

COMPORTAMENTO EM FLUÊNCIA DE AÇOS HP-MODIFICADOS COM
ADIÇÕES DE NIÓBIO, TITÂNIO E ÍTRIO

Maurício de Jesus Noronha

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Luiz Henrique de Almeida D.Sc.

Dr^a. Heloísa Cunha Furtado D.Sc.

Prof^a. Glória Dulce de Almeida Soares D.Sc.

Prof. Carlos Sérgio da Costa Viana Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ, BRASIL.

JUNHO DE 2006

NORONHA, MAURÍCIO DE JESUS

Comportamento em Fluência de Aços HP-
modificados com Adições de Nióbio, Titânio e Ítrio
[Rio de Janeiro] 2006

VII, 155 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais 2006)

Dissertação – Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Fluência; 2. Caracterização Microestrutural

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

À minha noiva Alessandra e
aos meus pais.

Agradecimentos

A Deus por me dar calma e sabedoria necessárias à conclusão de mais uma etapa da minha carreira profissional.

Aos meus pais Manoel e Jorgelina pelo privilégio de ter uma educação deste nível.

À minha noiva e futura esposa Alessandra Lopes pelo amor, carinho, atenção e compreensão fundamentais para o bom desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu irmão Marcelo Noronha pelo apoio incondicional e a toda minha família.

Ao amigo e orientador Professor Luiz Henrique de Almeida pela orientação e ajuda sempre pertinente que muito enriqueceram este trabalho.

Aos professores da banca pelo aceite do convite e paciência na leitura deste texto.

Aos técnicos do PEMM/COPPE, em especial ao Oswaldo pela importante ajuda com a sua apurada técnica na preparação das amostras para metalografia, e aos demais técnicos, Júlio, Nelson, Laércio, Robson e todos os outros que tenham contribuído de alguma forma com a atividade experimental deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Propriedades Mecânicas da COPPE, Frederico Nunes, Cíntia Gonzalez, Viviane Azambuja e todos os que passaram pelo laboratório neste período e que contribuíram com a amizade e com o clima harmonioso do ambiente.

À CAPES pela bolsa fornecida nos 12 primeiros meses do início deste trabalho.

À FINEP pelo aporte financeiro durante o projeto Itrialloy que permitiram a fusão dos tubos utilizados neste trabalho.

À ENGEMASA Engenharia e Materiais S.A. pela contribuição técnica na fusão dos tubos e ao IPT pela fusão das ligas de adição.

Ao Professor Tito Luiz da Silveira pelos conselhos sempre importantes para o rumo deste trabalho.

Aos amigos do CEPTEL: Heloísa, Maurício, Gláucio, Roberta, Michel e Josélio pelo apoio irrestrito na minha curta passagem por esta respeitada instituição.

Ao SENAI-RJ pela flexibilização de horários e apoio durante o ano de 2005.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a concretização deste trabalho deixo aqui os meus sinceros agradecimentos.

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

COMPORTAMENTO EM FLUÊNCIA DE AÇOS HP-MODIFICADOS COM
ADIÇÕES DE NIÓBIO, TITÂNIO E ÍTRIO

Maurício de Jesus Noronha

Junho/2006

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Aços inoxidáveis austeníticos fundidos por centrifugação são materiais importantes para a indústria do petróleo pois, são utilizados largamente como material de fabricação de colunas de fornos de reforma para produção de hidrogênio em refinarias. O hidrogênio é o insumo do processo de hidrotreatamento que é responsável pela purificação de combustíveis tendo em vistas as características do petróleo nacional. Dentre os aços inoxidáveis austeníticos fundidos, destacam-se os aços HP-modificados ao Nb e Ti os quais têm sido estudados no sentido de controle de sua composição química com vistas à melhoria de suas propriedades, particularmente de fluência. A adição de ítrio revela-se uma alternativa neste sentido. Desta forma, neste trabalho foram estudadas sete ligas de aços HP-modificados com diferentes teores de ítrio que foi introduzido durante a fusão através de duas ligas adição diferentes. As amostras foram estudadas nas condições brutas de fusão e envelhecidas. A caracterização microestrutural das ligas foi conduzida em microscópio ótico e microscópio eletrônico de varredura. As amostras foram submetidas a ensaios acelerados de fluência e os resultados correlacionados com a composição química e com a microestrutura das amostras. Os resultados destacaram o papel do ítrio no refino da microestrutura e como elemento dessulfurante e o efeito nas propriedades de fluência.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

CREEP BEHAVIOR OF HP-MODIFIED STEELS WITH NIOBIUM, TITANIUM
AND YTTRIUM ADDITION

Maurício de Jesus Noronha

June/2006

Advisor: Luiz Henrique de Almeida

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Centrifugally cast austenitic stainless steel is an important material for the petroleum industry as it is commonly applied in the fabrication of tubes which are used in reformer furnaces for hydrogen production in refineries. Hydrogen is used in hydrotreatment process which is an important path to fuel purification considering Brazilian petroleum characteristics. Among cast stainless steels, Nb and Ti HP-modified has been studied aiming chemical composition control to improve its properties particularly in creep. The yttrium addition shows an alternative path in this way. In this work, seven alloys of Nb and Ti HP-modified steel with different yttrium contents were cast. The yttrium was introduced during the cast using two types of addition alloys. The samples were analyzed in the as cast and aged conditions. The microstructural characterization of the alloys was led in optical and scanning electron microscopes. The samples were submitted to accelerated creep tests and the results were correlated with the chemical composition and with the microstructure of samples. The results showed the role of yttrium in microstructure refining, as a desulfurizing element and its effect on creep properties.

Índice

1. Introdução.....	1
2. Revisão bibliográfica.....	4
2.1. Aços Inoxidáveis.....	4
2.2. Aços inoxidáveis fundidos.....	4
2.3. Aços inoxidáveis fundidos resistentes ao calor – série H.....	4
2.4. Aços HP-modificados.....	16
2.4.1. Papel dos elementos de liga de adição e elementos residuais.....	17
2.5. Fluência.....	46
2.5.1. Conceitos básicos de deformação plástica por fluência.....	46
2.5.2. Métodos de extrapolação de dados de fluência a partir de ensaios acelerados – Parâmetros Tempo-Temperatura.....	50
2.6. Fornos de reforma a vapor d’água.....	52
2.6.1. Aços comerciais para colunas cilíndricas de fornos de reforma a vapor d’água.....	52
2.6.2. Operação dos fornos de reforma a vapor.....	59
2.6.3. Mecanismos de acumulação de danos em aços HP-modificados operando em serviço.....	61
3. Materiais e Métodos.....	64
3.1. Materiais.....	64
3.1.1. Procedimento de fabricação dos tubos.....	65
3.2. Tratamento térmico de envelhecimento.....	70
3.3. Análise Metalográfica.....	71
3.4. Ensaio de fluência.....	73
4. Resultados e Discussão.....	79
4.1. Modos de adição de ítrio.....	79
4.2. Ação dessulfurante do ítrio.....	82
4.3. Caracterização Microestrutural via Microscópio ótico.....	83
4.3.1. Condição bruta de solidificação.....	83
4.3.2. Amostras envelhecidas.....	99
4.4. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	115
4.4.1. Estrutura Bruta de Fusão.....	115
4.4.2. Estrutura Envelhecida.....	119
4.5. Ensaio de Fluência.....	138
5. Conclusões.....	146
6. Sugestões de trabalhos futuros.....	148
7. Referências bibliográficas.....	150

1. Introdução

Procurando atender a demanda por combustíveis e derivados de mais alta qualidade, o consumo de hidrogênio pelas unidades de hidrotreatamento das refinarias de petróleo tem aumentado substancialmente nos últimos anos. Com isso, as condições de operação dos fornos de reforma a vapor d'água, responsáveis pela produção deste gás, têm sido cada vez mais severas, ou seja, temperaturas e pressões de trabalho mais elevadas. As condições operacionais destes equipamentos fornecem a força motriz à ocorrência de um fenômeno bastante conhecido pelos metalurgistas, caracterizado pela deformação plástica lenta e gradual e pelo acúmulo de danos microscópicos na estrutura dos materiais que pode levá-los à fratura, o processo de fluência. Além da fluência, outros tipos de danos são bastante comuns em fornos de reforma, tais como a oxidação, danos provocados por superaquecimentos de curto e de longo tempo e o super-envelhecimento das ligas caracterizado pela evolução microestrutural para estágios avançados de acumulação de danos e coalescimento dos carbonetos precipitados.

Desta forma, é bastante justificável o estudo e o desenvolvimento de materiais mais resistentes à fluência e à acumulação de danos, que suportem operar nestas condições por longos tempos, mantendo a integridade estrutural necessária à operação das unidades. Os fornos de reforma a vapor d'água são estruturas formadas por colunas cilíndricas fabricadas em aços inoxidáveis austeníticos fundidos por centrifugação, da classe dos resistentes a altas temperaturas, série H.

Na década de 70, estes fornos eram fabricados em aços HK-40 (25Cr20Ni0,4C) em substituição as super ligas de níquel. Com o desenvolvimento de novas ligas, estes foram gradativamente sendo substituídos pelos aços HP-modificados ao Nb, e mais recentemente pelos os aços modificados ao Nb e ao Ti. Durante a operação das unidades de reforma, estes aços são submetidos a condições operacionais de temperatura e pressão em que há condições termodinâmicas favoráveis à ocorrência de uma evolução microestrutural e de um acúmulo de danos na estrutura como resultado do envelhecimento destes aços. Para garantir a integridade da estrutura é necessário a utilização de materiais com estabilidade metalúrgica e resistência mecânica principalmente resistência à fluência compatíveis com estas condições. A estabilidade

da estrutura metalúrgica dos aços HP-modificados é a variável responsável pela manutenção das propriedades mecânicas a altas temperaturas e conseqüentemente da integridade da estrutura como um todo.

Atualmente, o desenvolvimento dos aços HP-modificados tem se concentrado no estudo da influência da adição de elementos de ligas modificadores de microestrutura dentre eles o ítrio. O ítrio enquanto adicionado como agente dessulfurante já é conhecido de longa data em outras ligas mais simples como os ferros fundidos e os aços fundidos por gravidade, além da sua utilização como formador de camadas de óxidos resistentes à corrosão. Entretanto, a sua ação enquanto modificador da microestrutura ainda não foi plenamente comprovada. A ação de modificador da microestrutura está diretamente ligada ao rendimento da adição deste elemento, de modo que uma certa fração do total adicionado fique em solução sólida durante o resfriamento a partir da solidificação, e interfira no processo de nucleação e crescimento das fases constituintes das ligas.

Neste trabalho foi realizada a caracterização do comportamento em fluência de aços HP-modificados com adição de ítrio, fabricados na forma de tubos centrifugados, com diferentes composições químicas. Para isso foram realizados ensaios acelerados de fluência em corpos de prova tanto na condição bruta de solidificação quanto em corpos de prova envelhecidos por 1000h a 980°C. A microestrutura das amostras na condição bruta de solidificação foi caracterizada via microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura a fim de se avaliar os efeitos dos principais elementos de liga, particularmente Nb, Ti, Y e Si na distribuição e morfologia das fases precipitadas. As amostras envelhecidas foram também caracterizadas pelas mesmas vias a fim de se avaliar a resposta da microestrutura das amostras quando submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento, principalmente no que se refere à estabilidade das fases precipitadas em função do tempo de envelhecimento.

Os resultados obtidos neste trabalho possibilitaram o entendimento da função do ítrio como elemento de liga modificador da microestrutura destes aços, atuando principalmente no refino da estrutura bruta de fusão, e também como elemento dessulfurante e as conseqüências no comportamento em fluência. Além disso, o tratamento térmico de envelhecimento propiciou a avaliação da estabilidade estrutural

das fases precipitadas e a contribuição destas na melhoria das propriedades em altas temperaturas.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Aços Inoxidáveis

Aços inoxidáveis são uma classe especial de aços contendo elevados teores de Cr, mundialmente utilizados e reconhecidos pela sua elevada resistência à corrosão em diversos tipos de ambientes como, marinhos, industriais e atmosferas agressivas. Certas classes têm também como propriedade característica a resistência a altas temperaturas. Distinguem-se dos aços carbono comuns por possuírem características de resistência à corrosão e/ou resistência a altas temperaturas principalmente em função da adição de cromo à sua composição química e de outros elementos [1], sendo que o cromo fornece passividade às ligas ferrosas quando presente em quantidades superiores a 11%. Os aços inoxidáveis podem ser divididos em forjados e fundidos.

2.2. Aços inoxidáveis fundidos

Os aços inoxidáveis fundidos constituem uma classe de aços de alta liga divididos em dois tipos ou séries, os aços do tipo C que possuem elevada resistência à corrosão em ambientes aquosos sob temperaturas de até 650°C, e os aços do tipo H que possuem elevada resistência em altas temperaturas e são utilizados em ambientes onde estas superam 650°C [1]. Entretanto, a distinção entre estas duas séries de aços (série C ou H) somente em termos do tipo de aplicação, ambientes corrosivos ou a altas temperaturas, não é suficientemente clara. A principal diferença entre os dois tipos de aços fundidos reside na composição química, sobretudo no que se refere ao teor de carbono que nos aços da série H (resistentes a altas temperaturas) é relativamente maior [1]. Este maior teor de carbono dos aços da série H se justifica pelo aumento considerável de resistência mecânica a altas temperaturas que este elemento proporciona, em virtude da fina precipitação de carbonetos na matriz austenítica [1].

2.3. Aços inoxidáveis fundidos resistentes ao calor – série H

Os aços inoxidáveis fundidos resistentes ao calor são assim classificados, pois suportam operar continuamente ou intermitentemente, mantendo uma razoável resistência mecânica, em condições de serviço nas quais as temperaturas médias são

superiores a 650°C. Além de temperaturas elevadas, estes aços devem operar em ambientes agressivos, tais como atmosferas altamente oxidantes, carburizantes e nitretantes. Desta forma, devem ter excelentes propriedades de resistência à oxidação e à carburização, assim como boa estabilidade térmica (resistência ao empenamento), boa resistência a gradientes de temperatura (fadiga térmica) e, principalmente, excelente resistência à fluência. A categoria de aços da série H (*heat resistant cast stainless steel*) é dividida segundo a sua composição química em ligas ferro-cromo, ferro-cromo-níquel e ligas ferro-níquel-cromo [1] de acordo com os teores de Fe, Cr e Ni. A nomenclatura destes aços é designada pelo ACI (*Alloy Casting Institute*) e segue o padrão *Hi-xx*, onde a letra H indica que a liga pertence à classe dos aços inoxidáveis fundidos resistentes ao calor (série H), a segunda letra da nomenclatura (*i*) pode variar de A a Y em função do teor de níquel e do teor de cromo presente na liga, como ilustra a Figura 1. O número subsequente ao código da liga (*xx*) é representativo do teor de carbono do aço multiplicado por um fator de 100. Como exemplo cita-se o aço HP-40, que trata-se de uma liga completamente austenítica do tipo ferro-níquel-cromo, com 25%Cr, 35%Ni e 0,4%C como pode ser observado na Figura 1. Estes aços são classificados segundo a norma ASTM A297 [2].

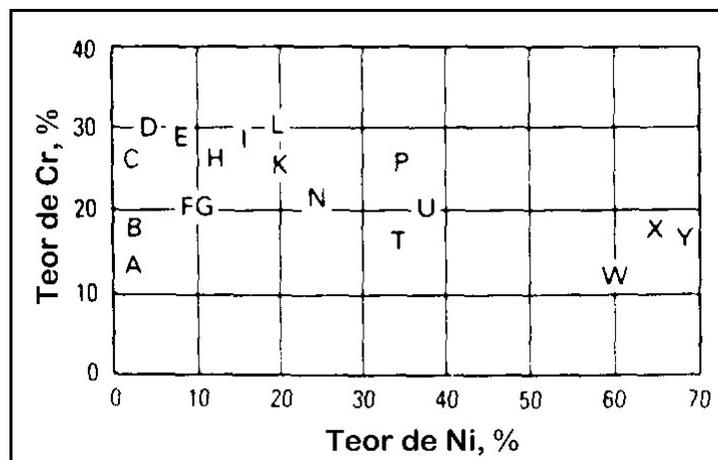


Figura 1: Nomenclatura dos aços inoxidáveis da série H [1].

Dentre os aços da série H, inicialmente destacavam-se os aços da família HK (25Cr20Ni) do tipo Ferro-Cromo-Níquel, os quais eram largamente empregados em instalações da indústria petroquímica. Com o passar dos anos estes aços foram sendo gradualmente substituídos pelos aços da família HP (25Cr35Ni), liga Fe-Ni-Cr, os quais apresentam resistência à fluência superior aos anteriores da família HK, além de terem maior estabilidade estrutural com relação à presença e precipitação de fases fragilizantes

como a fase sigma. A composição química destes aços está baseada nos elevados teores dos elementos níquel, cromo e carbono e, nos aços HP-modificados, além destes, é importante também destacar a influência dos elementos modificadores e formadores de carbonetos mais estáveis, como nióbio e titânio, como será abordado na próxima seção.

A Tabela 1 apresenta a composição química básica dos aços HK40 e HP40 segundo ASM Metals Handbook [1] enquanto a Tabela 2 apresenta a composição química segundo a norma ASTM A297 [2]. Comparativamente aos aços HK, os aços HP por possuírem teor mais elevado de níquel, têm resistência à carburização mais elevada e maior tenacidade a altas temperaturas [1]. Quanto à influência dos teores dos elementos de ligas nos aços HP, sabe-se que: o aumento do teor de Ni implica em uma diminuição da resistência à tração a altas temperaturas, em contrapartida, a resistência ao choque térmico e à fadiga térmica aumentam; o aumento do teor de Cr melhora a resistência à corrosão e à oxidação em ambientes químicos; o aumento do teor de C produz um aumento de resistência mecânica a altas temperaturas e o aumento do teor de Si melhora a resistência à carburização [1].

