



NOVA METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO DE PRECIPITADOS EM AÇOS
2,25Cr-1Mo ENVELHECIDOS POR ENSAIOS DE FLUÊNCIA

Wagner Ferreira Lima

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

Orientador: Prof. Luiz Henrique de Almeida.

Rio de Janeiro
Dezembro de 2016

NOVA METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO DE PRECIPITADOS EM AÇOS
2,25Cr-1Mo ENVELHECIDOS POR ENSAIOS DE FLUÊNCIA

Wagner Ferreira Lima

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA METALÚRGICA
E DE MATERIAIS 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 MATERIAS.

Examinada por:

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Dra. Heloisa Cunha Furtado, D.Sc.

Prof. André Luiz Pinto, D.Sc.

Prof. Jean André François Dille, D.Sc.

Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.

Prof. Rafaella Martins Ribeiro, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2016

Lima, Wagner Ferreira

Nova metodologia de caracterização de precipitados em aços 2,25Cr-1Mo envelhecidos por ensaios de fluência / Wagner Ferreira Lima. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

IX, 173 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 168-173.

1. Aços 2,25Cr-1Mo. 2. Aços Ferríticos. 3. Caracterização de precipitados. I. Almeida, Luiz Henrique de. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Ao nosso **Deus** todo poderoso. Que pela **Santíssima Trindade** colocou as pessoas certas no meu caminho. A **Nossa Senhora Aparecida** que rogou por mim, junto ao Pai. À **São Sebastião** que serviu como exemplo para minha caminhada.

À minha amada esposa, **Maria Rafaelle**. Que esteve comigo desde o final da minha graduação. Passamos por tantas dificuldades juntos. Esse triunfo compartilho com você. Para cada vitória minha, você está sempre do meu lado. Te amo, assim como aqueles que ainda virão dessa união. Obrigado por nunca ter desistido de mim.

Aos meus pais, **Geraldo e Maria Izabel**, que abdicaram de diversos sonhos para que eu chegasse até aqui. Mais do que nunca, acredito que tenha honrado aos senhores por tudo o que fizeram por mim. Se conseguir dar aos meus futuros filhos uma pequena parte do amor que vocês me deram, sei que eles serão o maior presente que deixarei para esse mundo. Muito obrigado.

À minha irmã, cunhado e sobrinha: **Vanessa, Wallace e Talita**. Por ampliar os conceitos que já tinha de família. Vocês me ensinaram muito durante essa caminhada, principalmente em aumentar a caridade àqueles que estão próximos a mim. A ter humildade para corrigir os erros e a melhor refletir sobre minhas ações. Ninguém consegue ser feliz sozinho. Obrigado.

AGRADECIMENTOS

Ao meu amigo e professor Luiz Henrique de Almeida, por ter me acompanhado na graduação, mestrado e doutorado. Ele me mostrou que todo o conhecimento é válido, ainda mais se for conquistado com honestidade, humildade e alegria. Você é uma pessoa que levarei por toda minha vida, é meu exemplo. Que Deus o abençoe.

Ao meu amigo Alexandre Neves, que me incentivou e quebrou todas as barreiras para que eu pudesse chegar até aqui.

À minha amiga Roberta Martins, não só pela excelente profissional que é, tornando meu trabalho muito mais fácil e como toda a qualidade, mas também por ser um ombro amigo nos momentos de angústia.

Aos meus demais colegas do Cepel: Heloisa, Hélivio, Mauro, Luiz Eduardo, Roberto, Dickson, Rômulo, Leonardo, Carlos Magno, Mauro, Ítalo, Antônio Carlos, Belchior, Gláucio, Joselio, Bruno, Fernanda, Walter, Frederico, Luiz Alberto, Jorge Nunes, Âlceo, Albert, Roberto Caldas, Jorge Mota, Alain, Maurício e demais colegas que contribuíram de alguma forma para esse projeto.

À Carla Woyames, Jean Dille, Mônica Resende, Sonia Lira e Adriana Lusquinos, por todo o conhecimento que adquiri com as análises em microscopia eletrônica de transmissão.

À Vallourec & Mannesmann Tubes – V&M do Brasil pelo fornecimento do material de pesquisa.

À Capes e a ULB que forneceram a oportunidade de adquirir conhecimento no projeto Capes/WBI.

Aos colegas da Metalmat 2005, que também estiveram nessa caminhada comigo.

À toda minha família, que foi a base de tudo na minha vida, que sempre me incentivou a estudar. Em memória dos meus avós, que sempre desejaram ter um doutor na família. Aos meus padrinhos, Denise e Carlinhos, que amo tanto, e em especial ao meu tio e professor Sérgio.

À família da minha esposa, conhecida como casarão 27, que muitas vezes aliviaram minhas tensões com um churrasco gostoso e uma cerveja gelada nas tardes de domingo.

E a todos os professores que Deus pôs no meu caminho para eu ter uma formação acadêmica completa: no CIEP Graciliano Ramos, na E.M. Hebert Moses, na E.M. Mário Paulo de Britto, no CEFET/RJ e na UFRJ. Hoje me sinto um profissional realizado graças à dedicação de todos vocês.

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

NOVA METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO DE PRECIPITADOS EM AÇOS
2,25Cr-1Mo ENVELHECIDOS POR ENSAIOS DE FLUÊNCIA

Wagner Ferreira Lima

Dezembro/2016

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho apresenta uma nova metodologia de caracterização de precipitados a partir do mapeamento de espectros de energia de dispersão em microscópio eletrônico de transmissão. A motivação deste trabalho justifica-se em encontrar evidências que indiquem a vida remanescente em componentes de plantas termelétrica que utilizam aços 2,25Cr-1Mo com microestrutura ferrita-bainita. Foram realizados ensaios de fluência em amostras de aços com microestrutura ferrita-bainita e ferrita-perlita, comparando suas propriedades e realizando a caracterização metalúrgica. Os resultados mostraram que aços com microestrutura ferrita-perlita apresentam resistência à fluência superior à ferrita-bainita, além de apresentar uma metodologia de caracterização de precipitados muito mais eficiente que as técnicas atuais e que a microestrutura ferrita-bainita tende a apresentar precipitados mais evoluídos com menos tempo de operação, o que tende a diminuir suas propriedades mecânicas.

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

NEW METHODOLOGY OF PRECIPITATES CHARACTERIZATION IN
2.25Cr-1Mo STEELS AGED BY CREEP TESTS

Wagner Ferreira Lima

September/2016

Advisor: Luiz Henrique de Almeida

.

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Este trabalho apresenta uma nova metodologia de caracterização de precipitados a partir do mapeamento de espectros de energia de dispersão em microscópio eletrônico de transmissão. A motivação deste trabalho justifica-se em encontrar evidências que indiquem a vida remanescente em componentes de plantas termelétrica que utilizam aços 2,25Cr-1Mo com microestrutura ferrita-bainita. Foram realizados ensaios de fluência em amostras de aços com microestrutura ferrita-bainita e ferrita-perlita, comparando suas propriedades e realizando a caracterização metalúrgica. Os resultados mostraram que aços com microestrutura ferrita-perlita apresentam resistência à fluência superior à ferrita-bainita, além de apresentar uma metodologia de caracterização de precipitados muito mais eficiente que as técnicas atuais e que a microestrutura ferrita-bainita tende a apresentar precipitados mais evoluídos com menos tempo de operação, o que tende a diminuir suas propriedades mecânicas.

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Aspectos gerais sobre a fluência	4
2.1.1 Mecanismos de fluência	6
2.1.2 Fratura por fluência	10
2.2 Características metalúrgicas de ligas empregadas a altas temperaturas..	11
2.3 Aços 2,25Cr-1Mo	13
2.3.1 Efeito dos Elementos de Liga em Aços Cr-Mo para Aplicações em Altas Temperaturas	15
2.3.2 Efeito da Microestrutura sobre as Propriedades de Fluência.....	22
2.3.3 Evolução de precipitados em aços Cr-Mo.....	28
2.4 Extrapolação de parâmetros de fluência	34
2.5 Degradação microestrutural e previsão de vida remanescente em aços Cr-Mo	36
2.6 Comportamento Mecânico de aços Cr-Mo a Temperaturas Elevadas	50
3 SÍNTESE DA TESE	61
4. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS DE ANÁLISES	64
4.1 Material como recebido	64
4.2 Identificações das amostras	65
4.3 Composição química	65
4.4 Ensaio de fluência	66
4.5 Ensaio de dureza	68
4.6 Metalografia	68
4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura	69
4.8 Microscopia eletrônica de transmissão	70
5 RESULTADOS E COMENTÁRIOS	74
5.1 - Ensaio de Fluência.....	74
5.2 Ensaio de Dureza.....	78
5.3 Microscopia ótica	81
5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	86
5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	92
5.5.1 Imagens de amostras de folha fina	92
5.5.2 Análises por difração	103
5.5.3 Análises por Espectros de EDS	110
5.5.4 Introdução à técnica por mapeamento de elementos por EDS.....	114
5.5.5 Mapeamento de elementos das amostras com microestrutura Ferrita-Perlita	120
5.5.6 Mapeamento de elementos das amostras com microestrutura Ferrita-Berlita	139

6 DISCUSSÃO	155
7 CONCLUSÕES	165
8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	167
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	168

1 INTRODUÇÃO

Nas indústrias de geração de energia elétrica e petroquímica, muitos componentes estruturais operam em condições severas que levam ao comprometimento de suas propriedades. Podem ser citados como principais agentes de degradação a alta temperatura, a pressão elevada, a corrosão e os ciclos térmicos que os materiais estão sujeitos. Para esses materiais, a estabilidade de suas propriedades mecânicas nessas condições é um requisito básico para garantir sua performance nesse segmento industrial, visto que sua vida útil deve atingir minimamente 20 anos de operação.

Dentro desse contexto, os aços 2,25Cr-1Mo são frequentemente utilizados em plantas de geração de energia em vasos de pressão, tubos de superaquecedores, rea aquecedores e demais componentes. A temperatura de operação desses componentes varia entre 480-565°C, e as pressões na faixa de 15 a 40 MPa.

Podem ser citadas como principais características dos aços 2,25Cr-1Mo, além de suas excelentes propriedades mecânicas e de resistência à fluência, a boa resistência à corrosão e sua boa soldabilidade, promovidas, respectivamente, pela presença de cromo e pelo seu baixo teor de carbono. Essa liga também apresenta baixa expansão e alta condutividade térmica, propriedades desejáveis durante os ciclos de parada e reativação de caldeiras.

Os componentes de uma caldeira são projetados para atender uma determinada vida útil, mas a experiência tem mostrado que eles conseguem alcançar uma sobrevida. Essa sobrevida é estimada com melhor precisão por meio de uma avaliação sistemática durante uma parada programada da usina. Dentre as técnicas mais empregadas, podem ser citados os ensaios não destrutivos comumente utilizados como inspeção visual, líquidos penetrantes, partículas magnéticas e ultrassonografia, medições de espessura e dureza, réplicas metalográficas e medição de camada de óxido na parede interna dos tubos.

O efeito da pressão e da temperatura sobre um aço de microestrutura perlítica reflete na esferoidização de suas lamelas. Quanto maior o grau de esferoidização de suas lamelas, maior será o seu nível de degradação, ou seja, o aço tende a diminuir as suas propriedades de resistência mecânica, principalmente de resistência à fluência. Entretanto, um aço que possui grãos de bainita em sua microestrutura não apresenta

uma alteração na sua morfologia de tão fácil observação quanto à da perlita. A principal diferença perceptível na sua microestrutura é o coalescimento e evolução de seus precipitados, o que também ocorre na microestrutura perlítica. Contudo, os microscópios óticos de campo não oferecem a resolução adequada para avaliar essas alterações microestruturais na bainita.

Considerando a grande experiência de institutos de pesquisa, como o Cepel e a Coppe, em inspecionar componentes de caldeiras de plantas termelétricas, verifica-se cada vez mais a utilização de aços 2,25Cr-1Mo com microestrutura ferrita-bainita neste setor industrial. Um aspecto que possivelmente justifique essa tendência é que as taxas de resfriamento utilizadas durante a sua produção favorecem o surgimento desta microestrutura nessa classe de aços.

Apesar da crescente aplicação de aços 2,25Cr-1Mo com microestrutura ferrita-bainita em aplicações que exijam resistência à fluência, a literatura científica não apresenta um entendimento claro sobre a sua degradação microestrutural e nem oferece referências que a correlacionem com a vida remanescente de equipamentos fabricados com essas características.

Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo estudar o comportamento de aços 2,25Cr-1Mo convencionais com microestrutura ferrita-bainita em condições de altas temperaturas e propor uma técnica de avaliação de integridade, com foco na caracterização de precipitados, que possa estimar o tempo de vida remanescente desses aços utilizados em componentes de caldeiras de plantas termelétricas.

Para isso, foram realizados ensaios de ruptura por fluência sob carga constante em aços 2,25Cr-1Mo, comparando duas microestruturas distintas: ferrita-perlita e ferrita-bainita, que serão interrompidos em tempos planejados segundo seus comportamentos na curva de fluência. A caracterização microestrutural será composta por análises de microscópio ótico, de microscópio eletrônico de varredura e de microscópio eletrônico de transmissão. Além de ensaios de medição de dureza.

Os ensaios indicaram propriedades de resistência à fluência significativamente superiores da microestrutura ferrita-perlita em comparação a de ferrita-bainita nos aços 2,25Cr-1Mo. A diferença no tempo de ruptura chegou a ser 3 vezes maior nos aços com microestrutura ferrita-perlita em comparação aos de ferrita-bainita. Uma

possível justificativa para essa grande discrepância seria o surgimento precoce de fases deletérias na microestrutura ferrita-bainita em comparação à ferrita-perlita.

Para comprovar a hipótese anterior, fez-se necessário estudar e comparar a sequência de precipitação entre essas duas microestruturas. As técnicas mais comuns para realizar essa pesquisa envolvem difração de elétrons e/ou espectroscopia de EDS, e são técnicas que demandam muito tempo, tanto na preparação de amostras, como o processo de análise propriamente dito. Com o avanço tecnológico no ramo de microscopia, as técnicas de mapeamento de elementos por EDS podem diminuir o tempo investido para realização das análises e aumentar a confiabilidade dos resultados.

Com isso, propôs-se uma metodologia de avaliação mais eficiente e eficaz em estimar o atual estado de degradação de aços 2,25Cr-1Mo com microestrutura ferrita-bainita, simulando suas reais condições de serviço. Além disso, o presente trabalho também mostrou que essa microestrutura tende a apresentar, precocemente, precipitados mais evoluídos em comparação à ferrita-perlita, o que justifica a diferença nas propriedades de resistência à fluência entre essas duas microestruturas pesquisadas no presente trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aspectos gerais sobre a fluência

Fluência é um mecanismo de deformação lenta e contínua com o tempo de um material no seu estado sólido. Em geral, ela é uma função complexa de tensões, tempo, temperatura, forma e distribuição de tamanhos dos grãos, mecanismos de difusão e facilidade da mobilidade das discordâncias. Embora a fluência atue teoricamente em todas as temperaturas acima do zero absoluto, em geral os problemas associados com a excessiva deformação por fluência ou eventual ruptura são observados após longos períodos de serviço apenas em altas temperaturas.

A importância técnica do fenômeno de fratura por fluência tornou-se evidente a partir de meados do século passado e reconhecida como um dos grandes problemas no segmento industrial, devido à crescente exigência das condições limites de operação de materiais utilizados em usinas de geração de energia, instalações químicas, na indústria do petróleo e no ramo aeroespacial [1]. Desta forma, esses segmentos industriais se defrontaram com a necessidade de investir massivamente em pesquisas para se obter o devido conhecimento dos mecanismos que governam o processo de ruptura por fluência, desenvolvendo assim, materiais mais resistentes ou sistemas ou procedimentos capazes de estimar a vida remanescente dos equipamentos operados em condições de fluência.

Os procedimentos mais comuns de avaliação do comportamento de um material em condições de fluência envolvem, geralmente, metodologias analíticas, elaboradas por meio de análises estatísticas ou por equações empíricas que relacionam a deformação ou a taxa de fluência à tensão e à temperatura constantes [2]. Por meio destes procedimentos e pela forma como os dados geralmente são apresentados, não é descartada a perda de algumas informações relevantes sobre o fenômeno. Em geral, os dados obtidos resumem-se aos valores de taxa mínima, tempo de ruptura e deformação correspondente à fratura final, visto que os dados utilizados para o desenvolvimento dessas metodologias são frequentemente oriundos de ensaios acelerados de fluência, obtidos em condições de laboratório.

À princípio, o ensaio de fluência pode ser realizado em condições constantes de temperaturas e tensão. Entretanto, como a seção do corpo de prova diminui durante o ensaio, o que dificulta a manutenção de uma tensão constante, é mais comum

realizar-se o ensaio a carga constante. No ensaio de fluência, mede-se o alongamento do corpo de prova em função do tempo, podendo também se obter a variação de área transversal do corpo de prova.

A Figura 2.1.1 [3] apresenta uma curva típica de fluência, na qual se verifica a presença dos três estágios característicos: primário (ou transiente), secundário (de taxa constante) e terciário, que serão detalhados nos parágrafos seguintes:

O estágio primário representa uma região de taxa de deformação decrescente. Nesse estágio, é predominante um período de fluência transiente, no qual a resistência do material à fluência aumenta devido ao encruamento provocado pela sua própria deformação. A movimentação de discordâncias é dificultada pela ação de barreiras (elementos de solução sólida, precipitados, empilhamentos de discordância) que podem se tornar mais efetivas com o decorrer do tempo. Desta forma, o mecanismo controlador deste estágio é a interação das discordâncias com essas barreiras [4].

O estágio secundário é um período de taxa de fluência aproximadamente constante que resulta de um processo competitivo entre o encruamento e a deformação [4]. A recuperação pode ser entendida como um processo de ultrapassagem das discordâncias pelas barreiras, por diversos mecanismos, como, por exemplo, a escalagem de discordâncias, a qual é um fenômeno termicamente ativado, que requer uma maior energia de ativação, que se dá pela difusão de lacunas [3]. Desta forma, quanto menor for a mobilidade e quantidade de lacunas, mais resistente será o material à fluência. Vale lembrar que neste estágio também ocorre outro fenômeno importante: o deslizamento dos contornos de grão [5]. Ele é um processo de cisalhamento que ocorre na direção dos contornos de grão, e que pode atuar como grandes fontes de lacunas e facilitar a movimentação de discordâncias. Cabe aqui mencionar que todos esses processos envolvem mecanismos de difusão no material. A existência de precipitados nos contornos de grão, bem com a acomodação desses contornos em determinadas posições diminuem a velocidade de deslizamento, aumentando a resistência à fluência.

O estágio terciário, no qual verificamos um aumento da taxa de fluência, é caracterizado por uma intensa movimentação das discordâncias, ocorrendo uma acentuada redução na seção transversal do corpo de prova ensaiado, seja devido à formação de pescoço, seja por formação de vazios internos [4]. Esse estágio é frequentemente associado a variações metalúrgicas tais como crescimento e evolução

de precipitados, recristalização, variações difusionais nas fases presentes, além da formação contínua de microtrincas nos contornos de grão, ocasionando a fratura intergranular no material.

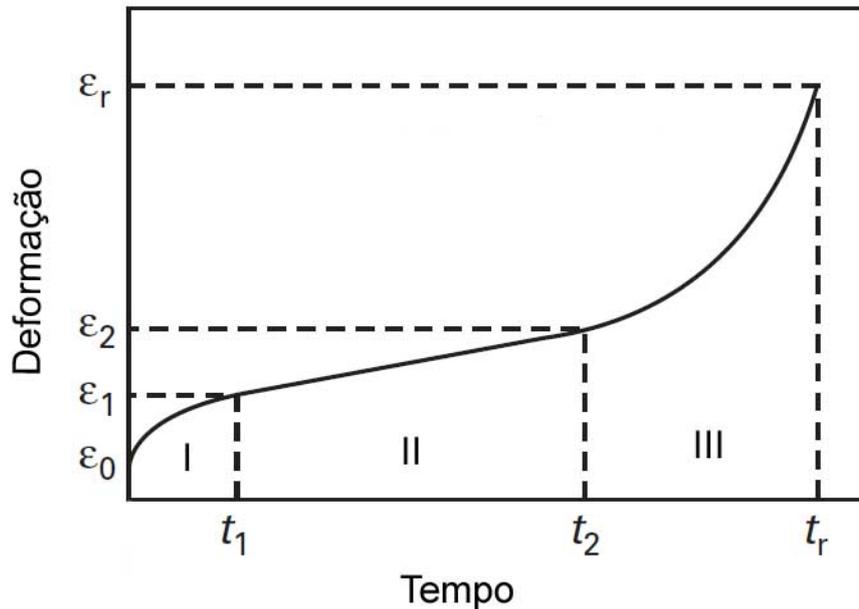


Figura 2.1.1 – Curva típica de fluência com seus três estágios, adaptada de [3]

Visto que o regime terciário corresponde aos momentos finais de um corpo de prova durante um ensaio de fluência, os projetos de engenharia devem prever que a vida útil dos materiais utilizados em uma determinada estrutura seja menor que sua entrada neste regime. Isto indica que a realização de inspeção e ensaios não destrutivos ocorrerá, em maior parte, dentro do regime secundário de fluência. Entretanto, como será apresentado mais adiante, são limitadas as referências na literatura científica que estudam o comportamento de aços 2,25Cr-1Mo dentro desse regime, dando ênfase em estudos do dano em fluência dentro do regime terciário e/ou análises de corpos de prova rompidos.

2.1.1 Mecanismos de fluência

Diferentes tipos de mecanismos de fluência podem ocorrer em um mesmo material. Em geral, esses mecanismos são, de certa forma, independentes um do outro e, portanto, aquele que ocorrer de maneira mais efetiva será o predominante. Sabendo disso, e considerando a influência da tensão e da temperatura sobre a taxa de fluência para diversos mecanismos, a literatura apresenta diagramas que mostram os regimes para cada mecanismo no espaço tensão-temperatura [6]. Esses gráficos são

chamados de mapas de mecanismos de deformação, e sua importância está em não somente auxiliar projetos de engenharia (por exemplo, indicar o mecanismo predominante para uma dada condição de serviço do equipamento), mas também em ser muito útil para o desenvolvimento de ligas [6].

O mapa de mecanismos de deformação inicialmente proposto por ASHBY [7] foi baseado em seis mecanismos que podem atuar em um material, dependendo das condições de operação. Esses mecanismos são fluxo de defeitos pontuais, movimentação de discordâncias, movimentação de discordâncias por fluência, difusão da matéria, escorregamento de contornos de grão e maclagem (as maclas podem fornecer apenas uma quantidade limitada de deformação e, geralmente, não aparecem nos mapas de mecanismos de deformação).

As áreas dos campos dentro de um mapa de mecanismos de deformação podem ser distintas para materiais diferentes e dependem também de aspectos microestruturais, como tamanho de grão. Experimentalmente, esse diagrama pode ser construído por medições da dependência da tensão e temperatura em função de taxas de deformação ou das taxas de fluência causadas por cada mecanismo individualmente [6]. Deve-se observar também que o fator tempo não é uma variável no mapa mecanismo de deformação. Outra observação é que esses diagramas foram considerados sob condições de estado-estacionário, mas não considerou os mecanismos de fratura.

Em projetos que solicitem resistência à fluência, podem-se destacar duas exigências: primeira, que a deformação da estrutura durante a sua operação seja aceitavelmente pequena, e segunda, que o tempo de ruptura exceda o tempo de projeto (vida útil da estrutura) [8]. Para alcançar a primeira exigência, o projetista deve ter a sua disposição uma lei constitutiva que descreva uma taxa de fluência de um elemento da estrutura. Essas leis constitutivas descrevem diversos mecanismos de escoamento diferentes; se o projetista errar na sua escolha, os cálculos de deformação podem apresentar erros de várias ordens de magnitude. Essa escolha é mais complexa pelo fato de que os dados fornecidos pelos ensaios de laboratório não caracterizam o mecanismo dominante em aplicações de longo tempo de serviço [9].

MARUYAMA e colaboradores [10] avaliaram os mecanismos de deformação por fluência em aços 2,25Cr-1Mo, que podem ser observados no mapa da Figura 2.1.1.1. A sigla σ_a ilustrada nessa figura representa o valor de *tensão de escoamento atermal*,

cujos valores de tensão aplicada superiores a esse são suficientes para promover a deformação plástica no material sem o auxílio da difusão. Abaixo de σ_a , a difusão é necessária para promover a deformação. Tanto a difusão quanto a movimentação das discordâncias (lei de força de fluência) são predominantes, respectivamente, em níveis baixos e intermediários de tensão, sendo que para temperaturas elevadas a difusão de lacunas passa a dominar o sistema, enquanto que para temperatura mais baixas e tensões mais elevadas a movimentação de discordâncias é o mecanismo dominante. No caso da difusão por fluência, os átomos se movimentam ao longo dos contornos de grão (fluência por Coble) ou através da rede cristalina (Nabarro-Herring) em temperaturas mais elevadas.

Em suas conclusões MARUYAMA e colaboradores [10] afirmaram que, abaixo de σ_a , a movimentação de discordâncias por fluência é controlada pela difusão da rede cristalina, podendo ser incluído o efeito da escalagem, e que as principais barreiras para a mobilidade das discordâncias é oferecida pelos obstáculos presentes nos aços 2,25Cr-1Mo, tais como os precipitados. Para condições que estejam acima de σ_a , os obstáculos para a movimentação de discordâncias são promovidos também pela própria subestrutura de discordâncias.

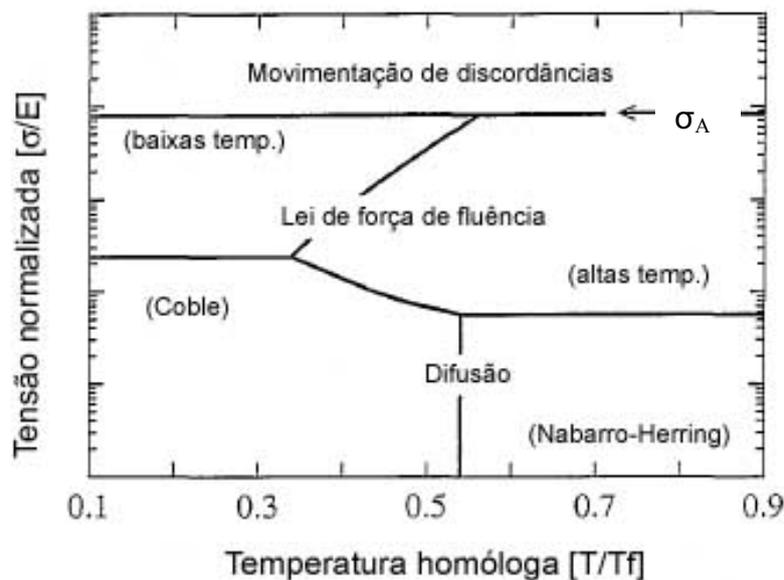


Figura 2.1.1.1 – Mapa de mecanismos de deformação de aço 2,25Cr-1Mo, adaptado de [10]

Considerando a movimentação de discordâncias o mecanismo dominante nas condições de serviço dos aços Cr-Mo, a resistência à fluência será oferecida por

barreiras que impeçam sua movimentação, conforme já esquematizado por MARUYAMA [10]. Neste caso, os mecanismos envolvidos que aumentam a resistência à fluência são oriundos de processos metalúrgicos que ocorrem no aço, impedindo e/ou retardando a movimentação. Na prática, as referidas barreiras provêm do endurecimento por solução sólida, devido à presença de elementos de liga (C, Cr e, principalmente, Mo), e também do endurecimento por precipitação de carbonetos [11]. Nos primeiros momentos, a taxa de deformação por fluência é controlada pelas atmosferas dos elementos de liga, as quais são muito dispersas, sendo bastante eficazes em barrar a movimentação das discordâncias, criando um processo de endurecimento por solução sólida. Sendo essa condição um estado metaestável, ao longo do tempo, ocorre a precipitação de carbonetos, que passam a contribuir mais preponderantemente para a resistência à fluência. Sendo assim, a resistência à movimentação das discordâncias passa a ser contrabalanceada pela perda de elementos de liga na solução sólida com a formação de precipitados durante a operação do material, como ilustrado na Figura 2.1.1.2. Entretanto, devido aos fenômenos da difusão, temperaturas elevadas provocam a instabilidade de ambos os mecanismos de endurecimento. No caso do endurecimento por solução sólida, um aumento da taxa de difusão dos átomos facilita a “fuga” das discordâncias das suas atmosferas. No endurecimento por precipitação, temperaturas acima de um determinado valor favorecem o coalescimento, deixando o processo menos efetivo. Temperaturas excessivamente elevadas podem provocar a solubilização dos carbonetos. Essas observações são corroboradas por FURTADO [12].

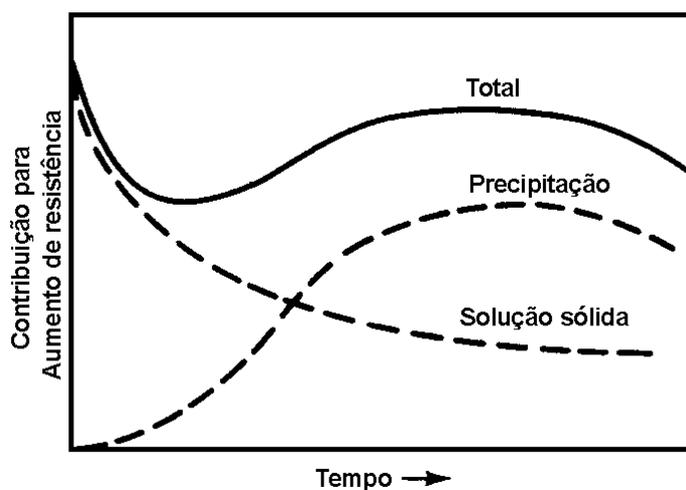


Figura 2.1.1.2 – Contribuição dos mecanismos de endurecimento em aços Cr-Mo ao longo do tempo [13]

2.1.2 Fratura por fluência

ASHBY [7] também propôs o conceito de mapa de mecanismos de fratura que fornece dados importantes sobre os mecanismos dominantes pela sua ocorrência. A relevância deste diagrama está em informar os possíveis mecanismos de danos que atuam no material sob suas condições de trabalho. A Figura 2.1.2.1 mostra um exemplo de um mapa de mecanismos de fratura para um aço 1Cr-1Mo-0,25V utilizado em um rotor de turbina [3]. Considerando que, assim como o 1Cr-1Mo-0,25V, os aços baixa liga da família Cr-Mo operam em temperaturas em torno de 550 °C e baixos valores de tensão, verifica-se que o mecanismo de fratura dominante é o intergranular.

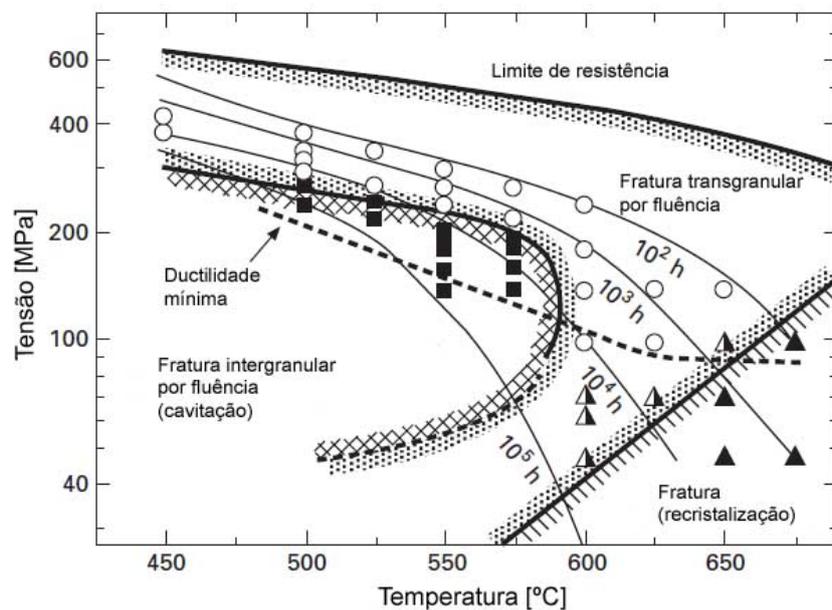


Figura 2.1.2.1 – Mapa de mecanismos de fratura de um aço 1Cr-1Mo-0,25V, adaptado de [3]

Da mesma forma como acontece com a maioria dos mecanismos de fratura, a falha por fluência se dá em três estágios:

- Nucleação de trincas;
- Crescimento estável de trincas;
- Crescimento instável de trincas levando a fratura final.

No caso da fluência, a nucleação e o crescimento estável de trincas são dependentes do tempo e podem ocorrer a tensão constante. Entretanto, como visto anteriormente, a fratura por fluência tipicamente se dá de forma intergranular, sendo que ela ocorre

pela formação de dois tipos alternativos de trincas: cavidades intergranulares (tipo r) e/ou em formato de cunha (tipo w) [4].

As cavidades que se formam nos contornos de grão são resultantes de temperaturas de fluência mais elevadas e tensões mais baixas, sendo necessário que haja escorregamento de contornos de grão para iniciá-las. O deslizamento dos grãos provoca concentrações de tensão devido a várias irregularidades ao longo dos contornos [4]. Essas tensões podem causar decoesão localizada e as cavidades são assim inicializadas. À medida que a temperatura aumenta, o número de cavidade por comprimento unitário de contorno de grão aumenta da mesma maneira que o escorregamento dos contornos com a temperatura. Acredita-se que o início das cavidades tem lugar tanto nos degraus dos contornos de grão quanto em partículas finas de segundas-fases precipitadas.

Assim como as cavidades, as trincas em formato de cunha são intergranulares. Elas se iniciam principalmente em pontos tríplices dos contornos de grão e se propagam ao longo dos contornos que são aproximadamente normais a tensão aplicada. Este tipo de trinca é resultante do escorregamento dos contornos de grão em um ponto de concentração de tensões e são associadas a temperaturas moderadas e altos níveis de tensão.

Nas análises das curvas obtidas para metais e ligas em condições de fluência, as indicações iniciais com relação aos eventuais mecanismos que possam conduzir a um processo de fratura geralmente estão correlacionados à aceleração da taxa de fluência a partir do início do estágio terciário [14]. Desta forma, o terceiro estágio de fluência está relacionado com o desenvolvimento de trincas intergranulares e cavidades. Um mecanismo óbvio pelo qual as trincas intergranulares podem aumentar a taxa de fluência no regime terciário é pela diminuição da seção transversal, aumentando assim a tensão e a taxa de deformação. Entretanto, outros fatores também devem ser levados em consideração, como mudanças microestruturais, ataque químico pelo meio ambiente e diversos outros efeitos provocados a partir do surgimento das trincas.

2.2 Características metalúrgicas de ligas empregadas a altas temperaturas

De uma maneira geral, a resistência à fluência de um material é tanto maior quanto maior é a sua temperatura de fusão, visto que há uma tendência em se reduzir a sua taxa de autodifusão. Uma vez que o deslizamento cruzado é um mecanismo

importante para que as discordâncias possam superar os obstáculos, os metais com estrutura CFC (com baixa energia de falha de empilhamento) tendem a possuir maior resistência mecânica à fluência, porque se torna difícil a recombinação das discordâncias parciais necessárias ao deslizamento cruzado. No entanto, na prática, a adição de elementos de liga com valências altas, formadores de solução sólida, constitui a maneira mais efetiva de aumentar a resistência mecânica à fluência nos materiais porque produzem uma grande diminuição da energia de falha de empilhamento [4]. Os elementos de liga podem atuar, aumentando a resistência à fluência da liga, segundo os seguintes mecanismos:

- Segregação nas falhas de empilhamento;
- Interações elásticas com as discordâncias móveis;
- Interação com lacunas e degraus de discordâncias;
- Segregação no contorno de grão.

A presença de precipitados finamente dispersos também é um importante fator para aumentar a vida útil em condições de fluência, sendo que é necessário que esses precipitados apresentem certa estabilidade térmica para que seus mecanismos de atuação sejam eficientes [15, 16, 17]. Geralmente, realizam-se nas ligas um determinado tratamento térmico e um processamento mecânico crítico para se obter partículas finamente dispersas na matriz, porque essa condição, apesar de sua instabilidade, é a que confere maior resistência à fluência. O crescimento do precipitado é minimizado empregando-se uma fase dispersa que seja praticamente insolúvel na liga, de forma a tornar lenta uma nova dissolução das partículas finas e o crescimento das partículas mais grosseiras [4].

Assim como o efeito da presença de elementos de liga, verifica-se que uma variação no tamanho de grão influencia a resistência à fluência de uma liga. Apesar de essa influência ainda não estar plenamente explorada, observa-se que um aumento no tamanho de grão indica uma melhoria nessa propriedade. Uma explicação bastante simples é que um material com grãos grandes possui menor área total de contornos de grão disponível para o efeito do escorregamento, em relação a um material de granulação fina. Devido ao fato de os contornos de grão serem locais de nucleação da fratura a altas temperaturas, seu controle, ou mesmo eliminação, irá retardar a fratura e aumentar a vida em serviço do material. Cabe mencionar também que os contornos de grão são uma região de elevada energia e com menor ponto de fusão, oferecem um empacotamento atômico menos eficiente, favorecem as reações no estado sólido,

permitem a nucleação de novas fases (segregação) e, apesar de ancorarem o movimento das discordâncias, eles também são fontes consideráveis de discordâncias.

Outro fator importante é que os contornos de grão são fontes abundantes de lacunas, sendo assim, com uma menor área de contornos de grão, há uma menor disponibilidade em oferecer fontes para a difusão de lacunas, o que retardaria a movimentação de discordâncias, principalmente pelo processo de escalagem [10].

A escalagem de discordâncias é um processo termicamente ativado no qual uma discordância-aresta consegue sair do seu plano de deslizamento para um plano paralelo a este situado diretamente acima ou abaixo [4]. Considerando que em condições de fluência (altas temperaturas) há um aumento da difusão de lacunas no material, as discordâncias encontram um ambiente favorável a escalagem, conseguindo se moverem com maior facilidade.

A natureza da oxidação também pode ter uma influência importante sobre as propriedades dos aços aplicados em temperaturas altas. Uma camada fina de óxido normalmente conduzirá a um aumento na resistência mecânica, mas a penetração intergranular do óxido geralmente implica em um decréscimo no tempo de ruptura por fluência e fratura intergranular. A vida em serviço de um material é bastante reduzida quando este deve operar em atmosfera de combustão de gases quentes ou em meios corrosivos. Desta forma, é comum a utilização de certo teor de cromo em aços para minimizar os efeitos da corrosão em equipamentos industriais [18].

2.3 Aços 2,25Cr-1Mo

Os materiais resistentes à fluência usados em plantas de geração de energia e nas indústrias petroquímicas são baseados em aços baixa liga com baixo teor de carbono, cromo, molibdênio, tungstênio e/ou vanádio como elementos de adição. Aços baixo cromo, tais como os convencionais 2,25Cr-1Mo ou 1CrMoV, têm sido muito utilizados nessas indústrias por várias décadas, para operações em temperaturas até aproximadamente 550°C [1]. Como principais aplicações desses materiais, podemos citar a fabricação de vasos de pressão, tubulação de transporte de vapor, rotor de turbinas, tubos de superaquecedores, reatores petroquímicos, entre outros. Somada a boa resistência à fluência, esses aços também oferecem resistência à oxidação e à

corrosão a quente, podendo ser empregados em ambientes com certo teor de hidrogênio e enxofre, além de oferecerem boa soldabilidade.

Em plantas termelétricas, geralmente para os cálculos da tensão de operação são considerados tanto a pressão de vapor interna quanto o próprio peso da estrutura. Assim, a propriedade mais desejável é a resistência à fluência, pois um aumento dessa propriedade pode refletir na redução da espessura dos componentes, podendo diminuir assim o peso da estrutura. A soldagem também tende a ficar mais simples e mais barata com a redução da espessura dos componentes. Analogamente, as tensões térmicas também tendem a diminuir devido ao menor gradiente térmico entre as superfícies interna e externa dos componentes. Todos esses fatores somados contribuem fortemente para a performance de uma planta de geração de energia.

Conforme já citado anteriormente, a resistência à fluência dos aços 2,25Cr-1Mo, assim como muitos aços baixa liga aplicados em plantas de geração de energia, vem da dispersão fina e estável dos carbonetos presentes na liga, juntamente com a contribuição da resistência promovida pelo endurecimento por solução sólida [1]. Desta forma, a resistência total da liga será o somatório desses dois mecanismos.

Dada sua demanda a condições de alta temperatura, essa classe de aços deve oferecer uma considerada estabilidade microestrutural. Eles tipicamente devem operar na faixa de temperatura entre 480-565 °C, sendo sua tensão de serviço na ordem de 15-40 MPa, e a taxa de deformação a fluência tolerável deve ser em torno de $3 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ [1,19].

A Figura 2.3.1 apresenta o diagrama CCT para o aço 2,25Cr-1Mo [20]. Como podemos verificar, dependendo da taxa de resfriamento aplicável, esse aço pode apresentar microestruturas martensítica, bainítica, ferrita pró-eutetoide, perlítica ou uma combinação dessas. É importante notar que as microestruturas bainítica e de ferrita pró-eutetóide apresentam uma ampla faixa, podendo contemplar diversas taxas de resfriamento. Para a formação de perlita, faz-se necessário empregar um recozimento pleno. Essas observações indicam que as taxas de resfriamento empregadas durante a fabricação desses aços tendem a favorecer o surgimento de bainita na sua microestrutura.

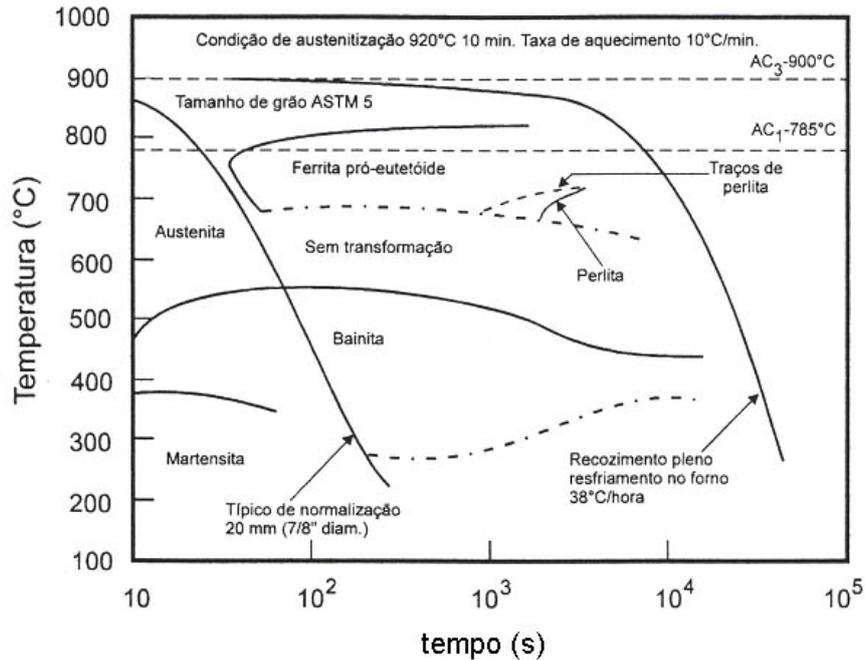


Figura 2.3.1 – Diagrama CCT do aço 2,25Cr-1Mo [20]

Em seu trabalho, BAKER e NUTTING [21] concluíram que a microestrutura ferrita-bainita em aços 2,25Cr-1Mo oferece maior resistência à fluência que a martensítica, visto que os precipitados do tipo M_2C persistem por tempos menores nesta microestrutura. Os autores também afirmam que os precipitados M_2C são mais estáveis na ferrita quando comparados com a bainita ou martensita.

2.3.1 Efeito dos Elementos de Liga em Aços Cr-Mo para Aplicações em Altas Temperaturas

O carbono é o elemento que mostra o maior potencial para aumentar a resistência à fluência em aços. Sendo o C um elemento de liga que ocupa os interstícios na rede cristalina do ferro, além de formar facilmente precipitados em sua matriz, ele oferece um importante papel na resistência à fluência, atuando tanto pelos mecanismos de endurecimento por solução sólida quanto por precipitação. LUNDIN e colaboradores [18] afirmam que um aumento de 0,15% para 0,20% no teor de C promove um considerável aumento nas propriedades de fluência sem comprometer a sua soldabilidade. Entretanto, é importante dizer que a concentração de carbono deve ser controlada cuidadosamente, a fim de evitar a retirada em demasia de elementos de liga da matriz para a formação de carbonetos no aço. A Figura 2.3.1.1 [22] apresenta um gráfico de tensão de ruptura por fluência por concentração de C, no qual mostra

que a tensão cresce com o aumento de C, mas tende a diminuir com o aumento da temperatura, devido ao crescimento e evolução dos carbonetos presentes na microestrutura do material. A Figura 2.3.1.2 ilustra que a taxa mínima de fluência tende a aumentar com o teor de C em um aço 2,25Cr-1Mo com 0,04% de titânio [18].

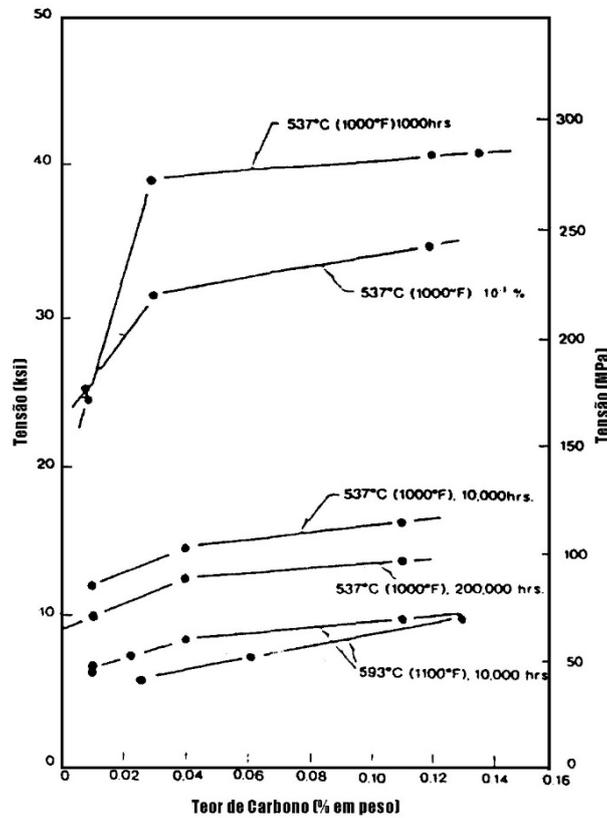


Figura 2.3.1.1 – Efeito do teor de carbono na resistência a ruptura e a fluência do aço 2,25Cr-1Mo, adaptado de [22]

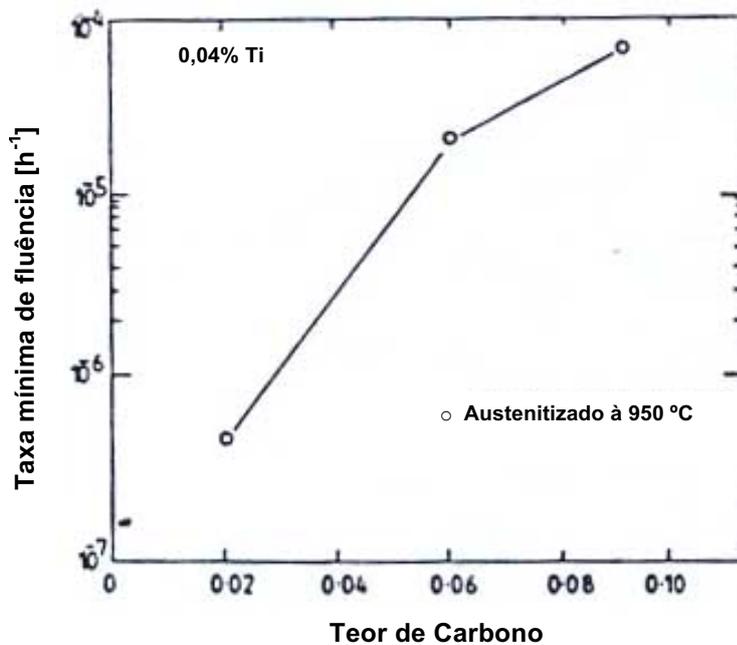


Figura 2.3.1.2 – Taxa de fluência em função do teor de Carbono, adaptado de [18]

Dentre todos os elementos de liga presentes nos aços Cr-Mo, o cromo é aquele que mais contribui para o aumento da resistência à oxidação. O Cr também oferece resistência à fluência através de um mecanismo básico: em solução sólida, ele se associa aos interstícios na rede para formar *clusters*. Dependendo das condições de operação, esses *clusters* podem interferir no movimento das discordâncias por um convencional endurecimento por solução sólida. Entretanto, o Cr é um excelente formador de carbonetos, e a sua contribuição por esse mecanismo é bastante limitada. Desta forma, é fácil entender porque o teor de C nesses aços tende a ser baixo, visto que quanto menor sua concentração, maior será a probabilidade de o Cr oferecer endurecimento por solução sólida.

Mesmo com a formação de precipitados, a contribuição do Cr na resistência à fluência é bastante significativa, principalmente esses precipitados se apresentarem dispersos na matriz e de forma acicular. Contudo, esse mecanismo também é limitado, pois seus carbonetos não são estáveis a temperaturas elevadas, pois tendem a se esferoidizar e crescer facilmente, oferecendo maior caminho médio livre para movimentação de discordâncias, diminuindo a resistência da matriz.

A Figura 2.3.1.3 ilustra o efeito do teor de Cr sobre a temperatura requerida para obter uma taxa mínima de fluência de 0,1 $\mu\text{m}/\text{mh}$ de um aço Cr-Mo durante um ensaio [23].

Como pode ser observada, a faixa de 2 a 3 % de Cr é a que apresenta maiores valores de temperatura, indicando ser a mais efetiva.



Figura 2.3.1.3 – Temperatura requerida para obter uma taxa mínima de fluência de 0,1μm/mh em função do teor de Cr em um aço Cr-Mo, adaptado de [23]

O molibdênio é o maior responsável pela promoção da resistência à fluência nos aços Cr-Mo [24, 25]. Assim como o Cr, o Mo atua tanto por endurecimento por solução sólida quanto por precipitação. Devido ao seu grande tamanho em relação aos demais elementos de liga, a difusibilidade deste elemento é mais lenta, fazendo com que ele permaneça em solução sólida na matriz por mais tempo. Nessa condição, o Mo tem uma grande afinidade por outros elementos de liga e assim tem sua grande contribuição no endurecimento por solução sólida. Nos aços ferríticos, sua presença em torno de 1% em solução é suficiente para saturar a rede cristalina a fim de barrar as discordâncias [18]. Entretanto, na presença de certas quantidades de fósforo e/ou arsênio, o Mo efetua sua segregação com esses elementos nos contornos de grão, provocando a diminuição de seu teor na matriz e, por conseqüência, reduzindo sua contribuição no efeito de endurecimento por solução sólida [18].

O Mo também é um forte formador de carbonetos, no qual sua quantidade é limitada somente pela concentração de C acima do nível de equilíbrio. Isso sugere que um efetivo controle no teor de C restringe a quantidade de precipitados de Mo em níveis satisfatórios em aços Cr-Mo. Alternativamente, elementos como titânio, vanádio e nióbio também são adicionados a fim de formarem precipitados preferencialmente ao Mo, contribuindo para que esse elemento permaneça em solução por mais tempo.

Apesar do efeito negativo sobre o endurecimento por solução sólida, a precipitação dos carbonetos de molibdênio também contribui para promover a resistência à fluência da liga. Sua contribuição é atribuída principalmente pelos precipitados do tipo Mo_2C , que geralmente estão finamente dispersos na matriz de forma acicular. Esse comportamento é observado tanto em microestrutura perlítica quanto bainítica [18].

A Figura 2.3.1.4 apresenta o tempo de ruptura em fluência em função do teor de Mo em aços 3Cr-Mo para vários níveis de tensão [26]. Como pode ser observado, há um aumento progressivo da resistência à fluência com o aumento da concentração de Mo, para as faixas estabelecidas.

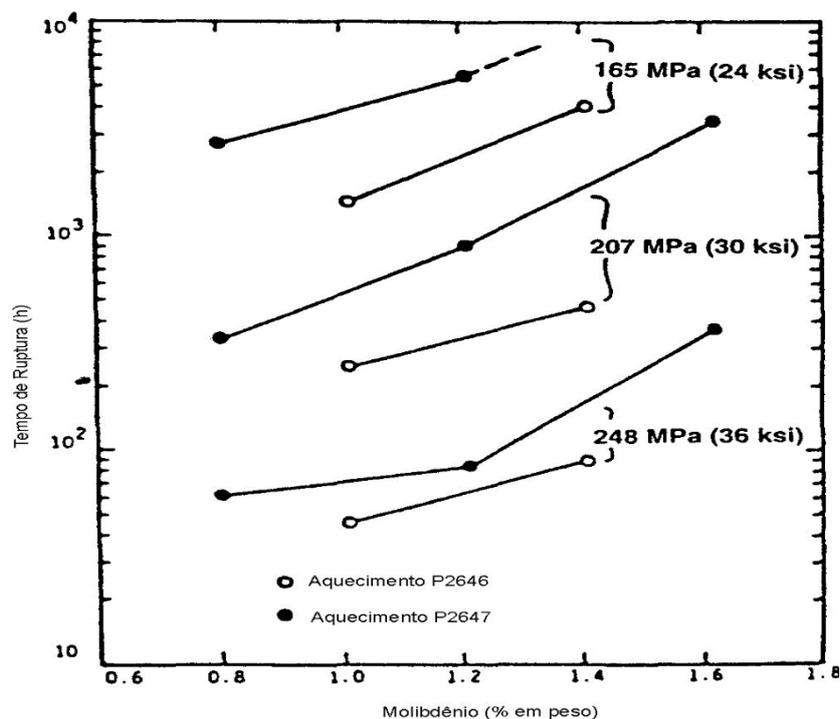


Figura 2.3.1.4 – Tempo de ruptura por fluência em função do teor de Mo em aços 3Cr-Mo a 538°C, adaptado de [26]

O nióbio é um excelente formador de carbonetos. Sua estabilidade a altas temperaturas o torna um atrativo elemento de liga para obter refino de grão, estabilizar a microestrutura e aumentar a resistência a altas temperaturas de aços ferríticos. Desta forma, em aços do tipo 2,25Cr-1Mo, o Nb é adicionado para criar uma fina dispersão de precipitados do tipo NbC , os quais são muito eficazes em barrar a movimentação das discordâncias em condições de fluência, somado ao fato de que a degradação microestrutural ocorre lentamente, mantendo uma boa tensão de ruptura por toda sua vida útil.

Pesquisas mostram que a adição de uma pequena quantidade de Nb já é o suficiente para proporcionar as condições ideais de resistência à fluência em aços ferríticos, visto que ele dificilmente se dissolve mesmo a altas temperaturas [27]. Níveis de aproximadamente 0,05 % Nb já oferecem resultados satisfatórios em aços Cr-Mo [27].

Assim como o Nb, o vanádio também é um forte formador de carbonetos que aumentam a resistência de aços ferríticos, principalmente a tensão de ruptura por fluência. O carboneto de vanádio (V_4C_3) é muito fino e é relativamente estável a temperaturas intermediárias de serviço, mas coalesce a 600 °C. Esse elemento de liga tem grande afinidade pelo C, permitindo que o Mo e o Cr permaneçam em solução sólida por mais tempo [18].

MASUYAMA [28] afirma que o V combinado com o Nb proporcionam um aumento na resistência à fluência de aços 12Cr-1Mo-1W-V-Nb, conforme apresenta a Figura 2.3.1.5. Os teores de aproximadamente 0,25% V e 0,05% Nb são considerados ótimos para aplicações em condições de fluência.

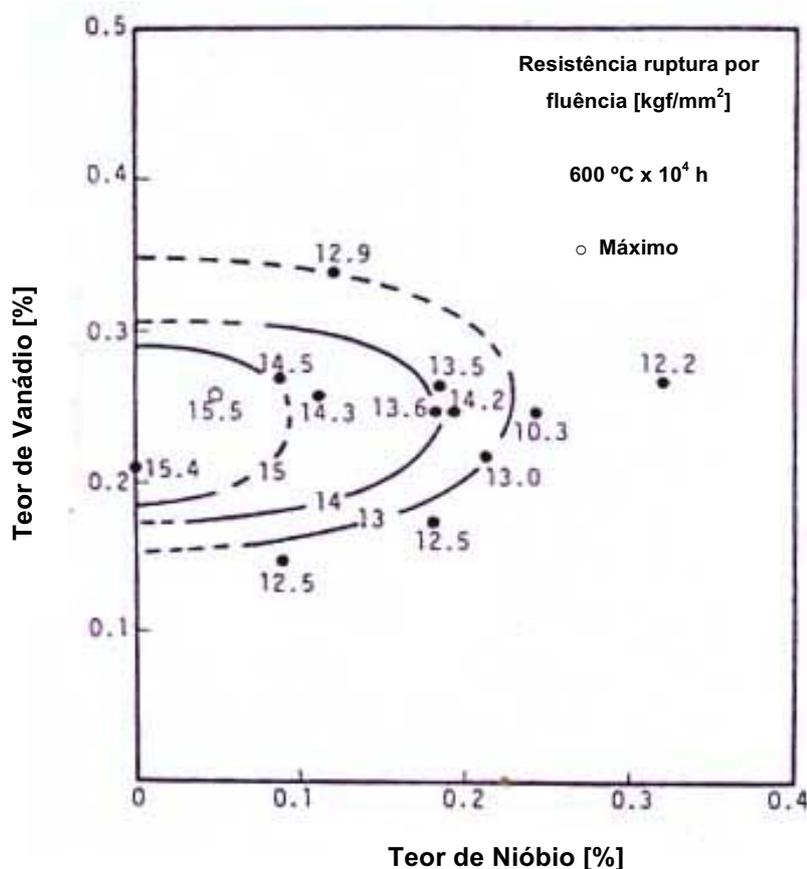


Figura 2.3.1.5 – Efeito do V e do Nb sobre a tensão de ruptura por fluência de um aço 12Cr utilizado em boilers, adaptado de [28]

O tungstênio também é um forte formador de carbonetos [18]. A adição de W em aços ferríticos baixa liga induz o endurecimento secundário devido a precipitação de WC. Entretanto, a difusão do W em ferro-alfa é um processo lento e a presença de Mo e V induzem suas precipitações preferenciais (Mo_2C e V_4C_3) [18]. Assim o W tende a permanecer em solução sólida na matriz, contribuindo para o endurecimento por solução sólida mais eficiente [29].

LISBOA [30] estudou ligas modificadas de 2,25Cr-1Mo, as quais o Mo foi praticamente todo substituído pelo W. Os resultados do autor sugerem que o W em excesso tende a favorecer o aparecimento de fases do tipo M_6C em aços ferríticos com 2,25% Cr. MASUYAMA e colaboradores [31] apresentam estudos com linhas de pesquisas semelhantes ao de LISBOA [30], que inclusive apresenta uma especificação própria para esse tipo de aço: HCM2S. A Figura 2.3.1.6 apresenta o efeito do W na tensão de ruptura por fluência do aço 2,25Cr-Mo-0,25V-0,05Nb quando há a combinação W-Mo, no qual pode-se verificar que a proporção 1,6% W e 0,1% Mo é a que oferece melhor desempenho [31].

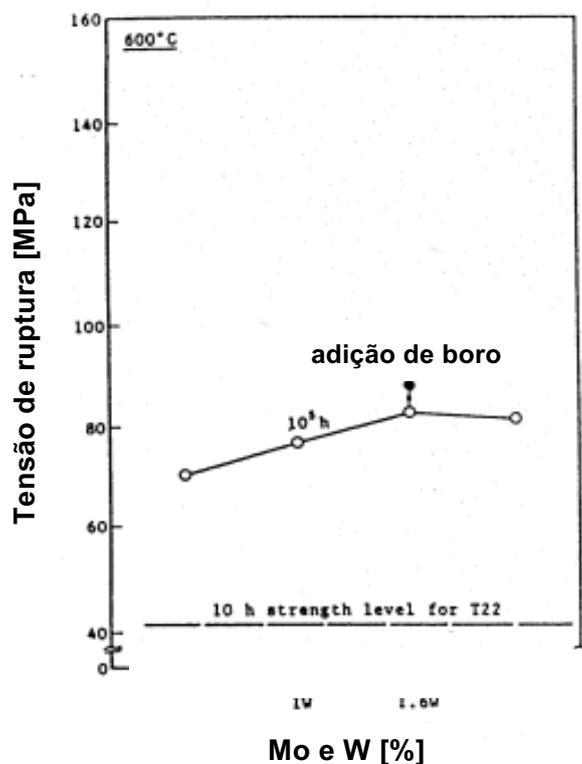


Figura 2.3.1.6 - Resistência à fluência a 600°C em função da composição combinada de W e Mo [31]

O boro é adicionado ao aço para aumentar sua temperabilidade. Uma pequena quantidade de B em aços ferríticos atua na temperatura de transformação martensítica a fim de que ela possa ocorrer a menores taxas de resfriamento, desde que o B possa estabilizar a austenita. Níveis satisfatório de resistência à fluência são alcançados com um concentração de 0,01 a 0,03 % B [18].

LIMA [32] estudou a influência do B em aços baixa liga 2,25Cr-1,5W. O autor chegou a conclusão que a adição deste elemento favorece e estabiliza a fase $M_{23}C_6$ na microestrutura dessa classe de aços, contribuindo para o aumento da vida em fluência.

O nitrogênio aumenta a tensão de ruptura por fluência em aços ferríticos, agindo pela presença de precipitados finamente dispersos em sua microestrutura, bloqueando a movimentação das discordâncias. O N tem baixa solubilização na ferrita e tende a formar precipitados de nitretos e carbonitretos, mas seu teor deve ser controlado a fim de evitar a formação de partículas que comprometam a tenacidade da liga [18].

Em aços baixa liga, a principal contribuição do silício é na sua desoxidação. O silício também aumenta a resistência à oxidação a altas temperaturas, melhora a temperabilidade e a resistência à tração. Tem grande solubilidade no ferro alfa, 18,5% [33], e não tende a formar carbonetos em aços (favorece a grafitização).

2.3.2 Efeito da Microestrutura sobre as Propriedades de Fluência

Em aços 2,25Cr-1Mo, a combinação dos tratamentos térmicos de normalizado e revenido oferece melhores propriedades de fluência que a de têmpera e revenido [17]. Apesar de a primeira vista esse processamento oferecer maior dureza, é importante destacar que um fator muito importante para garantir uma boa resistência à fluência é a estabilidade microestrutural, a qual é obtida por meio da dispersão de carbonetos resistentes ao coalescimento e às mudanças de fase. O surgimento da fase M_6C , que indica o final da vida útil em aços 2,25Cr-1Mo, acontece mais tardiamente em aços que foram normalizados e revenidos do que aqueles que foram temperados e revenidos [17].

Como já mencionado neste trabalho, a precipitação exerce função importantíssima no bloqueio ao movimento das discordâncias, dificultando a deformação do material e propiciando assim um incremento nas propriedades de resistência à fluência. Além

desse fator, os precipitados, de alguma forma, atuam retardando o escorregamento dos contornos de grão e subgrão na liga, o que dificulta a formação de cavidades e trincas intergranulares.

Apesar de a liga ser projetada para uma inerente resistência às condições de fluência, com o passar do tempo, a mesma liga pode apresentar alterações em sua microestrutura e a influência desses benefícios à fluência pode ser reduzida. Como exemplo de uma dessas alterações, pode-se destacar a evolução dos precipitados existentes na liga. Em seu trabalho NUTTING [34] apresenta um diagrama que mostra a seqüência de precipitação em aço 2,25Cr-1Mo, Figura 2.3.2.1.

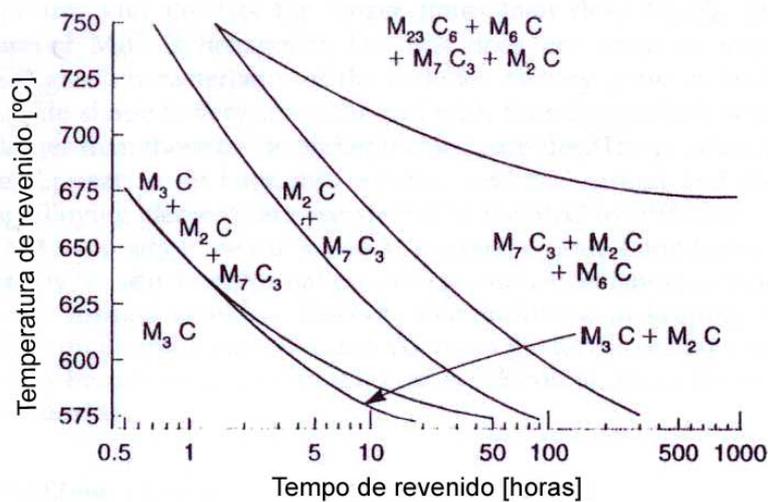


Figura 2.3.2.1 – Carbonetos presentes após diferentes tratamentos de revenimento do aço 2,25Cr-1Mo, adaptado de [34]

Não é difícil encontrar na literatura referências [15, 17, 34, 35] que pesquisam a seqüência de precipitação em aços da família Cr-Mo. Como exemplo, pode ser citado o trabalho de FURTADO e colaboradores [15], os quais identificaram a precipitação em aços 9Cr-1Mo após a execução de ensaios de fluência à temperatura de 566°C, sob cargas de 175, 190 210 e 230 MPa. Seu trabalho se baseou em análises por espectros de energia de dispersão (EDS) em MET de amostras de réplicas de filmes de carbono. As Figuras 2.3.2.2 a 2.3.2.6 apresentam espectros identificados por FURTADO e colaboradores [15] e de TSAI e YANG [36] que também pesquisaram a seqüência de precipitação na zona termicamente afetada de uma junta solda de aço 2,25Cr-1Mo.

