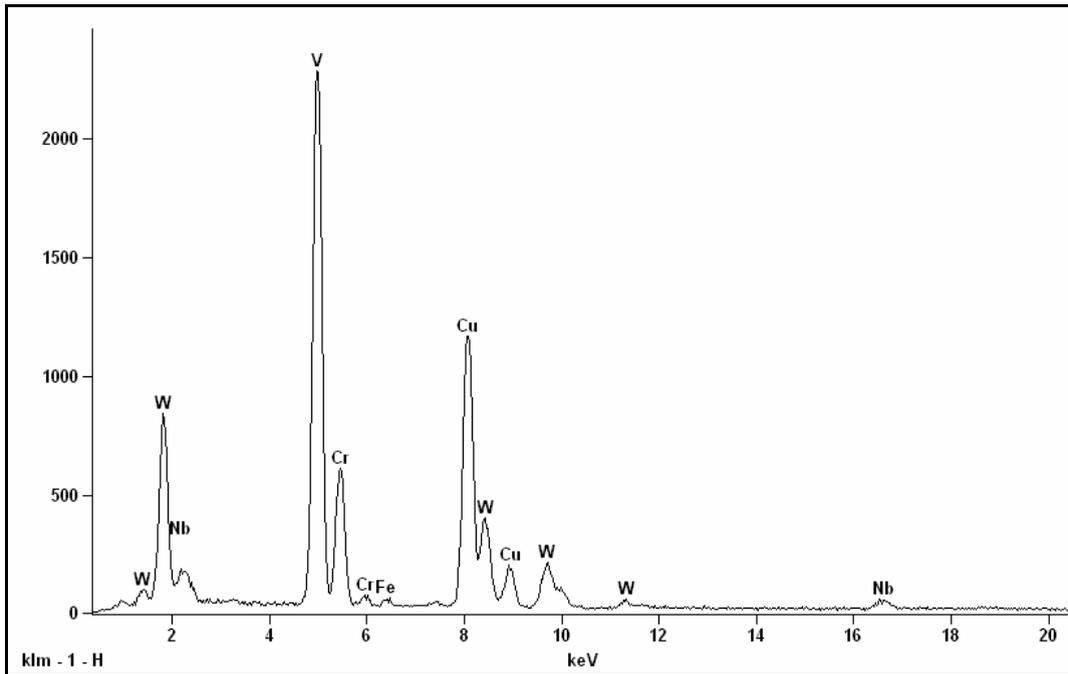


Figura 4.8.29 – Espectro de EDS dos carbonetos  $V(Nb)C$ , dissolvendo grande quantidade de W e mínima quantidade de Nb, observados na liga I – condição envelhecida a  $600^{\circ}C/1000h$ .

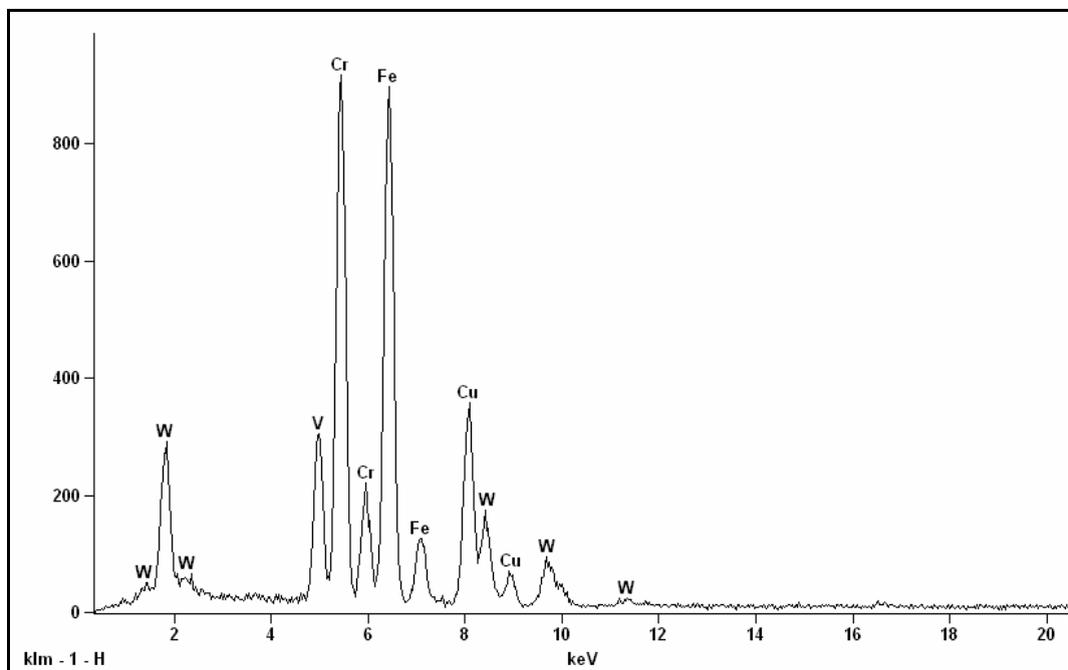


Figura 4.8.30 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_7C_3$ , dissolvendo grande quantidade de W, observados na liga I – condição envelhecida a  $600^{\circ}C/1000h$ .

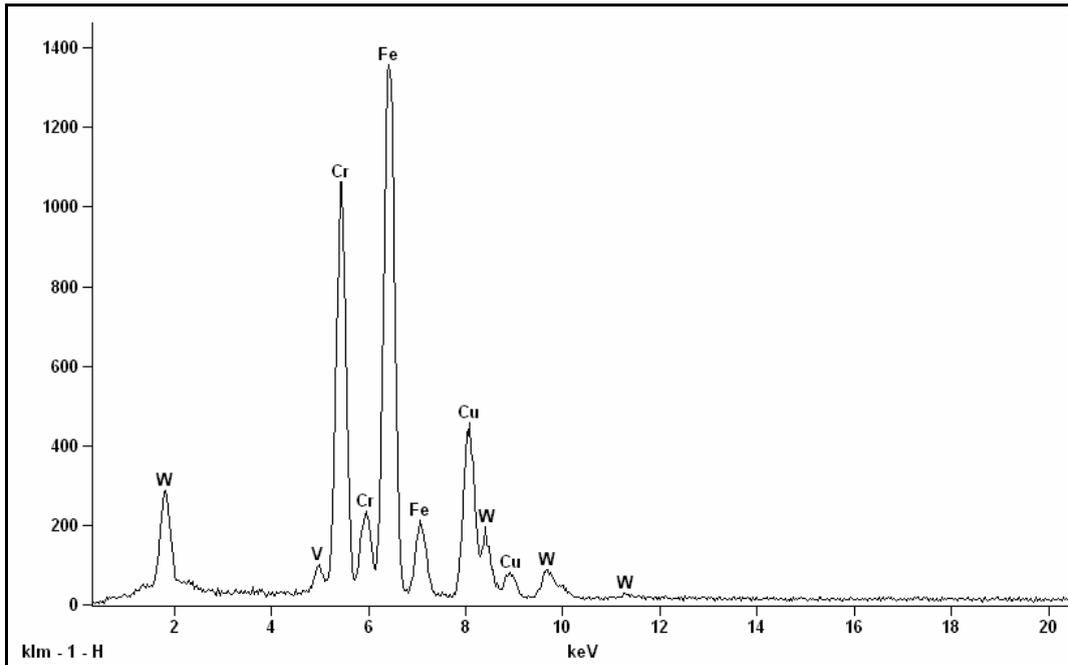


Figura 4.8.31 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_{23}C_6$ , dissolvendo grande quantidade de W, observados na liga I – condição envelhecida a  $600^{\circ}C/1000h$ .

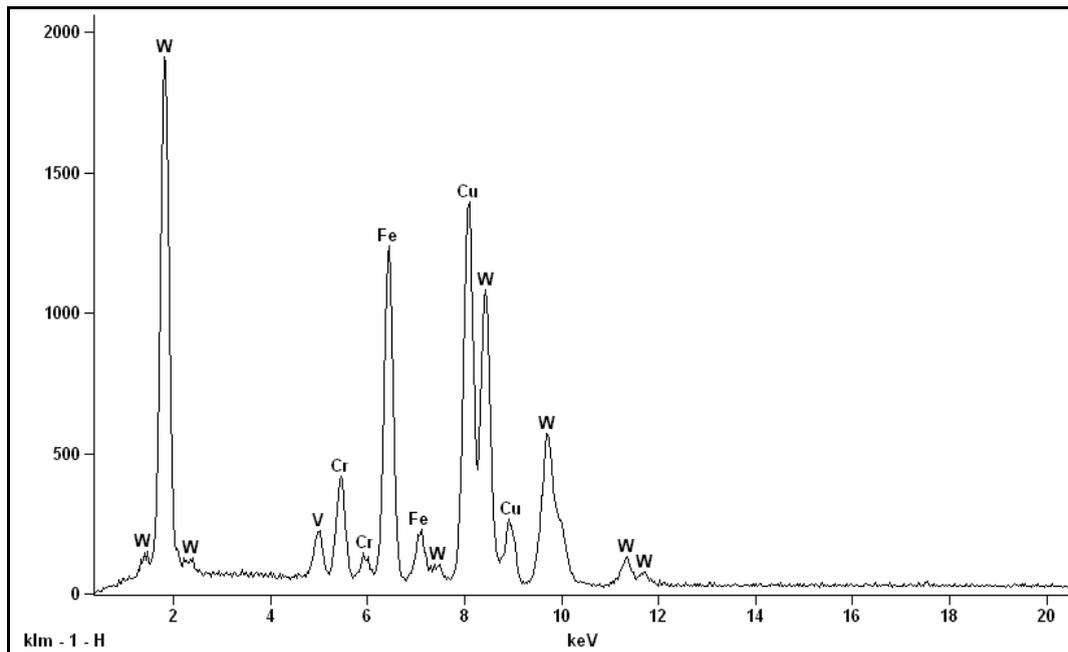


Figura 4.8.32 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_6C$  observados na liga I – condição envelhecida a  $600^{\circ}C/1000h$ .

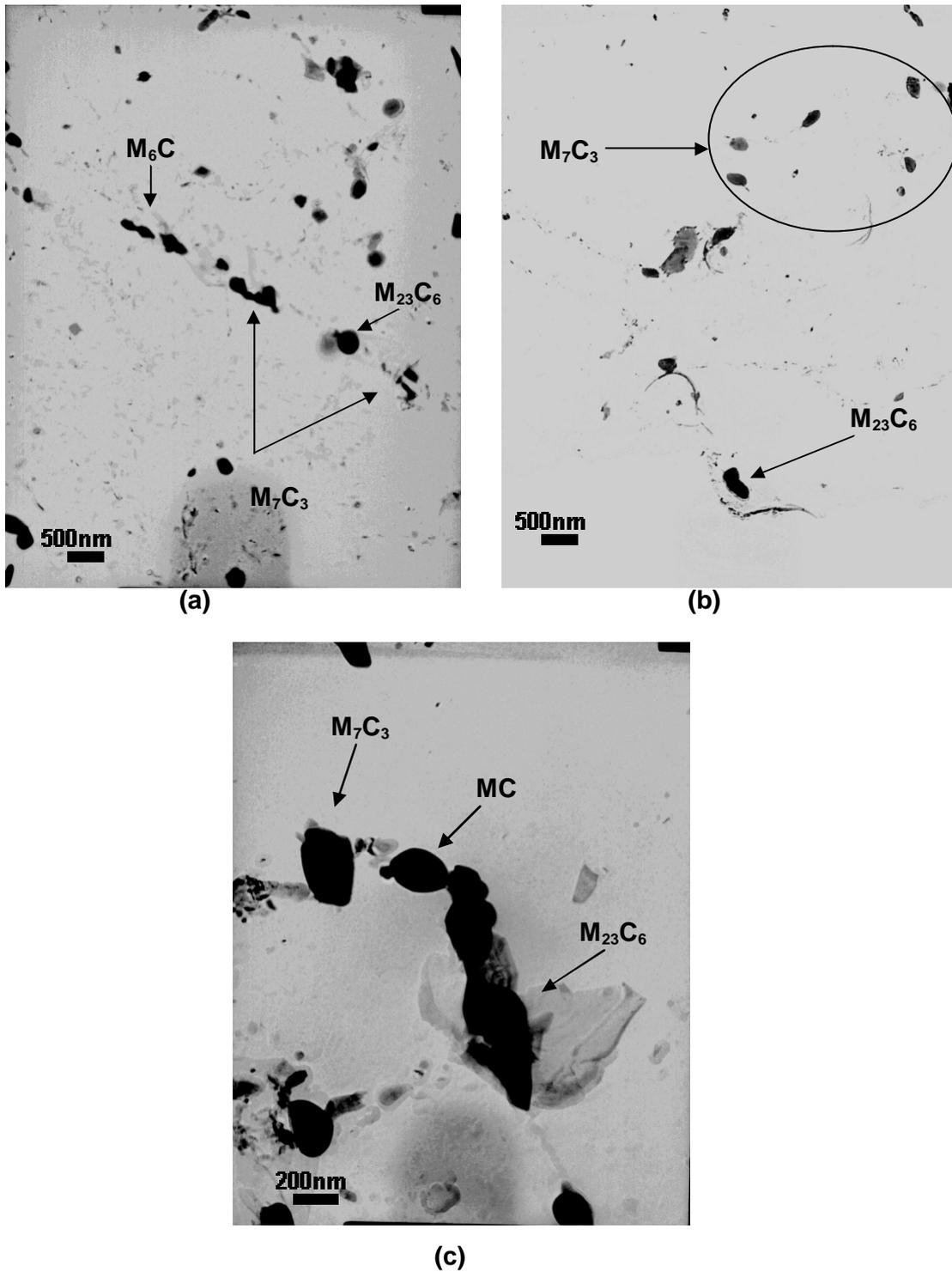


Figura 4.8.33 – Micrografias obtidas por MET apresentando carbonetos extraídos por réplicas de carbono das amostras da liga II, condição envelhecida (600°C/1000h). Podem-se observar os carbonetos nas estequiometrias  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$  e MC nos contornos e no interior dos grãos. Ampliações: (a), (b) 12.000x, (c) 40.000x.

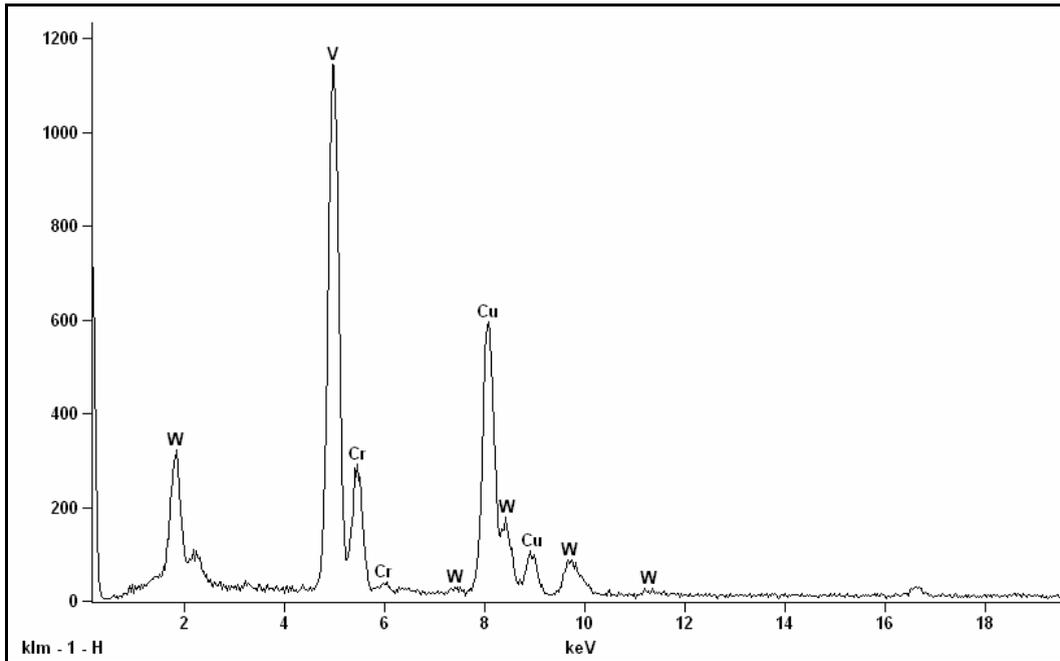


Figura 4.8.34 – Espectro de EDS dos carbonetos  $V(Nb)C$ , dissolvendo grande quantidade de W e pequena quantidade de Nb, observados na liga II – condição envelhecida a  $600^{\circ}C/1000h$ .

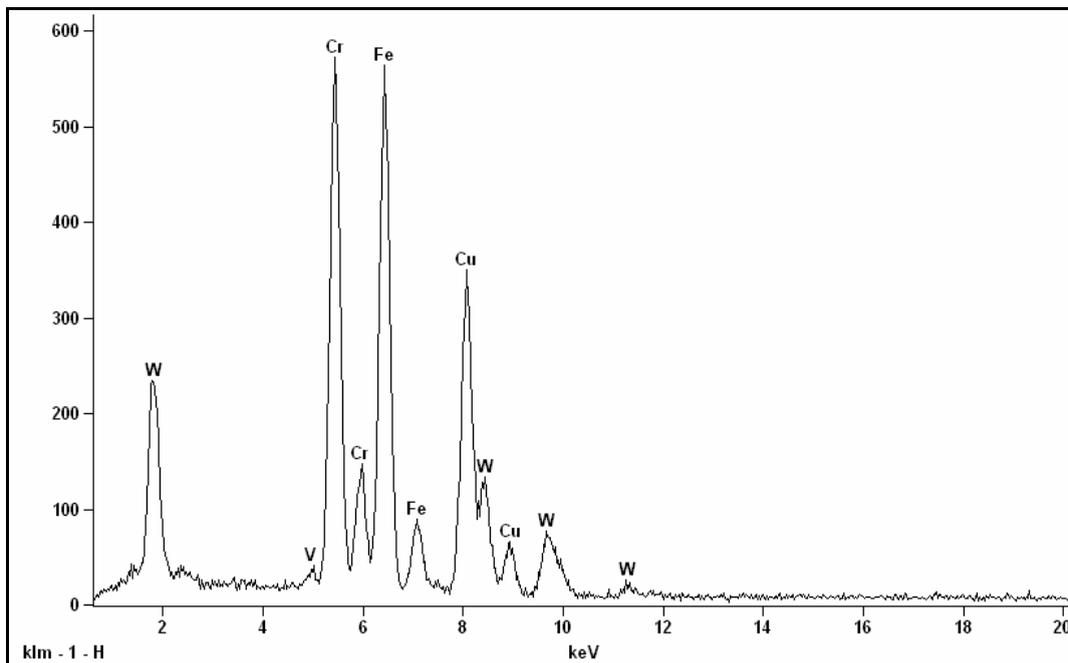


Figura 4.8.35 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_7C_3$ , dissolvendo grande quantidade de W, observados na liga II – condição envelhecida a  $600^{\circ}C/1000h$ .