Tabela 1: Composição química básica dos aços HK40 e HP segundo [1].

Designação	Composição, % peso			
ACI	C	Ni	Cr	Si (máx)
HK40	0,35-0,45	19-22	23-27	1,75
HP	0,35-0,75	33-37	24-28	2,00

Tabela 2: Composição química básica do aço HP segundo a norma ASTM A297 [2].

Designação	Composição, % peso							
ASTM A297	C	Mn (max)	Si (max)	P (max)	S (max)	Cr	Ni	Mo (max)
Grau HP	0,35-0,75	2,00	2,50	0,04	0,04	24-28	33-37	0,50

A microestrutura básica dos aços HP é composta de uma matriz austenítica decorada por precipitados primários de cromo do tipo M_7C_3 na região interdendrítica. A Figura 2 apresenta a microestrutura de um aço HP-básico no seu estado bruto de solidificação [1].

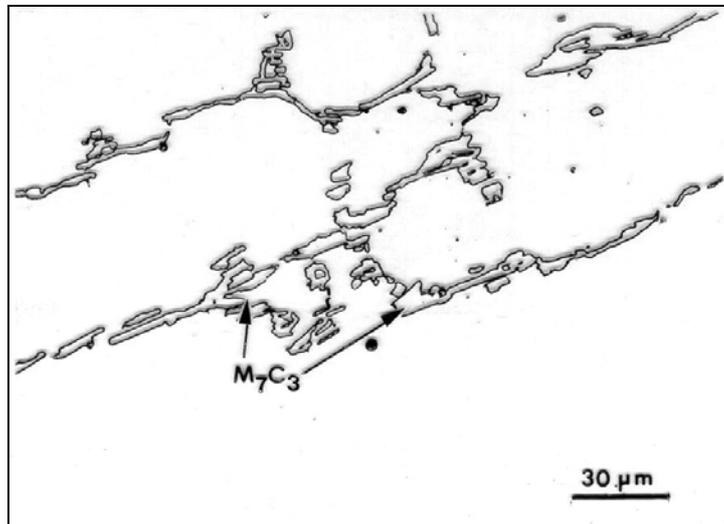


Figura 2: Microestrutura do aço 25Cr35Ni grau HP básico [1].

Por outro lado, nos aços HP-modificados, os precipitados primários evoluem para o tipo $M_{23}C_6$ tendo em vista a supersaturação de Cr da matriz (relação Cr/C) como resultado das adições de Nb e Ti que competitivamente consomem carbono da matriz. Mais detalhes sobre os aços HP-modificados serão apresentados na seção a seguir. Nestas ligas da série H, após a solidificação a partir do estado líquido, portanto na condição bruta de solidificação, um excesso de carbono ainda permanece em solução sólida supersaturada de carbono no ferro- γ . Desta forma, a exposição destes materiais as altas temperaturas de serviço, fornece a força motriz necessária à precipitação de partículas de carbonetos secundários, do tipo $M_{23}C_6$, formando uma fina dispersão, precipitados preferencialmente nos locais de segregação de carbono, isto é, inicialmente na região interdendrítica e, em estágios mais avançados de envelhecimento, estes precipitados decoram toda a matriz austenítica [1]. A ocorrência deste fenômeno denominado de envelhecimento é um dos responsáveis pela excelente resistência à fluência destes materiais. Uma densa e fina distribuição de partículas finas atua como barreira efetiva à movimentação de discordâncias favorecendo assim a elevada resistência à fluência [3].

A Tabela 3 apresenta as propriedades mecânicas de tração a temperatura ambiente e a 980°C dos aços HK40 e HP40 segundo ASM Metals Handbook [1].

Tabela 3: Propriedades de tração dos aços HK e HP na condição bruta de fusão [1].

Material	Temperatura	LR ¹ , MPa	LE ² , MPa	Deformação total (%)	Dureza HB ³
HK	25°C	515	345	17	170
	980°C	85,5	60	42	-
HP	25°C	490	275	11	170
	980°C	100	76	46	-

1. LR – Limite de resistência à tração

2. LE – Tensão limite de escoamento

3. HB – Hardness Brinnell – Dureza Brinnell

A Figura 3 apresenta a variação das propriedades mecânicas de tração do aço HP básico em função da temperatura de ensaio. O comportamento mecânico da liga evolui conforme esperado, isto é, ocorre à diminuição da resistência mecânica e aumento da ductilidade com o aumento da temperatura, entretanto na faixa de temperaturas entre 500 e 750°C ocorre um súbito aumento de resistência mecânica em decorrência da precipitação secundária finamente dispersa de carbonetos na matriz austenítica, que naturalmente atua como barreira à movimentação de discordâncias. Cabe ressaltar que esta precipitação secundária ocorre durante o ensaio a altas temperaturas já que o material encontrava-se na condição bruta de fusão.

As propriedades de fluência dos aços da série H, particularmente dos aços HK e HP, podem ser analisadas através da Figura 4 e Figura 5 que apresentam respectivamente, em forma de gráfico: a tensão de ruptura em 10.000h em função da temperatura e, a tensão necessária para produzir uma deformação plástica de 0,0001%/h (ou 1% em 10.000h) também em função da temperatura. Estes valores são freqüentemente utilizados como dados de projeto para instalações industriais, nas quais a deformação plástica dos componentes é um fator crítico e deve ser evitada.

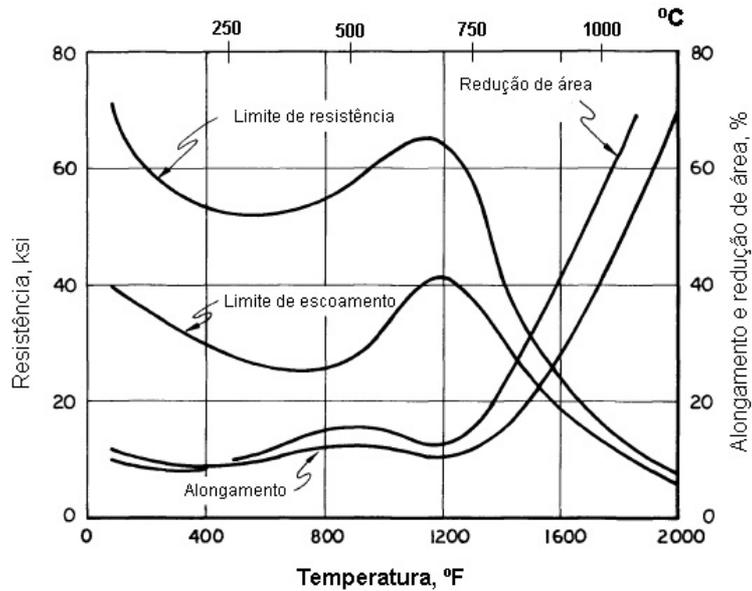


Figura 3: Evolução das propriedades de tração do aço HP em função da temperatura [4].

Observando as figuras 4 e 5 a seguir, nota-se claramente a superioridade dos aços HP em comparação aos demais aços da série H, particularmente sobre o aço HK. Estas propriedades dos aços HP fazem deste material o mais adequado para aplicações onde se requer resistência à fluência, sobretudo em equipamentos onde as temperaturas operacionais superam os 980°C. Por esta razão, estes aços são frequentemente utilizados para a confecção das colunas tubulares dos fornos de reforma a vapor d'água, os quais tem temperaturas de serviço na faixa de 700 a 1100°C.

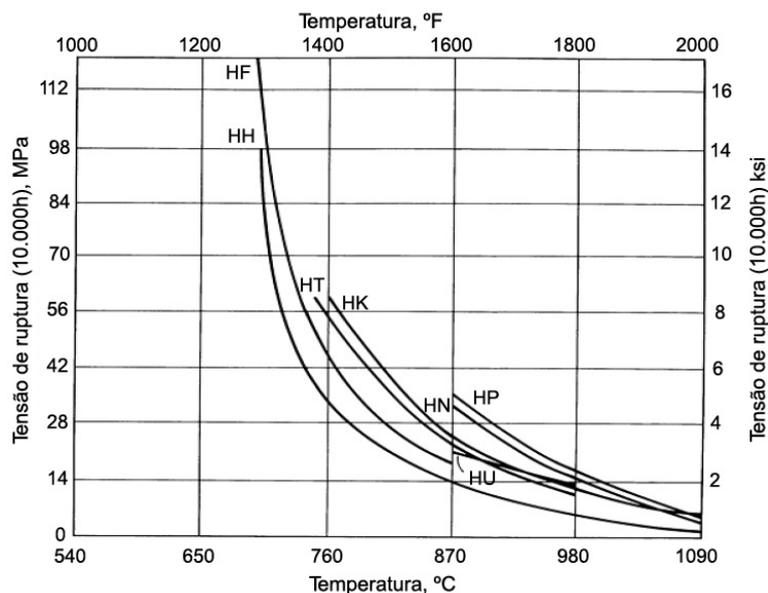


Figura 4: Tensão de ruptura por fluência em 10.000h em função da temperatura para os aços da série H [1].

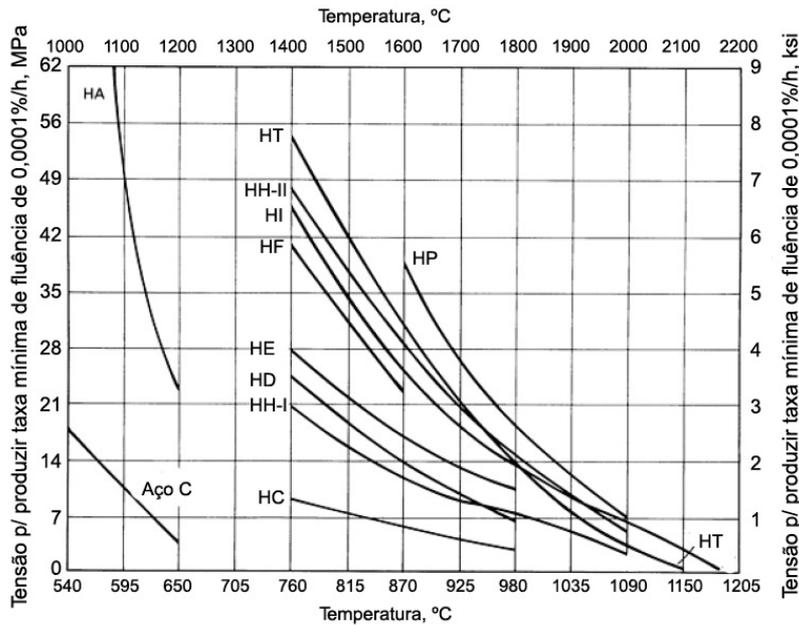


Figura 5: Tensão limite de fluência para produzir uma deformação plástica de 0,0001%/h em função da temperatura para os aços da série H [1].

Em trabalho de VanEcho e outros [5], foi realizada uma comparação entre as propriedades mecânicas de tração e propriedades de fluência de aços HK-40 e HP-40 (não modificados). Para isto foram realizados ensaios de tração e fluência sob diversas condições. As amostras foram testadas em tração tanto na condição bruta de solidificação como na condição envelhecida sob diversas temperaturas de envelhecimento e variadas temperaturas de ensaio, desde a temperatura ambiente até 1093°C. Os ensaios de fluência foram do tipo ruptura por fluência, sendo realizados em temperaturas na faixa de 871 a 1093°C [5]. A Tabela 4 mostra a comparação das propriedades de tração de aços HK-42 e HP-45 nas condições bruta de fusão e envelhecidos a 982°C por 1000h, os ensaios foram realizados a 24°C e a 982°C [5].

Conforme pode ser observado na Tabela 4 e na Figura 6, as propriedades de tração das duas ligas são muito similares na faixa de temperaturas de 24 a 1093°C. Como já havia sido observado na Figura 3 [1], as ligas HK e HP exibem um aumento na resistência mecânica na faixa de 500 a 750°C, VanEcho [5] detectou o pico nesta propriedade a 649°C e reportou este comportamento como devido à precipitação secundária que ocorre rapidamente nesta faixa de temperaturas.

Tabela 4: Comparação das propriedades de tração de aços HK-42 e HP-45 [5].

Condição estrutural	Bruta de fusão				Envelhecido 1.000h a 982°C		
	Material	Temperatura de ensaio, °C	LE, MPa	LR, MPa	Def., %	LE, MPa	LR, MPa
HK-42	24	272	575	26	311	528	4,5
	982	74	89	50	-	-	-
HP-45	24	258	527	11,3	336	507	2,8
	982	77	101	31,5	-	-	-

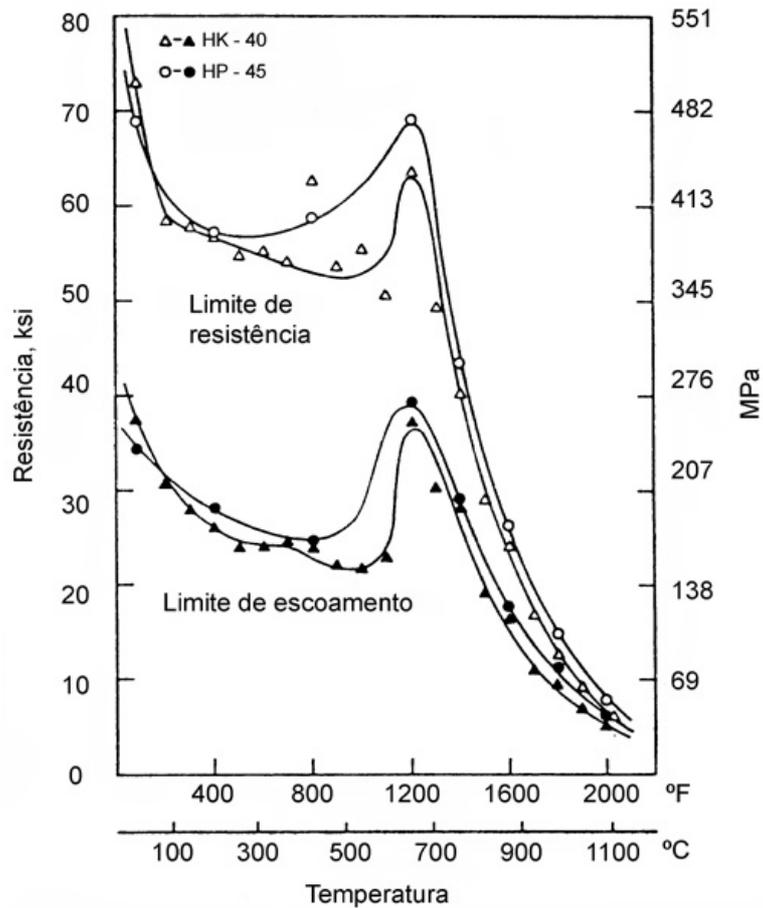


Figura 6: Variação das propriedades mecânicas de tração de aços HK-40 e HP-45 em função da temperatura de ensaio, adaptado de [5].

Conforme pode ser observado na Tabela 4 a exposição dos aços HK e HP a altas temperaturas, em virtude do tratamento térmico de envelhecimento, resulta em um aumento no limite de escoamento, segundo dados do trabalho de VanEcho [5], este aumento é mais pronunciado quando os aços são tratados a 649°C. O envelhecimento dos aços tem efeito pouco pronunciado na tensão limite de resistência. Em contrapartida, a ductilidade é drasticamente reduzida nos aços envelhecidos [5].

Com relação às propriedades de fluência obtidas no trabalho de VanEcho [5], a Tabela 5 apresenta o tempo de ruptura e a deformação total por fluência para os aços HK-42 e HP-50 ensaiados a 982°C sob diversas tensões.

Tabela 5: Propriedades de fluência de aços HK-42 e HP-50 ensaiados a 982°C [5].

Temperatura: 982°C			
Material	Tensão de ensaio, MPa	Tempo de ruptura, h	Def. por fluência (%)
HK-42	48,3	39,7	7,6
	41,3	119,6	2,1
	31	335,7	4,2
	22	1.189,0	5,0
	12,4	7.820,3	6,3
	4,8	20.627,1	0,823
HP-50	41,3	71,8	13,9
	34,5	209,0	7,1
	29,0	1.062,2	10,5
	20,7	2.624,9	6,7
	18,0	6.716,5	7,1
	5,5	20.421,9	0,874

Os resultados apresentados na Tabela 5 podem ser melhor visualizados na Figura 7 e Figura 8 que apresentam os gráficos tensão versus tempo de ruptura para os aços HK e HP respectivamente [5].

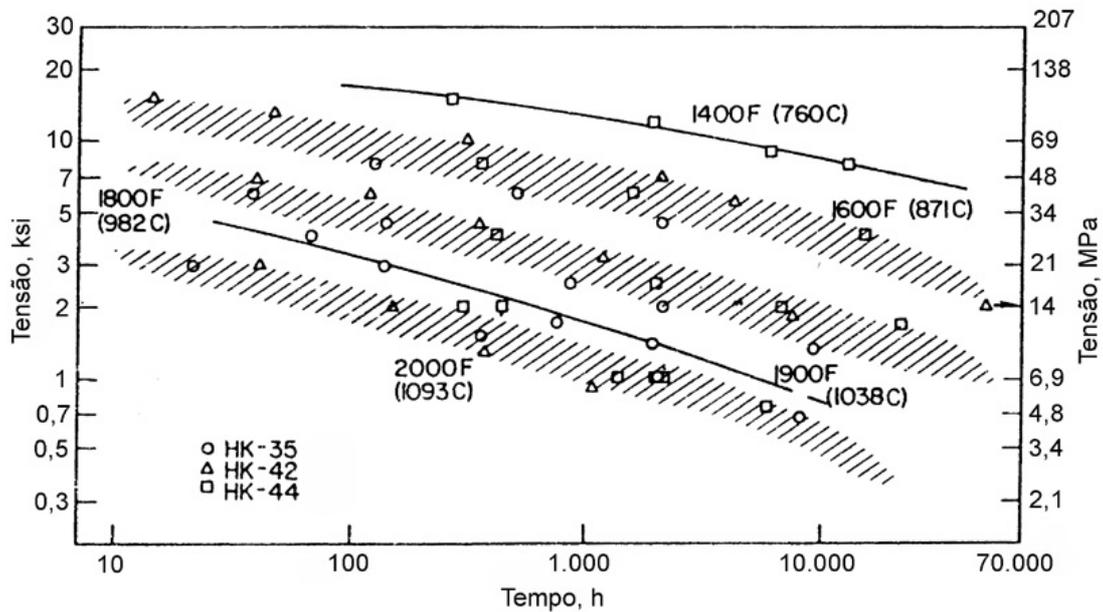


Figura 7: Propriedades de fluência dos aços HK, adaptado de [5].