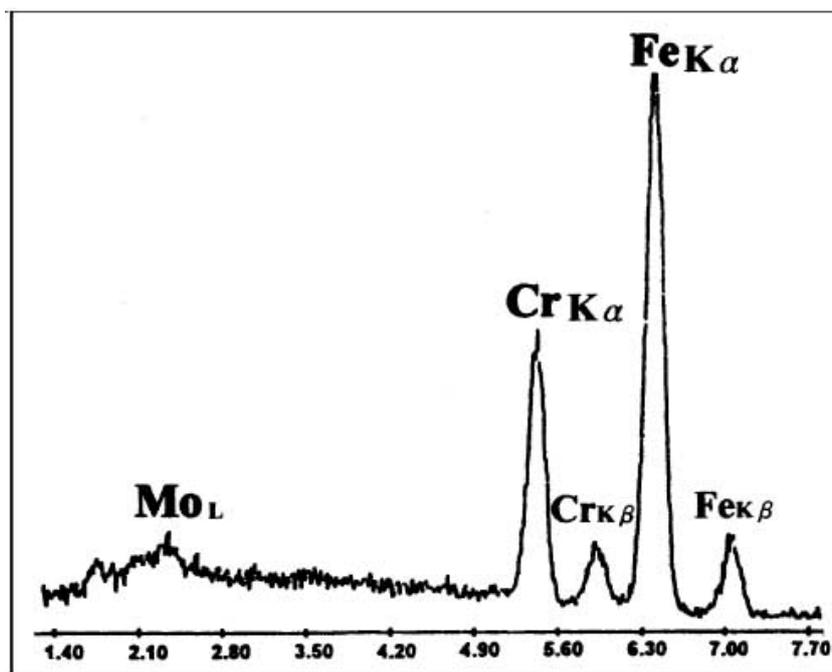


Figura 2.3.2.2 – Espectro de EDS do carboneto do tipo M_3C , adaptado de [36]. A contagem não foi apresentada no texto de origem

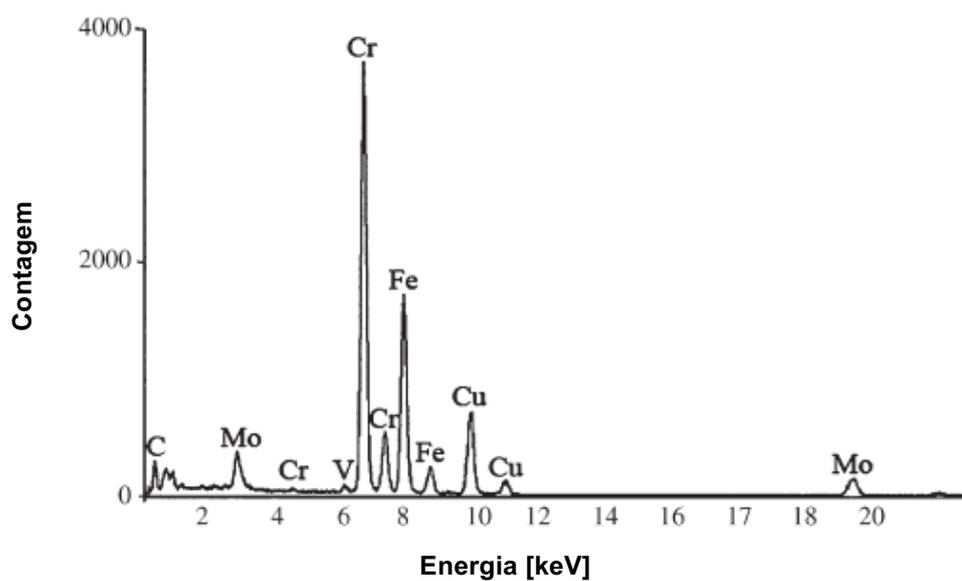


Figura 2.3.2.3 – Espectro de EDS do carboneto do tipo M_7C_3 , adaptado de [15]

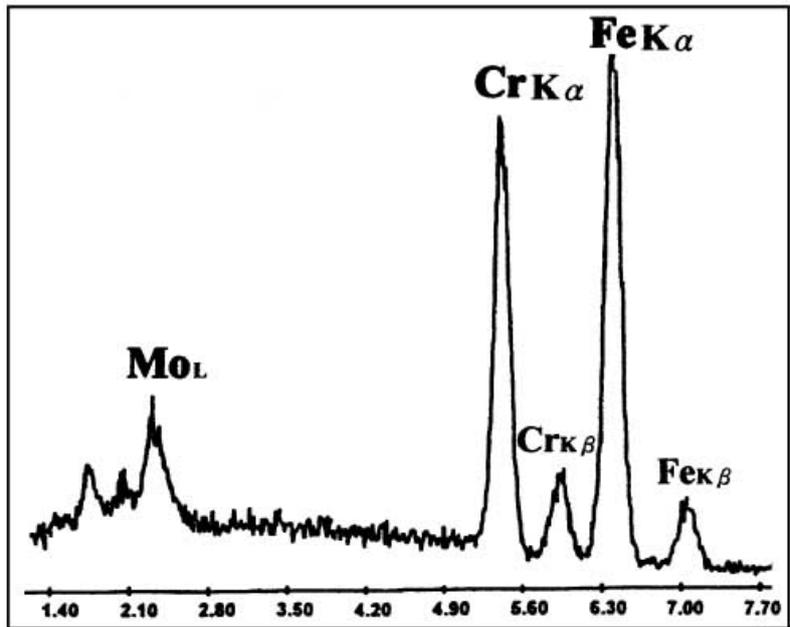


Figura 2.3.2.4 – Espectro de EDS do carboneto do tipo $M_{23}C_6$, adaptado de [36]. A contagem não foi apresentada no texto de origem

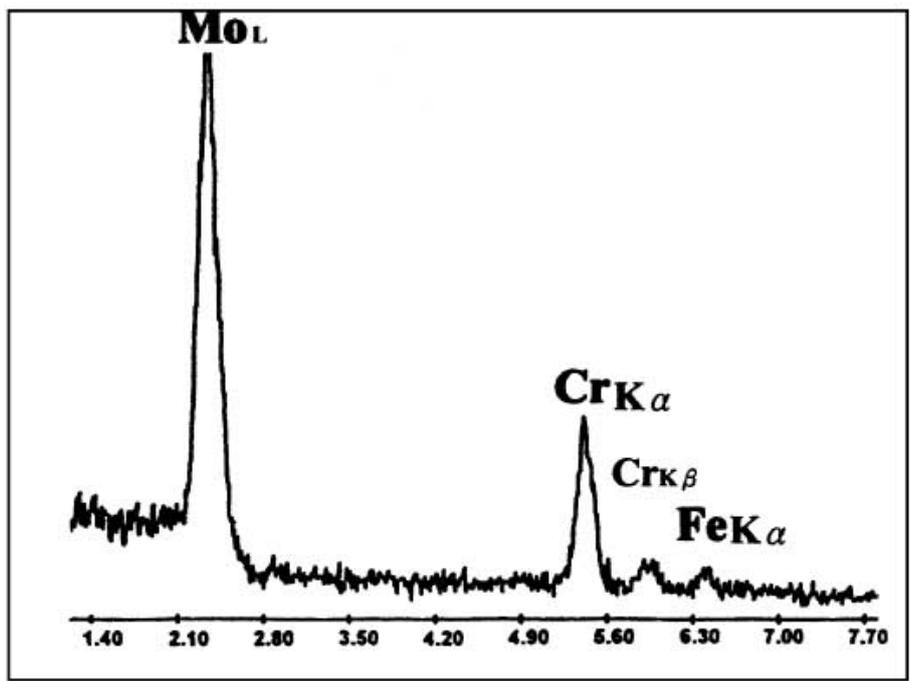


Figura 2.3.2.5 – Espectro de EDS do carboneto do tipo M_2C , adaptado de [36]. A contagem não foi apresentada no texto de origem

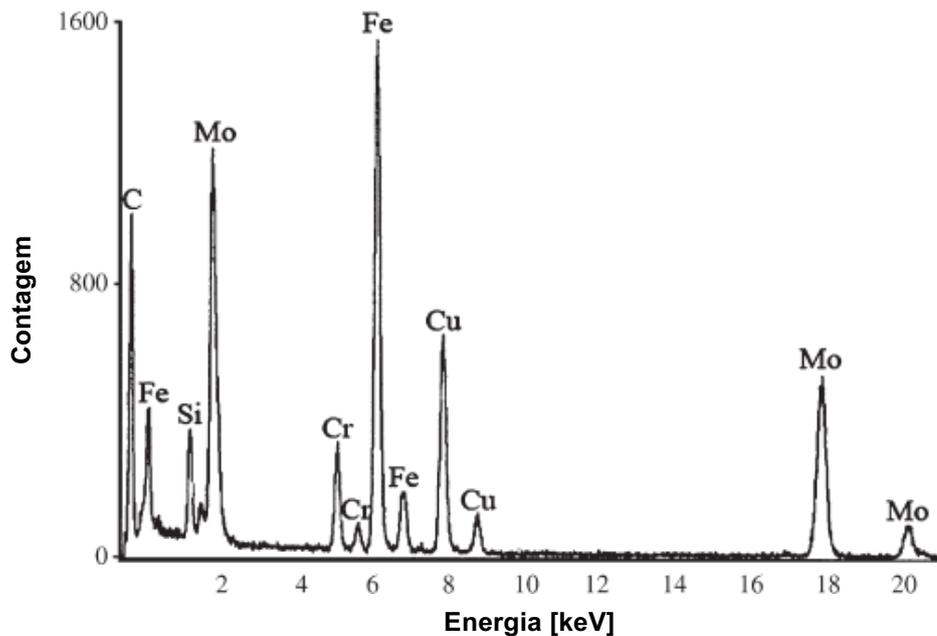


Figura 2.3.2.6 – Espectro de EDS do carboneto do tipo M_6C , adaptado de [15]

A seguir, será apresentada uma breve descrição dos principais tipos de precipitados encontrados em aços 2,25Cr-1Mo. Dependendo da composição química da liga, outros tipos de precipitados também podem ser encontrados. Contudo, como o material destinado ao presente trabalho possui composição química semelhante ao aço utilizado na elaboração do mapa apresentado na Figura 2.3.2.1 [34], foram selecionados os carbonetos descritos nessa figura.

Fe_3C

É um precipitado de estrutura cristalina ortorrômbica rico em Fe, nucleia-se diretamente na matriz e pode dissolver teores limitados de outros elementos de liga, como o Cr e o Mo [16]. Esse tipo de carboneto é muito instável termodinamicamente, e, por esse motivo, acaba evoluindo rapidamente para precipitados com maiores teores de elementos de liga [35].

Cr_7C_3

BAKER e NUTTING [17] indicam que os precipitados de Cr_7C_3 nucleiam às expensas da cementita nos aços 2,25Cr-1Mo, sendo que a concentração de cromo na cementita aumenta antes da formação de Cr_7C_3 . A evidência mais relevante mostra que a nucleação das partículas de Cr_7C_3 em aços normalizados ocorre preferencialmente

nas regiões bainíticas, apesar da ferrita ser mais rica em cromo, sugerindo que esses precipitados surgem onde a Fe_3C existe previamente.

$M_{23}C_6$

A estrutura desse carboneto é basicamente a de um $Cr_{23}C_6$ ou de um $Fe_{21}Mo_2C_6$ [16]. A nucleação dos precipitados do tipo $M_{23}C_6$ ainda é motivo de discussão, mas as evidências sugerem que o $M_{23}C_6$ é nucleado nos contornos de grão da ferrita [34]. Em aços Cr-Mo-V, como os precipitados do tipo V_4C_3 e Mo_2C tendem a não dissolverem Cr, sendo assim os precipitados do tipo Cr_7C_3 , presentes nos contornos de grão, tendem a ficar supersaturados desse elemento, podendo gerar os $Cr_{23}C_6$.

Mo_2C

É um precipitado que dissolve quantidades significantes de Cr, e precipita-se em estruturas tanto normalizadas quanto temperadas. Ele pode ser nucleado a partir da ferrita de maneira intragranular. Inicialmente, esse precipitado é coerente com a matriz, mas tende a evoluir para uma forma acicular e não-coerente [35].

Nessa família de aços, é comum a formação de franjas de carbonetos aciculares, que são identificados como Mo_2C por difração. BAKER e NUTTING [17] esquematizam sua formação a partir do resfriamento da ferrita pro-eutetoide vindo do campo austenítico, na qual aquela se torna enriquecida de certos elementos de liga (Cr e Mo), enquanto a austenita remanescente torna-se enriquecida de C. Nos contornos de grão entre a ferrita e a austenita, a concentração local de Mo e C é alta, favorecendo a precipitação de Mo_2C nessa região. A direção de crescimento deste carboneto será governada pelas taxas relativas desses dois elementos. Como a difusão do C é muito maior que a do Mo, a direção de crescimento será limitada pela difusão do Mo. Assim os precipitados crescem na direção em que há maior concentração de Mo, no interior do grão da ferrita.

M_6C

Esse precipitado pode variar entre Fe_3Mo_3C e Fe_4Mo_2C [16], mas, contém de modo geral um teor elevado de silício. Aparece na matriz e nos contornos na forma globular. Quando o precipitado do tipo M_6C se forma, uma grande quantidade de elementos de liga presentes no aço pode eventualmente ser incorporada neste precipitado, e a partir

das perdas de alguns dos carbonetos de V_4C_3 , Mo_2C e possivelmente $M_{23}C_6$ que conferem resistência à fluência [34]. A afirmação é melhor explicada através do fenômeno da difusão, na qual o Cr e outros elementos de liga que ainda estejam dissolvidos na ferrita serão integrados a precipitados mais estáveis, o que acarreta uma perda de resistência a fluência devido a perda de resistência por solução sólida e por precipitados de menor dimensão.

A nucleação dos precipitados do tipo M_6C é um tanto complexa. Apesar, de eles parecem ser nucleados nos contornos de grão da ferrita, esses carbonetos são formados por uma transformação in-situ a partir de precipitados já existentes. NUTTING [34] afirma que os precipitados formados previamente voltam para a solução sólida e o carbono e o carboneto formado por elementos de liga são transferidos para o M_6C por difusão.

2.3.3 Evolução de precipitados em aços Cr-Mo

Conforme mencionado na seção anterior, FURTADO e colaboradores [15] pesquisaram a sequência de precipitação em ligas 9Cr-1Mo após a realização de ensaios de fluência a $566^\circ C$ com diferentes valores de tensões. A partir de amostras de réplicas de filmes de carbono, os autores identificaram espectros de EDS em microscopia eletrônica de transmissão para vários tipos de precipitados, considerando amostras não ensaiadas e após realização dos ensaios de fluência. A Figura 2.3.3..1 apresenta a sequência de evolução dos carbonetos identificada por FURTADO e colaboradores [15], sob temperatura de ensaio à $566^\circ C$ para tempos superiores a 7300 horas. A principal observação, foi o surgimento da fase M_6C após 1700 horas de ensaio, que, segundo suas conclusões, deve estar correlacionada ao final de vida do material. Os autores também identificaram a fase M_7C_3 em todas as condições analisadas, entretanto não identificaram a presença das M_2C , M_3C e $M_{23}C_6$.

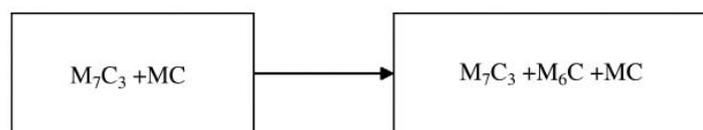


Figura 2.3.3.1 – Sequência de precipitação para aço 9Cr-1Mo identificada por FURTADO e colaboradores [15]

De LIMA e colaboradores [37] observaram quantitativamente em MET a precipitação em aços 2,25Cr-1Mo expostos em diferentes condições (temperatura, tensão e tempo

de operação em serviço) de fluência em MET. Como pode ser verificado na Figura 2.3.3.2, os resultados obtidos pelos autores mostraram uma interdependência entre as quantidades relativas de M_7C_3 e M_6C , particularmente nos contornos de grão, visto que aqueles carbonetos tendiam a diminuir enquanto estes tendiam a aumentar de acordo com a progressão dos tempos de vida de operação desses materiais. Essa observação corrobora para os resultados de FURTADO e colaboradores [15], na qual indica que a fase M_6C esteja correlacionada ao final da vida dos aços Cr-Mo.

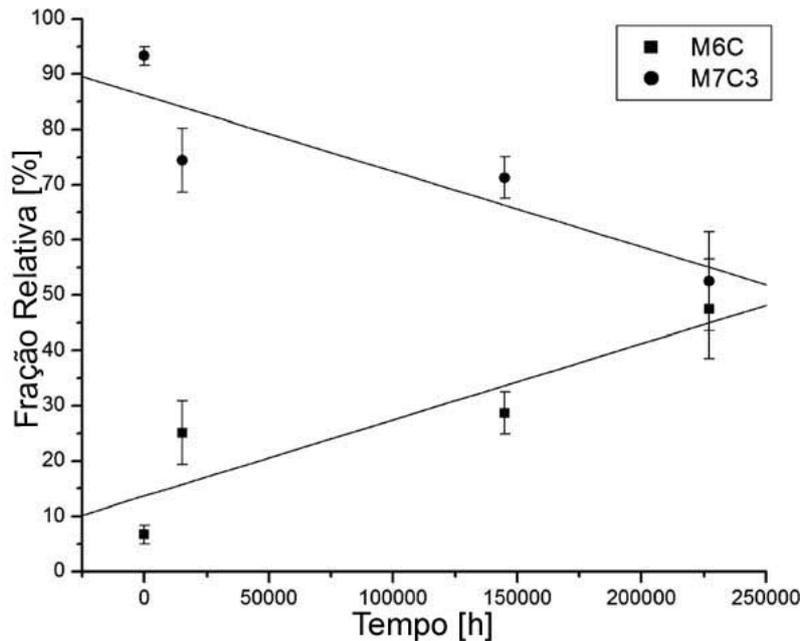


Figura 2.3.3.2 – Fração relativa de precipitados do tipo M_7C_3 e M_6C nos contornos de grão de aços 2,25Cr-1Mo, adaptado de [37]

RIGUEIRA [38] também pesquisou a sequência de evolução de precipitados em aços 2,25Cr-1Mo (que apresenta a mesma composição química do presente trabalho) por meio de espectros de EDS em MET. O autor considerou duas microestruturas diferentes, ferrita-perlita e ferrita-bainita, para o referido aço, empregando diversos tempos e temperaturas para o tratamento térmico de envelhecimento. As Figuras 2.3.3.3 e 2.3.3.4 comparam a sequência de precipitação entre as duas microestruturas do aço 2,25Cr-1Mo [38]. Como se pode observar, apesar de inicialmente os dois materiais apresentarem diferentes tipos de precipitados, ao fim da vida, eles tendem a se igualarem.

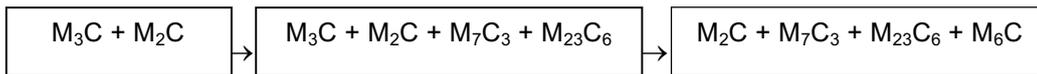


Figura 2.3.3.3 – Sequência de precipitação para o aço 2,25Cr-1Mo com microestrutura ferrita-perlita segundo RIGUEIRA [38]

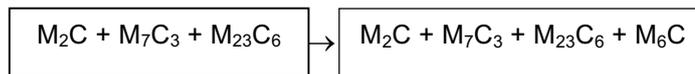
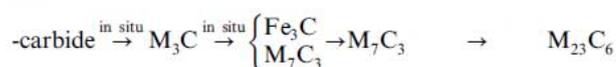


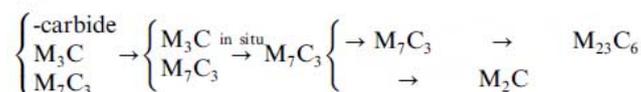
Figura 2.3.3.4 – Sequência de precipitação para o aço 2,25Cr-1Mo com microestrutura ferrita-bainita segundo RIGUEIRA [38]

A técnica de identificação de precipitados por espectros de EDS em MET também foi empregada no trabalho de TSAI e YANG [36]. No referido trabalho, os autores identificaram a evolução dos precipitados na zona termicamente afetada (ZTA) de uma junta soldada de aço 2,25Cr-1Mo após exposição a altas temperaturas. TSAI e YANG [36] encontraram diferentes sequências de precipitação em regiões distintas da ZTA, cujos resultados de suas pesquisas indicaram os esquemas da Figura 2.3.3.5.

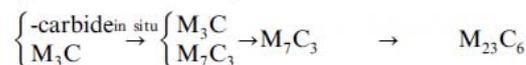
(a) Contornos da Bainita



(b) Interior da Bainita



(c) Contornos das Ripas da Martensita



(d) Ripas da Martensita

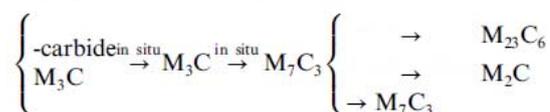


Figura 2.3.3.5 – Sequência de precipitação na ZTA de aço 2,25Cr-1Mo segundo TSAI e YANG, adaptado de [36]

Assim como FURTADO e colaboradores [15], De LIMA e colaboradores [37], RIGUEIRA [38] e TSAI e YANG [36], a literatura científica apresenta diversos outros autores [16, 39, 40] que utilizaram a técnica de espectros de EDS em MET para propor uma determinada sequência de evolução de carbonetos em aços Cr-Mo. Essa

observação indica que a referida técnica é eficaz na obtenção dos resultados. TODD [41] e PILLING [42] já utilizaram essa técnica em seus trabalhos publicados há aproximadamente trinta anos atrás.

A técnica de análise de espectros de EDS em MET não é a única para realizar pesquisas na evolução de carbonetos em uma liga metálica. Existem publicações [43, 44, 45,] que apresentam resultados em espectros de difração em Raios-X a fim de correlacionar a diminuição das propriedades mecânicas com o surgimento de novas fases. YONGTAO e colaboradores [43] afirmam que essa é uma técnica poderosa para estudar a cinética de precipitação dos carbonetos, visto que os autores conseguiram identificar a fração relativa de cada fase em um aço 2,25Cr-1Mo-0,25V. A Figura 2.3.3.6 e a Tabela 2.3.3.1 apresentam os resultados obtidos por YONGTAO e colaboradores [43], em aços 2.25Cr-1Mo-0,25V após tratamento térmico de 1 hora à 940 °C (têmpera em água) seguido de 2 horas à 720 °C (têmpera em água).

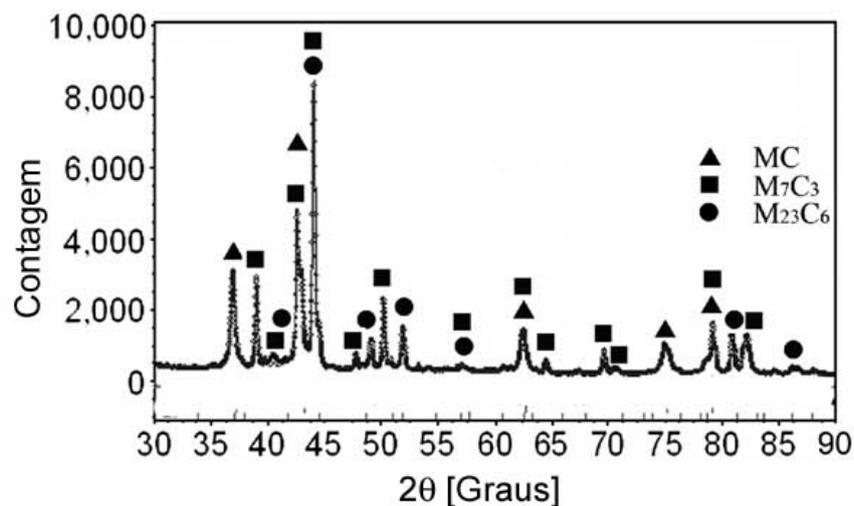


Figura 2.3.3.6 – Identificação de precipitados por técnica empregando difração de Raios-X, adaptado de [43]

Tabela 2.3.3.1 – Fração de massa relativa dos precipitados identificados por difração de Raios-X, adaptado de [43]

Tipo de precipitado	Fração de massa relativa [%]
MC	28,72
M ₇ C ₃	64,46
M ₂₃ C ₆	6,82

Corroborando YONGTAO e colaboradores [43], MITCHELL e BALL [44] verificam que o aumento do tempo de serviço de aços 2,25Cr-1Mo implica no aumento do teor da fase M₆C e na diminuição da concentração da fase M₂C, conforme apresenta a Figura 2.3.3.7, empregando técnica semelhante àqueles autores.

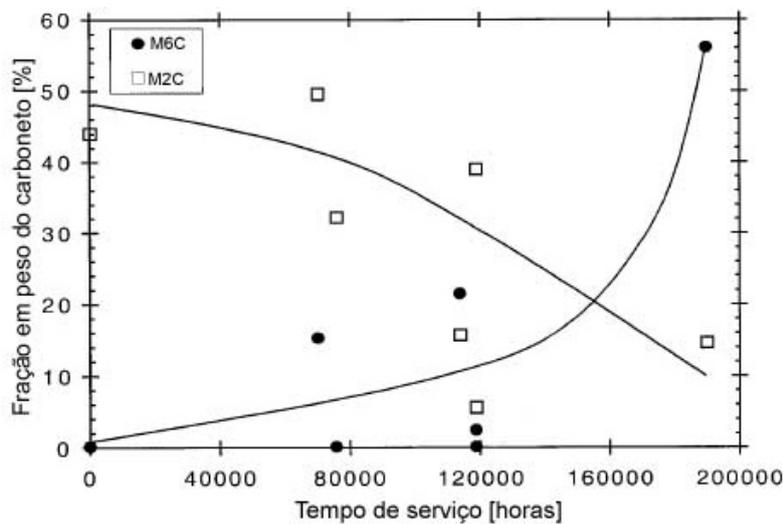


Figura 2.3.3.7 – Fração em peso de M₂C e M₆C em aço 2,25Cr-1Mo determinados por difração de Raios-X [44]

JAYAN e colaboradores [45] também utilizam a técnica de difração em Raios-X em suas pesquisas. A Figura 2.3.3.8 apresenta um espectro obtido em uma de suas amostras, na qual podemos perceber que por meio de um único espectro podem ser identificados diferentes tipos de precipitados, podendo refletir na redução do tempo de análise e na otimização das pesquisas. Os autores também afirmam que é possível determinar o tamanho de precipitados utilizando essa metodologia, cujos resultados são apresentados na Tabela 2.3.3.2. Desta forma, as conclusões dos autores indicaram o coalescimento do precipitado do tipo M₂₃C₆ em aços 2,25Cr-1Mo após exposição em serviço à 540 °C por longos períodos.

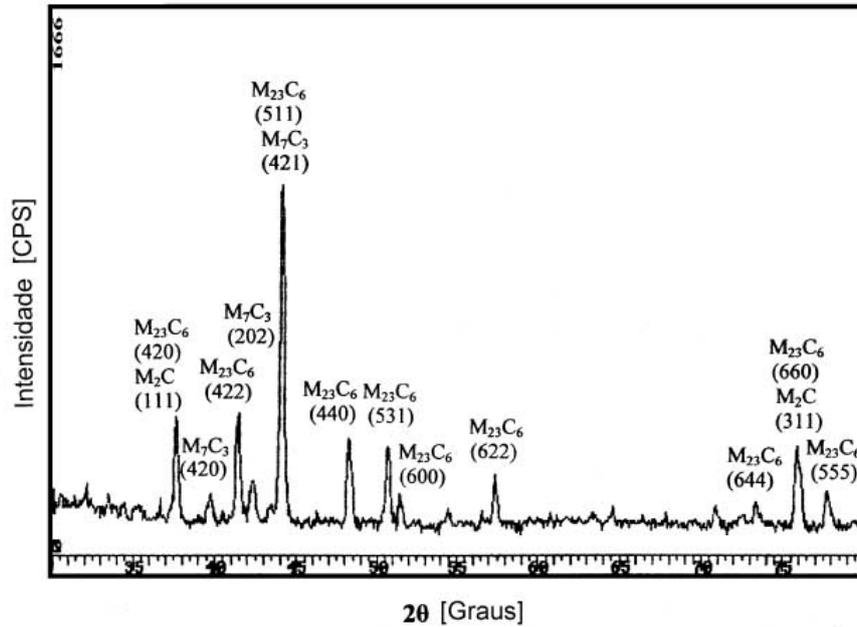


Figura 2.3.3.8 – Espectro de difração de Raios-X identificando diferentes tipos de carbonetos em aço 2,25Cr-1Mo [45]

Tabela 2.3.3.2 – Tamanho de precipitados do $M_{23}C_6$ em aço 2,25Cr-1Mo após exposição às condições de serviço à 540 °C durante vários períodos, adaptados de [43]

Tempo de exposição [horas]	Tamanho [nm]
74.000	5,2
84.000	8,0
90.000	38,3
111.000	61,8
160.000	78,2

2.4 Extrapolação de parâmetros de fluência

Devido aos componentes utilizados em condições de resistência à fluência serem projetados para operar por mais de 100.000 horas [2], faz-se necessário extrapolar os resultados obtidos por ensaios de laboratório. Nesse quadro, torna-se importante adotar técnicas para prever o tempo de vida remanescente dos componentes expostos em operação bem como as tensões de ruptura dos materiais empregados. A maior dificuldade encontrada nessas técnicas é saber que elas são baseadas em dados de laboratório de pequena duração, mas também devem ser levados em consideração os dados de projeto, controle de qualidade e desempenho da estrutura.

Basicamente, os parâmetros de extrapolação incorporam tempo, tensão e temperatura em uma determinada expressão. A literatura [2, 46, 47] apresenta várias técnicas de extrapolação. De uma forma sucinta, serão apresentadas duas delas, destacando seus principais aspectos.

Parâmetro de Larson-Miller

Na literatura científica, existem diversos artigos [48, 49, 50, 51] que utilizam o parâmetro de Larson-Miller para extrapolar os resultados de ensaios de curta duração. LARSON e MILLER [52] introduziram um conceito de agrupar as variáveis tempo e temperatura numa mesma função. Os autores verificaram que, a partir de um gráfico de tempo de ruptura por temperatura de ensaio, curvas de isotensão tendiam a se convergir em um determinado ponto sobre o eixo do tempo. Desta forma, LARSON e MILLER [52] desenvolveram uma metodologia que uniu uma família de curvas de tensão em uma curva mestra, na qual se pôde calcular o tempo de ruptura estimado a partir dos dados laboratoriais de tensão, tempo e temperatura de ensaio. A Figura 2.4.1 apresenta uma curva-mestra do parâmetro de Larson-Miller para um aço 2,25Cr-1Mo [48].

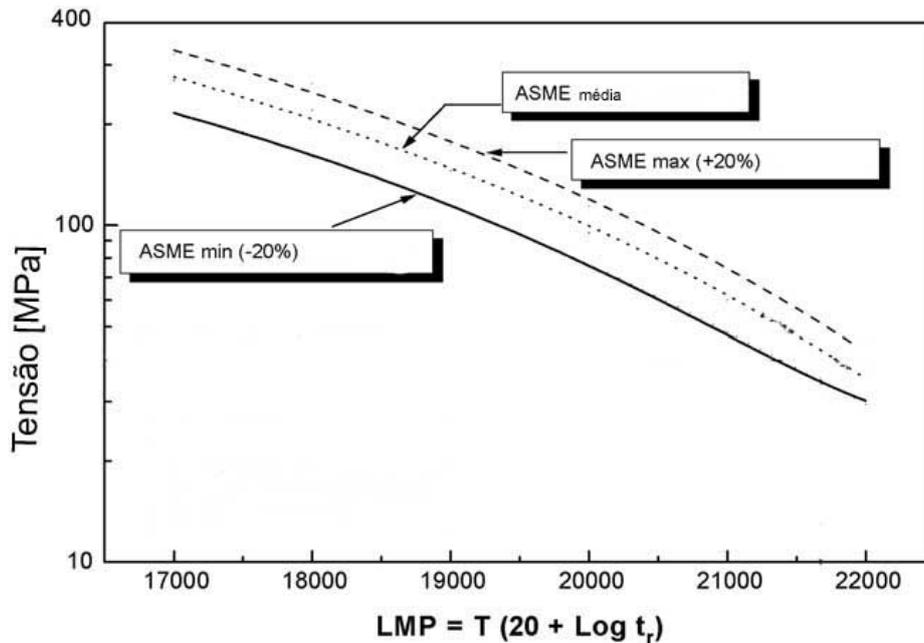


Figura 2.4.1 – Tensão em função do parâmetro de Larson-Miller para um aço 2,25Cr-1Mo, adaptado de [48]

O parâmetro de Larson-Miller está bastante consolidado tanto no universo acadêmico quanto no industrial, sendo uma ferramenta poderosa para estimar a vida remanescente de estruturas que estejam sujeitas às condições de fluência. Entretanto, é importante destacar que, em uma avaliação de integridade, outros mecanismos de degradação podem estar associados aos componentes, tais como corrosão, fadiga, fadiga térmica. Desta forma, os tempos calculados por essa técnica podem não refletir diretamente a real situação de uma determinada estrutura.

Correlação de Monkman-Grant

Monkman e Grant [53] encontraram, para diferentes ligas, uma relação entre a taxa mínima de fluência ($\dot{\epsilon}$) e o tempo até ruptura do material (t_r), por meio da expressão:

$$\log t_r + m \log \dot{\epsilon} = \text{constante} \quad (2.9.1)$$

onde m é uma constante. Para muitos materiais, essa constante tem valor de aproximadamente uma unidade. Dessa maneira, a equação 2.9.1 pode ser reescrita da seguinte forma:

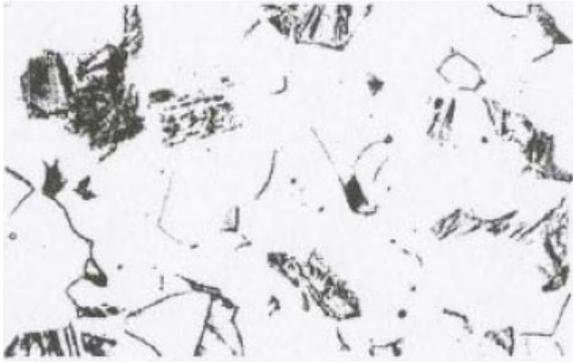
$$\dot{\epsilon} \cdot t_r = \text{constante} \quad (2.9.2)$$

Alguns trabalhos na literatura [54,55] afirmam que é possível a utilização de extensômetros especiais para monitoração em campo de componentes em altas temperaturas. Dos SANTOS [56], realizou ensaios de fluência os quais simularam condições de operação de uma caldeira de uma determinada usina termelétrica localizada na região sul do Brasil. O autor mediu a deformação de corpos de prova por meio de extensômetros resistentes a altas temperaturas. Seus resultados mostraram que os tempos de ruptura calculados pela relação de Monkman e Grant estavam semelhantes os tempos experimentais medidos. Dos SANTOS [56] também coletou medições de deformação em campo de componentes de caldeiras utilizando esses mesmos extensômetros, e concluiu que os ciclos de parada e partida podem refletir em registros de elevadas taxas de deformação, fornecendo dados que indiquem uma redução na vida remanescente do componente.

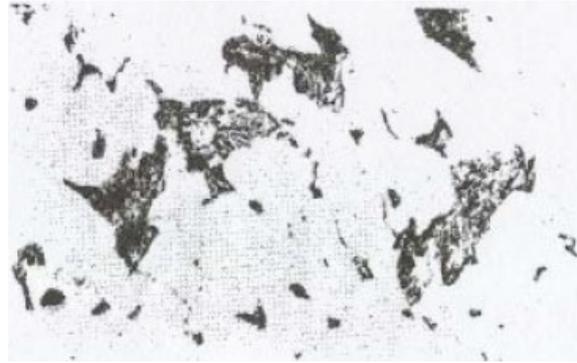
SONG e colaboradores [57] também realizaram estudos em aços 2,25Cr-1Mo, de microestrutura composta por martensita revenida, os quais estimaram o tempo de vida remanescente após exposição em condições de fluência utilizando a relação de Monkman-Grant, cujos valores para as constantes m e C foram 1,016 e 0,0528, respectivamente. Seus resultados indicaram um tempo de mais de 10^5 horas de operação sob tensão de 100MPa e temperatura entre 773-873 K (500-600°C).

2.5 Degradação microestrutural e previsão de vida remanescente em aços Cr-Mo

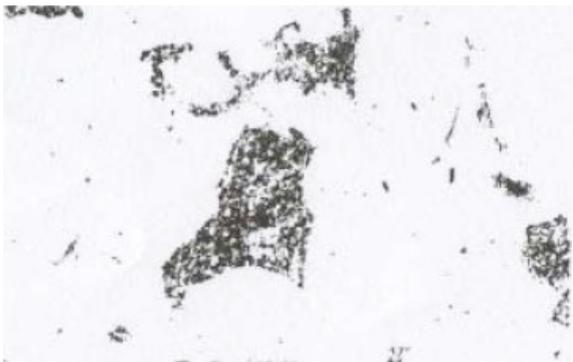
TOFT e MARSDEN [58] pesquisaram a evolução microestrutural de aços 1Cr-0,5Mo (com microestrutura ferrita-perlita) aplicados em tubos de caldeiras juntamente com a variação na resistência à fluência. Através de microscopia óptica, os autores classificaram seis estágios de degradação microestrutural nesses aços devido às condições de operação que as amostras ficaram submetidas, Figura 2.5.1. Cabe destacar que o estágio A refere-se a uma amostra de um tubo novo. Para realizar essa classificação, os autores consideraram o grau de esferiodização na região da perlita e o tipo e o grau de precipitação dos carbonetos (utilizando microscopia eletrônica). Quanto à variação microestrutural, TOFT e MARSDEN [58] seguiram a descrição apresentada na Tabela 2.5.1.



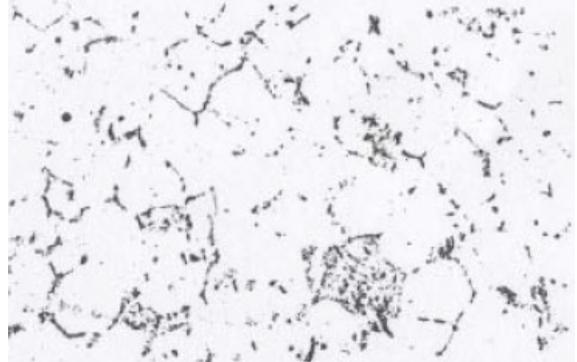
(a) Estágio A



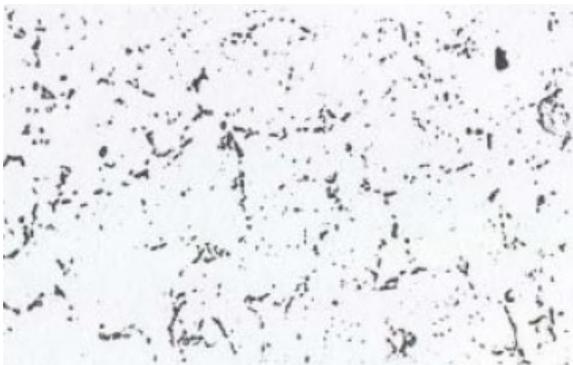
(b) Estágio B



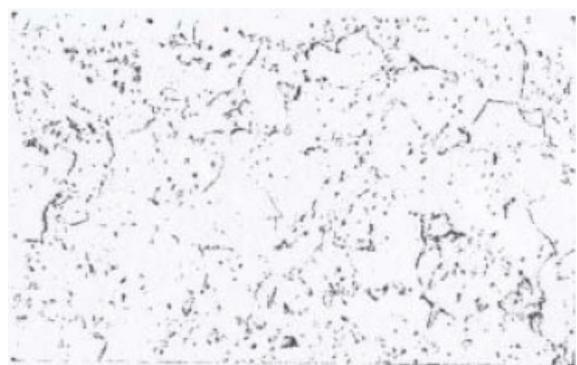
(c) Estágio C



(d) Estágio D



(e) Estágio E



(f) Estágio F

Figura 2.5.1 – Classificação dos estágios de degradação microestrutural segundo TOFT e MARSDEN [58]

Tabela 2.5.1 – Descrição dos estágios de degradação microestrutural segundo TOFT e MARSDEN [58]

Estágio	Descrição
A	Ferrita e perlita muito fina
B	Primeiros sinais de esferoidização de carbonetos, usualmente acompanhada por precipitação nos contornos de grão
C	Apreciável esferoidização da perlita, mas com algumas placas ainda em evidência
D	Esferoidização completa, mas carbonetos ainda agrupados nas lamelas de perlita
E	Carbonetos dispersos, podendo ainda ser identificadas as áreas da perlita original
F	Tamanho dos carbonetos aumentados devido ao coalescimento

Após a identificação dos estágios de degradação microestrutural, TOFT e MARSDEN [58] realizaram ensaios de fluência, Figura 2.5.2, comparando os resultados de acordo com o estágio de degradação da amostra. Como podem ser observados nessa figura, os estágios mais avançados indicam uma menor resistência à ruptura por fluência para os aços pesquisados. Desta maneira, os autores concluem que o aumento no grau de esferoidização da cementita na perlita tende a influenciar a perda de resistência à fluência da liga.

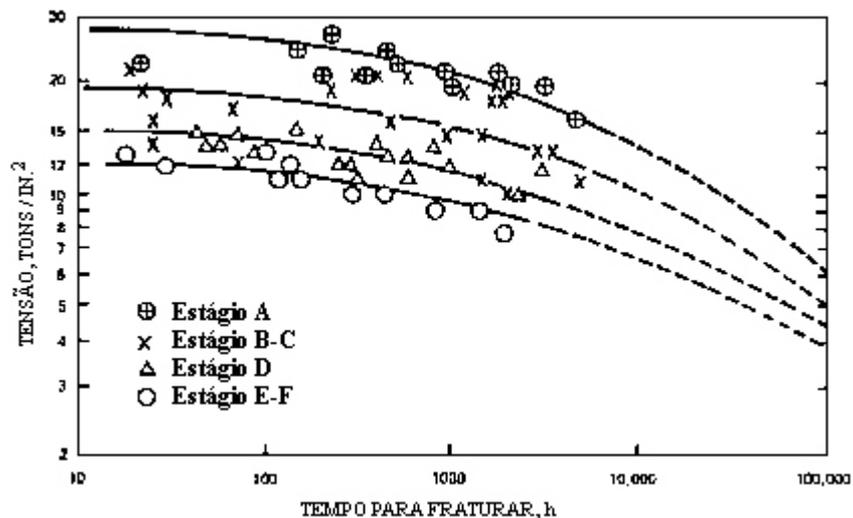


Figura 2.5.2 – Resultados de ensaios de fluência a 510°C, agrupados pelos estágios de degradação microestrutural, adaptado de [58]

Outra abordagem realizada por TOFT e MARSDEN [58] sugere que as mudanças microestruturais não estão limitadas somente ao nível de esferoidização, mas também à evolução dos precipitados existentes na liga, bem como o surgimento de novas fases, tanto na região da ferrita quanto da perlita, que contribuem para a perda da resistência à fluência. Nessa mesma pesquisa, os autores identificaram que nas regiões da ferrita ocorre a precipitação e crescimento das partículas de Cr_7C_3 e de Mo_2C , já nas regiões da perlita ocorre a esferoidização da cementita e mudanças na composição de Cr_7C_3 e Mo_2C ; sendo que, no final da vida útil para essas duas regiões, ocorre a formação de precipitados do tipo M_6C . Essas observações são de extrema importância, visto que o principal mecanismo de resistência à fluência de aços ferríticos baixa liga é a sua natureza de precipitação porque eles barram a movimentação das discordâncias nos grãos da ferrita.

A Figura 2.5.3 apresenta microestruturas bainíticas de aço 2,25Cr-1Mo estudados por RIGUEIRA [38], nas quais não se percebem variações microestruturais significativas, mesmo após exposição à 600 °C por 2000 horas. Os resultados obtidos no trabalho de RIGUEIRA [38] indicam que a classificação descrita por TOFT e MARSDEN [58] para aços com microestrutura composta por ferrita-perlita não se aplicam em aços bainíticos. RIGUEIRA [38] afirma também que não foram verificadas variações nas propriedades mecânicas medidas (ensaios de dureza) devido ao aumento do tempo de operação dos componentes com esse material.

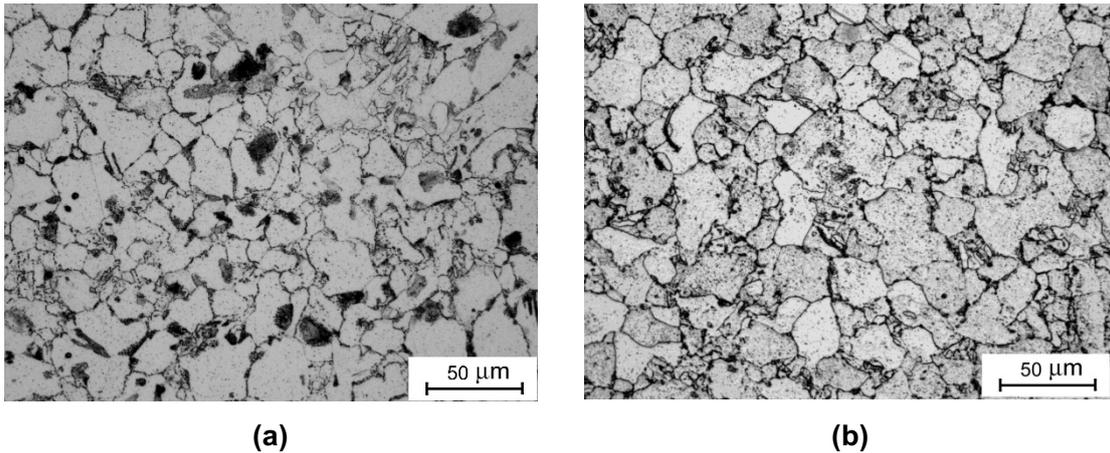


Figura 2.5.3 – Microestruturas bainíticas de aço 2,25Cr-1Mo: (a) material novo e (b) material envelhecido por 2000 horas a 600°C, adaptado de [38]

RAY e colaboradores [48] apresentaram um trabalho no qual se verificou a integridade estrutural de componentes de uma usina de geração de energia elétrica, a fim de fazer uma estimativa de vida remanescente dos aços 2,25Cr-1Mo (com microestrutura bainítica) utilizados em tubos de superaquecedores e reaquecedores durante 17 anos de exposição à 540 °C e 40 MPa. O procedimento experimental utilizado nesse trabalho consistiu de inspeção visual, metalografia, análise química, ensaios de tração (a diversas temperaturas) e ensaios de ruptura por fluência. Contudo, apesar dessa considerável variedade de ensaios, para a conclusão deste trabalho os autores utilizaram os resultados de fluência como sendo o mais importante, visto que, por meio do parâmetro de Larson-Miller, eles verificaram que o material analisado tem uma vida remanescente de, no mínimo, 100.000 horas operando às mesmas condições de trabalho. A Figura 2.5.4 ilustra o tempo de ruptura proposto por RAY e colaboradores [48]. A análise metalográfica, assim como demais ensaios, serviram somente como indicativos secundários, para localização de possíveis evidências de dano por fluência (cavidades, perda de resistência mecânica).

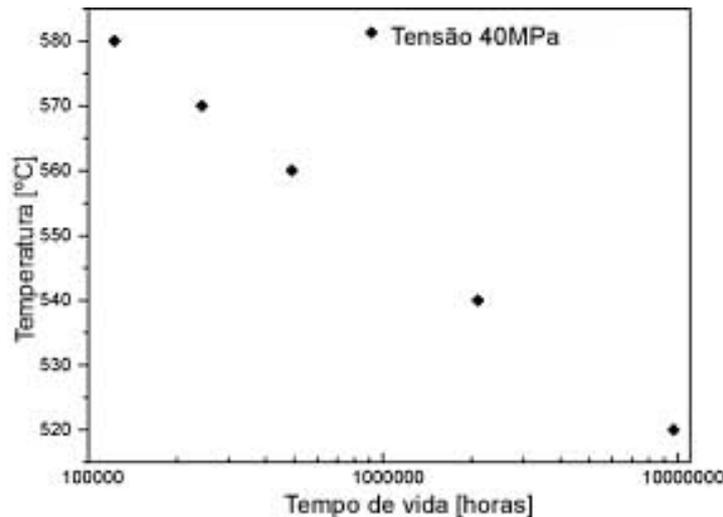


Figura 2.5.4 – Estimativa do tempo de ruptura de amostras de aços 2,25Cr-1Mo por meio do parâmetro de Larson-Miller, adaptado de [48]

A importância do trabalho de RAY e colaboradores [48] está em mostrar que o parâmetro de Larson-Miller ainda é bastante utilizado, inclusive no segmento industrial. Contudo, é importante destacar que essa metodologia não deve ser a única empregada para a conclusão de uma avaliação de integridade de componentes de caldeira, visto que outros mecanismos podem estar agindo em todo o sistema, diminuindo a vida remanescente dos materiais postos em operação, podendo provocar acidentes fatais e paradas de manutenção inesperadas. Além de ser uma metodologia que emprega ensaios destrutivos.

PANAIT e colaboradores [59] pesquisaram a degradação microestrutural do aço P91 após exposição de amostras às condições de fluência. O objetivo do trabalho foi verificar as fases existentes em amostras ao término dos ensaios de fluência à 600°C, sob tensão de 80MPa, sendo que o tempo de ruptura foi superior a 100.000 horas. Essa informação foi comparada com o dano por fluência e medição de dureza.

Como mostra a Figura 2.5.5 [59], verifica-se uma redução no valor de dureza na amostra rompida em relação ao material como recebido. A variação em relação ao comprimento da amostra indica que a redução deste valor é mais acentuada na região próxima à ruptura do corpo de prova. Próximo à região das garras, o corpo de prova tende a ficar com a dureza com mesmo valor do material no estado como recebido. Desta forma, PANAIT e colaboradores [59] interpretaram a distribuição da tensão no comprimento do corpo de prova poderia ter algum tipo de efeito na degradação microestrutural e/ou no desenvolvimento do dano por fluência.

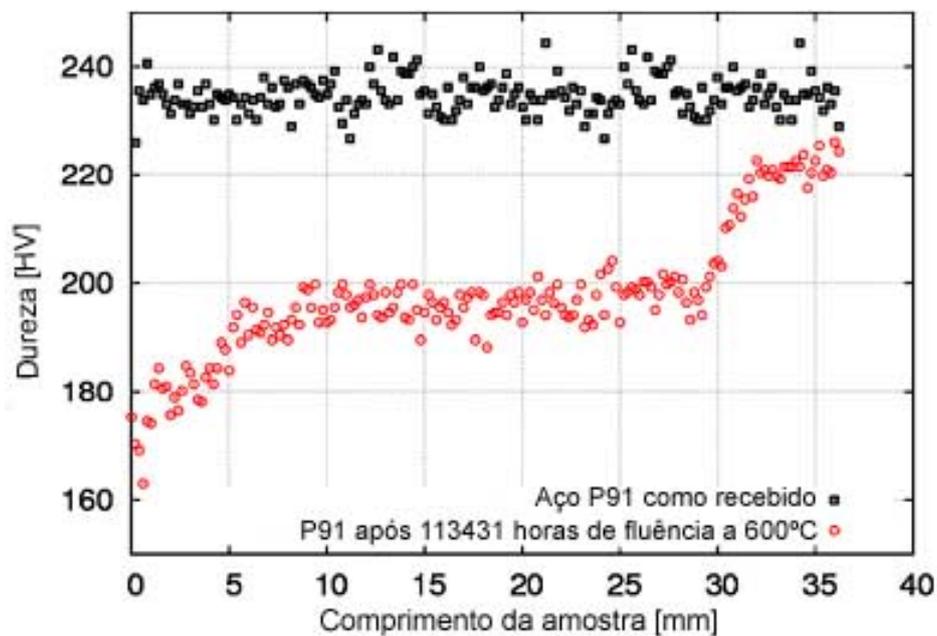


Figura 2.5.5 – Comparação do perfil de dureza ao longo do comprimento do corpo de prova de fluência entre o material como recebido e após ruptura por fluência, adaptado de [59]

PANAIT e colaboradores [59], ao analisarem a microestrutura dos corpos de prova rompidos por fluência, também perceberam a existência de cavidades a partir da superfície de fratura, Figura 2.5.6. É importante destacar que os autores identificaram a presença de fases deletérias próximas a essas cavidades. Eles também quantificaram essas cavidades ao longo do comprimento dos corpos de prova, sendo que não se percebe uma diferença significativa entre a região da garra e da superfície de fratura, Figura 2.5.7. Isso indica que esse dano sozinho não é suficiente para causar uma falha por fluência prematura na amostra.

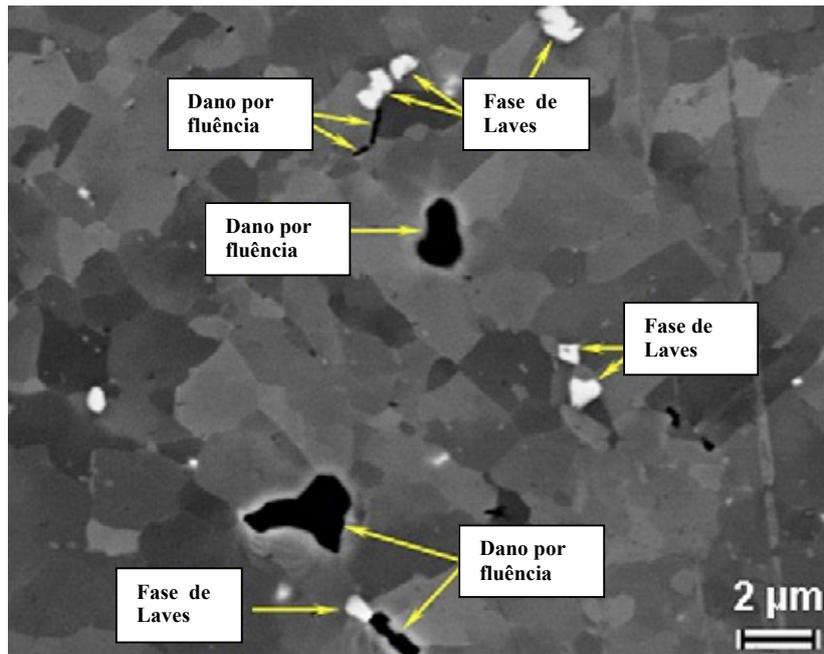
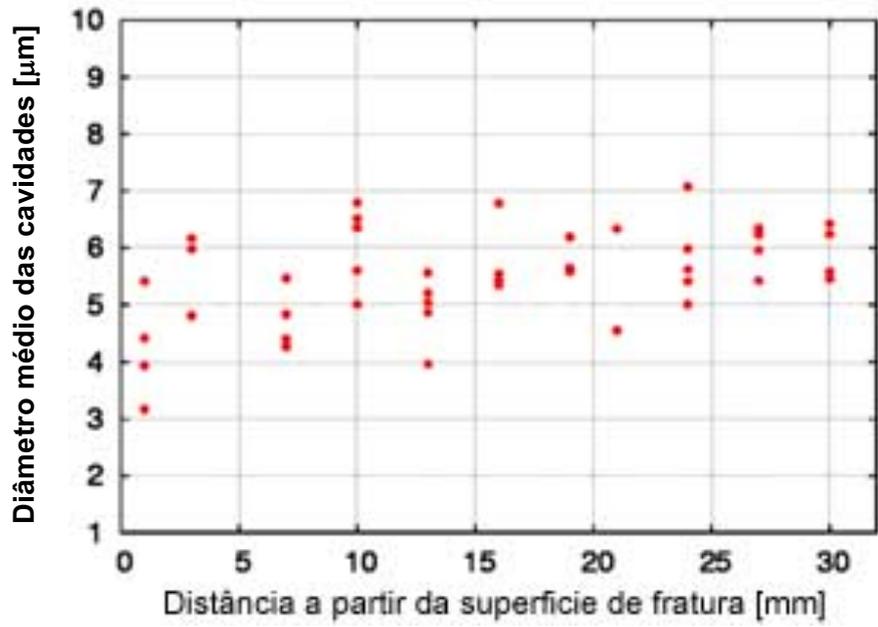
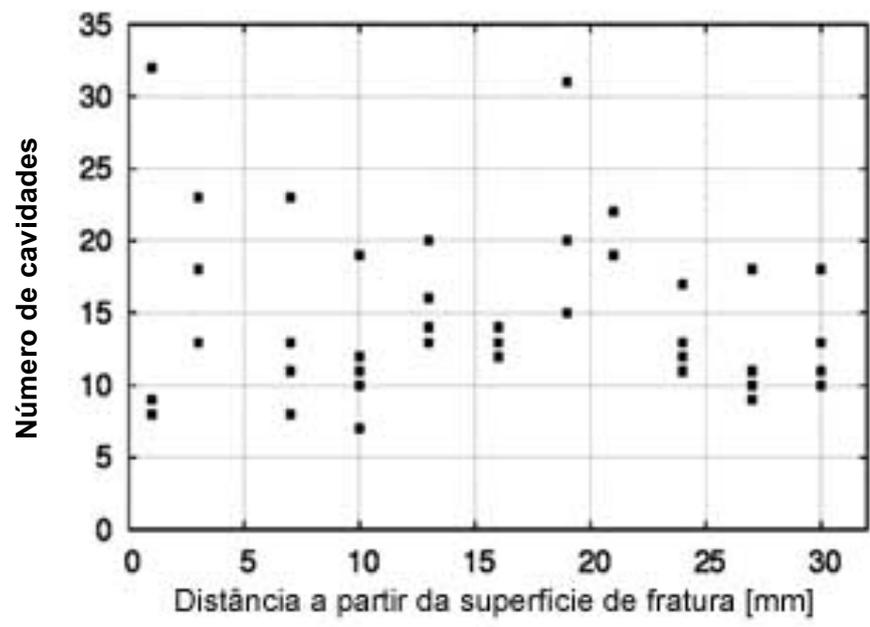


Figura 2.5.6 – Dano por fluência na microestrutura de aço P91 após ensaios de fluência, adaptado de [59]

As análises microestruturais apresentaram um resultado bastante curioso: uma variação na microestrutura da martensita, na qual se verificou uma tendência a matriz apresentar subgrãos mais ou menos equiaxiais, Figura 2.5.8 [59]. Segundo os autores, essa mudança na microestrutura ocorre devido tanto à temperatura quanto à deformação, mas provavelmente ela é mais acentuada durante a rápida deformação que ocorre nos instantes que precedem a fratura (estágio 3 de fluência), indicando que a combinação dos efeitos da temperatura e da deformação acentuada introduzem uma extensiva recristalização (recuperação) da matriz.



(a)



(b)

Figura 2.5.7 – Quantificação das cavidades existentes nos corpos de prova de aço P91 rompidos por fluência, adaptado de [59]

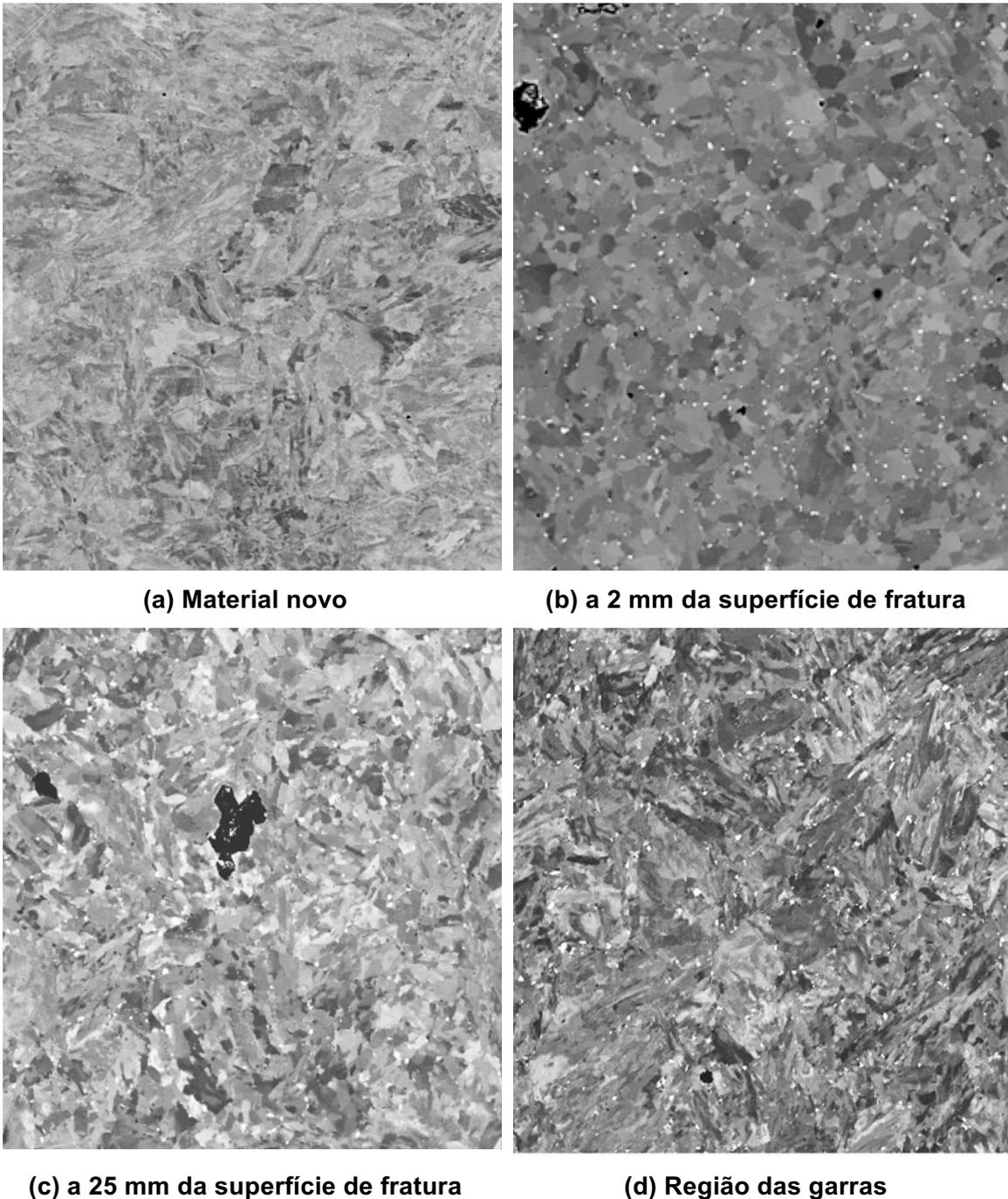


Figura 2.5.8 – Variação microestrutural ao longo dos corpos de prova de fluência do aço P91, adaptado de [59]

PANAIT e colaboradores [59] também realizaram análises em MET, cujos resultados identificaram a presença de precipitados do tipo $M_{23}C_6$, fase de Laves e uma pequena quantidade de fase Z modificada. Correlacionando todos os resultados, os autores sugeriam que a perda da resistência a fluência do aço P91 é atribuída principalmente ao coalescimento da fase $M_{23}C_6$, significante precipitação e coalescimento da fase de Laves e significante recuperação da matriz. Os autores indicam que, devido à sua

menor incidência em comparação às outras fases, a fase Z tem pouca influência na perda das propriedades mecânicas da liga. Essas observações são de extrema importância, pois indicam que a perda de resistência à fluência de aços da família Cr-Mo pode estar relacionada com a evolução de seus precipitados.

Segundo BENDICK [60], o estágio secundário, também conhecido por taxa mínima de fluência, é freqüentemente associado a uma competição entre a deformação plástica e os processos de recuperação. Contudo, sob uma visão da termodinâmica, esse é um estado de não-equilíbrio [61]. A taxa mínima de fluência, $\dot{\epsilon}_s$, é uma propriedade que reflete as condições de operação do material. A relação básica entre a $\dot{\epsilon}$ e a tensão aplicada, σ_a , é dada pela lei de Norton [60]:

$$\dot{\epsilon}_s = A \cdot (\sigma_a - \sigma_i)^n \quad (2.5.1)$$

onde n é o expoente de Norton e A uma constante dependente da temperatura. Em geral, $\dot{\epsilon}_s$ não é diretamente relacionada à tensão aplicada e sim à tensão efetiva, σ_{eff} , que é a diferença entre a tensão aplicada e a interna, σ_i .

O início do estágio terciário está definido no momento do aumento da taxa de fluência até a fratura do corpo de prova. Um tratamento teórico defendido por ASHBY & DYSON [62] distingue quatro mecanismos básicos do estágio terciário de fluência:

- a) Perda da seção transversal externa devido à deformação;
- b) Perda da seção transversal interna devido ao dano por fluência;
- c) Perda da resistência a fluência por degradação microestrutural;
- d) Perda de suporte de carga da seção transversal devido à agressão ambiental.

Em seu trabalho BENDICK [60] apresenta equações que tentam prever a vida remanescente de materiais considerando os mecânicos **a** e **b** descritos acima, fazendo as devidas considerações, que podem ser apresentadas pelos devidos modelos:

$$\dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_s = 1 / (1 - t/t_f) \quad (2.5.2a)$$

$$\dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_s = 1 / (1 - t/t_f)^{1-\alpha} \quad (2.5.2b)$$

onde $\dot{\epsilon}$ é a taxa de fluência medida em um determinado momento e α , uma constante.

Para uma condição segura de operação das plantas de geração de energia, torna-se necessária uma avaliação do tempo de vida dos componentes expostos em serviço. A princípio duas medições, tanto da taxa de fluência quanto da deformação a diferentes momentos, devem ser suficientes para determinar o tempo de fratura t_f [63]. Entretanto, as medições devem ser feitas no componente e dentro do regime terciário [60], isto é, podendo ser depois que $0,5t_f$. Considerando que t_f é desconhecido, somente um monitoramento contínuo da deformação permite estimar o seu valor antes que o parâmetro t/t_f alcance um valor de aproximadamente 70%.

A previsão de tempo de vida é freqüentemente baseada em resultados laboratoriais de ensaios de fluência do material utilizado no componente. É óbvio que o fim de vida do material por perda de seção transversal externa (mecanismo (a)) não pode ser determinado por um ensaio de fluência [60]. Contudo, a perda da seção transversal interna (mecanismo (b)) também deve ser manifestado em corpos de prova de fluência. O problema está em distinguir um aumento na taxa de fluência a partir de um aumento da degradação microestrutural que tenha ocorrido durante o tempo de serviço. De fato, as equações (2.5.2a) e (2.5.2b) são matematicamente invariantes para a transformação de coordenadas. Assim, os ensaios de fluência não podem determinar o fim de vida do material diretamente. Eles somente devem permitir determinar a atual resistência à ruptura por fluência do material. Entretanto, isso pode ser um indicativo para avaliar o tempo de vida de materiais expostos a condições de fluência como um fator de vida determinante.

Extrapolações são necessárias para prever os tempos de fratura sob condições de serviço a partir de tempos curtos de ensaios de fluência. A Figura 2.5.9 [60] apresenta a relação entre a taxa secundária de fluência $\dot{\epsilon}_s$ e o tempo de fratura t_f para vários aços ferríticos de alta resistência expostos em condições de serviço. O tempo de fratura ficou da faixa de 10 a 10^5 horas, aproximadamente. A faixa de temperatura foi de 500 a 600 °C. Essa figura mostra uma seleção de resultados de ensaios a partir de 71 diferentes componentes que foram testados por BENDICK [60], sendo dada maior ênfase nos aços 2,25Cr-1Mo e 0,5Cr0,5Mo0,25V. Os resultados dos outros aços mostram que eles tendem a ir para o mesmo caminho.

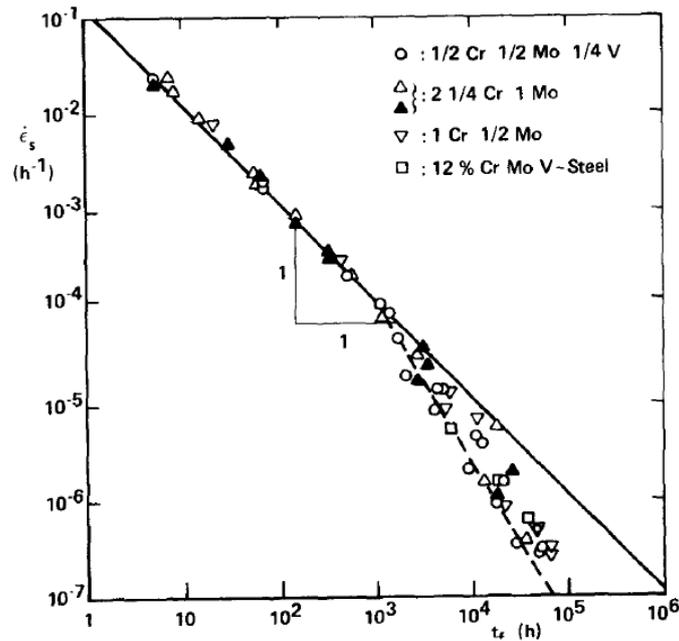


Figura 2.5.9 – Relação entre a taxa secundária de fluência e o tempo para fratura em diversos aços ferríticos de alta resistência expostos em condições de serviço, adaptado de [60]

Uma outra abordagem realizada por BENDICK [60] apresenta um modelo simplificado para descrever o dano por fluência por cavidades, o qual é esquematizado na Figura 2.5.10 e baseado em cálculos propostos por EDWARD & ASHBY [64]. Neste trabalho, as amostras de fluência são divididas em duas seções de $(d + 2r_h)$, sendo d o diâmetro médio do grão e $2r_h$ o diâmetro e altura dos vazios presentes nos contornos de grão perpendiculares a aplicação da tensão. λ é a distância média entre os vazios, o grau de dano f_h pode ser dado por uma função de r_h e λ (Figura 2.5.11). f_h é definido como a fração de área média dos buracos nos contornos de grão cavitados. A partir deste simples modelo, variação da densidade, $\Delta\rho/\rho_0$ por cavitação será calculada por:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = -f_h \frac{2r_h}{(d + 2r_h)} \cong -\frac{2\lambda}{d} (f_h)^{3/2} \quad (2.5.3)$$

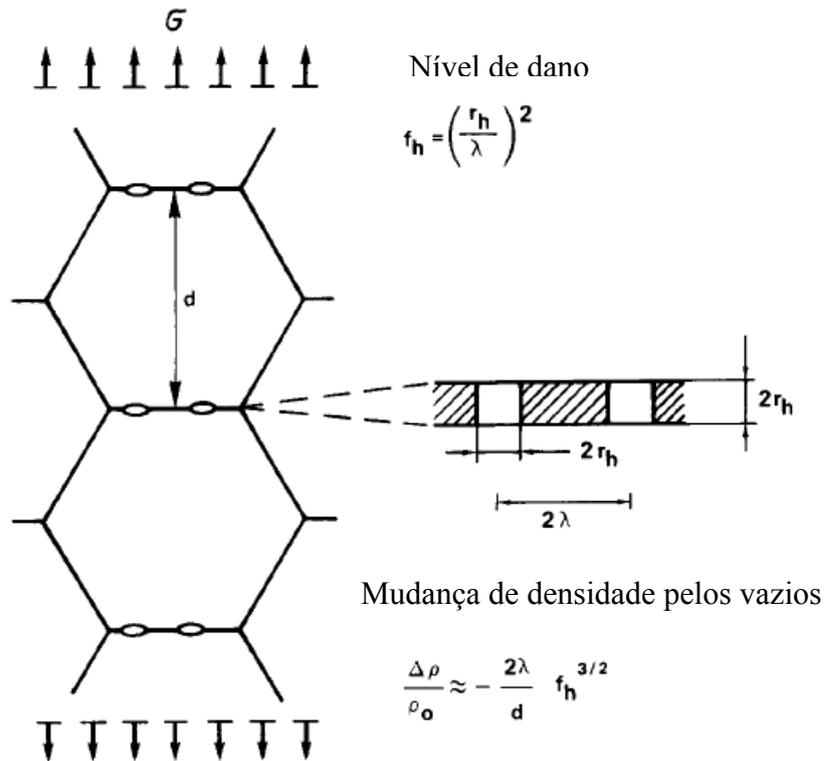


Figura 2.5.10 – Modelo simplificado do dano em fluência por vazios, adaptado de [60]

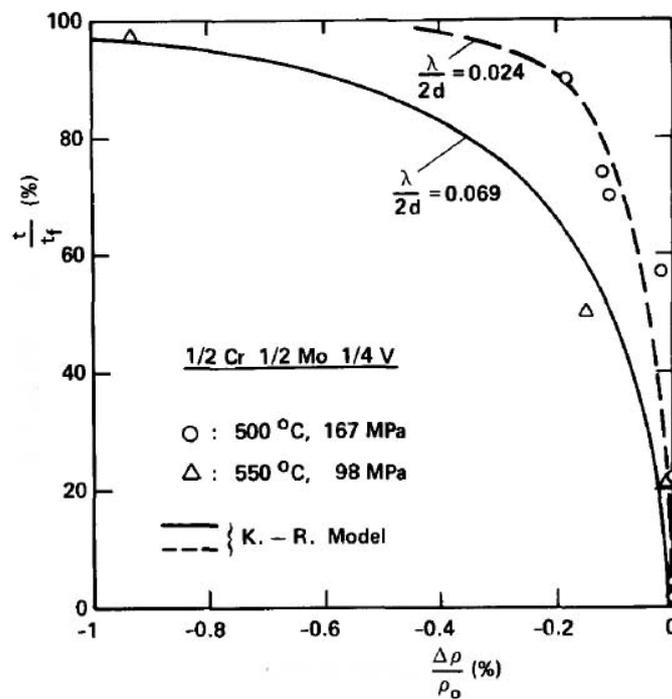


Figura 2.5.11 – Variação da densidade provocada pelo dano em fluência, adaptado de [60]

Ensaio de fluência interrompidos permitem determinar o $\Delta\rho/\rho_0$ com respeito ao final da vida para um material t/t_f . Desta maneira, BENDICK [60] realizou ensaios de fluência em aços 0,5Cr-0,5Mo-0,25V e correlacionou a variação da densidade com o tempo de vida remanescente do material, cujos resultados estão coerentes com a literatura [64].