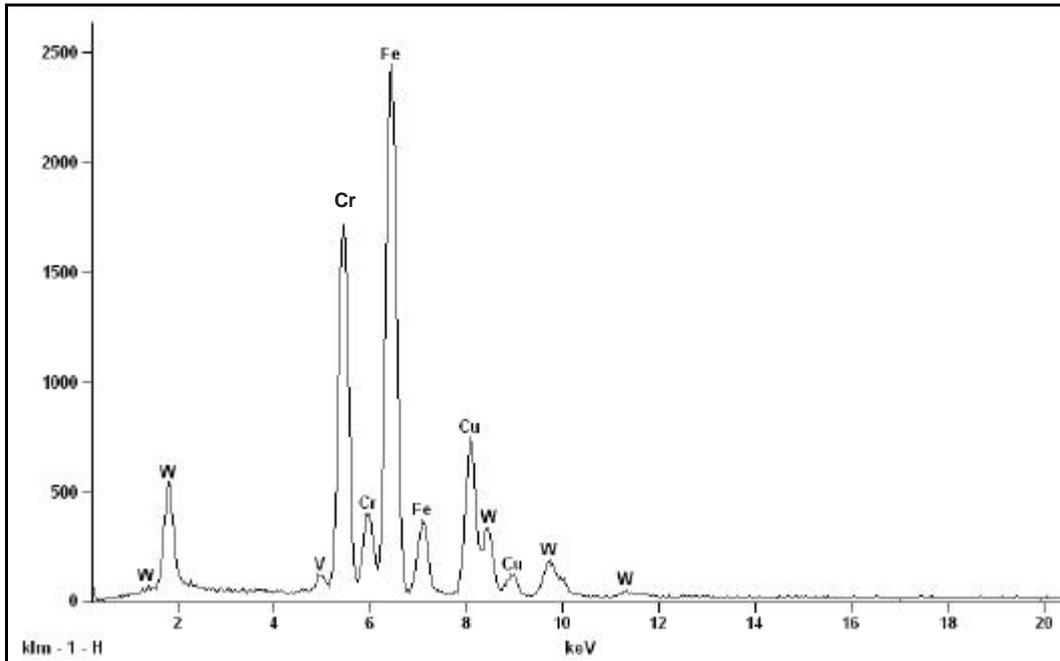


Figura 4.8.36 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_{23}C_6$ , dissolvendo grande quantidade de W, observados na liga II – condição envelhecida a  $600^{\circ}C/1000h$ .

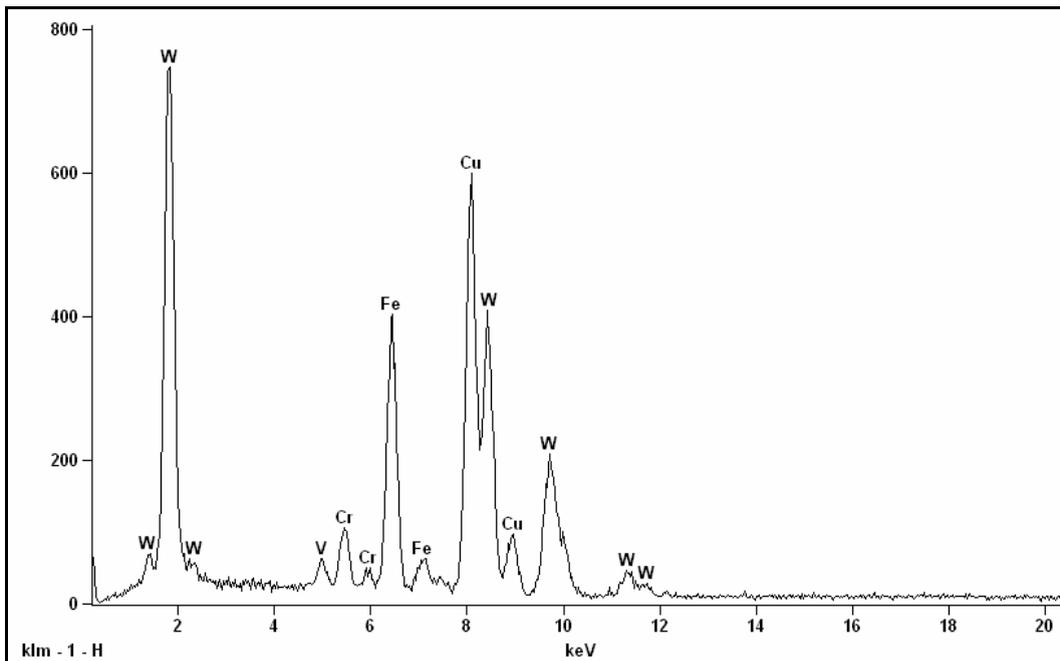


Figura 4.8.37 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_6C$  observados na liga II – condição envelhecida a  $600^{\circ}C/1000h$ .

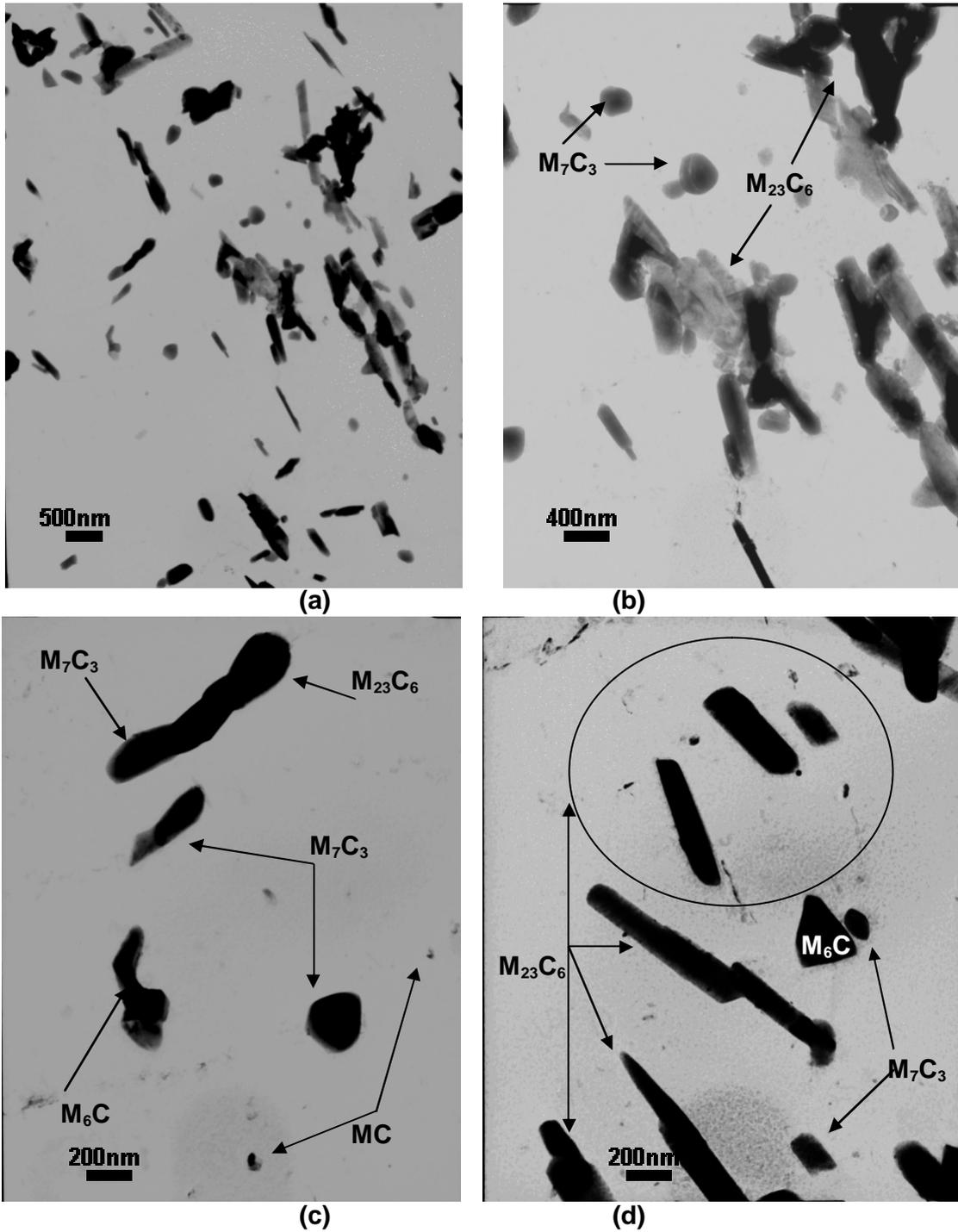


Figura 4.8.38 – Micrografias obtidas por MET apresentando carbonetos extraídos por réplicas de carbono das amostras da liga III, condição envelhecida (600°C/1000h). Podem-se observar os carbonetos nas estequiometrias  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_6C$  e  $MC$  nos contornos e no interior dos grãos. Ampliações: (a) 12.000x, (b) 25.000x, (c) e (d) 40.000x.

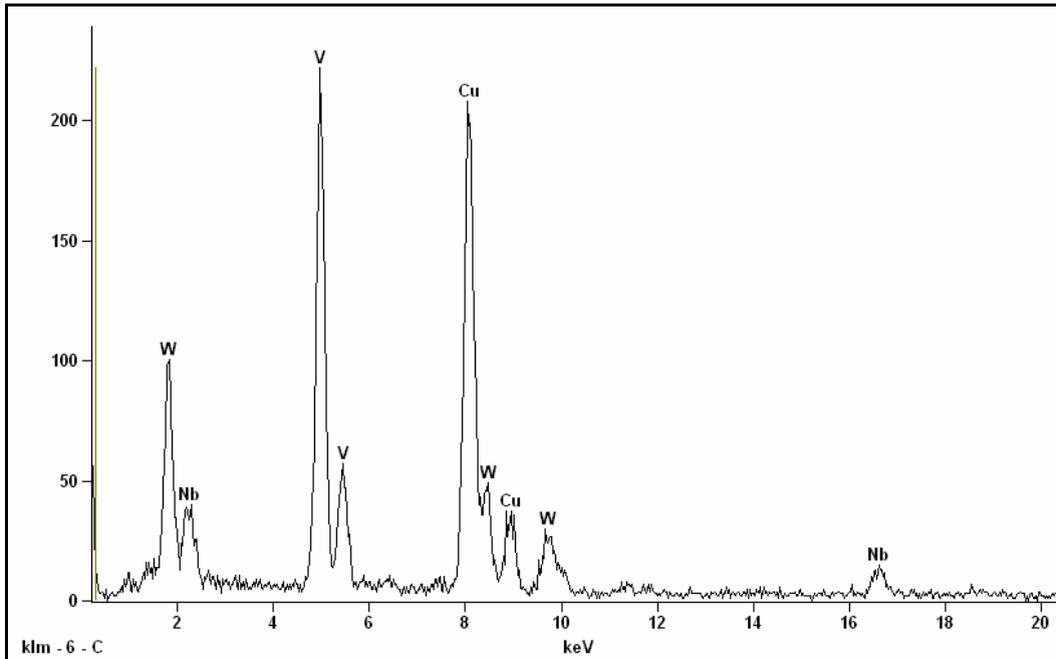


Figura 4.8.39 – Espectro de EDS dos carbonetos  $V(Nb)C$ , dissolvendo grande quantidade de W, observados na liga III – condição envelhecida a  $600^{\circ}C/1000h$ .

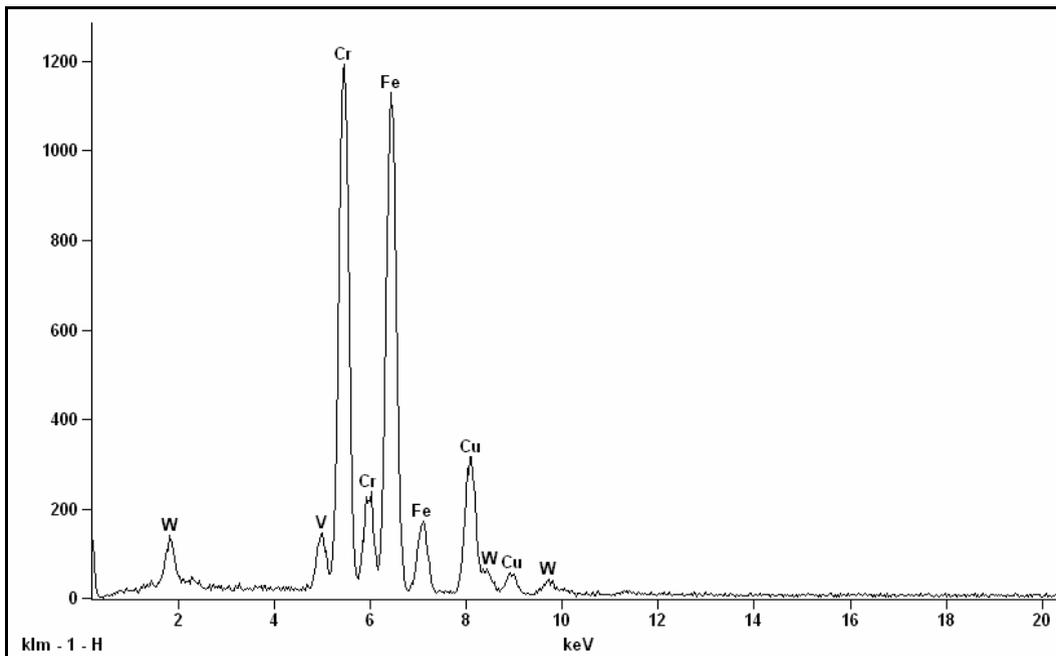


Figura 4.8.40 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_7C_3$ , dissolvendo pequena quantidade de W, observados na liga III – condição envelhecida a  $600^{\circ}C/1000h$ .

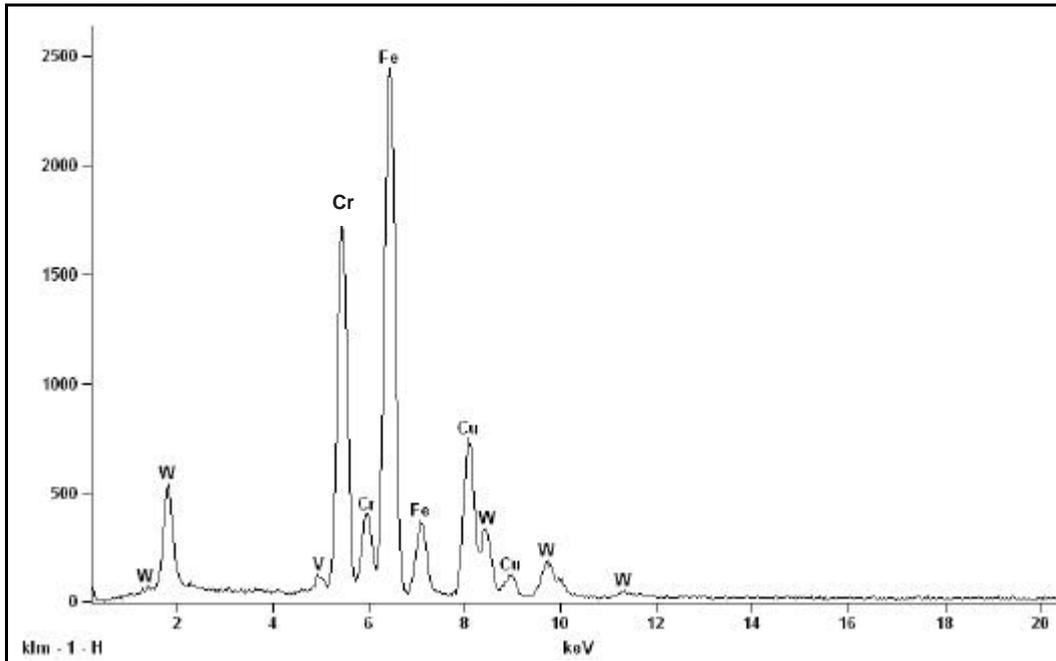


Figura 4.8.41 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_{23}C_6$ , dissolvendo grande quantidade de W, observados na liga III – condição envelhecida a 600°C/1000h.

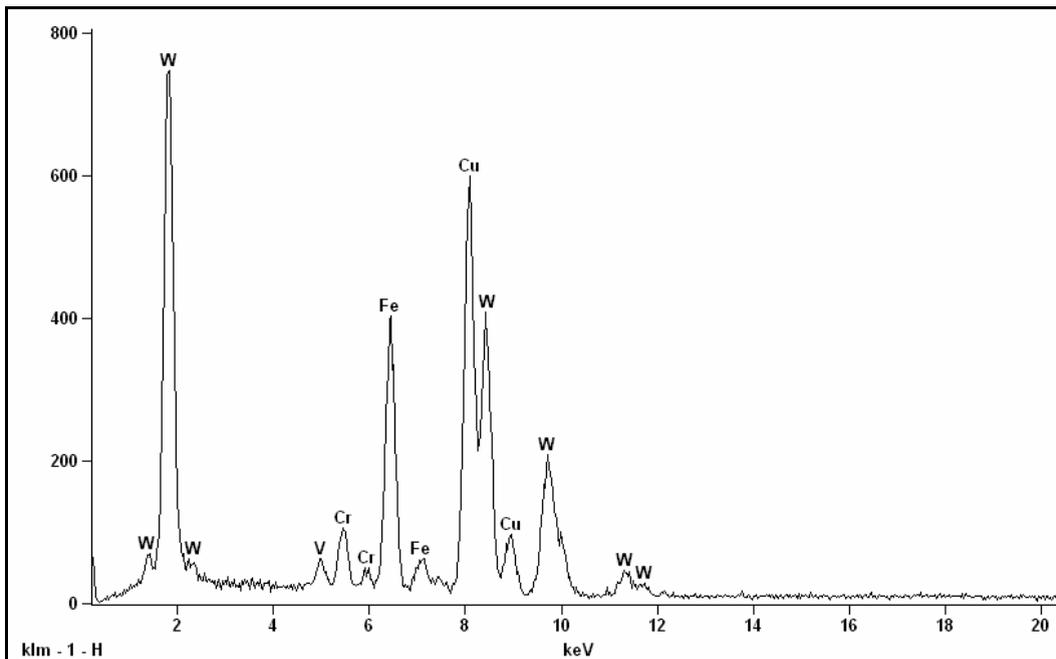


Figura 4.8.42 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_6C$  observados na liga III – condição envelhecida a 600°C/1000h.

O tratamento térmico de envelhecimento por 1000h a 650°C da liga I não promoveu alteração da frequência de precipitação, na comparação com as amostras envelhecidas a 600°C/1000h, sendo verificado, apenas, o aumento na quantidade de carbonetos com a estequiometria  $M_6C$ , com morfologia alongada irregular e

dimensões, no eixo de maior comprimento, variando entre 200nm e 600nm, nos contornos dos grãos, geralmente agrupados às fases  $M_{23}C_6$ , de morfologia irregular e dimensões médias de 200nm a 600nm, as quais se apresentavam agrupadas e isoladas. A exemplo do verificado no envelhecimento a 600°C/1000h, alguns dos carbonetos analisados apresentaram-se aglomerados, contendo as duas fases.

Este aumento na quantidade da fase  $M_6C$  claramente ocorreu às expensas das fases  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$ , o que permitiu a manutenção da quantidade relativa de carbonetos grosseiros precipitados, na comparação com as amostras envelhecidas a 600°C/1000h.

Além das fases  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$ , verificou-se, nos contornos dos grãos, a presença das fases  $M_7C_3$ , contendo um maior teor de W dissolvido, com morfologia irregular e dimensões entre 200nm e 500nm, e MC com morfologias arredondadas e alongadas medindo entre 10nm e 200nm, em grandes quantidades. A fase  $M_7C_3$  clássica, dissolvendo pequena quantidade de W, somente foi observada nos contornos de grão em dimensões próximas a 50nm e agregadas às fases  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$ .

No interior dos grãos, pode-se observar a precipitação de MC ((V,Nb)C) em grandes quantidades, de características semelhantes aos detectados nos contornos de grão e carbonetos  $M_7C_3$  clássicos, isolados, com morfologia irregular e dimensões variando entre 50nm e 200nm.

A Figura 4.8.43 apresenta as micrografias obtidas para a liga I, envelhecida a 650°C/1000h e nas Figuras 4.44 a 4.47, podem ser observados os espectros de EDS característicos, correspondentes às fases observadas.

A liga II envelhecida a 650°C/1000h apresentou vários carbonetos  $M_6C$ , nos contornos de grão, geralmente agregados às estequiometrias  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$ , as quais se apresentaram em quantidades equivalentes, com uma diminuta superioridade para a fase  $M_7C_3$ , modificada pela grande dissolução de W. Todas as fases apresentavam características morfológicas semelhantes, representadas pela irregularidade das formas e dimensões variando entre 200nm e 600nm. As grandes fases VC, observadas nos contornos de grão das demais amostras da liga II, mantiveram a sua morfologia. Também foram observadas raras fases  $M_7C_3$ , clássicas, com dimensões próximas a 50nm, nas extremidades das fases  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$ .