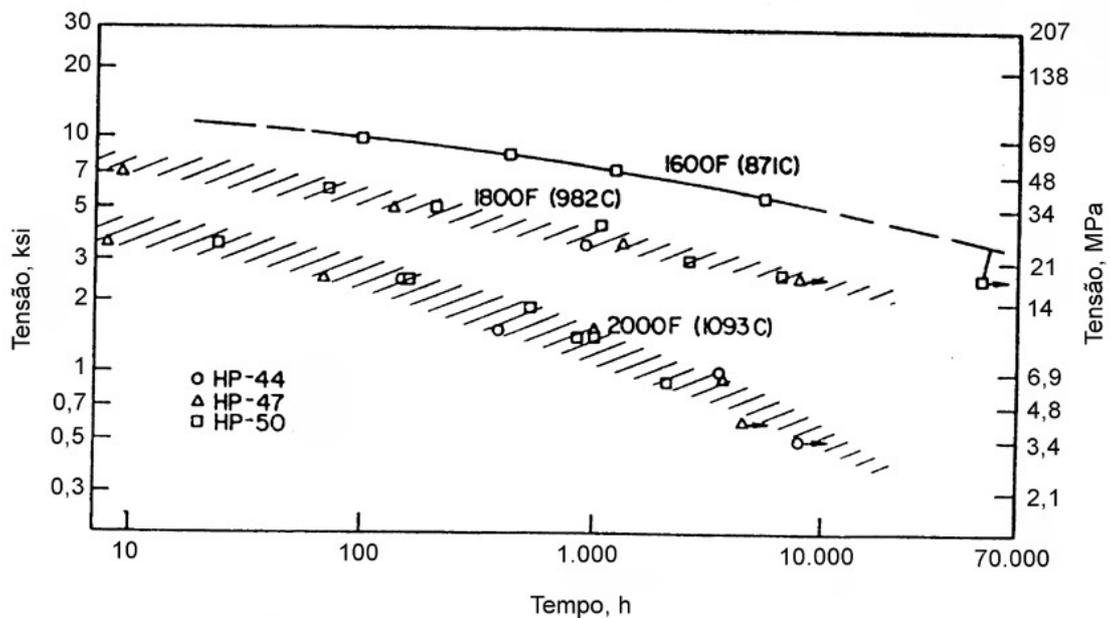


Figura 8: Propriedades de fluência dos aços HP, adaptado de [5].

Os resultados dos ensaios de fluência do trabalho de VanEcho [5] podem ser sintetizados em um simples gráfico do parâmetro de Larson-Miller, que relacionam as

variáveis: tensão, temperatura e tempo, permitindo que uma grande faixa de valores das propriedades de fluência do material sejam calculados a partir a extrapolação de dados de ensaios de curta e média duração, ou seja, a partir da equação do parâmetro pode-se obter a tensão necessária para produzir a ruptura por fluência em um tempo de 100.000h, sem a necessidade de realizar-se ensaios desta magnitude de tempo. A partir dos resultados dos ensaios em aços HK-40 e HP-40, foram obtidas as constantes dos materiais, sendo estas 12,2 para o aço HK-40 e 19,5 para o aço HP-40 [5]. A Figura 9 e a Figura 10 a seguir ilustram as curvas do parâmetro de Larson-Miller para os aços HK-40 e HP-40 respectivamente [5]. A Tabela 6, adaptada de [5], mostra a tensão necessária para se produzir a ruptura por fluência no tempo indicado a 982°C, os dados da tabela foram obtidos a partir das equações dos parâmetros de Larson-Miller dos aços HK-40 e HP-45. As equações obtidas pelo autor [5] estão mostradas abaixo:

$$\text{Aço HK-40: } P = T (12,2 + \log t) \times 10^{-3} \quad (1)$$

$$\text{Aço HP-40: } P = T (19,5 + \log t) \times 10^{-3} \quad (2)$$

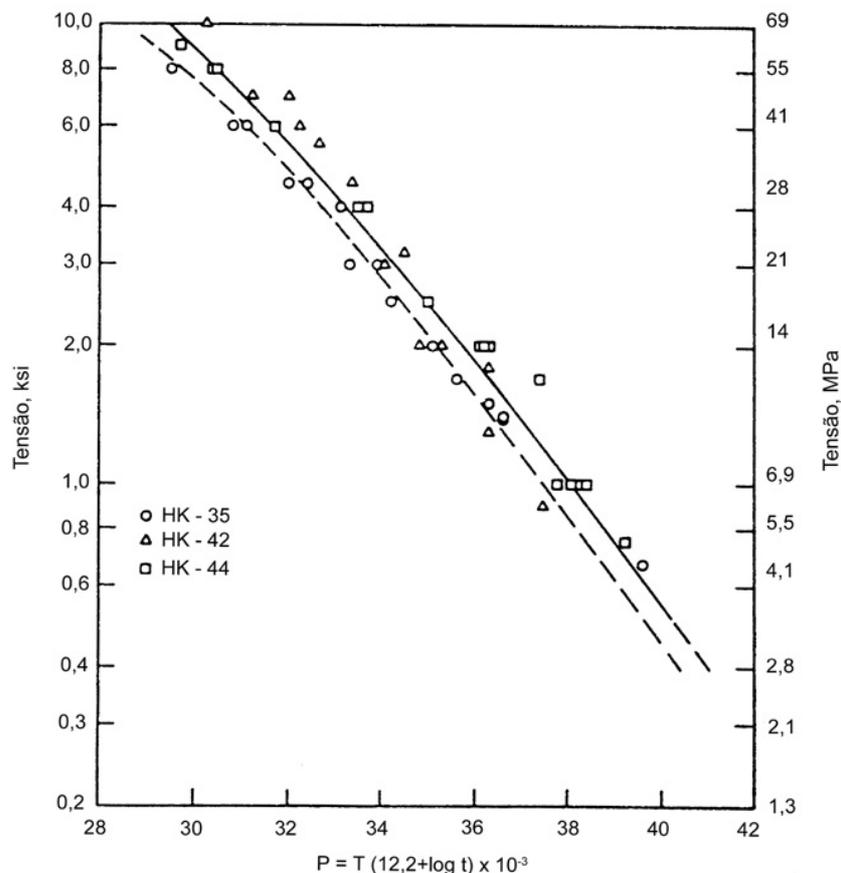


Figura 9: Curva do parâmetro de Larson-Miller para o aço HK-40, adaptado de [5].

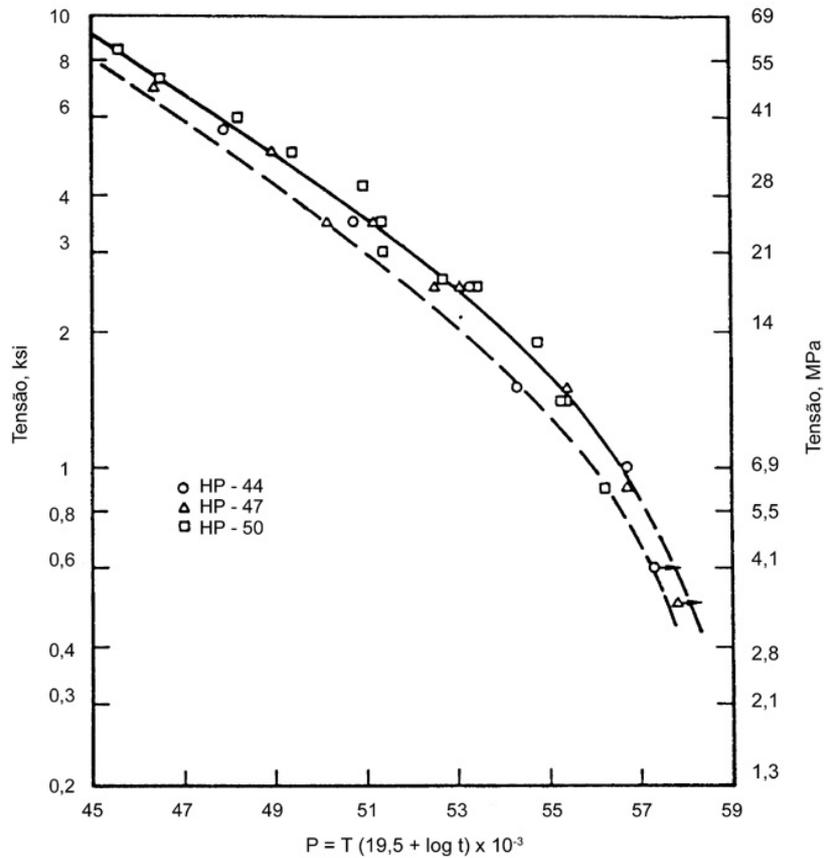


Figura 10: Curva do parâmetro de Larson-Miller para o aço HP-40, adaptado de [5].

Tabela 6: Tensão necessária para se produzir a ruptura por fluência para diversos tempos a uma temperatura de 982°C, para os aço HK-40 e HP-45, adaptado de [5].

Tensão para produzir a ruptura no tempo indicado, MPa			
100h	1.000h	10.000h	100.000h
HK-40			
<i>37,2</i>	<i>20,7</i>	<i>10,7</i>	<i>5,3</i>
HP-45			
<i>35,9</i>	<i>24,8</i>	<i>17,2</i>	<i>10,0</i>

A observação da Tabela 6 nos permite comparar as propriedades de fluência das ligas da família HK-40 e da família HP-40. Nota-se claramente que para tempos mais

curtos (100 e 1.000h) há pouca diferença na resistência à fluência entre as duas ligas, entretanto para tempos maiores, a diferença se torna mais pronunciada, de tal sorte que a tensão necessária para produzir a ruptura por fluência num tempo de 100.000h a 982°C para o aço HP-45 (10,0MPa) é praticamente o dobro da tensão para produzir a ruptura no mesmo tempo para o aço HK-40 (5,3MPa). De onde se conclui que para longos tempos de serviço a liga HP-45 tem a resistência a fluência próxima do dobro da resistência da liga HK-40 [5].

2.4. Aços HP-modificados

Durante muitos anos os aços HP têm sido tema de vários estudos científicos objetivando o completo entendimento do papel dos elementos de liga e da microestrutura na sua estabilidade a altas temperaturas. Pesquisas foram desenvolvidas também visando a modificação da sua composição química com o claro objetivo de estabelecer uma microestrutura mais estável e que resulte em aços com resistência à fluência mais elevada. Com isso, uma nova nomenclatura para estes aços foi criada, sendo estes atualmente chamados de aços “*HP-modificados*”. A prática tem mostrado ser efetiva a adição de elementos formadores de carbonetos que possam substituir em parte os carbonetos de cromo presentes nos aços HP convencionais. Os principais elementos adicionados neste sentido têm sido o Nb e o Ti, os quais formam carbonetos do tipo MC como mostram estudos anteriores [6, 7]. A adição de outros elementos como W, V, Zr e B também pode ser realizada com os mesmos objetivos [7]. Nos últimos anos foram realizados também estudos em aços HP-modificados objetivando o entendimento dos efeitos da adição de elementos de terras raras, como o ítrio (Y), na forma de elementos de liga nestes aços. Estudos anteriores de Furtado [8], Tavares [9] e Nunes [10] mostraram ser promissora a adição de ítrio como elemento de liga, na medida que este elemento promove a modificação da macroestrutura de grãos, tornando-os mais refinados, além de haver indícios de que o ítrio atue como modificador da microestrutura tradicional destes materiais, complementando assim os efeitos benéficos já comprovados das adições de Nb e Ti, como será visto na próxima seção. A seguir está apresentada uma revisão da bibliografia com respeito ao papel dos principais elementos de liga adicionados aos aços HP-modificados e a sua relação com a microestrutura e as propriedades de fluência.

2.4.1. Papel dos elementos de liga de adição e elementos residuais

O desempenho em serviço das ligas do tipo HP, no que se refere à ductilidade, resistência mecânica e resistência à fluência, é reconhecidamente influenciado pela presença dos elementos de liga de adição e elementos residuais [11]. Os elementos residuais são aqueles propositalmente ou circunstancialmente agregados à liga durante a fusão através da reciclagem de matéria-prima, de matéria-prima virgem ou como resultado de reações com o refratário do forno. Em geral encontram-se em pequenas quantidades, mas desempenham importante papel nas propriedades essenciais para o serviço em altas temperaturas. Por outro lado, os elementos de liga de adição são aqueles presentes em maiores quantidades e que, tradicionalmente, tem funções bem estabelecidas neste tipo de material, sejam por proporcionar aumentos de resistência mecânica ou por neutralizarem certos elementos ou fases deletérias. Neste texto, será apresentada a influência dos principais elementos de adição presentes nos aços HP-modificados (C, Nb, Ti e Si), bem como a influência do ítrio, presente como elemento de liga em teores residuais propositalmente adicionado.

A manutenção da estabilidade estrutural e mecânica durante a operação em serviço de componentes que operam sob altas temperaturas em condições de fluência, em uma visão simplista, depende basicamente do bloqueio ao deslizamento de contornos de grão e da movimentação de discordâncias. Sendo assim, a adição de elementos formadores de carbonetos mais estáveis ao coalescimento que os carbonetos de cromo tais como Nb, Ti e Zr pode produzir um aumento substancial na resistência a fluência em casos onde predomine o mecanismo de fluência por movimentação de discordâncias [11].

Wang e outros [12] estudaram os efeitos do teor de carbono na microestrutura e propriedades de aços HP modificados ao nióbio. Naturalmente, o carbono desempenha papel importante na microestrutura e nas propriedades de fluência, na medida em que o teor de carbono influencia diretamente na fração volumétrica dos carbonetos eutéticos precipitados nestes aços na condição bruta de fusão e na fração dos carbonetos secundários precipitados a altas temperaturas. As ligas utilizadas neste trabalho apresentavam teores de Nb variando de 0,89 a 0,93, desta forma, observou-se que o teor de carbono influencia somente na fração volumétrica de Cr_7C_3 , visto que a solubilidade do Nb na austenita é de apenas de 0,5% em peso, sendo assim, na solidificação do aço,

praticamente todo o Nb se precipita na forma de NbC, de tal sorte que a fração de NbC precipitado é função somente do teor de Nb [12]. Wang [12], observou que após o envelhecimento a 1100°C por tempos variando de 10 a 200h, os carbonetos eutéticos do tipo Cr_7C_3 coalesceram mais rápido na liga contendo 0,56%C em comparação à liga contendo 0,44%C. Com relação às propriedades de fluência, Wang [12] observou que o aumento do teor de carbono proporciona uma redução na taxa de fluência, este comportamento é devido ao aumento da fração de carbonetos eutéticos nos contornos de grão, sendo estes carbonetos efetivos obstáculos ao deslizamento de contornos e à movimentação de discordâncias [12]. A dureza das ligas também variou com o aumento do teor de carbono, na medida em que a fração volumétrica dos precipitados eutéticos aumenta proporcionalmente, a dureza segue esta tendência. Nas amostras envelhecidas, o mesmo ocorre visto que a fração dos precipitados secundários também cresce com o teor de carbono [12].

Honeycombe [13] caracterizou a microestrutura de aços HK-40 no estado bruto de solidificação e também após ensaios de fluência. No estado bruto de fusão o autor observou a presença de precipitados de carbonetos de cromo do tipo M_7C_3 na região interdendrítica e nos contornos de grão, não sendo observada qualquer tipo de precipitação na matriz austenítica. A análise em MET das amostras nesta mesma condição revelou a presença de um emaranhado de discordâncias de alta densidade na região dos contornos interdendríticos. A presença desta alta densidade de discordâncias foi atribuída ao processo de fundição por centrifugação que provoca a deformação da matriz austenítica, a tensão necessária para esta deformação é proveniente da força centrífuga bem como da diferença entre o coeficiente de expansão térmica dos carbonetos eutéticos e da matriz que induzem deformação local próxima aos contornos interdendríticos [13].

Ao observar as amostras após ensaios de fluência, o autor [13] observou basicamente três alterações microestruturais: coalescimento dos carbonetos eutéticos; evolução da estequiometria dos carbonetos de M_7C_3 para $M_{23}C_6$ e ocorrência de fina precipitação secundária de carbonetos na matriz austenítica. Com relação às propriedades de fluência dos aços HK40, o autor [13] sugere que a precipitação secundária de carbonetos é o principal fator responsável pela resistência à fluência deste material, isto por que estes atuam como eficiente barreira à movimentação de

discordâncias [13]. De fato, esta precipitação secundária ocorre preferencialmente em falhas de empilhamento e em locais com alta densidade de discordâncias [13]. Entretanto, comparativamente aos diversos tipos de carbonetos existentes nestas ligas, os carbonetos de cromo do tipo $M_{23}C_6$ são os menos efetivos a altas temperaturas pois coalescem facilmente. Este fato advém da facilidade de difusão do cromo na austenita em comparação ao vanádio, nióbio e titânio que formam predominantemente carbonetos mais estáveis do tipo MC. Esta desvantagem dos carbonetos de cromo em relação aos demais é compensada pela habilidade do Cr em formar uma grande fração volumétrica de carbonetos em razão da sua alta solubilidade na austenita a altas temperaturas além da grande quantidade de Cr adicionada nestes materiais em comparação aos pequenos teores dos demais elementos formadores de carbonetos [13]. Desta forma, mesmo sendo mais grosseiros que os precipitados do tipo MC, os precipitados do tipo $M_{23}C_6$ têm reduzido espaçamento médio entre partículas, o que torna mais difícil a movimentação de discordância.