BENDICK [60] apresenta uma técnica de extrapolação bastante interessante, considerando os dois mecanismos (perda da seção transversal externa devido à deformação e a perda da seção transversal interna devido ao dano por fluência) defendidos por ASHBY & DYSON [63] dentro do regime terciário. Entretanto, é importante destacar que essa técnica de extrapolação não considera todas as condições de operação de um componente presente em uma caldeira, e, principalmente, que a maioria das inspeções ocorre dentro do regime secundário de fluência. Também cabe observar que os modelos descritos pelo autor consideraram que o material possua certa estabilidade microestrutural, e desconsiderou diferentes microestruturas para um mesmo material. Para um aço 2,25Cr-1Mo que apresenta microestruturas comerciais tanto ferrita-bainita quanto ferrita-perlita e a ocorrência de evolução dos seus precipitados com o tempo de operação, essa metodologia pode não atender as reais expectativas do presente trabalho.

2.6 Comportamento Mecânico de aços Cr-Mo a Temperaturas Elevadas

MASUYAMA [65] apresenta um trabalho que visa correlacionar medições de dureza com o tempo de vida remanescente em aços martensíticos Cr-Mo (com teores entre 9-12%) sob condições de fluência. Em suas conclusões, o autor afirma que a resistência à fluência e o tempo de vida útil do material são altamente influenciados pela estabilidade microestrutural. Nesse segmento, ele atrelou a dureza aos processos de precipitação e mudanças nas estruturas de ripas de martensita. Dessa forma, MASUYAMA [65] verificou que o crescimento e coalescimento da fase $M_{23}C_6$ eram afetados pela recuperação e crescimento das estruturas de ripas devido a ação da tensão, e que esse crescimento acompanhava uma diminuição na densidade de discordâncias, reduzindo assim a dureza da liga. FURTADO [12] também compartilha essas conclusões, visto que esse autor apresenta a medição de dureza como sendo um método confiável para ser utilizado em procedimentos de avaliação de integridade estrutural em aços Cr-Mo.

Entretanto, RIGUEIRA [38] afirma que a medição de dureza não apresenta valores

significativamente diferentes conforme o avanço do tempo de exposição a temperaturas elevadas em aços 2,25Cr-1Mo. Assim como RIGUEIRA [38], TOFT e MARSDEN [58] também afirmam que a medição de dureza não é um parâmetro confiável para ser correlacionado à vida útil de aços 1Cr-0,5Mo.

Conforme apresentado no diagrama CCT da Figura 2.3.1, os aços 2,25Cr-1Mo podem apresentar diferentes microestruturas de acordo com a determinada taxa de resfriamento. É de notório saber que a microestrutura influencia as propriedades de um material. CHAUDHURI e GHOSH [66] realizaram ensaios de fluência considerando três microestruturas distintas para o aço 2,25Cr-1Mo: bainita, ferrita-bainita e ferrita-carbetos, Figura 2.6.7. Como pode ser verificado, existe uma forte influência da microestrutura sobre a resistência à fluência nos corpos de prova analisados, na qual o aço composto puramente de bainita apresentou o melhor desempenho sob os ensaios de fluência.

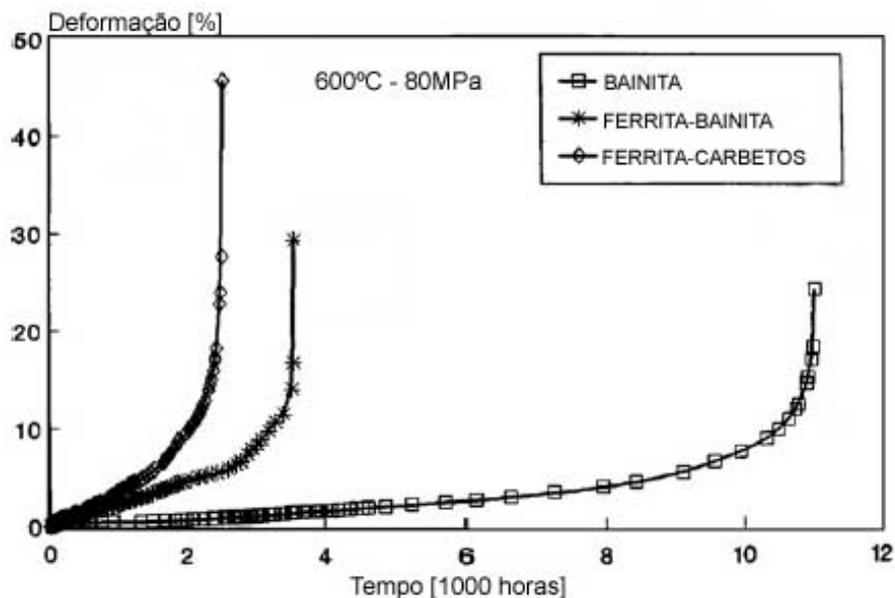


Figura 2.6.7 – Ensaios de fluência do trabalho de aços 2,25Cr-1Mo considerando as microestruturas bainita, ferrita bainita e ferrita-carbetos, adaptado de [66]

WATANABE e colaboradores [67] realizaram ensaios de fluência em uma junta soldada de aços com especificação ASTM A-387 Gr.22 Cl.2 (da família 2,25Cr-1Mo), com microestrutura bainítica. Para confecção da junta soldada, foi empregado o processo de arco submerso, seguido de tratamento térmico de alívio de tensões. A Figura 2.6.8 apresenta uma curva de tensão por tempo de ruptura dos corpos de provas para a junta soldada e para o metal de base, após realização de ensaios de

fluência [67]. Como pode ser observado, há uma diferença significativa entre os tempos de ruptura da junta soldada e do metal base. Os autores também realizaram análise química entre essas duas regiões e constataram que, conforme apresenta a Tabela 2.6.1 [67], não há diferença significativa entre suas composições químicas, o que corrobora afirmar que a microestrutura tem grande influência nas propriedades de resistência à fluência em aços 2,25Cr-1Mo.

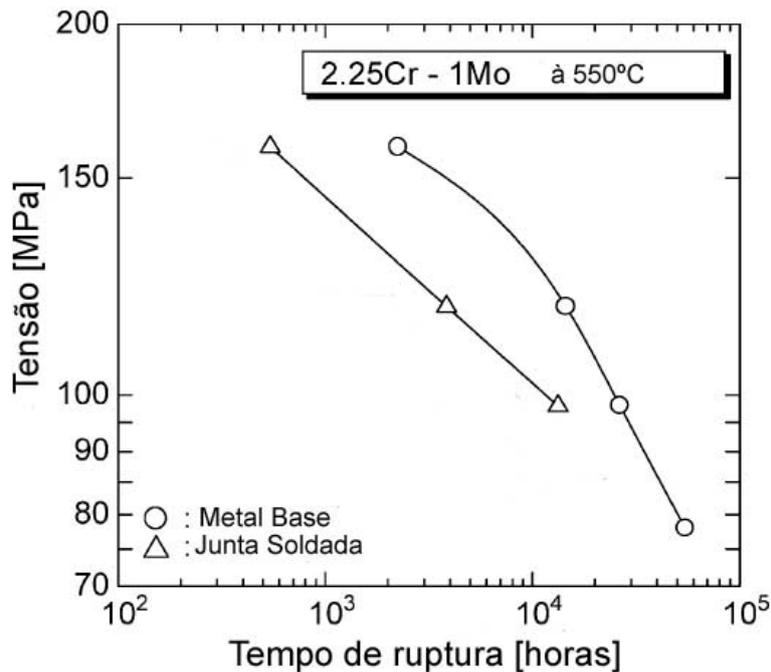


Figura 2.6.8 – Curva de tensão por tempo de ruptura para o metal de base e uma junta soldada de aço 2,25Cr-1Mo, adaptado de [67]

Tabela 2.6.1 – Composição química de junta soldada de aço 2,25Cr-1Mo, adaptado de [67]

Região	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al
Metal Base	0,12	0,21	0,51	0,004	0,002	0,15	0,19	2,26	0,98	0,007
Metal Solda	0,11	0,19	0,75	0,005	0,005	0,13	0,17	2,22	1,02	0,015

AGHAJANI e colaboradores [68] realizaram ensaios de fluência em aços 2,25Cr-1Mo modificados (com adições de Ti, V, B e N) comparando duas microestruturas distintas: bainita e martensita revenida. A Tabela 2.6.2 apresenta os resultados obtidos pelos autores. Como pode verificado, a microestrutura martensítica foi a que ofereceu maior tempo de ensaio para maiores níveis de tensão e, para níveis mais baixos, a bainítica

apresentou melhor performance. Segundo os autores, as amostras martensíticas tiveram melhor desempenho em períodos curtos devido a sua fina microestrutura em relação às bainíticas, sendo justificado unicamente pela diferença no tamanho de grão.

Vale lembrar o trabalho de MARUYAMA e colaboradores [10], o qual apresenta o mapa de mecanismos de deformação para o aço 2,25Cr-1Mo (Figura 2.1.1.1). Conforme já descrito no item 2.1.1, percebe-se que com o aumento da tensão, há o favorecimento da movimentação das discordâncias e que, para menores níveis de tensão, a difusão tende a ser o mecanismo predominante. Sendo assim, sabendo que a interação entre as discordâncias é um dos mecanismos atuantes no bloqueio a sua mobilidade, a microestrutura martensítica tende a ser oferecer maior resistência à deformação sob condições de tensões mais elevadas que a microestrutura bainítica. Por outro lado, conforme corroborado por BAKER e NUTTING [17], em condições que a difusão passa a ser o mecanismo de degradação dominante, a bainita tenderá a ser mais eficiente devido à sua maior estabilidade microestrutural em comparação à martensita. Essas observações corroboram justificar o comportamento das amostras pesquisadas por AGHAJANI e colaboradores [68].

Tabela 2.6.2 – Resistência à fluência a 550°C de microestruturas bainita e martensítica revenida de aços 2,25Cr-1Mo modificados, adaptada de [68]

Microestrutura	Tensão [Mpa]	Tempo de ruptura [horas]
Bainita	200	203
	150	69.435
Martensita revenida	200	977
	150	58.914

RAY e colaboradores [48] mediram as propriedades mecânicas sob diferentes temperaturas de ensaios em componentes de caldeiras que operaram durante 17 anos à temperatura de 540 °C e 40 MPa em aços 2,25Cr-1Mo com microestrutura bainítica. As Figuras 2.6.9, 2.6.10 e 2.6.11 apresentam os parâmetros medidos nos ensaios de tração e compara com a especificação ASTM SA-213 Gr. T22 [48]. Como podem ser observadas, mesmo após longo período de operação, as propriedades mecânicas das amostras analisadas apresentaram desempenho compatível aos valores especificados, indicando uma dificuldade em avaliar o nível de degradação de suas propriedades por meio de ensaios de tração.

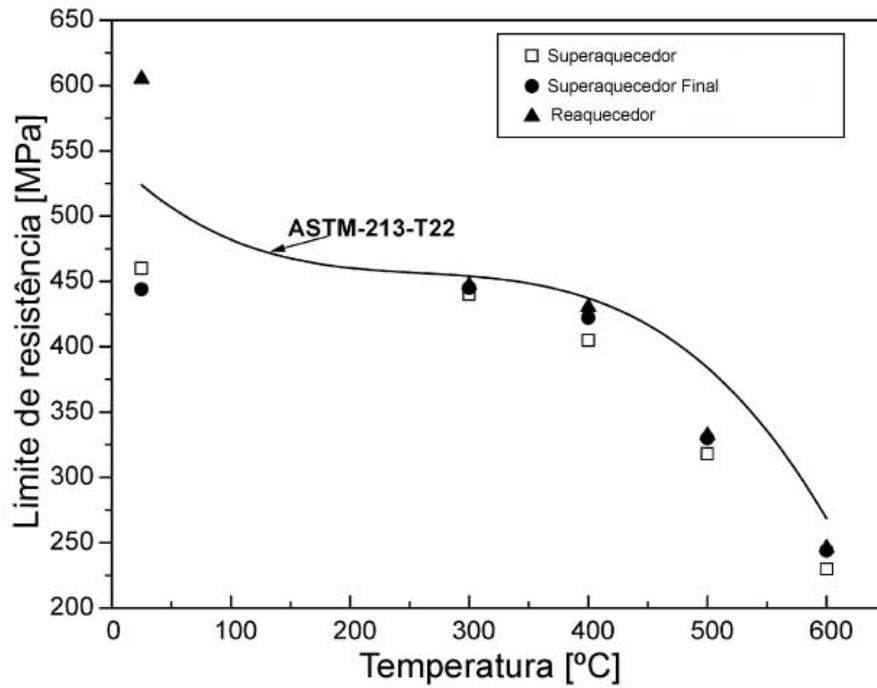


Figura 2.6.9 – Limite de resistência em função da temperatura para um aço 2,25Cr-1Mo, adaptado de [48]

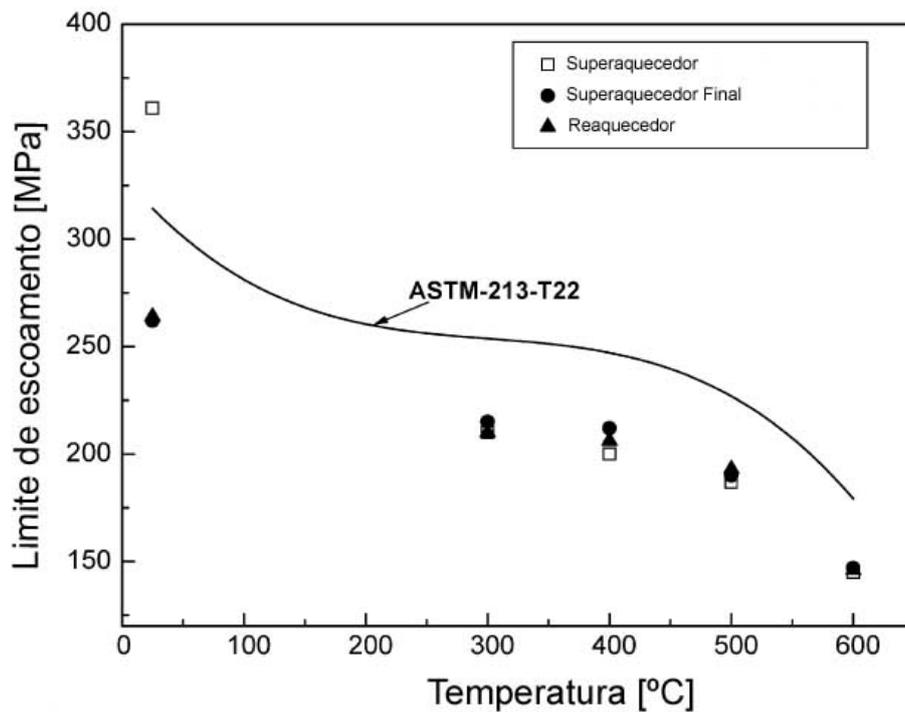


Figura 2.6.10 – Limite de escoamento em função da temperatura para um aço 2,25Cr-1Mo, adaptado de [48]

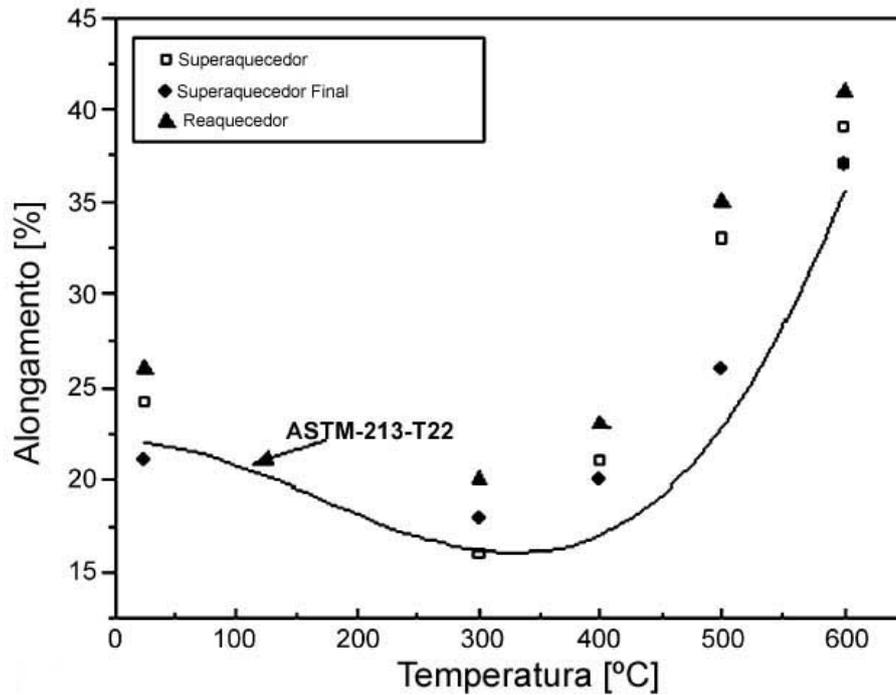
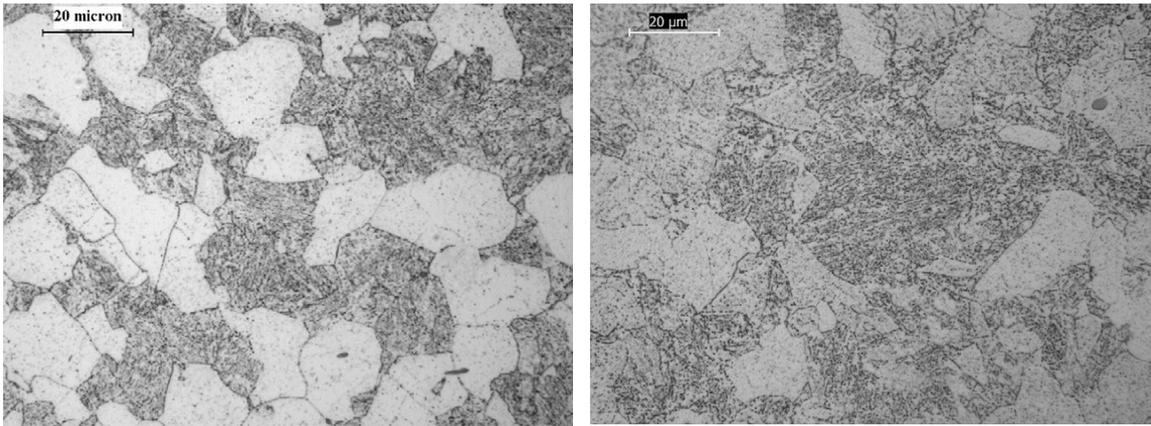


Figura 2.6.11 – Alongamento em função da temperatura para um aço 2,25Cr-1Mo, adaptado de [48]

HUMPHRIES e colaboradores [69] verificaram o efeito da tensão de residual sobre o comportamento de aços 2,25Cr-1Mo usados em vasos de pressão. Nesse trabalho, os autores realizaram ensaios de fluência em aços convencionais 2,25Cr-1Mo no estado novo e compararam com amostras com tensão acumulada após 23 ciclos de carregamento à 550 °C obtidas no estudo de HUMPHRIES e colaboradores [70]. A Figura 2.6.12 [69,70] compara as microestruturas nas duas condições, na qual podemos observar o surgimento e coalescimento de precipitados, além da evolução do processo de esferoidização microestrutural. A Figura 2.6.13 apresenta os resultados de fluência sob à 550 °C e tensões de 100 e 140 MPa em ambas condições [69]. O ensaio foi interrompido para a amostra nova em 3500 horas de ensaio. Como pode ser observado na Figura 2.6.13, a ruptura por fluência nas amostras com tensão residual ocorreu antes da entrada do segundo estágio de fluência das amostras novas, para ambas as cargas. Os autores concluíram que a tensão residual promove uma redução significativa na resistência à fluência (na ordem de 90%) nessa classe de material. Apesar de os autores não terem estudado a evolução dos precipitados neste trabalho, eles apresentam os danos identificados na microestrutura de suas amostras, Figura 2.6.14, na qual podem ser observadas as trincas intergranulares.



(a)

(b)

Figura 2.6.12 – Microestruturas das amostras do trabalho de HUMPHRIES e colaboradores [69,70]: (a) material novo (b) material após 23 ciclos de carregamento à 550 °C

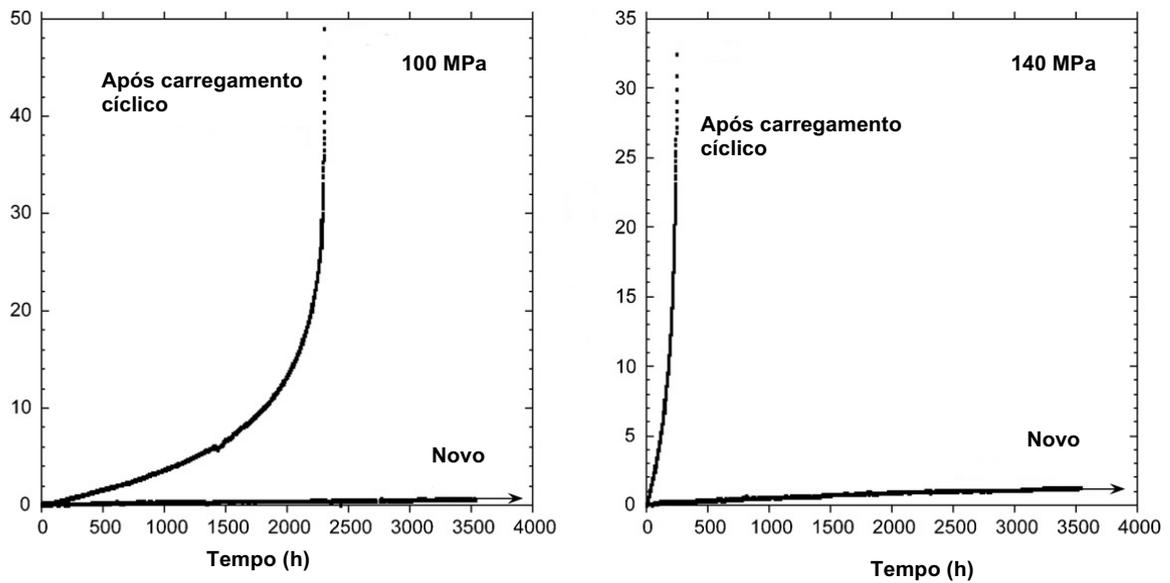


Figura 2.6.13 – Curvas de fluência para as amostras ensaiadas por HUMPHRIES e colaboradores [69]

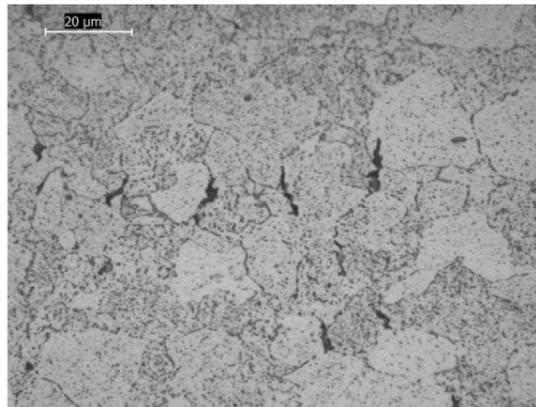


Figura 2.6.14 – Trincas observadas nas amostras ensaiadas por fluência no trabalho de HUMPHRIES e colaboradores [69]

A precipitação e o processo de coalescimento de carbonetos em materiais expostos às condições de fluência foram objetos de estudos por NGUYEN e colaboradores [71]. Em aços 2,25Cr-1Mo, os autores correlacionaram a zona livre de precipitados (ZLP), Figura 2.6.15, com os parâmetros de resistência a fluência, cujos resultados indicaram ser de grande avalia na avaliação dos componentes de usinas termelétricas. A pesquisa consistiu em realizar ensaios de fluência em aços convencionais 2,25Cr-1Mo sob diversas condições, levando em consideração o parâmetro de Larson-Miller, e fizeram medições considerando a ZLP. A Tabela 2.6.3 apresenta os parâmetros empregados nos ensaios de fluência e a equação do parâmetro de Larson-Miller, no qual T_k representa a temperatura de ensaio em K e t_R o tempo de ruptura em horas.

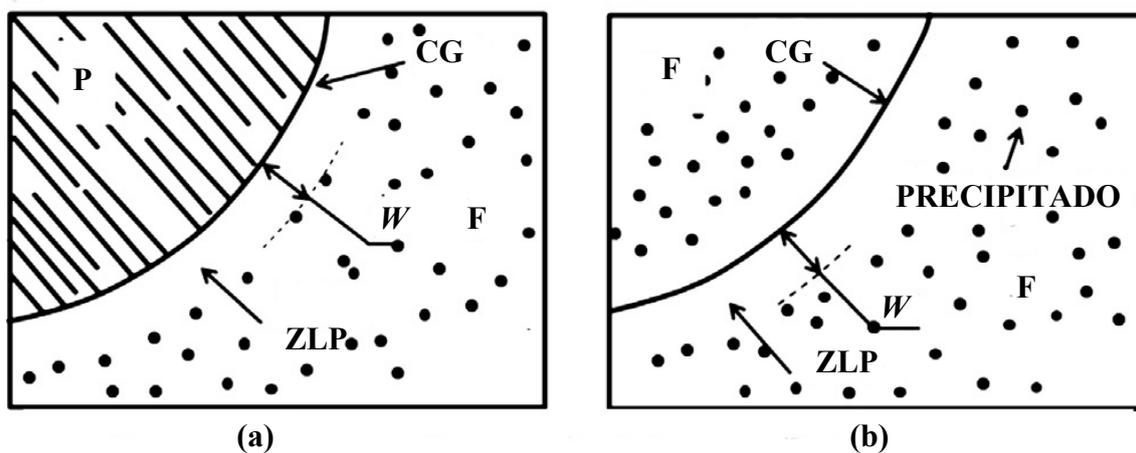


Figura 2.6.15 – Ilustração definindo a ZLP; na qual P:Perlita, F: Ferrita, CG: contorno de grão, W: comprimento e ZLP: zona livre de precipitação. (a) interface P-F e (b) interface F-F. Adaptado de [71]

Tabela 2.6.3 – Parâmetros para os ensaios de fluência de NGUYEN e colaboradores [71]

Temperatura [°C]	Tempo de ruptura [h]			
450	7.835,4	31.663,4	97.009,5	-
500	9.478,9	29.437,7	142.415,1	-
550	7.660,6	24.224,4	130.958,0	-
600	4.241,5	9.496,7	31.347,2	113.444,6
650	183,6	2.254,0	10.981,2	-

$$PLM = T_k (20 + \log t_R).$$

Os resultados de NGUYEN e colaboradores [71] são apresentados na Figura 2.6.16. Os gráficos dessa figura indicam que o aumento da temperatura promove um aumento no comprimento da ZLP, reduzindo a resistência à fluência da liga. Esse comportamento é bastante lógico, visto que o aumento da temperatura promove o coalescimento de precipitados, aumentando a ZLP, aumentando o caminho livre médio, favorecendo a mobilidade de discordâncias no aço, diminuindo sua vida sob condições de fluência. Os autores perceberam também que o comprimento da ZLP tendia a ficar constante para $PLM < 20.000$. Acima desse valor, a ZLP crescia enormemente. Os autores apresentaram também suas análises em MEV.

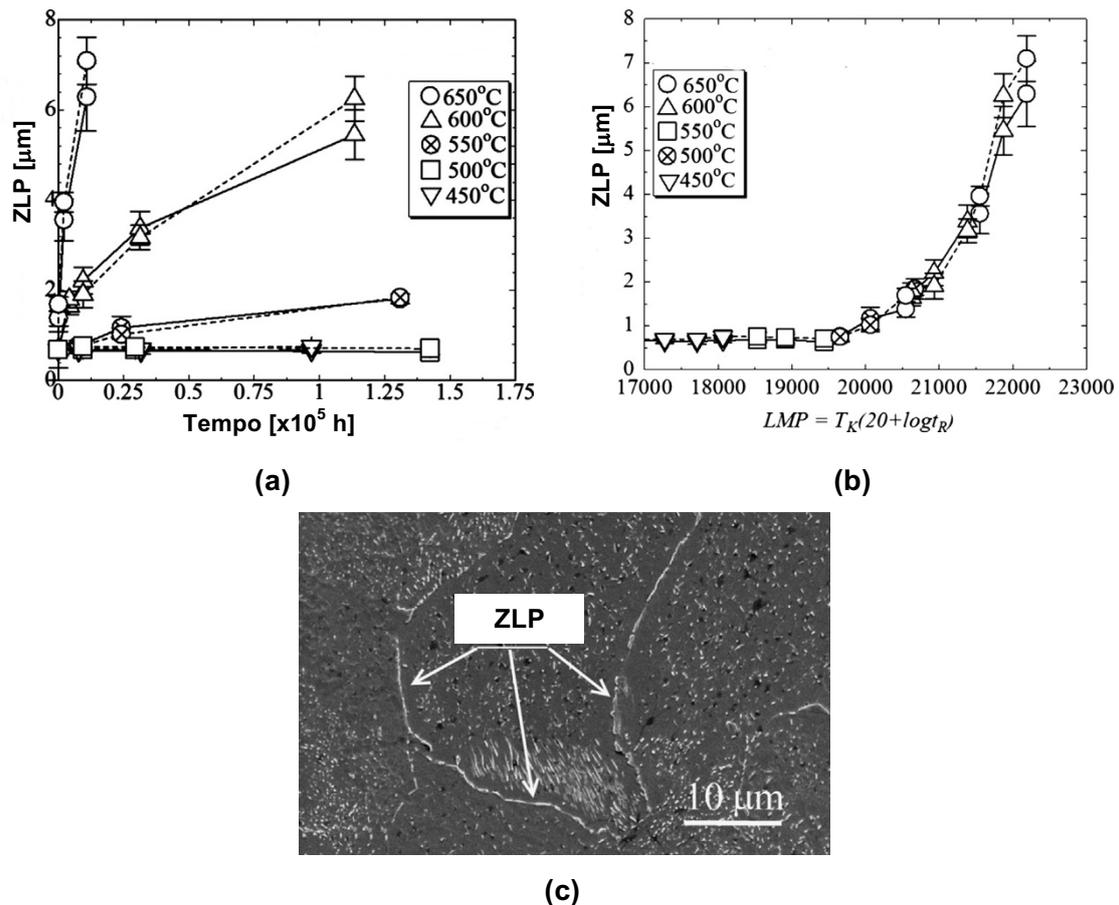


Figura 2.6.16 – Resultados obtidos por NGUYEN e colaboradores [71]: comprimento da ZLP em função do tempo de ruptura sob fluência, (b) comprimento da ZLP em função do Parâmetro de Larson-Miller, (c) microestrutura em MEV

YU e colaboradores [72] apresentaram um trabalho bastante interessante, no qual ele correlacionou a resistência à fluência em amostras de juntas soldadas de aços 9Cr-1Mo com o surgimento das fases $M_{23}C_6$ e MX. As juntas foram soldadas pelo processo TIG sem material de adição, além de tratamento térmico pós-soldagem (TTPS) à 760°C. Neste estudo, os autores verificaram a influência de duas temperaturas de pré-aquecimento (TTPA), 650 e 750 °C, em ensaios de fluência à 650 °C e 70 MPa. A Figura 2.6.17 apresenta os gráficos obtidos pelos autores, no qual se pode observar que o pré-aquecimento a 650 °C oferece maior resistência à fluência.

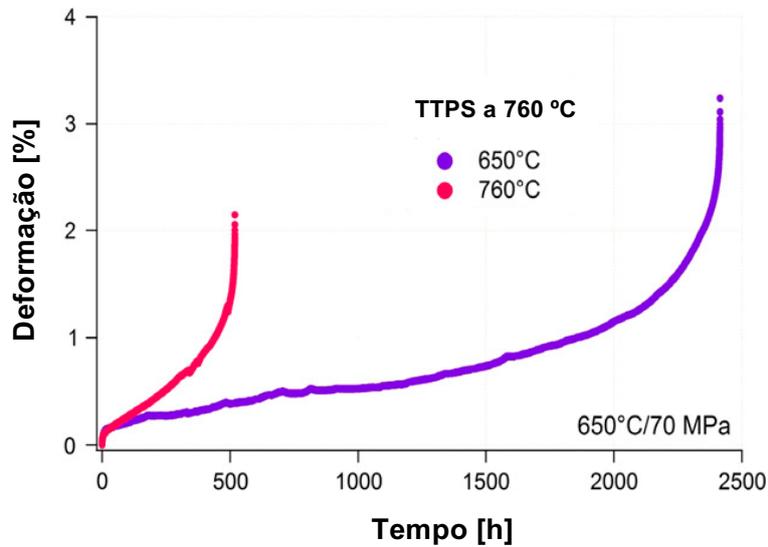


Figura 2.6.17 – Curvas de fluência para juntas soldadas de aço 9Cr-1Mo para duas temperaturas de pré-aquecimento, adaptado de [72]

A Figura 2.6.18, gerada a partir de análises em MEV e MET, resume a conclusão do trabalho de YU e colaboradores [72]. Nesse esquema, pode ser comprovada que a exposição a maiores temperaturas aceleram o surgimento e coalescimento da fase deletéria $M_{23}C_6$, ou seja, há a retirada de elemento de liga em solução sólida para aumentar a fração volumétrica dessa fase, principalmente nos contornos de grão, contribuindo diretamente para a redução da resistência à fluência desta classe de aços. Esses resultados são extremamente importantes, pois corroboram afirmar que o surgimento de fases deletérias como $M_{23}C_6$ e M_6C afetam diretamente o desempenho dos Cr-Mo.

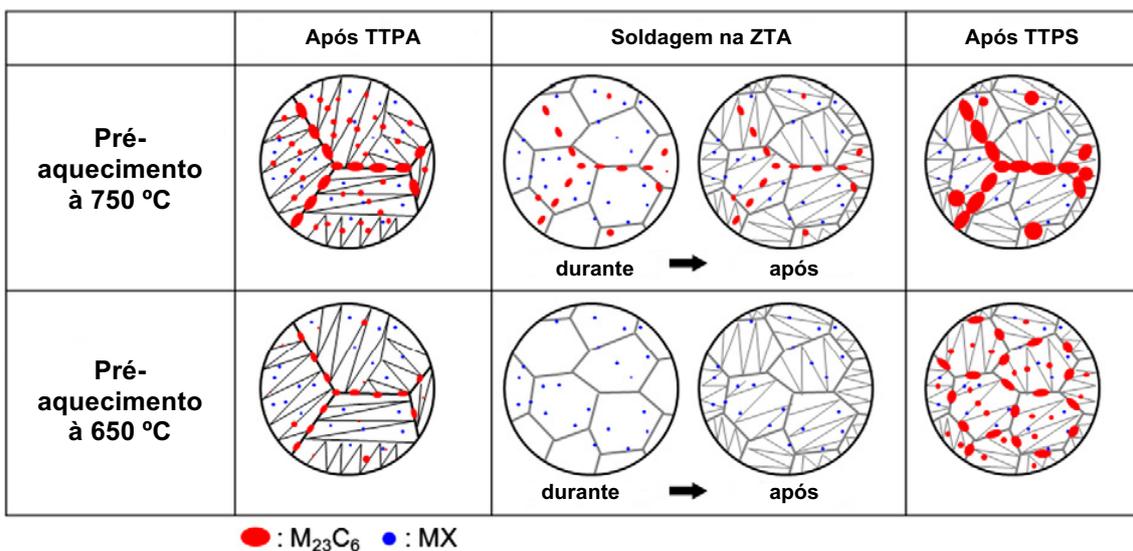


Figura 2.6.18 – Esquema da evolução microestrutural durante o processo de soldagem considerando o TTPS e pré-aquecimentos à 650 e 750 °C, adaptado de [72]

3 SÍNTESE DA TESE

Na literatura científica é possível encontrar uma grande quantidade de trabalhos cujo tema é a aplicação dos aços convencionais 2,25Cr-1Mo, particularmente no segmento de altas temperaturas, sob o regime de fluência. Como esse material é um aço endurecido por solução sólida e por precipitação, a termodinâmica diz que, nos primeiros momentos de sua exposição em serviço, as fases presentes em sua microestrutura encontram-se em um estado metaestável, as quais tendem a evoluir para condições de menor energia. Esse fenômeno reflete na retirada de elementos de liga presentes em solução sólida para a formação de precipitados, e, em seguida ou concomitantemente, no coalescimento e/ou evolução desses precipitados. Desta forma, ocorre na prática o envelhecimento da liga, ou seja, degradação das suas propriedades mecânicas, visto que os mecanismos para interagir com a movimentação das discordâncias tornam-se menos efetivos.

Considerando que uma caldeira tenha anos de vida útil, é necessária a aplicação de aços que retardem ao máximo sua degradação microestrutural e, principalmente, que as técnicas de inspeção e avaliação de integridade sejam consideravelmente eficientes, indicando a real condição dos materiais empregados.

Subestimar o tempo de vida remanescente de uma caldeira, dentre outras consequências, pode gerar custos desnecessários com novas inspeções e possíveis substituições de componentes ao segmento de geração de energia. Superestimar esse tempo, pode trazer consequências mais graves ainda, tanto econômicas, quanto ambientais e, principalmente, em perdas de vidas humanas.

A técnica proposta por TOFT e MARSDEN [58] é uma ferramenta muito útil para avaliar o nível de degradação em aço que tenha perlita em sua microestrutura. Entretanto, verifica-se uma tendência crescente para a aplicação de aços 2,25Cr-1Mo com microestrutura bainítica, a qual não se aplica à referida técnica. Somado a isso, não existem referências consistentes para avaliar o nível de degradação de aços ferríticos-bainíticos, a exemplo dos métodos de TOFT e MARSDEN [58] empregados nos aços ferríticos-perlíticos. Considerando o caso particular do Cepel, em mais de 15 anos de pesquisas sobre o tema, ainda não foi encontrada uma metodologia eficaz e confiável para avaliar o nível de degradação daquela microestrutura em aços 2,25Cr-1Mo.

Dentre os diferentes projetos e trabalhos destinados ao setor elétrico brasileiro, como no Cepel, a avaliação de integridade em componentes de caldeiras de plantas termelétricas é um dos temas de extrema importância, pois ela tenta prever e quantificar o dano causado pelas condições de operação que esses equipamentos estão sendo submetidos, antes mesmo que uma falha catastrófica possa acontecer, preservando vidas humanas e o patrimônio de grandes empresas de geração de energia.

Dessa maneira, o presente trabalho tem o objetivo de propor um procedimento de avaliação estrutural por microscopia em aços 2,25Cr-1Mo com microestrutura bainítica que identifique de forma sistemática as variações microestruturais provocadas pela ação da fluência, a fim de prever e estimar sua vida remanescente, simulando as condições de operação de uma tubulação em uma linha de vapor de plantas termelétricas.

Como informado anteriormente, TOFT e MARSDEN [58] sugerem que as alterações microestruturais não estão limitadas somente ao nível de esferoidização da cementita, mas que a evolução dos precipitados também tende a diminuir a resistência à fluência da liga, devido à grande retirada de elementos de liga presentes inicialmente em solução sólida, principalmente Cr e Mo que contribuem diretamente nas propriedades de resistência à fluência. Segundo os espectros de EDS, os precipitados ricos nesses elementos são o M_7C_3 , $M_{23}C_6$, M_2C e M_6C , sendo que os dois primeiros solubilizam grandes quantidades de Cr e os dois últimos, grandes quantidades de Mo.

Os trabalhos apresentados no item 2.3.3 indicam que os precipitados do tipo $M_{23}C_6$ e M_6C são as fases mais avançadas até o rompimento dos corpos de prova de fluência. Entretanto, até o presente momento, não foi encontrado nenhuma pesquisa na qual indique quando de fato essas fases aparecem nos aços 2,25Cr-1Mo, ao serem expostos a condições de fluência. Entre esses dois tipos de precipitado, o carboneto M_6C é o que tende a ser mais preocupante, pois ele solubiliza grandes quantidades de Mo que é o elemento de liga mais eficaz no aumento à resistência a fluência na liga devido à sua baixa difusibilidade no aço.

Assim como o precipitado do tipo M_6C , o carboneto M_2C também solubiliza grandes quantidades de Mo. Entretanto, seu estado metaestável e sua menor dimensão volumétrica, fazem com que a fase M_2C tenha uma menor contribuição na perda das propriedades de fluência da liga. Outra diferença entre essas fases está nas suas

composições, a M_6C também tende a solubilizar Si, o que não acontece com a M_2C , conforme será melhor apresentado mais para frente.

Dentre as técnicas convencionais de identificação de precipitados, há a identificação por espectros de EDS e a por padrões de difração, ambas utilizando o MET. Apesar da confiabilidade dessas técnicas, suas limitações estão no longo tempo demandado durante as análises e na necessidade de grande experiência do profissional que a executará. Também deve ser destacado que essas análises não abrangem uma grande área da amostra, na verdade pode-se dizer que elas atuam de forma pontual. Assim, percebe-se uma demanda em elaborar um procedimento mais eficiente na caracterização de precipitados em aços 2,25Cr-1Mo.

Existem microscópios eletrônicos de transmissão que possuem o recurso de mapeamento de elementos químicos. Esses equipamentos são dotados de 4 sensores de EDS, que conseguem identificar e fazer análises semi-quantitativas dos elementos presentes na área desejada com grande sensibilidade. Então, considerando o precipitado do tipo M_6C , sua composição se diferencia da dos demais pela presença de Mo e Si. Assim, se as imagens obtidas por mapeamento de elementos, em amostras de réplica de carbono, indicarem grandes teores de Mo e Si no mesmo precipitado, haverá grandes chances de que ele seja do tipo M_6C .

A fim de identificar o momento do surgimento da fase M_6C simulando as condições de operação de componentes de plantas termelétricas, ensaios de fluência foram realizados em diversos corpos de prova. Conforme as informações parciais foram sendo coletadas, determinados corpos de prova tiveram seus ensaios interrompidos e receberam a caracterização metalúrgica necessária para o desenvolvimento da pesquisa.

Com base nos argumentos apresentados, o presente trabalho propõe uma técnica, mais eficiente que as convencionais, para caracterização de precipitados, a fim de se identificar o momento do surgimento da fase M_6C nos aços 2,25Cr-1Mo convencionais, com microestruturas ferrita-bainita e ferrita-perlita, considerando a ação da temperatura e da tensão. Neste caminho, espera-se que essa técnica seja de grande importância na tomada de decisões durante as inspeções em componentes de plantas termelétricas, principalmente aqueles que apresentarem microestrutura bainítica.

4. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS DE ANÁLISES

4.1 Material como recebido

O material sob estudo é um aço 2,25Cr-1Mo convencional de classe ferrítica, utilizado em aplicações que exigem resistência a altas temperaturas, recebido em na quantidade de oito tubos, sendo quatro com microestrutura composta por ferrita-perlita e quatro com microestrutura ferrita-bainita, fabricados pela Vallourec & Mannesmann Tubes – V&M do Brasil. Sua especificação, segundo ASTM, é SA-213 Gr. T22. A Figura 4.1.1 apresenta dois seguimentos desse material como recebidos.



Figura 4.1.1 – Seguimentos de tubos de aço 2,25Cr-1Mo como recebidos, apresentando as microestruturas: (a) ferrita-bainita e (b) ferrita-perlita

Apesar de os parâmetros para realização do tratamento térmico não terem sido divulgados pela Vallourec & Mannesmann Tubes, preservando a confidencialidade do seu processo de fabricação, a microestrutura bainita-ferrita foi obtida por normalização e revenimento, e, para a microestrutura perlita-ferrita, além desses tratamentos térmicos foi acrescentado recozimento posteriormente a esses. A Tabela 4.1.1 informa, segundo o fabricante, os dados técnicos do material utilizado para a presente pesquisa e compara seus valores com o aço de especificação ASME SA-213 Gr. T22 [73].

Tabela 4.1.1 – Propriedades mecânicas dos aços 2,25Cr-1Mo pesquisados

Parâmetro	Microestrutura		SA-213 Gr.T22
	Ferrita-perlita	Ferrita-bainita	
σ_{esc}	227 MPa	277 MPa	205 MPa _{min}
σ_{res}	460 MPa	479 MPa	415 MPa _{min}
ϵ	34%	32%	22 % _{min}
Dureza	136 HB	150 HB	163 HB _{max}

4.2 Identificações das amostras

Para localizar as duas microestruturas pesquisadas, a empresa Vallourec & Mannesmann Tubes atribuiu a identificação A para os tubos com microestrutura ferrita-perlita e a identificação B para os tubos com microestrutura ferrita-bainita. Como os corpos de prova para os ensaios de fluência foram confeccionados obedecendo essa primeira identificação inicial, todo o ensaio seguiu a mesma lógica, sendo adicionado um número arábico para distinguir o tempo de duração do ensaio.

Entretanto, essa primeira identificação não se mostrou muito eficiente para se localizar as amostras de microestrutura ferrita-perlita nos laboratórios do Cepel. Assim, a identificação A foi substituída pela identificação P para os demais ensaios e análises.

Desta forma, as identificações A-XX ou P-XX correspondem a resultados obtidos para a microestrutura ferrita-perlita; e a identificação B-XX corresponde a resultados obtidos para a microestrutur ferrita-bainita. O termo XX é representado por números arábicos que variam entre 1 a 16, e se correlacionam ao tempo de duração do corpo de prova durante o ensaio de fluência, conforme será apresentado mais adiante. Somente para as amostras sem a realização de ensaios de fluência, considerada condição nova, o termo XX é representado pela letra N.

4.3 Composição química

A composição química dos aços 2,25Cr-1Mo como recebidos para esta pesquisa e juntamente com a composição nominal especificada pela ASTM para o aço SA-213 Gr. T22 [73] estão apresentadas na Tabela 4.3.1. As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas do CEPEL.

Tabela 4.3.1 – Composição química do aço utilizado neste trabalho e segundo a especificação ASTM SA-213 Gr. T22 [% em peso]

Aço	C	Cr	Mo	Mn	S	P	Si
Ferrita + perlita	0,11	1,90	0,93	0,39	< 0,001	0,009	0,21
Ferrita + bainita	0,11	1,91	0,94	0,38	< 0,001	0,013	0,21
ASTM SA-213 Gr. T22	0,05 – 0,15	1,9 – 2,6	0,87 – 1,13	0,3 – 0,6	0,025 máx.	0,025 máx.	0,5 máx.

4.4 Ensaio de fluência

Os ensaios de fluência foram conduzidos dentro do planejamento pré-estabelecido, visto que para se obter resultados mais confiáveis, fez-se necessário realizar ensaios de longa duração. Os ensaios de fluência foram realizados pela empresa STM – Sistemas de Testes em Materiais, localizada na cidade de São Carlos (São Paulo), segundo a Norma ASTM E-139. As máquinas utilizadas, Figura 4.4.1, são do modelo MF-1000.



(a)



(b)

Figura 4.4.1 – Máquinas de fluência da STM utilizadas nos ensaios: (a) vista frontal e (b) vista posterior

Os corpos de prova foram extraídos no sentido longitudinal dos tubos, com comprimento de 35,0 mm, raio de 5,0 mm e diâmetro de 8,75 mm, num total de 80 unidades (40 para cada microestrutura). A Figura 4.4.2 apresenta os corpos de prova antes dos ensaios.



Figura 4.4.2 – Corpos de prova destinados aos ensaios de fluência

O planejamento dos ensaios de fluência consistiu na utilização de 22 máquinas de fluência, com uma tensão inicial de 101 MPa (sob carga constante), temperatura de 575°C e interrupções conforme o momento em que a amostra estava sob a curva de fluência, a fim de se estimar o nível do dano em fluência provocado no corpo de prova. Para definição desses parâmetros, foram consideradas as condições limites de operação e o tempo disponível para a conclusão deste trabalho.

Para as amostras com microestrutura ferrita-perlita foram utilizados 14 corpos de prova, cujos ensaios foram interrompidos em aproximadamente 1500, 3000, 7000 e 10500 horas, sendo que o maior tempo para a ruptura ocorreu em, aproximadamente, 13000 horas.

Para as amostras com microestrutura ferrita-bainita foram utilizados 16 corpos de prova, cujos ensaios foram interrompidos em aproximadamente 500, 1500 e 3000 horas, e sendo que o maior tempo para a ruptura ocorreu em, aproximadamente, 4400 horas.

4.5 Ensaios de dureza

Os ensaios de dureza foram realizados no Laboratório de Metalografia do Cepel, sendo utilizado o equipamento de fabricante WILSON, modelo 4TT a Rb, na escala de Rockwell B. As medições foram realizadas longitudinalmente nos próprios corpos de prova, após a conclusão dos ensaios de fluência e decapagem.

O objetivo deste ensaio é verificar uma possível alteração na resistência mecânica após a realização dos ensaios de fluência nos intervalos determinados, comparando os valores entre si e entre as condições ferrita-perlita e ferrita-bainita, bem como antes da realização dos ensaios.

4.6 Metalografia

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 1.000. Em seguida, as amostras foram polidas utilizando-se pastas de diamante nas granulometrias 9 e 1 μm e atacadas com uma solução de nital 2%. As imagens serão registradas por microscopia de luz visível, fabricante Olympus, modelo GX71, campo claro, Figura 4.6.1.

O objetivo desta análise é identificar possíveis variações microestruturais tanto na condição ferrita-perlita quanto na ferrita-bainita e confrontar esses resultados. Também se deseja identificar a presença de cavidades e possíveis trincas intergranulares em função das condições de análise.



Figura 4.6.1 – Microscópio óptico do Cepel

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises em microscopia eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas no Laboratório de Metalografia do Cepel. O equipamento utilizado é do fabricante ZEISS, modelo EVO40, sendo empregado tanto o detector de elétrons secundário quanto o detector de elétrons retroespalhados. A Figura 4.7.1 apresenta o MEV do Cepel.

O objetivo deste ensaio será avaliar com uma melhor precisão as possíveis variações microestruturais e os possíveis danos já encontrados pela microscopia óptica e/ou identificar regiões não detectadas por essa análise.



Figura 4.7.1 – Microscópio eletrônico de varredura do Cepel

4.8 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada no Laboratório de Metalografia do Cepel e no Laboratório de Microscopia da Coppe (Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Os respectivos equipamentos são apresentados nas Figuras 4.8.1 (fabricante FEI, modelo Tecnai G20) e 4.8.2 (fabricante FEI, modelo Titan). O MET do modelo Tecnai foi utilizado principalmente para o registro de imagens das amostras de folha fina e realizar análises por difração. O do modelo Titan apresenta um recurso especial: o mapeamento de elementos químicos, esse recurso foi utilizado nas amostras de réplicas de carbono a fim de identificar os elementos presentes nos carbonetos. O diferencial do Titan está em ele possuir 4 detectores de EDS estrategicamente posicionados, que garantem a confiabilidade dos resultados. Para as análises por espectroscopia convencional de EDS, ambos microscópios foram utilizados.

As análises por MET objetiva caracterizar os precipitados nos corpos de prova após a realização dos ensaios de fluência. Considerando que a principal variação entre os corpos de prova de uma mesma microestrutura seja o tempo de duração do ensaio de fluência, espera-se encontrar precipitados mais evoluídos conforme a sua proximidade do terceiro estágio da curva de fluência. Essa metodologia também será utilizada para justificar a diferença na resistência à fluência entre as microestruturas ferrita-perlita e

ferrita-bainita: encontrar fases deletérias e/ou verificar o momento de surgimento de precipitados mais evoluídos.

Neste trabalho, o diferencial está na metodologia a ser empregada para a caracterização dos precipitados: utilizar o mapeamento de elementos químicos para identificar o estágio de evolução dos precipitados. Em comparação com as técnicas de difração de precipitados e espectroscopia de EDS, espera-se que o mapeamento de elementos seja uma metodologia mais eficiente, devido ao seu menor tempo despendido, facilidade no preparo das amostras, maior área de análise e menor influência do operador do MET.



Figura 4.8.1 – Microscópio eletrônico de transmissão do Cepel



Figura 4.8.2 – Microscópio eletrônico de transmissão da Coppe (Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais)

As amostras de réplicas de filme carbono serão obtidas a partir da mesma preparação metalográfica descrita no item 4.6 nos corpos de prova após os ensaios de fluência, sendo que, para o ataque químico, a solução utilizada é de nital 5% por 30 segundos de pincelamento. Após essa etapa, efetuou-se a deposição de uma camada de carbono com aproximadamente 1000Å de espessura sobre as superfícies das amostras, através do equipamento de recobrimento Polaron SC 500, nas condições de vácuo a 10^{-4} mbar e corrente elétrica de 60A. Em seguida, serão feitos cortes com um estilete sobre o recobrimento de carbono, formando uma grade quadriculada, e as amostras serão mergulhadas em uma solução de Villela até que partes do filme se desprendam da superfície do aço. Finalmente, as amostras embutidas serão cuidadosamente imersas em um novo *becher* contendo água destilada, no qual os filmes de carbono são capturados através de uma grade de cobre de 100 mesh e diâmetro de 3 mm. Essas grades de cobre são armazenadas em dessecadores a vácuo, na presença de sílica gel para minimizar os efeitos da umidade ambiente. Essas amostras serão destinadas à realização de análises por espectros de EDS e mapeamento de elementos de liga em EDS.

As amostras de folha fina foram preparadas a partir da usinagem dos corpos de prova após a realização dos ensaios de fluência, obtendo-se diâmetros de 3 mm. A partir da espessura de 500 μm após o corte no equipamento ISOMET, as amostras foram desbastadas em um suporte de ajuste micrométrico conhecido por *Disc Grinder* e sua espessura é reduzida abaixo de 100 μm em uma politriz de baixa rotação com lixas que variam de 320 a 1200 em granulometria. Finalizado o polimento, as amostras receberam o acabamento no Tenupol-5, do fabricante Struers, até de se obter o furo para serem analisadas no MET. Os parâmetros do Tenupol-5 foram tensão de 58V, temperatura de 10°C e a corrente chegou a 95mA, o eletrólito utilizado foi uma solução de 5% de ácido perclórico e 95% de ácido acético (1200ml). As amostras de folha fina foram destinadas à visualização dos precipitados em campo claro, a fim de corroborar os resultados obtidos com as amostras de réplicas.

5 RESULTADOS E COMENTÁRIOS

5.1 - Ensaio de Fluência

A Tabela 5.1.1 apresenta os resultados obtidos pelos ensaios de fluência. Como pode ser verificado, houve uma diferença significativa nos tempos de ruptura entre as amostras com microestrutura ferrita-perlita e ferrita-bainita. O maior tempo de ruptura registrado nas amostras com microestrutura ferrita-perlita foi de 13100 horas, para as de microestrutura ferrita-bainita foi de 4400 horas. Considerando que as amostras foram fabricadas na mesma corrida de produção e que o tipo de tratamento térmico foi a única diferença entre elas, há evidências que afirmam que a microestrutura ferrita-perlítica possui resistência à fluência superior a ferrita-bainítica. Essa diferença pode chegar a aproximadamente 3 vezes o tempo de ruptura. Cabe também destacar que somente um corpo de prova com microestrutura ferrita-perlita sofreu ruptura, enquanto que se observaram corpos de prova com microestrutura ferrita-bainita rompendo entre 2700 e 3800 horas.

A Figura 5.1.1 apresenta as curvas dos ensaios de fluência para as amostras com microestrutura ferrita-perlítica. Como pode ser observado, as amostras se comportaram de maneira homogênea, mantendo um padrão no formato da curva, principalmente nos estágios 1 e 2. Somente 4 amostras ultrapassaram o terceiro estágio e uma chegou a ruptura. Pelos resultados obtidos, verifica-se que o segundo estágio de fluência se iniciou a partir de 2.000 horas. Já o terceiro estágio de fluência se iniciou a partir de 10.000 horas de ensaio. As setas presentes nessa figura indicam os pontos para caracterização dos precipitados: 0, 1500, 3000, 7000, 10500, 11500 e 13000 horas. Na Figura 2.4.1, adaptada do trabalho de RAY e colaboradores [48], é apresentada a curva de tensão em função do parâmetro de Larson-Miller, na qual se pode verificar que os valores de ruptura são compatíveis com a curva máxima do código ASME.

A Figura 5.1.2 apresenta as curvas dos ensaios de fluência para as amostras com microestrutura ferrita-bainítica. As amostras apresentaram uma dispersão bastante significativa na taxa mínima de fluência. Em geral, o segundo estágio de fluência deu-se início a partir de 500 horas, e o terceiro estágio a partir de 2.000 horas. Nenhuma amostra ultrapassou 5.000 horas de ensaio, e a maioria rompeu antes de completar 4.000 horas. As setas presentes nessa figura indicam os pontos para caracterização dos precipitados: 0, 1500, 3000 e 4400 horas. Os resultados deste ensaio são

compatíveis com o trabalho de WATANABE e colaboradores [67], conforme já ilustrado na Figura 2.6.7.

Tabela 5.1.1 – Resultados dos ensaios de fluência

Microestrutura	Amostra	Tempo de rruptura [h]	Alongamento [%]	Ponto da curva
Ferrita-Perlita	P-01	1518,3	1,473	Início 2º estágio
	P-02	1517,8	1,522	Início 2º estágio
	P-03	1517,59	1,525	Início 2º estágio
	P-05	3040,9	2,258	2º estágio
	P-06	3023,1	2,287	2º estágio
	P-08	3023,1	1,300	2º estágio
	P-13	6786,92	3,823	2º estágio
	P-14	6786,88	3,619	2º estágio
	P-10	7241,13	4,556	2º estágio
	P-11	7241,13	4,120	2º estágio
	P-09	10407,4	6,373	Início 3º estágio
	P-12	11616,03	12,411	Início 3º estágio
	P-04	13153,07	8,280	Início 3º estágio
	P-07	13101,95	27,100	Ruptura
Ferrita-Bainita	B-01	1517,6	5,050	2º estágio
	B-02	1517,39	3,836	2º estágio
	B-03	1517,3	5,419	2º estágio
	B-06	3015,5	15,837	3º estágio
	B-08	3015,4	17,580	3º estágio
	B-11	3015,78	15,827	3º estágio
	B-07	2731,3	34,500	Ruptura
	B-04	3616,56	35,000	Ruptura
	B-05	3795	45,400	Ruptura
	B-10	3189,81	26,600	Ruptura
	B-12	2920,55	10,597	Início 3º estágio
	B-13	3808,05	13,388	Início 3º estágio
	B-14	2920,4	7,897	Início 3º estágio
	B-09	4408,9	19,153	Ruptura
	B-15	522	0,459	Início 2º estágio
	B-16	521,95	0,760	Início 2º estágio

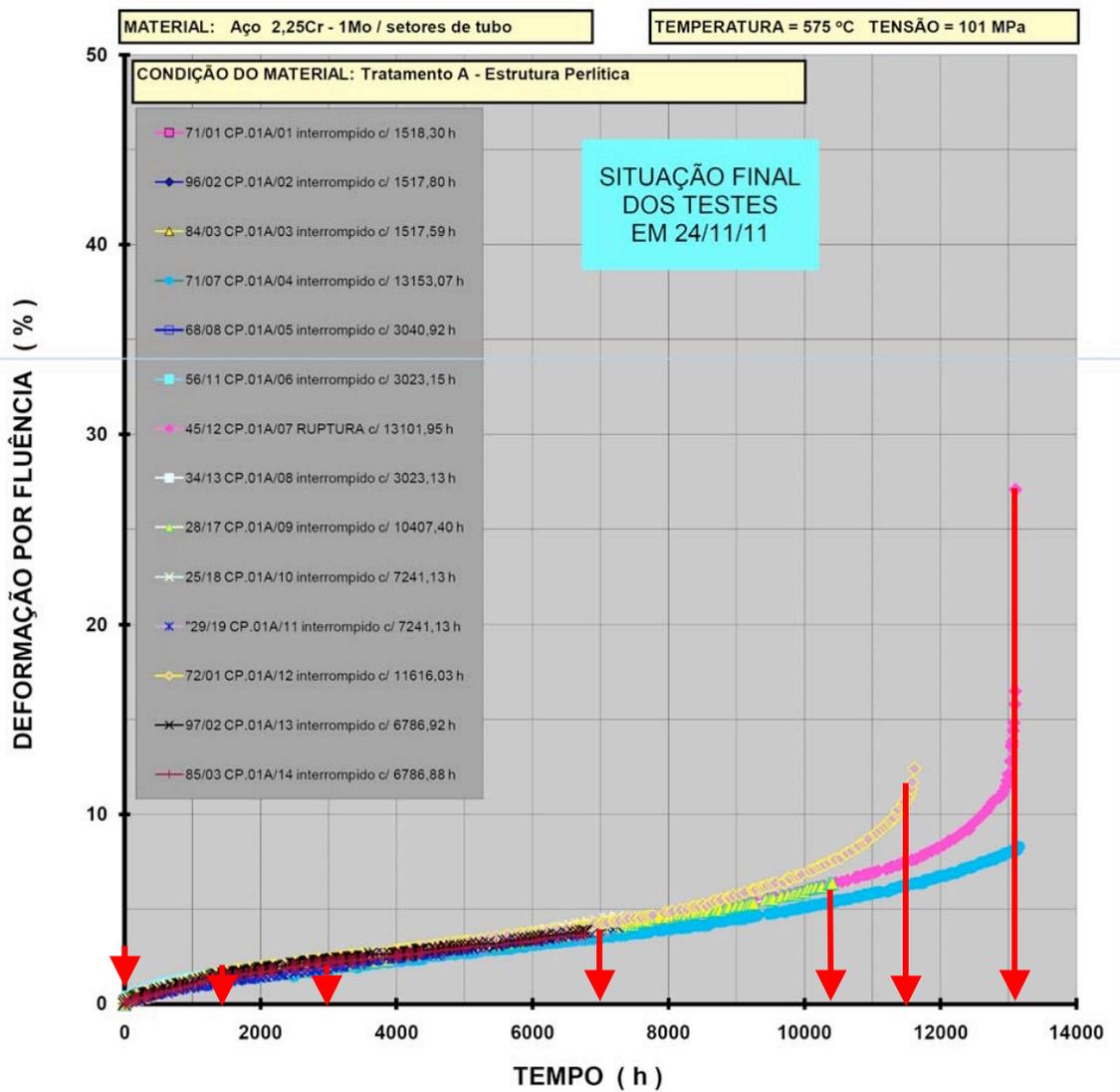


Figura 5.1.1 – Resultados dos ensaios de fluência para a microestrutura ferrita-perlita. As setas destacam os pontos escolhidos para a caracterização microestrutural: 0, 1500, 3000, 7000, 10500, 11500 e 13000 horas

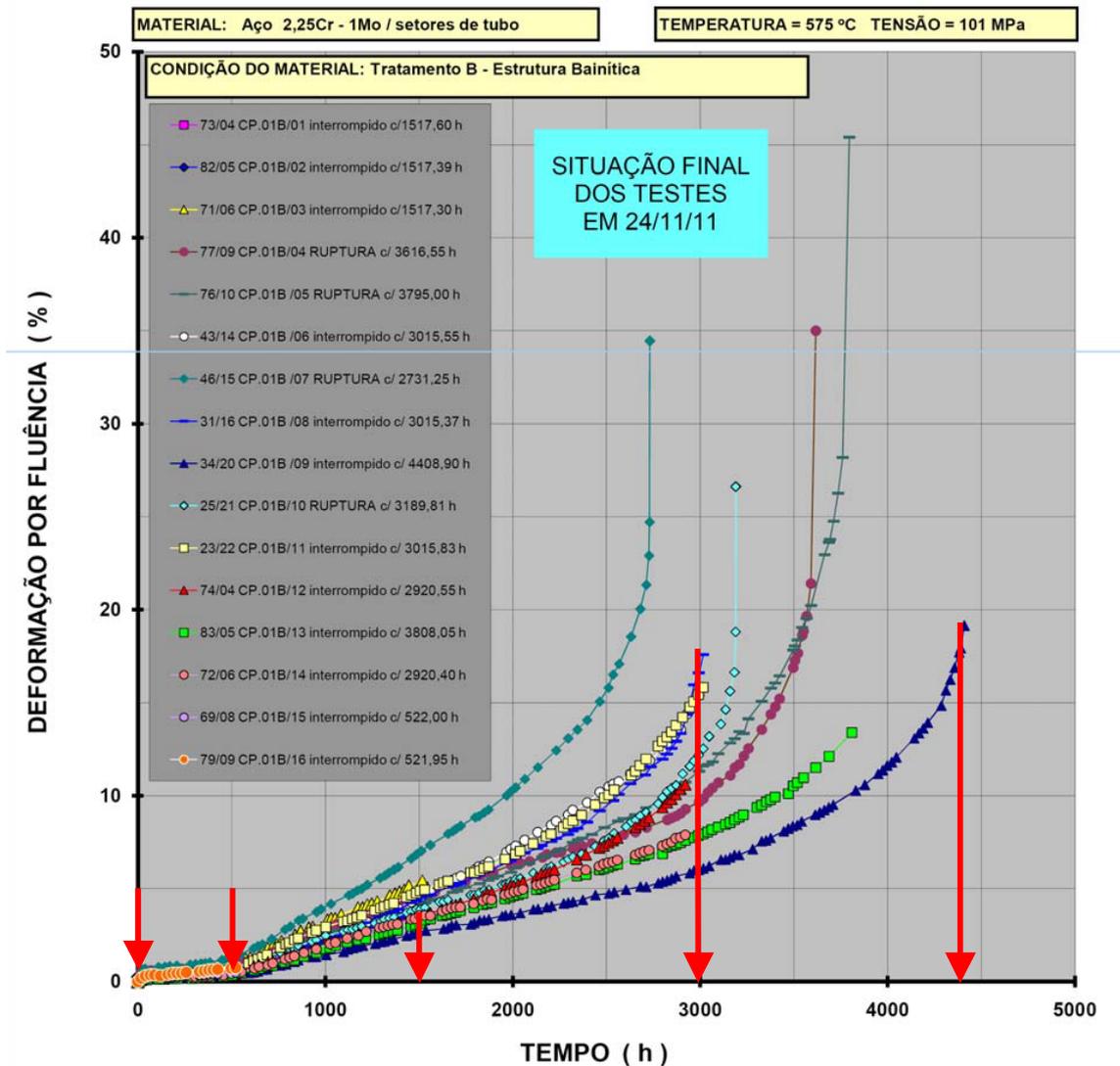


Figura 5.1.2 – Resultados dos ensaios de fluência para a microestrutura ferrita-bainita. As setas destacam os pontos escolhidos para a caracterização microestrutural: 0, 500, 1500, 3000 e 4400 horas

A Figura 5.1.3 compara as curvas de fluência entre as duas microestruturas, na qual se evidencia a superioridade das propriedades de fluência da microestrutura ferrita-perlita em comparação à ferrita-bainita. Destaca-se aqui a grande diferença entre as taxas mínimas de fluência: $4,61 \times 10^{-4} \% h^{-1}$ (ferrita-perlita) e $3,41 \times 10^{-3} \% h^{-1}$ (ferrita-bainita), além da enorme dispersão nesses valores para a microestrutura ferrita-bainita. Os resultados deste ensaio sugerem encontrar indícios que justifiquem a diferença no comportamento em condições de fluência entre essas duas microestruturas.