No interior dos grãos, foram detectadas fases  $M_7C_3$ , isoladas, clássicas, arredondadas e apresentando dimensões variando entre 20nm e 100nm. Também foram detectados diversos carbonetos  $M_{23}C_6$ , isolados, irregulares medindo entre 50nm e 200nm, além dos predominantes carbonetos (V,Nb)C arredondados, com dimensões detectáveis de até 50nm.

A Figura 4.8.48 apresenta as micrografias obtidas para a liga II, envelhecida a  $650^\circ\text{C}/1000\text{h}$  e, nas Figuras 4.8.49 a 4.8.52, podem ser observados os espectros de EDS correspondentes às fases observadas.

Na liga III, observa-se um índice de precipitação muito elevado nos contornos de grãos, não existindo a percepção do coalescimento dos carbonetos e nem do aumento na frequência de precipitação, na comparação com a condição de envelhecimento a  $600^\circ\text{C}/1000\text{h}$ . A morfologia dos carbonetos também não apresentou variação.

Nos contornos de grãos, identificaram-se poucos carbonetos dos tipos  $M_7C_3$  clássicos, em menor quantidade, e  $M_{23}C_6$ , em quantidade semelhante à da fase  $M_6C$ . Os primeiros apresentaram dimensões similares àquelas verificadas no interior dos grãos e os  $M_{23}C_6$  atingiam dimensões de  $1\mu\text{m}$ , semelhante à observada para a fase  $M_6C$ .

No interior dos grãos, observaram-se carbonetos precipitados nas variações estequiométricas MC (V, Nb)C, em grandes quantidades, com dimensões entre 10nm e 50nm,  $M_7C_3$  clássicos, isolados, variando entre 200nm e 500nm.

A Figura 4.8.53 apresenta as micrografias obtidas para a liga III, envelhecida a  $650^\circ\text{C}/1000\text{h}$  e, nas Figuras 4.8.54 a 4.8.57, podem ser observados os espectros de EDS correspondentes às fases observadas.

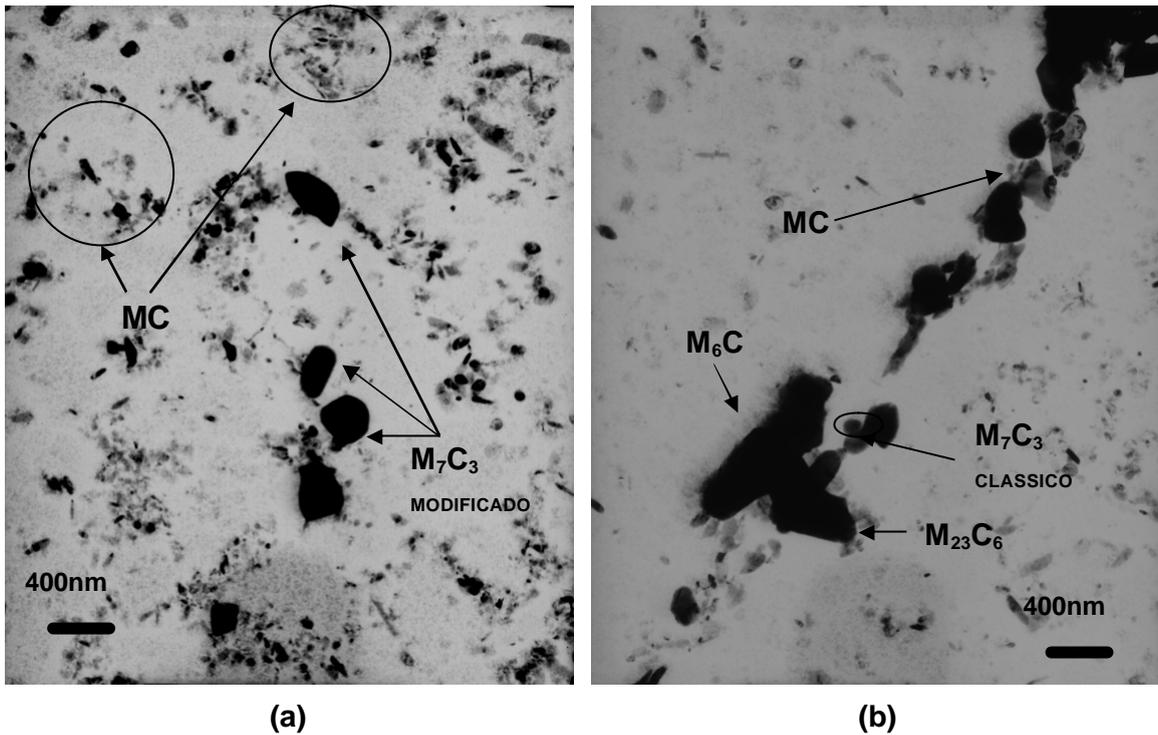
Na análise no MET das amostras envelhecidas a  $650^\circ\text{C}/1000\text{h}$ , não se detectaram alterações morfológicas ou dimensionais nos carbonetos MC e  $M_{23}C_6$ , precipitados nas três ligas.

A fase  $M_6C$ , reconhecida pela sua grande dimensão e retirada de W da solução sólida, teve um aumento considerável em todas as três ligas, porém, com elevada superioridade para a liga III, na qual se observou uma quantidade equivalente entre esta e a estequiometria  $M_{23}C_6$ .

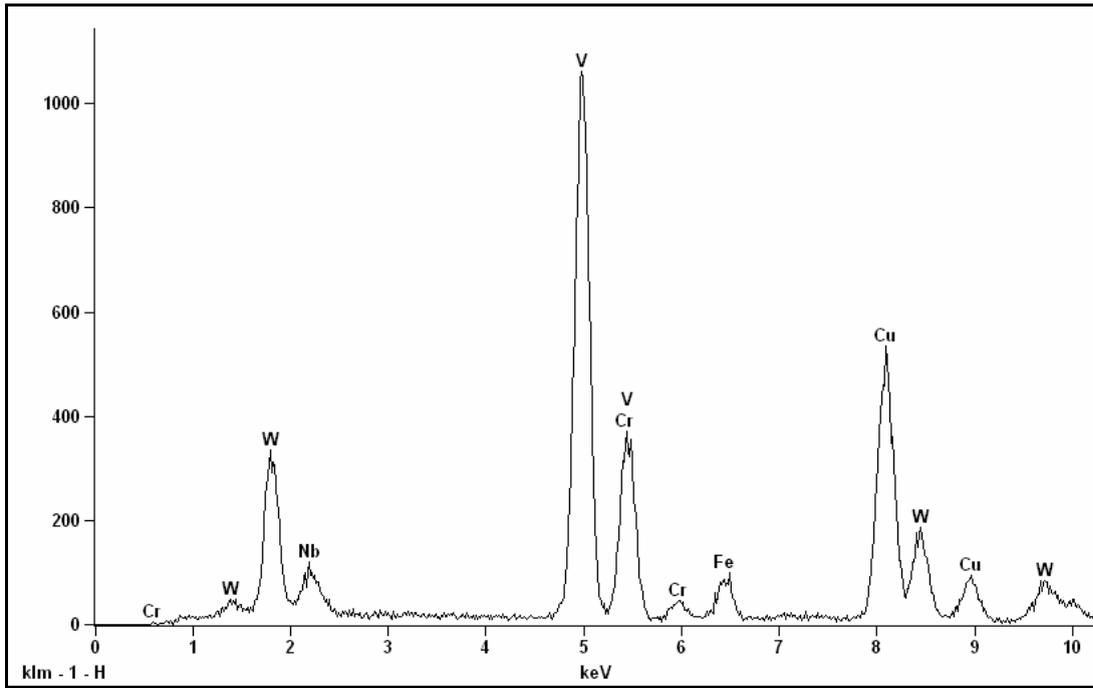
A freqüente presença de carbonetos MC com dimensões próximas a 10nm em todas as ligas também merece registro, bem como a quase extinção nos contornos dos grãos e das ripas de bainita da fase  $M_7C_3$  clássica, nas ligas I e II, representada pelo pronunciado pico de Cr e reduzidos picos de W e de Fe. Esta fase somente era observada no interior dos grãos, nas dimensões observadas nas demais condições de envelhecimento. Na liga III a sua quantidade era equivalente à da fase modificada, caracterizada pela grande dissolução de W e um pico pronunciado de Fe. Nos contornos, as suas dimensões apresentaram uma redução considerável e se posicionavam geralmente agregadas às fases  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$ , sugerindo uma possível decomposição, a exemplo do relatado por ZHU [58].

As Figuras 4.8.43 a 4.8.45 apresentam as micrografias de réplicas de extração das ligas I, II e III, respectivamente, submetidas ao envelhecimento a 650°C/1000h.

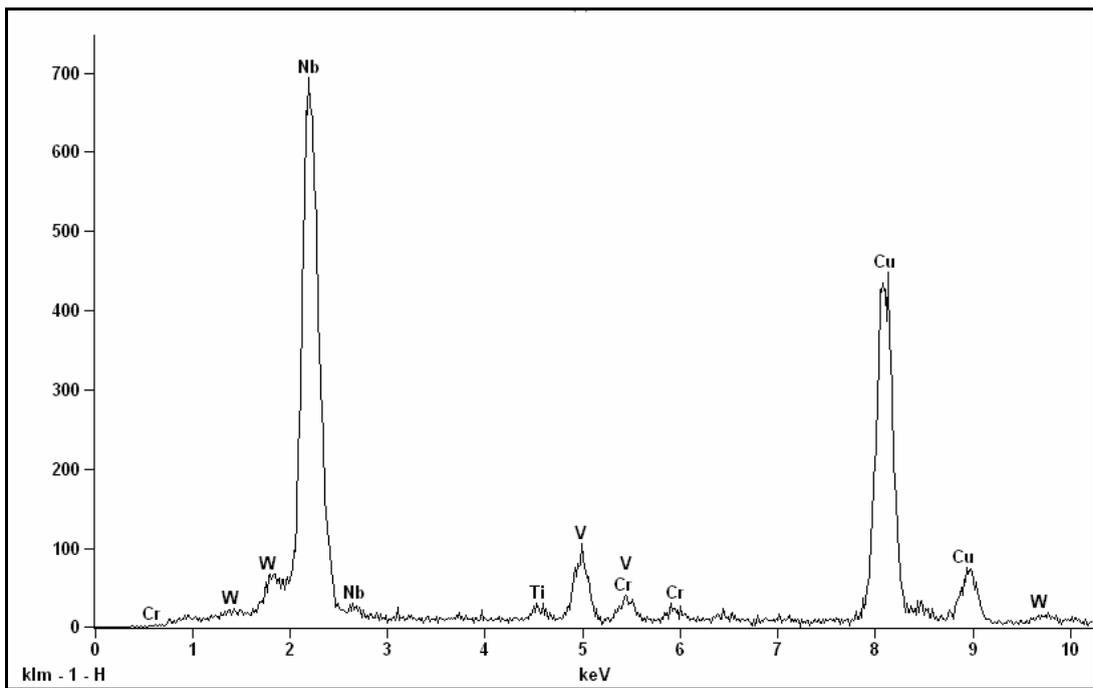
Os espectros de EDS relativos às fases identificadas nesta análise são apresentados nas Figuras 4.8.46 a 4.8.57.



**Figura 4.8.43 – Micrografias obtidas por MET apresentando carbonetos extraídos por réplicas de carbono das amostras da liga I, condição envelhecida (650<sup>o</sup>C/ 1000h). Podem-se observar os carbonetos nas estequiometrias (a) MC e M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> modificada, no interior dos grãos e (b) MC, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, nas estequiometrias clássica e modificada, e M<sub>6</sub>C nos contornos dos grãos. Ampliação: 25.000x.**

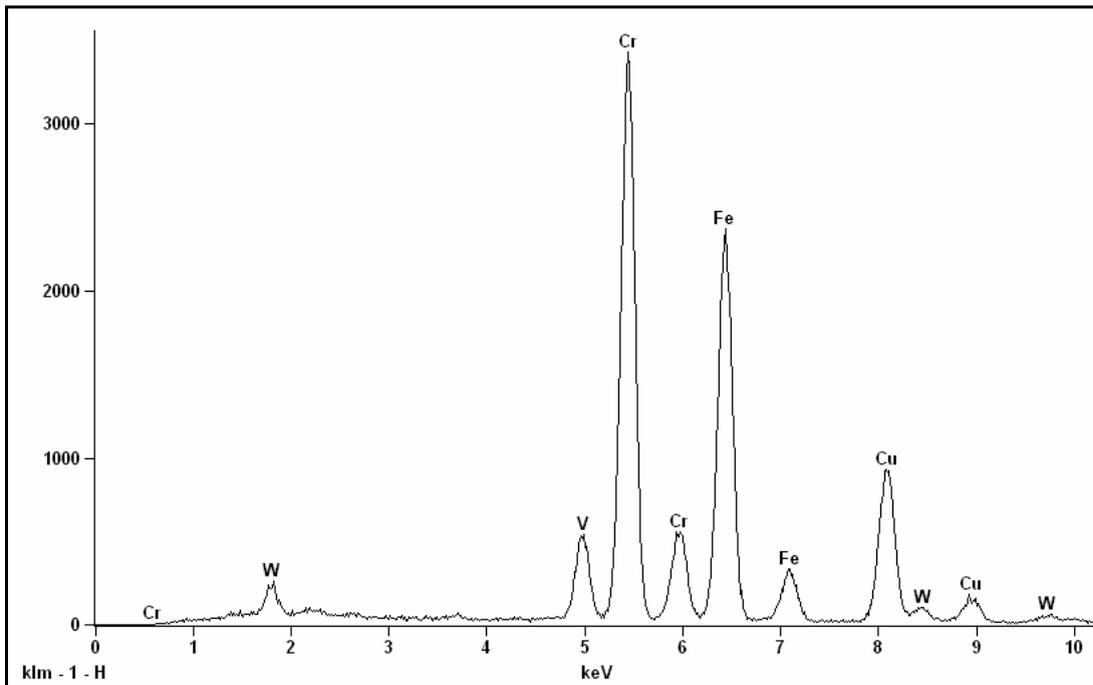


(a)

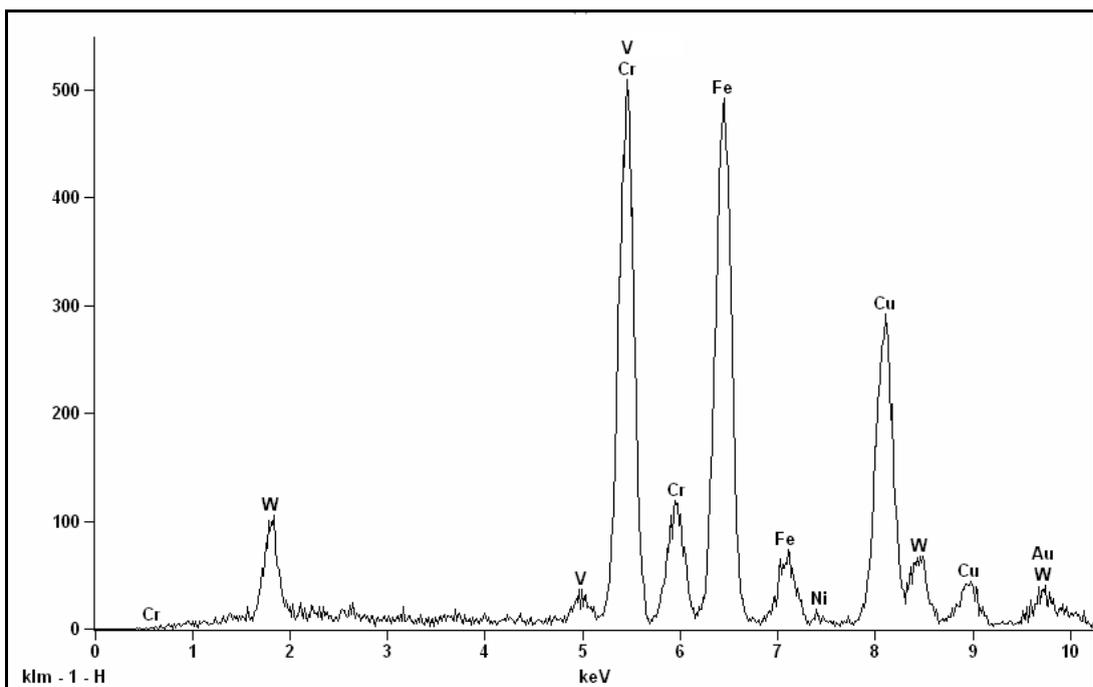


(b)

Figura 4.8.44 – Espectros de EDS dos carbonetos MC observados na liga I – condição envelhecida a 650°C/1000h. (a) V(Nb)C e (b) Nb(V)C.



(a)



(b)

Figura 4.8.45 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_7C_3$  observados na liga I – condição envelhecida a  $650^\circ\text{C}/1000\text{h}$ . (a) Fase clássica; (b) Fase apresentando picos de W e Fe mais elevados.

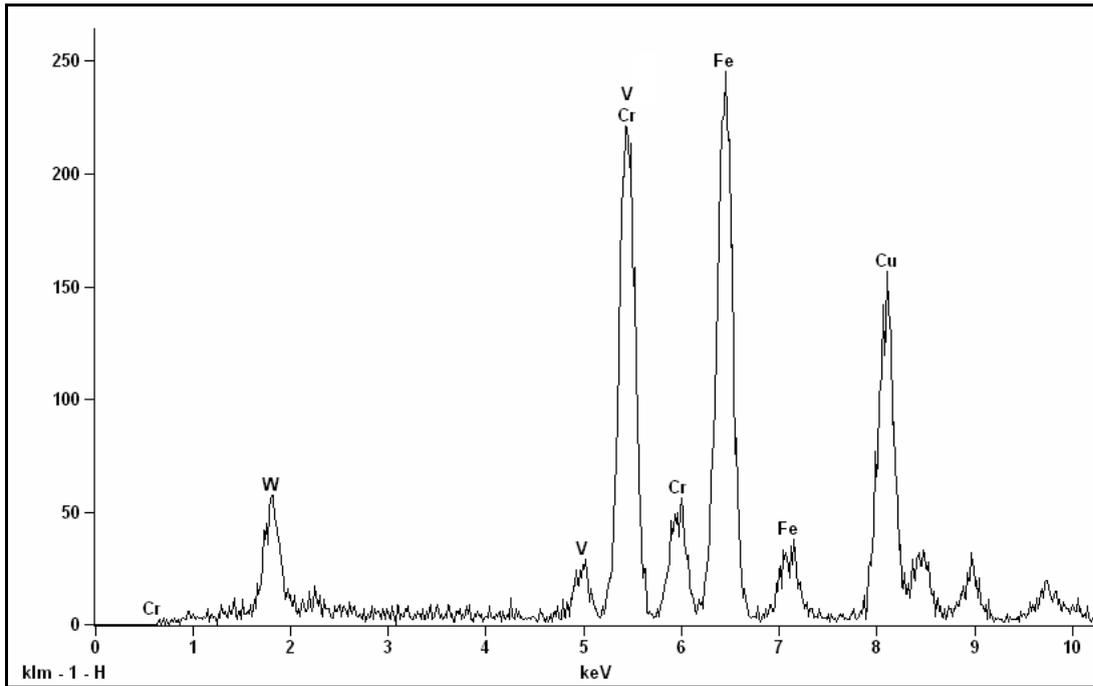


Figura 4.8.46 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_{23}C_6$  observados na liga I – condição envelhecida a  $650^{\circ}C/1000h$ .