Na segunda parte do trabalho de Honeycombe [14], o autor mostrou que a adição combinada dos elementos Nb, Zr e Ti em aços inoxidáveis fundidos por centrifugação contribui para uma melhora significativa na resistência à fluência e na ductilidade destes materiais, tendo em vista a ocorrência da substituição parcial dos carbonetos de Cr do tipo $M_{23}C_6$ por carbonetos complexos do tipo MC formados pelos elementos Nb, Ti e Zr. Segundo conclusões do autor, por possuir uma maior afinidade pelo carbono, o Nb compete com o Cr na formação de carbonetos. Esta parcial substituição é interessante na medida em que mantém um maior teor de cromo em solução sólida na matriz. Além disso, estes precipitados complexos do tipo $(NbZrTi)C$ são muito estáveis ao coalescimento, permanecendo dispersos finamente no interior dos grãos austeníticos mesmo sob condições de fluência [14]. Neste trabalho [14], os teores dos elementos Nb, Ti e Zr eram de 0,82, 0,21 e 0,26% em peso respectivamente, sendo utilizada uma outra liga modificada apenas ao Nb (1,6% em peso) para fins de comparação com a microestrutura e as propriedades da liga modificada ao Nb, Ti e Zr. Na observação das amostras na condição como fundida, foram identificadas duas fases presentes, carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ similar aos carbonetos precipitados no aço HK do trabalho anterior [13] e precipitados do tipo MC muito mais finos que os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ [14]. Entretanto, comparativamente, na liga modificada somente ao Nb, a precipitação na matriz ficou limitada a certas regiões dos grãos austeníticos, enquanto

que na liga modificada ao Nb, Ti e Zr a precipitação ocorreu em praticamente toda a matriz austenítica. Este fato pode explicar o aumento da resistência à fluência desta liga em comparação a liga modificada somente ao Nb [14].

Corroborando a observação anterior a respeito da alta estabilidade estrutural dos carbonetos do tipo MC, Honeycombe [14], ao observar em MET amostras submetidas a longos tempos de ensaios de fluência (> 3000h a 900°C) constatou que o coalescimento destas partículas de MC é muito lento, pois estas permaneciam ainda muito finas mesmo depois de alguns milhares de horas sob condições de fluência. Em um resumo dos dois trabalhos apresentados pelo autor [13, 14] podem-se tirar as seguintes conclusões: a morfologia dos precipitados eutéticos foi sendo gradativamente modificada, se tornando mais complexa, na medida em que potentes elementos formadores de carbonetos foram sendo adicionados a estas ligas e a resistência à fluência acompanhou esta mudança de morfologia, sendo esta aumentada substancialmente; os carbonetos do tipo MC são muito mais finos que os do tipo $M_{23}C_6$ e são muito mais estáveis ao coalescimento; o aumento da complexidade dos carbonetos do tipo MC passando de uma composição mais simples do tipo NbC para uma composição mais complexa do tipo (NbZrTi)C tem um efeito benéfico na estabilidade estrutural destes carbonetos sob altas temperaturas proporcionando um aumento na resistência à fluência. Outra observação feita pelo autor [14] é de que a nas ligas modificadas somente ao Nb a precipitação de carbonetos associadas à falhas de empilhamento não ocorreu, sendo este tipo de precipitação encontrada nas ligas modificadas ao Nb, Ti e Zr. A presença do titânio parece influenciar diretamente na precipitação nas falhas de empilhamento.

Após vários estudos sobre aços HK, na década de 90 começaram a ser publicados estudos dos efeitos da adição de elementos de liga em aços HP (25Cr35Ni), os quais possuem maiores teores de Cr e Ni em comparação aos aços HK.

Seguindo esta linha de pesquisa, Soares e outros [15, 16] estudaram a influência da adição de Nb em quatro aços HP-modificados com diferentes teores de Nb (0%, 0,69%, 1,23% e 1,97%). As amostras foram envelhecidas artificialmente em diferentes temperaturas (700, 900 e 1100°C) por 1000h e então caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão, além da realização de ensaios de fluência em corpos de prova envelhecidos. Os resultados indicaram que a adição de Nb induz a ocorrência da

fragmentação da rede primária de carbonetos de cromo além da modificação gradual da estequiometria destes carbonetos, evoluindo de M_7C_3 para $M_{23}C_6$ com o aumento do teor de Nb, como mostra a Figura 11. Esta modificação é resultado do fato já mencionado por Honeycombe [14] e corroborado por Barbabela e outros [15, 16, 17] de que o Nb tem maior afinidade pelo carbono do que o Cr, de tal sorte que durante a solidificação praticamente todo o Nb é consumido na formação de carbonetos do tipo MC, desta forma o teor de Cr em solução sólida na matriz austenítica é aumentado consideravelmente e conseqüentemente é também aumentada a relação Cr/C dando condições para a modificação estequiométrica supracitada. Além disso, mesmo com a diminuição do teor de Cr das ligas na medida em que o teor de Nb era aumentado, este comportamento foi observado.

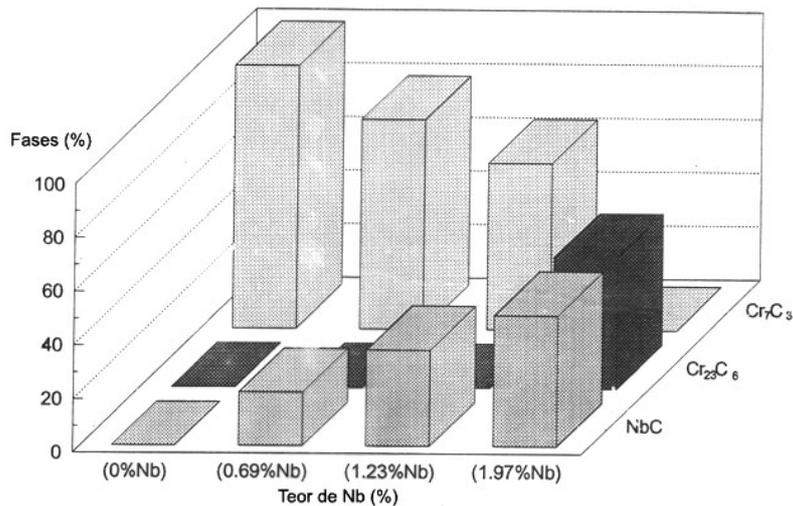


Figura 11: Diagrama da variação da fração em peso de cada tipo de carboneto com o aumento do %Nb na condição como fundida [15].

Ainda em trabalho de Soares [15], a caracterização das amostras envelhecidas permitiu tirar algumas conclusões a saber: a adição de Nb retarda a ocorrência da precipitação secundária e o coalescimento destes como resultado do envelhecimento; a fragmentação da rede primária é mais acentuada com o aumento do teor de Nb; os carbonetos de Nb sofrem de uma instabilidade na faixa de temperaturas que vai de 700 a 1000°C podendo ocorrer uma transformação “in situ” de NbC em fase G, que é um siliceto de Ni e Nb ($Ni_{16}Nb_7Si_6$) com estrutura cúbica de faces centradas e com parâmetro de rede de 1,13nm.

Com relação às propriedades mecânicas a altas temperaturas dos aços modificados ao Nb, particularmente as propriedades de fluência, os resultados indicaram um aumento no tempo de ruptura das amostras envelhecidas em comparação às amostras na condição como fundida. Isto pode ser conseqüência da ocorrência da extensiva e fina precipitação secundária de carbonetos em razão do envelhecimento, além da fragmentação da rede de carbonetos primários resultante da adição do Nb. O pico nas propriedades de fluência (tempo de ruptura e taxa mínima de fluência) foi atingido para as amostras envelhecidas à 700°C, sendo a amostra com adição de 1,23%Nb aquela que apresentou as melhores propriedades. Em contraste, a amostra com 1,97%Nb apresentou as piores propriedades nesta condição (envelhecida a 700°C por 1000h). Este resultado é atribuído à diminuição da fração volumétrica de precipitados secundários, resultante do elevado teor de Nb deste material, já que foi constatado que o Nb retarda o surgimento da precipitação secundária. Está claro, no entanto, que mesmo esta amostra (1,97%Nb) ainda sim apresenta melhores propriedades de fluência quando comparada com aquela sem adição de Nb, comprovando o fato de que é benéfica para as propriedades de fluência a adição deste elemento [15]. Em contrapartida, os resultados de ensaios de fluência nas amostras envelhecidas a 900°C indicaram uma superioridade daquela com adição de 1,97%Nb. A explicação para tal fato reside em dois pontos: à fragmentação da rede de carbonetos primários e ao retardo no coalescimento dos precipitados secundários. Outra observação feita nestes trabalhos de Soares [15, 16] é que a fração volumétrica de fase G, resultante da transformação “in situ” do NbC, parece permanecer constante independente do %Nb adicionado, o que permite concluir que as diferenças nas propriedades de fluência entre as amostras com diferentes teores de Nb estão relacionadas somente à precipitação secundária e à fragmentação da rede de carbonetos primários, sendo possível até afirmar que a fase G não tem efeitos negativos nas propriedades de fluência, embora esta afirmação seja contestada por outros autores como será visto mais adiante. Estes trabalhos [15, 16] deixaram bastante claro a forte influência microestrutural nas propriedades mecânicas a altas temperaturas destes materiais, assim como contribuiu para o bom entendimento do papel do nióbio na microestrutura e propriedades desta classe de materiais.

Em trabalho mais recente de Colás e outros [17], foi estudado os efeitos do envelhecimento a 750°C por 1008h em um aço HP-40 modificado ao Nb (0,2%). A partir da observação em MEV de amostras envelhecidas por apenas 168h, foi detectada

a presença de precipitados secundários na forma de pequenas agulhas. Estas agulhas foram identificadas por EDS e tratava-se de carbonetos de cromo do tipo $M_{23}C_6$. Segundo os autores [17], estas agulhas têm a tendência de crescer ao longo de direções bem definidas. Em trabalho anterior de Soares [18], ao observar micrografias de MET de aços HP-modificados ao Nb envelhecidos a 1100°C , o autor constatou que alguns carbonetos secundários apresentavam uma relação com a matriz do tipo $[110]_{\text{carbonetos}} // [110]_{\text{matriz}}$, a morfologia acicular de alguns precipitados secundários foi atribuída a maior relação Cr/C em aços com teores moderados de Nb, pois com a adição de Nb, mais cromo fica disponível em solução sólida dada a maior afinidade do carbono pelo nióbio [16, 18]. No trabalho de Colás [17], comparando-se com as amostras envelhecidas por 1008h (7 semanas) poucas modificações foram observadas na microestrutura, a não ser a mudança na tonalidade de cinza dos carbonetos de nióbio quando observados em MEV no modo de elétrons retroespalhados. Esta mudança de tonalidade ocorre devido a transformação do NbC em fase G, como comprovaram os espectros de EDS tomados sobre estas partículas em diferentes tempos de envelhecimento, corroborando assim os estudos anteriores de Soares [15, 16]. Nestes aços, os carbonetos secundários de cromo não sofrem qualquer alteração estequiométrica como resultado do envelhecimento das amostras, este fato já havia sido levantado por Soares [15] e fica bem ilustrado na Figura 12 obtida pelo autor [17].

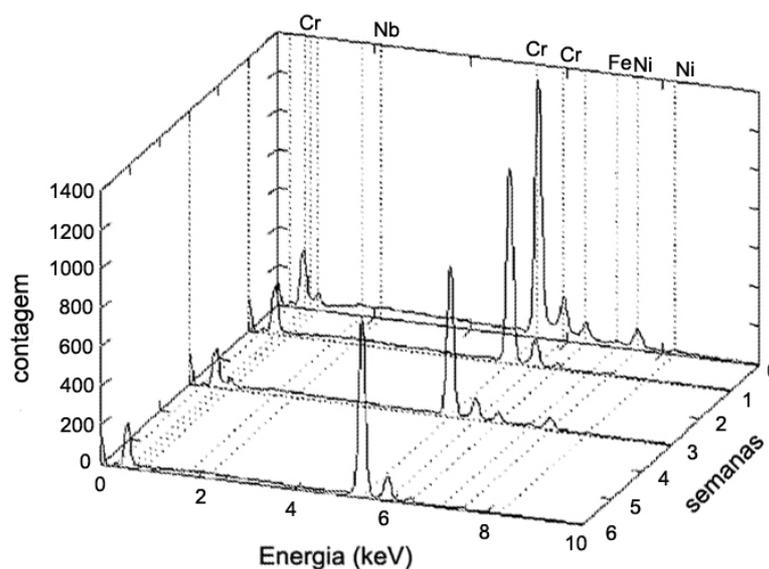


Figura 12: Espectro de EDS dos carbonetos de cromo do tipo $Cr_{23}C_6$ em função do tempo de envelhecimento, adaptado de Colás [17].

Com relação à evolução da fração dos carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ precipitados durante o envelhecimento, o autor [17] apresentou uma curva da cinética de precipitação do carboneto de cromo do tipo $Cr_{23}C_6$ a $750^{\circ}C$ para um aço HP40 + Nb e para o aço inoxidável AISI 308. Nesta curva pode-se observar que uma fração de mais de 70% dos carbonetos são precipitados em um curto intervalo de tempo de 168h (1 semana) a $750^{\circ}C$, a curva pode ser vista na Figura 13 a seguir. As linhas verticais são os tempos de envelhecimento realizados pelo autor.

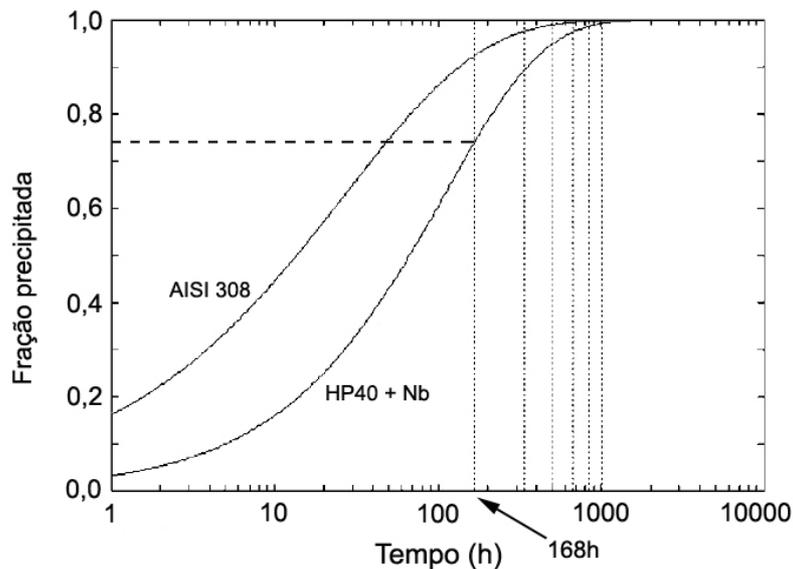


Figura 13: Curva da cinética de precipitação do $Cr_{23}C_6$ para um aço HP40 + Nb e para o aço AISI 308 a $750^{\circ}C$, adaptado de Colás [17].

Quanto os efeitos da adição de Ti nestes materiais, diversos estudos têm sido realizados a fim de identificá-los. Em recente trabalho de Ribeiro e outros [6, 19] foi estudado os efeitos da adição combinada de Nb e Ti em aços HP-modificados. Neste trabalho foram fabricadas duas ligas nomeadas de liga N e liga T, onde foram adicionados 1,34%Nb somente e adição combinada de 0,78%Nb e 0,04%Ti. As amostras foram caracterizadas nas condições como recebida e envelhecida por 1000h a $900^{\circ}C$. Os resultados indicaram que a adição combinada de Nb e Ti nas proporções citadas promove o refino da microestrutura que é traduzido em uma rede de carbonetos primários de cromo mais fragmentada na condição como fundida, principalmente quando comparada com a microestrutura da liga modificada apenas ao Nb a qual apresenta-se mais grosseira. Estas características podem ser observadas na Figura 14 e

na Figura 15 onde estão apresentadas as micrografias obtidas por Ribeiro [19] em microscópio ótico em baixos aumentos, referentes às ligas N e T respectivamente. Pode-se observar claramente que na liga modificada ao Nb (Figura 14) a rede de carbonetos primários na região interdendrítica é mais contínua comparativamente à liga modificada ao Nb e ao Ti (Figura 15) onde esta se revela bastante descontínua como resultado da adição de Ti [19].

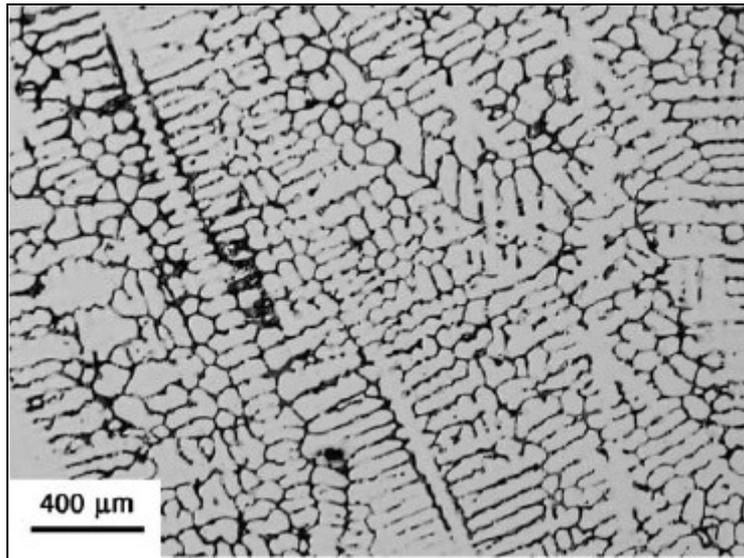


Figura 14: Microestrutura vista ao microscópio ótico da liga modificada ao Nb [19].