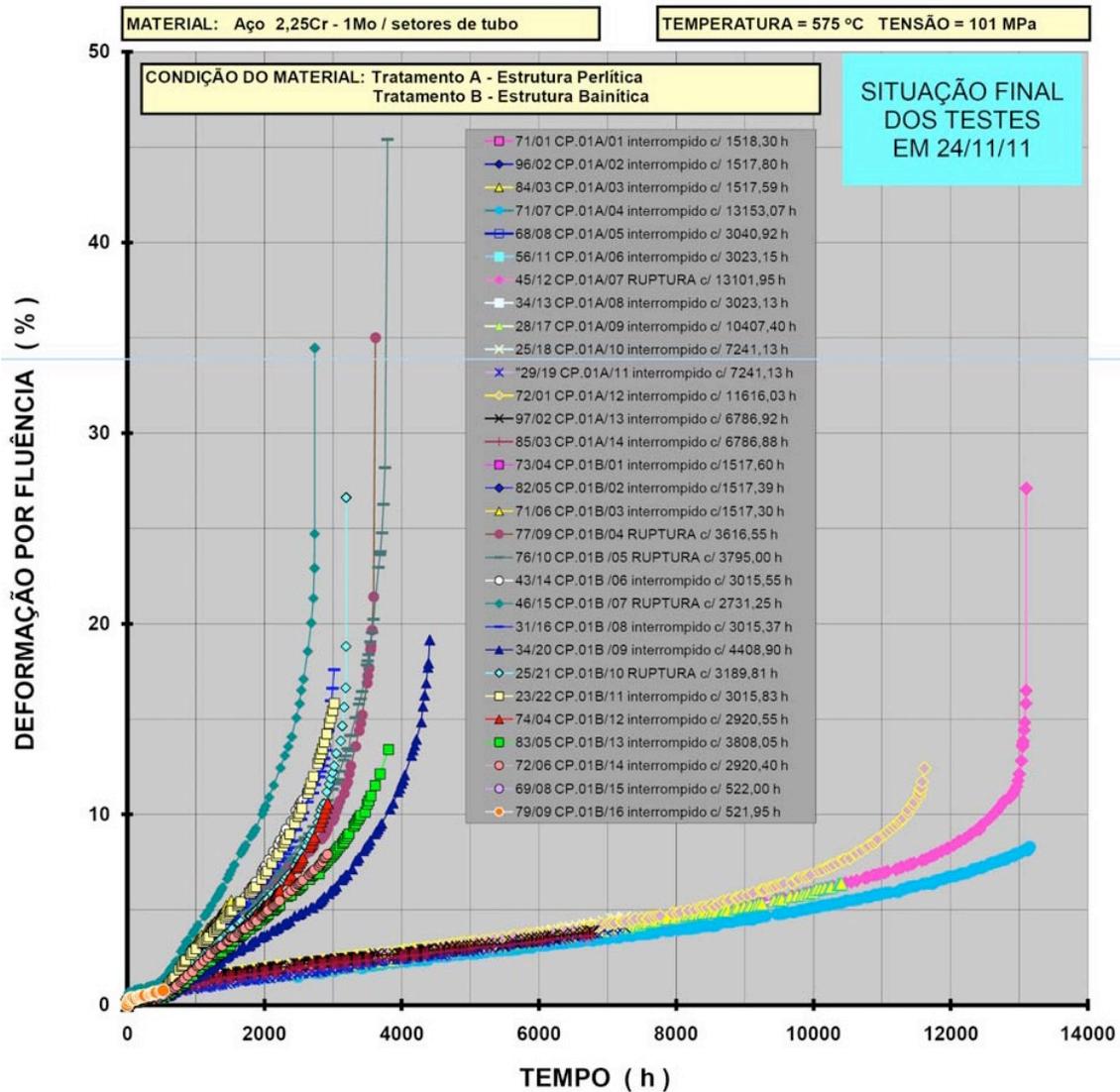


Figura 5.1.3 – Comparação dos resultados dos ensaios de fluência entre as microestruturas ferrita-perlita e ferrita-bainita

5.2 Ensaios de Dureza

A Tabela 5.2.1 apresenta o resultado dos ensaios de dureza Rockwell B em amostras de microestrutura ferrita-perlita após a realização dos ensaios de fluência. Como foi descrito no item 4.7, foram feitas diversas medições ao longo do comprimento dos corpos de prova. Na Tabela 5.2.1, a coluna Dist. refere-se ao posicionamento da endentação, considerando a origem como sendo o centro do corpo de prova.

Tabela 5.2.1 – Resultados da medição de dureza nas amostras com microestrutura ferrita-perlita

Dist. [mm]	P-01	P-02	P-03	P-04	P-05	P-06	P-07	P-08	P-09	P-10	P-11	P-12	P-13	P-14
14	73	75	71	66	73	72	-	70	64	66	72	68	67	-
12	72	72	67	68	74	73	64	76	67	66	74	68	66	69
10	75	73	68	68	76	71	65	74	68	68	76	66	71	68
8	75	71	73	64	72	74	66	74	66	70	71	67	68	72
6	75	72	67	70	73	74	67	70	67	70	72	72	67	69
4	74	74	69	68	75	75	67	72	68	67	76	72	70	71
2	71	76	74	66	70	73	65	73	68	65	71	73	69	73
-2	77	76	71	72	75	75	65	67	68	68	74	66	70	74
-4	77	75	73	69	73	72	65	67	69	70	73	66	69	71
-6	77	74	68	68	71	73	65	65	73	67	72	64	67	69
-8	74	71	67	68	73	73	67	69	72	71	76	68	66	69
-10	77	75	66	67	71	72	67	71	72	70	76	67	66	68
-12	78	76	70	66	72	71	66	70	71	72	73	68	67	67
-14	73	72	66	64	68	71	-	65	68	68	71	66	66	-
X	75	74	69	67	73	73	66	70	69	68	73	68	68	70
σ	2	2	3	2	2	1	1	3	3	2	2	3	2	2
Erro	3	3	3	3	3	3	3	4	3	3	3	3	3	3

A Tabela 5.2.2 apresenta o resultado dos ensaios de dureza Rockwell B em amostras de microestrutura ferrita-bainita após a realização dos ensaios de fluência. Não foram realizadas medições de dureza nas amostras B-03 e B-11, pois elas foram utilizadas para análises microestruturais preliminares para apresentação da Proposta de Tese.

Tabela 5.2.2 – Resultados da medição de dureza nas amostras com microestrutura ferrita-bainita

Dist. [mm]	B-01	B-02	B-04	B-05	B-06	B-07	B-08	B-09	B-10	B-12	B-13	B-14	B-15	B-16
14	68	-	-	-	65	-	65	69	-	66	62	-	-	-
12	67	65	66	48	67	65	66	66	64	70	63	67	65	69
10	62	66	64	33	66	66	66	65	63	68	64	69	66	67
8	66	68	63	41	69	67	67	64	66	65	66	65	67	65
6	65	67	64	48	64	64	69	66	67	63	68	66	68	68
4	71	70	67	65	66	64	67	69	67	66	68	68	69	65
2	69	67	67	57	68	62	70	67	68	62	67	67	69	67
-2	69	68	68	59	67	66	65	69	66	66	67	66	68	66
-4	66	69	66	63	64	68	64	62	65	69	66	62	69	69
-6	66	70	65	55	68	67	68	63	66	67	63	76	70	63
-8	76	66	64	49	64	66	65	67	67	64	62	65	70	65
-10	68	65	62	48	69	64	65	69	64	68	69	68	69	68
-12	70	67	65	49	66	67	67	68	64	67	66	64	66	68
-14	66	-	-	-	62	-	66	66	-	65	62	-	-	-
X	68	67	65	51	66	66	66	66	66	66	65	67	68	67
σ	3	2	2	9	2	2	2	2	2	2	2	3	2	2
Erro	4	3	3	7	3	3	3	3	3	3	3	4	3	3

As Figuras 5.2.1 e 5.2.2 apresentam em forma de gráfico as médias das medições de dureza, juntamente com as suas incertezas, das amostras com microestrutura ferrita-perlita e ferrita-bainita, respectivamente. Como pode ser melhor observado, apesar da grande diferença nas propriedades de fluência entre as duas microestruturas, não há diferença significativa nos valores de dureza entre elas, mesmo após a realização dos ensaios de fluência. Isso evidencia que a dureza não indica o nível de degradação microestrutural em aços 2,25Cr-1Mo.

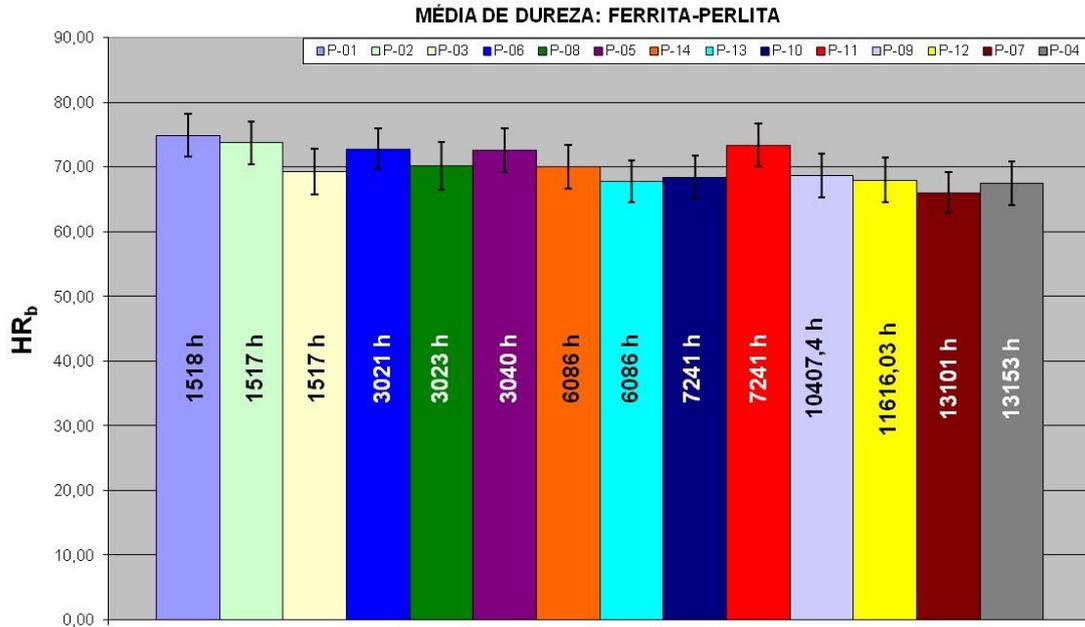


Figura 5.2.1 – Média das medições de dureza das amostras de microestrutura ferrita-perlita com o seu erro associado

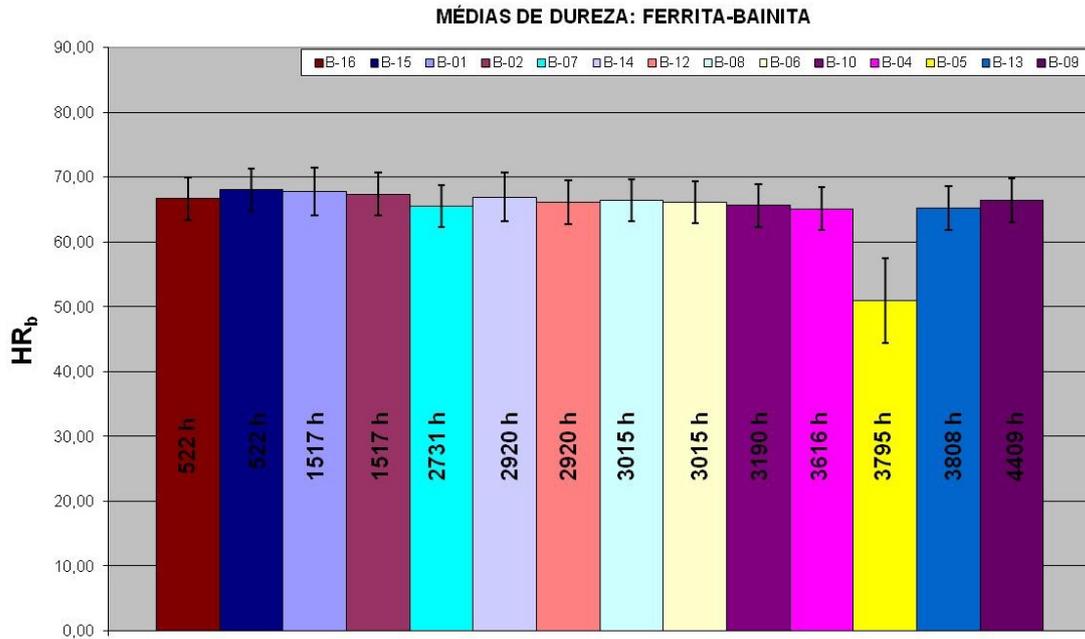


Figura 5.2.2 – Média das medições de dureza das amostras de microestrutura ferrita-bainita com o seu erro associado

5.3 Microscopia ótica

As Figuras de 5.3.1 a 5.3.7 apresentam as imagens por microscopia ótica das amostras com microestrutura ferrita-perlita. As ampliações originais escolhidas foram de 200X (que mais se aproxima às ampliações obtidas em campo) e 500X (para mostrar com mais detalhes às variações microestruturais).

Para a condição nova, amostra P-N, se consegue identificar o estágio B da classificação de TOFT e MARSDEN [58], porém isso é possível utilizando a ampliação de 500X. Nas condições de campo, com ampliações de até 200X, haveria certa dificuldade para chegar a essa conclusão devido aos pequenos tamanhos dos grãos de perlita e às condições de inspeção.

Já em 1500 horas de ensaio de fluência, verifica-se um avançado nível de esferoidização dos grãos de perlita. Apesar de se comprovar esse processo, não se identifica claramente a presença de lamelas de cementita, o que sugere níveis avançados de degradação segundo a classificação de TOFT e MARSDEN [58]: estágios E ou F. A partir de 3000 horas de ensaio de fluência, não se percebem grandes variações microestruturais dos grãos iniciais de perlita entre as amostras com diferentes tempos de ensaios. As principais alterações são os precipitados são mais

evidentes e são visualizados com mais facilidade (eles estão mais “decorados”), o que indica o seu coalescimento e o surgimento de novas fases.

Essas observações sugerem que o critério de TOFT e MARSDEN [58] não é o mais indicado para se verificar o nível de degradação em aços 2,25Cr-1Mo com microestrutura ferrita-perlita. Entretanto, cabe destacar que os níveis de pressão em uma caldeira podem chegar em até 10% da tensão empregada nos ensaios desse trabalho e, assim como a temperatura, a tensão tem papel fundamental nos fenômenos de degradação dos materiais utilizados em condições de fluência.

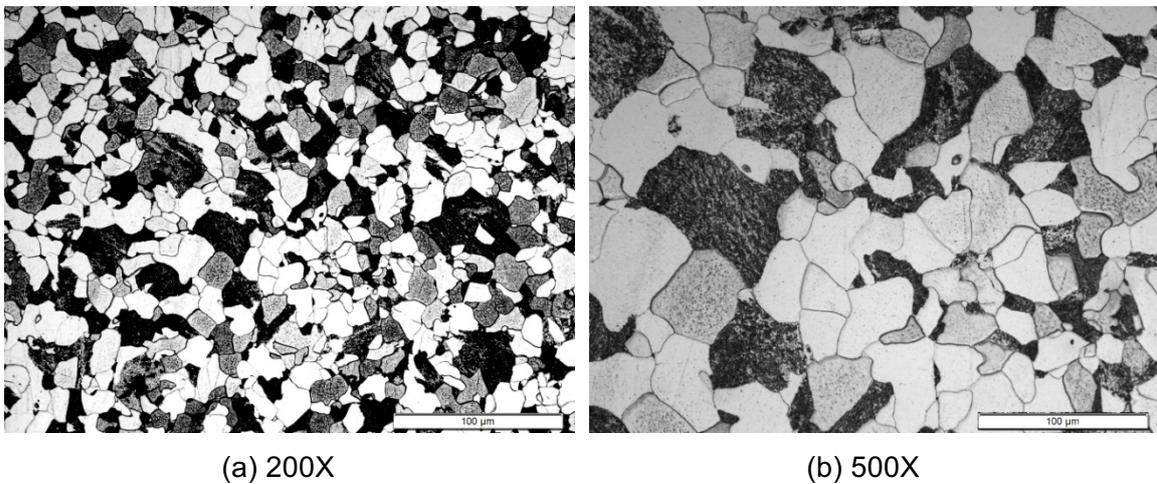


Figura 5.3.1 – Microestrutura da amostra ferrita-perlita sob condição nova, identificação P-N

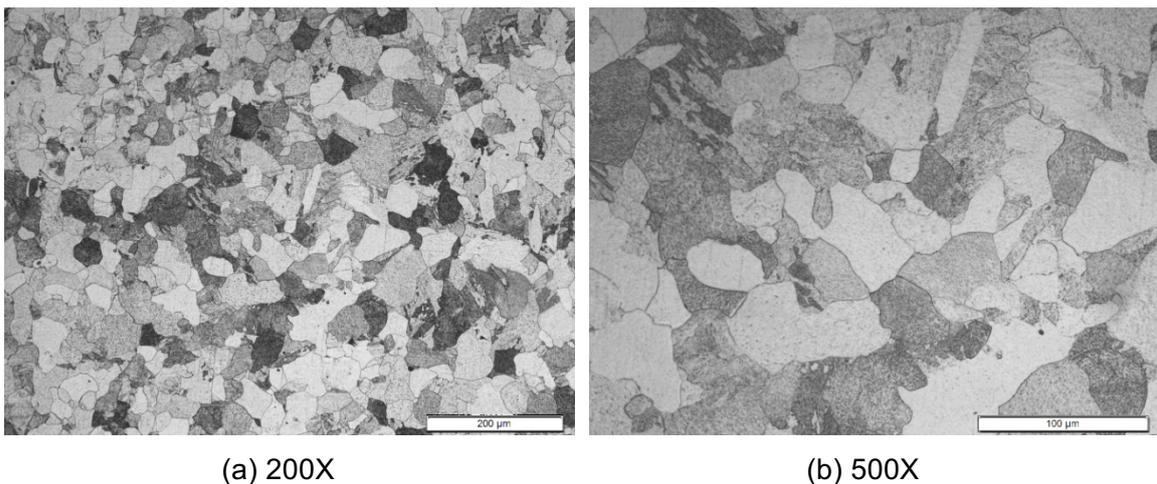
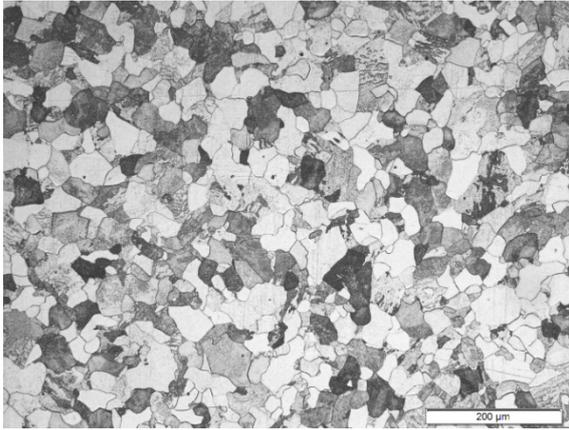
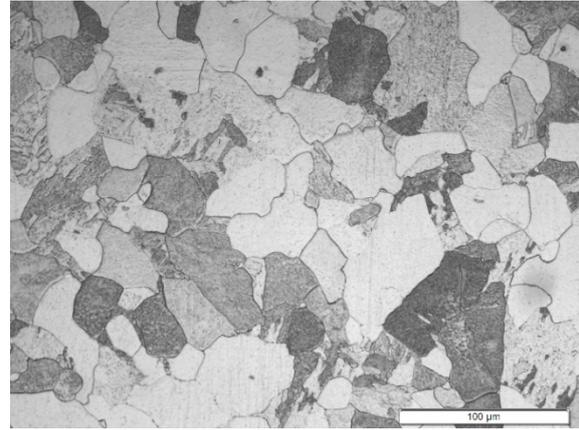


Figura 5.3.2 – Microestrutura da amostra ferrita-perlita após 1500 horas de ensaio de fluência, identificação P-02

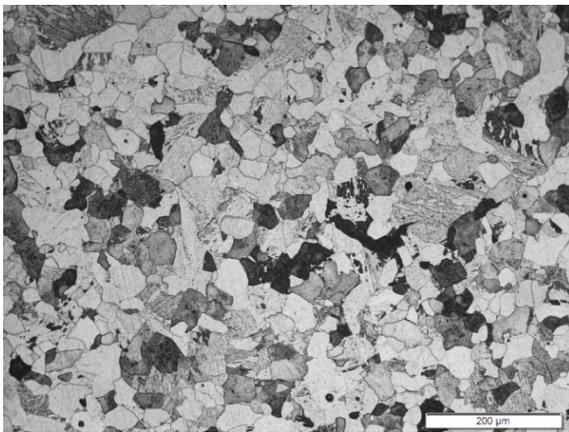


(a) 200X

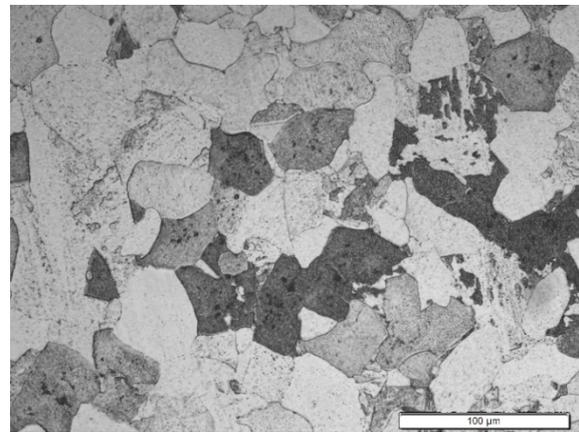


(b) 500X

Figura 5.3.3 – Microestrutura da amostra ferrita-perlita após 3000 horas de ensaio de fluência, identificação P-08

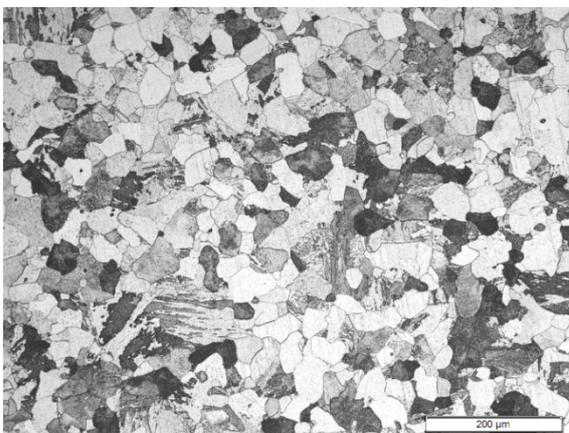


(a) 200X

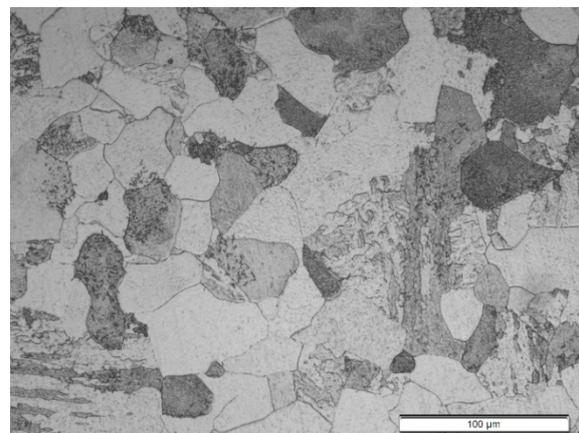


(b) 500X

Figura 5.3.4 – Microestrutura da amostra ferrita-perlita após 7000 horas de ensaio de fluência, identificação P-14

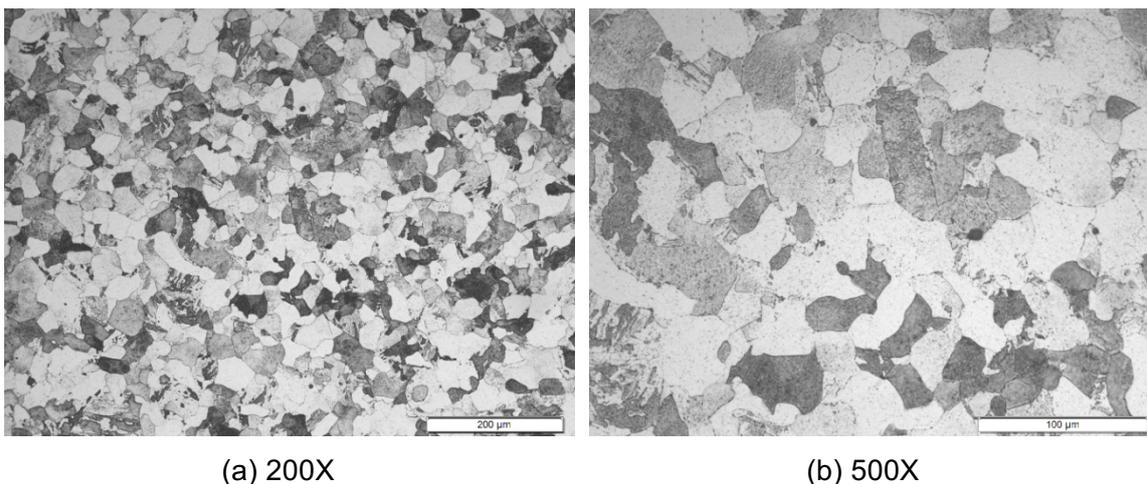


(a) 200X

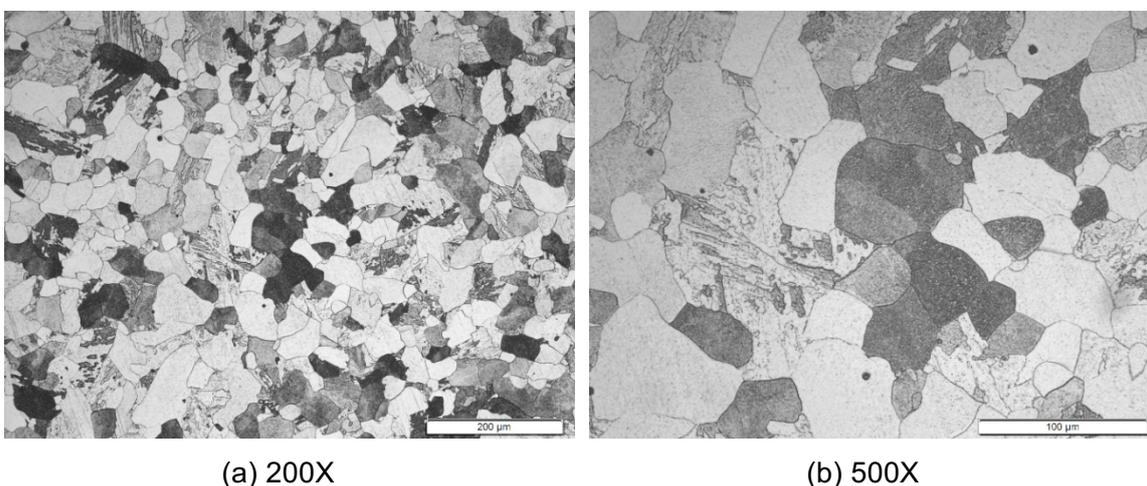


(b) 500X

Figura 5.3.5 – Microestrutura da amostra ferrita-perlita após 10500 horas de ensaio de fluência, identificação P-09



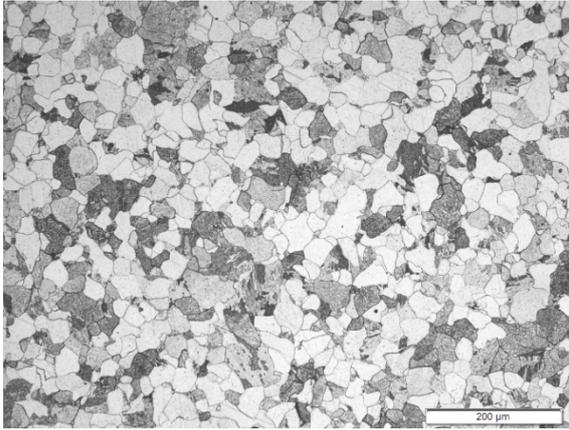
(a) 200X (b) 500X
Figura 5.3.6 – Microestrutura da amostra ferrita-perlita após 11500 horas de ensaio de fluência, identificação P-12



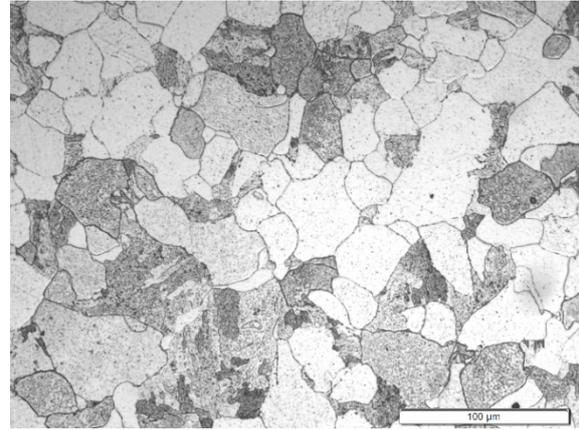
(a) 200X (b) 500X
Figura 5.3.7 – Microestrutura da amostra ferrita-perlita após 13000 horas de ensaio de fluência, identificação P-07

As Figuras 5.3.8 a 5.3.12 apresentam as imagens por microscopia ótica das amostras com microestrutura ferrita-bainita. As ampliações originais escolhidas são análogas às das amostras com microestrutura ferrita-perlita.

É coerente não se verificar o fenômeno da esferoidização nessas amostras, visto que elas não possuem lamelas de cementita. Entretanto, logo após 500 horas de ensaio de fluência, verifica-se um maior teor de precipitados em comparação a microestrutura na condição nova. E conforme o andamento dos ensaios, esse teor aumenta consideravelmente, indicando que a microestrutura ferrita-bainita tende a evoluir os seus precipitados com maior facilidade que a microestrutura ferrita-perlita.

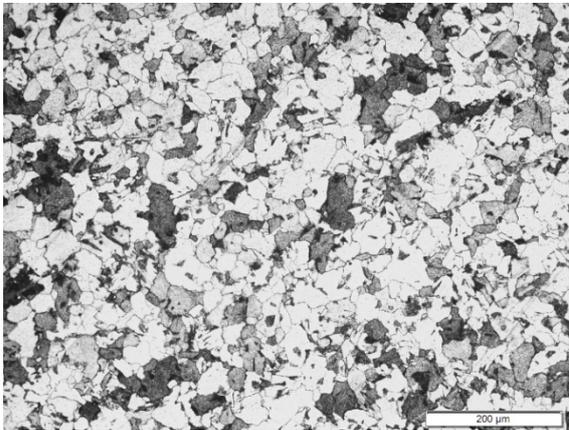


(a) 200X

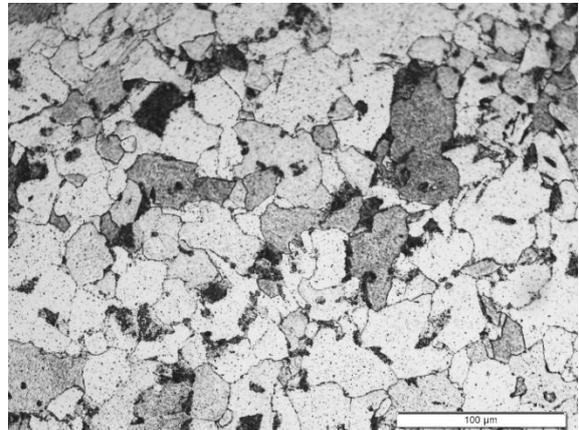


(b) 500X

Figura 5.3.8 – Microestrutura da amostra ferrita-bainita sob condição nova, identificação B-N

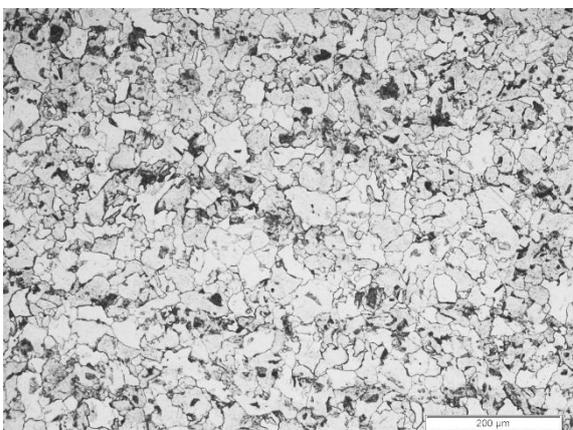


(a) 200X

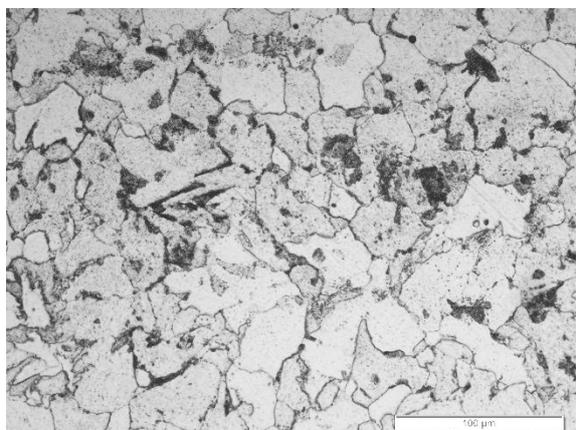


(b) 500X

Figura 5.3.9 – Microestrutura da amostra ferrita-bainita após 500 horas de ensaio de fluência, identificação B-16

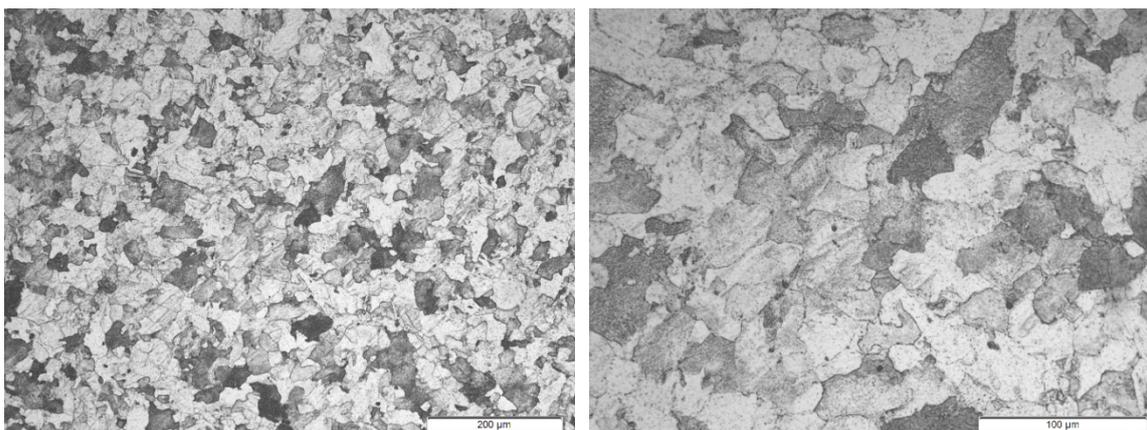


(a) 200X



(b) 500X

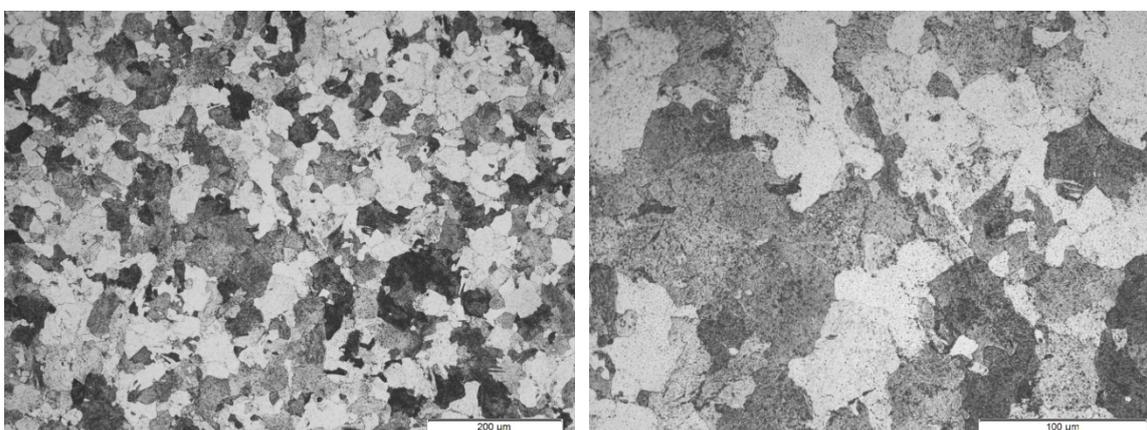
Figura 5.3.10 – Microestrutura da amostra ferrita-bainita após 1500 horas de ensaio de fluência, identificação B-01



(a) 200X

(b) 500X

Figura 5.3.11 – Microestrutura da amostra ferrita-bainita após 3000 horas de ensaio de fluência, identificação B-08



(a) 200X

(b) 500X

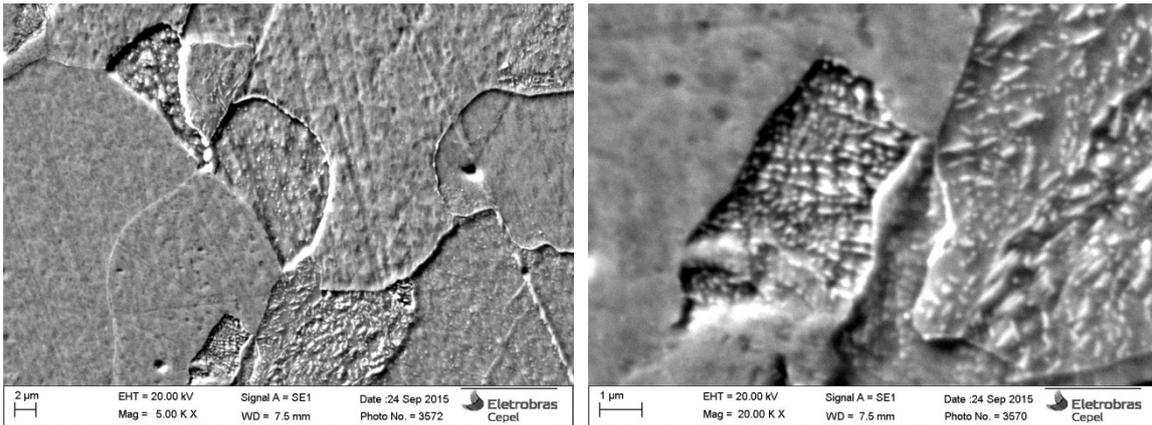
Figura 5.3.12 – Microestrutura da amostra ferrita-bainita após 4400 horas de ensaio de fluência, identificação B-09

A microscopia ótica é a técnica que oferece a maior praticidade para analisar a microestrutura de componentes de plantas termelétricas em campo. Entretanto, sua resolução e ampliações limitam uma avaliação mais confiável na real situação do componente, sendo necessário recorrer a outras técnicas.

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises em MEV podem mostrar com mais detalhes a distribuição e dimensionamento dos precipitados em comparação a microscopia ótica. As Figuras 5.4.1 a 5.4.7 apresentam as imagens registradas por MEV, elétrons secundários, para as amostras de microestrutura ferrita-perlita. Como pode ser observada, a liga

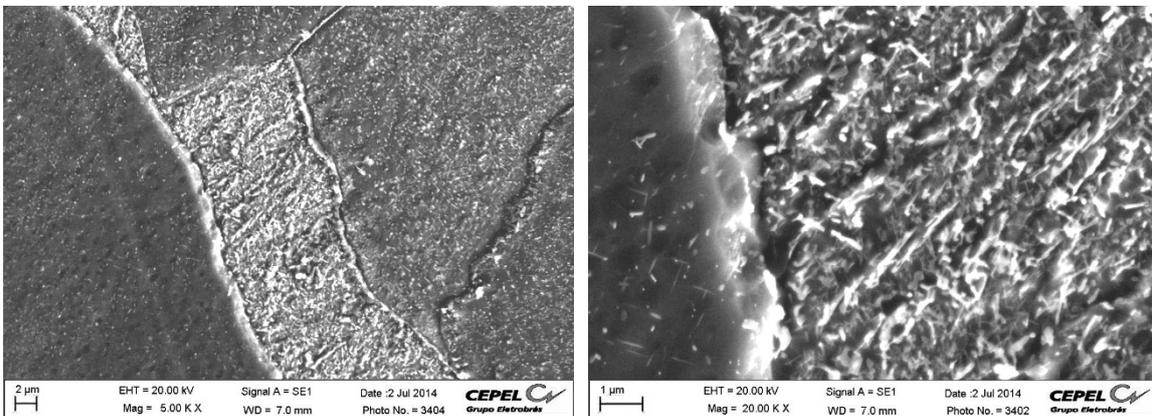
apresenta significativa precipitação, tanto no interior dos grãos como nos contornos de grão. Não se observa variação nos precipitados (fração volumétrica e dimensionamento) até às 1500 primeiras horas de ensaio de fluência. Entretanto, para as amostras que ultrapassaram 3000 horas de ensaio, verifica-se acentuadamente o fenômeno do coalescimento dos precipitados, bem como um crescimento na sua fração volumétrica, sugerindo a evolução dos precipitados, mais significativamente, a partir desse momento.



(a) 5000X

(b) 20000X

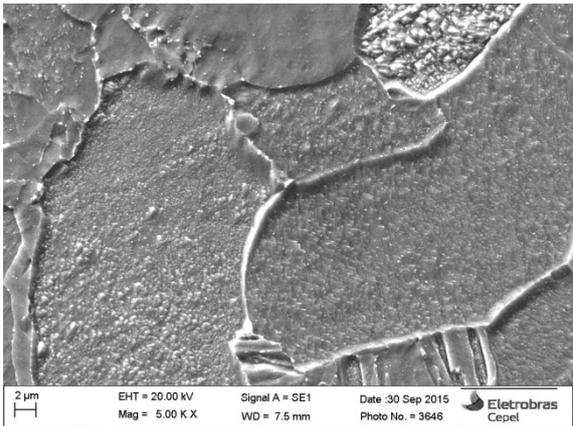
Figura 5.4.1 – Imagem obtida por MEV da amostra ferrita-perlita sob condição nova, identificação P-N



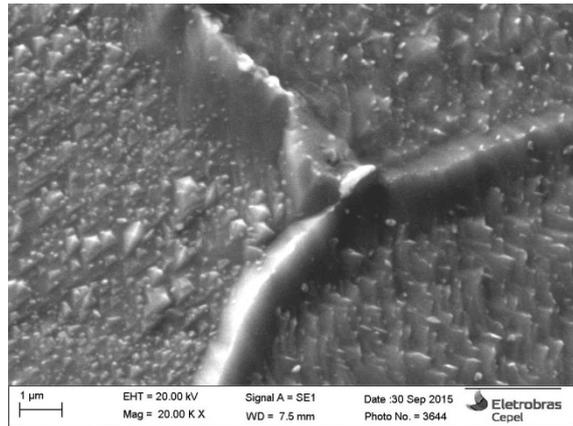
(a) 5000X

(b) 20000X

Figura 5.4.2 – Imagem obtida por MEV da amostra ferrita-perlita após 1500 horas de ensaio de fluência, identificação P-02

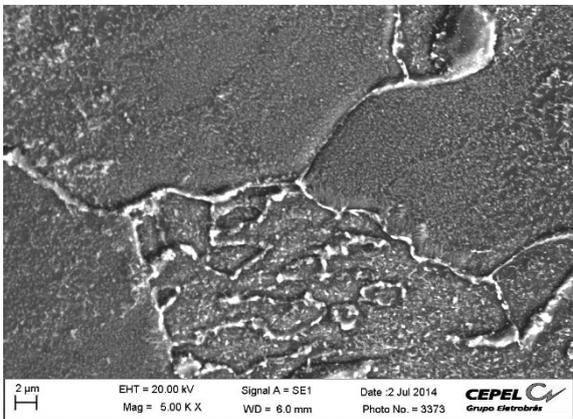


(a) 5000X

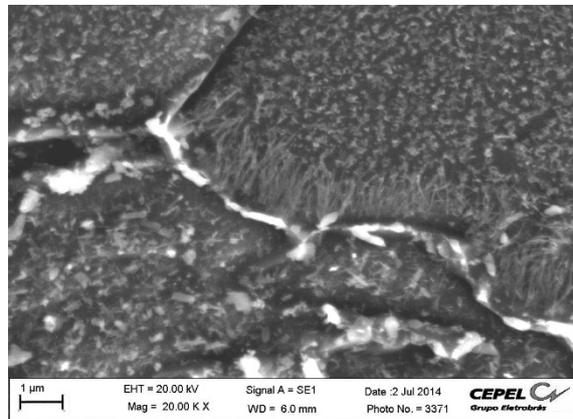


(b) 20000X

Figura 5.4.3 – Imagem obtida por MEV da amostra ferrita-perlita após 3000 horas de ensaio de fluência, identificação P-08

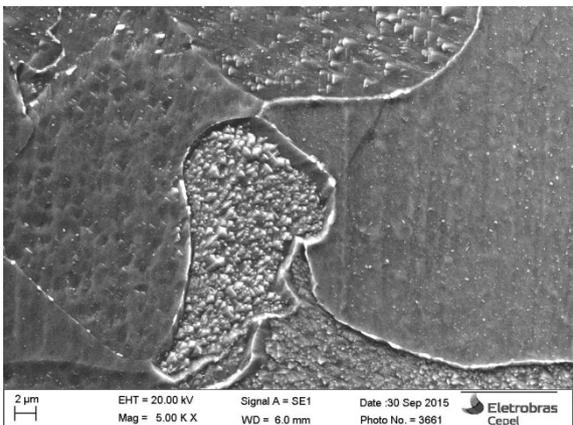


(a) 5000X

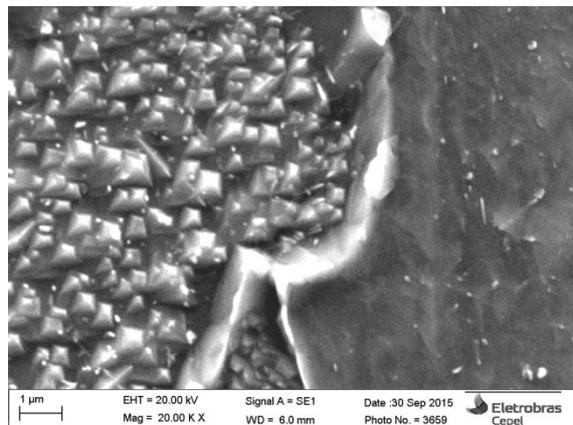


(b) 20000X

Figura 5.4.4 – Imagem obtida por MEV da amostra ferrita-perlita após 7000 horas de ensaio de fluência, identificação P-10

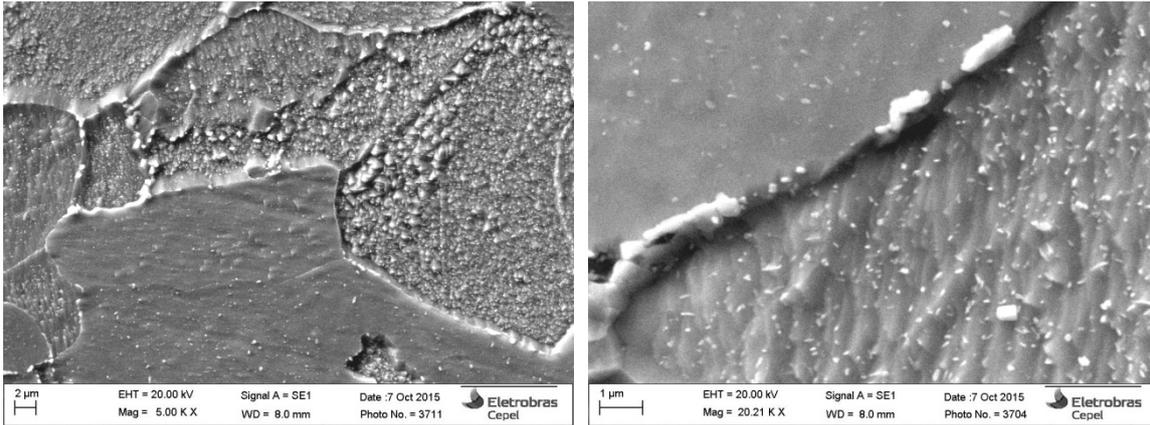


(a) 5000X



(b) 20000X

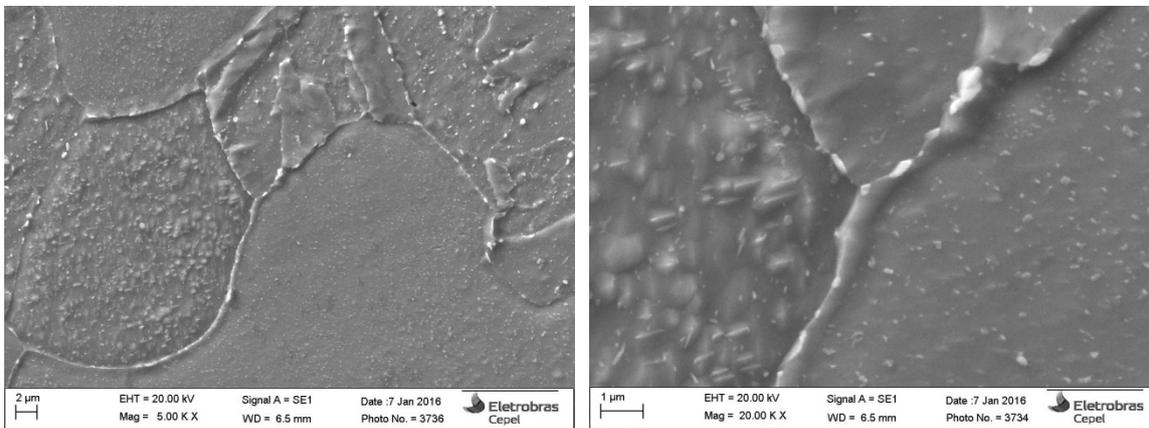
Figura 5.4.5 – Imagem obtida por MEV da amostra ferrita-perlita após 10500 horas de ensaio de fluência, identificação P-09



(a) 5000X

(b) 20000X

Figura 5.4.6 – Imagem obtida por MEV da amostra ferrita-perlita após 11500 horas de ensaio de fluência, identificação P-12

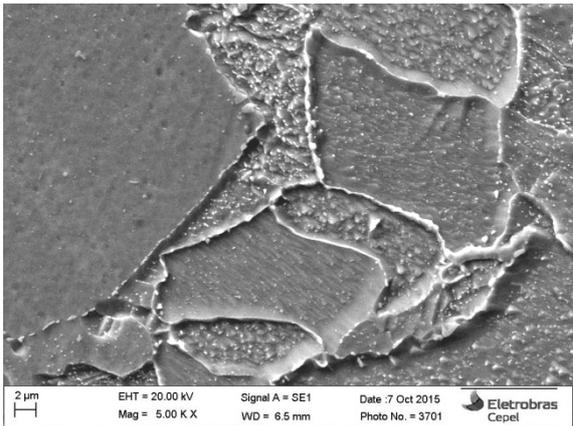


(a) 5000X

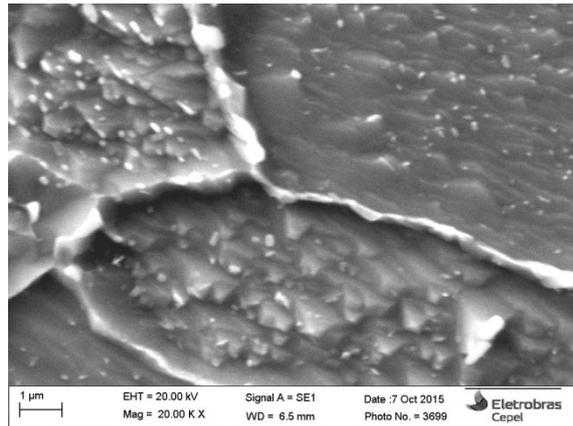
(b) 20000X

Figura 5.4.7 – Imagem obtida por MEV da amostra ferrita-perlita após 13000 horas de ensaio de fluência, identificação P-07

As Figuras 5.4.8 a 5.4.12 apresentam as imagens registradas por MEV, elétrons secundários, para as amostras de microestrutura ferrita-bainita. Logo na amostra sob condição nova, B-N, verifica-se uma maior fração volumétrica de precipitados em comparação à amostra de microestrutura ferrita-perlita. A partir de 1500 horas de ensaio de fluência, observa-se um enorme aumento na fração volumétrica dos precipitados, tanto no interior dos grãos quanto nos contornos de grão, sugerindo que a evolução dos precipitados nessa amostra acontece a partir desse momento.

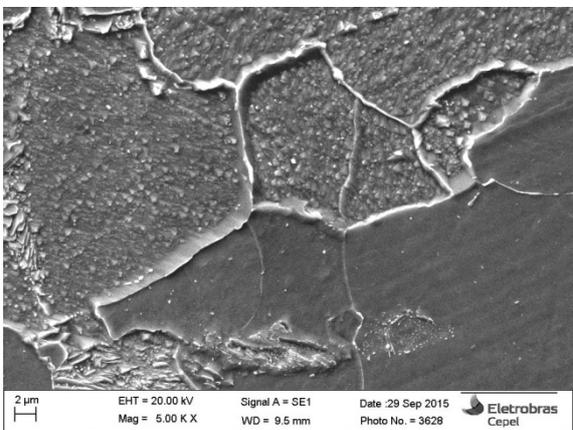


(a) 5000X

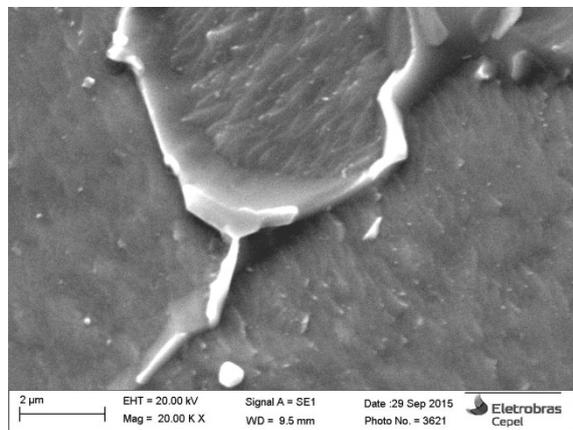


(b) 20000X

Figura 5.4.8 – Imagem obtida por MEV da amostra ferrita-bainita sob condição nova, identificação B-N

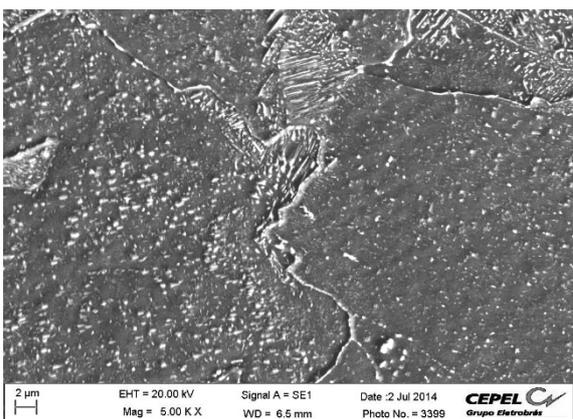


(a) 5000X

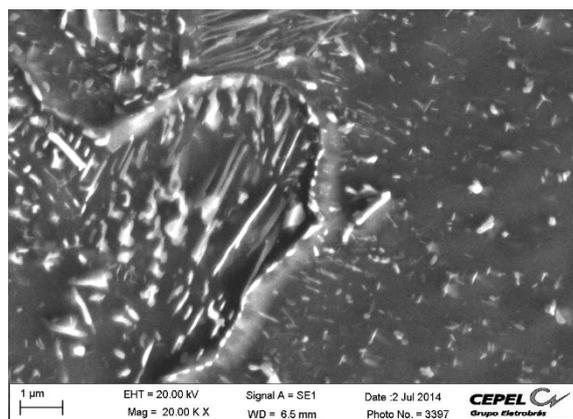


(b) 20000X

Figura 5.4.9 – Imagem obtida por MEV da amostra ferrita-bainita após 500 horas de ensaio de fluência, identificação B-15

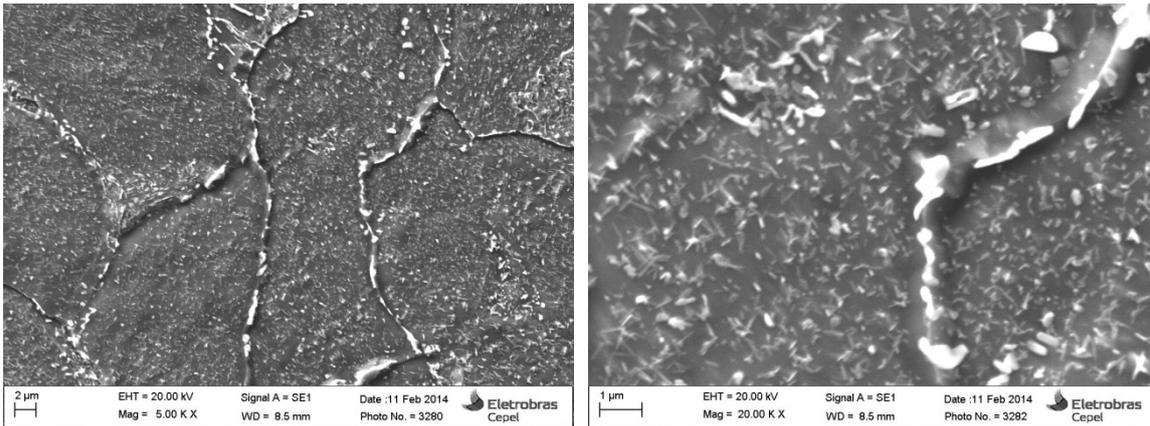


(a) 5000X



(b) 20000X

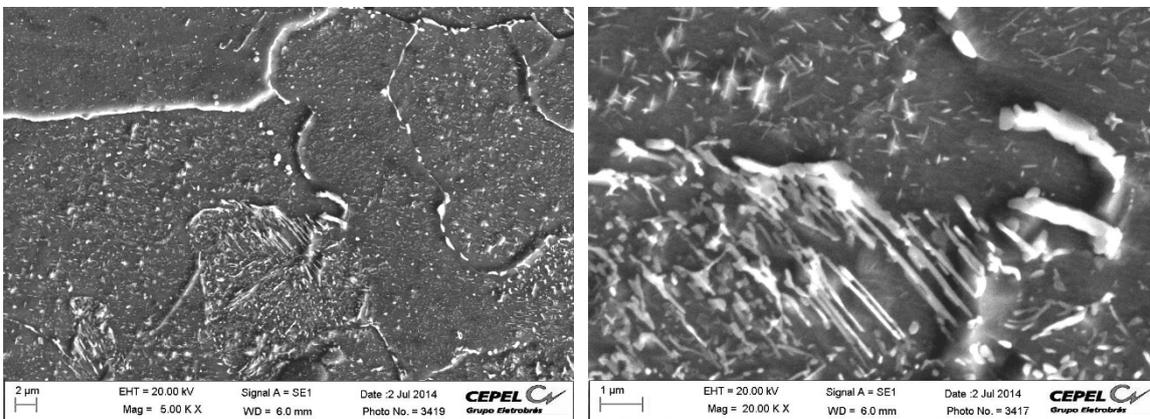
Figura 5.4.10 – Imagem obtida por MEV da amostra ferrita-bainita após 1500 horas de ensaio de fluência, identificação B-03



(a) 5000X

(b) 20000X

Figura 5.4.11 – Imagem obtida por MEV da amostra ferrita-bainita após 3000 horas de ensaio de fluência, identificação B-11



(a) 5000X

(b) 20000X

Figura 5.4.12 – Imagem obtida por MEV da amostra ferrita-bainita após 4400 horas de ensaio de fluência, identificação B-09

Em ambas microestruturas, verifica-se a presença de precipitados no formato acicular. Segundo RIGUEIRA [38], trata-se de precipitados do tipo M_2C , com altos teores de Mo na sua composição, os quais contribuem fortemente para o endurecimento por precipitação dos aços 2,25Cr-1Mo. Foi registrado, numa ampliação de 90kX, a morfologia desses precipitados com grande detalhamento em MEV, Figura 5.4.13, na qual pode-se verificar que eles fazem grandes emaranhados no interior dos grãos, com direcionamento preferencial segundo a matriz. Seu dimensionamento pode chegar a algumas centenas de nanômetros. Essa morfologia de precipitados não foi encontrada nos contornos de grão.

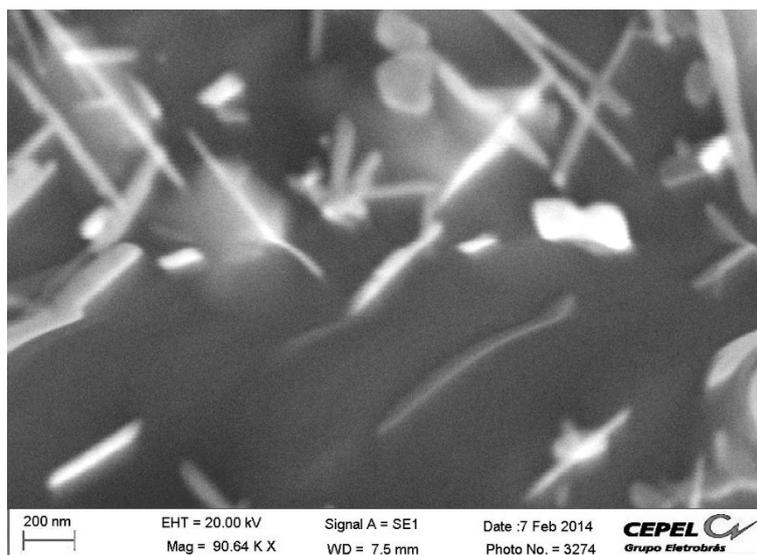


Figura 5.4.13 – Imagem obtida por MEV de precipitados aciculares no interior dos grãos da amostra B-11

5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

5.5.1 Imagens de amostras de folha fina

Dos tipos de amostras convencionais para análises em MET, de uma forma geral, as de folha fina são as que representam com maior fidelidade a microestrutura de aços 2,25Cr-1Mo em alta resolução. Desta forma, para visualização dos precipitados utilizando esse tipo de análise, as amostras de folha fina foram as primeiras a serem estudadas.

As Figuras de 5.5.1.1 a 5.5.1.7 apresentam as imagens em MET das amostras de microestrutura ferrita-perlita, na condição nova e após a realização dos ensaios de fluência em períodos previamente estabelecidos (1500, 3000, 6700, 7200, 10000 e 13400 horas). Conforme já foi identificado pelas análises em microscopia ótica e MEV, a significativa presença de precipitados tanto nos contornos de grão como no interior dos grãos. Visualmente, os precipitados presentes nos contornos de grão começam com um tamanho aproximado de 200 nm, e permanecem com essa dimensão até as primeiras 1500 horas de ensaios de fluência. Entretanto, a partir de 3000 horas de ensaio, começa-se a identificar a presença de carbonetos de maior tamanho, na ordem de 500 nm, e após 6700 horas, eles podem chegar na ordem de 1 μm . Em todas as imagens de MET, também se pode observar a orientação preferencial dos precipitados do tipo M_2C com melhor detalhamento, de forma acicular e tamanho

aproximado de 200 nm. Essa fase se mantém nessa dimensão conforme o desenvolvimento dos ensaios de fluência. É importante destacar também que não foram identificados vazios nos contornos de grão que poderiam ter sido provocados pela ação dos mecanismos de fluência.