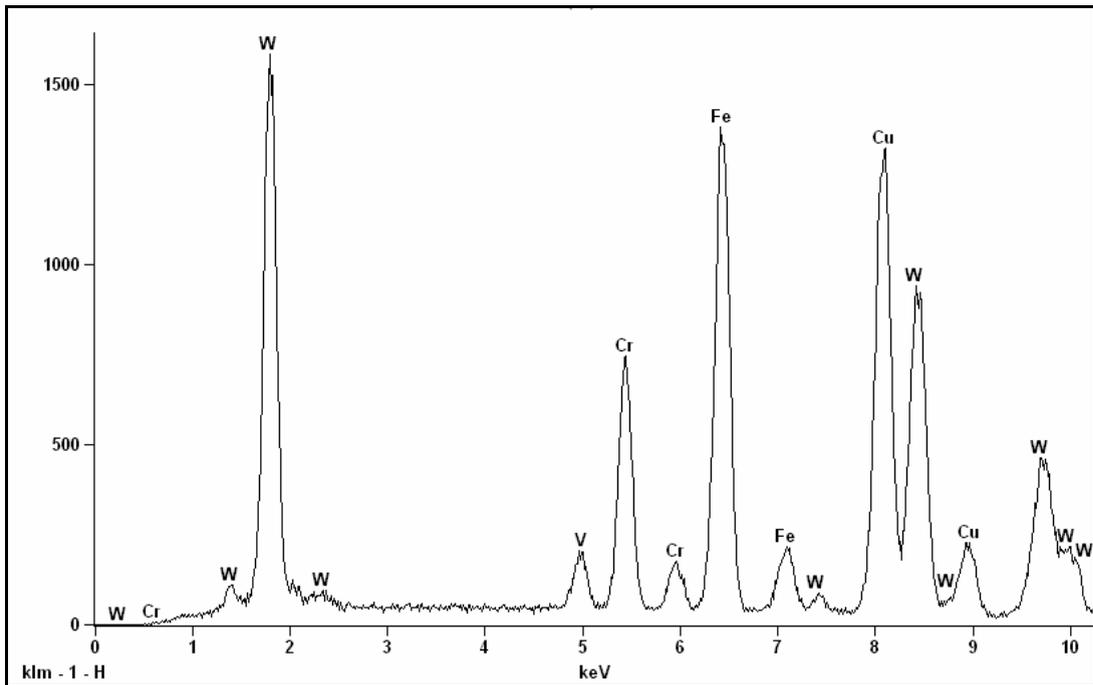


Figura 4.8.47 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_6C$  observados na liga I – condição envelhecida a  $650^{\circ}C/1000h$ .

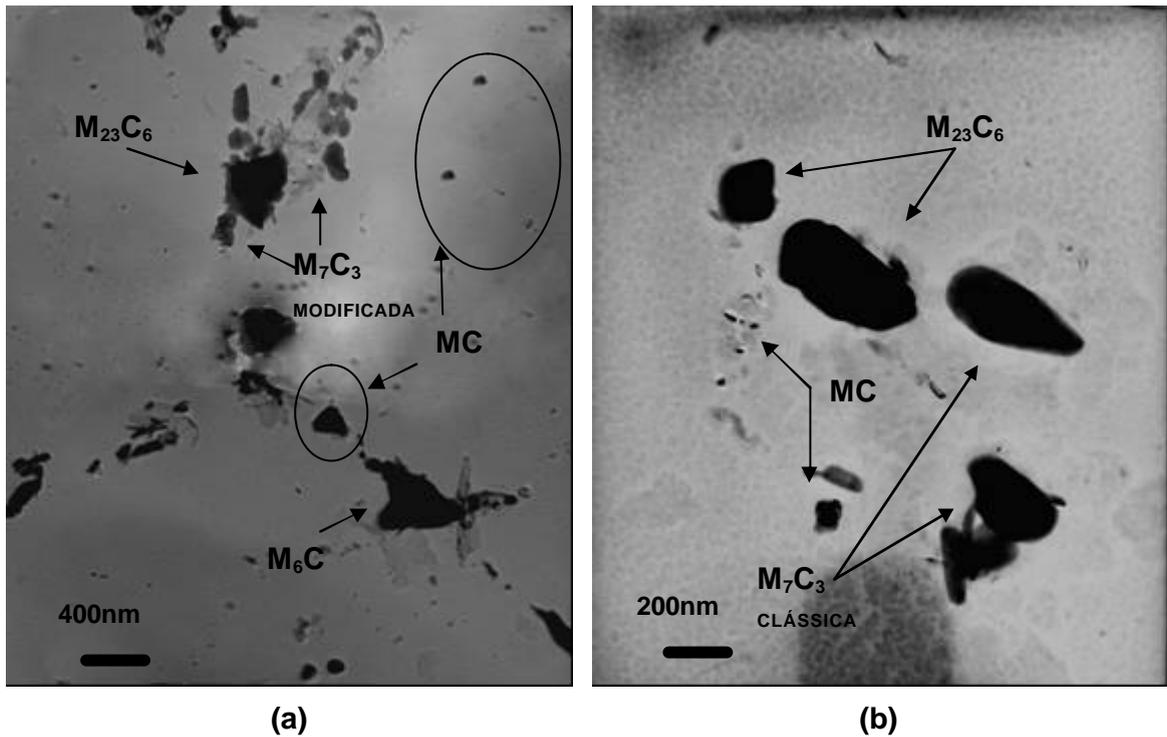
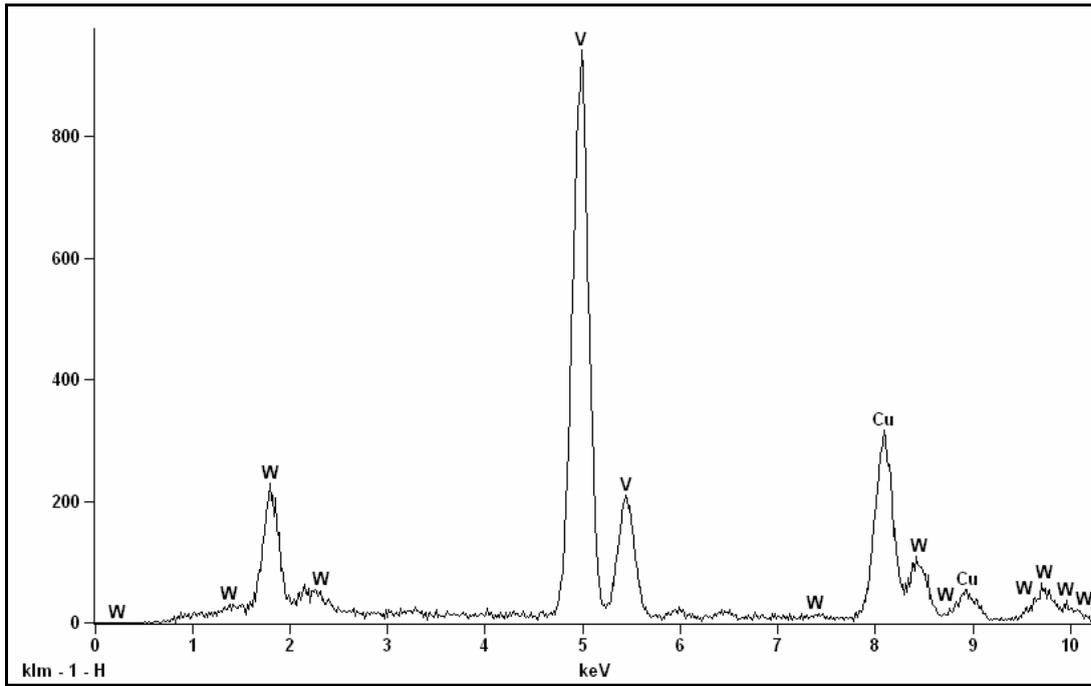
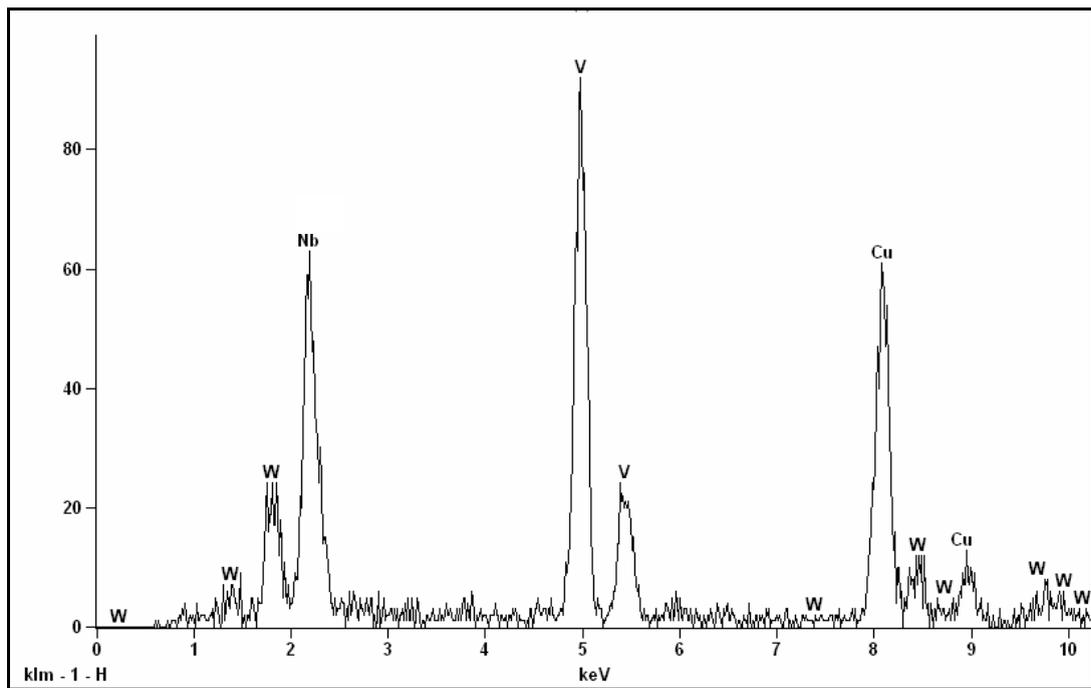


Figura 4.8.48 – Micrografias obtidas por MET apresentando carbonetos extraídos por réplicas de carbono das amostras da liga II, condição envelhecida ( $650^{\circ}\text{C}/1000\text{h}$ ). Podem-se observar os carbonetos nas estequiometrias  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{M}_7\text{C}_3$ , nas estequiometrias clássica e modificada, e  $\text{M}_6\text{C}$  nos contornos e MC,  $\text{M}_7\text{C}_3$  clássica e  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , no interior dos grãos. (a) Ampliação: 25.000x, (b) Ampliação: 40.000x.

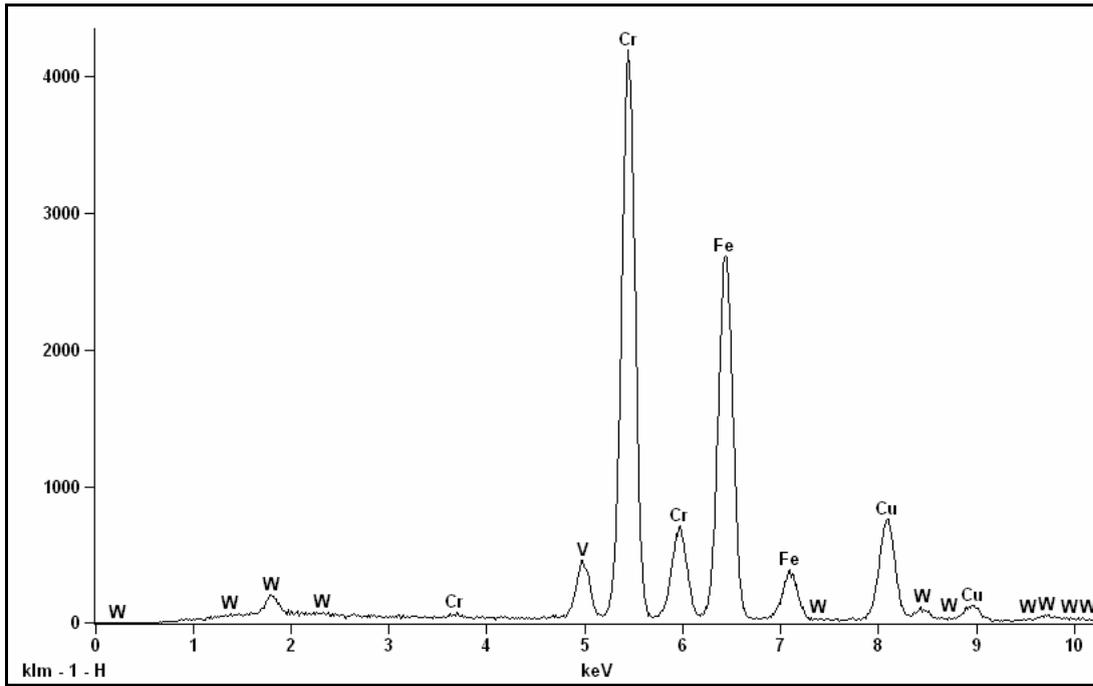


(a)

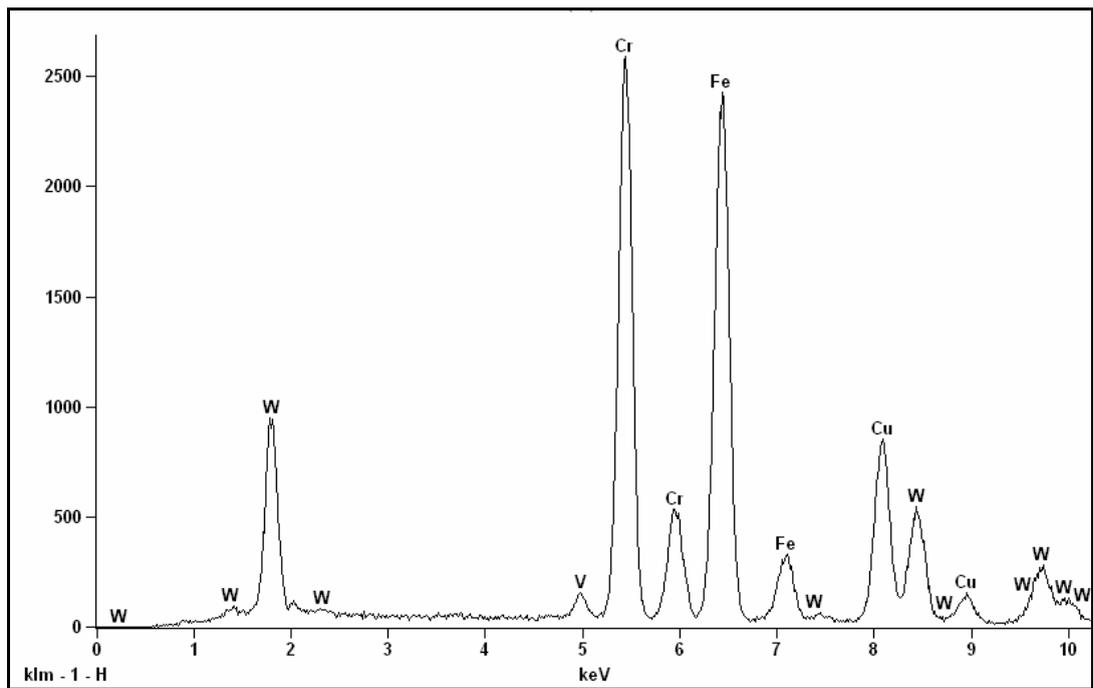


(b)

Figura 4.8.49 – Espectros de EDS dos carbonetos MC observados na liga II – condição envelhecida a 650°C/1000h. (a) VC e (b) V(Nb)C.



(a)



(b)

Figura 4.8.50 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_7C_3$  observados na liga II – condição envelhecida a  $650^\circ\text{C}/1000\text{h}$ . (a) Fase clássica; (b) Fase apresentando picos de W e Fe mais elevados.

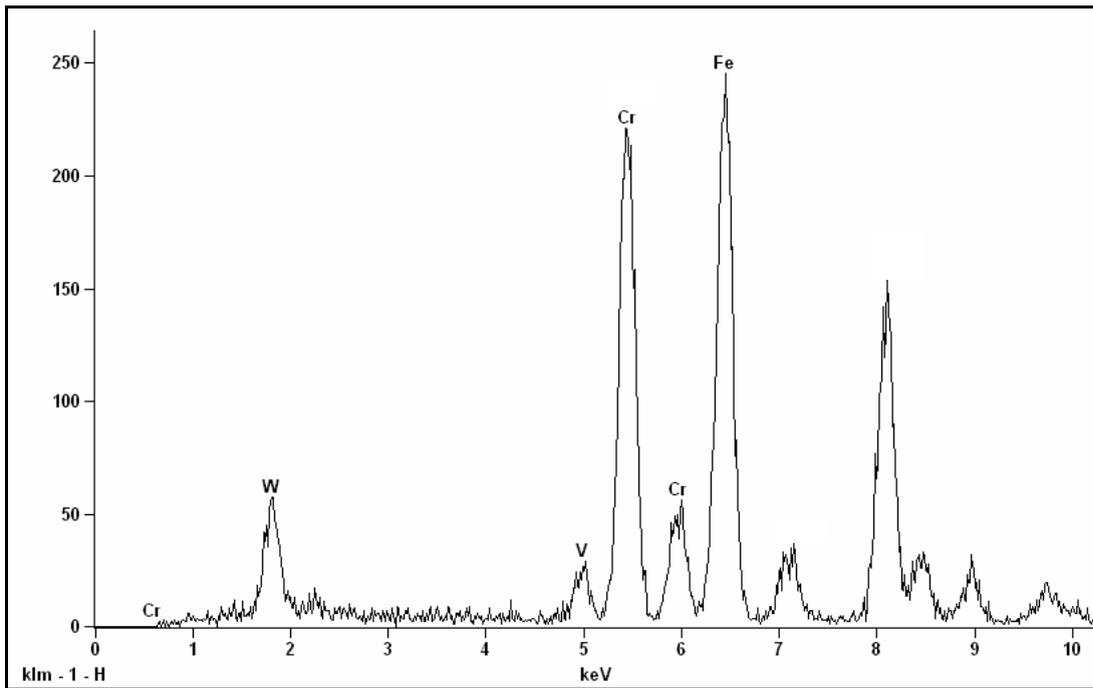


Figura 4.8.51 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_{23}C_6$  observados na liga II – condição envelhecida a  $650^{\circ}C/1000h$ .

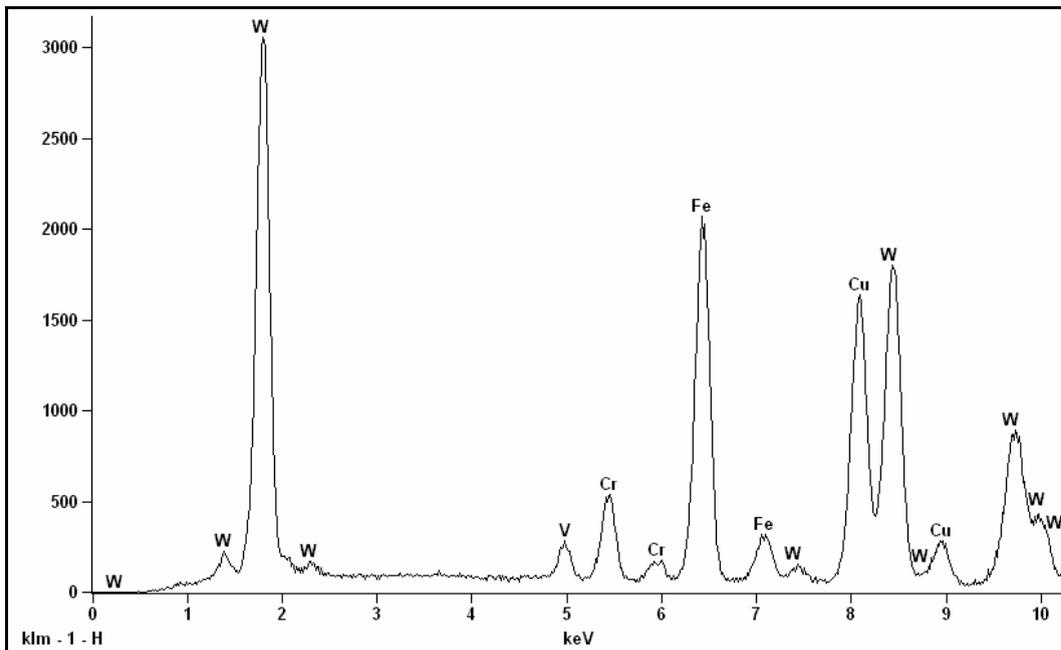


Figura 4.8.52 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_6C$  observados na liga II – condição envelhecida a  $650^{\circ}C/1000h$ .