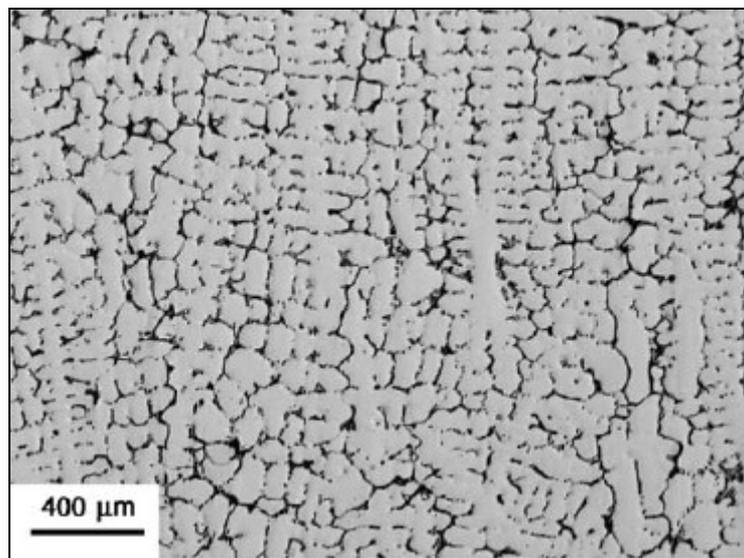


Figura 15: Microestrutura vista ao microscópio ótico da liga T [19].

Do ponto de vista das propriedades de fluência a rede de carbonetos primários na configuração apresentada pela liga N (modificada ao Nb) é mais suscetível à

propagação de danos resultantes da fluência, como vazios e microtrincas, tendo em vista que a rede contínua de carbonetos de cromo é um caminho preferencial. Já na liga T, a configuração apresentada, mais fragmentada e menos contínua, é mais indicada para suportar as condições operacionais impostas a estes materiais em equipamentos como os fornos de reforma a vapor d'água por exemplo, de modo que danos devidos à fluência, uma vez formados, terão maior dificuldade em propagar-se.

Após o tratamento térmico de envelhecimento, a microestrutura dos aços modificados ao Nb e Ti, quando observada em microscópio eletrônico de varredura, apresentou uma fina e bem distribuída precipitação secundária na região interdendrítica. Na liga N a precipitação secundária se mostrou mais grosseira e foi observado a presença de precipitados com morfologia acicular, de modo semelhante ao observado por Colás [17]. A Figura 16 e a Figura 17 mostram a microestrutura das ligas N e T respectivamente, na condição envelhecida, vistas ao MEV utilizando um detector de elétrons retroespalhados [6, 19]. A fim de avaliar a evolução das fases resultantes do tratamento térmico de envelhecimento, Ribeiro [6, 19] promoveu a caracterização das ligas N e T em microscópio eletrônico de transmissão utilizando uma sonda de EDS. Com esta análise pôde-se constatar que a precipitação secundária em ambas as ligas era composta por carbonetos de cromo do tipo $M_{23}C_6$. Além disso, ficou comprovado que na liga N, grande fração dos carbonetos de nióbio foram transformados em fase G devido a instabilidade estrutural do NbC na faixa de temperaturas de 700 a 1000°C como citado anteriormente, confirmando os resultados obtidos por Soares e outros [7, 15, 16, 17].

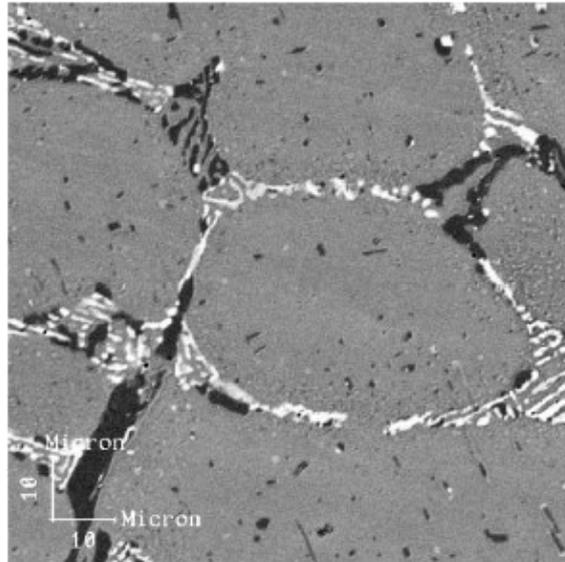


Figura 16: Microestrutura da liga modificada ao Nb na condição envelhecida [6].

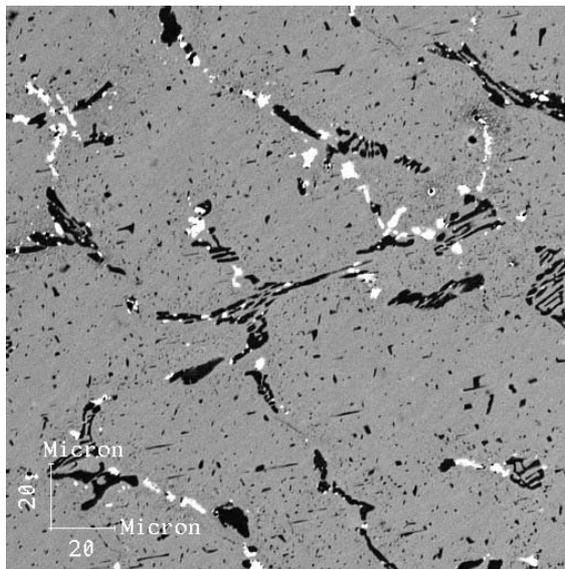


Figura 17: Microestrutura da liga modificada ao Nb e ao Ti na condição envelhecida, Ribeiro [6].

Por outro lado, na liga T, esta transformação do (NbTi)C em fase G ainda está longe de se completar mesmo após prolongado tempo de envelhecimento. A Figura 18 mostra uma imagem de MET em campo claro da liga T na condição envelhecida, onde se observam os precipitados secundários (S-Cr) finamente distribuídos e com morfologia cuboidal, observa-se também precipitados primários (P-Cr), além de um carboneto misto (NbTi)C parcialmente transformado, com a fase G ao seu redor. Esta imagem possibilitou o autor concluir que a transformação do (NbTi)C em fase G ocorre “in situ” e é controlada pela saída do carbono e do titânio e pela incorporação do Ni e do

Si ao carboneto, de modo que a adição de Ti retarda esta transformação visto que na liga N, modificada somente ao Nb, esta transformação ocorreu em quase totalidade dos carbonetos, e na liga T esta transformação não se completou como indica a imagem mostrada na Figura 18.

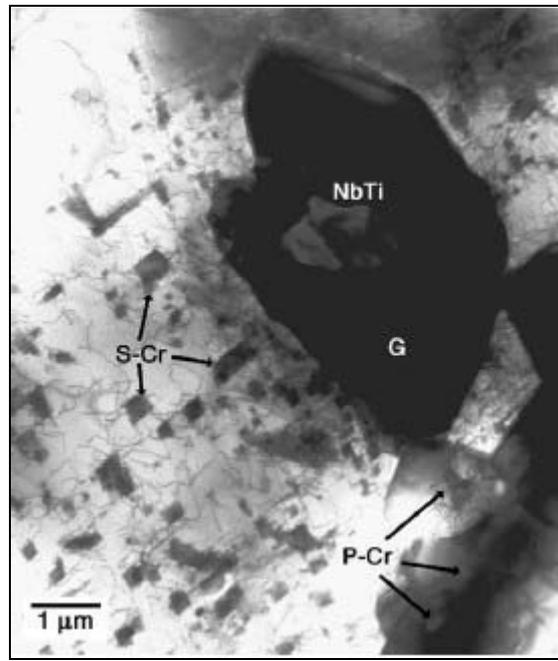


Figura 18: Carboneto misto (NbTi)C parcialmente transformado em fase G, carbonetos de cromo primários (P-Cr) e secundários (S-Cr) e fase G [19].

Conforme conclusões de Honeycombe [14], o aumento da complexidade dos carbonetos MC quando passam da composição NbC para (NbTiZr)C aumenta substancialmente a estabilidade estrutural dos precipitados a altas temperaturas, desta forma, esta conclusão de Ribeiro [6, 19] só vêm corroborar as conclusões de que a adição de Ti aos aços inoxidáveis fundidos é extremamente benéfica no que diz respeito às propriedades destes aços sobretudo a altas temperaturas. Para reforçar a hipótese formulada por Ribeiro [6, 19], podemos nos reportar ao trabalho de Ibañez [20] onde foi estudado os efeitos da adição de Si na microestrutura de aços HP-modificados. Neste trabalho ficou comprovado que a transformação do NbC em fase G é fortemente dependente do teor de Si na liga, visto que na liga com maior teor de Si (2,62%Si), após o tratamento térmico de envelhecimento, quase que a totalidade dos carbonetos de Nb foi transformada em fase G. Em contrapartida na liga com menor teor de Si (1,84%Si) esta transformação mostrou-se incompleta. Retornando agora ao trabalho de Ribeiro [6,

19] e destacando os teores de Si nas ligas N e T utilizadas neste trabalho, nota-se claramente a influência do Ti frente à transformação do (NbTi)C em fase G. Isto é, na liga N, sem Ti, o teor de Si (1,67%Si) é menor do que na liga T com 1,91%Si, mas ainda assim na liga T a transformação do (NbTi)C em fase G foi retardada, evidenciando o efeito do Ti e suplantando os efeitos do Si em facilitar esta transformação como mostrado por Ibañez [20]. Por outro lado, há de se destacar o maior teor de Nb na liga N (1,34%Nb) de modo que ficou comprovado no trabalho de Soares e outros [15, 17] que o Nb também exerce papel importante nesta transformação.

Com relação às propriedades mecânicas de tração a altas temperaturas (900°C), segundo Ribeiro [6] a adição combinada de Nb e Ti parece não contribuir para uma melhora significativa destas propriedades, visto que não foi observada uma melhora significativa comparativamente à liga modificada apenas com Nb (liga N). Em contrapartida, os ensaios de fluência nas duas ligas indicaram um aumento considerável do tempo de ruptura da liga modificada com Ti [6, 19]. Estes resultados se devem a vários fatores: fragmentação da rede primária de carbonetos de cromo, precipitação secundária de carbonetos de cromo mais homogênea e finamente dispersa, e um terceiro fator de extrema importância, a estabilidade estrutural dos carbonetos mistos de Nb e Ti frente à transformação em fase G, já que estes foram apenas parcialmente transformados nesta liga. Estes resultados se opõem às afirmações feitas por Barbabela [15, 16] de que a presença da fase G não compromete a vida em fluência dos aços HP-modificados. Segundo Ribeiro [6], a interface matriz/fase G funciona como sítios para nucleação de vazios de fluência. Neste sentido, mostra que a transformação “in situ” do NbC em fase G ocorre com um aumento de volume já que o parâmetro de rede da fase G (1,122 nm) é maior que o parâmetro de rede do NbC (0,411 nm), o que produz um aumento da energia interfacial entre a fase G e a matriz [6, 19].

Segundo o autor [6], a precipitação secundária na forma de agulhas fragilizantes, observada na liga modificada apenas com Nb ocorre devido o excesso de Cr em solução e da combinação deste elemento com o C expulso durante a transformação NbC em fase G. Por esta razão, nas ligas modificadas apenas com Nb, recomenda-se que o teor de Cr seja controlado para evitar essa morfologia de precipitação como já discutido no trabalho de Soares e colaboradores [15, 16, 18]. Nas ligas modificadas com Nb e Ti isto não ocorre tendo em vista que esta transformação é retardada e o Cr presente na matriz

precipita na forma de carbonetos secundários finamente dispersos, durante o envelhecimento, o que é essencial para um aumento da vida em fluência destes materiais.

Em trabalho de Piekarski [21] de modo semelhante ao trabalho de Ribeiro [19], foram estudados os efeitos da adição de Nb e Ti em aços inoxidáveis austeníticos (30Ni-18Cr). Apesar de se tratar de material distinto do aço HP-modificado, os efeitos da adição combinada de Nb e Ti foram bastante semelhantes aos apresentados por este material. Os resultados apresentados pelo autor [21] indicaram que a adição destes elementos dá origem à uma microestrutura mais refinada e bastante distinta daquela apresentada pelo aço não modificado. Na condição envelhecida (900°C por 300h), não foi observada a presença dos finos precipitados secundários na região interdendrítica tal como nos aços HP-NbTi, de modo que o autor sugere que todo o carbono tenha sido consumido na formação e no coalescimento dos precipitados primários eutéticos [21]. Por outro lado foi detectada a presença de fase G na interface dos carbonetos primários com a matriz circundando carbonetos do tipo (NbTi)C denotando uma transformação parcial desta fase tal como no trabalho de Ribeiro [19]. Análises de raio-x nestas amostras modificadas ao Nb e Ti confirmaram a presença das seguintes fases: carbonetos do tipo MC, $M_{23}C_6$ e fase G. Como prova mais que suficiente da presença da fase G nestas amostras, o autor [21] obteve o parâmetro de rede desta suposta fase e obteve o valor de 1,12nm, sendo este o mesmo valor encontrado por Soares [15] e Ribeiro [19] como já fora mostrado.

Em trabalho de Ibañez e outros [20] foi estudado o efeito do teor de silício na microestrutura de aços HP-modificados. Para caracterizar os efeitos deste elemento, foram fabricados dois tubos de aço HP-modificados, ambos com 1,97%Nb e diferentes teores de Si, sendo um com 2,62%Si (liga A) e outro com 1,84%Si (liga B) em peso. A microestrutura de ambas as ligas apresentou uma grande fração volumétrica de NbC com morfologia lamelar, chamada também de estrutura de escrita chinesa, e uma rede de carbonetos de cromo do tipo Cr_7C_3 , na condição como fundida. A Figura 19 ilustra as microestruturas vistas ao microscópio ótico das duas ligas produzidas neste trabalho analisadas na condição bruta de fusão [20].

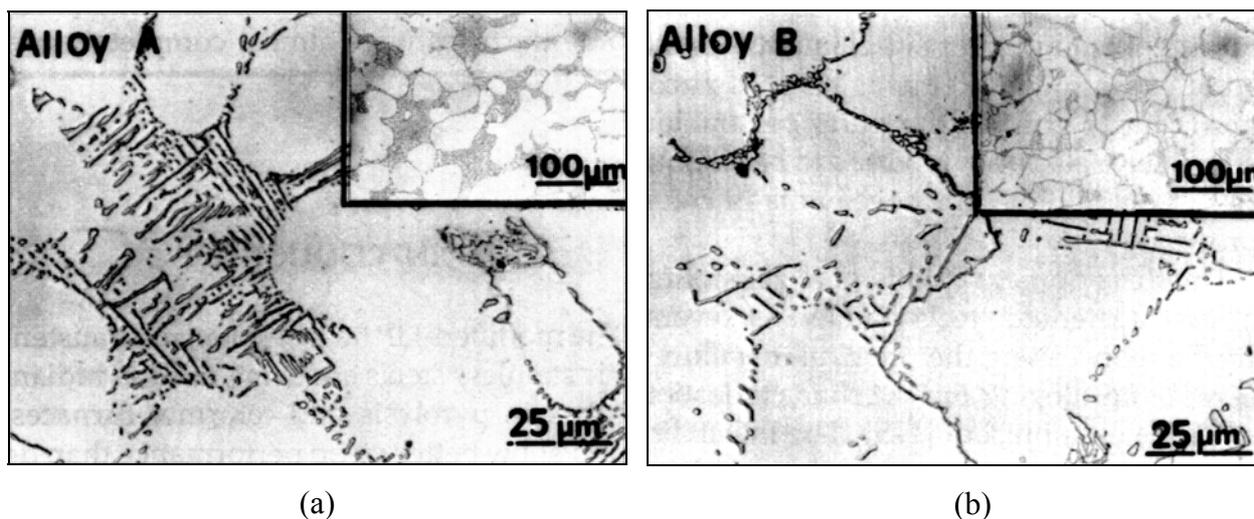


Figura 19: Microestrutura vista em microscópio óptico, ilustrando o efeito do Si em aços HP-modificados; (a) liga A (2,62% Si) e (b) liga B (1,84% Si), [20].

Após o envelhecimento, a 900°C por 1000h, a fina estrutura lamelar de NbC modificou-se para uma estrutura com morfologia mais coalescida, a rede primária de Cr_7C_3 foi totalmente transformada para carbonetos do tipo $Cr_{23}C_6$, e ocorreu intensa precipitação secundária de carbonetos de cromo na região interdendrítica. Espectros de raios-X indicaram a presença da fase G ($Ni_{16}Nb_6Si_7$) em amostras na condição envelhecida e uma diminuição dos picos correspondentes ao NbC. Na amostra com maior teor de Si o pico correspondente ao NbC praticamente desapareceu, indicando a quase total transformação $NbC \rightarrow$ fase G. Esta afirmação foi comprovada pela observação das amostras em MET onde se verificou que somente pequenas partículas de NbC estavam presentes. No mesmo trabalho [20], foi apresentada a curva TTT para transformação do NbC em fase G para as duas ligas produzidas e para uma terceira liga com 1,63% Si, a Figura 20 apresenta esta curva onde se pode observar que o aumento do %Si desloca a curva TTT para a esquerda, isto é, diminui-se o tempo necessário para a formação da fase G. Deste modo concluiu-se que a transformação $NbC \rightarrow$ fase G é dependente do teor de Si e, segundo os autores, também do teor de Nb. Isto pode ser devido à grande quantidade de Si necessária para reagir e formar a fase G. Quanto aos efeitos do Si nas propriedades dos aços HP-modificados pode-se destacar a resistência à carburação que é aumentada com o teor de Si no material.