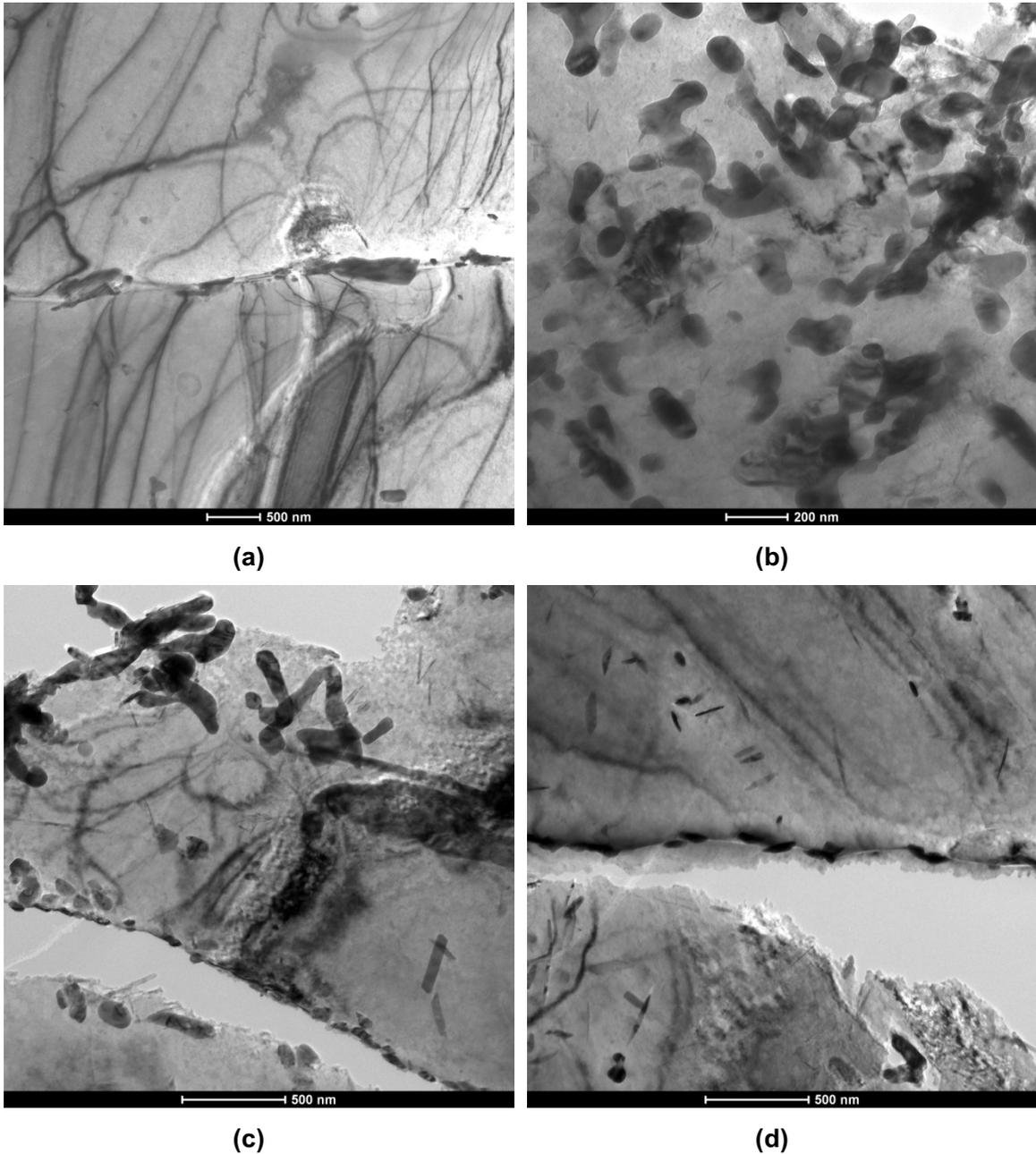
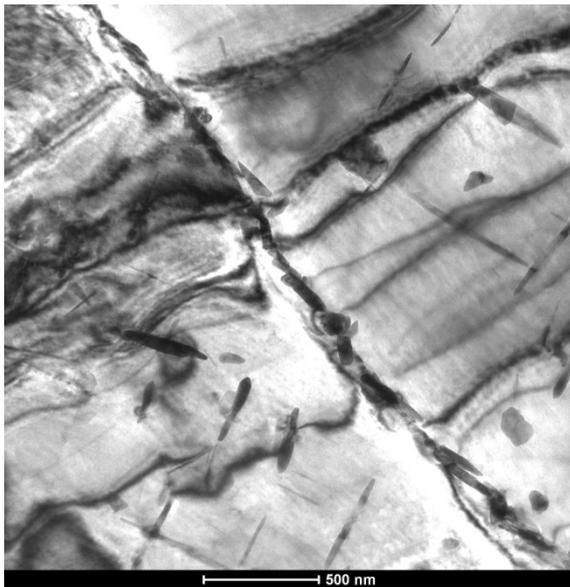
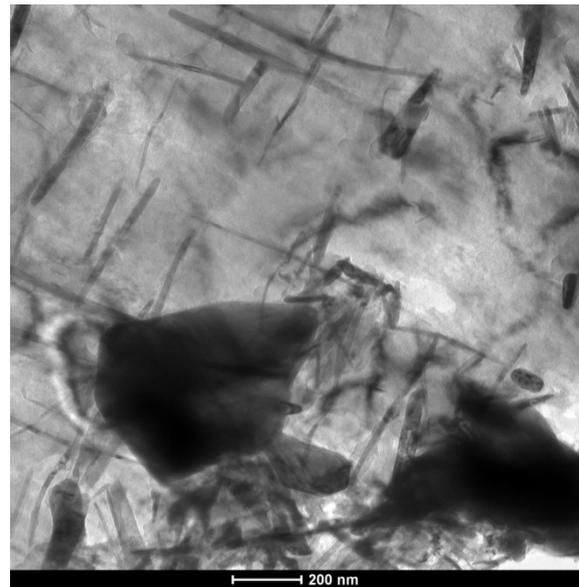


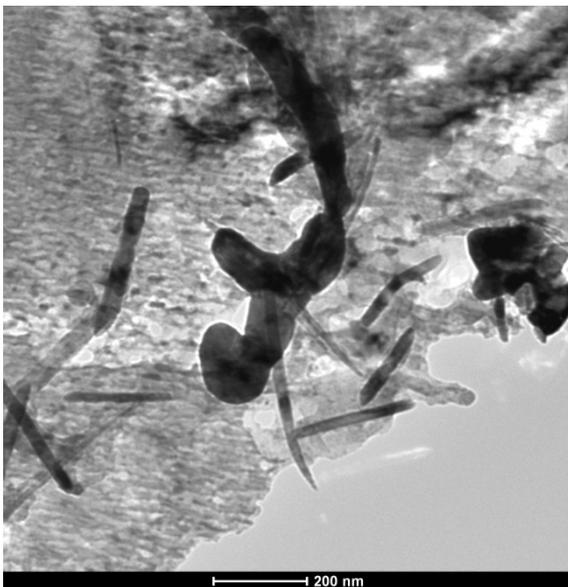
Figura 5.5.1.1 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostras de folha fina da microestrutura ferrita-perlita, amostra P-N (condição nova)



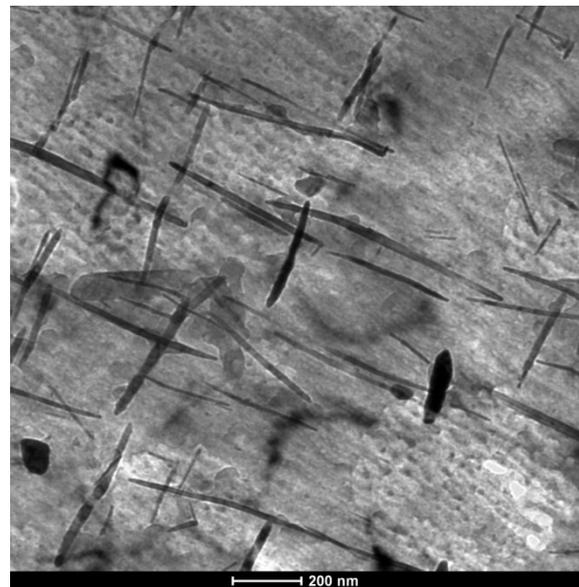
(a)



(b)



(c)

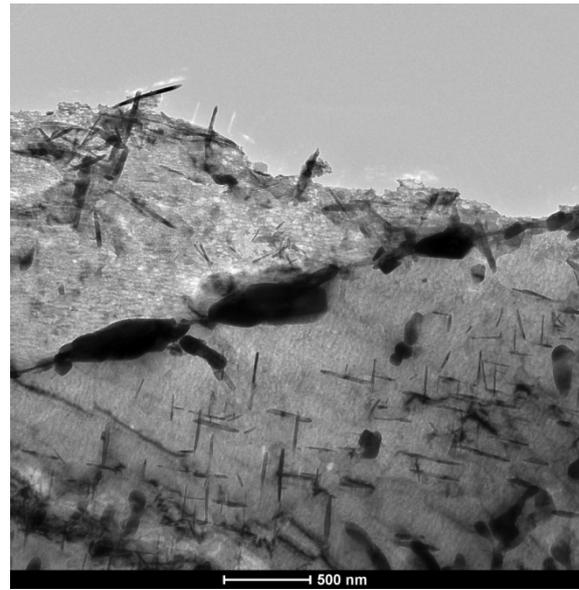


(d)

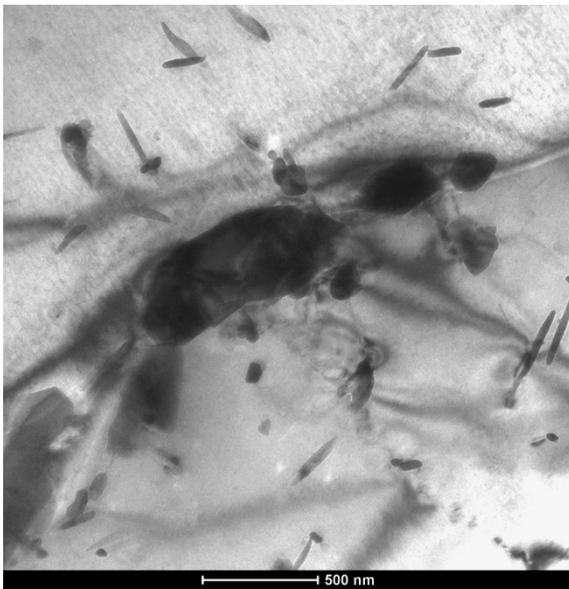
Figura 5.5.1.2 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostras de folha fina da microestrutura ferrita-perlita, amostra P-01 (1500 horas)



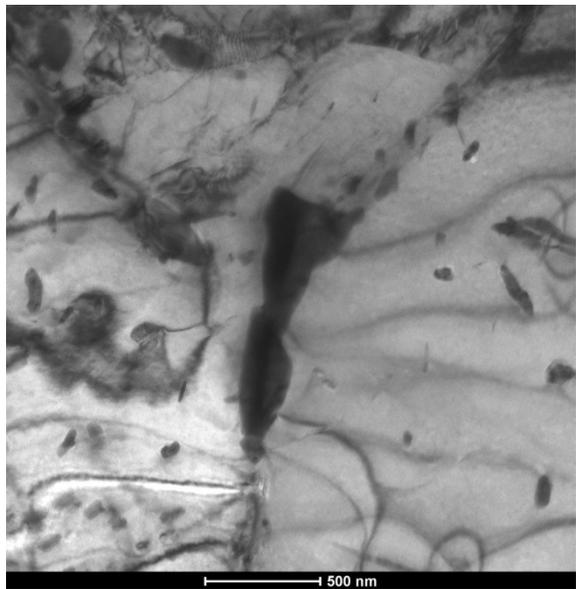
(a)



(b)

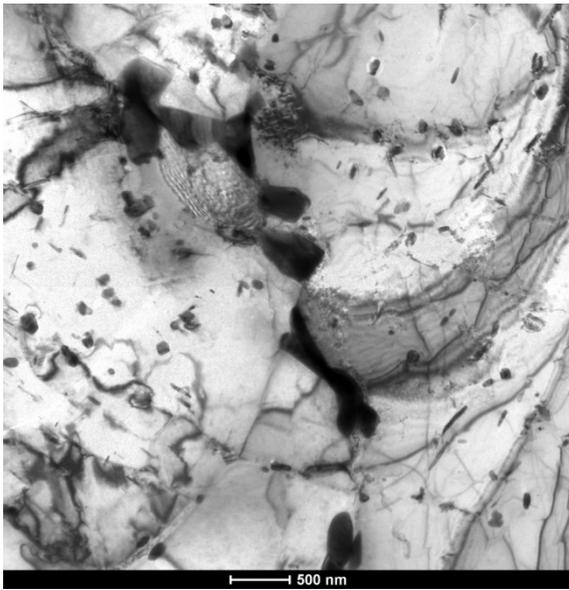


(c)

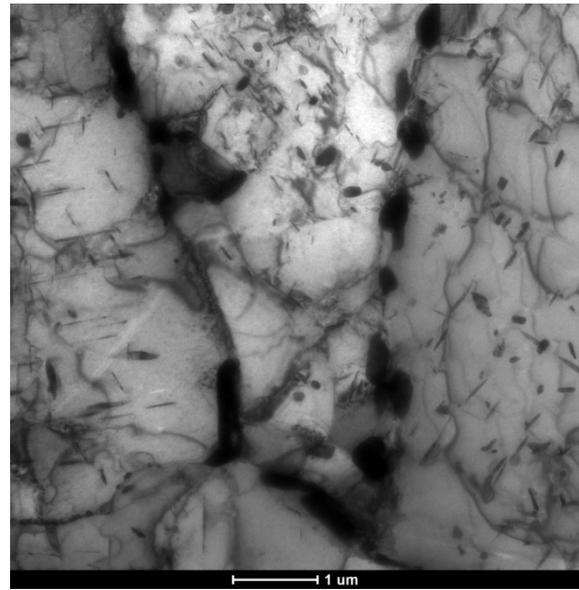


(d)

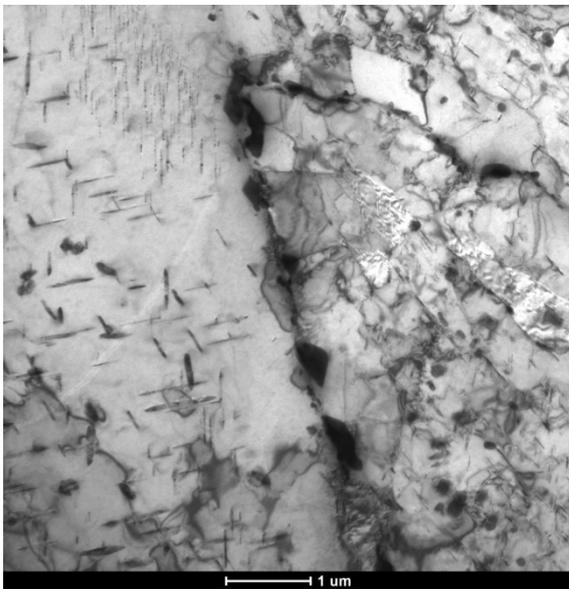
Figura 5.5.1.3 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostras de folha fina da microestrutura ferrita-perlita, amostra P-05 (3000 horas)



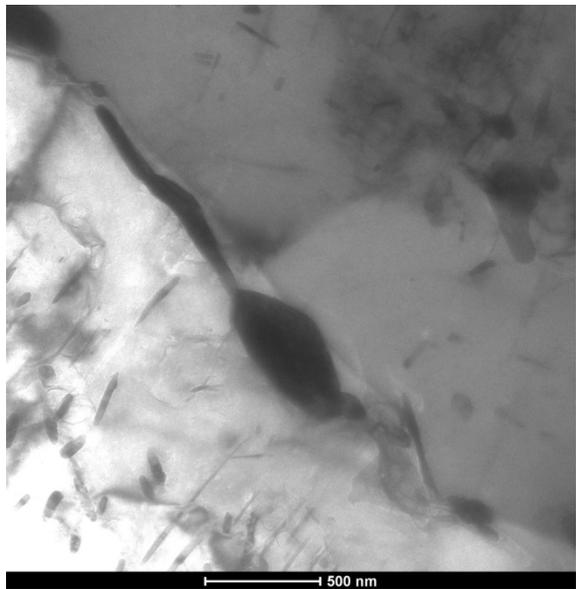
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.5.1.4 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostras de folha fina da microestrutura ferrita-perlita, amostra P-13 (6700 horas)

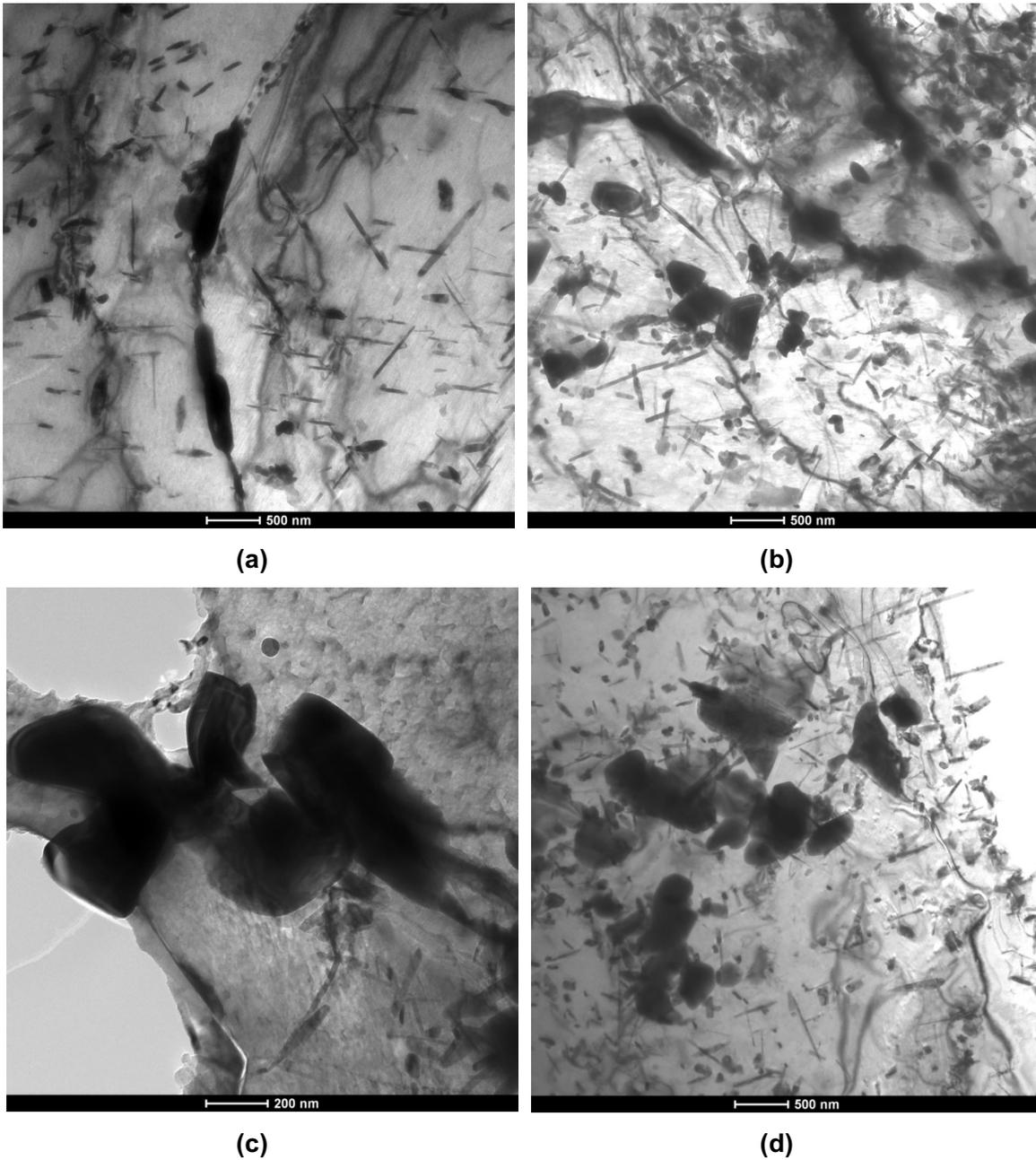
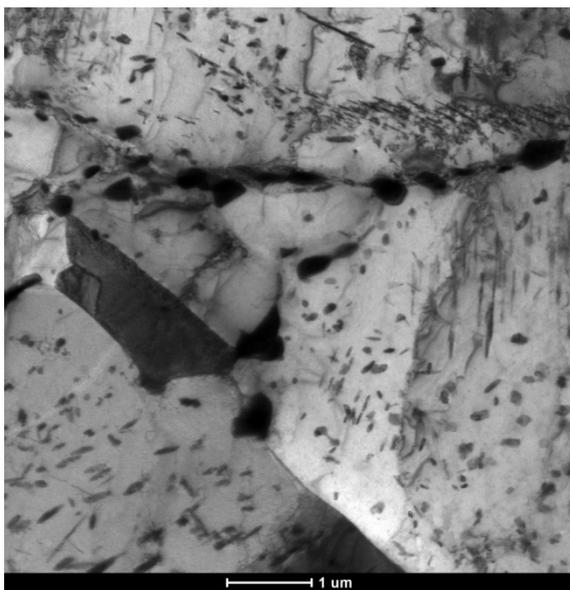
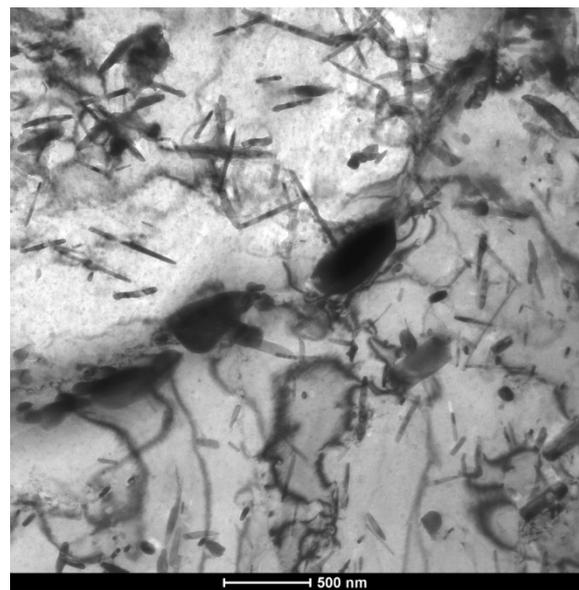


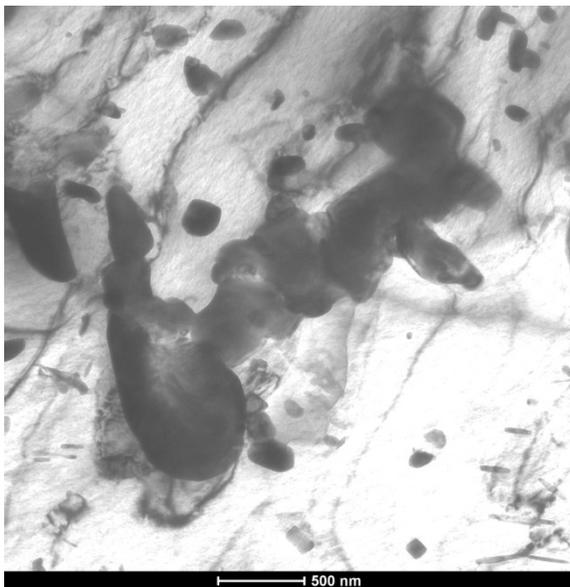
Figura 5.5.1.5 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostras de folha fina da microestrutura ferrita-perlita, amostra P-11 (7200 horas)



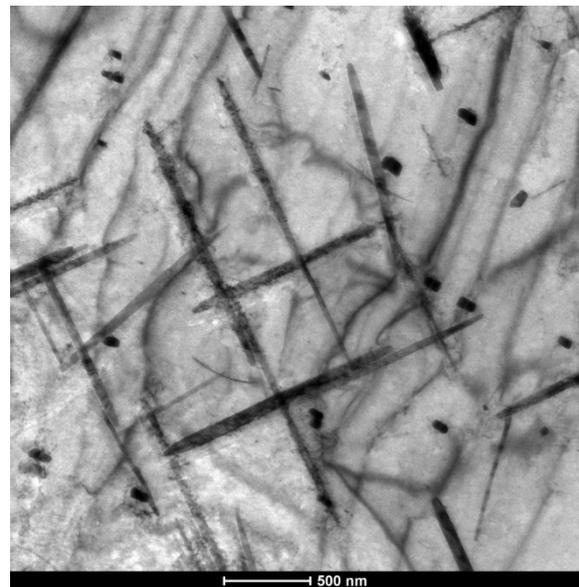
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.5.1.6 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostras de folha fina da microestrutura ferrita-perlita, amostra P-12 (11500 horas)

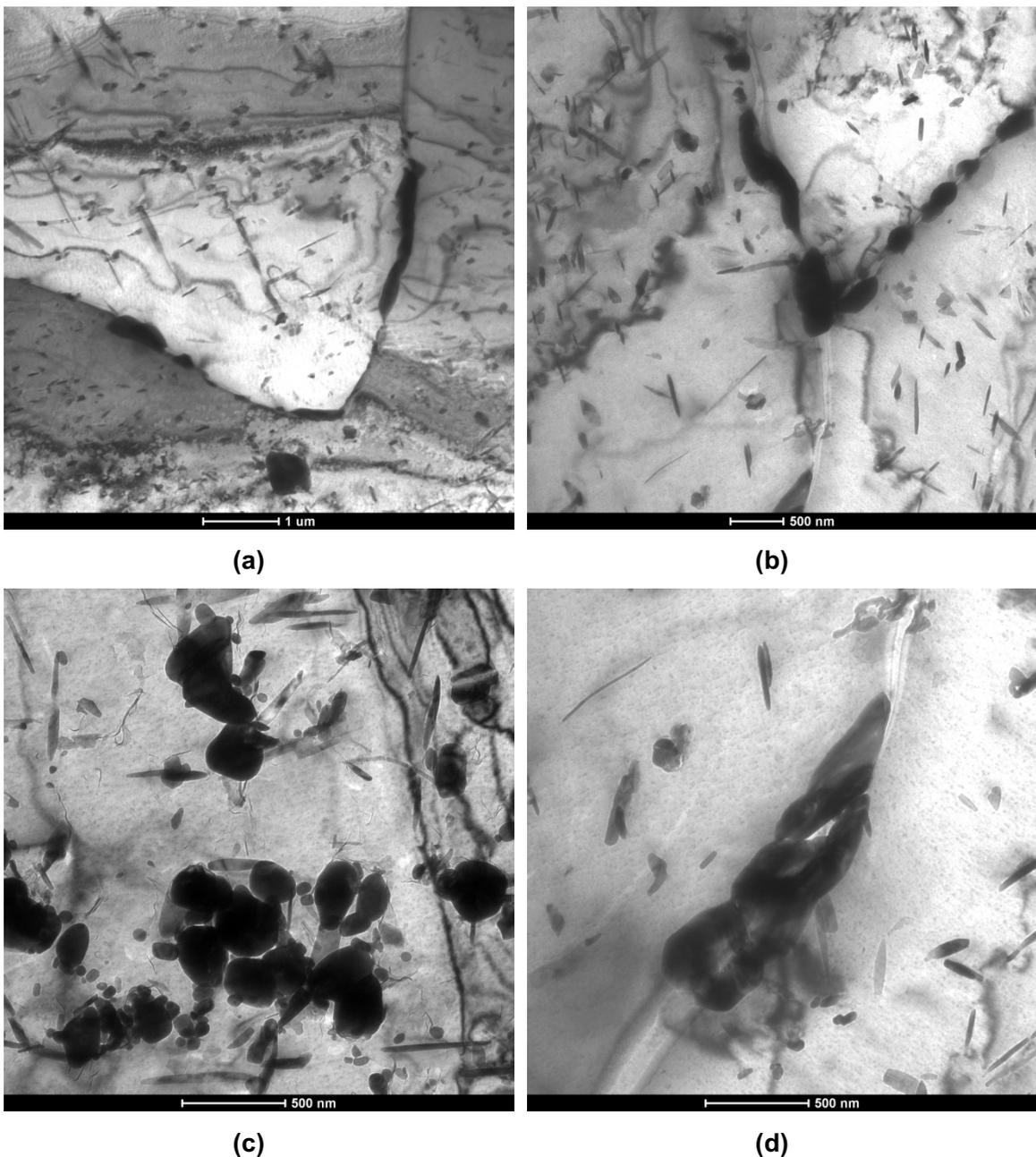


Figura 5.5.1.7 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostras de folha fina da microestrutura ferrita-perlita, amostra P-04 (13000 horas)

As Figuras de 5.5.1.8 a 5.5.1.11 apresentam as imagens em MET das amostras de microestrutura ferrita-bainita, na condição nova e após a realização dos ensaios de fluência nos períodos pré-estabelecidos (500, 1500, 3000 e 3800 horas). A principal observação a ser feita é que essa microestrutura já apresenta precipitados com tamanho aproximado de 500 nm nos seus contornos de grão. E já nas primeiras horas de ensaio de fluência, 500 horas, eles podem ultrapassar 1 μm de comprimento. A fase M_2C também está presente no interior dos grãos: ela se inicia na ordem dos 200

nm, e assim como na microestrutura ferrita-perlita, ela se mantém com essa dimensão conforme o desenvolvimento dos ensaios de fluência. Nesta microestrutura também não foram identificados vazios nos contornos de grão que pudessem ter sido provocados pela ação dos mecanismos de fluência.

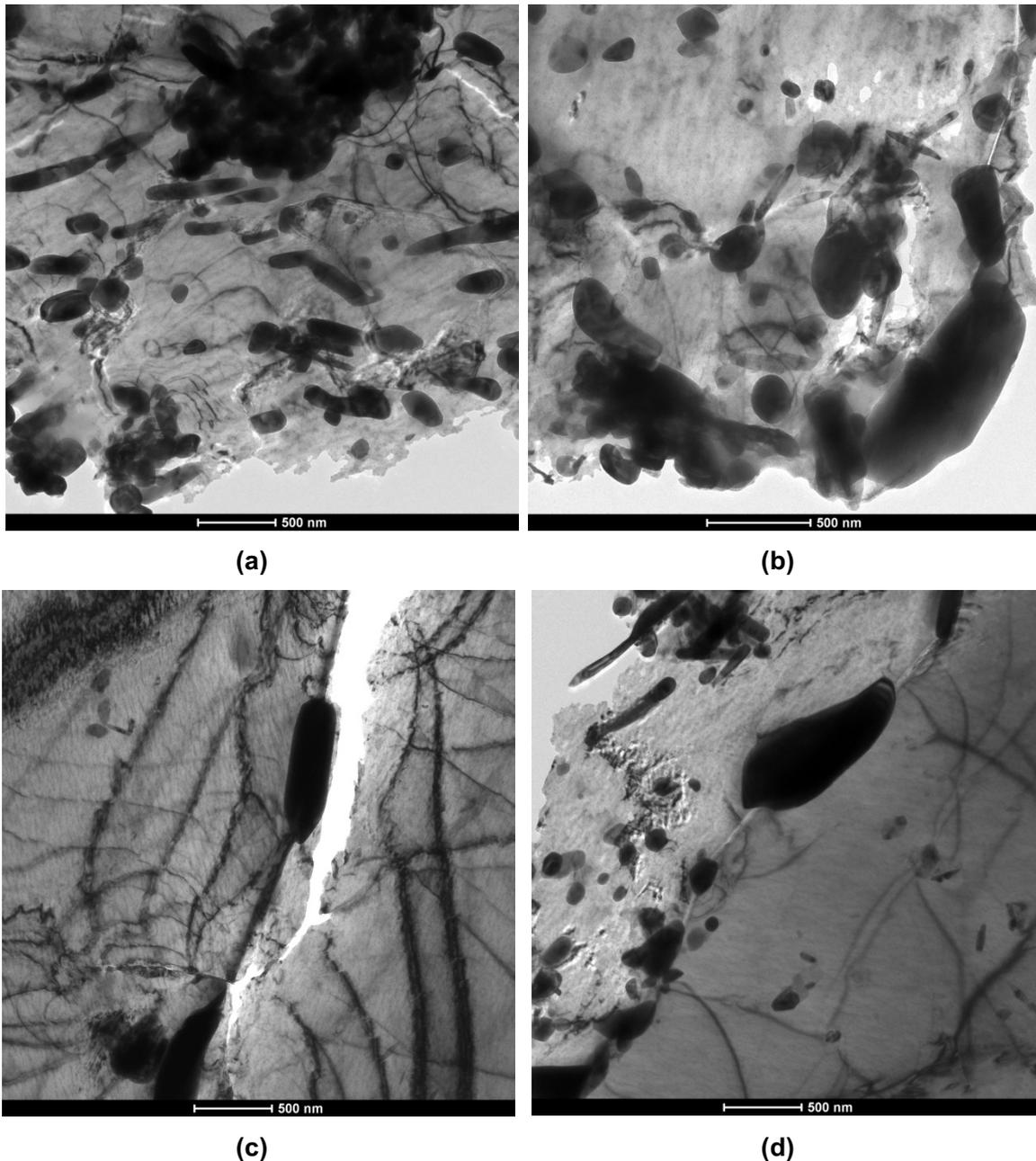
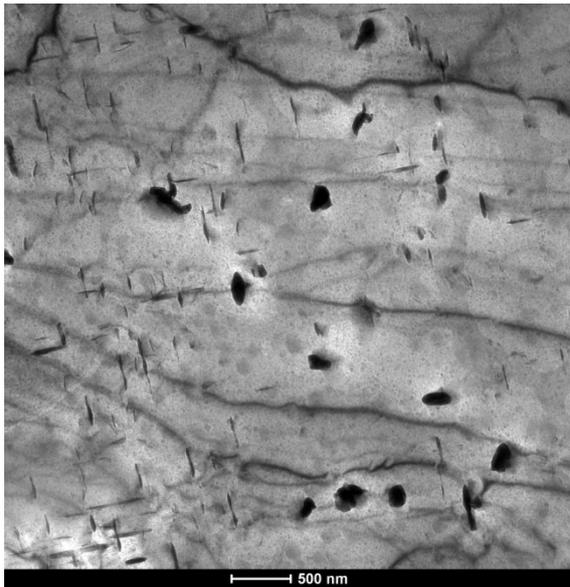
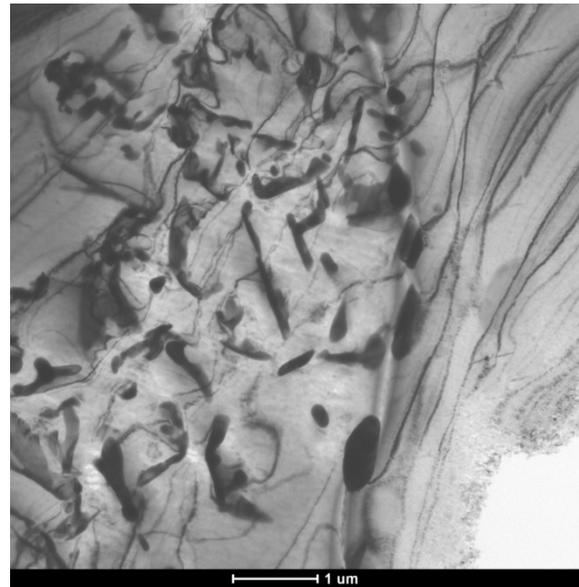


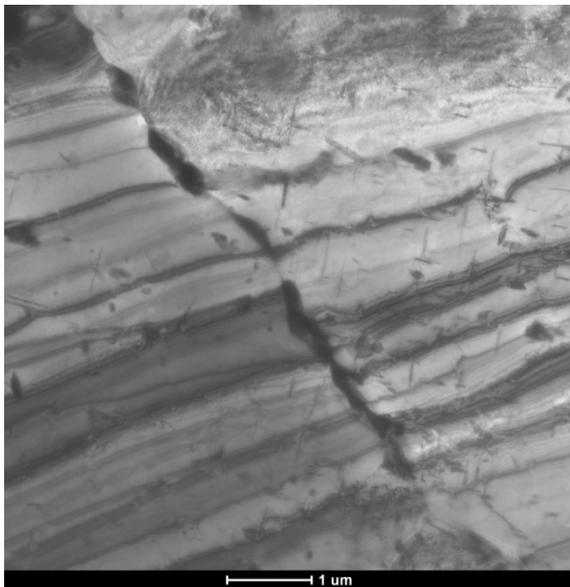
Figura 5.5.1.8 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostras de folha fina da microestrutura ferrita-bainita, amostra B-N (condição nova)



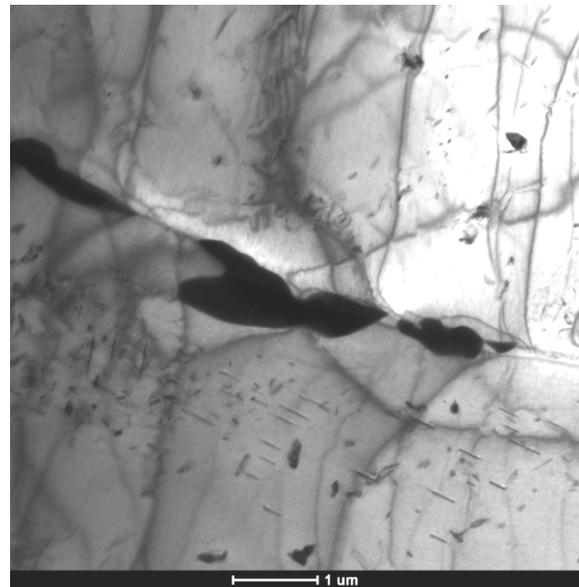
(a)



(b)

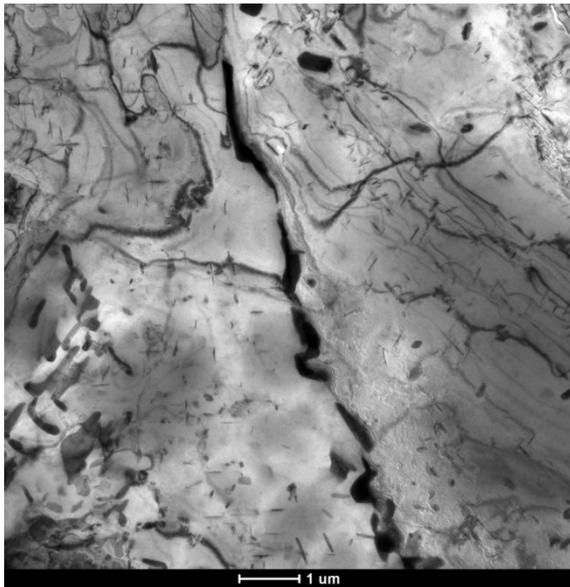


(c)

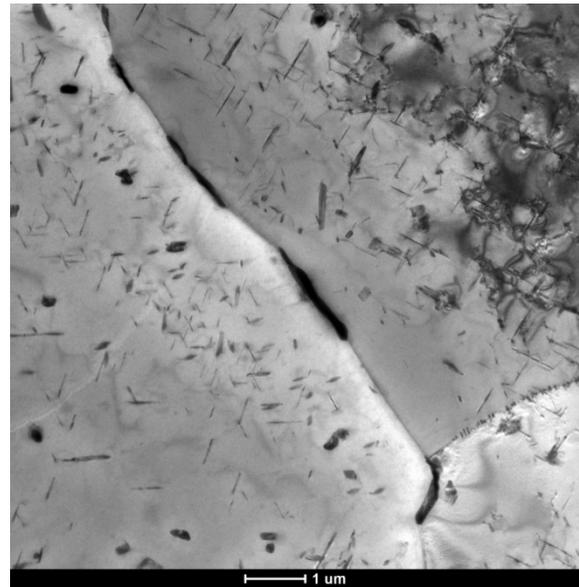


(d)

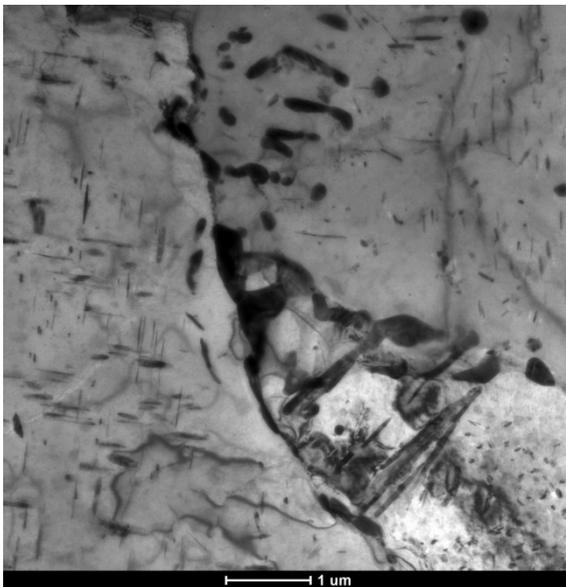
Figura 5.5.1.9 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostras de folha fina da microestrutura ferrita-bainita, amostra B-16 (500 horas)



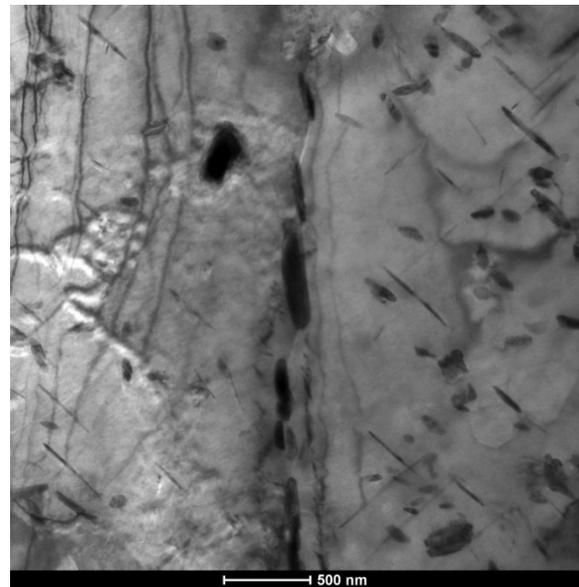
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.5.1.10 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostras de folha fina da microestrutura ferrita-bainita, amostra B-02 (1500 horas)

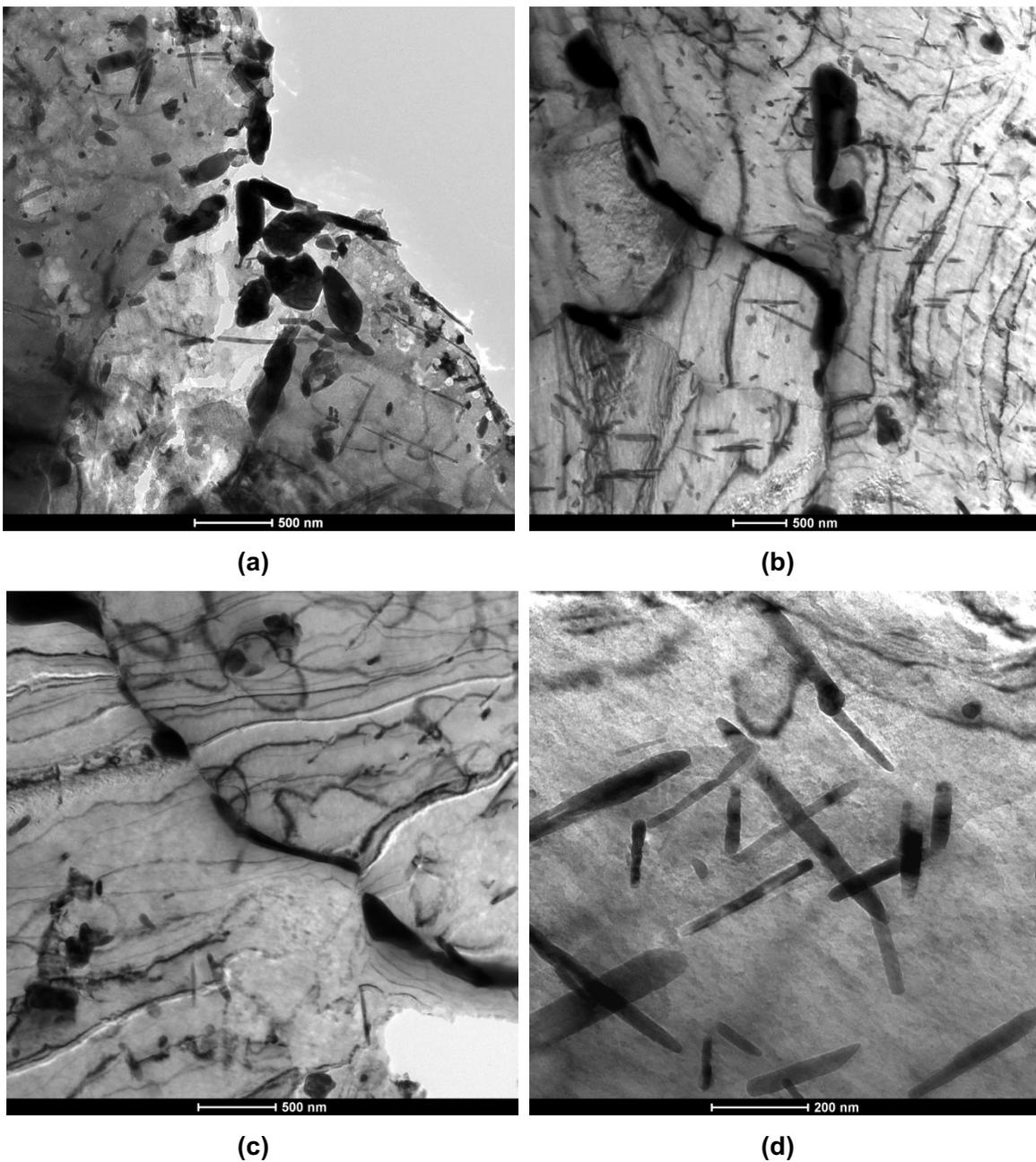
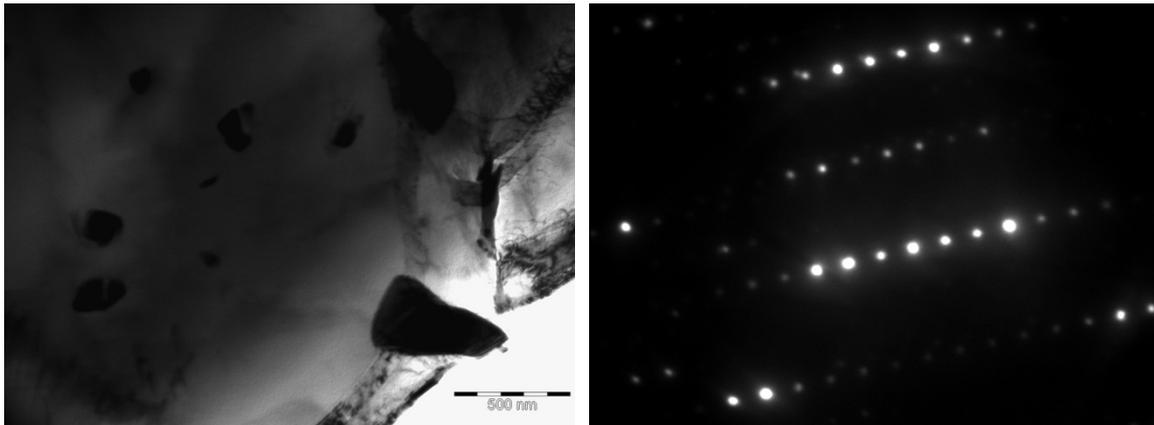


Figura 5.5.1.11 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostras de folha fina da microestrutura ferrita-bainita, amostra B-13 (3800h)

5.5.2 Análises por difração

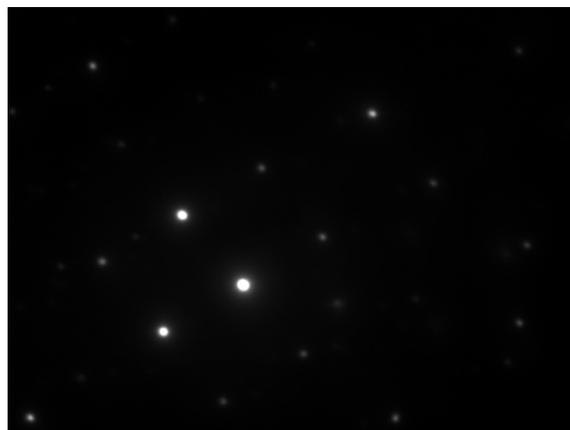
Apesar da grande confiabilidade da análise por difração em MET para caracterização de precipitados, essa técnica não foi profundamente utilizada no presente trabalho devido a sua grande dificuldade e tempo despendido realização das análises propriamente dita: encontrar precipitados não aglomerados, a enorme influência da matriz, encontrar o eixo de zona, obtenção das imagens de difração e sua indexação,

tudo isso requer grande habilidade e experiência do operador do MET e de quem irá avaliar os resultados. Como um dos objetivos deste trabalho é encontrar uma técnica de caracterização de precipitados confiável e que se poupe o tempo para conclusão dos resultados, a difração foi utilizada somente para dimensionar o seu nível de dificuldade de caracterização de precipitados para essa liga. As Figuras 5.5.2.1 e 5.5.2.2 apresentam imagens de difração de amostras de folha fina para as microestruturas ferrita-perlita e ferrita-bainita, respectivamente.



(a) Região selecionada

(b) Padrão de difração da matriz

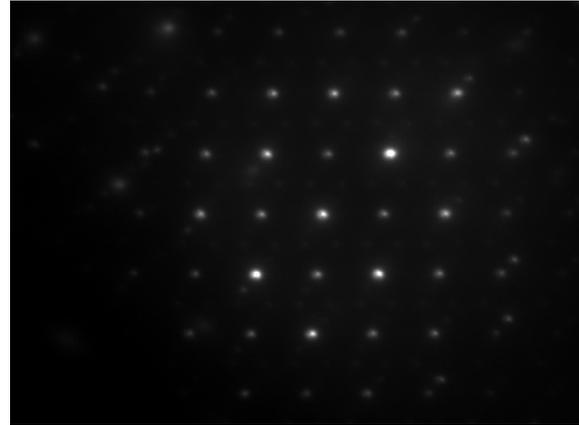


(c) Padrão de difração de um precipitado rico em Cr

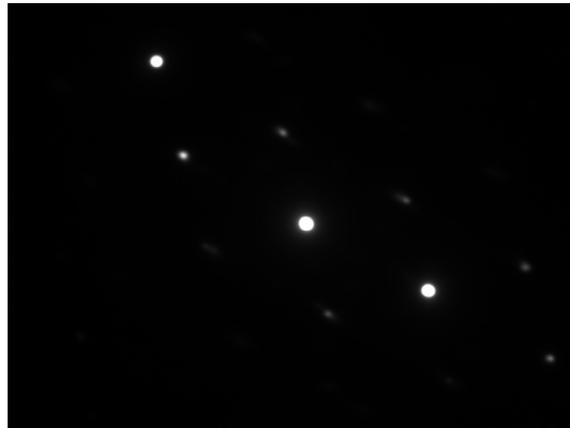
Figura 5.5.2.1 – Análises por difração da amostra P-N, folha fina



(a) Região selecionada



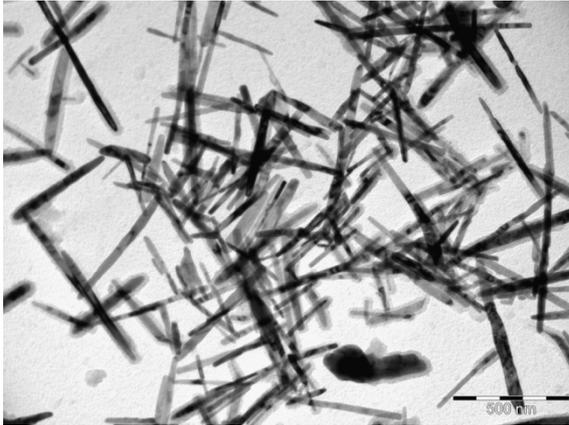
(b) Padrão de difração da matriz



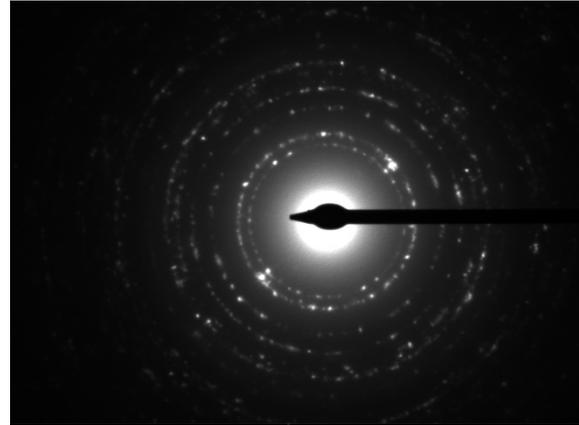
(c) Padrão de difração de um precipitado rico em Mo

Figura 5.5.2.2 – Análises por difração da amostra B-N, folha fina

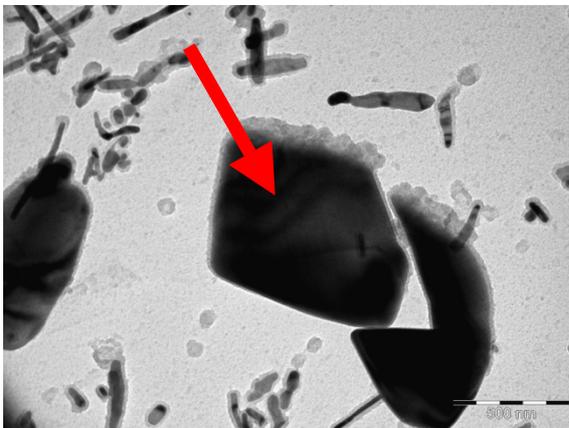
Também foram realizadas análises por difração em amostras de réplica de carbono. Apesar de facilitar os estudos devido à ausência da influência da matriz e a rápida preparação das amostras, essa técnica também se apresentou pouco eficiente, devidos às dificuldades mencionadas anteriormente. A Figura 5.5.2.3 apresenta imagens de padrões de difração das regiões selecionadas na amostra P-01. Em comparação com as imagens obtidas nas amostras de folha fina, os padrões de difração se apresentaram mais nítidos e isentos da influência da matriz.



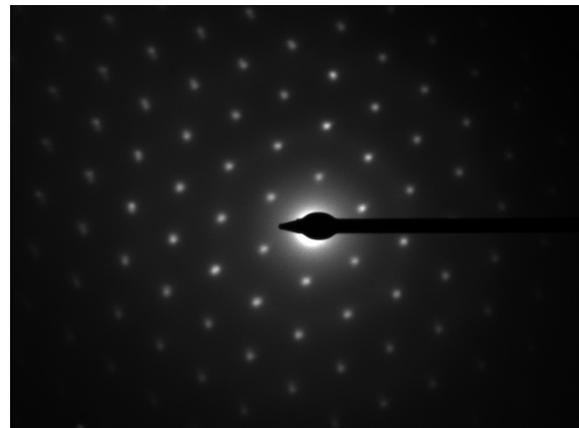
(a) Região selecionada



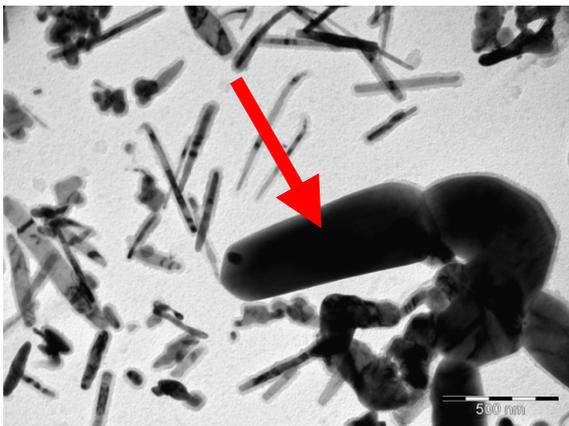
(b) Anéis de difração de precipitados ricos em Mo em (a)



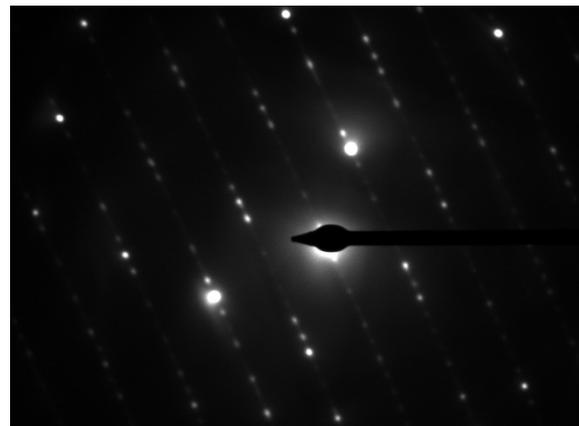
(c) Precipitado selecionado



(d) Padrão de difração de precipitado rico em Cr em (c)



(e) Precipitado selecionado



(f) Padrão de difração de precipitado rico em Cr em (e)

Figura 5.5.2.3 – Análises por difração da amostra P-01, réplica de carbono

Apesar de a técnica de difração não ter sido diretamente utilizada para caracterização dos precipitados, ela se mostrou muito útil em identificar as direções de crescimento preferenciais da fase M_2C , conforme já introduzido no final do item 5.4. A Figura 5.5.2.4 mostra a primeira região selecionada para estudar a direção de crescimento desses precipitados na amostra B-03, e a Figura 5.5.2.5 apresenta a figura de difração dos precipitados que se encontram no mesmo plano do eixo de zona da matriz: $[110]$. Como pode ser observado, um dos planos do precipitado, (100) , encontra-se paralelo a um dos planos da matriz, (200) . Como a direção de crescimento é ortogonal a esse plano, é indicado que uma das direções de crescimento preferencial da fase M_2C é a $[100]$. Outra observação importante a ser destacada é que as projeções desses precipitados indicam que eles são perpendiculares entre si, conforme a Figura 5.5.2.4.

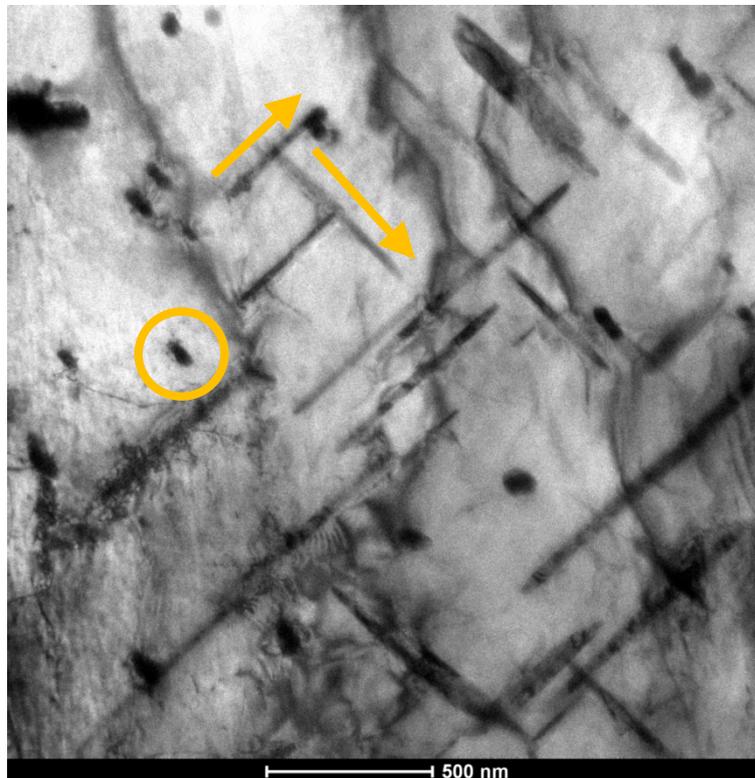


Figura 5.5.2.4 – Imagem de MET da amostra B-03, destacando a perpendicularidade entre os precipitados M_2C na matriz ferrítica: as duas setas e o círculo amarelos (ortogonal ao plano da imagem)

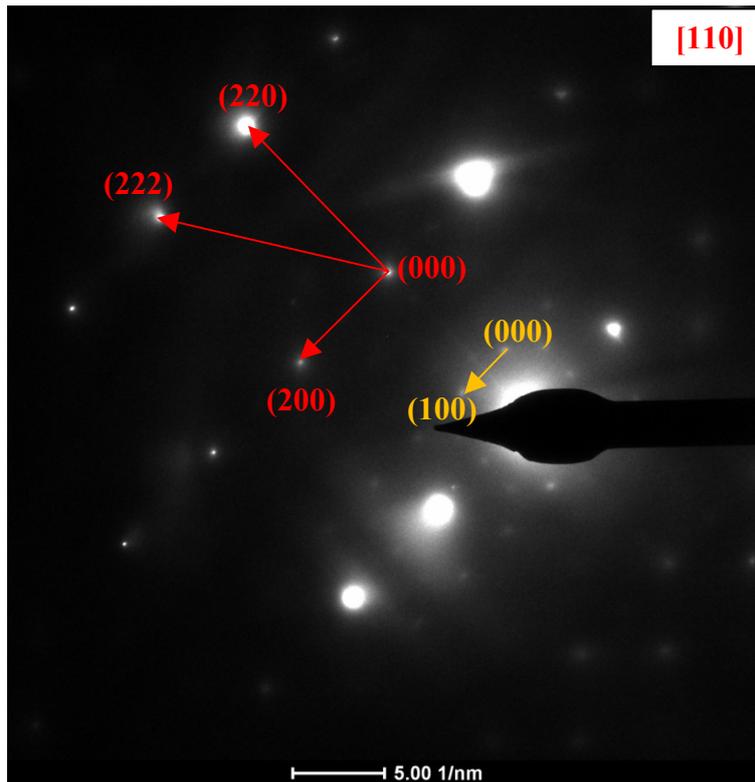


Figura 5.5.2.5 – Padrão de difração da Figura 5.5.2.4, mostrando a matriz ferrítica (em vermelho, spots mais intensos), e do precipitado (em amarelo, spots menos intensos)

A Figura 5.5.2.6 apresenta outra região (também grão ferrítico) da mesma amostra B-03, na qual se podem observar as projeções em três direções dos precipitados de M_2C (paralelas às setas amarelas). A Figura 5.5.2.7 apresenta o padrão de difração obtido desta região, sob o eixo de zona [111]. Neste eixo de zona, não é possível observar as direções [100], [010] e [001] dos precipitados projetadas no plano (111) da matriz CCC, conforme ilustração computacional apresentada na Figura 5.5.2.8 [74]. De forma análoga, a Figura 5.5.2.9 apresenta outra ilustração computacional [75], na qual se comprava que o padrão de difração sob o eixo de zona [111] de matriz ferrítica também não apresenta os planos (100), (010) e (001). Como a direção [100] já havia sido identificada anteriormente, e as direções são perpendiculares entre si, conclui-se que as direções de crescimento preferencial para a fase M_2C são [100], [010] e [001].

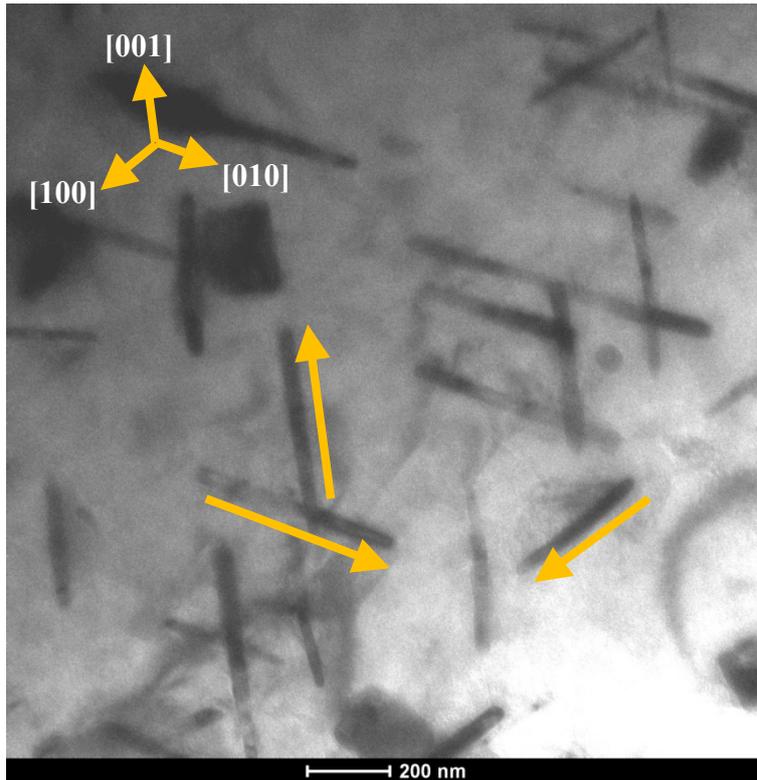


Figura 5.5.2.6 – Imagem de MET de uma região da matriz ferrítica de aço 2,25Cr-1Mo, amostra B-03. Comparação das direções cristalográficas [001], [100] e [010] com as direções de crescimento dos precipitados de M_2C

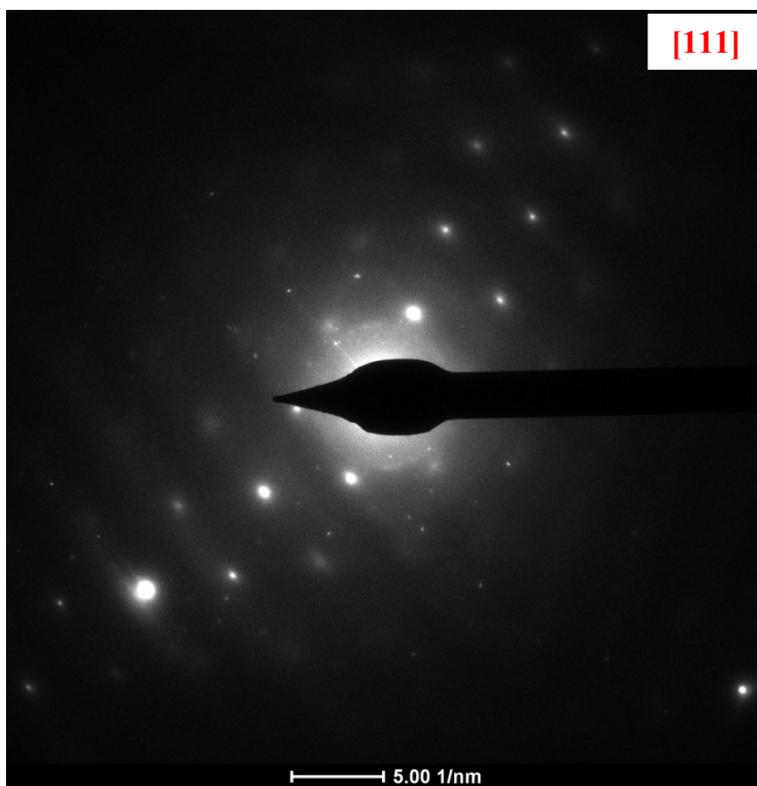


Figura 5.5.2.7 – Padrão de difração da região selecionada na Figura 5.5.2.6

de EDS dos carbonetos identificados (M_2C , M_6C , M_7C_3 e $M_{23}C_6$) nas amostras pesquisadas. Foram selecionados somente os elementos Mo, Si, Cr e Fe devido a sua maior importância para essa liga.

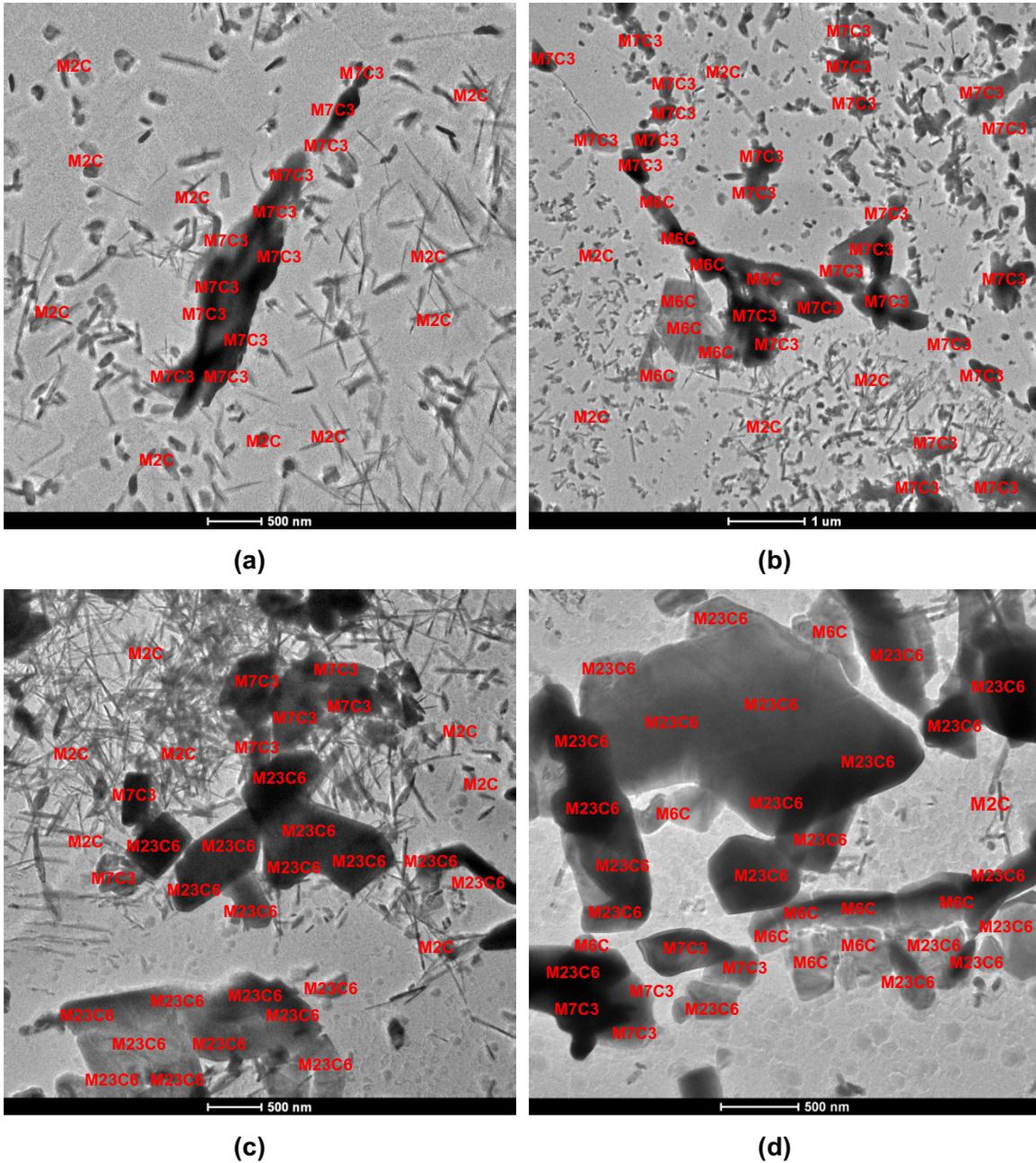


Figura 5.5.3.1 – Caracterização de precipitados por espectroscopia de EDS das amostras: (a) P-02 (1500h), (b) P-04 (13000h), (c) B-01 (1500h) e (d) B-08 (3000h)

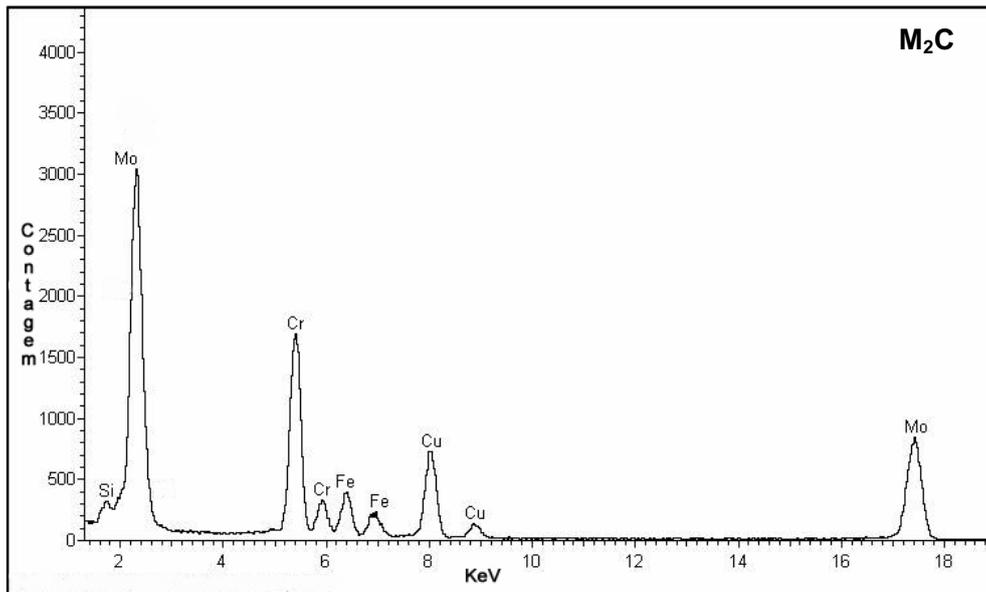


Figura 5.5.3.2 – Espectro de EDS da fase M_2C obtina nos aços 2,25Cr-1Mo

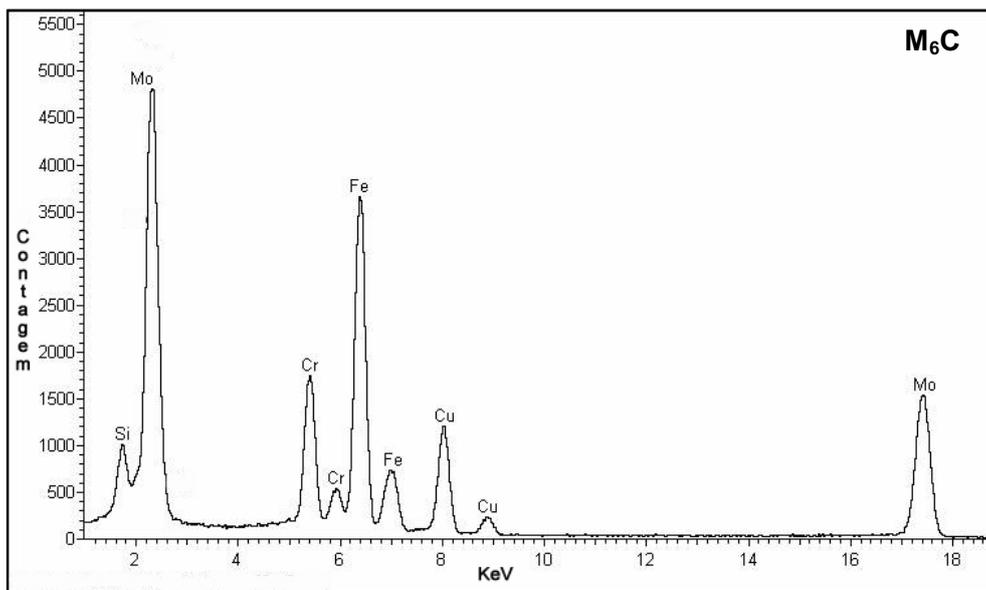


Figura 5.5.3.3 – Espectro de EDS da fase M_6C obtina nos aços 2,25Cr-1Mo

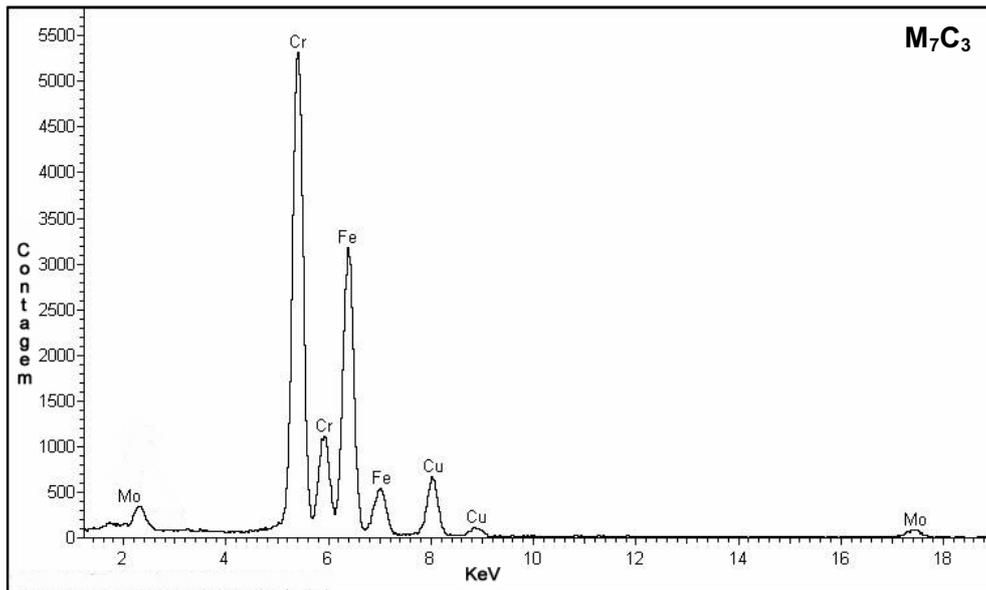


Figura 5.5.3.4 – Espectro de EDS da fase M_7C_3 obtina nos aços 2,25Cr-1Mo

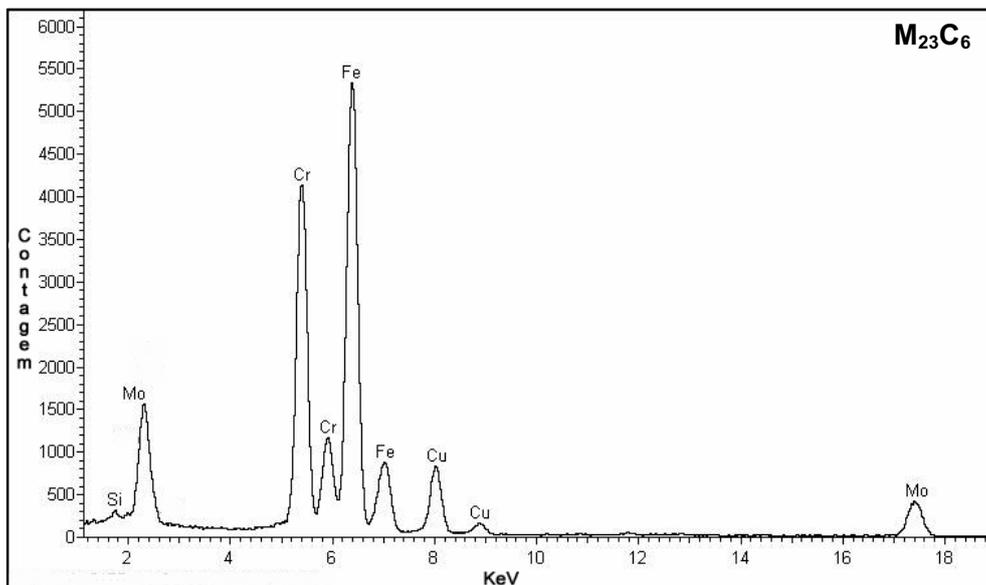


Figura 5.5.3.5 – Espectro de EDS da fase $M_{23}C_6$ obtina nos aços 2,25Cr-1Mo

Como dito anteriormente, esse tipo de análise é realizada de maneira pontual, ou seja, o feixe de elétrons é direcionado a um determinado precipitado por vez. Assim, para se obter certa credibilidade nos resultados de uma região que apresente grande quantidade de carbonetos, é requerido demasiado tempo nessas análises. Outro fator que pode diminuir a confiabilidade dos resultados é que, nos aços 2,25Cr-1Mo, os precipitados geralmente se aglomeram e se superpõem na região de incidência do feixe de elétrons, influenciando a aparência dos espectros. Considerando todos esses argumentos, apesar da eficácia desta técnica, sua eficiência não é grande o suficiente a ponto de serem excluídas possíveis dúvidas quanto a credibilidade dos resultados.