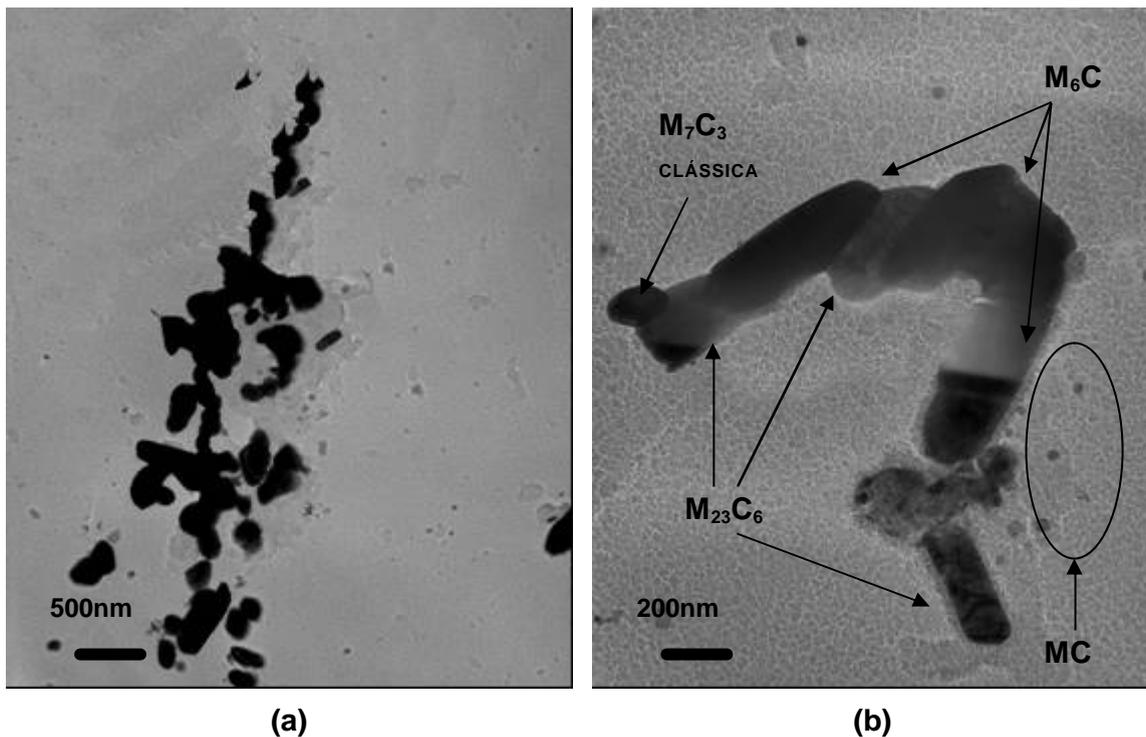
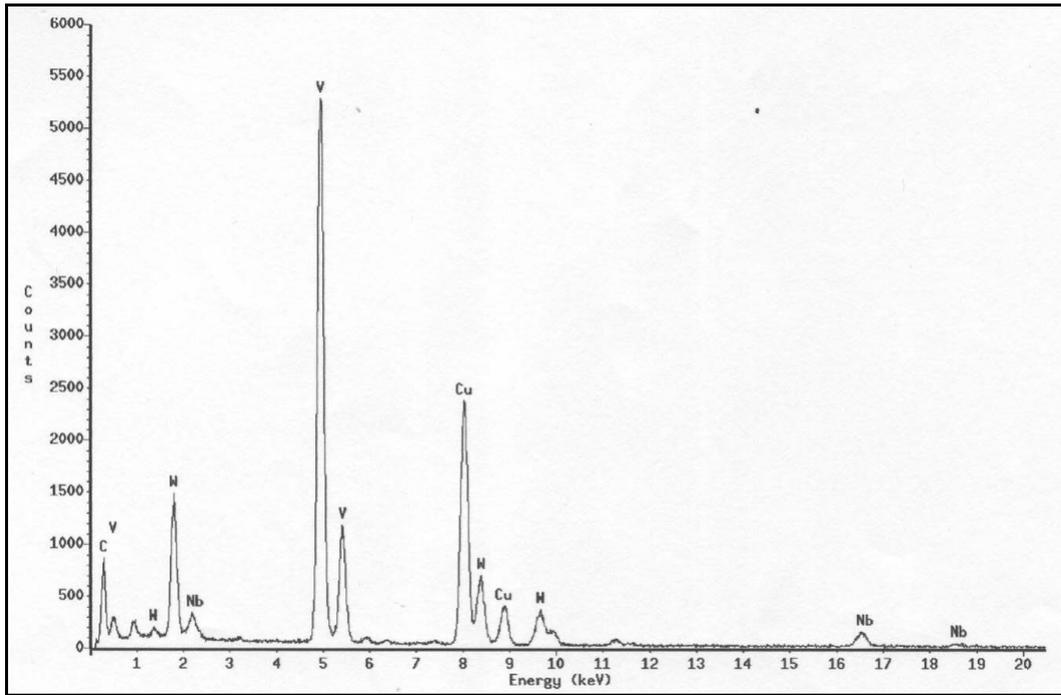
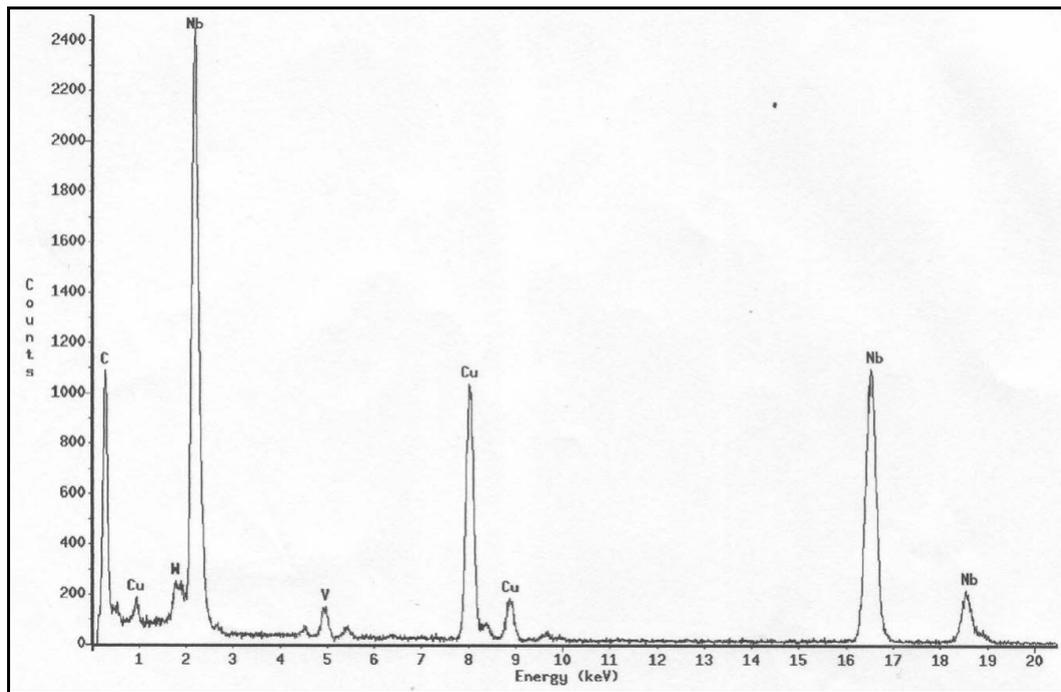


Figura 4.8.53 – Micrografias obtidas por MET apresentando carbonetos extraídos por réplicas de carbono das amostras da liga III, condição envelhecida ( $650^{\circ}C/1000h$ ). Podem-se observar os carbonetos nas estequiometrias MC,  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$ , na estequiometria clássica, e  $M_6C$  nos contornos dos grãos. (a) Ampliação: 12.000x, (b) Ampliação: 40.000x.

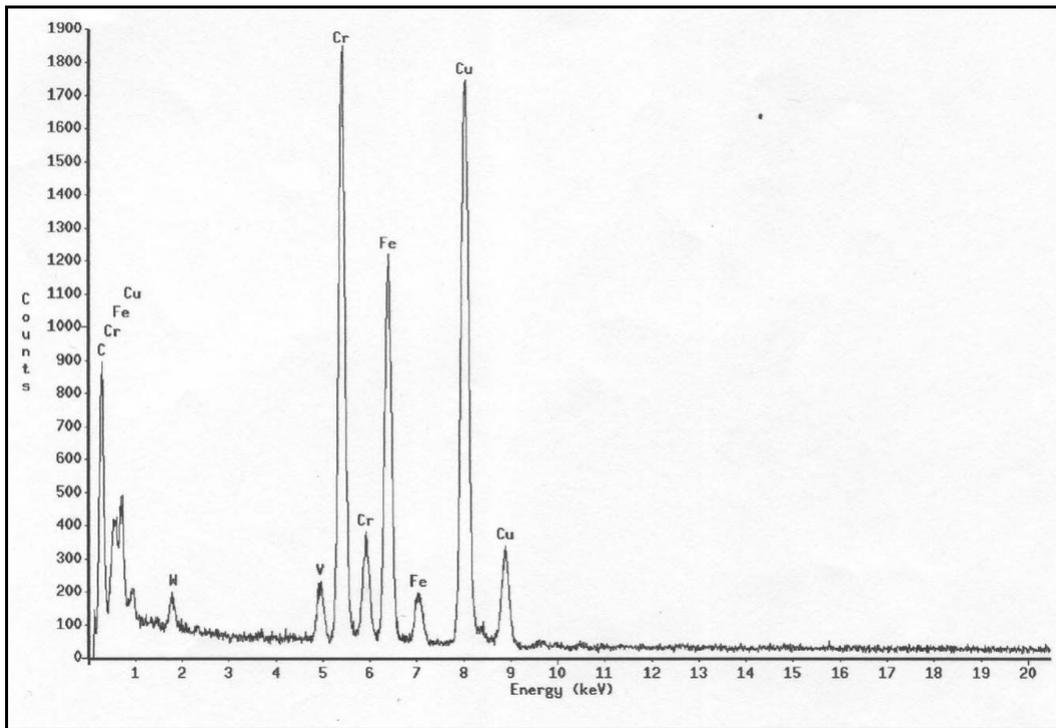


(a)

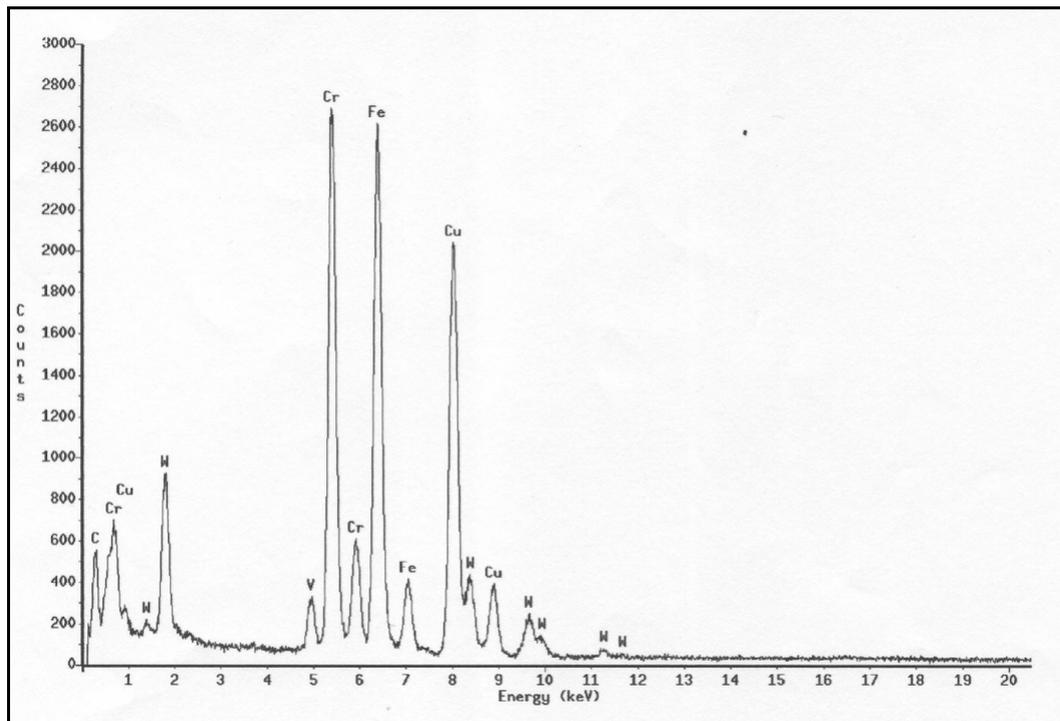


(b)

Figura 4.8.54 – Espectros de EDS dos carbonetos MC observados na liga III – condição envelhecida a 650°C/1000h. (a) V(Nb)C e (b) Nb(V)C.



(a)



(b)

Figura 4.8.55 – Espectros característicos de EDS dos carbonetos  $M_7C_3$  observados na liga III – condição envelhecida a  $650^\circ\text{C}/1000\text{h}$ . (a) Fase clássica; (b) Fase apresentando picos de W e Fe mais elevados.

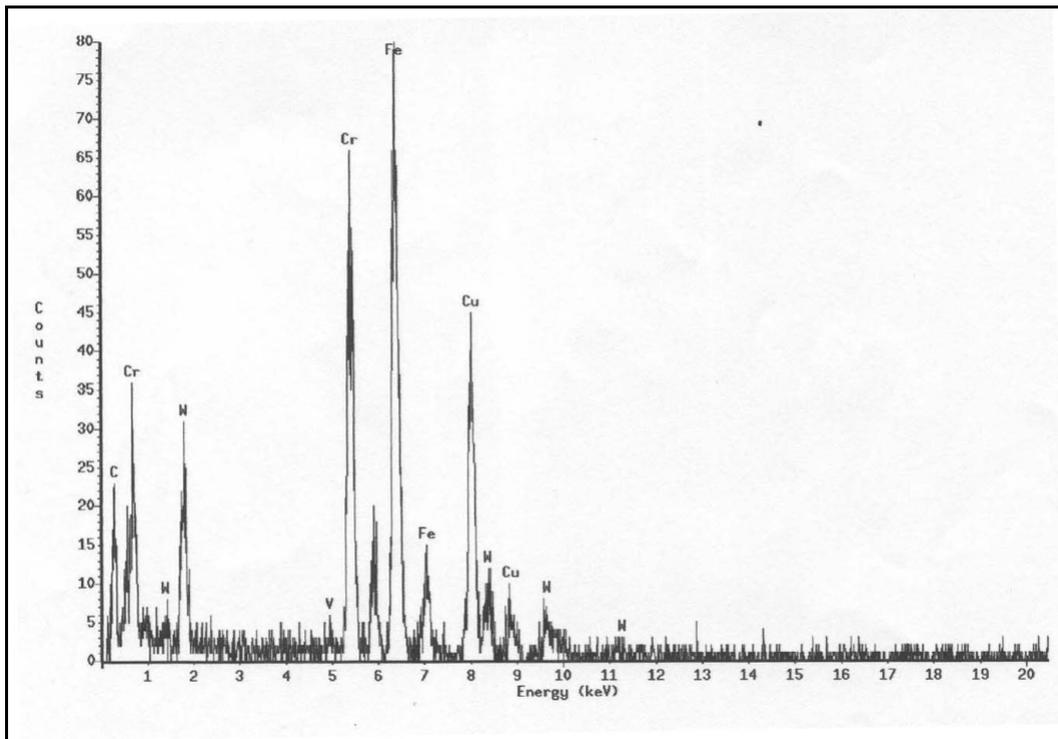


Figura 4.8.56 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_{23}C_6$  observados na liga III – condição envelhecida a  $650^{\circ}C/1000h$ .

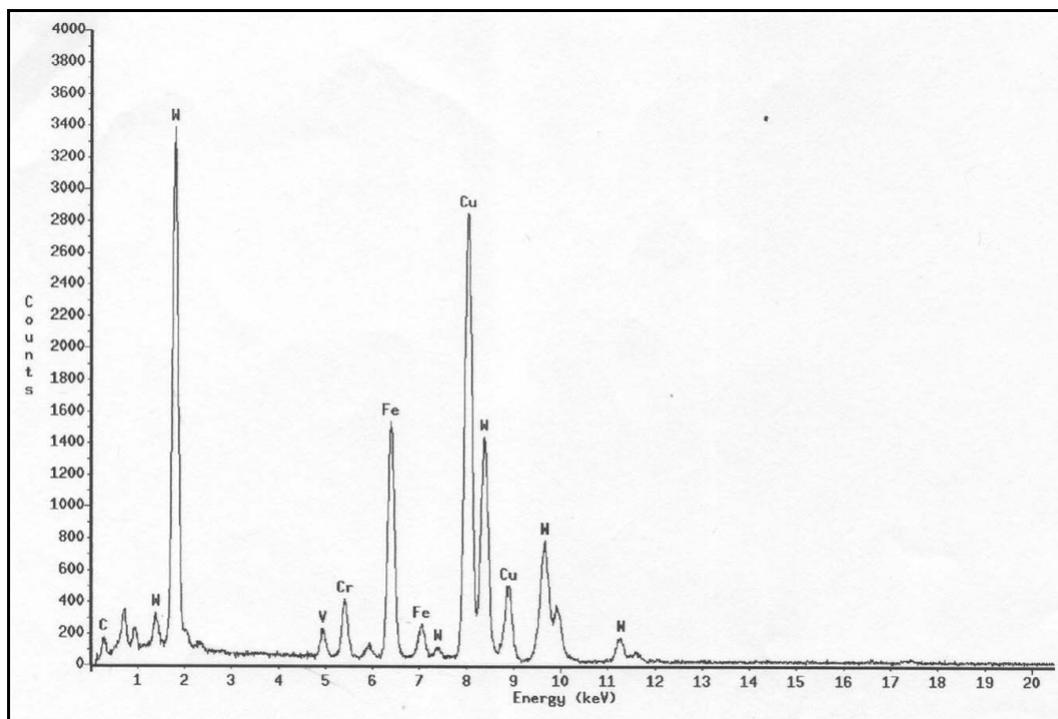
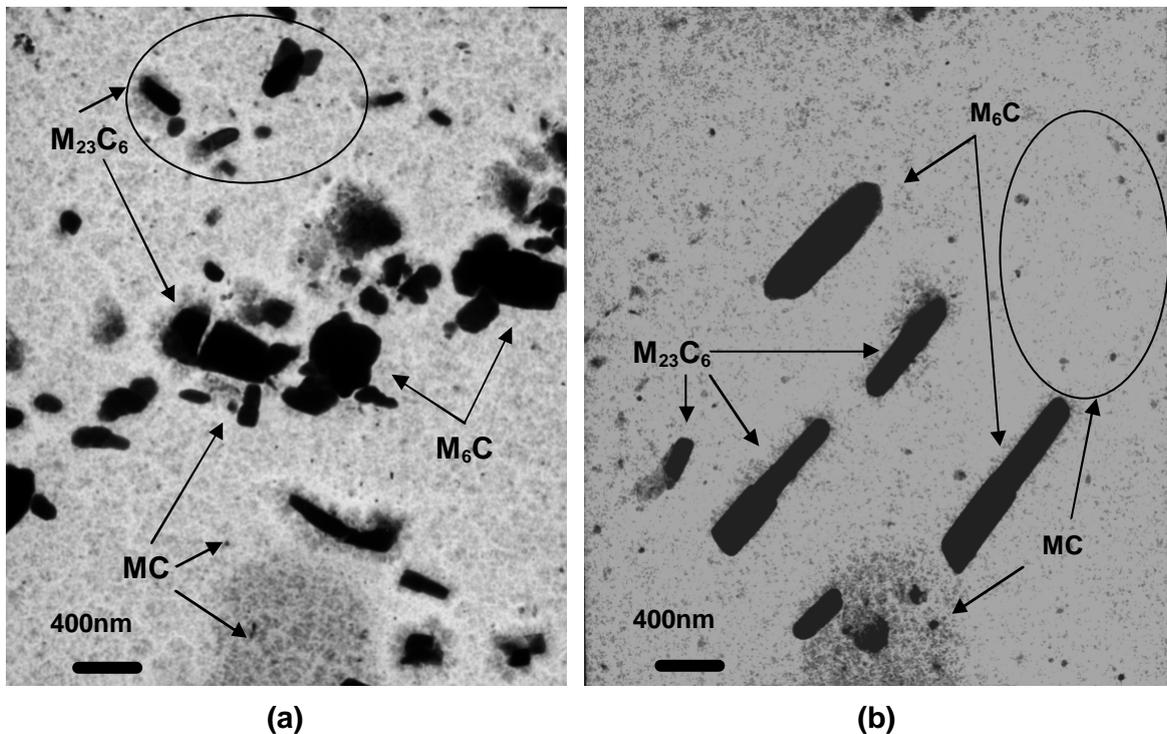