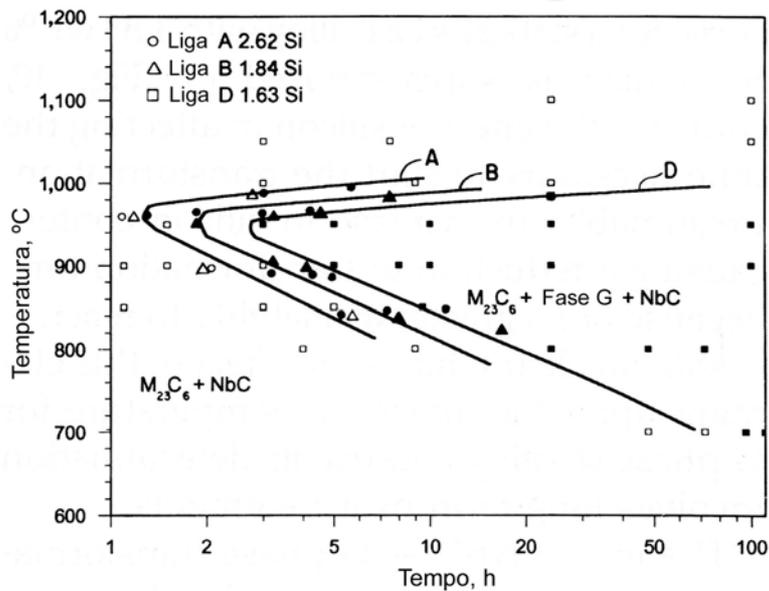


Figura 20: Curva TTT para a transformação $NbC \rightarrow$ fase G, obtida através de dados de difração de raios-X [20].

No que se refere aos efeitos dos elementos residuais em aços HP, pode-se citar os metais alcalinos terrosos, os metais de terras raras e o háfnio que desempenham funções de desoxidantes e/ou dessulfurantes [11]. Os metais de terras raras são subdivididos em dois grupos: o grupo do cério e o grupo do ítrio. Estes metais, quando adicionados em aços inoxidáveis fundidos em pequenas concentrações são benéficos, particularmente para longos tempos de exposição a altas temperaturas. A presença destes elementos pode melhorar a ductilidade a quente, o limite de resistência à tração e a resistência à fluência [11]. Neste texto, no que se refere às terras raras, nos limitaremos a discutir os efeitos do ítrio, tendo em vista que é este um dos objetivos da dissertação.

Poucos trabalhos foram publicados e muito pouco ainda se sabe a respeito do verdadeiro papel do ítrio enquanto elemento modificador da microestrutura dos aços HP-modificados. Entretanto, em aços carbono, o ítrio e outros elementos de terras raras são adicionados com a finalidade de refino da liga, partindo do princípio bem estabelecido da alta afinidade destes elementos com impurezas contidas no aço particularmente enxofre e fósforo. Em 1986 Efimenko e colaboradores [22] publicaram um estudo inicial sobre os efeitos da adição de ítrio na microestrutura e propriedades mecânicas de aços carbono-manganês. Os primeiros resultados indicaram a redução dos teores de enxofre e fósforo dos aços na medida em que o teor de ítrio era aumentado.

Este resultado já era esperado visto que os elementos de terras raras e particularmente o ítrio têm alta afinidade química com o enxofre e o fósforo, conforme citado anteriormente. Segundo dados da publicação, a adição de 0,21%Y em peso reduz o teor de enxofre em mais de quatro vezes. Além disso, o ítrio promove o aumento da fluidez do metal líquido facilitando a fusão e a remoção das impurezas no topo do lingote [22]. Outro resultado bastante significativo deste trabalho, é a ação do ítrio como modificador da macroestrutura dos lingotes fundidos, isto é, os resultados indicaram que nos aços com até 0,08%Y em peso a estrutura dendrítica grosseira é praticamente eliminada, dando lugar a uma estrutura de grãos uniformes em toda a seção transversal do lingote [22]. O tamanho de grão da ferrita diminuiu de um valor médio de 18 para 10 μ m com a adição de ítrio em teores na faixa de 0,08% em peso. Com relação aos efeitos do ítrio na microestrutura dos aços carbono, o autor observou que este elemento tem um efeito muito complexo. Em quantidades de até 0,08%, o ítrio atua como estabilizador da perlita, isto é, se num aço com 0,3%C e sem adição de ítrio a fração volumétrica de perlita é aproximadamente 30%, para uma pequena adição de 0,045%Y esta fração aumenta para 70% para a mesma concentração de carbono. Entretanto, para teores maiores que 0,08%, o aumento do teor de ítrio provoca a diminuição da fração de perlita, de tal sorte que para um aço com adição de 1,6%Y a microestrutura é composta basicamente por ferrita com raras ilhas de perlita [22]. Além de diminuir a fração de perlita, ocorre o surgimento de uma nova fase rica em ítrio, que segundo o autor, análises com raio-x revelaram tratar-se de um carboneto de ítrio com estequiometria desconhecida à época [22]. A formação destes carbonetos explica a redução da fração volumétrica de perlita. Um resultado, que em parte motiva esta dissertação, foi à constatação de que o ítrio promove a mudança na morfologia da estrutura perlítica, isto é, as lamelas de cementita (Fe_3C) nas colônias de perlita perdem a uniformidade da sua orientação devido à ocorrência da fragmentação das mesmas. Para concentrações de ítrio maiores que 0,4% as ilhas de perlita adquirem uma estrutura granular [22]. Talvez, este efeito do ítrio de fragmentar o carboneto de ferro (cementita) nos aços carbono, se repita através dos mesmos mecanismos nos aços inoxidáveis fundidos HP e seja responsável pela fragmentação (refino) da estrutura dos carbonetos eutéticos de cromo ($M_{23}C_6$) conferindo-lhes atrativas propriedades de fluência como será visto adiante.

As mudanças microestruturais provocadas pelo ítrio são acompanhadas de uma mudança no parâmetro de rede da ferrita e nos valores de microdureza [22]. Adições de

ítrio na faixa de 0,025 a 0,16%Y provocam a diminuição da dureza e do parâmetro de rede da ferrita, visto que nestes teores o ítrio se combina facilmente com o enxofre do aço e reduz a sua quantidade em solução sólida. Já para teores na faixa de 0,16 a 0,21%Y o efeito é contrário e o parâmetro de rede da ferrita aumenta, sugerindo uma dissolução de ítrio no ferro- α aumentando assim a microdureza da ferrita e da perlita. Para concentrações mais elevadas de ítrio, o parâmetro de rede da ferrita diminui monotonicamente devido ao início da reação do ítrio com o carbono para formar carbonetos, e conseqüentemente a microdureza tanto da ferrita quanto da perlita diminuem [22].

Ainda neste trabalho [22], o autor observou os efeitos do ítrio em modificar as temperaturas críticas de transformação dos aços C-Mn (temperaturas Ac_1 e Ac_3). Resultados indicaram que o ítrio não modifica a temperatura Ac_1 , contudo, o aumento do %Y na faixa de 0,04 a 0,08% diminui Ac_3 consideravelmente. Como esperado, a adição de ítrio até 0,08% desloca curva de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ para a direita, efeito similar à maioria dos elementos de liga, isto é, aumenta o período de incubação da austenita. Entretanto, para maiores teores de ítrio o efeito é o contrário, isto é, ocorre a diminuição deste período de incubação [22]. As razões para esta inversão podem ser: o ítrio se combina com o carbono formando carbonetos diminuindo assim o teor deste elemento em solução sólida ou a nucleação da ferrita ocorre a partir de fases contendo ítrio que não se dissolvem na austenita e atuam assim como núcleos para a formação da ferrita [22].

Com relação às propriedades mecânicas de tração e tenacidade ao impacto, constatou-se que para pequenas adições de até 0,08% as propriedades são beneficiadas, entretanto, maiores adições na faixa de 0,4 a 1,6% causam a abrupta fragilização do aço possivelmente devido à formação de inclusões não metálicas como sulfetos e fosfatos [22]. O autor então concluiu que para aços C-Mn o teor ótimo de ítrio é em torno de 0,08% em peso [22].

A explicação sugerida pelo autor [22] para os efeitos do ítrio como refinador da microestrutura para teores relativamente baixos (até 0,08%), reside no fato dos efeitos deste elemento na cinética da transformação $\gamma \rightarrow \alpha$, ou seja, já que o ítrio aumenta o

tempo de incubação da austenita, esta se decompõe em ferrita em temperaturas mais baixas que o habitual, por essa razão, uma grande quantidade de núcleos *quasi*-eutetóides se formam refinando a estrutura.

Em trabalho subsequente em 1990, Efimenko e colaboradores [23] publicaram estudo referente aos efeitos da adição de ítrio na modificação da faixa de temperaturas de solidificação de aços carbono. Os autores concluíram que a adição de até 0,02% em peso de ítrio provoca um aumento substancial na temperatura solidus sem alterar sobretudo a temperatura liquidus, resultando assim na diminuição do intervalo de temperaturas de solidificação, conforme mostrado no trabalho publicado anteriormente pelo mesmo autor [22]. A ocorrência deste fenômeno proporciona um aumento da resistência ao aparecimento de trincas de solidificação após a soldagem [23]. O princípio de atuação do ítrio e de outros metais de terras raras é que ao serem adicionados ao metal líquido, como são muito ávidos por enxofre, oxigênio, fósforo e outras impurezas, ocorrem reações de formação de óxidos, fosfatos e sulfetos (inclusões não metálicas) que são parcialmente removidos durante a solidificação na forma de escória e reduzem assim substancialmente o teor destas impurezas no aço, tornando-os mais resistentes ao fenômeno de trincas de solidificação, que têm origem exatamente na presença destas impurezas que segregam nos contornos de grão. As inclusões não removidas na solidificação são distribuídas uniformemente no metal solidificado. Os autores [23] observaram também que a adição de 0,2%Y ou mais dá origem à formação de uma fase complexa rica em ítrio com estequiometria desconhecida, possivelmente carbonetos de ítrio.

Em trabalho mais recente, no fim da década de 90, Furtado [8] estudou os efeitos da adição de ítrio em lingotes de aços HP fundidos por gravidade. Neste trabalho, Furtado [8] fundiu duas ligas de aço HP-modificado com 2%Nb, sendo uma liga com adição de 0,1%Y e outra com 0,25%Y. O trabalho [8] mostrou que o ítrio parece promover o refino da macroestrutura de grãos desta classe de materiais na medida que a macroestrutura da liga com 0,25%Y apresentou-se mais refinada que a da liga com 0,1%Y como mostra a Figura 21. A macroestrutura do lingote fundido apresentou grãos equiaxiais no centro e grãos colunares no restante da seção, característica distinta da observada no lingote do aço com menor percentual de ítrio. Este efeito obtido por

Furtado [8] é similar ao obtido por Efimenko [22] na macroestrutura de aços C-Mn conforme supracitado.

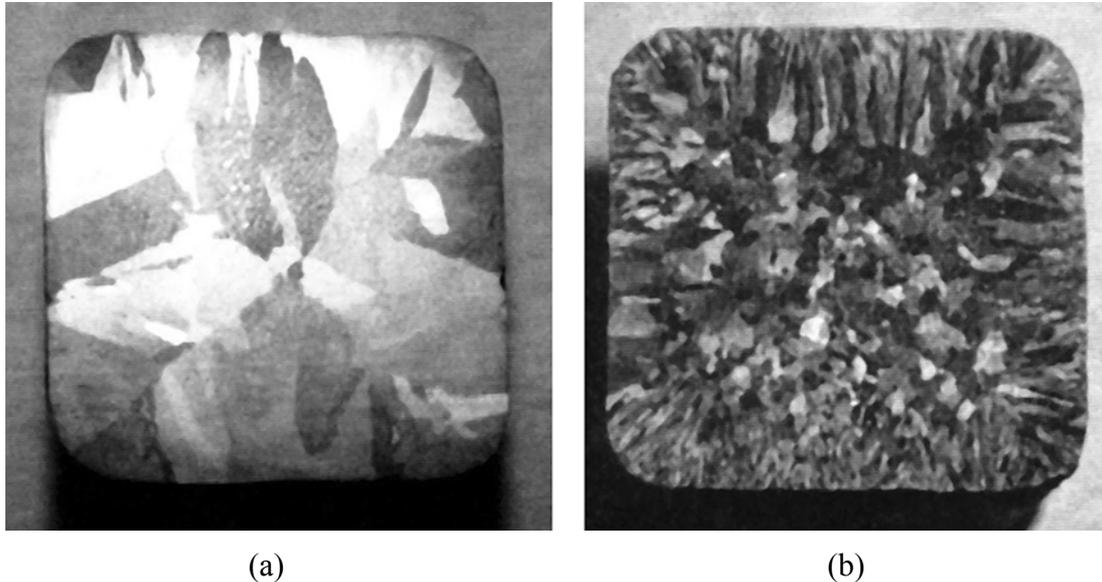


Figura 21: Macroestrutura de grãos dos lingotes de aço HP fundido por gravidade do trabalho de Furtado[8]: (a) adição de 0,1%Y e (b) adição de 0,25%Y.

Em trabalho de Tavares [9] foi realizada uma primeira tentativa de adição de ítrio em aços HP-modificados, em escala industrial através do método de fundição por centrifugação. Neste trabalho [9] foi fundido um tubo de aço HP-modificado com 0,91%Nb, 0,09%Ti e 0,1%Y. Apesar de apenas qualitativa, a análise metalográfica parece indicar que o ítrio atua como elemento modificador da microestrutura dos aços HP, fragmentando a rede de carbonetos eutéticos primários de cromo como mostra a Figura 22 a seguir. Nesta figura pode-se observar que os carbonetos eutéticos de cromo (fase escura) apresentam-se comparativamente mais fragmentados que os carbonetos dos aços HK e HP não modificados, as fases brancas presentes na imagem são carbonetos de nióbio/titânio do tipo MC. Este efeito pode ser comparado às modificações na morfologia das lamelas de cementita no aço carbono conforme apresentado por Efimenko [22].

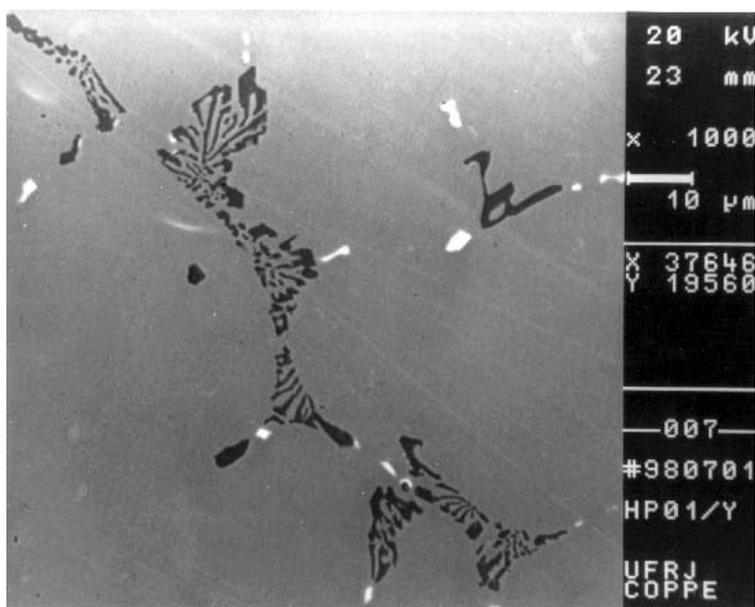


Figura 22: Microestrutura do aço HP-modificado com adição de ítrio, vista em MEV, apresentando a rede de carbonetos primários de cromo relativamente fragmentada [9].

A análise por EDS em MEV revelou a presença de ítrio associado a alguns carbonetos do tipo $(NbTi)C$, mas, segundo o autor, isto não significaria nenhuma evidência da formação de alguma fase rica em ítrio, contrariando Efimenko [22] que afirma que o ítrio se combina com o carbono para formar carbonetos. No entanto, estas partículas detectadas por Tavares [9] podem indicar o mecanismo de atuação do ítrio enquanto elemento de liga, onde este atuaria como inoculante das fases eutéticas durante a solidificação, o que resultaria em um aspecto mais fragmentado destas fases primárias. Esta hipótese foi comprovada por outros autores como será visto adiante. A Figura 23 mostra o detalhe desta partícula vista em MEV utilizando um detector de elétrons retroespalhados [9].

Neste estágio de conhecimento dos efeitos da adição de ítrio em aços HP, seria meramente especulativo fazer qualquer tipo de afirmação mais precisa. Desta forma, fez-se necessário à realização de um estudo mais aprofundado de caracterização de fases utilizando recursos de microscopia eletrônica de transmissão a fim de identificar corretamente o mecanismo de atuação do ítrio e também as fases formadas pelo mesmo, caso estas realmente se formem.

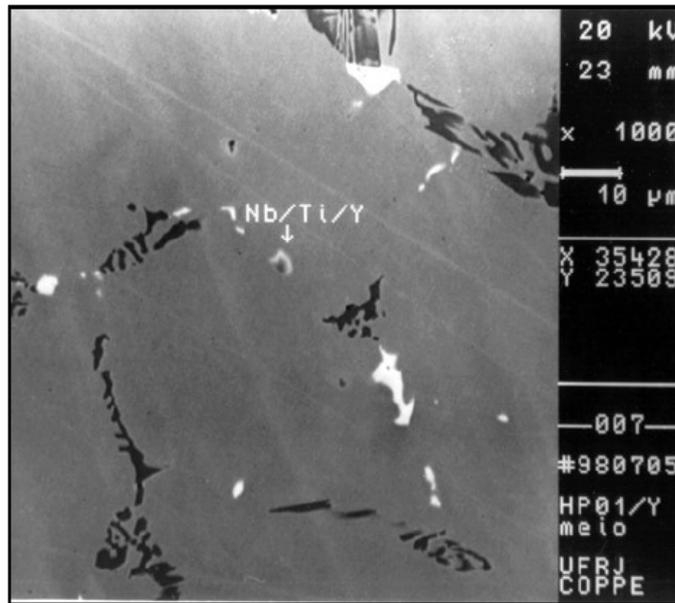


Figura 23: Carboneto misto (NbTi)C contendo Y [9].