Cabe mencionar também é exigido grande experiência do operador do equipamento para obtenção de resultados satisfatórios.

Além do tipo de carboneto, os espectros de EDS também indicam o teor dos elementos destacados nos picos. Com essa observação, pode-se concluir que os precipitados do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$ possuem altos teores de Cr e Fe, baixo teor de Mo e o Si, geralmente, não é indicado em seus espectros. Já os precipitados dos tipos M_2C e M_6C apresentam grandes teores de Mo e Fe, além de um menor teor de Cr em sua composição. A diferença entre esses precipitados ricos em Mo seria que o M_6C apresenta teor significativo de Si em sua composição, o que não acontece com o precipitado do tipo M_2C . Desta forma, se for apresentada uma técnica que faça uma varredura desses elementos por toda a região de análise nesta classe de aços, pode-se obter resultados mais confiáveis, com maior eficiência (menor tempo de análises) e com menor influência do operador do equipamento.

5.5.4 Introdução à técnica por mapeamento de elementos por EDS

Conforme já apresentado anteriormente, o MET Titan apresenta o recurso de mapeamento de elementos por EDS. Ao se iniciar o mapeamento dos elementos Si, Cr, Fe e Mo em amostras de réplicas de carbono (para diminuir o efeito da matriz), verificou-se que eles possuíam posicionamento preferencial na área selecionada, e, por consequência, variação em seus teores. Essa variação sugeria diferenças nas estequiometrias e cristalografias dos precipitados, que indicava diferentes tipos de carbonetos nessa região. Por exemplo, a Figura 5.5.4.1 apresenta uma imagem obtida em na amostra B-N (microestrutura ferrita-bainita nova) por essa técnica na qual se pode observar que os precipitados ricos em Cr possuindo teores diferentes de Fe.

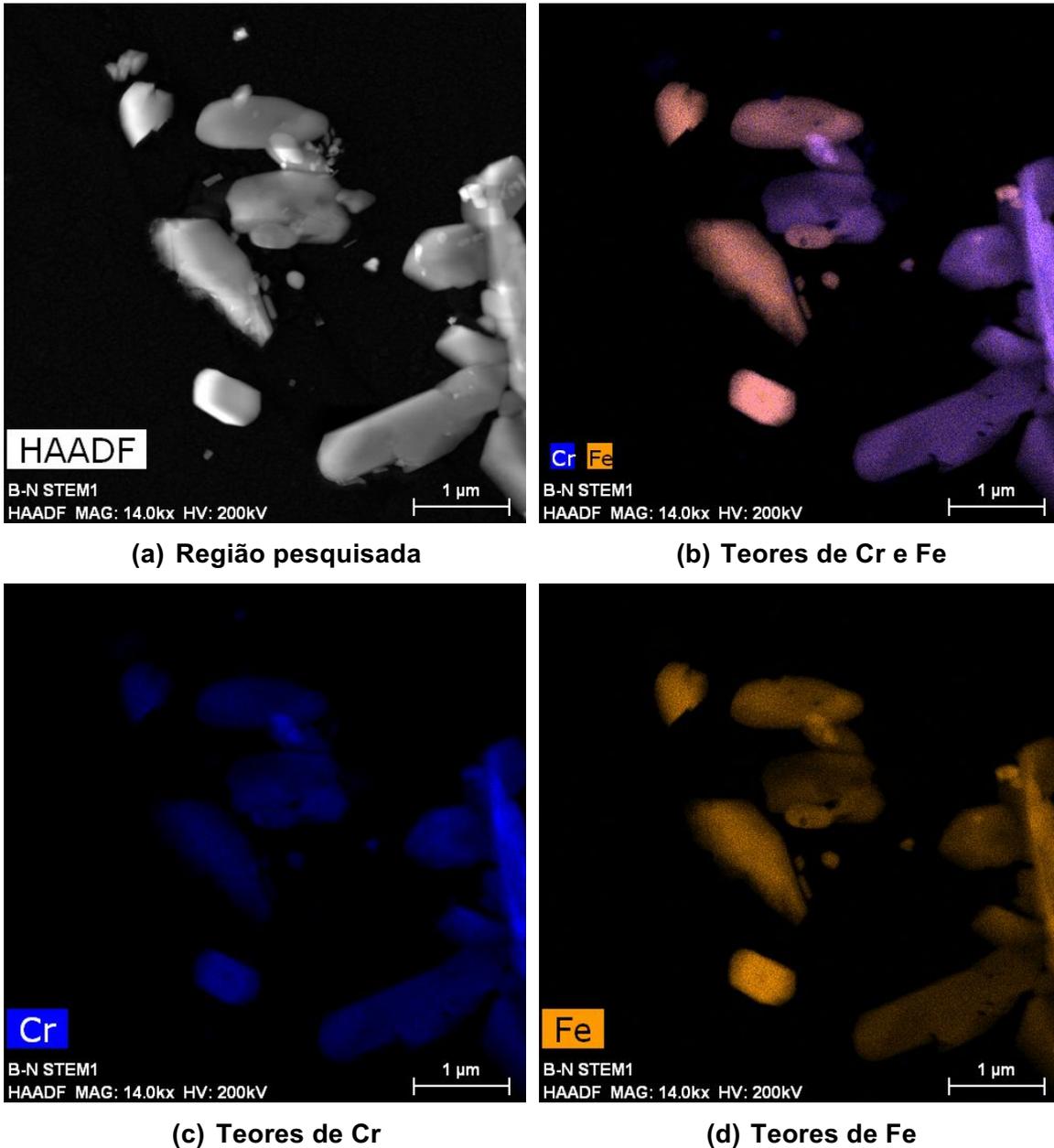
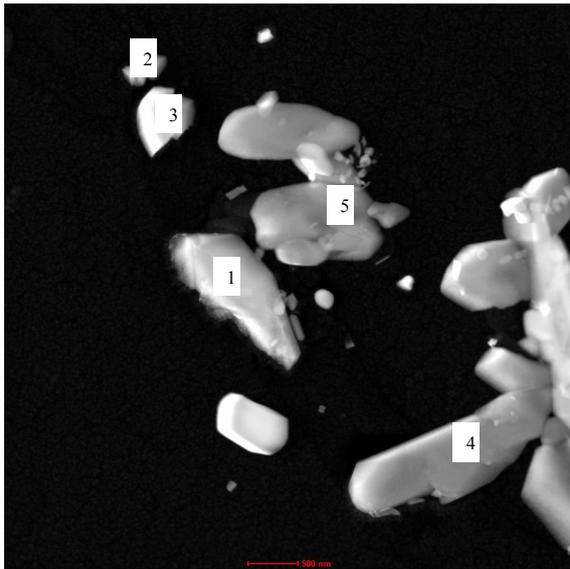
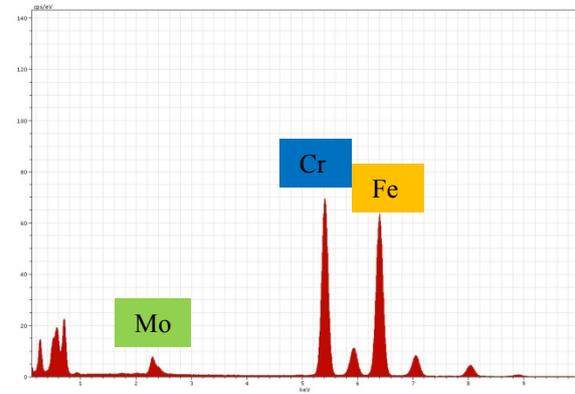


Figura 5.5.4.1 – Mapeamento de Cr e Fe na amostra B-N, indicando dois tipos diferentes de precipitados

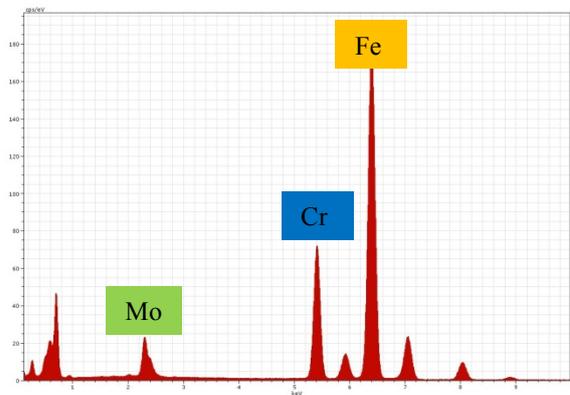
A região acima foi melhor pesquisada, sendo realizadas análises por espectroscopia pontual de EDS em seus precipitados, Figura 5.5.4.2. Os resultados indicaram dois tipos distintos de precipitados de Cr: M_7C_3 e $M_{23}C_6$, além de um precipitado rico em Mo: o M_2C . Os espectros desses pontos são semelhantes aos apresentados nas Figuras de 5.5.3.2, 5.5.3.4 e 5.5.3.5.



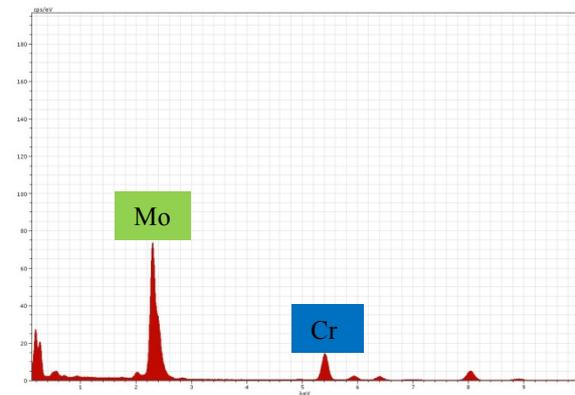
(a) Região selecionada



(b) Pontos 4 e 5



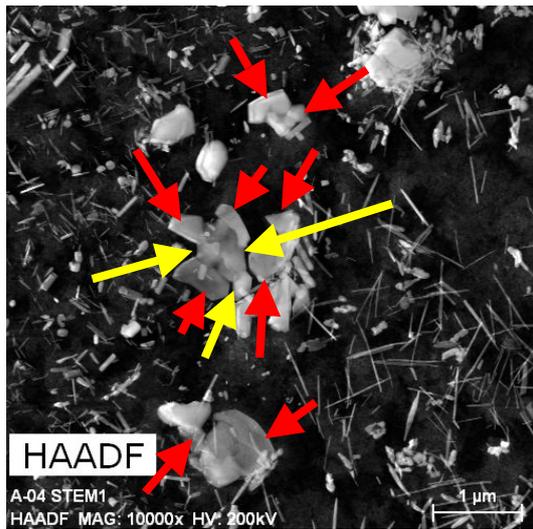
(c) Pontos 1 e 3



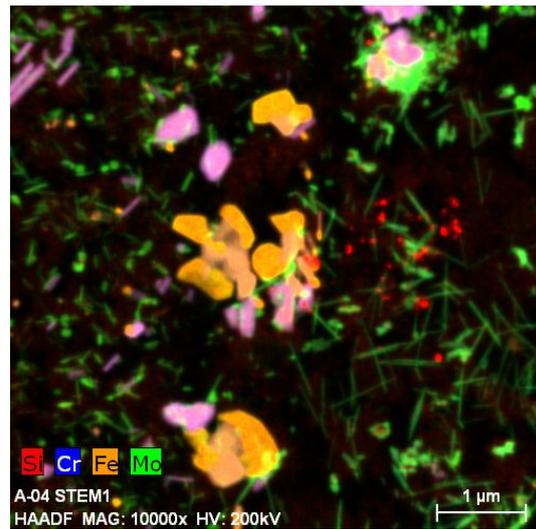
(d) Ponto 2

Figura 5.5.4.2 – Espectroscopia de EDS na região selecionada: (a) pontos caracterizados, (b) EDS de M_7C_3 , (c) EDS de $M_{23}C_6$ e (d) EDS de M_2C

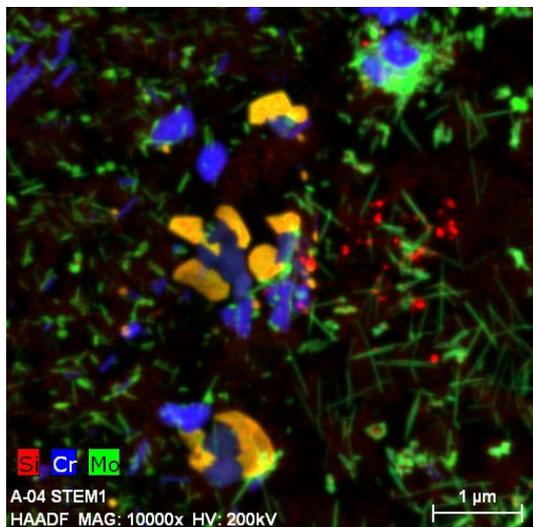
Da mesma maneira, decidiu-se comprovar a eficácia dessa nova técnica em uma amostra que tenha sofrido ruptura por fluência, a fim de se identificar precipitados do tipo M_6C . A Figura 5.5.4.3 apresenta a interação do mapeamento de Si, Cr, Fe e Mo na amostra P-04 (microestrutura ferrita-perlita rompida após 13000 horas de ensaio de fluência). Como pode ser observado, existe uma grande variação nos tipos de precipitados analisados nessa região.



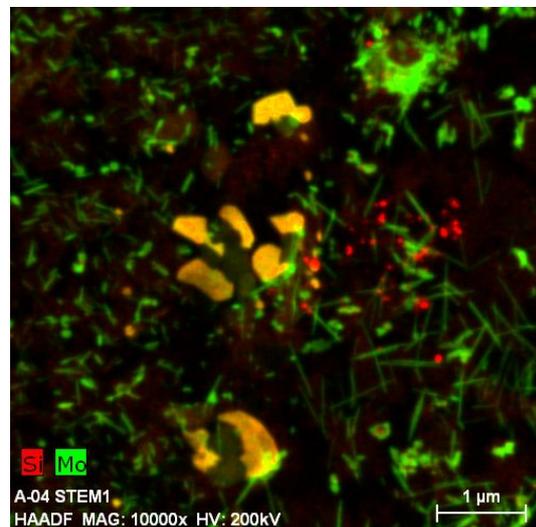
(a) Região selecionada



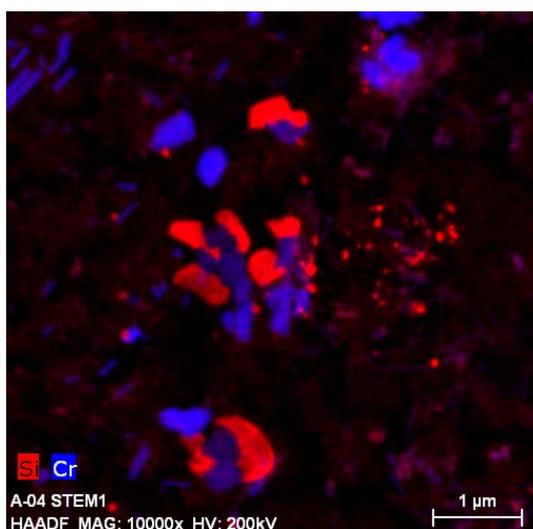
(b) Teores de Si, Cr, Fe e Mo



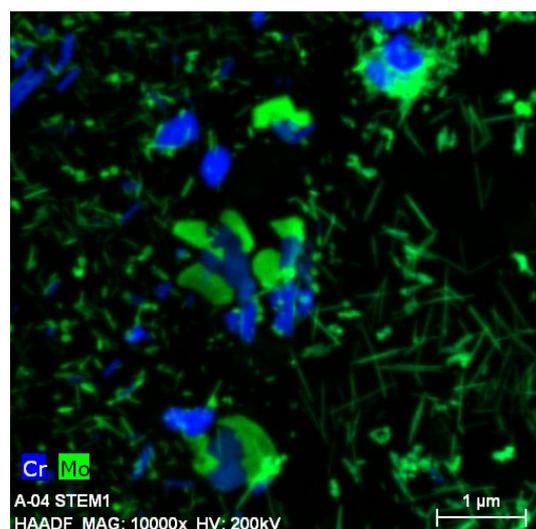
(c) Teores de Si, Cr e Mo



(d) Teores de Si e Mo



(e) Teores de Si e Cr



(f) Teores de Cr e Mo

Figura 5.5.4.3 – Mapeamento de Si, Cr, Fe e Mo na amostra P-04

Ao se realizar espectroscopia pontual por EDS nos precipitados destacados pelas setas vermelhas na Figura 5.5.4.3 (a), eles apresentaram espectros semelhantes ao da Figura 5.5.4.4, idênticos ao da Figura 5.5.3.4. Desta forma, conclui-se que eles se tratam de precipitados do tipo M_6C .

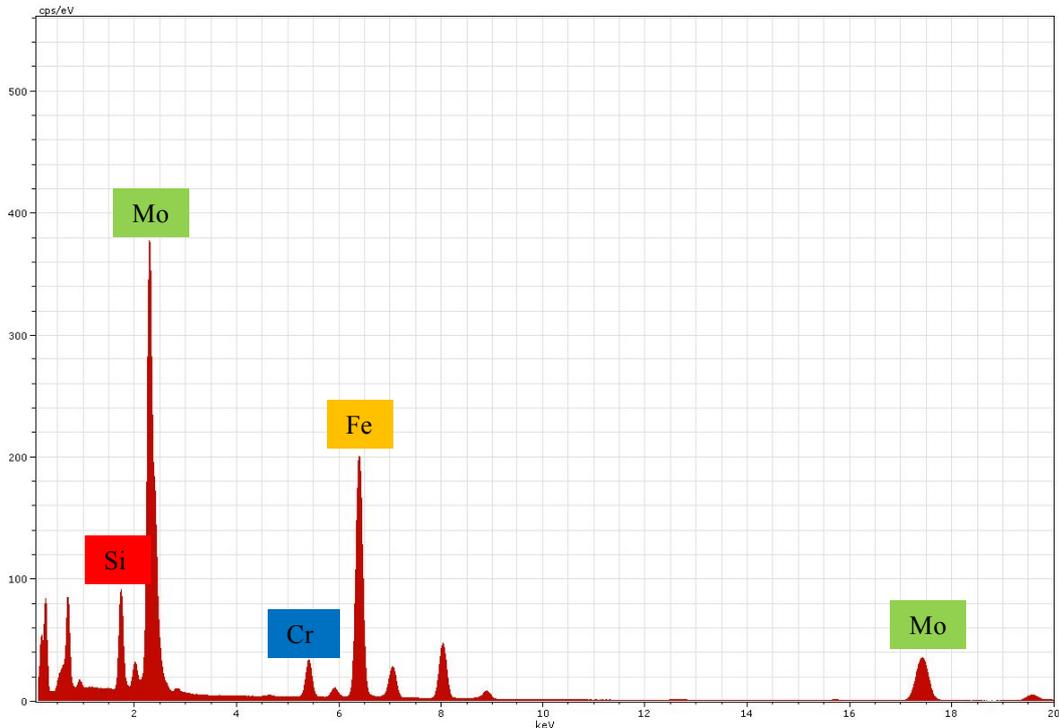


Figura 5.5.4.4 – Espectro de EDS dos precipitados selecionados na Figura 5.5.4.3, indicando ser do tipo M_6C

A Figura 5.5.4.5 apresenta o mapeamento de Si, Cr, Fe e Mo isoladamente. As regiões que apresentaram precipitados do tipo M_6C foram destacadas nessas figuras para facilitar o raciocínio. Como pode ser observado, os carbonetos de M_6C apresentam altos teores de Mo, Si e Fe, e possui baixos teores de Cr. Apesar do alto teor de Fe nessa fase, a presença desse elemento nas figuras de mapeamento pode induzir à erros de interpretação dos resultados, pois as fases M_7C_3 e $M_{23}C_6$ também possuem altos teores de Fe. Uma observação que corrobora essa afirmação pode ser verificada pelos precipitados destacados pelas setas amarelas na Figura 5.5.4.3 (a), que se foram identificados como fases M_7C_3 por espectroscopia pontual de EDS. Desta forma, conclui-se que basta encontrar, ao mesmo tempo, regiões ricas em Mo e Si e com baixos teores de Cr, para que os sejam identificados carbonetos do tipo M_6C em aços 2,25Cr-1Mo.

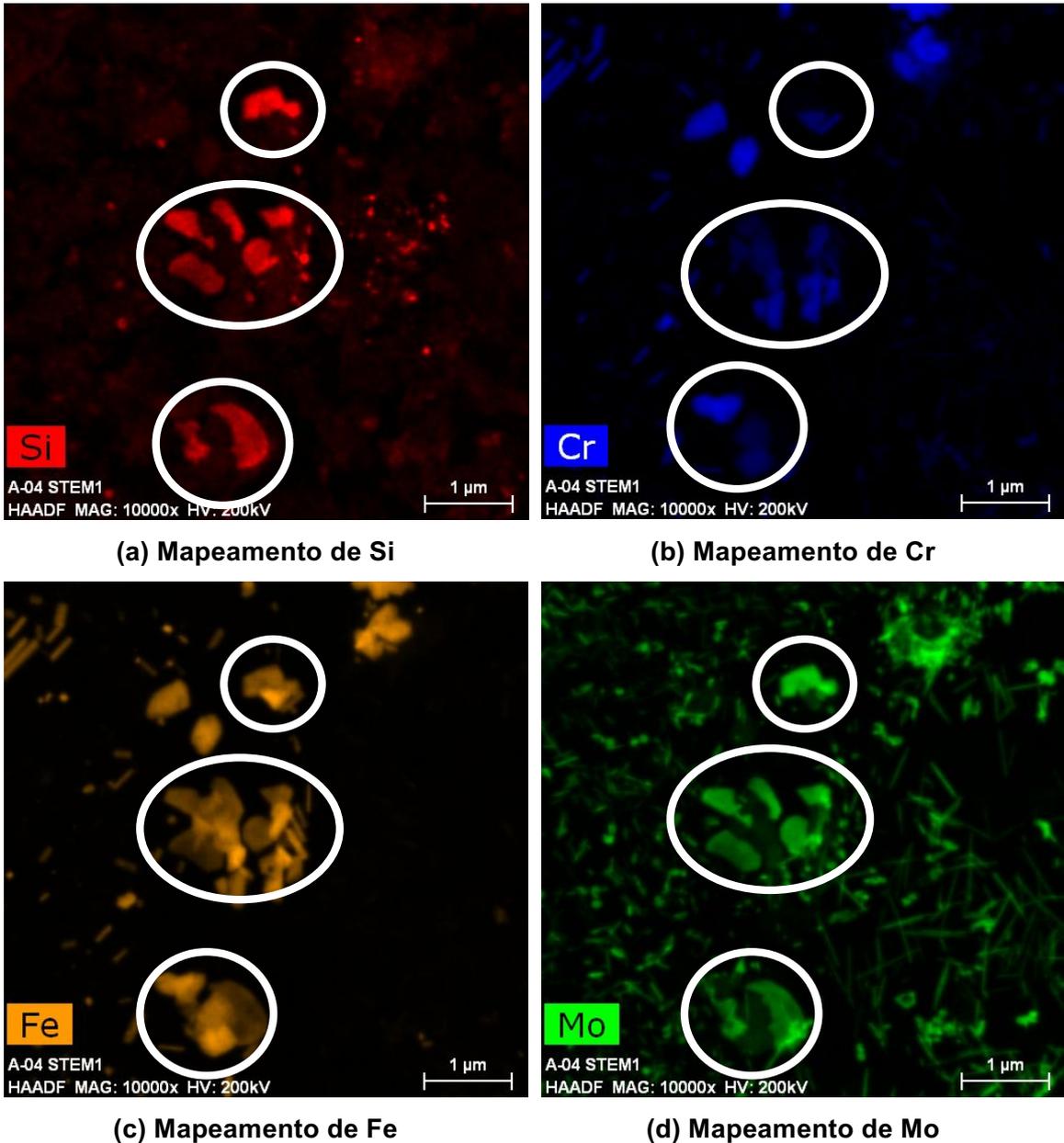


Figura 5.5.4.5 – Mapeamento isolado de Si, Cr, Fe e Mo na amostra P-04

É de fundamental importância destacar a enorme eficiência na caracterização de precipitados por análise de mapeamento de elementos. Se a espectroscopia pontual de EDS fosse o único recurso possível, seria necessário obter um espectro para cada precipitado presente na Figura 5.5.4.3, até se encontrar as fases deletérias como a M_6C , o que demandaria algumas horas de dedicação. Como a nova técnica proposta, todos os precipitados presentes nessa região foram identificados em apenas 10 minutos de análise. A eficiência desta nova técnica é ainda maior, se ela for comparada com a de difração de precipitados.

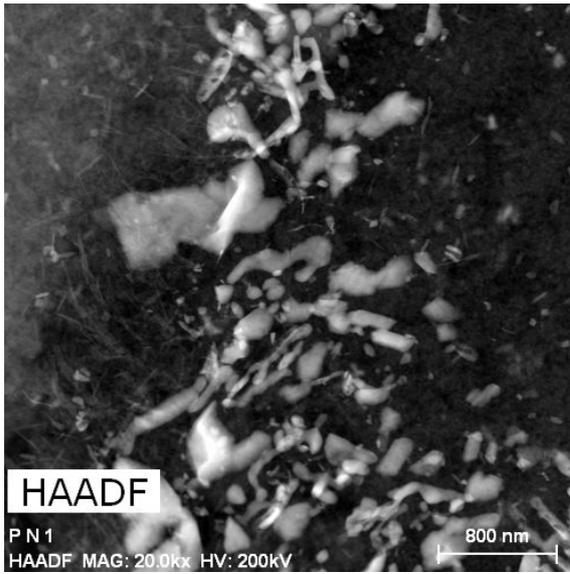
Seguindo essa sistemática, as análises por mapeamento de EDS foi empregada para caracterização de precipitados nos aços 2,25Cr-1Mo, com foco em identificar a presença da fase M_6C nos corpos de prova ensaiados por fluência das duas microestruturas estudadas. Para isso, procuraram-se regiões que apresentassem carbonetos ricos em Mo e Si, e ao mesmo tempo com baixíssimos teores de Cr. Complementando os estudos, também foram caracterizados os precipitados dos tipos M_7C_3 e $M_{23}C_6$ por meio da variação nos teores de Cr e Fe, desconsiderando a influência de Mo e Si.

O carboneto do tipo M_2C também apresenta elevados teores de Mo. O que o diferencia da fase M_6C , é que ele não possui teores significativos de Si em sua composição. Apesar desse conhecimento, não foi investido tempo para identificar esse tipo de carboneto pela técnica de mapeamento por EDS, pois ele está presente em todos os momentos da liga, não indicando diretamente seu envelhecimento. Além disso, diversos trabalhos na literatura [38, 30, 32, 37] os apontam como sendo os carbonetos de pequena dimensão presentes no interior dos grãos, em grande quantidade e de forma acicular, conforme constatado anteriormente.

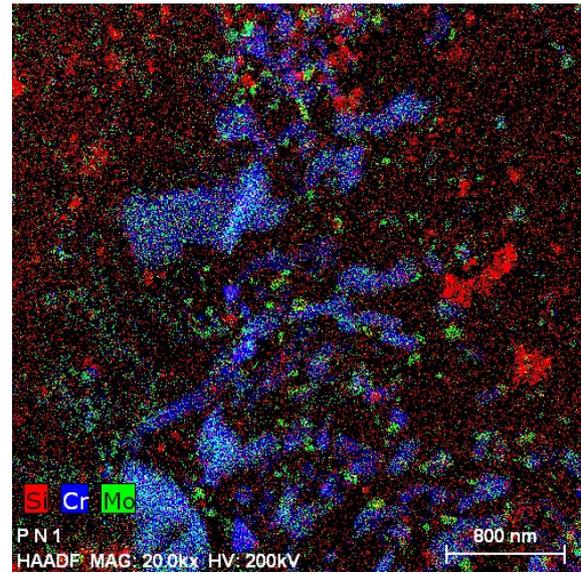
5.5.5 Mapeamento de elementos das amostras com microestrutura Ferrita-Perlita

- Amostra P-N (condição nova)

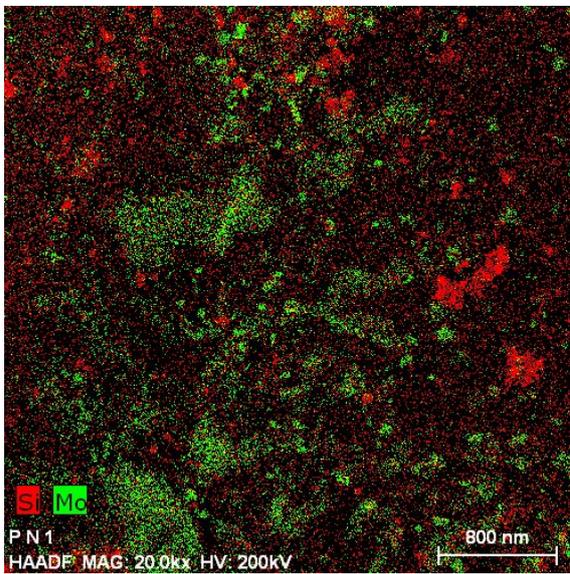
A Figura 5.5.5.1 apresenta o mapeamento de Si, Cr e Mo da amostra P-N. Conforme esperado, não foi identificado nenhum precipitado que indicasse ser do tipo M_6C . A Figura 5.5.5.2 destaca o mapeamento de Cr e Fe, na qual são identificados os precipitados de M_7C_3 , mas não se confirma a presença de precipitados do tipo $M_{23}C_6$. As concentrações de Si existentes sugerem a presença de partículas que não fazem parte da amostra (sujeiras).



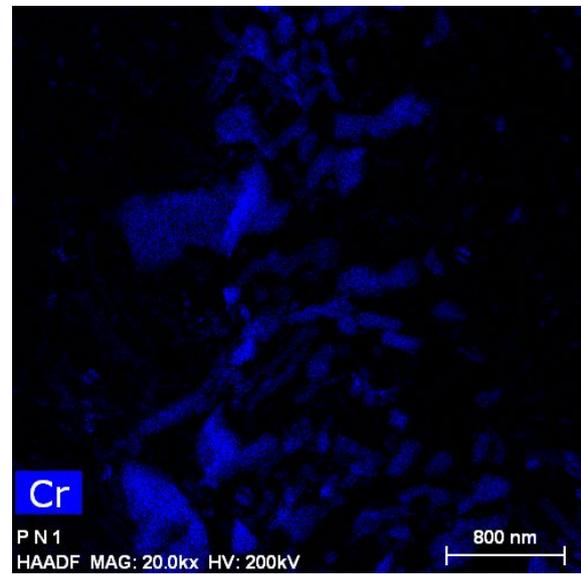
(a) Região selecionada



(b) Mapeamento de Si, Cr e Mo



(c) Mapeamento de Si e Mo



(d) Mapeamento de Cr

Figura 5.5.5.1 – Mapeamento de Si, Cr e Mo na amostra P-N

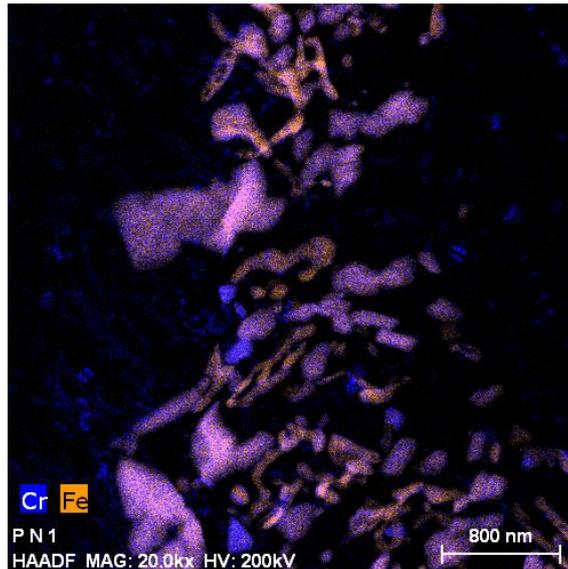


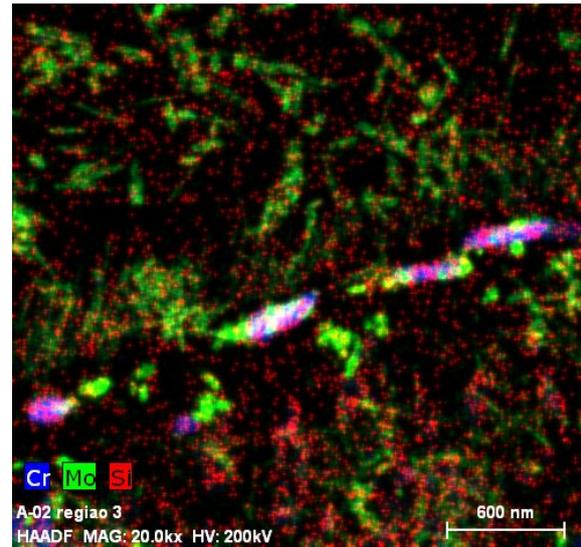
Figura 5.5.5.2 – Mapeamento de Cr e Fe na amostra P-N

- Amostra P-02 (1500 horas de ensaio)

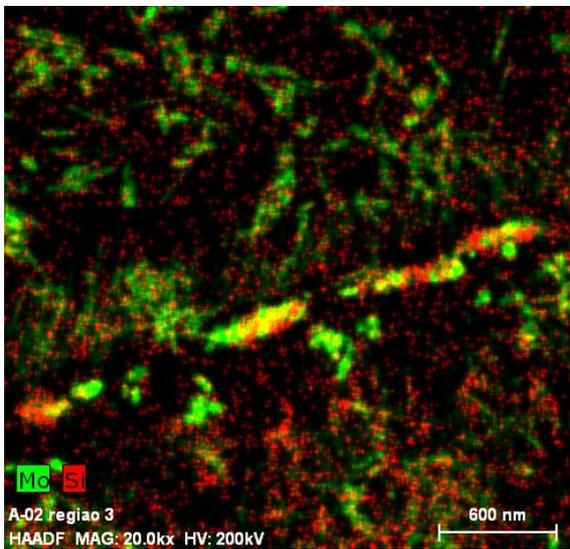
A Figura 5.5.5.3 apresenta o mapeamento de Si, Cr e Mo da amostra P-02. Nesta condição, também não foram identificadas regiões que indicassem a presença de precipitados do tipo M_6C . A Figura 5.5.5.4 apresenta o mapeamento de Cr e Fe, e, assim com na amostra P-N, são identificados os precipitados do tipo M_7C_3 , mas não se confirma a presença de precipitados do tipo $M_{23}C_6$.



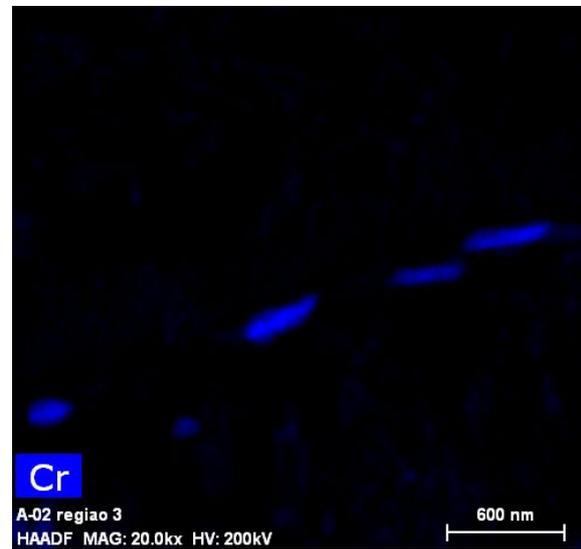
(a) Região selecionada



(b) Mapeamento de Si, Cr e Mo



(c) Mapeamento de Si e Mo



(d) Mapeamento de Cr

Figura 5.5.5.3 – Mapeamento de Si, Cr e Mo na amostra P-02

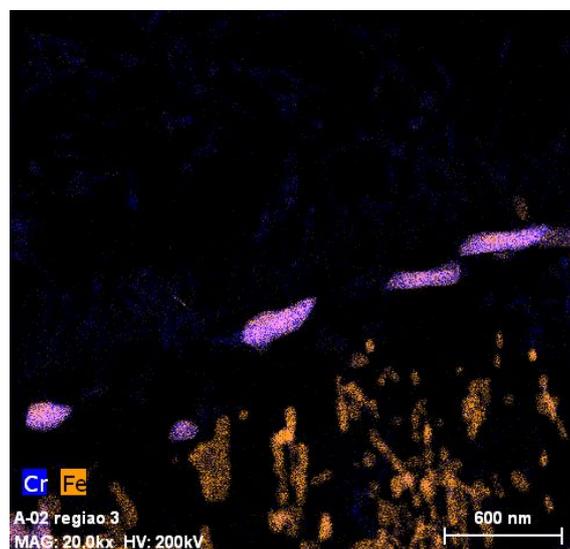


Figura 5.5.5.4 – Mapeamento de Cr e Fe na amostra P-02

- Amostra P-08 (3000 horas de ensaio)

A Figura 5.5.5.5 apresenta o mapeamento de Si, Cr e Mo da amostra P-02. Nesta condição, foram identificadas as primeiras presenças de precipitados que pudessem ser do tipo M_6C (região selecionada na figura) na microestrutura ferrita-perlita. A Figura 5.5.5.6 apresenta o mapeamento de Cr e Fe, na qual indica as presenças de precipitados do tipo M_7C_3 e, pela primeira vez, do tipo $M_{23}C_6$. Ao se realizar análises pontuais de EDS nessa região, Figura 5.5.5.7, foram confirmadas as presenças dos precipitados dos tipos M_6C , M_7C_3 e $M_{23}C_6$.

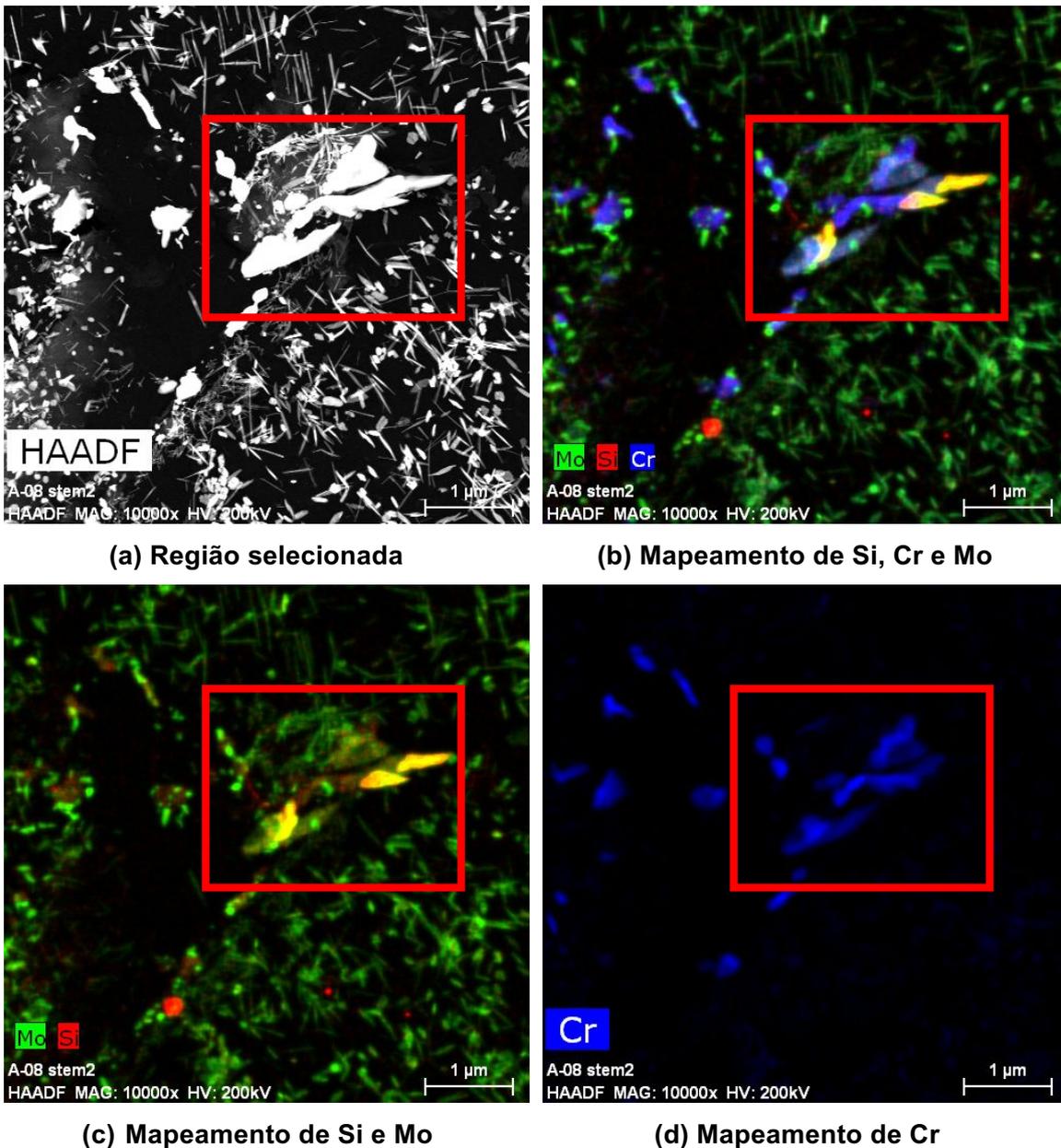


Figura 5.5.5.5 – Mapeamento de Si, Cr e Mo na amostra P-08

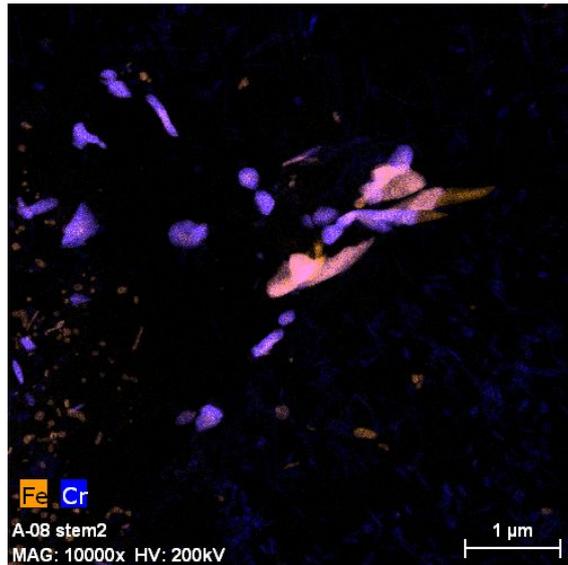


Figura 5.5.5.4 – Mapeamento de Cr e Fe na amostra P-02



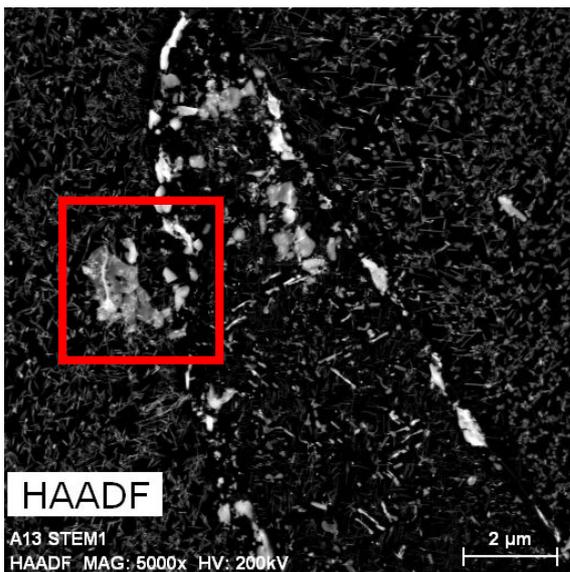
Figura 5.5.5.7 – Análises pontuais de EDS na amostra P-08: precipitados do tipo M_6C (ponto 1, 2, 4), precipitados do tipo M_7C_3 (pontos 3, 5, 6), precipitados do tipo $M_{23}C_6$ (pontos 7, 8)

- Amostra P-13 (6700 horas de ensaio)

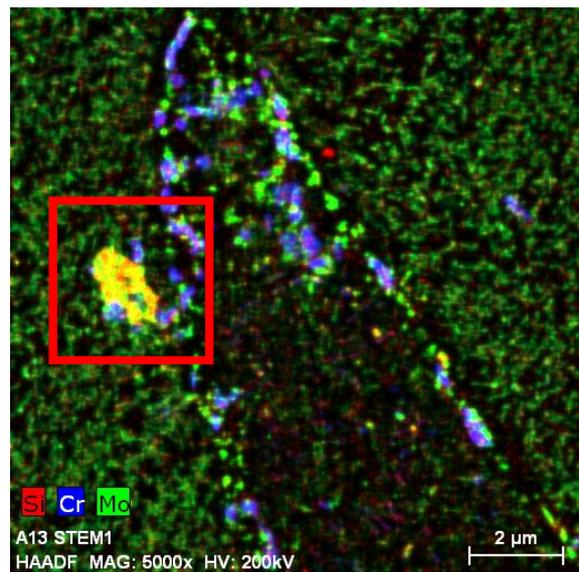
A Figura 5.5.5.8 apresenta o mapeamento de Si, Cr e Mo da amostra P-13. Nesta condição, foram identificadas de precipitados que pudessem ser do tipo M_6C (região selecionada na figura). A Figura 5.5.5.9 apresenta o mapeamento de Cr e Fe, na qual foram identificados os precipitados dos tipos M_7C_3 . Ao se realizar análises pontuais de EDS nessa região, Figura 5.5.5.10, foram caracterizados os precipitados dos tipos M_7C_3 e M_6C .

Complementando essa análise, a Figura 5.5.5.11 apresenta precipitados indicados como sendo do tipo M_6C alinhados nos contornos de grão da amostra P-13, os quais sua identificação foi comprovada por espectroscopia pontual de EDS, Figura 5.5.5.12. Não é demasiado enfatizar que somente nos precipitados que apresentaram, ao mesmo tempo, grandes concentrações de Si e Mo foram os identificados como M_6C , enquanto que outros que apresentaram teores de Cr não indicaram ser desse tipo.

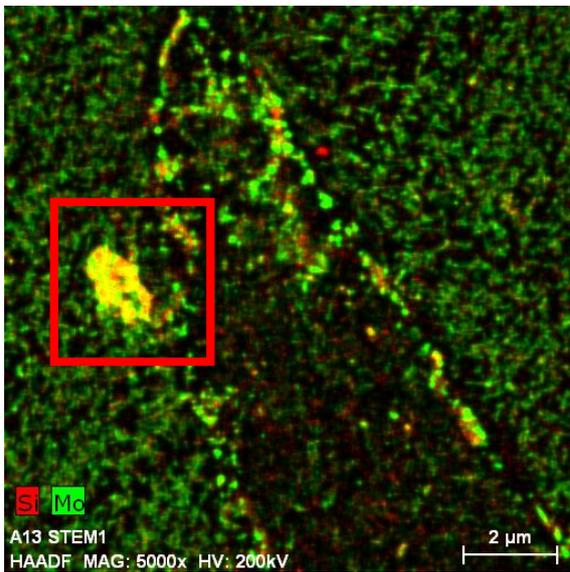
Cabe aqui enfatizar que o foco da nossa pesquisa foi encontrar o momento de surgimento da fase M_6C . Com menores ampliações, consegue-se varrer uma maior região para ser analisada e, nessas condições, os precipitados de M_6C já foram identificados. Entretanto, isso pode comprometer a caracterização de outras fases, como pode ter sido o caso da $M_{23}C_6$, que não foi identificada nessa amostra, apesar de já havia sido feita na amostra P-08 (após 3000 horas de ensaio).



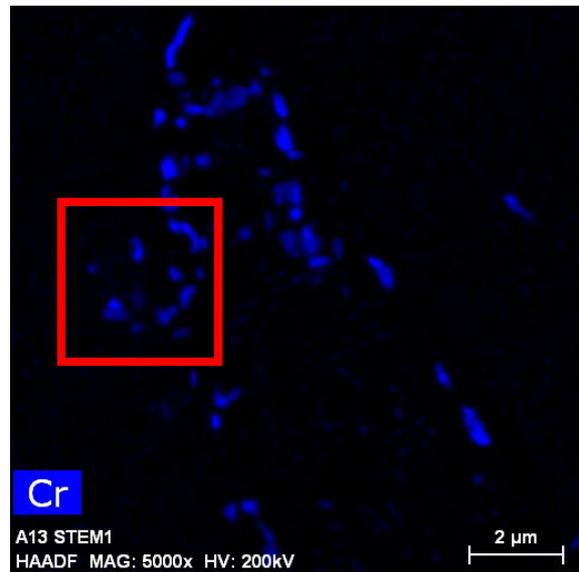
(a) Região selecionada



(b) Mapeamento de Si, Cr e Mo



(c) Mapeamento de Si e Mo



(d) Mapeamento de Cr

Figura 5.5.5.8 – Mapeamento de Si, Cr e Mo na amostra P-13

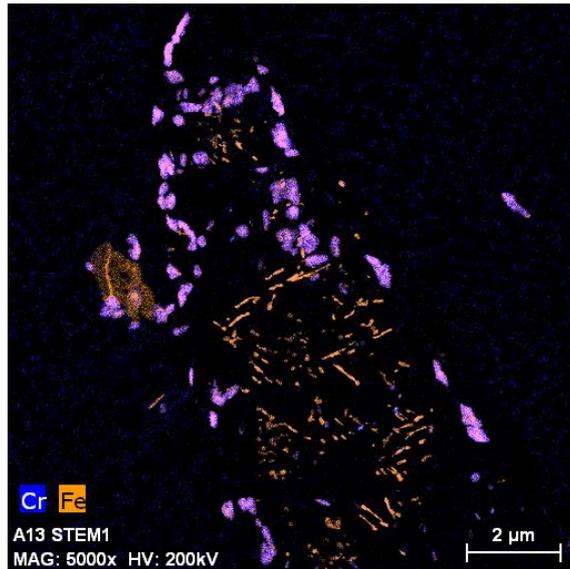


Figura 5.5.5.9 – Mapeamento de Cr e Fe na amostra P-13

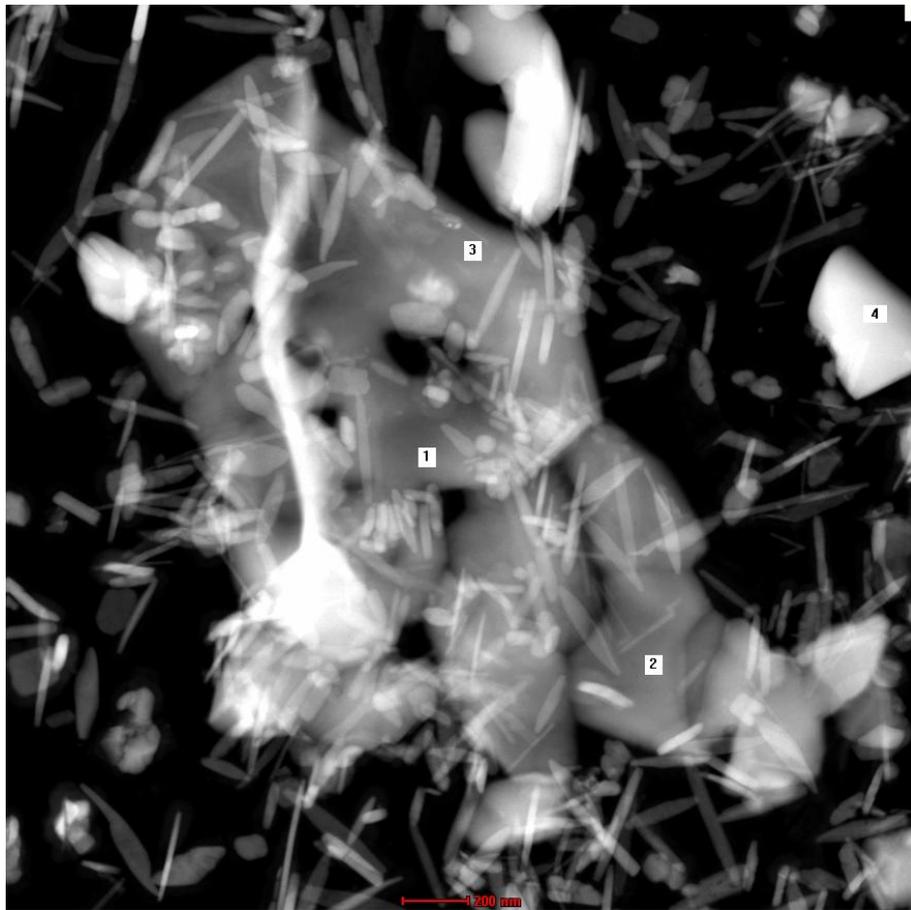
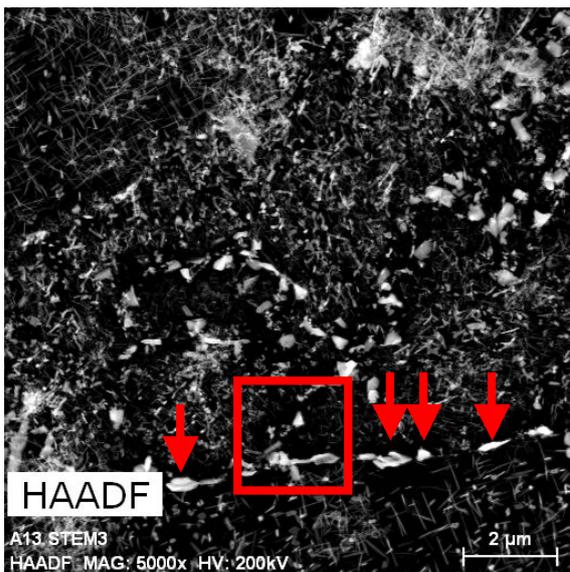
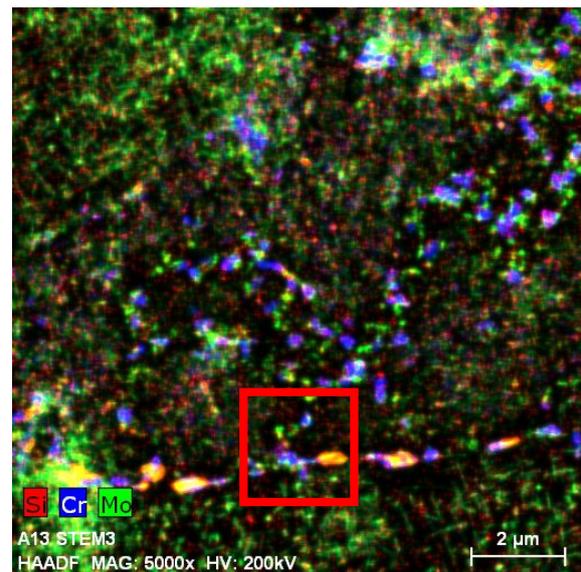


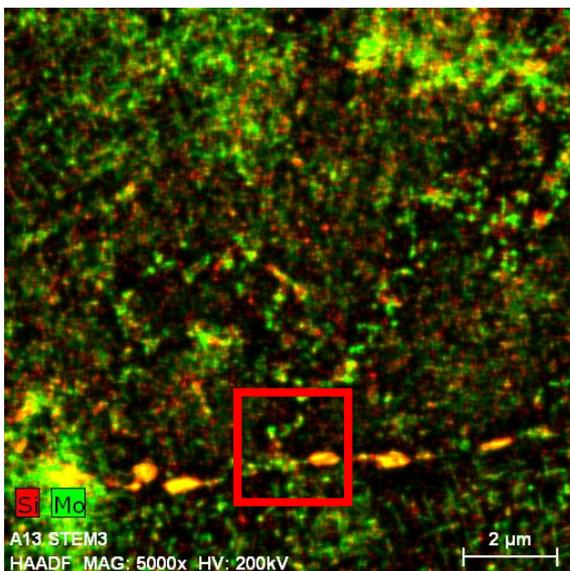
Figura 5.5.5.10 – Análises pontuais de EDS na amostra P-13: precipitados do tipo M_6C (pontos 1, 2, 3), precipitado do tipo M_7C_3 (ponto 4)



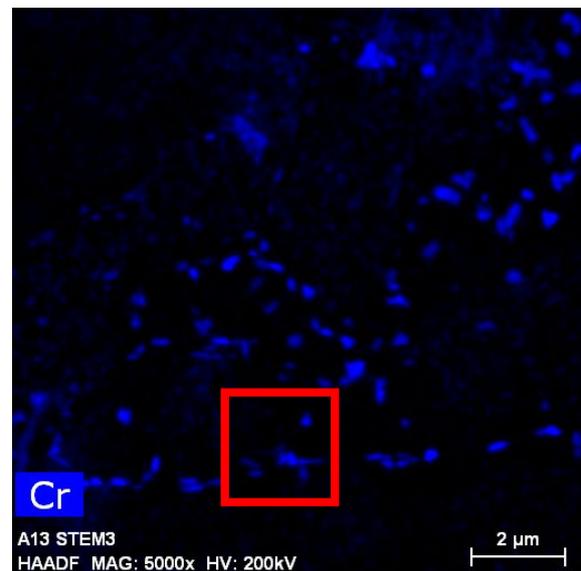
(a) Região selecionada



(b) Mapeamento de Si, Cr e Mo



(c) Mapeamento de Si e Mo



(d) Mapeamento de Cr

Figura 5.5.5.11 – Mapeamento de Si, Cr e Mo na amostra P-13. As setas em vermelho sugerem a identificação de precipitados do tipo M_6C

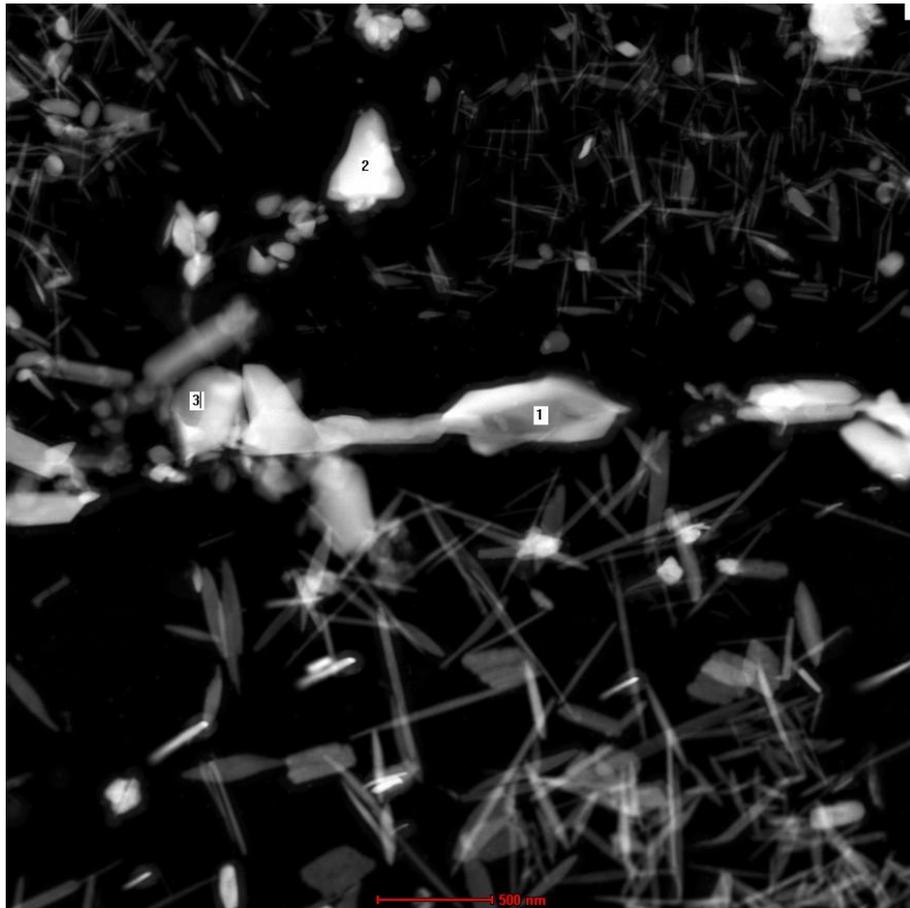
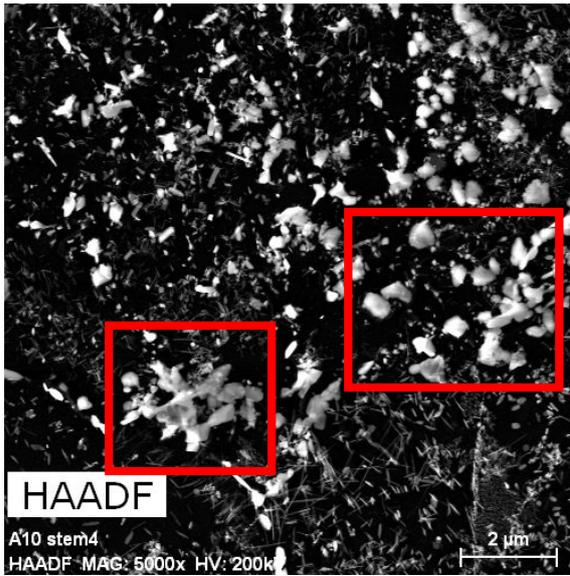


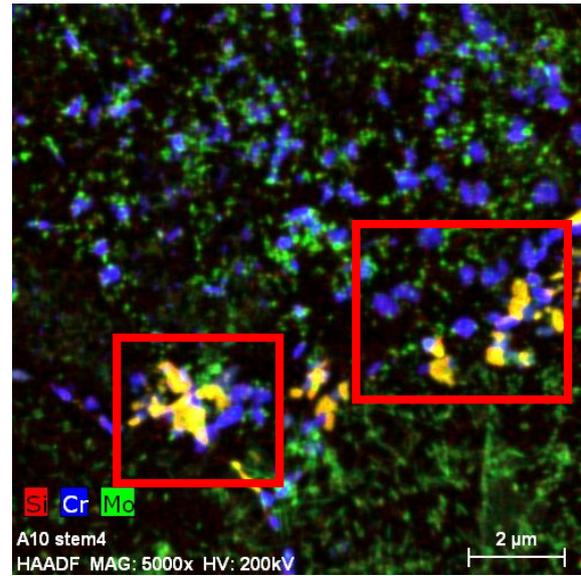
Figura 5.5.5.12 – Análises pontuais de EDS na amostra P-13: precipitado do tipo M_6C (ponto 1), precipitados do tipo M_7C_3 (pontos 2 e 3)

- Amostra P-10 (7200 horas de ensaio)

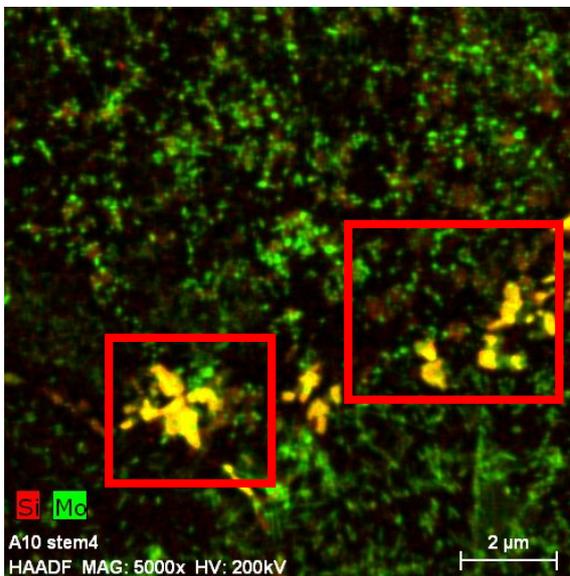
A Figura 5.5.5.13 apresenta o mapeamento de Si, Cr e Mo da amostra P-10. Nesta condição, foram identificadas de precipitados que pudessem ser do tipo M_6C (regiões selecionadas na figura). A Figura 5.5.5.14 apresenta o mapeamento de Cr e Fe, na qual foram identificados os precipitados dos tipos M_7C_3 e $M_{23}C_6$. Ao se realizar análises pontuais de EDS em duas áreas ampliadas nessa região, Figuras 5.5.5.15 e 5.5.5.16, foram caracterizados os precipitados dos tipos M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e M_6C . Analogamente ao que aconteceu com nas amostras anteriores, somente nos precipitados com altos teores de Si e Mo foram os que corresponderam ser do tipo M_6C .