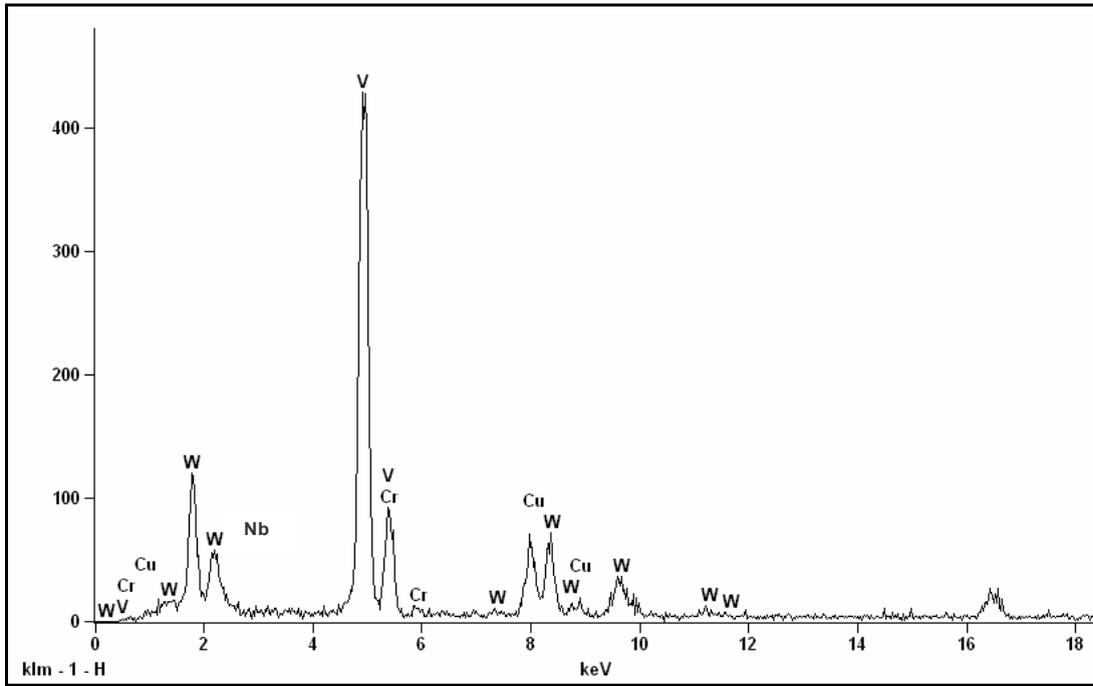
Figura 4.8.57 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_6C$  observados na liga III – condição envelhecida a  $650^{\circ}C/1000h$ .

Complementando a avaliação dos efeitos do tempo de exposição sobre a evolução dos carbonetos, a análise por microscopia eletrônica de transmissão da liga III, envelhecida a 650°C por 5000h, revelou a extinção completa da fase  $M_7C_3$  e a presença das fases  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$  em quantidades equivalentes. Ambas apresentavam-se agrupadas nos contornos de grãos e nas interfaces das ripas de bainita com morfologia irregular e dimensões máximas atingindo 1 $\mu$ m. No interior dos grãos, identificaram-se, basicamente, carbonetos MC com dimensões variando entre 10nm e 100nm.

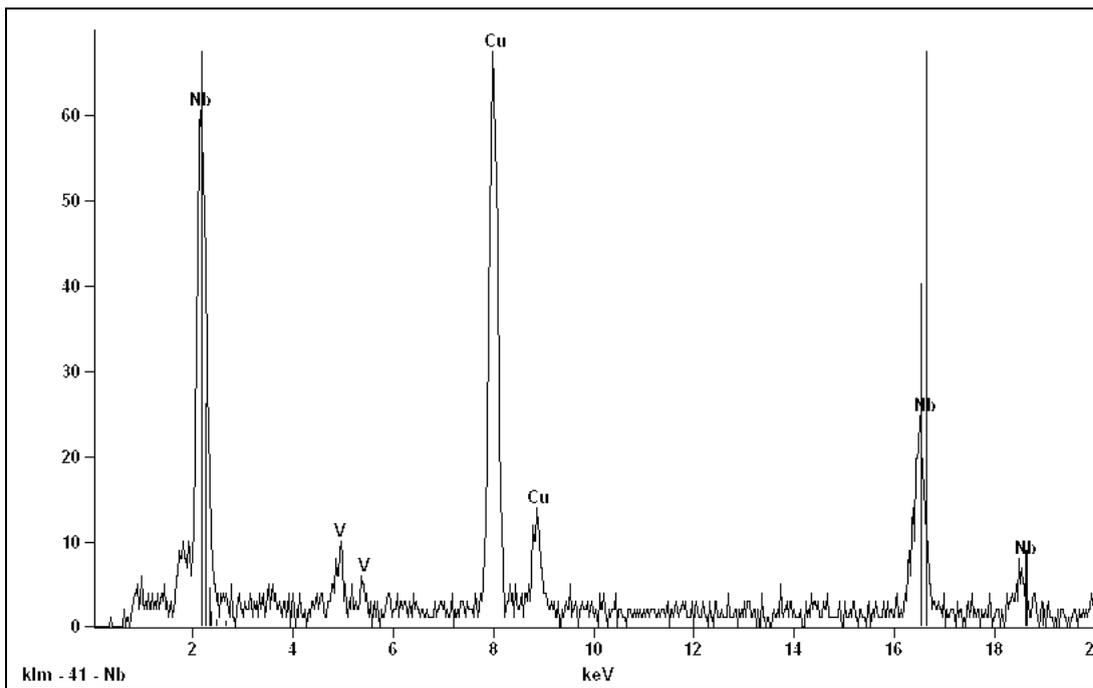
A Figura 4.8.58 apresenta a vista geral da precipitação na liga III envelhecida a 650°C/ 5000h. Os espectros característicos encontram-se representados nas Figuras 4.8.59 a 4.8.61.



**Figura 4.8.58 – Micrografias obtidas por MET apresentando carbonetos extraídos por réplicas de carbono das amostras da liga I, condição envelhecida (650°C/1000h). Podem-se observar os carbonetos nas estequiometrias MC,  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$  nos (a) contornos e (b) interior dos grãos. Ampliação: 25.000x.**



(a)



(b)

Figura 4.8.59 – Espectros de EDS dos carbonetos MC observados na liga III – condição envelhecida a 650°C/5000h. (a) V(Nb)C e (b) Nb(V)C.

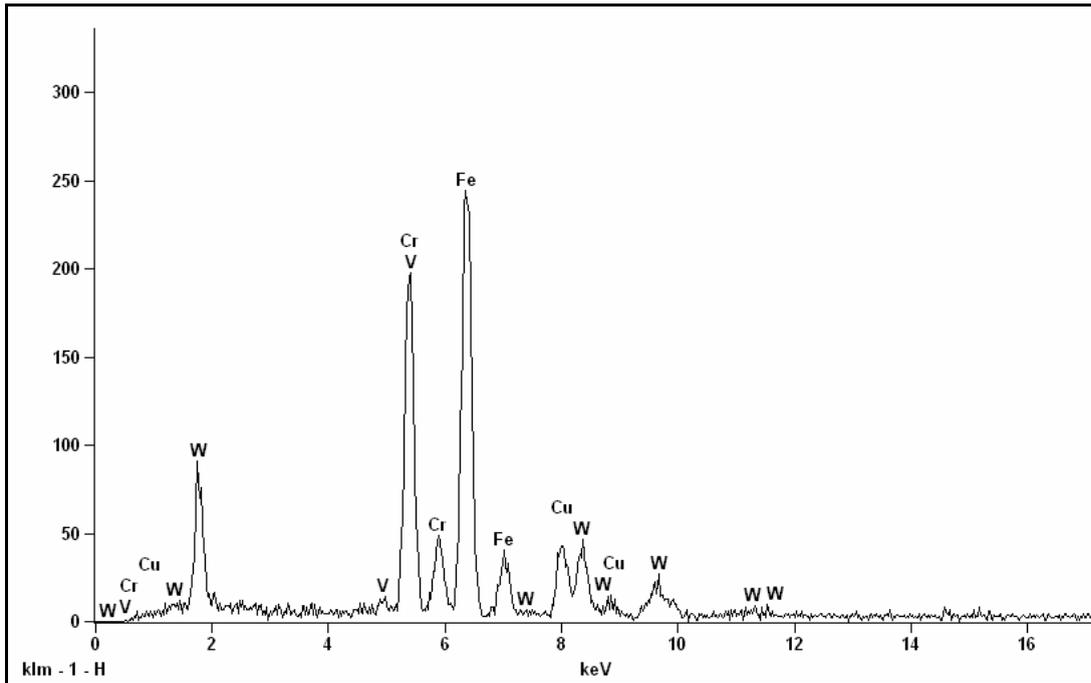


Figura 4.8.60 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_{23}C_6$  observados na liga III - envelhecida a  $650^\circ\text{C}/5000\text{h}$ .

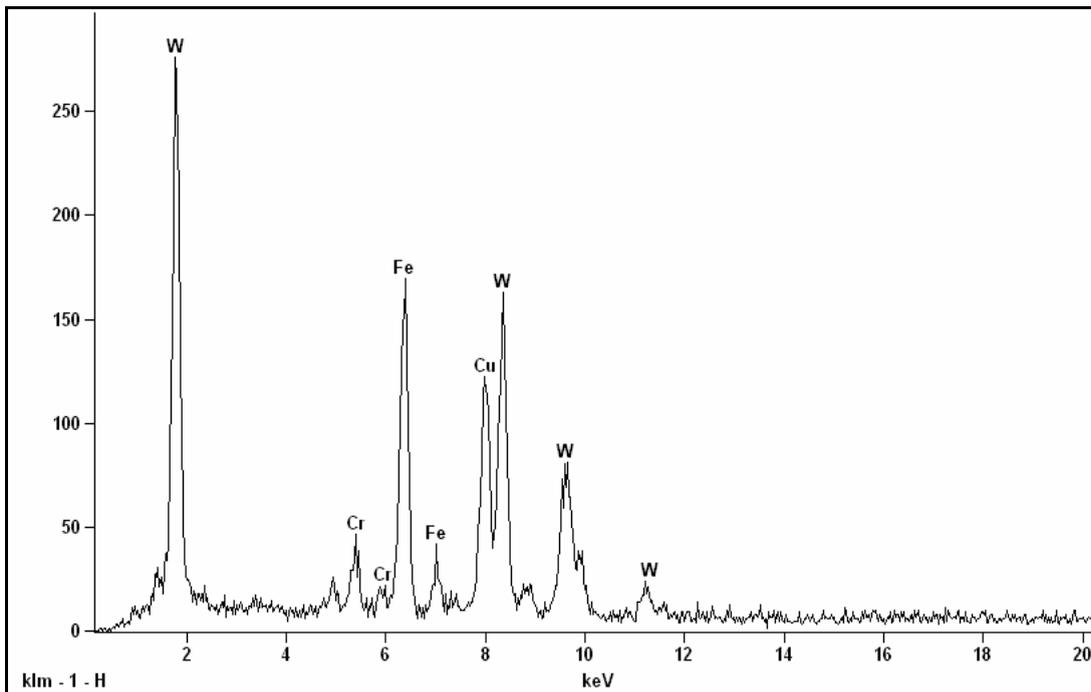


Figura 4.8.61 – Espectro de EDS dos carbonetos  $M_6C$  observados na liga III - envelhecida a  $650^\circ\text{C}/5000\text{h}$ .

A análise por microscopia eletrônica de transmissão permitiu constatar a grande estabilidade das fases MC (V(Nb)C), a exemplo do observado na literatura [44, 47, 53, 63, 65] para as ligas Fe-Cr-W.

Com relação à redução do teor de Mo na composição química, pode-se inferir que contribui para a retirada de W de solução sólida durante o envelhecimento, reduzindo a resistência à fluência da liga. Esta suposição reside no comportamento observado nas três ligas, as quais experimentaram uma redução da resistência à fluência inesperada já após o envelhecimento a 550°C/1000h, se comparadas à condição nova.

Na análise das amostras de folha fina da liga II na condição nova, nas quais foram identificadas grandes quantidades da fase  $\text{Mo}_2\text{C}$ , num estágio pós revenimento, confirmou-se a observação de MYATA et al. [47], relativa à maior afinidade do Mo pelo carbono. Desta forma, pode-se supor que, em uma situação ideal, ao efetuar-se um maior acréscimo de Mo (mantendo o alto teor de W) observar-se-ia, nas regiões de contorno de grão, o molibdênio formando carbonetos ricos em cromo, permitindo a manutenção do W em solução sólida. O projeto da novíssima liga 3Cr-3W(Mo)V de SIKKA e JAWAD [66] aparentemente considera esta linha de raciocínio, uma vez que, basicamente, as alterações de composição química consistem em se manter o teor de tungstênio da liga T23 em 1,75% e aumentar-se o teor de Mo de 0,06% para 0,75%, além de um acréscimo de 0,75% de Cr, justificado pelos melhores resultados obtidos pela formação de bainita acicular ao invés da granular.

Com relação à presença do B, os resultados obtidos nos ensaios sugerem, ainda que estabilize a fase  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , que ele promova, em um primeiro momento, a sua precipitação, uma vez que esta fase foi muito mais freqüentemente observada nas amostras que continham B na sua composição química. Nas amostras da liga II, que não continham este elemento, houve uma paridade entre a precipitação das fases  $\text{M}_7\text{C}_3$  e  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  ao longo do envelhecimento, com uma leve superioridade para a primeira.

A ausência do Boro na composição química da liga II provocou o aparecimento de carbonetos menos estáveis como o  $\text{Mo}_2\text{C}$  e o  $\text{M}_7\text{C}_3$ , que coalesceram após o revenimento sem, entretanto, apresentar influência direta no comportamento de resistência à fluência. A liga I apenas apresenta uma inquestionável melhoria nas propriedades de resistência à fluência nas condições de ensaio a 600°C/150MPa. Este fato aparentemente está relacionado à cinética de evolução dos precipitados nestas condições específicas, isto é, temperatura de ensaio de 600°C e tensões mais baixas, o que condiz com os ensaios verificados na literatura, nas quais as amostras contendo

B, ensaiadas em condições semelhantes [5, 60] apresentaram um aumento da resistência à fluência. Os carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  contendo B tenderiam a coalescer menos, atrasando a retirada de W de solução sólida.

Outro efeito observado foi o aparecimento da precipitação grosseira de carbonetos MC nos contornos de grão da liga II, nas amostras novas. Estes, entretanto, não experimentaram a evolução na frequência de precipitação ou mesmo o coalescimento após os estágios de envelhecimento. Segundo MYIATA et al. [59], maiores teores de B na composição química das ligas 2,25Cr-1,6W-V(Nb) levam à precipitação de um filme fino de carbonetos do tipo MC(V(Nb)C) o que auxiliaria ainda mais no aumento da resistência à fluência.

O W em excesso na liga III provoca uma intensa precipitação de carbonetos  $M_4C_3$  e  $M_{23}C_6$  ricos neste elemento, nos contornos e no interior dos grãos, nas interfaces das ripas de bainita. Esta precipitação excessiva, de um modo geral, não promove o aumento da resistência à fluência. Com relação aos ensaios nas ligas I, II e III envelhecidas, a manutenção dos valores de resistência à fluência, mesmo a 550°C/1000h, não foi verificada. Dentre as três ligas, apenas a liga III apresentou uma redução nesta propriedade menos intensa do que as demais. Isto pode estar relacionado à maior quantidade de carbonetos contendo W precipitados. Entretanto, mais uma vez, este efeito é restrito a uma condição de ensaios específica.

O papel desempenhado pelos carbonetos  $M_4C_3$  e  $M_{23}C_6$  nos aços Fe-Cr-W(V) envelhecidos, tem maior relação com um efeito deletério do que com a manutenção da resistência à fluência. Mínimas alterações na sua composição, no sentido de enriquecimento de outros elementos substitucionais, que não o Fe ou o Cr, e o aumento da sua quantidade, mesmo com dimensões reduzidas ou mesmo o seu coalescimento, são acompanhadas pela redução da resistência à fluência, numa relação direta com a retirada de átomos de W da matriz, nas adjacências dos contornos de grão e das zonas de interface das ripas de bainita. Aparentemente, os únicos carbonetos com papel definido na manutenção da resistência à fluência são os MC - (V,Nb)C, que se mantiveram estáveis ao longo da submissão das ligas a condições críticas de temperatura, a exemplo do detectado por ZHU [58], ABE [65] e BADESHIA [63].

As fases identificadas neste estudo como MC são, na verdade, de dois tipos: (V,Nb)C e (V,Nb)N e são eventualmente designadas na literatura como fases MX.

Segundo alguns autores [48, 65], as fases MX compostas prioritariamente por nitretos tendem a coalescer durante o tratamento térmico de revenimento e não atuam efetivamente no endurecimento por precipitação. As fases responsáveis pelo aumento e manutenção da resistência à fluência seriam os carbonetos (V,Nb)C observados nas três ligas e que possuíam diâmetros próximos a 10nm [47]. A confirmação desta observação requer a análise das figuras de difração de ambas as fases MX.

Convém ressaltar, que as fases MX observadas nas três ligas aparentemente não sofreram coalescimento ao longo dos tratamentos térmicos de envelhecimento. Foi possível identificar uma frequência de precipitação semelhante de carbonetos MC (V,Nb)C com diâmetros próximos a 10nm (e comprimentos de até 50nm), desde a condição nova (normalizada e revenida) até a condição de envelhecimento de 650°C por 5000h.

## **4.9 - Sumário**

### **Fabricação**

Três ligas foram fundidas, em forno elétrico com proteção de argônio, em lingotes de 50Kg e posteriormente forjadas a quente em barras cilíndricas de 25mm de diâmetro, que sofreram, como etapa final de fabricação, o tratamentos térmico de normalização a 1060°C por 1h, seguido de resfriamento ao ar e revenimento a 760°C por 2h. Os exames macrográficos revelaram estruturas homogêneas e sem defeitos. A composição química das três ligas (I, II e III) foi baseada na norma ASTM A213, especificamente para o aço T23 (2,25Cr-1,6W-V(Nb)), alterando-se, como parâmetros de estudo, a concentração de W para um teor mais elevado (2,54% em peso) para a liga III e ausência de B para a liga II, além de um teor de Mo reduzido para 0,02% para as três ligas. As ligas do presente trabalho foram identificadas genericamente pela expressão Fe-Cr-W(V).

### **Caracterização das ligas fabricadas**

As estruturas metalográficas de todas as ligas são compostas por bainita granular, diferenciadas apenas pelas características da precipitação dos carbonetos, decorrente das alterações na composição química. São elas:

**a) liga I** – fina dispersão de carbonetos V(Nb)C ao longo de toda a microestrutura, reduzida precipitação grosseira nos contornos de grão da austenita prévia, composta basicamente por carbonetos nas estequiometrias  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  (maior quantidade) agrupados e no interior dos grãos, isolados e precipitados grossos da fase  $M_7C_3$ , nos contornos das ripas de bainita.