Partindo da necessidade de entender o mecanismo de atuação do ítrio como elemento modificador da microestrutura dos aços HP-modificados e baseado nos estudos anteriores [8, 9, 22, 23], foi desenvolvido na COPPE/UFRJ entre os anos de 2000 e 2002 um projeto intitulado “Desenvolvimento de nova geração de aços inoxidáveis centrifugados resistentes ao calor da classe HP, com adição de ítrio, para utilização em fornos de reforma a vapor d’água” [24], com a participação da ENGEMASA¹ Neste projeto foram fundidos sete tubos de aço HP-modificados através do processo de fundição por centrifugação, os tubos apresentam diferentes teores de ítrio e tiveram formas distintas de adição deste elemento. Os detalhes completos do processo de fabricação dos sete tubos, bem como a composição química dos mesmos estão mostradas a seguir no capítulo 3 do presente documento. Em trabalho de Noronha [25] foi realizada a caracterização qualitativa da macroestrutura, da microestrutura e das propriedades de fluência de quatro tubos produzidos nesse projeto [24] na condição como fundida. Cabe ressaltar neste ponto que os teores de ítrio dos aços produzidos no projeto [24] são relativamente inferiores dos teores dos aços produzidos nos trabalhos de Furtado [8], Tavares [9] e Efimenko [22]. Os resultados mostraram que a macroestrutura de grãos pode ser dividida em dois tipos: grãos colunares em grande parte da seção transversal seguindo a direção do fluxo de calor e grãos equiaxiais em uma pequena fração da seção próxima à parede interna dos tubos. Baseado no fato

¹ ENGEMASA Engenharia e Materias Ltda. - R. Ernesto Cardinalli, 333 - Caixa Postal 461 - CEP: 13571-390 - São Carlos/SP.

observado por Efimenko [22] e comprovado por Furtado [8] de que o ítrio refina a estrutura de grãos destes aços, Noronha [25] supôs que esta pequena região de grãos equiaxiais na região interna poderia ser consequência direta da adição de ítrio visto que a análise da composição química revelou o enriquecimento deste elemento nesta região da seção transversal dos tubos. A Figura 24 mostra a macroestrutura de um dos tubos produzidos no trabalho de Noronha [25] onde pode-se observar a estrutura de grãos como descrita anteriormente.

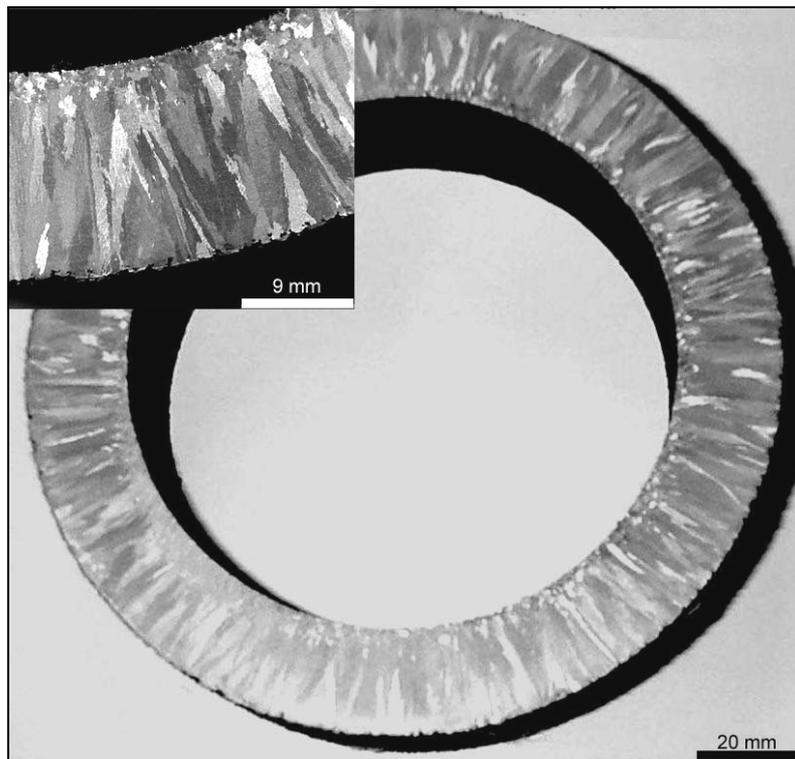


Figura 24: Macroestrutura de um tubo de aço HP-modificado com 0,15%Y [25].

Entretanto, em trabalho de Wu e outros [26] foi comprovado que o tipo de macroestrutura de grãos de tubos de aços HK (25Cr20Ni) fundidos por centrifugação é função dos parâmetros operacionais de fabricação, das condições iniciais de solidificação, do tipo e do material do molde e da utilização de diferentes técnicas de fabricação tais como a introdução de campos magnéticos em torno do molde durante o processo de centrifugação. Neste trabalho [26] foi mostrado que a macroestrutura de aços HK pode ser dividida em três zonas com diferentes morfologias da estrutura de grãos: zona coquilhada situada na região externa da seção transversal, isto é, na região de contato com o molde, zona de grãos colunares presente na maior parte da seção, orientada segundo a direção do fluxo de calor e zona de grãos equiaxiais situada na

região interna da seção. Ainda neste trabalho foi demonstrada que a fração de área de cada uma das três zonas é função do ajuste dos parâmetros operacionais de fabricação e do material do molde [26]. Em detalhes, o aumento da taxa de resfriamento durante a solidificação promove o crescimento da área tomada pela zona de grãos colunares, por outro lado, a introdução de um campo magnético ao redor do molde induz ao crescimento da área de grãos equiaxiais e também promove o refino de ambas as estruturas [26]. Por outro lado no trabalho de Tavares [9], o tubo centrifugado com 0,1%Y apresentou uma macroestrutura composta por 50% de grãos equiaxiais e 50% de grãos colunares.

Com relação à microestrutura dos aços HP-modificados com adição de ítrio, na Figura 25 está mostrada uma metalografia vista em MEV (elétrons retroespalhados) de um dos tubos produzidos no trabalho de Noronha [25], observada na condição como recebido em baixo aumento (200x), enquanto que na Figura 26 está mostrada uma metalografia vista em maior aumento (500x), mostrando em detalhes a fragmentação da rede primária de carbonetos de cromo, a amostra em questão tem um teor médio de ítrio de 0,012%. A microestrutura destes aços modificados com ítrio é típica dos aços HP, com precipitação primária de carbonetos eutéticos de cromo ($M_{23}C_6$ – fase escura) e carbonetos mistos de Nb e Ti (MC – fase clara) na região interdendrítica. Com relação às propriedades de fluência, ao observar em MEV a seção longitudinal dos corpos de prova rompidos nos ensaios de fluência, o autor [25] pôde concluir que as propriedades são função da evolução microestrutural resultante da exposição do material à altas temperaturas durante os ensaios, em outras palavras, a precipitação secundária enquanto fina e bem distribuída na região interdendrítica desempenha um papel primordial nas propriedades de fluência destes aços, como já reportado por Ribeiro [6] no estudo da adição combinada de Nb e Ti nessa classe de aços centrifugados. A Figura 27 mostra uma micrografia vista em MEV (elétrons retroespalhados) da seção longitudinal de um corpo de prova rompido após 115h de ensaio submetido a uma temperatura de 980°C e a uma tensão inicial de 41,3MPa. Os resultados dos ensaios de fluência deste trabalho [25] não serão apresentados neste momento visto que estes estão incorporados nos resultados apresentados no capítulo 4 deste documento referente aos resultados dessa dissertação.

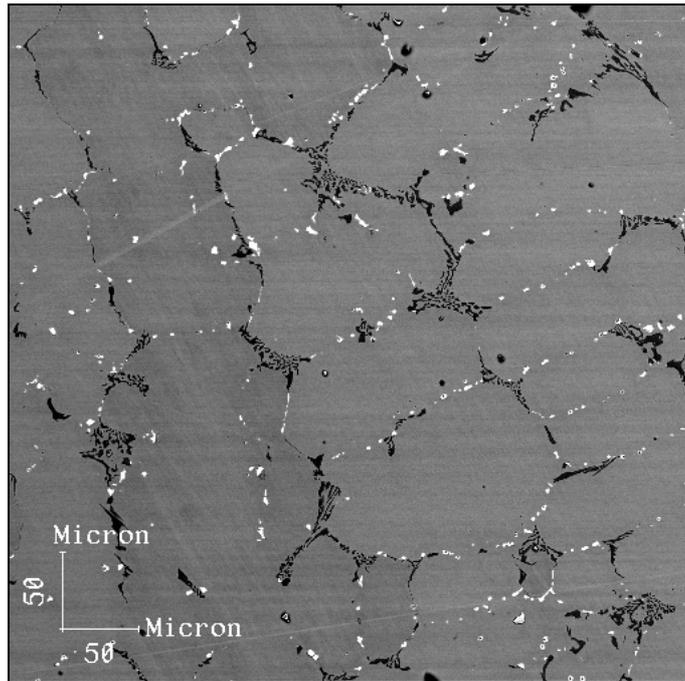


Figura 25: Microestrutura vista em MEV(elétrons retroespalhados) do aço HP-modificado com adição de ítrio, estrutura como fundida, aumento 200x [25].

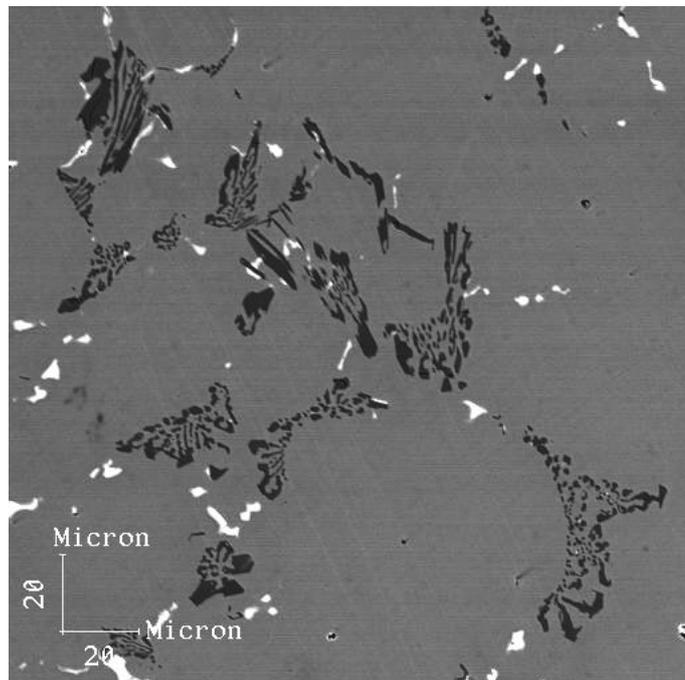


Figura 26: Microestrutura vista em MEV (elétrons retroespalhados) do aço HP-modificado com adição de ítrio, estrutura como fundida, aumento 500x [25].

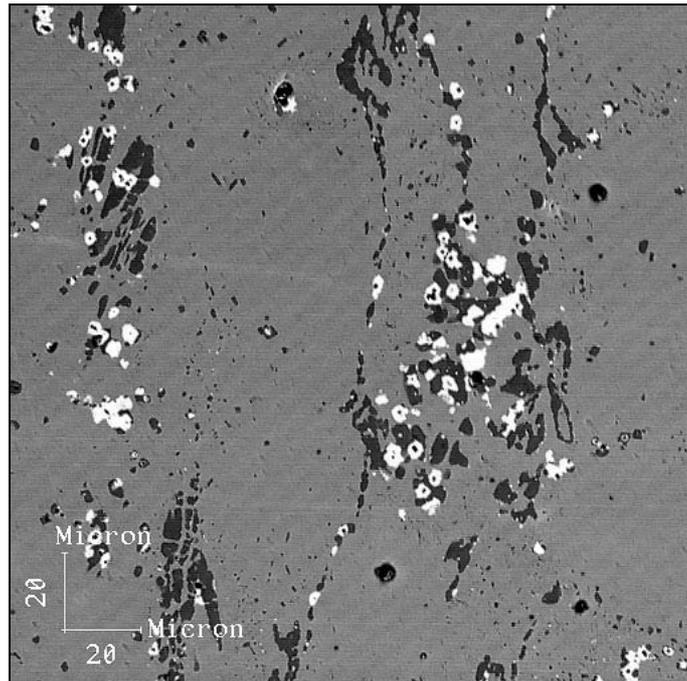


Figura 27: Micrografia vista em MEV da seção longitudinal de um corpo de prova rompido após 115h de ensaio a 980°C [25].

Utilizando como material de trabalho os tubos fundidos no projeto desenvolvido na COPPE/UFRJ [24], em 2005 Nunes [10] realizou importante trabalho de caracterização microestrutural em três dos sete tubos fundidos nesse projeto. Neste trabalho [10] foram utilizadas as técnicas de microscopia ótica de luz visível, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão a fim de se realizar a plena caracterização da microestrutura, a identificação das fases presentes nos aços tanto na condição bruta de fusão quanto na condição envelhecida por 100h a 980°C e principalmente identificar o mecanismo de atuação do ítrio enquanto elemento de liga nestes aços. Foram também realizados ensaios de tração a temperatura ambiente e a 980°C com o objetivo investigar se o ítrio exerce alguma influência sobre as propriedades de tração dos aços HP-modificados. A Tabela 7 a seguir mostra os resultados dos ensaios de tração dos aços HP-modificados com adição de ítrio, obtidos no projeto CTPETRO [24] e no trabalho de Nunes [10].

Tabela 7: Propriedades mecânicas de tração dos aços HP-mod. com ítrio [10, 24].

Condição de ensaio	Temperatura ambiente, 25°C			980°C		
	Material*	LE*** (MPa)	LR**** (MPa)	Alongamento, %	LE*** (MPa)	LR**** (MPa)
Y1**	280	499	13	95	113	24
Y2	264	524	16	75	88	32
Y3**	275	555	23	85	104	31
Y4**	257	499	15	91	108	32
Y5	249	512	19	81	94	31
Y6	267	543	18	75	92	37
Y7	272	552	23	73	90	40

* A nomenclatura dos tubos fabricados no projeto CTPETRO [24] bem como a composição química dos mesmos serão apresentadas a seguir no capítulo 3 deste documento.

** Ligas utilizadas por Nunes [10].

*** LE – Tensão limite de escoamento em MPa.

**** LR – Tensão limite de resistência à tração em MPa.

Conforme mencionado anteriormente, no trabalho de Nunes [10], foram utilizadas somente três ligas do projeto, quais sejam: Y1, Y3 e Y4, com teores de ítrio de 7ppm, 0,07 e 0,012% respectivamente. O autor realizou trabalho exaustivo de caracterização microestrutural e identificação de fases em MEV e MET. Uma síntese dos principais resultados obtidos pelo autor está apresentada a seguir.

Segundo Nunes [10], a caracterização dos três tubos (Y1, Y3 e Y4) em microscópio ótico mostrou que a microestrutura é composta dos três principais constituintes (matriz austenítica, carbonetos primários de cromo e carbonetos de Nb/Ti), além disso, o autor afirma não ter percebido grandes diferenças na microestrutura dos três tubos. Ressaltando apenas que a microestrutura dos tubos parece ser mais refinada que a dos aços HP não-modificados.

Na caracterização em MEV, o autor [10] observou inicialmente as amostras na condição como fundida. A análise revelou a ocorrência da fragmentação intensa dos carbonetos primários de cromo na região mais próxima à parede interna para os três tubos. Em comparação, na região mais externa da seção transversal, os carbonetos apresentaram-se mais massivos. Devido ao menor teor de ítrio da amostra Y1, foram observadas partículas de sulfetos de manganês, fase esta não encontrada nas demais amostras em razão do maior teor de ítrio, que se combina preferencialmente com o enxofre (ação dessulfurante). O autor identificou através de espectros de EDS a presença de núcleos de cor escura com alto teor de Ti associados a carbonetos do tipo NbC ou (NbTi)C nas três amostras. Estes núcleos foram identificados como carbonetos do tipo TiC. Nas amostras Y3 e Y4, foram observadas a presença de grande população de partículas ricas em ítrio, muitas vezes associadas aos carbonetos de cromo. O autor [10] sugere que estas partículas ricas em ítrio tenham atuado como sítios de nucleação heterogênea para os carbonetos de cromo.

A observação das amostras na condição envelhecida a 980°C por 100h revelou a ocorrência de intensa e fina precipitação secundária de carbonetos de cromo na região interdendrítica e precipitados mais coalescidos no centro das dendritas [10]. Nas amostras Y1 e Y3 foi detectada a presença de fase G com núcleos não transformados de (NbTi)C denotando a transformação apenas parcial durante o curto tempo de envelhecimento (100h). Na amostra Y4, a fase G foi raramente detectada. Nas amostras Y3 e Y4 foi observada a ocorrência de precipitados secundários de cromo com morfologia acicular.

Os trabalhos anteriores relacionados a adição de ítrio em aços carbono e aços inoxidáveis [8, 9, 22, 23] sugerem que o ítrio atua no sentido de fragmentar a rede de carbonetos primários de cromo, entretanto nenhum destes trabalhos confirmou esta tese quantitativamente. Desta forma, numa tentativa de quantificar esta fragmentação, Nunes [10] levantou a distribuição de tamanhos de partículas (carbonetos de cromo) para as amostras Y1, Y3 e Y4, além da amostra T (aço HP-modificado ao Nb e Ti) do trabalho de Ribeiro [6]. Os resultados mostraram que na região próxima à parede interna dos tubos Y1, Y3 e Y4 há um grande percentual de partículas de tamanho pequeno e um menor percentual de partículas maiores comparativamente à região mais externa da seção transversal. Tendência oposta foi observada na liga T. O autor então sugeriu que a

fragmentação está relacionada a uma grande proporção de partículas de tamanho pequenas, de tal sorte que as ligas do projeto (Y1, Y3 e Y4) apresentavam-se mais fragmentadas que a liga T quando a comparação era feita em relação à distribuição geral de tamanhos de partículas ao longo de toda a seção transversal, sem levar em consideração as regiões distintas. Comparando todas as ligas, Y4 é a que apresentou a maior fragmentação, seguida pela Y3, Y1 e liga T [10]. Levando-se em consideração a maior fragmentação observada junto à parede interna dos tubos do projeto, o autor sugere que este fato está relacionado ao maior teor de ítrio nesta região da seção transversal, visto que partículas ricas em ítrio atuariam como sítios de nucleação heterogênea para os carbonetos de cromo [10].