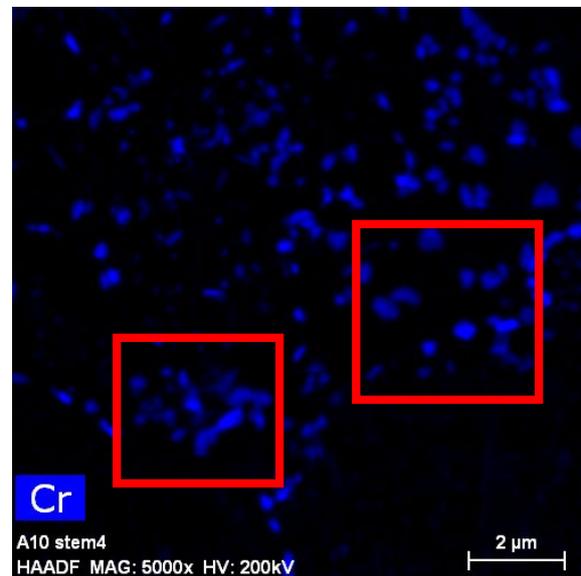
(a) Região selecionada



(b) Mapeamento de Si, Cr e Mo



(c) Mapeamento de Si e Mo



(d) Mapeamento de Cr

Figura 5.5.5.13 – Mapeamento de Si, Cr e Mo na amostra P-10

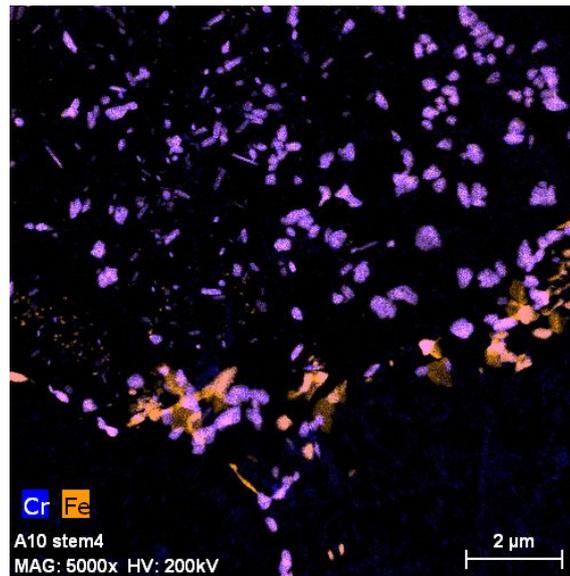


Figura 5.5.5.14 – Mapeamento de Cr e Fe na amostra P-10

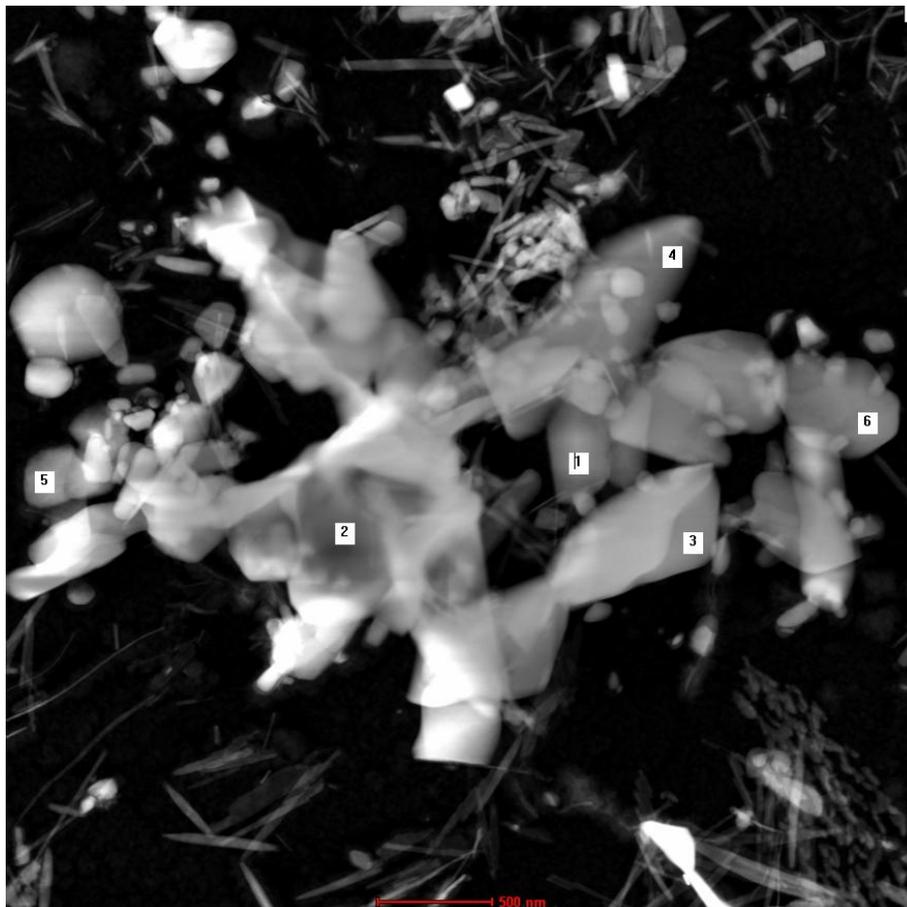


Figura 5.5.5.15 – Análises pontuais de EDS na amostra P-10: precipitados do tipo M_6C (pontos 1, 2 e 5), precipitados do tipo M_7C_3 (ponto 3), precipitados do tipo $M_{23}C_6$ (pontos 4 e 6)

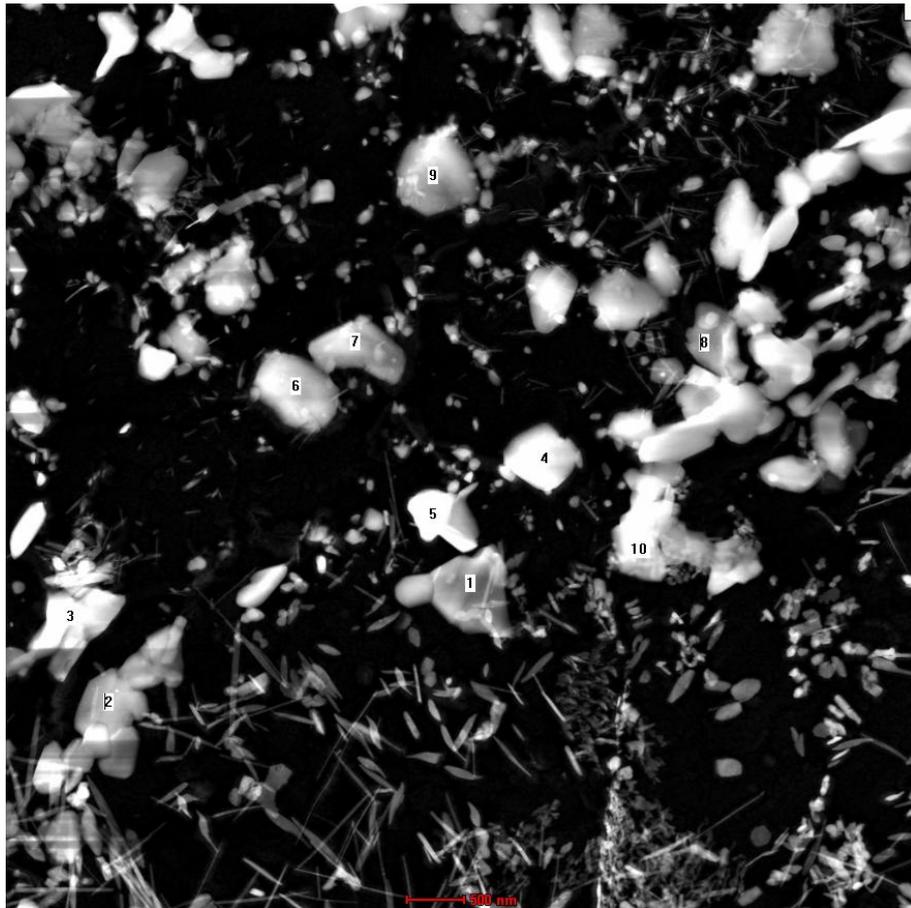
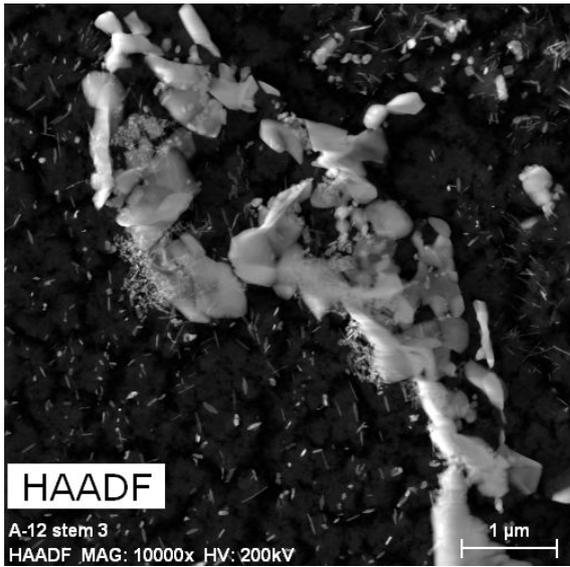


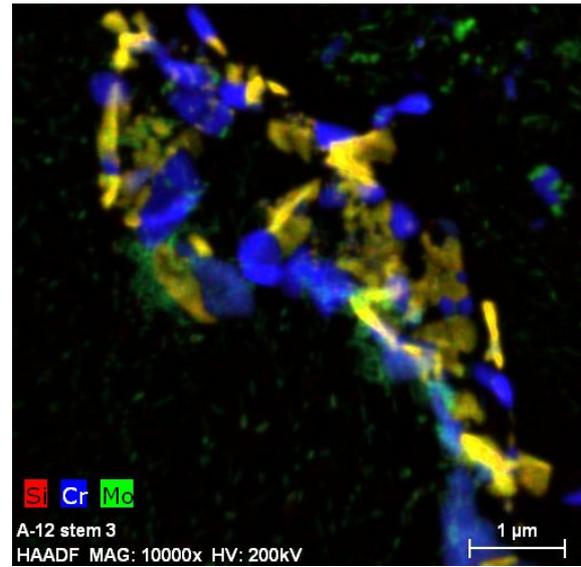
Figura 5.5.5.16 – Análises pontuais de EDS na amostra P-10: precipitados do tipo M_6C (pontos 1, 2, 8 e 10), precipitados do tipo M_7C_3 (pontos 6, 7 e 9), precipitados do tipo $M_{23}C_6$ (pontos 3, 4 e 5)

- Amostra P-12 (11200h de ensaio)

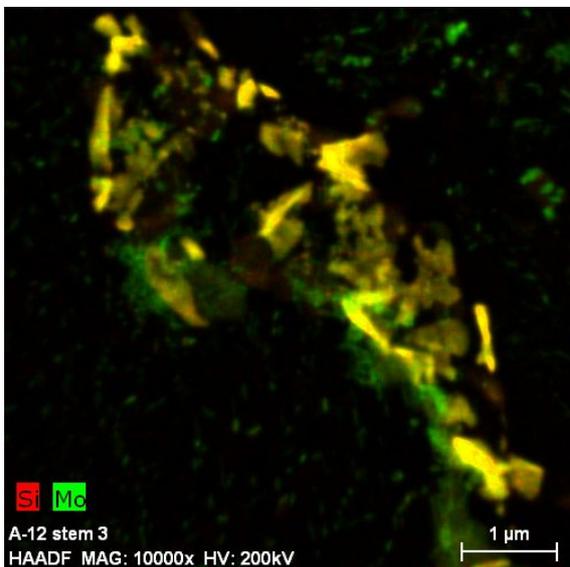
A Figura 5.5.5.17 apresenta o mapeamento de Si, Cr e Mo da amostra P-12. Nesta condição, foram identificados precipitados que pudessem ser do tipo M_6C . A Figura 5.5.5.18 apresenta o mapeamento de Cr e Fe, na qual foram identificados os precipitados dos tipos M_7C_3 e $M_{23}C_6$. Ao se realizar análises pontuais de EDS nessa região, Figuras 5.5.5.19, foram caracterizados os precipitados dos tipos M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e M_6C . O importante é observar que nessa região, o percentual dos precipitados do tipo M_6C é consideravelmente elevado. A Figura 5.5.5.20 corrobora a observação anterior, visto que a imagem foi obtida em uma ampliação menor e as dimensões deste tipo de precipitado são enormes (na ordem de micrometros), além de estarem alinhados nos contornos de grão.



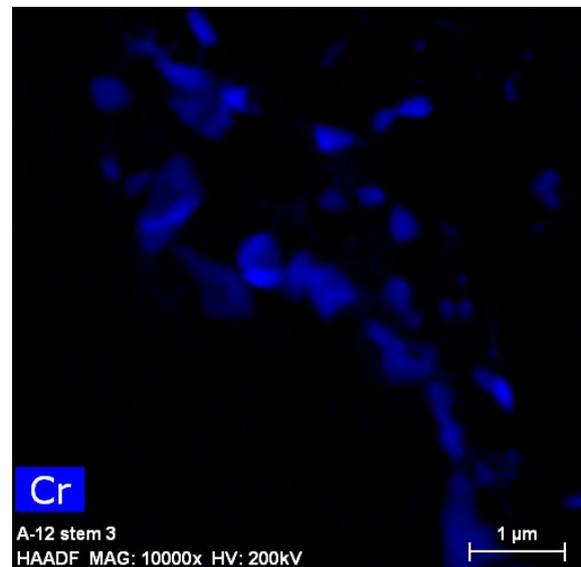
(a) Região selecionada



(b) Mapeamento de Si, Cr e Mo



(c) Mapeamento de Si e Mo



(d) Mapeamento de Cr

Figura 5.5.5.17 – Mapeamento de Si, Cr e Mo na amostra P-12

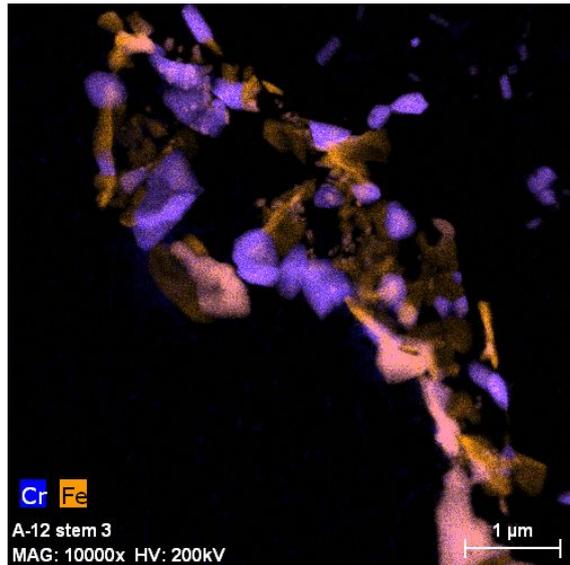


Figura 5.5.5.18 – Mapeamento de Cr e Fe na amostra P-12

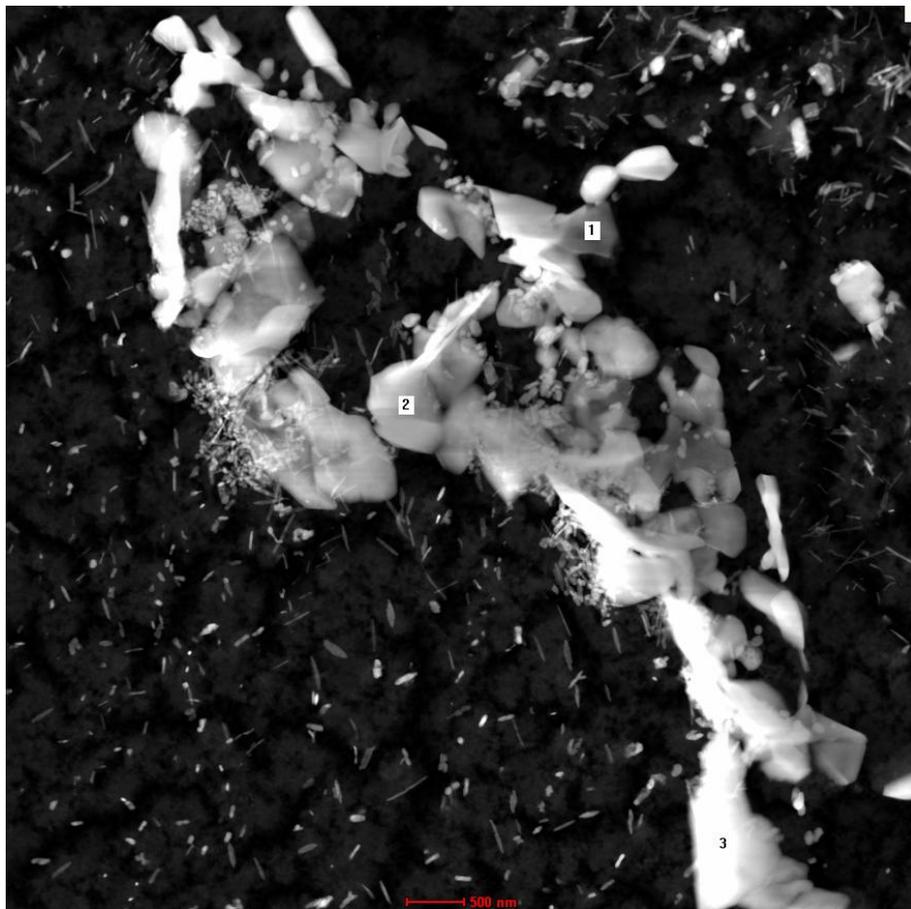
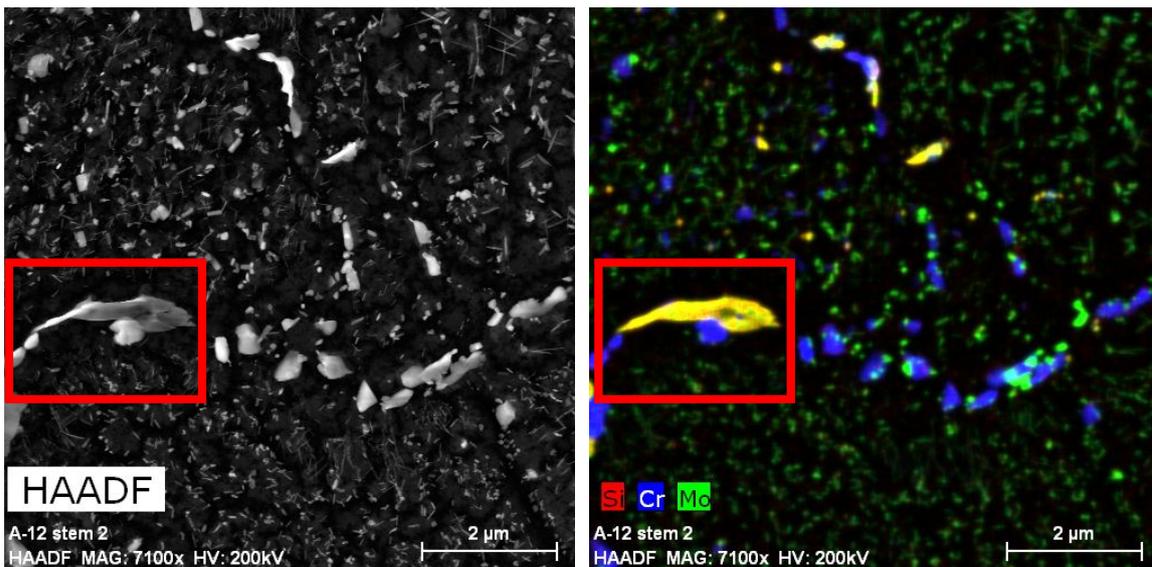
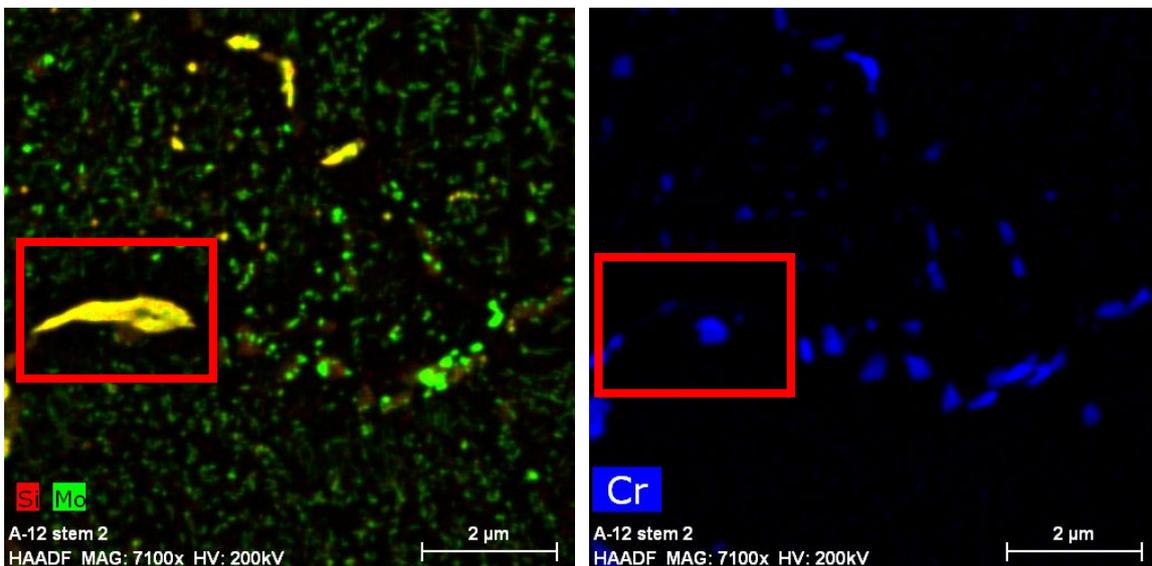


Figura 5.5.5.19 – Análises pontuais de EDS na amostra P-10: precipitados do tipo M_6C (ponto 1), precipitados do tipo M_7C_3 (ponto 2), precipitados do tipo $M_{23}C_6$ (ponto 3)



(a) Região selecionada

(b) Mapeamento de Si, Cr e Mo



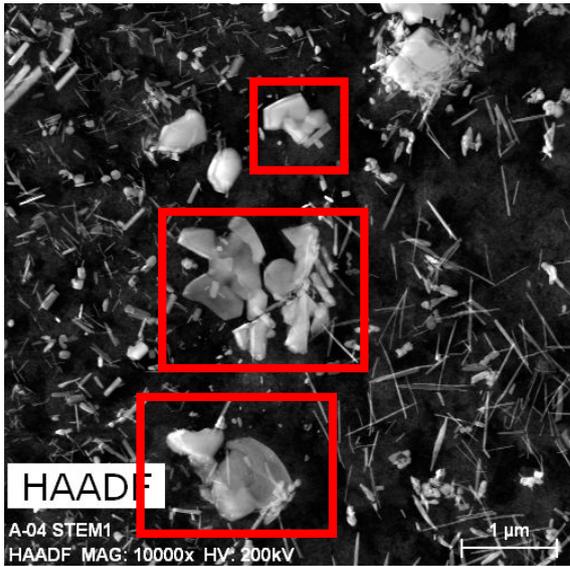
(c) Mapeamento de Si e Mo

(d) Mapeamento de Cr

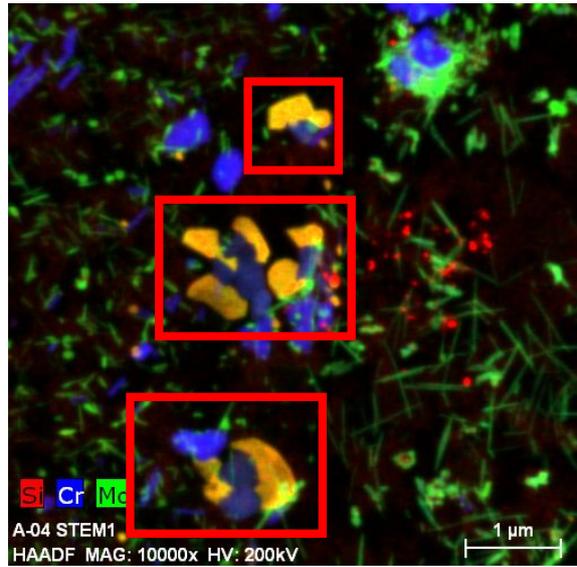
Figura 5.5.5.20 – Mapeamento de Si, Cr e Mo na amostra P-12. Destaque para o precipitado do tipo M_6C de grandes dimensões

- Amostra P-04 (13000 horas de ensaio)

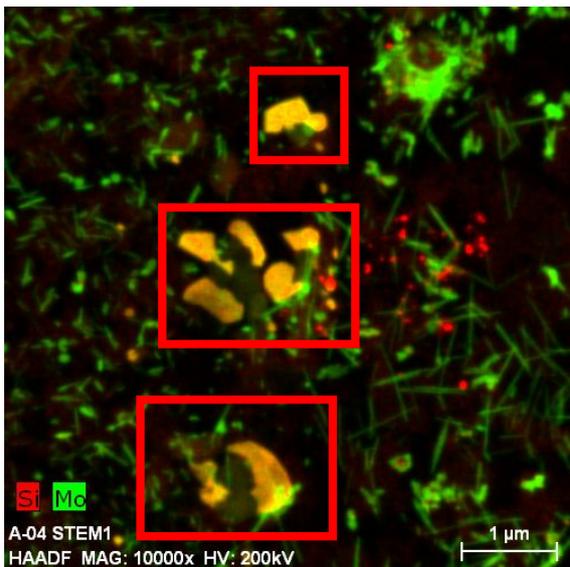
As Figuras 5.5.5.21 e 5.5.5.22 apresentam o mapeamento de Si, Cr e Mo da amostra P-04 em duas regiões distintas, nas quais se identificam a presença de diversos precipitados do tipo M_6C . A Figura 5.5.5.23 apresenta o mapeamento de Cr e Fe sobre a mesma região da Figura 5.5.5.22, na qual foram identificados os precipitados dos tipos M_7C_3 e $M_{23}C_6$. Novamente, é destacada a grande dimensão desses carbonetos na fase final dos ensaios de fluência.



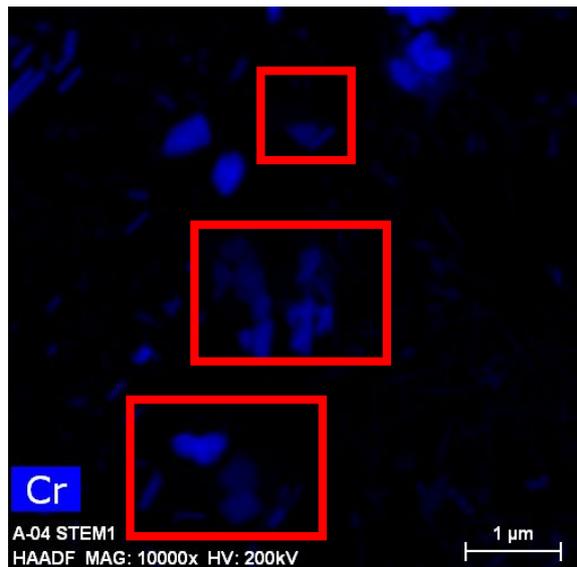
(a) Região selecionada



(b) Mapeamento de Si, Cr e Mo

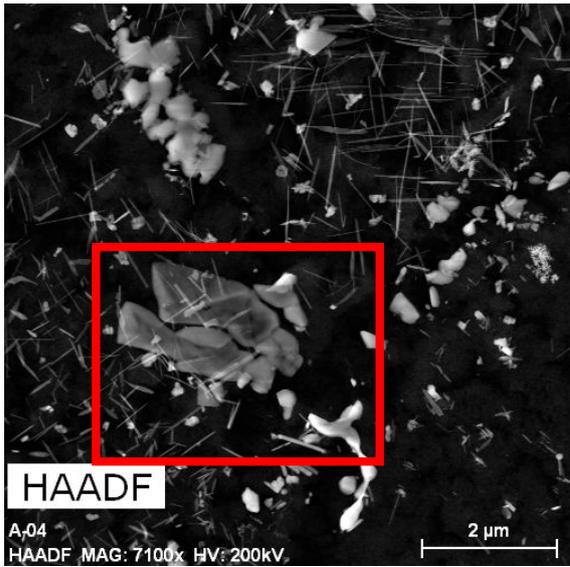


(c) Mapeamento de Si e Mo

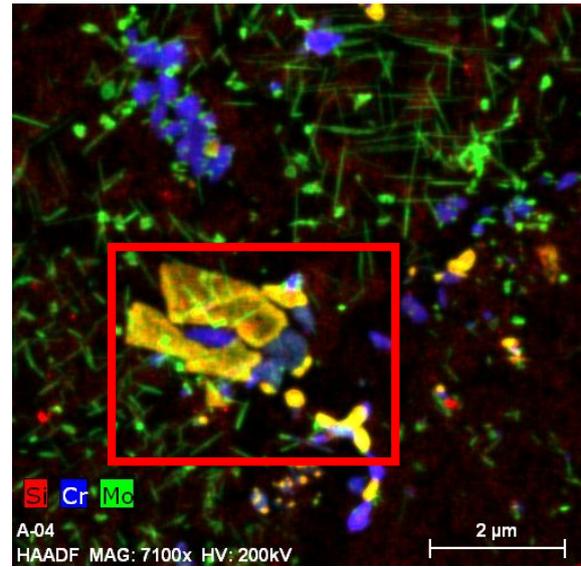


(d) Mapeamento de Cr

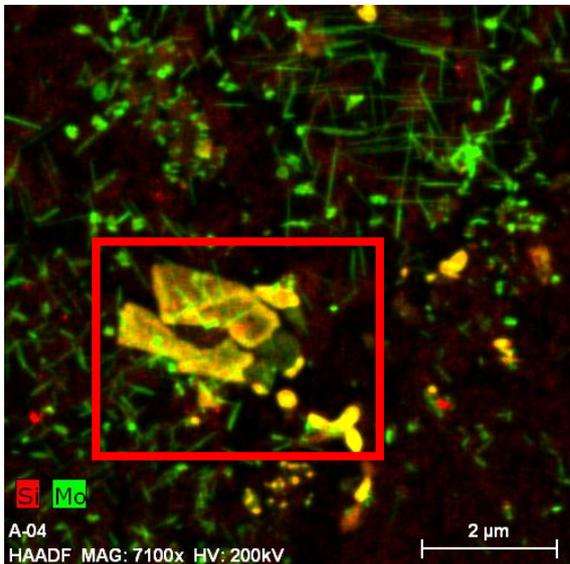
Figura 5.5.5.21 – Mapeamento de Si, Cr e Mo na amostra P-04. Destaque para regiões com a presença de precipitados do tipo M_6C (fases em amarelo)



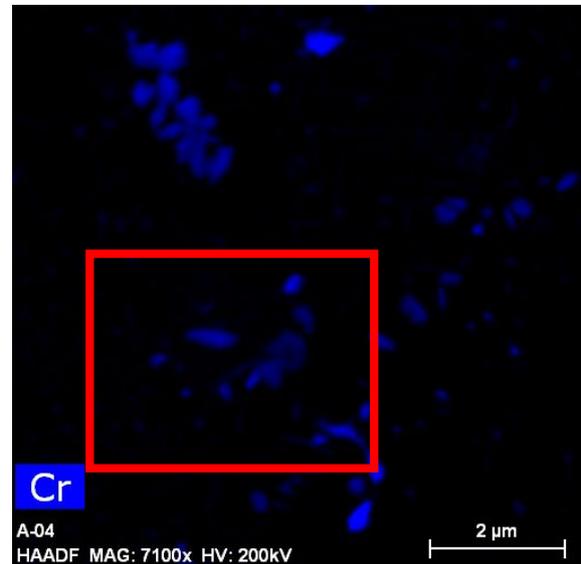
(a) Região selecionada



(b) Mapeamento de Si, Cr e Mo



(c) Mapeamento de Si e Mo



(d) Mapeamento de Cr

Figura 5.5.5.22 – Mapeamento de Si, Cr e Mo na amostra P-04. Destaque para a região com a presença de precipitados do tipo M_6C (fases em amarelo) de grandes dimensões

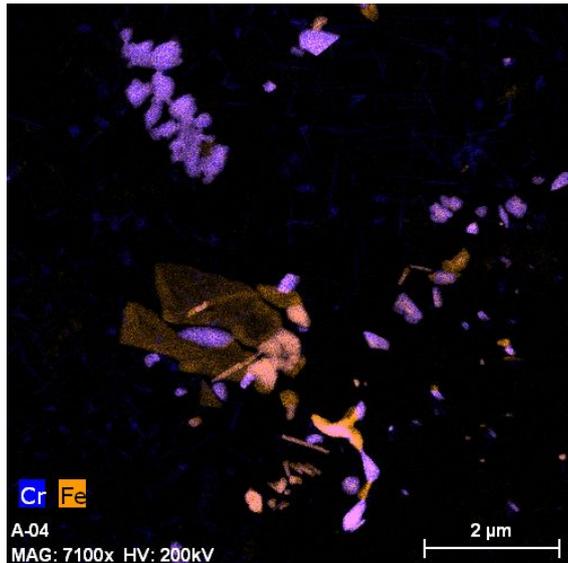
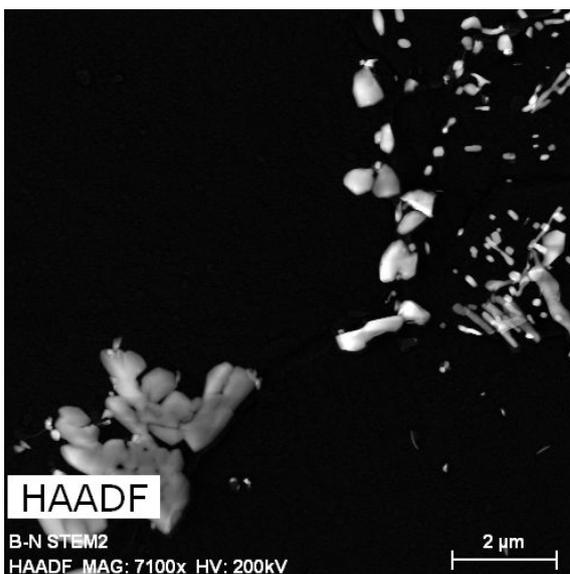


Figura 5.5.5.23 – Mapeamento de Cr e Fe na amostra P-12 da região indicada na Figura 5.5.5.22, sugerindo a presença de precipitados do tipo M_7C_3 (fases em roxo) e do tipo $M_{23}C_6$ (fases em rosa intenso)

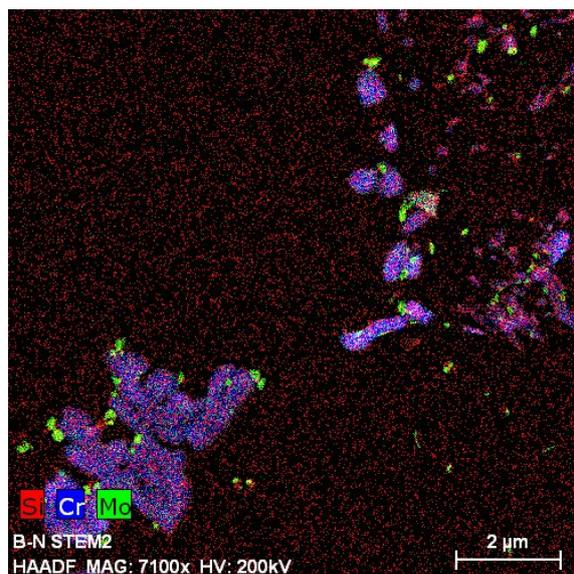
5.5.6 Mapeamento de elementos das amostras com microestrutura Ferrita-Berlita

- Amostra B-N (condição nova)

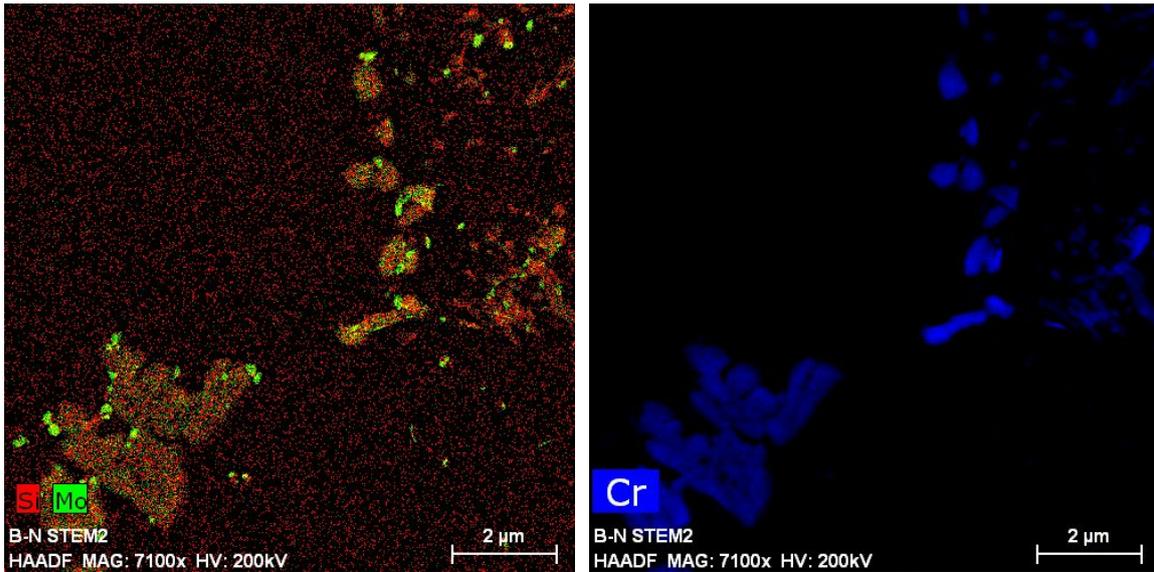
A Figura 5.5.6.1 apresenta o mapeamento de Si, Cr e Mo da amostra B-N. Conforme o esperado, não foi identificado nenhum precipitado que indicasse ser do tipo M_6C . A Figura 5.5.6.2 destaca o mapeamento de Cr e Fe, sugerindo a existência de precipitados do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$.



(a) Região selecionada



(b) Mapeamento de Si, Cr e Mo



(c) Mapeamento de Si e Mo

(d) Mapeamento de Cr

Figura 5.5.6.1 – Mapeamento de Si, Cr e Mo na amostra B-N

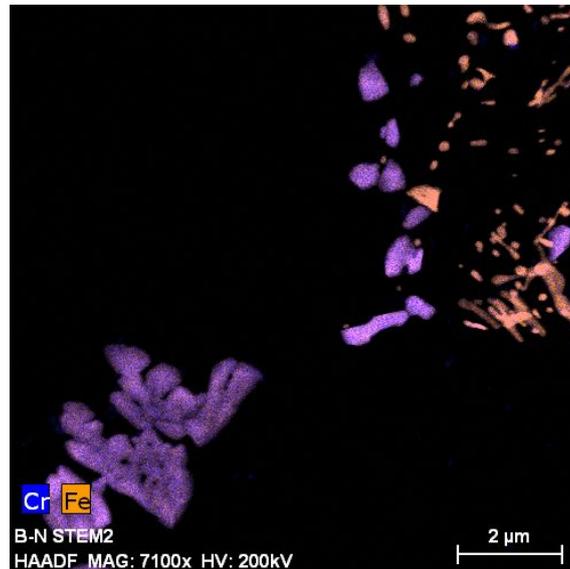
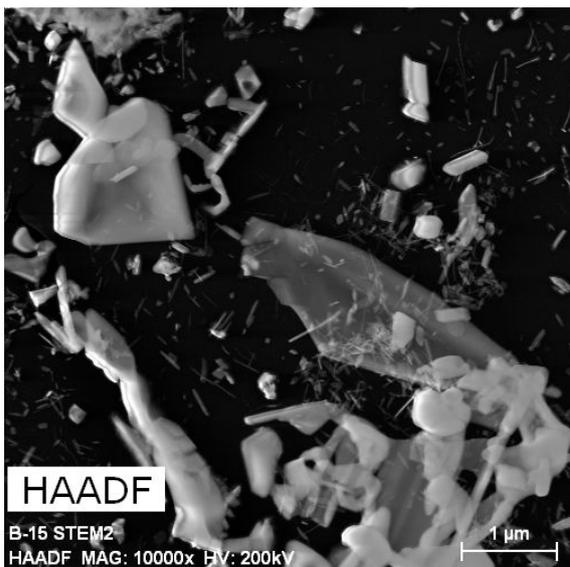


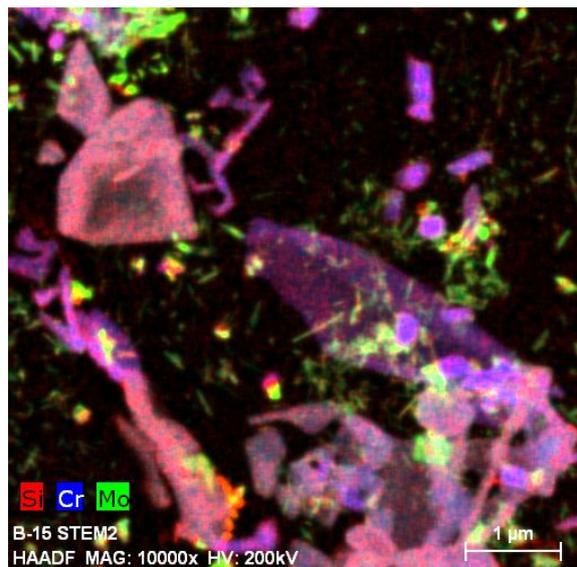
Figura 5.5.6.2 – Mapeamento de Cr e Fe na amostra B-N, sugerindo a presença de precipitados do tipo M_7C_3 (fases em roxo) e do tipo $M_{23}C_6$ (fases em rosa)

- Amostra B-15 (500 horas de ensaio)

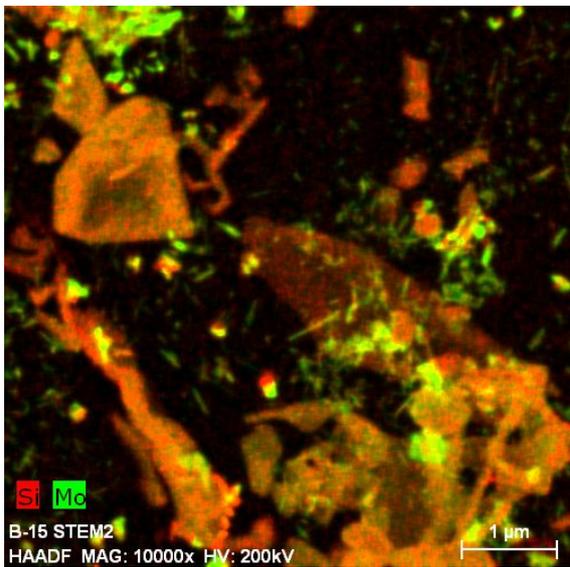
A Figura 5.5.6.3 apresenta o mapeamento de Si, Cr e Mo da amostra B-15. Nesta condição, ainda não foram identificados precipitados que pudessem ser do tipo M_6C . Vale enfatizar que, mesmo precipitados que apresentaram altos teores de Si e Mo não foram caracterizados do tipo M_6C porque o teor de Cr nesses carbonetos também foi elevado. A Figura 5.5.6.4 apresenta o mapeamento de Cr e Fe, na qual indicam a presença de precipitados dos tipos M_7C_3 e $M_{23}C_6$. As análises pontuais de EDS confirmaram a presença dessas duas fases, Figura 5.5.6.5.



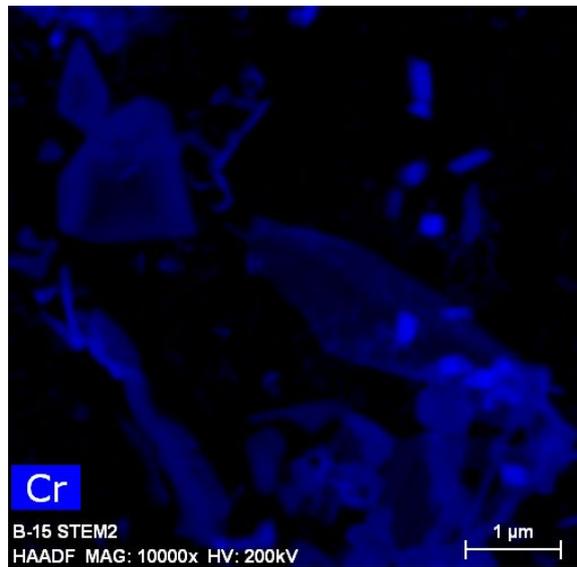
(a) Região selecionada



(b) Mapeamento de Si, Cr e Mo



(c) Mapeamento de Si e Mo



(d) Mapeamento de Cr

Figura 5.5.6.3 – Mapeamento de Si, Cr e Mo na amostra B-15

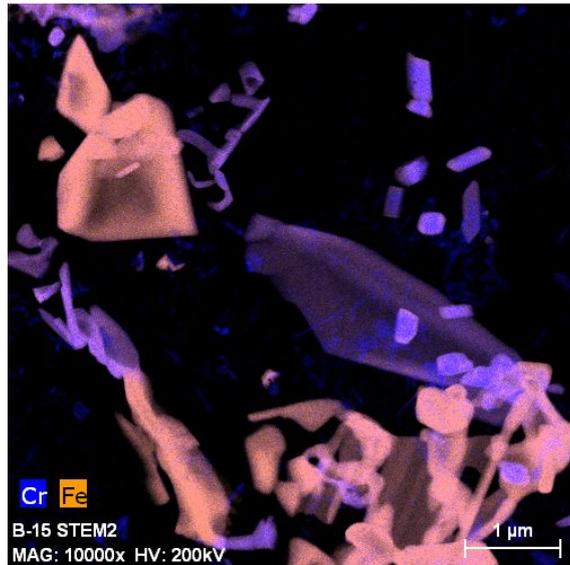


Figura 5.5.6.4 – Mapeamento de Cr e Fe na amostra B-15

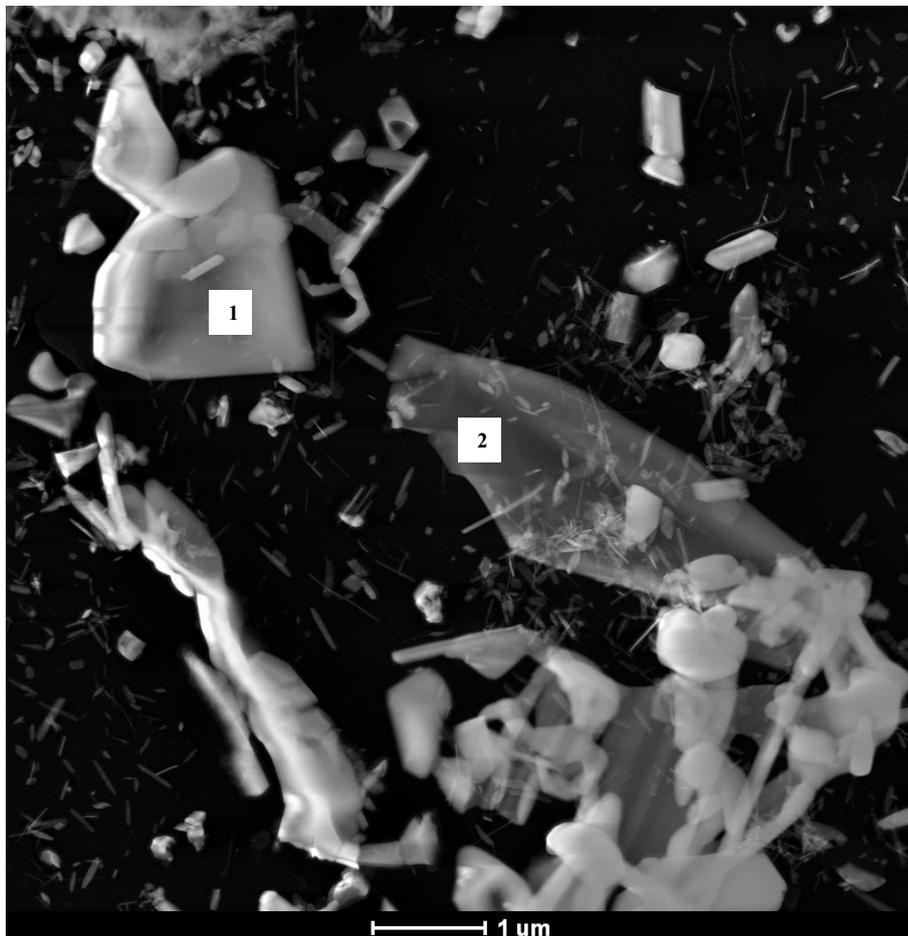


Figura 5.5.6.5 – Análises pontuais de EDS na amostra B-15: precipitados do tipo do tipo M_7C_3 (ponto 2) e do tipo $M_{23}C_6$ (ponto 1)

A Figura 5.5.6.6 apresenta o mapeamento de Si, Cr e Mo em outra região em uma menor ampliação, na qual também não foram identificados carbonetos do tipo M_6C . A alta concentração pontual de Si indicou partículas que não fazem parte da amostra (sujeira). A Figura 5.5.6.7 apresenta do mapeamento de Cr e Fe, na qual indica a presença de precipitados dos tipos M_7C_3 e $M_{23}C_6$.

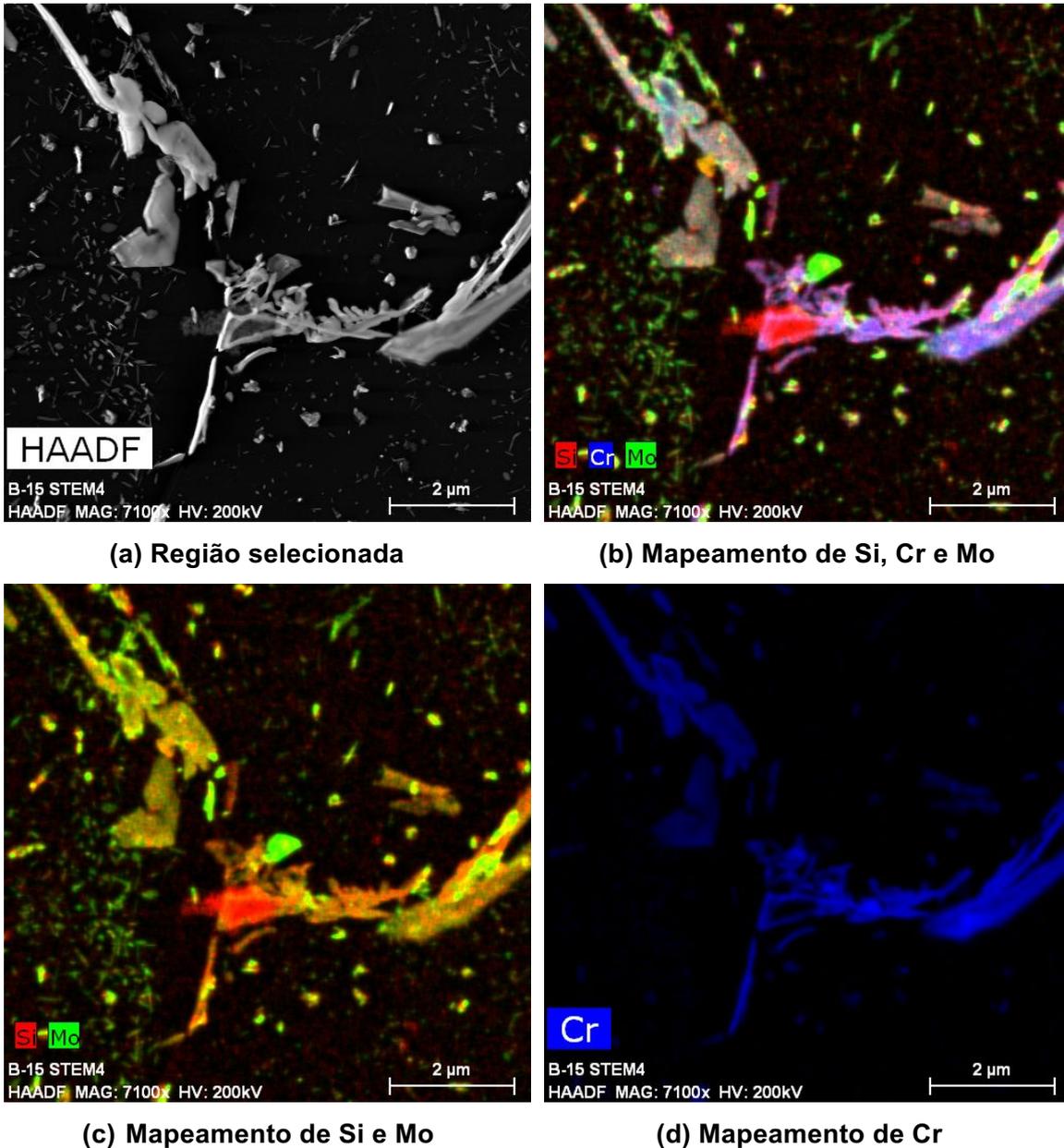


Figura 5.5.6.6 – Mapeamento de Si, Cr e Mo na amostra B-15

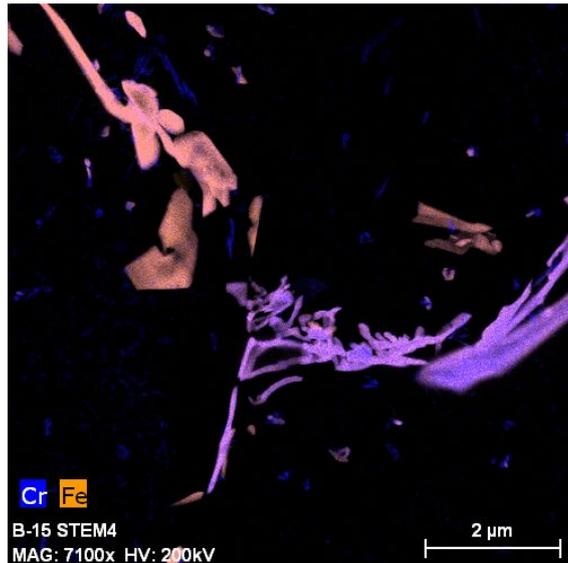
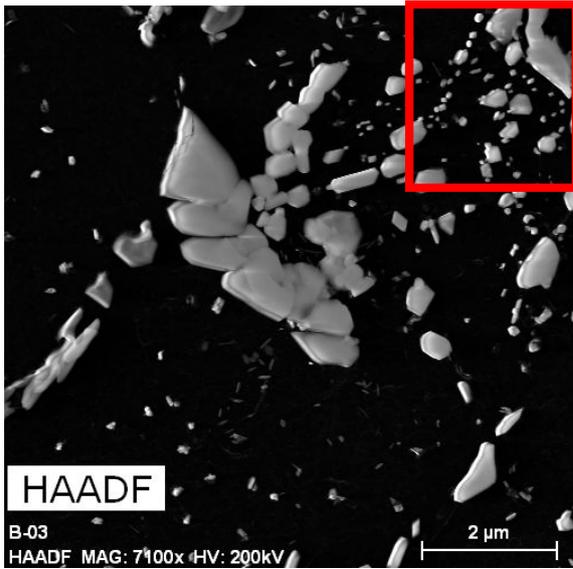


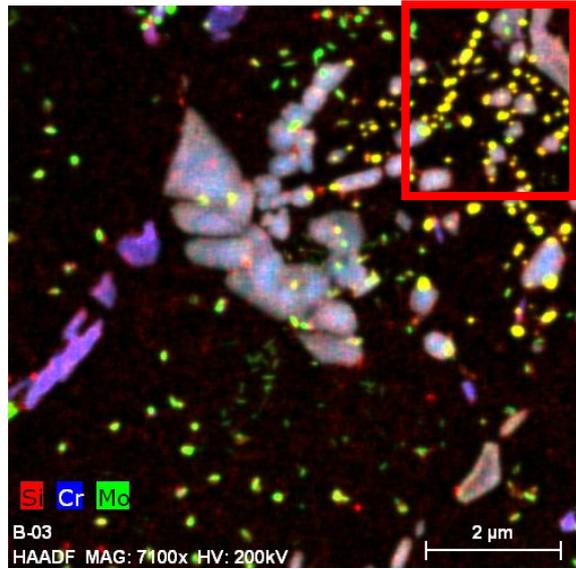
Figura 5.5.6.7– Mapeamento de Cr e Fe na amostra B-15, sugerindo a presença de precipitados do tipo M_7C_3 (fases em roxo) e do tipo $M_{23}C_6$ (fases em rosa)

- Amostra B-03 (1500 horas de ensaio)

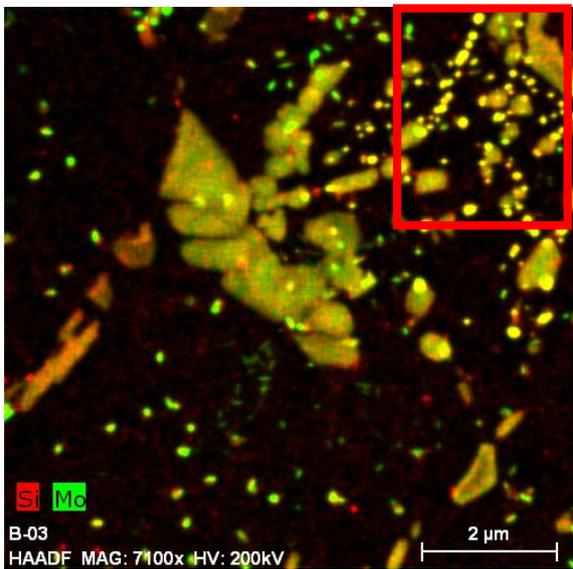
A Figura 5.5.6.8 apresenta o mapeamento de Si, Cr e Mo da amostra B-03. Nesta condição, foram identificadas as primeiras presenças de precipitados do tipo M_6C (região selecionada na figura) na microestrutura ferrita-bainita. A região destacada pelo retângulo em vermelho foi ampliada e melhor detalhada na Figura 5.5.6.9, a qual foi realizada espectroscopia pontual de EDS e foram identificados precipitados do tipo M_6C e $M_{23}C_6$. A Figura 5.5.6.10 apresenta o mapeamento de Cr e Fe em diversas regiões diferentes, nessas imagens pode-se perceber a forte presença de precipitados do tipo $M_{23}C_6$ em comparação a de M_7C_3 .



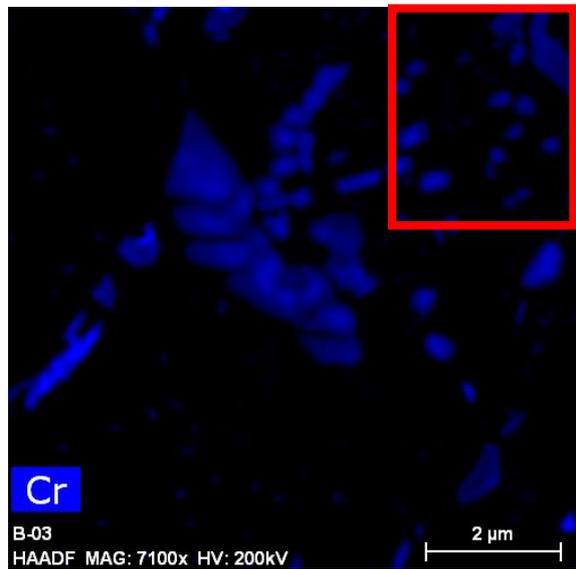
(a) Região selecionada



(b) Mapeamento de Si, Cr e Mo



(c) Mapeamento de Si e Mo



(d) Mapeamento de Cr

Figura 5.5.6.8 – Mapeamento de Si, Cr e Mo na amostra B-03

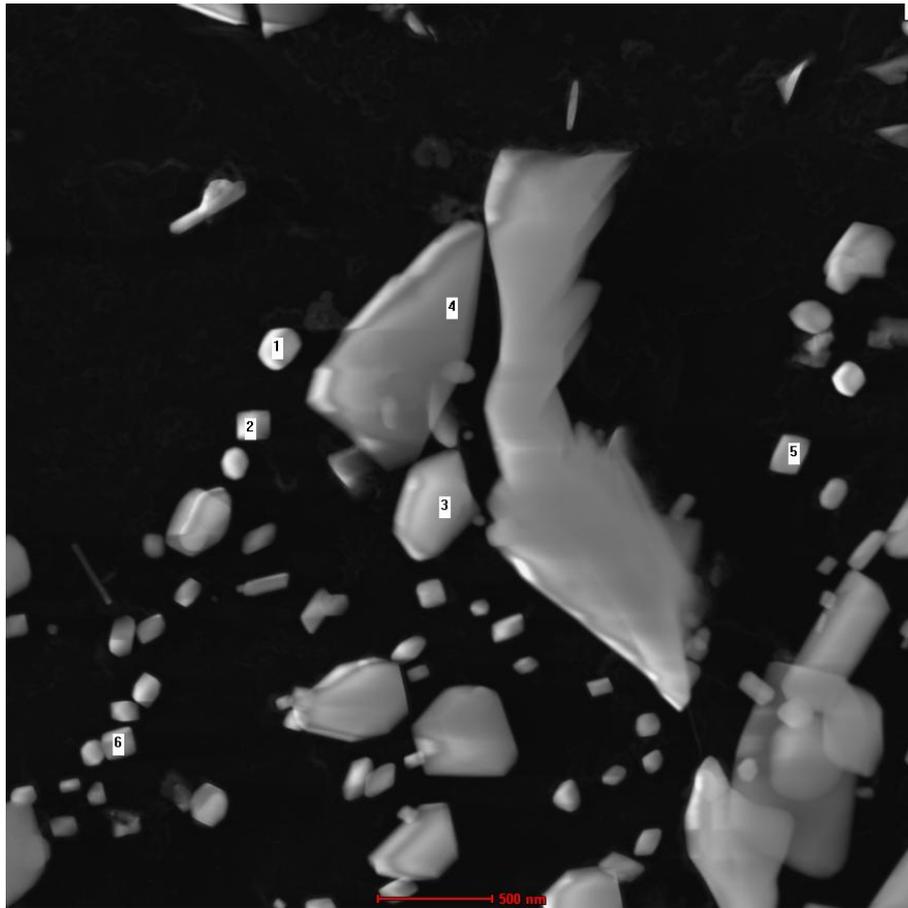


Figura 5.5.6.9 – Análises pontuais de EDS na amostra B-03: precipitados do tipo M_6C (pontos 1, 2, 5, 6) e do tipo $M_{23}C_6$ (ponto 3, 4)

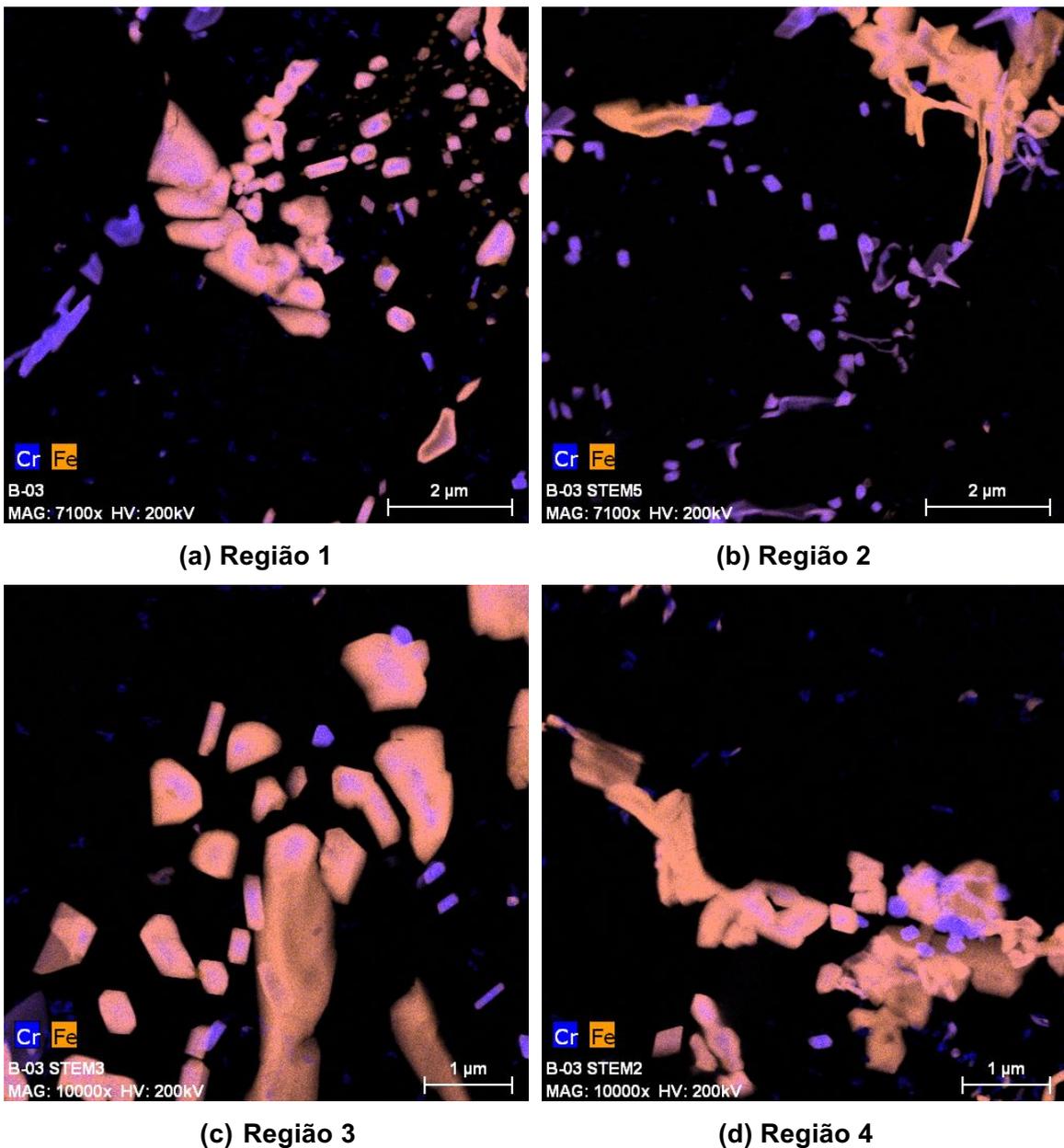


Figura 5.5.6.10– Mapeamento de Cr e Fe na amostra B-15, sugerindo a presença de precipitados do tipo M_7C_3 (fases em roxo) e do tipo $M_{23}C_6$ (fases em rosa)

- Amostra B-08 (3000 horas de ensaio)

A Figura 5.5.6.11 apresenta o mapeamento de Si, Cr e Mo da amostra B-08. Nesta condição, foram identificadas as presenças de precipitados do tipo M_6C (regiões selecionadas nas figuras). A Figura 5.5.6.12 detalha o mesmo mapeamento na qual se pode ver claramente a presença desse tipo de precipitado, devido aos altos teores de Si e Mo, juntamente com a ausência de Cr. A Figura 5.5.6.13 apresenta o

mapeamento de Cr e Fe nessas duas regiões, sugerindo a presença de precipitados dos tipos M_7C_3 e $M_{23}C_6$.