**b) liga II** – fina dispersão de carbonetos V(Nb)C ao longo de toda a microestrutura, precipitação nos contornos de grão ligeiramente mais intensa do que na liga I, composta por carbonetos grosseiros do tipo V(Nb)C e, ao contrário das demais ligas (I e III), observaram-se carbonetos na estequiometria  $Mo_2C$  em uma grande faixa de tamanhos. Além destes, observou-se a precipitação da fase  $M_7C_3$ .

**c) liga III** – fina dispersão de carbonetos V(Nb)C ao longo de toda a microestrutura, precipitação grosseira, muito mais intensa do que nas demais ligas estudadas, composta por quantidades equivalentes das fases  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  e rara presença da fase  $M_6C$  nos contornos dos grãos e  $M_7C_3$  no seu interior, localizadas prioritariamente nos contornos das ripas de bainita.

As análises microestruturais efetuadas nas amostras na condição nova, fraturadas nos ensaios de fluência, revelaram, conforme o esperado, vazios nos contornos de grão e o descolamento dos contornos nas regiões adjacentes à superfície de fratura.

A exemplo do que ocorre para o aço T23, comparando-se com os melhores resultados de propriedades mecânicas observados na literatura para o aço T22, a tensão limite de resistência das ligas fabricadas foi superior em cerca de 20%, enquanto a tensão limite de escoamento superou a dos aços 2,25Cr-1Mo (T22) em 80%.

Os ensaios de dureza Vickers não revelaram alterações significantes entre as três ligas na condição nova.

Os resultados dos ensaios de fluência demonstraram, para a condição de ensaio a  $600^\circ\text{C}/150\text{MPa}$ , uma grande superioridade para a liga I. Entretanto, de um modo geral, observou-se a equivalência entre os valores obtidos para as três ligas analisadas com os resultados dos ensaios de fluência da liga T23. Na comparação com a liga T22, observa-se que, até  $500^\circ\text{C}$ , esta não é superada significativamente pelas demais. Entretanto, a partir de  $550^\circ\text{C}$ , os benefícios das ligas Fe-Cr-W(V) são caracterizados

por um ganho de aproximadamente 50°C nas temperaturas de operação para uma mesma tensão.

### **Tratamentos de envelhecimento**

Os tratamentos térmicos de envelhecimento simularam as condições críticas de operação observadas nas plantas termelétricas. Atualmente, as temperaturas máximas situam-se na faixa de 550°C. A opção pela temperatura de 600°C adveio da proximidade com o limite de operação empírico para os aços ferríticos com teores de Cr inferiores a 12%, no âmbito da resistência à corrosão a quente. A 650°C, procurou-se extrapolar os efeitos da degradação promovida pelas altas temperaturas de trabalho sobre a resistência à fluência, de modo a tornar claramente perceptíveis alterações microestruturais e mecânicas, que não tivessem sido detectadas nas demais condições de ensaio. Todas as três ligas foram submetidas às três temperaturas acima apresentadas por tempos de 1000h, 3000h e 5000h.

Os tratamentos de envelhecimento artificial promoveram um leve e gradual aumento na frequência de precipitação e coalescimento dos carbonetos metaestáveis, prioritariamente nos contornos de grão. Entretanto, a sua característica mais marcante foi a evolução destes carbonetos para estequiometrias mais estáveis, às expensas da retirada de W da solução sólida, com conseqüente redução da resistência à fluência.

### **Caracterização do material envelhecido**

Para as condições de envelhecimento estudadas em todas as ligas, as únicas alterações significantes nas microestruturas observadas estão relacionadas basicamente à evolução e ao coalescimento dos precipitados nos contornos de grão e no seu interior e nos contornos das ripas de bainita.

A evolução da precipitação dos carbonetos nas ligas I e II divergem do coalescimento dos carbonetos nas amostras ensaiadas já a 550°C/1000h, experimentado pela liga II.

Nas demais condições, para ambas as ligas, foram observadas pequenas alterações no coalescimento dos precipitados localizados nos contornos dos grãos e nas ripas da bainita. A fina dispersão de precipitados do tipo V(Nb)C não apresentou alterações significativas ao longo dos estágios de envelhecimento.

A análise microestrutural revelou, a exemplo da condição nova, uma intensa precipitação na liga III, muito superior à detectada nas ligas I e II. A 550°C/1000h, já se verificou o coalescimento dos carbonetos precipitados nos contornos de grãos e nas ripas da bainita. A 600°C/1000h, não se observaram alterações na comparação com o envelhecimento a 550°C/1000h. Por outro lado, a 650°C/1000h, se observou um coalescimento mais efetivo dos precipitados. A 600°C/5000h e a 650°C/5000h, este efeito de coalescimento foi ainda mais pronunciado. A exemplo das ligas I e II, mesmo nas condições mais críticas de envelhecimento, foi observada uma fina dispersão de carbonetos do tipo (V,Nb)C.

Os ensaios de dureza Vickers revelaram uma tendência para a redução dos valores ao longo do tempo de exposição a altas temperaturas. Entretanto, estas reduções foram insignificantes para o desenvolvimento de um modelo que as correlacionassem com a perda de resistência à fluência.

Os ensaios de fluência executados sobre as ligas envelhecidas por 1000h a 550°C, 600°C e 650°C revelaram que apenas 1000h a 550°C já foram suficientes para que as três ligas experimentassem uma considerável redução das propriedades de resistência à fluência. A única ressalva foi a menor redução na resistência à fluência, nesta condição de envelhecimento, observada para a liga III. A 650°C, os três materiais encontravam-se muito degradados.

### **Evolução dos carbonetos precipitados nas ligas I, II e III.**

A seguir, encontra-se a descrição da evolução dos carbonetos precipitados nas ligas I, II e III ao longo dos estágios de envelhecimento.

#### **Liga I**

A análise das amostras da liga I, por microscopia eletrônica de transmissão, revelou, além da fina dispersão de carbonetos MC, em um primeiro momento nos contornos de grão, uma pequena quantidade de carbonetos nas estequiometrias  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  (maior quantidade) agrupados. No interior dos grãos, se observaram carbonetos  $M_7C_3$  isolados, em maior quantidade do que a detectada nos contornos de grão. Após o envelhecimento a 550°C/1000h, verificou-se um aumento na quantidade das fases  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  (maior quantidade) nos contornos de grão. Já no interior não houve variação na natureza da precipitação. Após 1000h a 600°C, a liga I

experimentou o aparecimento de alguns carbonetos com a estequiometria  $M_6C$  nos contornos dos grãos, geralmente agrupados às fases  $M_{23}C_6$ . Além destas, verificou-se a reduzida presença das fases  $M_7C_3$ , contendo um maior teor de W dissolvido. No interior dos grãos, verificou-se um aumento na quantidade de carbonetos na estequiometria  $M_7C_3$  clássicos. Após  $650^\circ\text{C}/1000\text{h}$ , a única diferença em relação ao envelhecimento a  $600^\circ\text{C}/1000\text{h}$ , foi, o aumento na quantidade das fases  $M_6C$  e  $M_7C_3$ , modificada pela maior quantidade de W dissolvido.

## Liga II

Nas amostras novas da liga II, foram detectados carbonetos  $Mo_2C$  em uma grande faixa de tamanhos e a precipitação da estequiometria  $M_7C_3$ . Além destes, foram observados carbonetos grosseiros do tipo MC, basicamente nos contornos de grão, e uma fina dispersão de carbonetos MC, no interior dos grãos, mantendo-se ambos em quantidades e dimensões pouco variáveis ao longo de todos os estágios de envelhecimento. Após  $1000\text{h}/550^\circ\text{C}$ , se observou, nos contornos de grãos, a maior precipitação da fase  $M_7C_3$  na comparação com as amostras novas e o aparecimento da fase  $M_{23}C_6$ . No interior dos grãos, foram detectados carbonetos  $M_7C_3$ , isolados. No envelhecimento a  $600^\circ\text{C}/1000\text{h}$ , verificou-se a evolução dos carbonetos, representada pelo aparecimento da estequiometria  $M_6C$ , nos contornos de grão, geralmente aglutinados às fases  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$ , as quais se apresentaram em quantidades praticamente equivalentes, com uma pequena superioridade para a fase  $M_7C_3$ . Entretanto, a exemplo da liga I, esta apresentava um teor de W muito superior ao verificado nas demais análises, aproximando-se da estequiometria  $M_{23}C_6$ . No interior dos grãos, foram observados carbonetos  $M_7C_3$  clássicos e raros carbonetos  $M_{23}C_6$  isolados. Decorridas  $1000\text{h}$  a  $650^\circ\text{C}$ , verificou-se o aumento na quantidade relativa de carbonetos  $M_6C$ , geralmente agrupados às estequiometrias  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  nos contornos de grão.

## Liga III

A liga III se caracterizou pela precipitação mais intensa, na comparação direta com as ligas I e II. Entretanto, a fina dispersão de carbonetos MC, ao longo de todo o envelhecimento, era semelhante à observada nas demais ligas. Foram identificados, ainda, precipitados nas estequiometrias  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$ , geralmente agrupados e  $M_6C$  nos contornos de grão. No interior dos grãos, foram detectados carbonetos nas estequiometrias  $M_7C_3$  em grande quantidade. No envelhecimento a  $550^\circ\text{C}$  por  $1000\text{h}$ ,

as amostras experimentaram um equilíbrio entre a frequência de precipitação nos contornos e no interior dos grãos (nas ripas de bainita) das estequiometrias  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  em quantidades equivalentes. Foram observados, ainda, raros carbonetos  $M_6C$  nos contornos de grão, envolvidos por intensa precipitação da fase  $M_{23}C_6$ . Nas amostras ensaiadas a  $600^\circ\text{C}/1000\text{h}$ , os contornos de grãos apresentavam carbonetos dos tipos  $M_7C_3$  e uma maior quantidade da estequiometria  $M_{23}C_6$ . Além destes, foram observados vários carbonetos  $M_6C$ , em quantidade superior à detectada na condição de envelhecimento a  $550^\circ\text{C}/1000\text{h}$ . No interior dos grãos, observaram-se as fases  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  isoladas. Ao contrário do verificado na análise no MEV, na análise das amostras envelhecidas a  $650^\circ\text{C}/1000\text{h}$ , através do MET, não se detectou o coalescimento dos carbonetos, na comparação com a condição de envelhecimento a  $600^\circ\text{C}/1000\text{h}$ . As alterações detectadas foram a presença de poucos carbonetos dos tipos  $M_7C_3$  clássicos no interior dos grãos, a sua quase extinção nos contornos dos grãos, além do aumento progressivo da quantidade de carbonetos  $M_6C$ , atingindo proporções equivalentes à da estequiometria  $M_{23}C_6$ .

Complementando a avaliação dos efeitos do tempo de exposição sobre a evolução dos carbonetos, a análise por microscopia eletrônica de transmissão da liga III, envelhecida a  $650^\circ\text{C}$  por  $5000\text{h}$ , revelou a extinção completa da fase  $M_7C_3$  e a presença das fases  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$  em quantidades equivalentes. Ambas apresentavam-se agrupadas nos contornos de grãos e nas interfaces das ripas de bainita.

Os carbonetos  $M_6C$ , com diâmetros próximos a  $10\text{nm}$ , observados em todas as ligas ao longo dos estágios de envelhecimento, são, aparentemente, os únicos carbonetos com papel efetivo na resistência à fluência.

### **Síntese do efeito do B**

Pelos resultados das análises, particularmente para a comparação entre as ligas I, contendo B e a liga II, sem o elemento, pode-se inferir que o B facilite a formação de carbonetos mais estáveis, com menores dimensões e iniba a formação de blocos grosseiros da fase  $M_6C$ . Na liga III, que também contém B, a maior dimensão dos carbonetos precipitados provavelmente ocorreu pela quantidade insuficiente deste, em função da excessiva precipitação observada.

## Síntese do efeito do W

Os ensaios executados neste trabalho corroboraram o papel do W, em solução sólida, como o principal responsável pelo aumento e pela manutenção da resistência à fluência em altas temperaturas nas ligas Fe-Cr-W(V).

A evolução dos carbonetos de Cr, às expensas da retirada de W da matriz, prioritariamente nas adjacências dos contornos de grão, é o principal mecanismo de degradação em altas temperaturas observado nas três ligas.

A maior quantidade de W na liga III acarretou uma intensa precipitação de carbonetos  $M_2C_3$  e  $M_{23}C_6$  ricos neste elemento, nos contornos dos grãos e no seu interior, sem alterações significativas na resistência à fluência.

A Figura 4.8.62 representa esquematicamente os tópicos avaliados cujos resultados concretos obtidos no final do estudo, atenderam aos objetivos da tese. Já a Figura 4.8.63 apresenta as peças que não se encaixaram: as tentativas de correlação entre a degradação da resistência à fluência e a dureza Vickers, e a exposição contínua em altas temperaturas acarretando uma degradação microestrutural significativa.

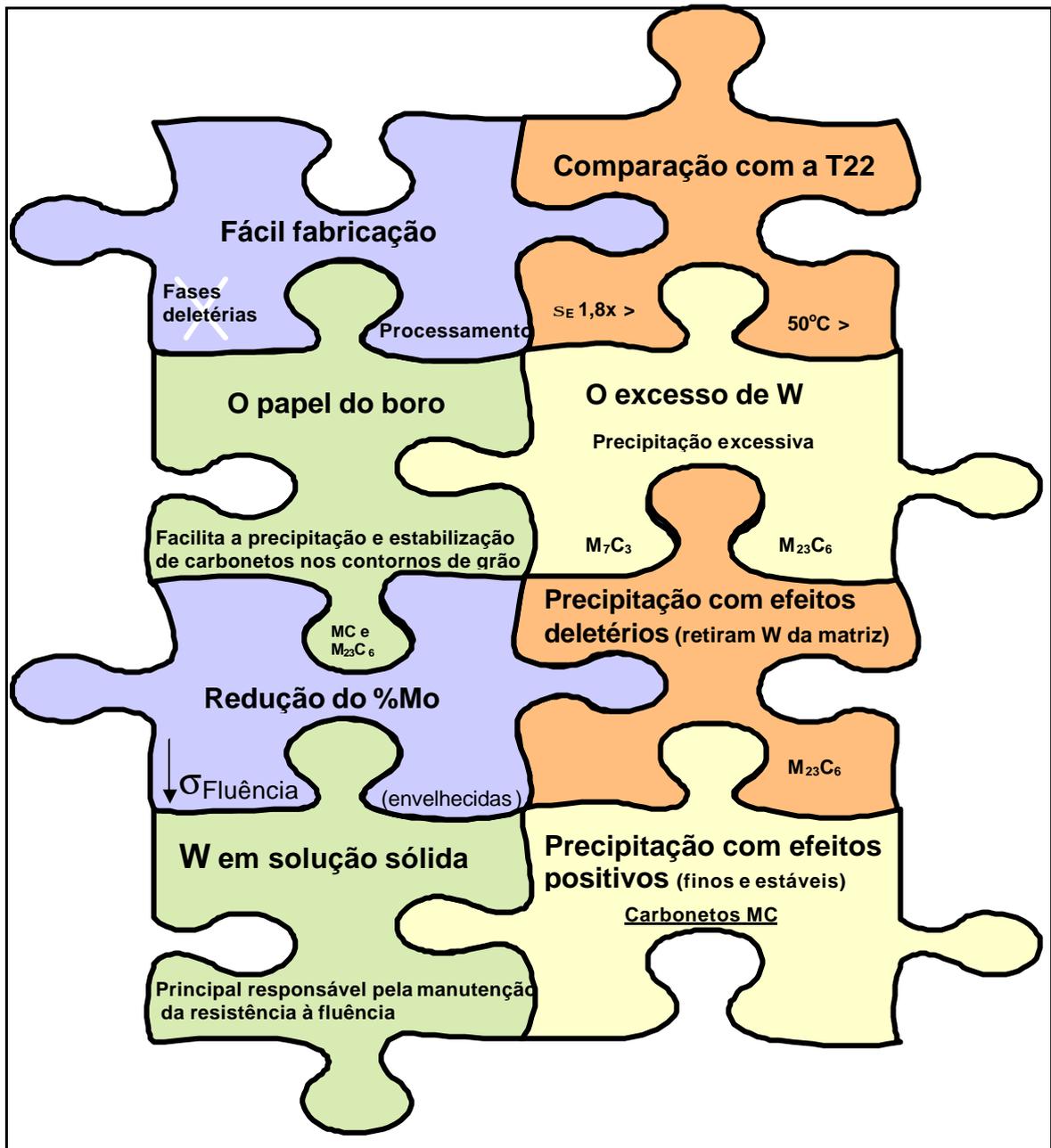
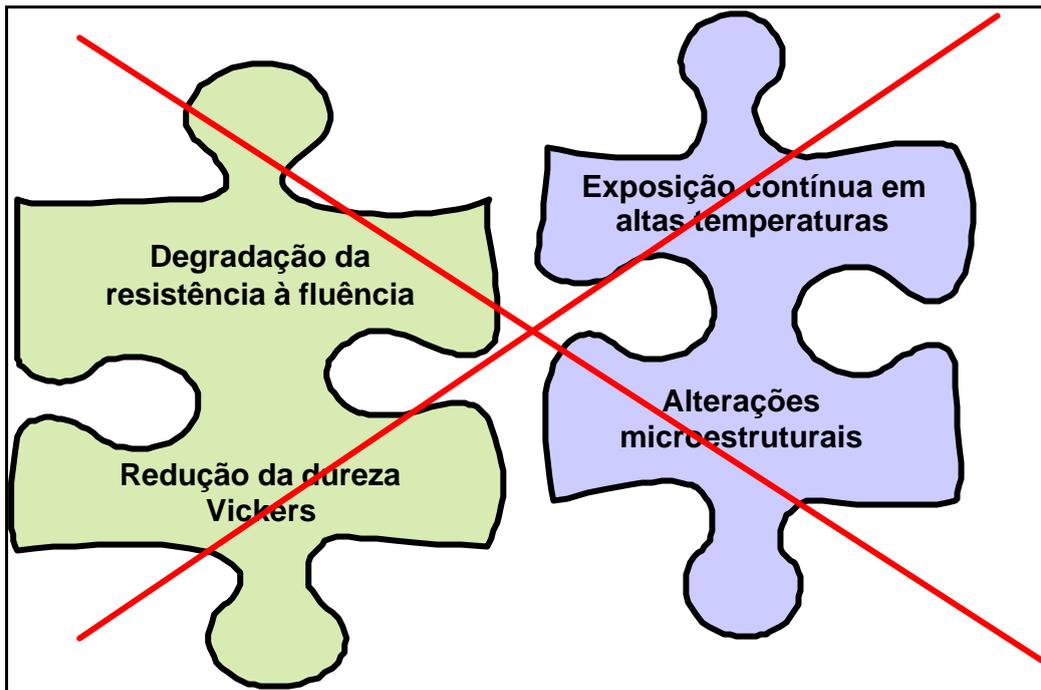


Figura 4.8.62 – Representação esquemática dos temas que encontraram respostas concretas ao final dos estudos realizados.



**4.8.63 – Representação esquemática das tentativas de correlação que não atingiram os objetivos almejados neste estudo.**

#### **Considerações finais e recomendações**

Os resultados demonstraram que, mesmo com as alterações de composição química promovidas, as três ligas fabricadas apresentaram propriedades de resistência mecânica e de resistência à fluência comparáveis à ASTM A213 T23 e consideravelmente superiores às da liga ASTM A213 T22. O B presente em duas ligas atua na estabilização dos carbonetos  $M_{23}C_6$  e MC e o aumento do teor de W leva a uma precipitação excessiva de carbonetos nas estequiometrias  $M_{23}C_6$  e  $MC_3$ , sem benefícios claros para a resistência à fluência. A redução do teor de Mo aparentemente promove a diminuição da resistência à fluência após o envelhecimento, por facilitar como conseqüência a retirada de W da solução sólida.

A busca por metodologias de correlação entre a perda da resistência à fluência com as alterações microestruturais e com as reduções consistentes dos valores de dureza Vickers, a exemplo dos aços perlíticos, não logrou êxito, em função das tênues variações microestruturais e de dureza observadas, nos aços bainíticos produzidos, ao longo das mais críticas condições de envelhecimento.