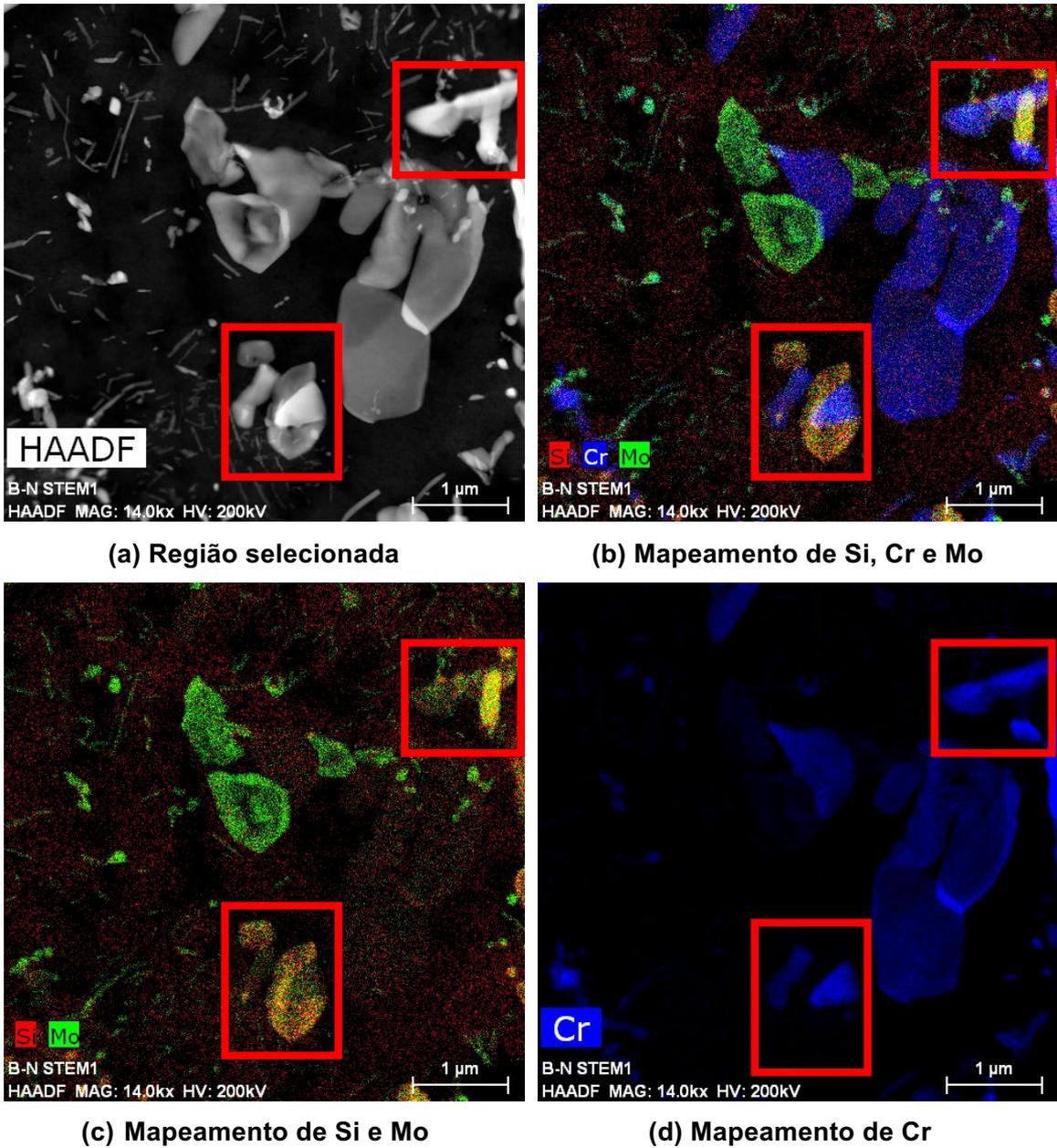
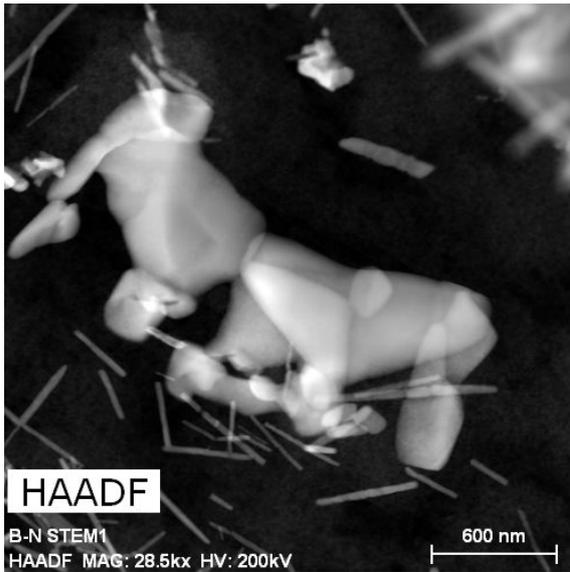
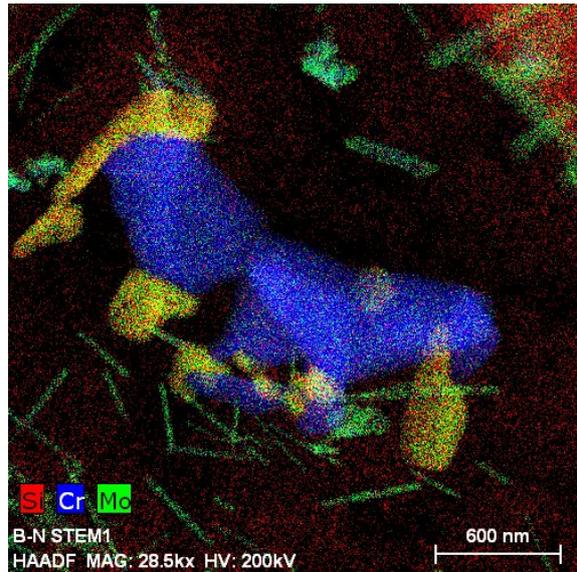


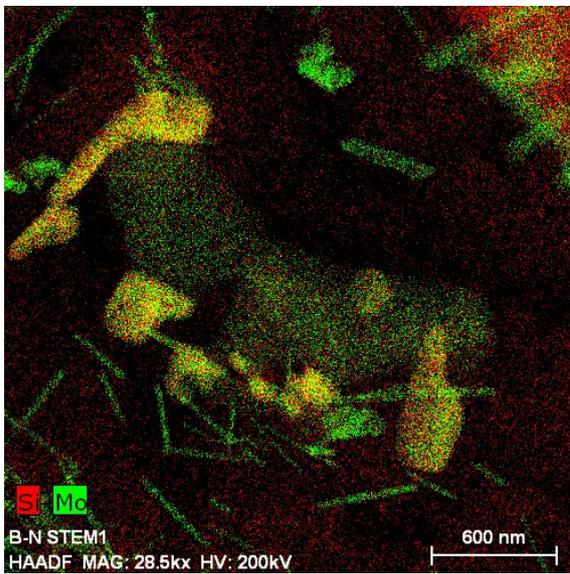
Figura 5.5.6.11 – Mapeamento de Si, Cr e Mo na amostra B-03



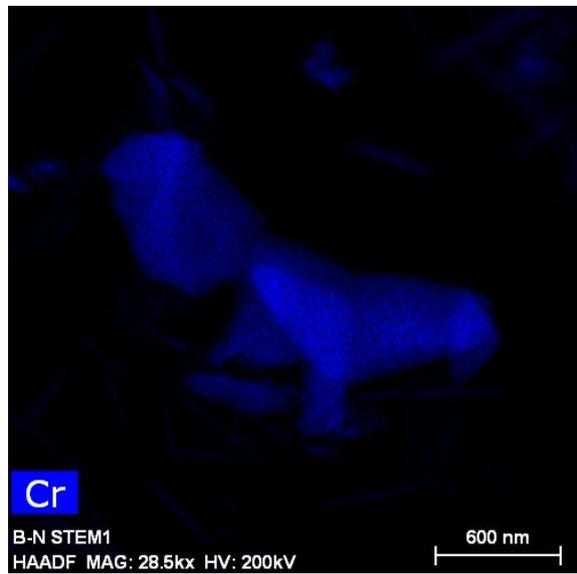
(a) Região selecionada



(b) Mapeamento de Si, Cr e Mo

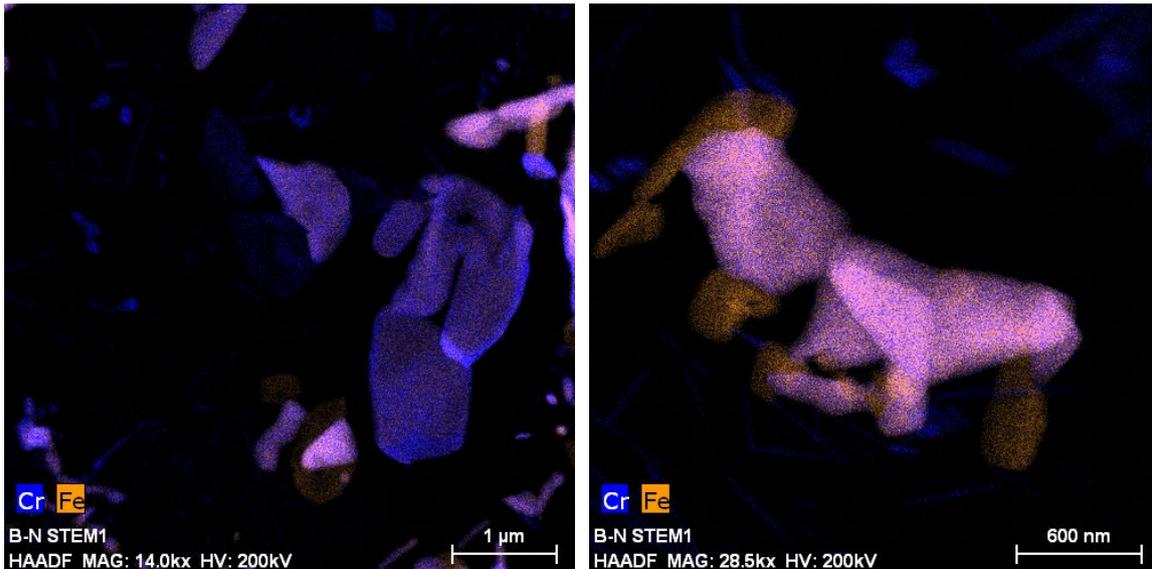


(c) Mapeamento de Si e Mo



(d) Mapeamento de Cr

Figura 5.5.6.12– Mapeamento de Si, Cr e Mo na amostra B-08



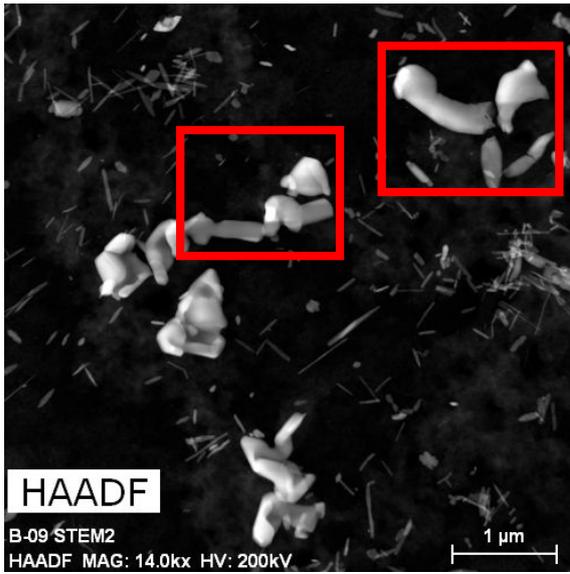
(a) Região 1

(b) Região 2

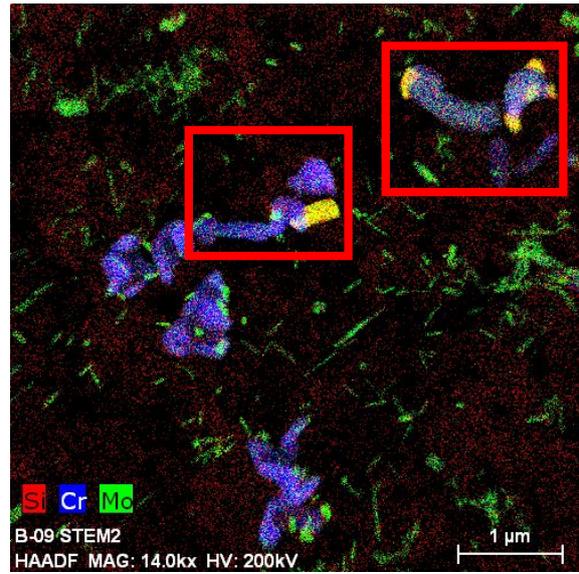
Figura 5.5.6.13 – Mapeamento de Cr e Fe na amostra B-08, sugerindo a presença de precipitados do tipo M_7C_3 (fases em roxo) e do tipo $M_{23}C_6$ (fases em rosa)

- Amostra B-09 (4400 horas de ensaio)

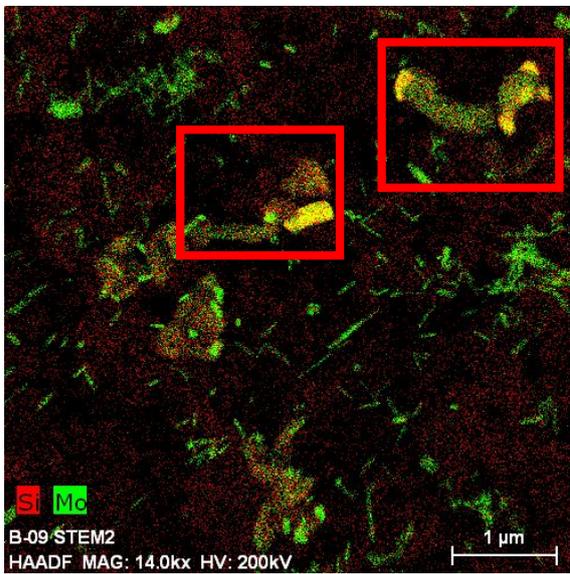
A Figura 5.5.6.14 apresenta o mapeamento de Si, Cr e Mo da amostra B-09. Nesta condição, foram identificadas as presenças de precipitados do tipo M_6C (regiões selecionadas nas figuras). A Figura 5.5.6.15 apresenta o mapeamento de Cr e Fe nessas duas regiões, sugerindo a presença de precipitados dos tipos M_7C_3 e $M_{23}C_6$. A Figura 5.5.6.16 volta a mostrar o mapeamento de Si, Cr e Mo em outra região da amostra, na qual se destaca um grupo de precipitados que são melhor visualizados e apresentados na Figura 5.5.6.17. Assim como na amostra B-08, pode-se ver claramente a presença de carbonetos do tipo M_6C , devido aos altos teores de Si e Mo, juntamente com a ausência de Cr.



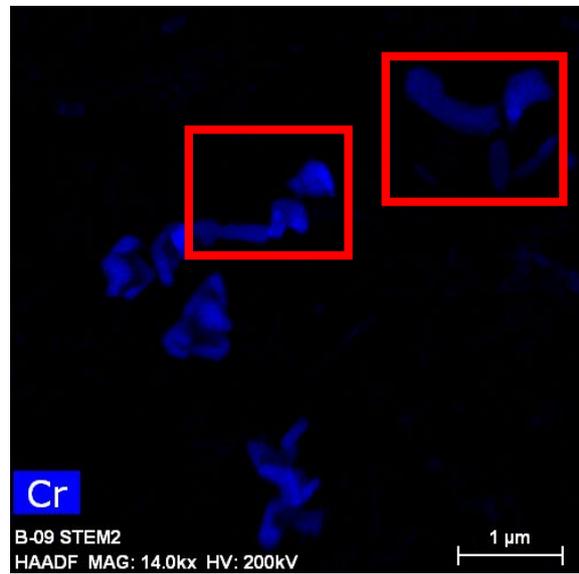
(a) Região selecionada



(b) Mapeamento de Si, Cr e Mo



(c) Mapeamento de Si e Mo



(d) Mapeamento de Cr

Figura 5.5.6.14 – Mapeamento de Si, Cr e Mo na amostra B-09

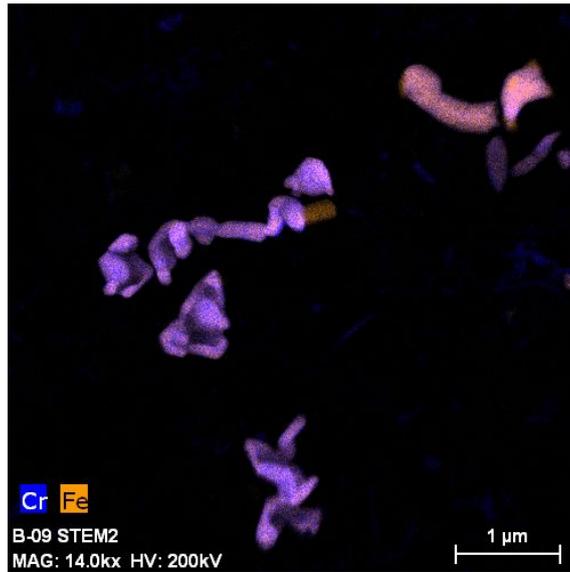
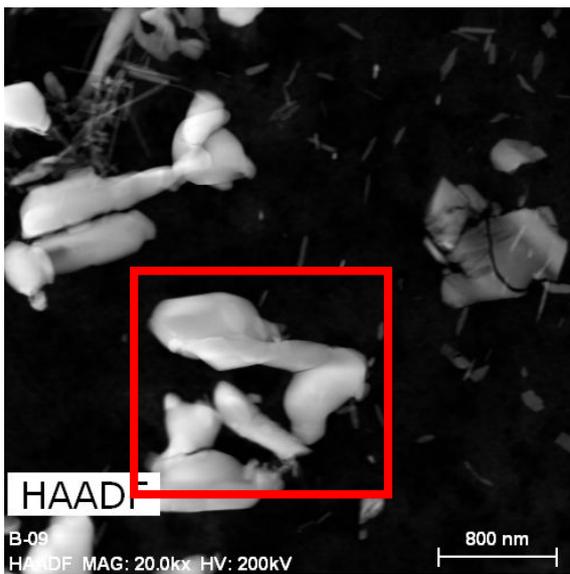
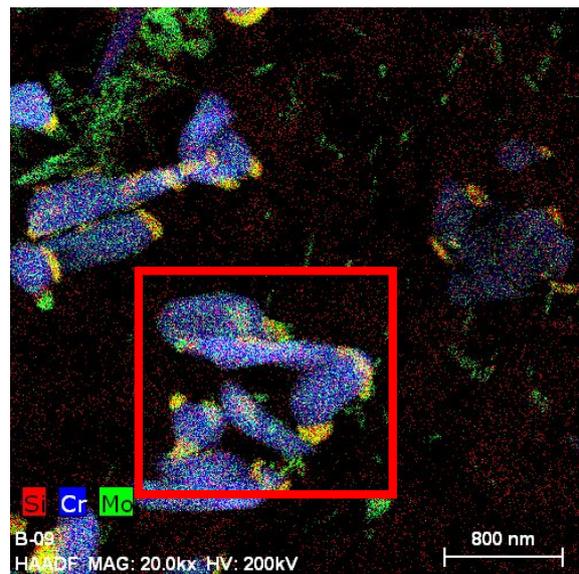


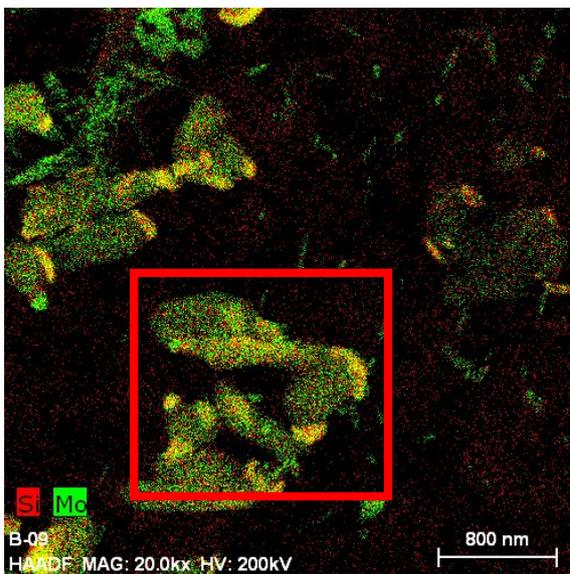
Figura 5.5.6.15 – Mapeamento de Cr e Fe na amostra B-09, sugerindo a presença de precipitados do tipo M_7C_3 (fases em roxo) e do tipo $M_{23}C_6$ (fases em rosa)



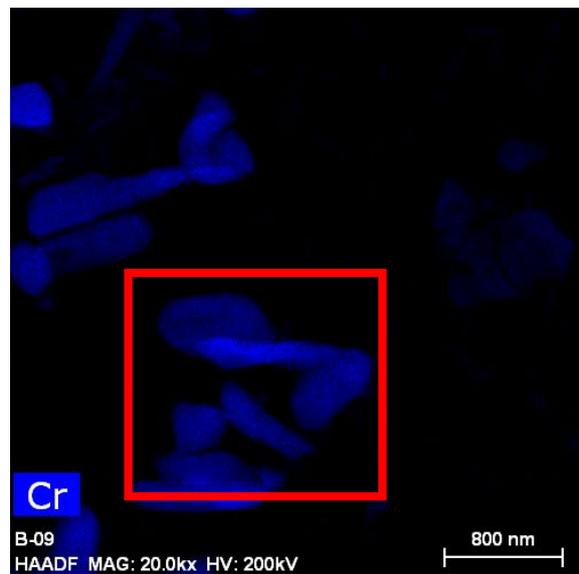
(a) Região selecionada



(b) Mapeamento de Si, Cr e Mo

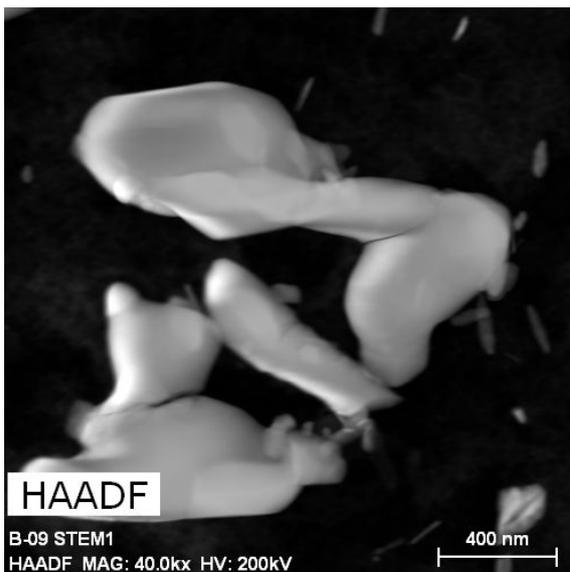


(c) Mapeamento de Si e Mo

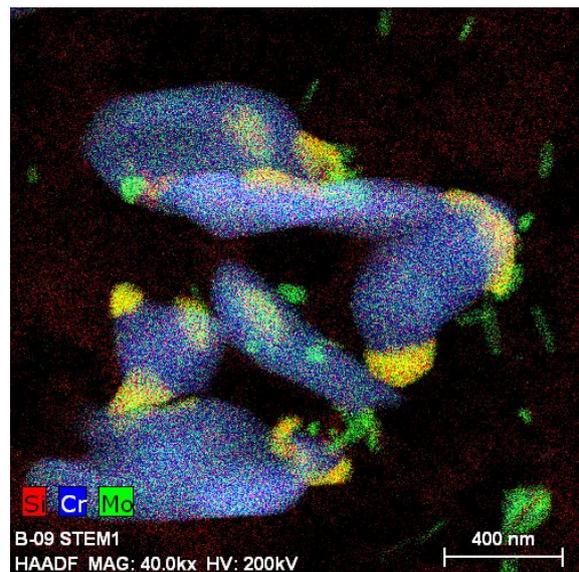


(d) Mapeamento de Cr

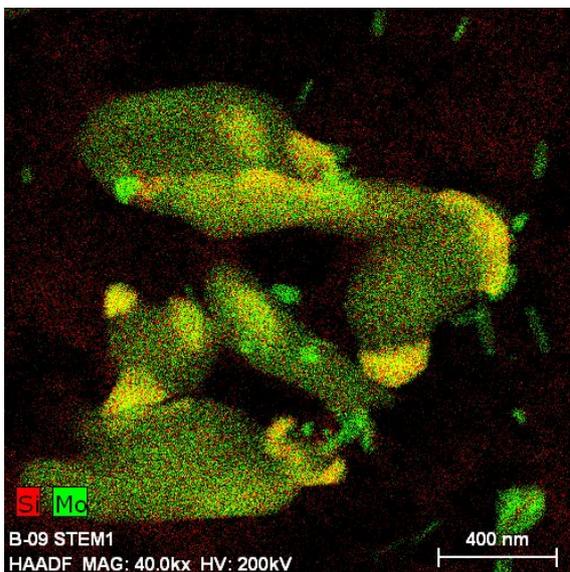
Figura 5.5.6.16 – Mapeamento de Si, Cr e Mo na amostra B-09



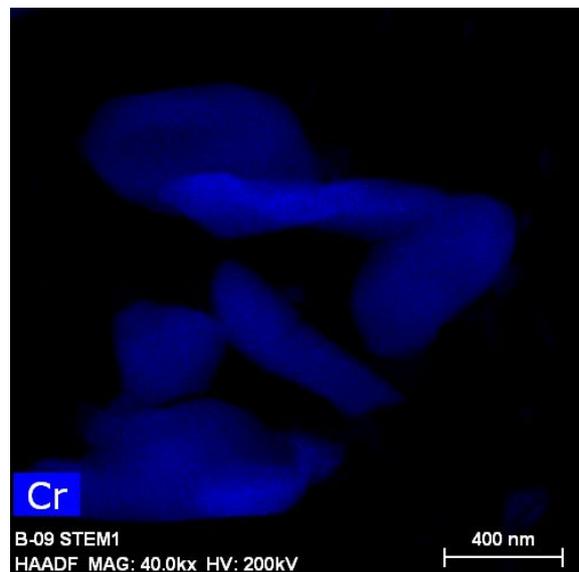
(a) Região selecionada



(b) Mapeamento de Si, Cr e Mo



(c) Mapeamento de Si e Mo



(d) Mapeamento de Cr

Figura 5.5.6.17 – Mapeamento de Si, Cr e Mo, na amostra B-09, da região destacada na Figura 5.5.6.16

6 DISCUSSÃO

Os resultados dos ensaios de ruptura por fluência mostram que, apesar da mesma composição química dos dois grupos de amostras, existe uma enorme diferença das propriedades de resistência a altas temperaturas e pressão entre as microestruturas ferrita-perlita e ferrita-bainita. O maior tempo de ruptura da amostra ferrita-perlita foi de 13150 horas enquanto que a outra amostra apresentou apenas 4400 horas. A taxa mínima de fluência também foi influenciada pela microestrutura, na qual se pode perceber uma diferença de uma ordem de grandeza. Conforme apresentado anteriormente, os resultados obtidos estão coerentes com a literatura científica [48, 67].

A resistência à fluência de uma liga é influenciada pela dificuldade oferecida por ela de que não haja escorregamento de grãos e/ou por sua eficiência em barrar a movimentação das discordâncias. As análises em microscopia ótica e MEV não indicaram regiões que pudessem ser identificadas possíveis eventos do escorregamento de grãos em ambas microestruturas. Pelo contrário, percebe-se que os grãos, apesar da esferoidização na ferrita-perlita, mantiveram uma morfologia equiaxial sem a presença de vazios nos contornos de grão. Pode-se dizer que nem o tamanho dos grãos sofreu significativas alterações devido às condições de ensaio. Entretanto, com o avanço dos ensaios de fluência, o microscópio ótico foi sensível o suficiente para perceber as alterações nos precipitados presentes nas duas microestruturas pesquisadas.

Alterações nos carbonetos presentes nesta classe de aço indicam a retirada de elementos de liga presentes em solução sólida para que ocorram os fenômenos de coalescimento e evolução de fases.

O item 2.1.1 já apresentou os mecanismos que atuam em um material sob condições de fluência. Dentre os que foram apresentados, cabe aqui enfatizar a resultante entre os mecanismos de endurecimento por solução sólida (ESS) e de endurecimento por precipitação (EP). De uma forma geral, quanto maior for a permanência dos elementos de ligas em solução sólida, maior será a resistência à fluência do material, pois isso perdura a contribuição do ESS e retarda o surgimento de fases mais evoluídas e coalescidas. Elementos como o Mo atuam como barreiras efetivas para a movimentação das discordâncias, e, como têm baixa difusibilidade na ferrita, tendem a permanecer por mais tempo em solução sólida. Mesmo os carbonetos ricos em Mo,

como o M_2C , que estejam finamente dispersos na matriz contribuem enormemente para barrar as discordâncias. A questão é que esses fenômenos são metaestáveis, ou seja, tanto a ação da temperatura como da tensão contribuem para a ocorrência de fenômenos difusionais no material, proporcionando o coalescimento e evolução de fases. Caso uma determinada microestrutura já apresente precipitados coalescidos, além de carbonetos em estágios mais evoluídos, há grandes chances que exista uma menor contribuição de elementos de liga presentes em solução sólida logo nos primeiros momentos de vida do material. Assim, as barreiras para propagação das discordâncias tenderá a ser menos eficientes, e a liga pode apresentar uma menor resistência à fluência.

No caso da microestrutura ferrita-bainita dos aços 2,25Cr-1Mo aqui estudados, comprovou-se claramente que as amostras na condição nova (como recebida) já apresentaram carbonetos do tipo $M_{23}C_6$. No caso da microestrutura ferrita-perlita, esse tipo de carboneto só foi observado em amostras com mais de 3000 horas de ensaio. Além dessa observação, a fase M_6C já foi identificada em amostras de microestrutura ferrita-bainita com apenas 1500 horas de ensaios de fluência, fase essa que só foi identificada após 3000 horas de ensaio em amostras de ferrita-perlita. Mesmo após o surgimento da fase M_6C , a microestrutura ferrita-bainita demorou aproximadamente 2000 horas para que os seus corpos de prova rompessem. Já para a microestrutura ferrita-perlita, os ensaios perduraram por mais 10000 horas mesmo após o surgimento de carbonetos do tipo M_6C . Desta maneira, o maior tempo para a ruptura dos corpos de prova nas amostras ferrita-perlita sugerem que, de alguma forma, a retirada de Mo presente em solução sólida na microestrutura ferrita-perlita para coalescimento das fases deletérias é mais lento que na ferrita-bainita.

Diversas são as hipóteses que possam apontar o surgimento precoce de fases mais avançadas na microestrutura ferrita-bainita em comparação a ferrita-perlita. Entretanto, todas elas sugeririam a comprovação de estudos envolvendo a cinética de precipitação, remetendo a termodinâmica. Para isso, seria necessário investir tempo suficiente para que seja elaborado outro tema de doutorado. E como esse não é o objetivo deste trabalho, o assunto não foi aprofundado.

Assim, pelas análises dos resultados obtidos em aços 2,25Cr-1Mo aqui estudados, a microestrutura ferrita-perlita oferece maior resistência à fluência que a ferrita-bainita, devido essa apresentar precipitados avançados mais rapidamente que aquela, sob as condições de ensaio aqui apresentadas. Em outras palavras, a microestrutura ferrita-

bainita tende a retirar elementos de liga presentes em solução sólida mais rapidamente que a ferrita-perlita, diminuindo sua efetividade em barrar a movimentação das discordâncias em condições de temperatura e pressão elevadas.

Diversos estudos [15, 37, 37, 44] apontam a fase M_6C como sendo a mais avançada em aços Cr-Mo. Isso remete a hipótese de que ela possa somente aparecer nos últimos momentos de vida sob fluência: no terceiro e/ou no final do segundo estágio da curva de ensaios. Caso essa proposta fosse devidamente comprovada, ter-se-ia uma metodologia muito bem fundamentada, na qual se encontraria o momento adequado para apontar o fim de vida útil de um componente operando sob condições de fluência: quando a fase M_6C surgir, seria aconselhado a substituição do referido componente. Entretanto, conforme mostram as Figuras 6.1 e 6.2, essa hipótese não foi verificada. A fase em questão surgiu antes da metade do segundo estágio da curva de fluência para ambas microestruturas. Cabe aqui destacar que a maioria dos estudos que abordam a fase M_6C abrangem muito bem o efeito da temperatura nessa classe de aços, mas o efeito da tensão não é devidamente aprofundado. Os fenômenos que envolvem a evolução de precipitados não só são influenciados pela ação da temperatura, mas também pela ação da tensão. Quanto maior a tensão, maior será a mobilidade de discordâncias, de vacâncias e de elementos de liga presentes em solução sólida, influenciando diretamente nos fenômenos de difusão dentro de uma liga. E em ambiente com temperaturas elevadas, não só a difusão de átomos e lacunas tende a aumentar, mas também a mobilidade das discordâncias devido à ação de outros mecanismos, como a escalagem de discordâncias. Com toda essa complexidade apresentada, fica extremamente difícil mensurar a contribuição do efeito da tensão para o surgimento de fases deletérias em aços Cr-Mo.

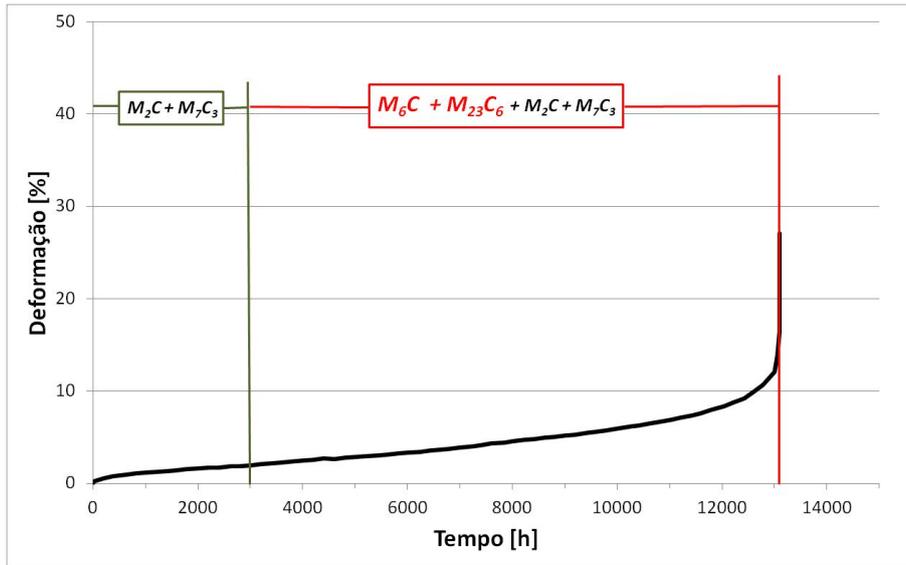


Figura 6.1 – Momento de surgimento das fases identificadas em aços 2,25Cr-1Mo, com microestrutura ferrita-perlita, na curva de fluência sob as condições ensaiadas. Amostra P-07

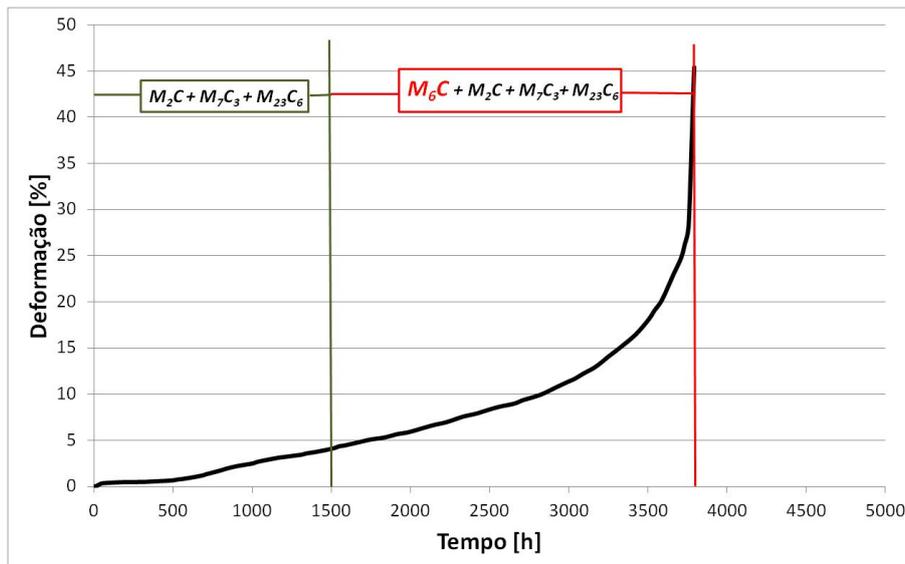


Figura 6.2 – Momento de surgimento das fases identificadas em aços 2,25Cr-1Mo, com microestrutura ferrita-bainita, na curva de fluência sob as condições ensaiadas. Amostra B-05

Para que os ensaios terminassem dentro do prazo para conclusão deste estudo, decidiu-se adotar um nível de tensão bastante elevado em comparação aos que são empregados em uma caldeira, na ordem de 10 vezes maior. Tensões tão elevadas assim podem acelerar demasiadamente o surgimento de fases deletérias como a M_6C . Para que a metodologia de avaliação da vida útil residual de um componente baseada no surgimento desta fase fosse perfeita, o ideal seria executar ensaios com diversos níveis de tensão e se identificar os pontos que os carbonetos do tipo M_6C fossem

identificados em uma curva de fluência. Sendo que esse estudo deve ser devidamente planejado, levando em consideração o tempo hábil para conclusão e os recursos financeiros e laboratoriais disponíveis.

Apesar desta limitação, os resultados obtidos neste trabalho contribuem enormemente para uma melhor tomada de decisão em uma inspeção de componentes de caldeiras. Antes de ser identificada a fase M_6C em aços 2,25Cr-1Mo convencionais, as chances de ocorrer uma falha envolvendo os mecanismos de fluência tendem a ser mínimas. Caso esse tipo de precipitado seja localizado, devem-se realizar ações mais específicas para se escolher as decisões mais corretas. Obviamente, devido toda a complexidade presente nas plantas de geração de energia termelétricas, essa metodologia deve ser empregada em conjunto com outros tipos de ensaios não destrutivos.

Conforme era previsto, não foi identificado nenhum tipo de esferoidização nas amostras com microestrutura ferrita-bainita que pudessem ser correlacionadas ao critério de TOFT e MARSDEN [58]. O importante é observar que, mesmo para as amostras de ferrita-perlita, essa classificação também não se mostrou adequada, pois o nível de esferoidização das lamelas de perlita não avançou conforme o andamento dos ensaios de fluência.

Para a amostra ferrita-perlita sob a condição nova, via-se claramente que ela pertencia a nível B segundo a classificação de TOFT e MARSDEN [58]. Entretanto, a partir de 1500 horas de ensaio, a microestrutura já apresentou os últimos níveis de degradação segundo o mesmo critério: E/F. Mesmo assim, os ensaios perduraram por muito tempo, ultrapassando 13000 horas.

Cabe neste parágrafo lembrar o que foi abordado no item 2.5. Utilizando amostras de aços 1Cr-0,5Mo com microestrutura ferrita-perlita retiradas de operação, as quais não foram expostas às mesmas condições de serviço, TOFT e MARSDEN [58] classificaram seis níveis de esferoidização dos grãos de perlita, e fizeram a comparação de suas propriedades mecânicas através de ensaios de fluência. Seus resultados indicaram que quanto maior o nível de esferoidização, menor a resistência à fluência da liga. Entretanto, nesse mesmo trabalho, os autores também afirmam que as alterações microestruturais não estão limitadas somente ao nível de esferoidização, e que a evolução dos carbonetos deve ser levada em consideração. Essa abordagem é mais coerente com o que foi verificado até o presente momento. Tanto a

microestrutura ferrita-perlita quanto a ferrita-bainita indicaram evolução dos seus precipitados: coalescimento e surgimento de fases deletérias como a M_6C . Essa observação corrobora afirmar que a caracterização dos precipitados em componentes de caldeira deve ser utilizada para a tomada de decisões a respeito das avaliações de integridade dos componentes de uma caldeira.

Por tudo o que foi argumentado anteriormente, pode-se dizer que a microestrutura ferrita-perlita possui maior resistência à fluência que a microestrutura ferrita-bainita em aços 2,25Cr-1Mo. Uma das hipóteses que podem justificar esse comportamento é o fato de a ferrita-perlita apresentar fases deletérias mais tardiamente que a ferrita-bainita. Entretanto, não é possível afirmar que é a microestrutura ferrita-bainita é a responsável por promover o surgimento precoce de fases deletérias ou se o procedimento de tratamento térmico empregado neste trabalho quem o faz. Para responder a essa questão, é necessário recorrer a conhecimentos de termodinâmica, os quais não fizeram parte desta pesquisa.

Apesar da grande diferença obtida nos ensaios de ruptura por fluência, os ensaios de dureza não indicaram diferenças significativas entre as duas microestruturas: a ferrita-perlita apresentou médias ligeiramente superiores a ferrita-bainita. Mesmo com o andamento dos ensaios de fluência dentro da mesma microestrutura, não se verificou uma redução nos valores de dureza. Esse comportamento é bastante curioso, pois há trabalhos na literatura [12, 59, 65] que sugerem que os ensaios de dureza sejam utilizados para verificar o nível de degradação do equipamento sob condições de fluência em aços Cr-Mo. Entretanto, cabe destacar que, apesar de os ensaios de fluência e de dureza indicarem a eficácia na barragem da movimentação das discordâncias, eles possuem mecanismos bastante distintos. Em geral, os ensaios de dureza são realizados na temperatura ambiente, e não na temperatura de operação da caldeira. Desta forma, fenômenos como a difusão de lacunas e escalagem de discordâncias são muito ineficientes nos ensaios de dureza. Além dessa observação, conforme foi verificada na microscopia ótica, logo após 1500 horas de ensaio, a microestrutura ferrita-perlita atingiu o nível E/F de esferoidização segundo o critério de TOFT e MARSDEN [58] e se manteve ao logo dos ensaios de fluência. Assim mantendo-se o nível de esferoidização, é coerente ter-se valores de dureza semelhantes, apesar do avanço nos ensaios de fluência. Essa última hipótese também pode ser aplicada à ferrita-bainita, visto que não foram verificadas alterações significativas na morforlogia de seus grãos. Em seu trabalho, TOFT e MARSDEN [58]

também afirmam que não há uma relação consistente entre a dureza e às condições de serviço (microestrutura) de suas amostras.

Por todos os argumentos apresentados anteriormente, pode-se afirmar que o microscópio ótico e o microscópio eletrônico de varredura não são as ferramentas mais adequadas para avaliação de integridade de componentes de plantas termelétricas, considerando as perdas das propriedades de resistência à fluência. Entretanto, caso essas sejam as únicas ferramentas disponíveis, e o aço apresente grãos de perlita, os resultados aqui obtidos não indicam que possam ocorrer falhas imediatas para os níveis de esferoidização menos avançados segundo os critérios de TOFT e MARS DEN [58]. Para aços com grãos bainíticos, essa metodologia é totalmente descartada.

O microscópio eletrônico de transmissão mostrou ser a ferramenta mais adequada para auxiliar na tomada de decisões a respeito de uma avaliação de integridade de uma caldeira. As imagens obtidas comprovaram a tendência ao coalescimento de precipitados, surgimento de novas fases e ausência de vazios entre os grãos.

Com a microscopia eletrônica de varredura já foi possível identificar carbonetos de forma acicular, de pequena dimensão e finamente dispersos na matriz. RIGUEIRA [38] os apresenta como sendo do tipo M_2C , e que também foram devidamente caracterizados pela espectroscopia pontual de EDS em MET neste trabalho. As imagens obtidas por microscopia mostraram que eles possuem crescimento em direções preferenciais na matriz. Utilizando a difração de elétrons em MET, foi possível comprovar que eles tendem a crescer segundo as direções [100], [010] e [001]. WANG-RONG e DUNLOP [76] apud. SENIOR [77] apresentam no seu trabalho que o crescimento da fase M_2C obedece a orientação $[100]_{\alpha-Fe}$, o que corrobora a conclusão anterior.

Sem dúvida, a difração de elétrons é uma das metodologias mais confiáveis para caracterização de fases existentes em materiais. Entretanto, ela é muito complexa, tanto para a operação do equipamento quanto na análise dos resultados. Não é exagero dizer que uma análise em uma amostra pode levar dias para ser concluída. Uma das grandes dificuldades encontradas no presente trabalho é que a geometria dos precipitados não ajuda o desenvolvimento desta técnica. Aliada a ocorrência da superposição observadas nos carbonetos, de ser uma técnica pontual (um precipitado de cada vez), e a influência da matriz (no caso de amostras de folha fina), a difração

de elétrons torna-se demasiadamente complexa para caracterização de precipitados em aços 2,25Cr-1Mo, oferecendo uma baixa eficiência ao procedimento. Outra desvantagem desta técnica é a dúvida inerente quanto à veracidade de o padrão de difração estar correlacionado ao precipitado indicado pelo autor: as imagens obtidas não são correspondidas automaticamente pelo equipamento. Amostras de réplicas de carbono minimizam o efeito da matriz, mas, mesmo assim, a dificuldade na obtenção dos resultados continua sendo enorme. E como o tempo é uma variável crucial neste trabalho, visto que ele servirá de base para atender às necessidades industriais, a difração de elétrons não é a metodologia mais indicada para avaliação de integridade de componentes de plantas termelétricas.

Diversos trabalhos na literatura científica [15, 17, 34, 35, 36] utilizam a espectroscopia pontual de EDS para realizar a caracterização de carbonetos em aços Cr-Mo. Essa metodologia é bastante aceita, devido a sua eficácia comprovada e maior facilidade de análise dos resultados em comparação a técnica de difração de elétrons em MET. Apesar dessas vantagens, a influência do operador é uma grande fonte de incerteza. Assim como a difração de elétrons, os espectros de EDS não são correlacionados automaticamente com a imagem do precipitado sob análise, ou seja, são obtidas duas imagens (do precipitado e do espectro) as quais não se tem a garantia de sua correspondência. Além disso, a superposição de precipitados podem gerar picos inexistentes, levando a erros de interpretação nos resultados. Os parâmetros do equipamento também devem estar adequados a amostra: o ângulo de incidência do feixe, a abertura do *spot size*, o *deadtime*, entre outras variáveis. E por fim, a principal desvantagem desta técnica é que ela é pontual, ou seja, é realizada uma análise de cada vez por precipitado, demandando um tempo enorme considerando a grande quantidade de precipitados em uma determinada região, visto que deve se ter uma ampliação adequada para que minimizar o efeito da superposição de precipitados. Desta forma, apesar da sua maior agilidade em comparação a difração de elétrons, ela continua oferecendo limitações consideráveis e baixa eficiência para atender às necessidades de plantas termelétricas.

A presente pesquisa introduziu a caracterização de precipitados em aços 2,25Cr-1Mo por mapeamento de elementos por EDS em MET. Conforme já apresentado nos itens 4.8 e 5.5.4, o microscópio Titan possui um recurso de mapeamento de elementos químicos na região em análise. Isso é possível devido ao equipamento possuir 4 detectores de EDS estrategicamente posicionados e ao software de integração dos resultados. Principais vantagens desta técnica:

- Agilidade na obtenção dos resultados: são necessários apenas 10 minutos para se obter o mapeamento dos elementos de liga por região analisada;
- Menor influência do operador para obter os resultados: obviamente é necessário realizar todo o procedimento de alinhamento do feixe, escolha correta das aberturas e escolha da região a ser analisada. Mas o efeito da superposição dos precipitados pode ser devidamente identificado, as imagens são devidamente correlacionadas entre si, elementos podem ser incluídos ou excluídos durante e após a análise, entre outros aspectos;
- Vários precipitados podem ser caracterizados ao mesmo tempo: pelo fato de a concentração de elementos variar de acordo com o tipo de precipitado, vários carbonetos são identificados na mesma região. As análises apresentam múltiplas imagens: uma da visão geral da área em análise, uma para cada elemento escolhido e outras para a combinação desses elementos, todas elas nitidamente correspondidas entre si. Pode-se realizar o mapeamento em baixas ampliações para identificar possíveis candidatos a fase desejada, ampliar a região duvidosa e fazer análises mais detalhadas, tanto por mapeamento quanto por espectroscopia pontual de EDS e/ou difração de elétrons.
- Confiabilidade dos resultados: pelo fato de as análises dos resultados serem todas em função das imagens obtidas, não existindo a geração de padrões de difração ou figuras de espectros, é garantido que a caracterização corresponde ao carboneto sob análise. O efeito da superposição de precipitados também tende a ser minimizado.

As limitações do mapeamento de elementos por EDS não comprometem o desempenho das atividades. Pode-se dizer que elas são basicamente o maior tempo para conclusão do vácuo do MET (por ser um equipamento de grande sensibilidade) e por não poder ser empregado a amostras de folha fina (devido a enorme influência da matriz), além da dificuldade em identificar elementos de baixo peso atômico.

Neste trabalho, a metodologia de mapeamento de elementos por EDS foi comprovada pela espectroscopia pontual de EDS. Os precipitados do tipo M_6C , M_2C , M_7C_3 e $M_{23}C_6$ foram devidamente classificados segundo as seguintes características:

- M_6C : precipitados com forma e tamanhos variados, com altos teores de Mo e Si e ausência de Cr, simultaneamente;

- M_2C : precipitados de pequena dimensão, aciculares, com altos teores de Mo somente.
- M_7C_3 : precipitados com forma e tamanhos variados, com teores elevados de Cr e Fe.
- $M_{23}C_6$: precipitados com forma e tamanhos variados, com teores elevados de Cr e Fe.

As fases M_7C_3 e $M_{23}C_6$ possuem altos teores de Cr, o que as diferenciam são os teores de Fe nelas presentes. Os espectros pontual de EDS da fase $M_{23}C_6$ mostram um maior pico de Fe, indicando que há maior teor desse elemento nesse carboneto. Como a distinção dos elementos é feita por meio de cores nas figuras, e a escolha dessas cores fica a cargo do operador, sugere-se adotar um padrão para cada elemento, identificar os carbonetos com altos teores de Cr, e fazer a distinção entre eles por meio da espectroscopia pontual de EDS e/ou por difração de elétrons. Uma vez feita a identificação desses dois carbonetos por meio da diferença das cores selecionadas, elas pode ser adotadas como padrão para a caracterização desses precipitados em outras regiões.

É importante enfatizar que a técnica de mapeamento de elementos por EDS não exclui a utilização de outras técnicas de caracterização de precipitados. Ela facilita enormemente o processo de identificação de carbonetos por abranger uma maior região de análise despendendo um tempo bem menor (10 minutos). Entretanto, podem ocorrer falhas de interpretação pelo operador, principalmente se as cores de identificação dos elementos não forem adequadas e a experiência do operador do equipamento não for suficiente. Sugere-se que essa técnica seja a inicial para distinguir as fases presentes em uma área de análise, e que a caracterização seja comprovada por espectroscopia pontual de EDS e/ou por difração. Recomenda-se também que o mapeamento de elementos por EDS seja empregado em amostras de réplicas de precipitados, a fim de minimizar a influência da matriz em aços Cr-Mo.

7 CONCLUSÕES

Sob as condições estudadas, a microestrutura ferrita-perlita apresenta maior resistência à fluência que a microestrutura ferrita-bainita em aços 2,25Cr-1Mo, a taxa mínima de fluência pode chegar a ser uma ordem de grandeza menor na microestrutura ferrita-perlita, e o seu tempo de ruptura pode ser de até 3 vezes maior que o da ferrita-bainita. A caracterização de precipitados indicou que a microestrutura ferrita-bainita inicia antecipadamente, em comparação a ferrita-perlita, fases deletérias como a $M_{23}C_6$ e, principalmente, M_6C . O surgimento precoce de fases deletérias na microestrutura ferrita-bainita é apontado como sendo uma das principais causas para seu menor rendimento em condições de fluência. Entretanto, deve-se fazer um estudo mais avançado, abrangendo a cinética de precipitação nessas duas microestruturas, para se comprovar tal afirmação.

O ensaio de dureza não é indicado para se avaliar as perdas nas propriedades de resistência à fluência em aços 2,25Cr-1Mo com microestruturas ferrita-perlita e ferrita-bainita.

A classificação do nível de esferoidização da perlita, utilizada no trabalho de TOFT e MARSDEN [58], não é a mais indicada para se avaliar a integridade estrutural de componentes de plantas termelétricas, que utilizam aços 2,25Cr-1Mo com microestrutural ferrita-perlita e que estejam sujeitas a condições de fluência.

A microscopia ótica não é indicada para se avaliar o nível de degradação microestrutural em aços 2,25Cr-1Mo com microestrutura ferrita-bainita.

A microscopia eletrônica de varredura identificou aumento do tamanho de precipitados e sua fração volumétrica para a microestrutura ferrita-perlita a partir de 3000 horas e para a ferrita-bainita a partir de 1500 horas.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão indicaram uma forte tendência a microestrutura ferrita-bainita apresentar precipitados de maior tamanho nos contornos de grão, antes mesmo de se iniciar os ensaios de fluência, em comparação à microestrutura ferrita-perlita, sugerindo que aquela tende a apresentar menor resistência à fluência em comparação a essa devido ao efeito de coalescimento de precipitados.

As direções de crescimento preferencial para a fase M_2C em aços 2,25Cr-1Mo são [100], [010] e [001].

As análises de difração e de espectros pontuais de EDS não se mostram das mais eficiências para caracterização de precipitados em aços 2,25Cr-1Mo.

Por fim, a técnica de mapeamento de elementos por EDS se mostrou muito mais eficiente que as técnicas de espectroscopia pontual por EDS e de difração para caracterização de precipitados em aços 2,25Cr-1Mo. Para a fase M_6C , basta identificar, ao mesmo tempo, carbonetos com altos teores que Mo e Si, além da ausência de Cr. Para as fases M_7C_3 e $M_{23}C_6$, sugere-se mapear somente os teores de Fe e Cr, e fazer a distinção entre eles por espectroscopia pontual de EDS e/ou por difração. A fase M_2C é caracterizada por altos teores de Mo, ausência de Si, e apresenta forma acicular, de pequena dimensão e espalhada pela matriz. Mas, para garantir uma melhor confiabilidade nos resultados, sugere-se que essa técnica seja empregada em conjunto com a espectroscopia pontual por EDS e/ou difração de elétrons, quando necessário.

8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Apesar da existência de diversas publicações que abordam os aços 2,25Cr-1Mo convencionais, ainda existem diversas lacunas a serem preenchidas para aprofundar o conhecimento a respeito do comportamento desta classe de aços, principalmente para aplicações a condições de fluência. Dentre elas, pode-se propor:

- Estudar a cinética de precipitação para o surgimento dos carbonetos existentes no material, principalmente para a fase M_6C , visto sua importância para a retirada de elementos de liga o que diminui a contribuição do endurecimento por solução sólida em aços 2,25Cr-1Mo. Esse estudo deve empregar conhecimentos termodinâmicos aprofundados.

- Com adição de outros elementos como o nióbio, vanádio e tungstênio (que estão sendo bastante empregados em aços Cr-Mo), há o surgimento de outras fases e o mapeamento de elementos para a caracterização dos carbonetos apresentados no presente trabalho pode sofrer alterações. Assim, sugere-se realizar a mesma sistemática para comprovar a caracterização de precipitados por meio de mapeamento de elementos por EDS em aços 2,25Cr-1Mo modificados e/ou aços da família Cr-Mo.

- Estudar o efeito da tensão sobre a evolução de precipitados e sobre a esferoidização da perlita, considerando com a classificação de TOFT e MARSDEN [58], estudando o comportamento das propriedades de fluência em aços 2,25Cr-1Mo com grãos perlíticos.

- Propor outras metodologias de caracterização de precipitados em aços Cr-Mo, sendo utilizada a técnica de difração de raios-X.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BHADESHIA, H.K.D.H., “*Bainite in steels*”, The University Press, Cambridge, Londres, 2001
- [2] VISWANATHAN, R., 1989, “*Damage Mechanisms and Life Assessment of High-Temperature Components*”, ASM International, Metals Park, Ohio
- [3] ABE, F., KERN, T.U., VISWANATHAN, R., “*Creep-resistant steels*”, Woodhead Publishing and Maney Publishing, 2004
- [4] DIETER, G.E., “*Metalurgia Mecânica*”. Segunda Edição. Ed. Guanabara Koogan S.A. 1981
- [5] REIS, D.A.P., “*Efeito do Recobrimento Cerâmico e da Atmosfera de Ensaio na Fluência De Liga Metálica Refratária de Titânio*”, INPE, São José dos Campos, SP, 2007
- [6] LAGNEBORG, R., “*Creep: Mechanisms and Theories*”. Suíça
- [7] ASHBY, M. F., ‘*A first report on deformation-mechanism maps*’, Acta Metallurgica, 1972, 20, 887–897
- [8] JAFFEE, R. I., WILCOX, B.J., “*Fundamental Aspects of Structural Alloy Design*”. Ed. Plenum Press, 1977, Nova Iorque
- [9] FROST, H.J., ASHBY, M.F., “*Deformation-Mechanism Maps for Pure Iron, Two Austenitic Stainless Steels and a Low-Alloy Ferritic Steel*”
- [10] MARUYAMA, K., SAWADA, K., KOIKE, J., SATO, H., YAGI, K., “*Examination of deformation mechanism maps in 2.25Cr-1Mo steel by creep tests at strain rates of 10^{-11} to 10^{-6} S⁻¹*”, Materials Science and Engineering, A224 (1997), 166- 172
- [11] KLUEH, R.L., “*Interaction Solid Solution Hardening in 2.25Cr-1Mo Steel*”, Materials Science and Engineering, 35, 239-253, 1978
- [12] FURTADO, H. C., “*Avaliação de danos em aços ferríticos Cr-Mo operando em regime de fluência*”, Tese de D.Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004
- [13] ASM, 1990, *Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance alloys*,. Metals Handbook, v.1, Metals Park, Ohio
- [14] PEREZ, E.A.C. “*Influência da microestrutura no comportamento em fluência da liga Ti-6Al-4V*”, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2004
- [15] FURTADO, H.C., de ALMEIDA, L.H., Le MAY, I., “*Precipitation in 9Cr-1Mo Steel After Creep Deformation*”, Materials Characterization 58, 72-77, 2007
- [16] de LIMA, C.R., “*Evolução Microestrutural do Aço Ferrítico 2,25Cr-1Mo em Longos Tempos de Exposição a Altas Temperaturas*”, Instituto Militar de Engenharia, 2007

-
- [17] BAKER, R. G., NUTTING; J, 1959, "The Tempering of 2,25Cr%-1%Mo Steel after Quenching and Normalizing". Iron Steel Inst., v. 202, pp. 257-268., July
- [18] 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
- [19] DAVIS J.R., Metals Handbook, vol. 1, 10th ed., ASM International, USA, 1990, pp. 617_652
- [20] SIQUEIRA, P.C., "Influência da Microestrutura nas Propriedades Físicas e Mecânicas de Aços 2,25Cr-1Mo Usados em Ambientes Ricos em Hidrogênio", Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, RJ, Brasil, Fevereiro de 2006
- [21] BAKER, R.G., NUTTING, J., *JISI* 192, 257-268, 1959
- [22] 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
- [23] RACKE, A.E., "Elevated Temperature Properties of Constructional Steel", Metals Handbook, Ninth Edition, Vol. 1, pp 639-663
- [24] LUNDIN, C.D., KRUSE, B.J., PENDLEY, M.R., "Bulletin 277 of the Welding Research Council", United Engineering Center, Nova Iorque, 1-27, 1982
- [25] LUNDIN, C.D, KELLY, S.C, MENON, R., KRUSE, B.J., "Bulletin 315 of the Welding Research Council", United Engineering Center, Nova Iorque, 1-66, 1986
- [26] 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
- [27] Nippon Steel Corporation, "Data Package for NF 616 Ferritic Steel (9Cr-0,5Mo-1,8W—Nb-V)" The Second Edition, Technical Report, March, 1994
- [28] MASUYAMA, F., "New Development in Steels for Power Generation Boilers", Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation, 27-29, April, 1998, Miramar Palace, San Sebastian, Spain
- [29] NUTTING, J., "The Structural Suitability of Low Alloy Steels for Power Generation Application", Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation, 27-29, Miramar Palace, San Sebastian, Spain, 1998
- [30] LISBOA, M.B., "Nova Geração de Aços Ferríticos Fe-Cr-W(V) – Análise da Evolução Microestrutural e Comportamento Mecânico Sob Condições de Fluência", COPPE/UFRJ, 2007

-
- [31] MASUYAMA, F., TOKOYAMA, T., SAWARAGI, Y., ISEDA, A., “*Development of Tungsten Strengthened Low Alloy Steel with Improved Weldability*”, Technical Report
- [32] LIMA, W.F., “*Efeito do Boro na Evolução Microestrutural e Comportamento Mecânico sob Condições de Fluência da Nova Geração de Aços Fe-Cr-W(V)*”. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2008
- [33] <http://www.infomet.com.br/site/acos-e-ligas-conteudo-ler.php?codConteudo=12> em 23 de dezembro de 2015
- [34] NUTTING, J., “*The Structural Stability of Low Alloy Steels for Power Generation Applications*”, Consultant to EPRI, USA
- [35] KING, B. A., “*Welding and post weld heat treatment of 2.25%Cr-1%Mo steel*”, Thesis (Master of Engineering – Research) School of Mechanical, Materials and Mechatronic Engineering – University of Wollongong, 2005
- [36] TSAI, M.C., YANG, J.R., “*Microstructural degeneration of simulated heat-affected zone in 2.25Cr-1Mo steel during high-temperature exposure*”, Materials Science and Engineering A340 (2003), 15-32
- [37] de LIMA, C.R., PINTO, A.L., FURTADO, H.C., de ALMEIDA, L.H., de SOUZA, M.F.P., Le MAY, I., “*Quantitative observations of precipitation in 2.25Cr-1Mo steel exposed to different creep conditions in a power station*”, Engineering Failure Analysis 16 (2009) 1493–1500
- [38] RIGUEIRA, G., “*Estudo do ENVELHECIMENTO de aços 2,25Cr-1Mo com estrutura ferrita-perlita e ferrita-bainita a partir da quantificação de carbonetos*”, UFRJ/COPPE, 2010
- [39] CHILUKURU, H., DURST, K., WADEKAR, S., SCHWIENHEER, M., SCHOLZ, A., BERGER, C., MAYER, K.H., BLUM, W., “*Coarsening of precipitates and degradation of creep resistance in tempered martensite steels*”, Materials Science and Engineering A 510–511, 2009, 81–87
- [40] FU, R.D., WANG, T.S., ZHOU, W.H., ZHANG, W.H., ZHANG, F.C., “*Characterization of precipitates in a 2.25Cr-1Mo-0.25V steel for large-scale cast-forged products*”, Materials Characterization 58 (2007) 968–973
- [41] TODD, J.A., “*The early stages of tempering in 3Cr-1.5Mo steel*”, Scripta Metallurgica, v. 20, pp. 269-274, 1986
- [42] PILLING, J., RIDLEY, N., “*Tempering of 2.25Cr-1Mo low carbon steels*”, Met. Trans., v. 13A, pp. 557-563, 1982
- [43] YONGTAO, Z., HAIBO, H., Ledo, M., HANQIAN, Z., JINFU, L., “*Quantitative carbide analysis using the Rietveld method for 2.25Cr-1Mo-0.25V steel*”, Materials Characterization, 60, 2009, 953-956

-
- [44] 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* 47 (2001) 17– 26
- [45] JAYAN, V., KHANB, M.Y., HUSAINB, M., "Coarsening of nano sized carbide particles in 2.25Cr–1Mo power plant steel after extended service", *Materials Letters* 58 (2004), 2569-2573
- [46] CONWAY, J.B., "Stress Rupture Parameters: Origin, Calculations and Use", Gordon and Breach, Nova Iorque, 1969
- [47] MANSON. S.S, "Time-Temperature Parameters – a Re-Evaluation of Some New Approaches", ASM Publication D-8-100, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1968, p 1-115
- [48] RAY, A.K., TIWARI, Y.N., ROY, P.K., CHAUDHURI, S., BOSE, S.C., GHOSHA, R.N., WHITTENBERGER, J.D., "Creep rupture analysis and remaining life assessment of 2.25Cr–1Mo steel tubes from a thermal power plant", *Materials Science and Engineering A* 454–455, 2007, p 679–684
- [49] SAMUEL, K.G., RAY, S.K., "Larson–Miller correlation for the effect of thermal ageing on the yield strength of a cold worked 15Cr–15Ni–Ti modified austenitic stainless steel", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 83, pp 405-408, 2006
- [50] EVANS, M., "A multi-level model for the analysis and prediction of creep and creep fracture of 2.25Cr–1Mo steel tubes", *Materials Science and Engineering A* 528, 2010, p 500–512
- [51] MAZAHERI, M., DJAVANROODI, F., NIKBIN, K.M., "Creep life assessment of an overheated 9Cr-1Mo steel tube", *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 87, 2010, p 746-752
- [52] LARSON, F.R., MILLER, J., *Trans. ASME*, Vol 74, 1952, p 765
- [53] MONKMAN, F.C., GRANT, N.J., *Proc. ASTM*, Vol 56, 1956, p 595
- [54] PARKER, J., "Life management of creep strengthened ferritic steels in boiler and piping". In: *Proceedings of Baltica VI – International Conference on Life Management and Maintenance for Power Plants*, vol.1, pp. 20-36, Helsinki-Stockholm-Helsinki, VTT SYMPOSIUM 246, VTT Technical research Centre of Finland, 2007
- [55] BAUMANN, B., SCHULZ, M., "Long-time high-temperature strain gauge measurements on pipes and dissimilar welds for residual lifetime evaluation", *Nuclear Engineering and Design*, v.130, pp383-388, North-Holland, 1991

-
- [56] Dos SANTOS, F.F.M., “*Uso de Extensômetros para Altas Temperaturas na Estimativa de Vida Residual – Monitoração em Tempo Real das Deformações de Tubulações em Usinas de Geração Térmica*”, Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2011
- [57] SONG, S.-H., WU, J., WEI, X.-J., KUMAR, D., LIU, S.-J., WENG, L.-Q., “*Creep property evaluation of a 2.25Cr–1Mo low alloy steel*”, *Materials Science and Engineering A* 527 (2010) 2398–2403
- [58] TOFT, L.H, MARSDEN, R.A., “*Structural processes in creep: special report n^o. 70*”, *Iron & Steel Institute*, pp. 238-244, London, 1961
- [59] PANAIT, C.G., BENDICK, W., FUCHSMANN, A., GOURGUES-LORENZON, A.-F., BESSON, J., “*Study of the microstructure of the Grade 91 steel after more than 100,000h of creep exposure at 600 °C*”, *International Journal of Pressure Vessels and Piping* V.87, 2010, 326-335
- [60] BENDICK, W. “*Analysis of Material Exhaustion and Damage by Creep*”, *Int. J. Pres. Ves. & Piping*, v.47, pp. 57-78, 1991
- [61] KHANNANOV, Sh.Kh., *Phys. Met. Metallogr.*, v. 47, 31-6, 1979
- [62] ASHBY, M. F. & DYSON, B. F., “*Creep damage mechanics and micromechanisms*”. *Proc. Int. Conf. on Fracture--IFC*, New Delhi, 1984, pp. 3-30
- [63] CANE, B. J., *Int. J. Pres. Ves. & Piping*, 10 (1982) 11-30
- [64] EDWARD, G. H. & ASHBY, M. F., *Acta Met.*, 27 (1979) 1505-18
- [65] MASUYAMA, F., “*Hardness model for creep-life assessment of high-strength martensitic steels*”, *Materials Science and Engineering A* 510–511 (2009) 154–157
- [66] CHAUDHURI, S., GHOSH, R.N., “*Creep behavior of 2.25Cr1Mo steel—Effects of thermal ageing and pre-strain*”, *Materials Science and Engineering A* 510–511 (2009) 136–141
- [67] WATANABE, T., YAMAZAKI, M., HONGO, H., TABUCHI, M., TANABE, T., “*Effect of stress on microstructural change due to aging at 823 K in multi-layer welded joint of 2.25Cr–1Mo steel*” *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 81 (2004) 279–284
- [68] AGHAJANI, A., SOMSEN, Ch., PESICKA, J., BENDICK, W., HAHN, B., EGgeler, G., “*Microstructural evolution in T24, a modified 2(1/4)Cr–1Mo steel during creep after different heat treatments*”, *Materials Science and Engineering A* 510–511 (2009) 130–135

-
- [69] HUMPHRIES, S.R., YEUNG, W.Y., CALLAGHAN, M.D., “*The effect of stress relaxation loading cycles on the creep behaviour of 2.25Cr–1Mo pressure vessel steel*”, Materials Science and Engineering A 528 (2011) 1216–1220
- [70] HUMPHRIES, S.R., SNOWDEN, K.U., YEUNG, W., “*The effect of repeated loadings on the stress relaxation properties of 2.25Cr–1Mo steel at 550 °C and the influence on the Feltham ‘a’ and ‘b’ parameters*”, Materials Science and Engineering A 527 (2010) 3240–3244
- [71] NGUYEN, T.D., SAWADA, K., KUSHIMA, H., TABUCHI, M., KIMURA, K., “*Change of precipitate free zone during long-term creep in 2.25Cr–1Mo steel*”, Materials Science & Engineering A591 (2014) 130–135
- [72] YU, X., BABU, S.S., TERASAKI, H., KOMIZO, Y., YAMAMOTO, Y., SANTELLA, M.L., “*Correlation of precipitate stability to increased creep resistance of Cr-Mo steel welds*”, Acta Materialia 61 (2013) 2194-2206
- [73] Site www.keytometals.com
- [74] Programa Interactiva MSE 3.0, acompanha o livro Materials Science and Engineering, 5ª edição, autor William D. CALLISTER, 2000
- [75] Programa CaRIne Crystallography 3.1
- [76] WANG-RONG, DUNLOP, G.L., Acta Metall., 32 (1984), 159
- [77] SENIOR, B.A., “A critical review of precipitation behaviour in 1Cr-Mo-V Rotor Steels, Materials Science and Engineering, A103, 263-271, 1988