De forma a aumentar o conhecimento sobre a família das ligas Fe-Cr-W(V), baseadas na liga ASTM A213 T23, sugere-se a fusão de uma nova liga de composição química semelhante à da liga I, fabricada para este trabalho, tendo como alteração principal a elevação do teor de Mo para 0,8%. Esta alteração terá por objetivo induzir a precipitação de carbonetos de Cr, dissolvendo Mo ao invés de W, pela maior afinidade do Mo com o C. Desta forma, em tese, seria atrasada a retirada de W da solução sólida.

Um estudo a ser executado previamente à sugestão acima, seria a submissão da liga ASTM A213 T23 (comercial) aos estágios de envelhecimento por 1000h a 550°C, 600°C e 650°C, experimentados pelas ligas I, II e III, e posterior submissão da liga a ensaios de fluência nas mesmas condições observadas neste trabalho para as ligas envelhecidas. Desta forma, poderia ser avaliado, de maneira consistente, o efeito da diminuição dos teores de Mo na composição química das três ligas estudadas.

## 5 – CONCLUSÕES

A substituição do Mo pelo W, nas ligas Fe-Cr-W(V), deu origem a ligas de fácil fabricação, não acarretando o aparecimento de fases segregadas deletérias, nem se traduzindo em qualquer dificuldade de processamento mecânico.

Na comparação direta com a liga ASTM A213 T22, os ensaios de tração realizados neste estudo corroboram que as ligas baseadas na ASTM A213 T23, na qual, a princípio se enquadrariam as ligas Fe-Cr-W(V) aqui estudadas, apresentam tensões limites de escoamento 80% maiores. Os resultados dos ensaios de fluência indicaram que a partir de 550°C, as ligas Fe-Cr-W(V) produzidas apresentam, para uma mesma tensão de trabalho, a possibilidade de operação em temperaturas 50°C superiores.

A tentativa de correlacionar diretamente os valores de dureza Vickers à degradação por fluência não surtiu efeito, uma vez que esta perda da resistência nas ligas bainíticas obtidas não encontraram correspondência com uma redução consistente da dureza. Da mesma forma, a busca por uma metodologia baseada na microscopia ótica que estabelecesse patamares claros de degradação microestrutural em função da exposição contínua em altas temperaturas foi inócua, pois as alterações foram extremamente discretas, restritas ao ligeiro coalescimento, em escala nanométrica e à evolução dos carbonetos de Cr menos estáveis.

As alterações de composição química experimentadas nas três ligas não revelaram o aparecimento de uma liga dominante, no âmbito de maior resistência à fluência. O papel do B se resume a facilitar a precipitação e a estabilização de carbonetos mais estáveis nos contornos de grão, como os  $M_{23}C_6$  e os finos MC. O W em excesso promove a precipitação excessiva de carbonetos  $M_{23}C_6$  e  $M_7C_3$  de maiores dimensões, com benefícios não significantes sobre a resistência à fluência. Em função desses resultados, pode-se inferir que um teor de Mo mais elevado, próximo às concentrações típicas dos aços Cr-Mo, aparentemente seria necessário para facilitar a precipitação dos carbonetos metaestáveis, visando à manutenção do W em solução sólida, em função do molibdênio ter maior afinidade com o C.

O W em solução sólida é o principal responsável pela resistência à fluência nas ligas Fe-Cr-W(V). O papel desempenhado pelos carbonetos  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  nas ligas envelhecidas tem uma clara relação com um efeito deletério na resistência à fluência. Mínimas alterações na sua composição, no sentido de enriquecimento de outros elementos substitucionais, que não o Fe ou o Cr, e o aumento da sua quantidade, mesmo com dimensões reduzidas ou mesmo o seu coalescimento, são acompanhadas pela redução da resistência à fluência. Essa observação tem uma relação direta com a retirada de átomos de W da matriz, nas adjacências dos contornos de grão e das zonas de interface das ripas de bainita.

Aparentemente, os únicos carbonetos com papel definido na manutenção da resistência à fluência nas ligas estudadas são os do tipo MC, os quais se mantiveram estáveis ao longo da submissão das ligas a condições críticas de temperatura.

## 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DE ALMEIDA, L.H., FURTADO, H.C., LE MAY, I., “Aços Ferríticos Cr-Mo”, *Anais do I Simpósio nacional Sobre Aços: Perspectiva para os próximos 10 anos*, pp.1-10, Rio de Janeiro, Novembro 2002.
- [2] VISWANATHAN, R., BAKKER, W.T., “Materials for Boilers in Supercritical Power Plants” In: *Proceedings of 2000 International Joint Power Generation Conference*, pp. 1-22, Miami Beach, July 2000.
- [3] MARSHALL, A. W., ZHANG, Z., HOLLOWAY, G. B. “Welding Consumables for P92 and T23 Creep Resisting Steels”, *Welding and Repair Technology for Power Plants, 5<sup>th</sup> International EPRI RRAC Conference*, 1-17, Point Clear, Alabama, USA, 27 June 2002.
- [4] *Development of a New Class of Fe-3Cr-W(V) Ferritic Steels for Industrial Process Applications*, In: Industrial Materials for the Future – Project Fact Sheet, Department of Energy, USA, 2001, <http://www.oit.doe.gov/imf/factsheet/hooter.pdf>
- [5] MASUYAMA, F., YOKOYAMA, T., SAWARAGI, A., “Development of Tungsten Strengthened Low Alloy Steel with Improved Weldability”, In: *Materials for Advanced Power Engineering*, Kluwer Academic Publishers, pp: 173-181, Netherlands, 1994.
- [6] LUNDIN, C. D., LIU, P. AND CUI, Y., “A Literature Review on Characteristics of High Temperature Ferritic Cr-Mo steels and weldments”, *WRC Bulletin*, n. 454, pp. 1-36, 2000.
- [7] COPELAND, J.F., LICINA, G.J., “A Review of 2 ¼ Cr-1Mo Steels for Steam Generator Application”, *Symposium on Structural Materials for Service at Elevated Temperatures in Nuclear Power Generation*, ASME, Houston, 1975.
- [8] JONES, W. R., AVYLE, V. D., “Substructure and Strengthening Mechanisms in 2,25Cr-1Mo Steel at Elevated Temperatures”, *Metallurgical Transactions A* v. 11A(8), pp. 1275-1286, 1980.

- [9] KLUEH, R. L., "The effect of Carbon on 2,25Cr-1Mo Steel (II), Creep Rupture Properties", *Journal of Nuclear Materials*, v. 54, pp. 53-63, 1974.
- [10] LUNDIN, C.D., KELLEY, S.C., MENON, R., "Stress Rupture Behaviour of Postweld Heat Treated 2 ¼-1Mo Steel Weld Metal", WRC Bulletin, n. 315, pp. 1-66, June 1986.
- [11] ARGENT, B. B., NIEKERK, V., REDFERN, G. A., "Creep of Ferritic Steels", *JISI*, v. 208, pp. 830-843, 1970.
- [12] Nippon Steel Corporation, "Data Package for NF 616 Ferritic Steel (9Cr-0,5Mo-1,8W-Nb-V)", *Technical Report*, 2<sup>nd</sup> Edition, March, 1994.
- [13] LIU, X.Y., FUJITA, T., "Development of High Strength Ferritic Heat Resistant Steels". In: *Proceedings of the Fifth International Conference on Creep of Materials*, pp. 441-445, Lake Buena Vista, May 1992.
- [14] HASHIMOTO, K., TOKUNO, K., HAMADA, K., TSUCHIDA, "Creep Embrittlement of V-Modified 2,25Cr-1Mo Steels", *The 1992 Pressure Vessels and Piping Conference, PVP*, v. 239, pp. 81-87, New Orleans, Louisiana, June 21-25, 1992.
- [15] OHGAMI, M., MIMURA, H. FUJITA, T., "Creep Rupture Properties and Microstructures of a New Ferritic W Containing Steel, In: *Proceedings of the Fifth International Conference on Creep of Materials*, pp. 69-73, Lake Buena Vista, May 1992.
- [16] PARK, J. S., KIM, S. J., LEE, C. S. "Effect of W Addition on the Low Cycle Fatigue Behaviour of High Cr Ferritic Steels", *Materials Science & Engineering A* v. A298, pp. 127-136, 2000.
- [17] PILLING, J., RIDLWY, N., AND GOOCH, D.J., "The Effect of Titanium on Creep Strength in 2,25%Cr-1Mo Steels", *Metallurgical Transactions A*, v. 14A, n° 7, pp.1443-1449, 1983.
- [18] ISEDA, A., SAWARAGI, Y., KATO, S., MASUYAMA, F., "Development of a New 0,1C-11Cr-2W-0,4Mo-1Cu Steel for Large Diameter and Thick Wall Pipe of Boilers", *Fifth International Conference on Creep Materials*, pp. 389-397, Lake Buena Vista, Florida, USA. 18-21 may, 1992.

- [19] HATTESTRAND, M., SCHWIND, M., ANDREN, H.O., "Microanalysis of 912% Chromium Steels P92 and P122". In: *Proceedings of the International Symposium on Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation*, pp. 199-211, San Sebastián, April 1998.
- [20] HIDAKA, K., FUKUI, Y., NAKAMURA, S., KANEKO, R., TANAKA, Y., FUJITA, T. "Development of Heat Resistant 12% CrWCoB Steel Rotor for USC Power Plant", In: *Proceedings of the Fifth International Conference on Creep of Materials*, pp. 418-427, Lake Buena Vista, May 1992.
- [21] FARRAR, J. C. M., ZHANG, Z., MARCHAL, A. W., "Welding Consumables for P (T)-91 Creep Resisting Steels", *Welding and Repair Technology for Power Plants, Third International Conference*, Marriot's Camelback Inn Scottsdale, AZ, USA, June 9-12, 1998.
- [22] NELL, W. F., PE, JR., GANDY, D. W., "Advanced IN P(T)-91 Welding Using Flux and Metal Cored Wires", *Welding and Repair Technology for Power Plants, Third International Conference*, Marriot's Camelback Inn Scottsdale, AZ, USA, June 9-12, 1998.
- [23] TSUCHIDA, Y., YAMABA, R., TOKUNO, K., HASHIMOTO, K., OGAWA, T., TAKEDA, T., "BOP Manufacturing and Properties of ASTM A 387 Grade 91 Steel Plates", the 1990 Pressure Vessels and Piping Conference, pp. 105-114, Nashville, Tennessee, June 17-21, 1990.
- [24] KAMEDA, J. "Long Term Creep Resistant and Microstructural Stability of Ferritic Heat Resistant Steels", *Office of Naval Research International Field Office*, <http://ehis.navy.mil/onrnews.htm>, pp. 1-9, 2001.
- [25] HORIUCHI, T., IGARASHI, M., ABE, F. "Improved Utilisation of Added B in 9Cr Heat-Resistant Steels Containing W", *ISIJ International*, v. 42, Supplement, pp. S67-S71, 2002.
- [26] MIYAZAKI, M., YAMADA, M., TSUDA, Y. and ISHII, R., "Advanced Heat Resistant Steels for Steam Turbines", *Advanced Heat Resistant Steels for Power Generations*, Miramar, San Sebastian, Spain, 27-29 April 1998.

- [27] ANDREWS, K.W., HUGHES, H., "Hexagonal carbide and nitride phases and their occurrence in some alloy steels", *Journal of The Iron and Steel Institute*, pp. 304-311, November 1959.
- [28] RUNDLE, R. E., "A New Interpretation of Interstitial Compounds – Metallic Carbides, Nitrides and Oxides of Composition MX", *Acta Crystallographica*, v.1, pp. 180-187, 1948.
- [29] PIGROVA, G.D., "Carbide diagrams and Precipitation of Alloying Elements During Ageing of Low-Alloy Steels", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27A, pp.498-502, Feb. 1996.
- [30] MITCHELL, D. R. G., BALL, C. J. "A Quantitative X-Ray Diffraction and Analytical Electron Microscopy Study of Service-Exposed 2.25Cr-1Mo Steels", *Materials Characterization*, v. 47, pp. 17-26, 2001.
- [31] PILLING, J., RIDLEY, N., "Tempering of 2,25Cr-1Mo low carbon steels", *Met. Trans.*, v. 13A, pp. 557-563, 1982.
- [32] TOOD, J.A., 1986, "The early stages of tempering in 3Cr-1,5Mo steel". *Scripta Metallurgica*, v. 20, pp. 269-274.
- [33] KORCAKOVA, L., HALC, J., SOMERS, M. A. J. "Quantification of Laves Phase Particle size in 9CrW Steel", *Materials Characterization*, v. 47, pp. 11-117, 2001.
- [34] HÄTTESTRAND, M., ANDRÉN, HO, "Evaluation of particle size distributions of precipitates in a 9% chromium steel using filtered transmission electron microscopy", *Micron 2001*, V. 32: pp. 489-98, 2001.
- [35] BAKER, R. G., NUTTING, J., "The tempering of 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>-1Mo steel after quenching and normalizing", *Journal of the Iron and Steel Institute*, v. 192, pp. 257-268, July, 1959.
- [36] VARIN, R. A., HAFTECK, J, "Structural changes in a ferritic heat-resistant steel after long-term service", *Materials Science Engineering*, v. 62, pp. 129-36.

- [37] YANG, J. R., HUANG, C. N., HORNG, J. L. "Microstructural Examination of 2.25Cr-1Mo Steel Pipes After Extended Service", *Materials Characterization*, v. 30, pp. 75-88, 1993.
- [38] DAS, S., JOARDER, A., "Effect of Long-Term Exposure at Elevated Temperature on Microstructural Changes of 5Cr-0,5Mo Steels", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 28A, pp. 1607-1616, August 1997.
- [39] HASHIMOTO, K., TOKUNO, K., HAMADA, K., TSUCHIDA, Y., PRAGER, M. "Creep Embrittlement of V-Modified 2.25 Cr-1 Mo Steels", *PVP*, v. 239, *MPC*, v. 33, Serviceability of Petroleum, Process, and Power Equipment, ASME, pp. 81-87, 1992.
- [40] *Safe Fabrication of Vanadium Modified Low Alloy Steels for Petrochemical Applications*, [http://www.twi.co.uk/j32k/unprotected/pdfs/gsp3931\\_proposal.pdf](http://www.twi.co.uk/j32k/unprotected/pdfs/gsp3931_proposal.pdf), January 2001.
- [41] AYALA, F. and ROMAN, F., "Delta Ferrite Formation in 9-12 Cr Steel Weldments", *Advanced Heat Resistant Steels for Power Generations*, Miramar, San Sebastian, Spain, 27-29 April 1998.
- [42] FLEMING, A. "New Materials for High Temperature Service in Power Generation", *Operation Maintenance and Materials Issues*, v. 1, Issue 2, Aug. 2002.
- [43] MASUYAMA, F., "New Developments in Steels for Power Generation Boilers". In: *Proceedings of the International Symposium on Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation*, pp. 33-48, San Sebastián, April 1998.
- [44] ABE, F. "Creep Rates and Strengthening Mechanisms in Tungsten-Strengthened 9Cr Steels", *Materials Science & Engineering A*, v. A319-321, pp. 770-773, 2001.
- [45] PICKERING, F.B., "Physical metallurgy and the Design of Steels", Applied Science, London, p. 12, 1978.
- [46] NUTTING, J. "The Structural Stability of Low Alloy Steels for Power Generation Applications", In: *Proceedings of the Fifth International Conference on Creep of Materials*, pp. 12-30, Lake Buena Vista, May 1992.

- [47] MIYATA, K., SAWARAGI, Y. "Effect of Mo and W on the Phase Stability of Precipitates in Low Cr Heat Resistant Steels", *ISIJ International*, v. 41, n. 3, pp. 281-289, 2001.
- [48] ENNIS, P. J., ZIELINSKA-LIPIEC, A., WACHTER, O., CZYRSKA-FILEMONOWICZ, A. "Microstructural Stability and Creep Rupture Strength of Martensitic Steel P92 for Advanced Power Plant", *Acta Metallurgica Inc.*, v. 45, n. 12, pp. 4901-4907, 1997.
- [49] OAKEY, J.E., PINDER, L.W. VANSTONE, R. "Review of Status of Advanced Materials for Power Generation". *Report No.R224 DTI/Pub URN 02/1509*, pp. 1-56, London, 2003.
- [50] OAKEY, J.E., PINDER, L.W. VANSTONE, R. "Review of Status of Advanced Materials for Power Generation – Annex A: Literature Review". *Report No.R224 DTI/Pub URN 02/1509*, p.1-43, London, 2003.
- [51] NRIM, 1986, Data Sheets on Elevated Temperatures Properties of 2,25Cr-1Mo Steel for Boilers and Heat Exchange Seamless Tubes (STBA 24). National Research Institute of Metals, Japan.
- [52] OHBA, T., BABA, F, IRIE, H., "Change in tensile and Creep Properties of 2.25Cr-1Mo Steel by Prolonged Exposure in Plant", In: Proceedings of CREEp7, Japan Society of Mechanical Engineers, Tsukuba, June 3-8, 2001.
- [53] IGARASHI, M., "Low alloy steels: Creep and rupture data of heat resistant steels". In: Creep Properties of Heat Resistant Steels and Superalloys, v.2B, Germany, Landolt-Börnstein – Group VIII Advanced Materials and Technologies, pp. 74-83, 2006.
- [54] KOHLÖFER, W., PENNY, R.K., "Hardness Testing as a means for Creep Assessment", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, v. 66, pp.1-3, 1996.
- [55] FURTADO, *Avaliação de Danos em Aços Ferríticos Cr-Mo Operando em Regime de Fluência*. Tese de D.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.

- [56] Equivalent Hardness Conversion Table –  
[http://www.gordonengland.co.uk/hardness/hardness\\_conversion\\_1m.htm](http://www.gordonengland.co.uk/hardness/hardness_conversion_1m.htm)
- [57] NAVA, J.C., HENRY J., “Materials degradation mechanisms in coal-fired boilers”,  
*Materials at High Temperatures*, v.20, pp. 55-60, 2003.
- [58] ZHU, L., MA, X., “Microestrutural Evolution of 2.25Cr-1.6W-V-Nb Heat Resistant  
Steel during Creep”, *Journal of Materials Science and Technology*, v. 19, n. 2,  
pp. 126-128, 2003.
- [59] MYIATA, K., IGARASHI, M., SAWARAGI, Y., “Effect of Trace Elements on Creep  
Properties of 0.06C-2,25Cr-1.6W-0.1Mo-0.25V-0.05Nb Steel”, *ISIJ  
International*, v. 39, n. 4, pp. 947-954, 1999.
- [60] TOFT, L.H., MARSDEN, R.A., “Structural Process in Creep: Special Report No.  
70”, *Iron & Steel Institute*, pp. 238-244, London, 1961
- [61] BHADSHIA, H.K.D.H., “Bainite in steels”, 2 ed. London, IOM Communications  
Ltd, 2001.
- [62] SICILIANO, A.L.V., *Metalurgia Física e Tratamentos Térmicos da Nova Geração  
de Aços Ferríticos Fe-3Cr-W(V)*, Tese de D.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro,  
RJ, Brasil, 2005.
- [63] BHADSHIA, H.K.D.H., “Design of Ferritic Creep-resistant Steels”, *ISIJ  
International*, v. 41, n. 6, pp. 626-640, 2001.
- [64] THOMSON, R.C., BHADSHIA, K.D.H., “Changes in chemical composition of  
carbides in 2,25Cr-1Mo power plant steel – Part 1 Bainitic Structure”, *Materials  
Science and Technology*, v.10, pp. 193-203, 1994.
- [65] ABE, F., “Bainitic and martensitic creep-resistant steels”, *Current Opinion in Solid  
State and Materials Science*, v.8, pp. 305-311, 2004.

[66] JAWAD, M., SIKKA, V.K, *Development of a New Class of Fe-3Cr-W(V) Ferritic Steels for Industrial Process Applications*, In: Technical Report ORNL/TM-2005/82, Oak Ridge National Laboratory and Nooter Corporation, Tennessee, 2005