Utilizando o microscópio eletrônico de transmissão (MET), Nunes [10] analisou espectros de EDS e interpretou padrões de difração para identificar precisamente as diversas fases contidas nos aços HP-modificados com adição de ítrio, tanto no estado bruto de fusão como no estado envelhecido. Na amostra Y3 observada na condição bruta de fusão, utilizando réplicas de extração, foram observadas partículas ricas em ítrio, estas partículas foram então identificadas como sulfetos do tipo Y_2S_3 e carbonetos do tipo Y_3C , estes últimos associados ao $(NbTi)C$, ao $Cr_{23}C_6$ e a matriz austenítica. O autor afirma ainda que não houve dissolução do ítrio nas fases características do aço e que o elemento estava presente sempre na forma de carbonetos ou sulfetos, permitindo concluir que estas pequenas partículas de ítrio solidificam-se em temperaturas muito elevadas ainda na fase líquida, atuando então como sítios de nucleação heterogênea para os carbonetos de cromo [10]. No estado envelhecido, além destas fases que permaneceram estáveis, foi detectado a presença de núcleos de $(NbTi)C$ circundados por fase G, denotando a transformação parcial deste carboneto, devido a adição de Ti que retarda esta transformação conforme já mostrado por Ribeiro e colaboradores [6, 19], foram observadas também partículas de ítrio associadas à fase G, cabe ressaltar que por se tratar de uma amostra envelhecida, estas partículas de ítrio associadas à fase G estavam inicialmente associadas aos $(NbTi)C$ no estado como fundido. A liga Y4 observada na condição bruta de solidificação revelou a presença de partículas de ítrio que foram identificadas a partir de padrões de difração como sendo sulfetos de ítrio do tipo YS_2 , e carbonetos do tipo AlY_3C , YC_2 e Y_3C , da mesma forma que na amostra Y3, estas fases ricas em ítrio, encontraram-se sempre associadas ao $(NbTi)C$, ao $Cr_{23}C_6$ e a matriz austenítica. Na condição envelhecida, raramente foi notada a presença da fase G,

visto que o teor de Si desta liga é relativamente menor que nas demais (1,4%Si), esta característica já era esperada. Uma diferença importante percebida na liga Y4 na condição envelhecida foi à presença de partículas nanométricas ricas em nióbio em grande quantidade finamente distribuídas na matriz. As partículas tinham a forma arredondada e foram identificadas como (NbTi)C e encontravam-se em sua grande maioria associadas aos carbonetos de cromo [10]. Como conclusões do trabalho de Nunes [10], pode-se citar que a contribuição do ítrio está relacionada à presença de partículas de carbonetos de ítrio (Y_3C) que se formam durante a solidificação do aço, atuando como núcleos para a formação dos carbonetos de cromo, catalisando assim um possível efeito de fragmentação da rede primária de carbonetos. Além disso, o ítrio sempre vai atuar como elemento dessulfurante, seja escorificando parte do enxofre ou formando sulfetos que se distribuem homogeneamente na estrutura contribuindo assim para uma melhora nas propriedades mecânicas.

2.5. Fluência

2.5.1. Conceitos básicos de deformação plástica por fluência

A fluência dos materiais é um fenômeno metalúrgico de bastante interesse industrial, sobretudo para as aplicações em que as temperaturas de trabalho superam o valor de $0,5T_H$ (temperatura homóloga). Este fenômeno dependente do tempo é caracterizado macroscopicamente pela deformação plástica lenta e gradual se processando a uma taxa de deformação variável no tempo, e microscopicamente é caracterizada pelo acúmulo de danos na estrutura dos materiais podendo levá-los à fratura. Para explicá-lo é válido relembrar alguns conceitos de ciência dos materiais e difusão. É fato consolidado que sob altas temperaturas a agitação atômica é muito grande, permitindo uma mobilidade maior dos átomos da rede cristalina. Desta forma, é de se esperar que os mecanismos controlados por difusão exerçam forte influência sobre o fenômeno de fluência. Outro fator primordial para o entendimento dos mecanismos é que a concentração de lacunas em equilíbrio termodinâmico cresce exponencialmente com o aumento da temperatura e a mobilidade das discordâncias é muito maior nestas condições [27]. Outros fatores importantes para a ocorrência de deformação plástica por fluência a altas temperaturas são: possibilidade da ocorrência de mecanismos de

amolecimento e alterações na estrutura metalúrgica do material (crescimento de grão indesejado, superenvelhecimento e recristalização) que progressivamente induzem a uma redução significativa da resistência mecânica.

Os mecanismos de deformação por fluência podem ser divididos em três fenômenos distintos que dependem das propriedades intrínsecas do material, do tamanho de grão, da temperatura e do estado de tensões reinante [28]:

❖ **Fluência por movimentação de discordâncias** – caracterizada pela movimentação de discordâncias por escalagem ou através da movimentação de lacunas assistida por tensão (“*stress-assited vacancy movement*”). Neste mecanismo as discordâncias superam barreiras, tal como outras discordâncias e precipitados, por processos termicamente ativados. Este mecanismo é predominante para os casos de tensões atuantes relativamente elevadas [28].

❖ **Fluência por difusão** – envolve a difusão de lacunas e defeitos pontuais através dos contornos de grão (Coble) ou a difusão através do interior dos grãos (Nabarro-Herring). A difusão neste caso é também assistida pela tensão atuante que direciona o fluxo de átomos e lacunas propiciando à ocorrência de deformação plástica em tensões abaixo do limite de escoamento do material [27, 28].

❖ **Fluência por deslizamento de contornos de grão** – envolve a movimentação de grãos em relação aos seus vizinhos e a acomodação interna da deformação [28]. Ocorre em condições de temperatura e tensão intermediárias aos mecanismos de difusão e movimentação de discordâncias, podendo ser interpretado como consequência da atuação dos dois mecanismos anteriores.

Para melhor ilustrar os mecanismos de deformação por fluência estão disponíveis na literatura mapas de mecanismos de deformação por fluência. Um exemplo esquemático está mostrado a seguir na Figura 28 [27].

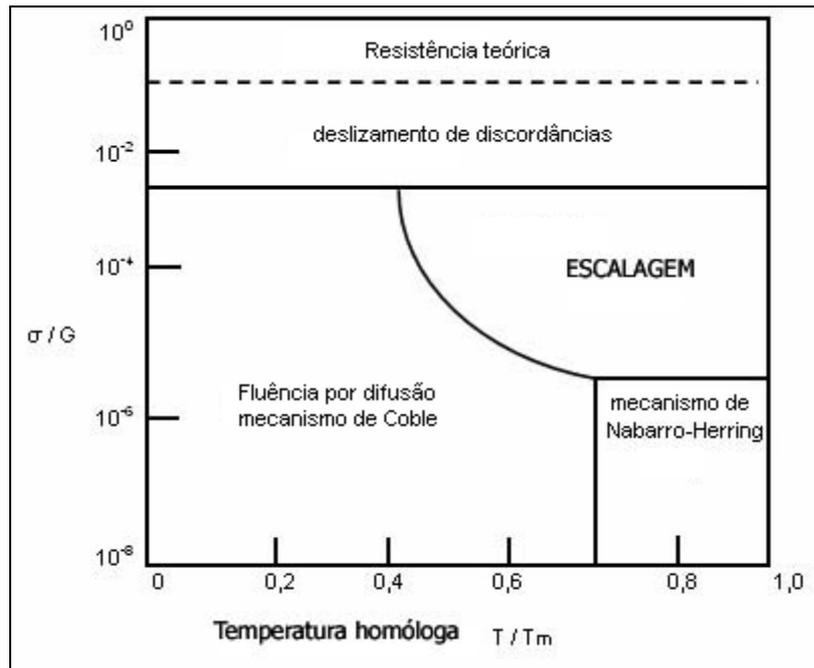


Figura 28: Mapas de mecanismos de deformação por fluência [27].

A resistência à fluência dos materiais é baseada inteiramente na efetividade das barreiras à movimentação de discordâncias através da escalagem e do deslizamento. Uma fina e densa rede de discordâncias, a dispersão de partículas finas e a presença de um campo de tensões de deformação elástica na matriz devido à presença de elementos em solução sólida são barreiras efetivas à movimentação de discordâncias [29]. Durante a vida útil do material, quando exposto a condições de fluência, ou seja, carregamento sob altas temperaturas, algumas alterações microestruturais e sub-estruturais poderão ocorrer e contribuir para o aumento da resistência à deformação plástica por fluência. Como exemplos pode-se citar o rearranjo da estrutura de discordâncias formando sub-grãos, precipitação de novas fases e de partículas finas que podem criar novas barreiras à movimentação de discordâncias. Por outro lado, de uma forma geral, durante a vida em fluência, as alterações microestruturais e sub-estruturais envolvem o crescimento dos sub-grãos, o coalescimento de partículas e a redução dos elementos em solução sólida associada à precipitação de novas fases, que sugerem uma redução na efetividade das barreiras à deformação plástica por fluência [29]. Desta forma, a chave para a resistência à fluência por longos tempos reside no entendimento e na seleção de materiais nos quais estas alterações microestruturais e sub-estruturais se processam à taxas muito baixas, em outras palavras, materiais com alta estabilidade estrutural [29].

Como mencionado anteriormente, a fluência se processa a uma taxa de deformação variável no tempo e para caracterizar este comportamento dos materiais sob altas temperaturas são utilizados os ensaios de fluência. Os ensaios podem ser de três tipos: ensaios de ruptura por fluência ou ensaios acelerados, ensaios de fluência a carga constante e ensaios de fluência a tensão constante. No primeiro caso, os ensaios se processam a temperaturas e tensões (cargas) elevadas e como principal resultado obtém-se o tempo de ruptura (t_r), sendo os ensaios de curta duração. Nos demais tipos de ensaios, as cargas ou tensões são mantidas constantes e em geral tem valores relativamente baixos. Os ensaios são de longa duração e objetiva-se obter parâmetros como a taxa mínima de fluência, a deformação total por fluência e também o tempo de ruptura. Na curva deformação em função do tempo obtida como resultado dos ensaios de fluência, em geral são claramente identificados três estágios distintos, caracterizando a taxa de deformação variável no tempo. No primeiro estágio da curva, também conhecido como fluência primária ou fluência transiente, a taxa de deformação é decrescente, e a resistência do material aumenta com a deformação, isto é, predominam os mecanismos de encruamento. No segundo estágio da curva, chamado de fluência secundária ou fluência em estado de equilíbrio, a taxa de deformação por fluência é aproximadamente constante e é resultante de um processo competitivo entre mecanismos de encruamento e de recuperação [27]. O valor da taxa de deformação por fluência neste estágio da curva é a chamada taxa mínima de fluência, este valor depende fortemente da tensão e da temperatura de ensaio, além é claro das propriedades do material, e é usado, freqüentemente, para comparar a resistência à fluência entre ligas [30]. No terceiro estágio da curva, conhecido como fluência terciária, a taxa de deformação é crescente e ocorre quando se verifica uma redução na seção transversal do corpo de prova (estricção) e/ou quando se acumulam danos internos suficientes, na forma de vazios ou cavidades, resultando em um aumento da tensão e da taxa de deformação [27, 30]. Então o processo de deformação se acelera e a falha ocorre em pouco tempo. Neste estágio predominam os mecanismos de amolecimento e está freqüentemente associado à variações metalúrgicas na estrutura do material tais como crescimento de partículas de segunda fase (precipitados), recristalização e crescimento de grão [27].

Na Figura 29 a seguir está mostrado de modo esquemático a forma característica de uma curva de fluência (deformação plástica em função do tempo) onde podem ser observados os três estágios que a compõe.

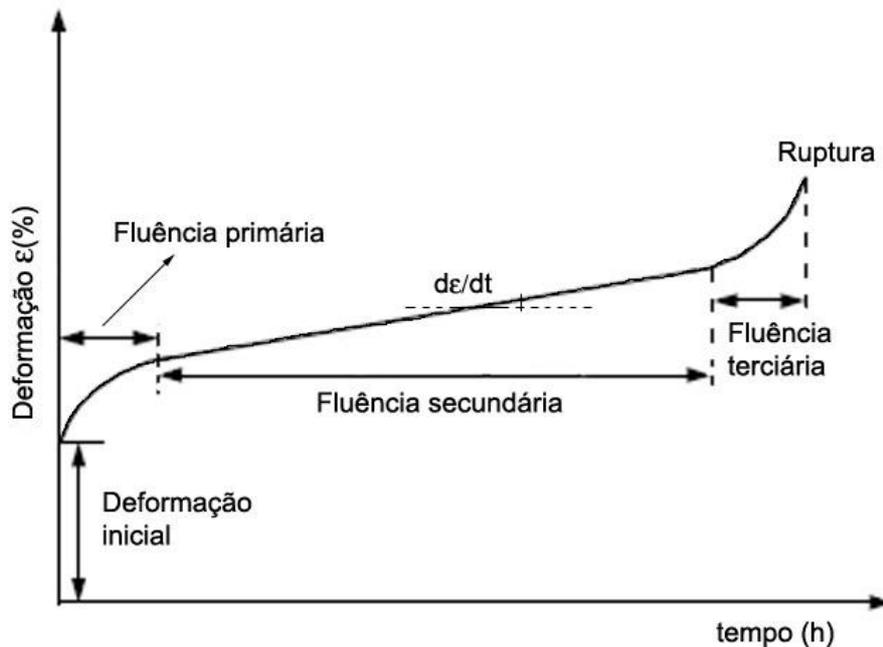


Figura 29: Figura esquemática de uma curva característica de fluência, deformação plástica em função do tempo, adaptado de [31].

2.5.2. Métodos de extrapolação de dados de fluência a partir de ensaios acelerados – Parâmetros Tempo-Temperatura

A fim de avaliar o comportamento em fluência de materiais para tempos mais longos e tendo em vista que os equipamentos industriais, tais como fornos das indústrias petroquímicas, são projetados para uma vida de projeto de pelo menos 100.000h, se faz necessário à adoção de métodos de extrapolação das propriedades de fluência dos materiais de construção que sejam capazes de prever com relativa segurança a vida residual dos componentes dos equipamentos. Principalmente na atual conjuntura econômica do país, onde há uma tendência para o aumento da campanha dos fornos e para o aumento da vida de projeto de 100.000 para até 250.000h, estes parâmetros são de extrema importância na tentativa de avaliar a vida remanescente dos equipamentos [3].

São muitos os parâmetros de extrapolação desenvolvidos ao longo dos anos para correlacionar os dados de ensaios de fluência, dentre eles pode-se citar: Larson-Miller (1952), Manson-Haferd (1953), Orr-Sherby-Dorn (1954), Manson-Brown (1953), Goldhoff-Sherby (1968) e White-Le May (1978). Dentre estes parâmetros o de Larson-Miller é um dos mais utilizados, particularmente por se dispor de uma grande quantidade de dados na literatura técnica. A equação do parâmetro é uma função da temperatura e do tempo de ruptura e tem a forma mostrada a seguir:

$$P = T (C + \log t_r) \times 10^{-3} \quad (3)$$

onde P é o parâmetro de Larson-Miller, T a temperatura em K, t_r é o tempo de ruptura em horas e C é uma constante adimensional característica do material que em geral varia entre 15 e 25 para as ligas de aplicação em altas temperaturas [27]. Para obtenção da constante C, parte-se do princípio que se o parâmetro P é constante para um dado valor de tensão, então um gráfico do $\log t$ vs $1/T$ deveria ser uma reta, interceptando o eixo do $\log t$ em $-C$, para um outro valor de tensão o gráfico intercepta o eixo na mesma constante, $-C$. São as chamadas linhas de isotensão, como as mostradas na Figura 30 a seguir. Na Figura 31 está mostrada um exemplo de uma curva mestra do parâmetro de Larson-Miller.

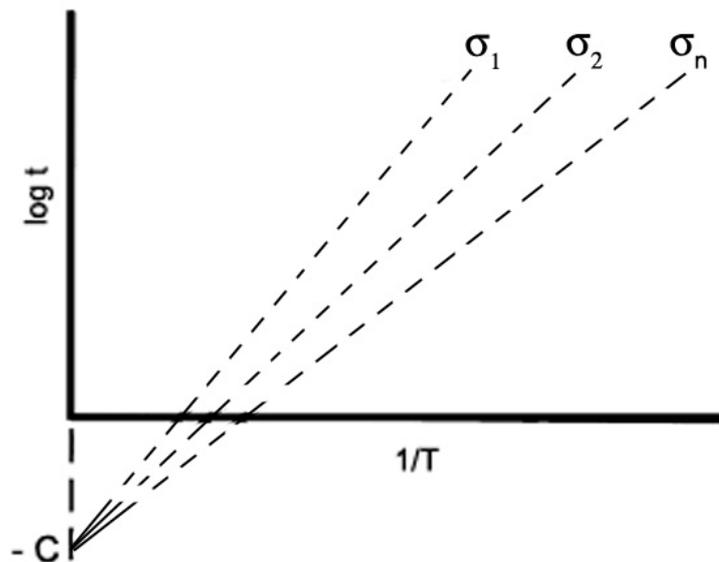


Figura 30: Curvas de isotensão para obtenção da constante C [32].

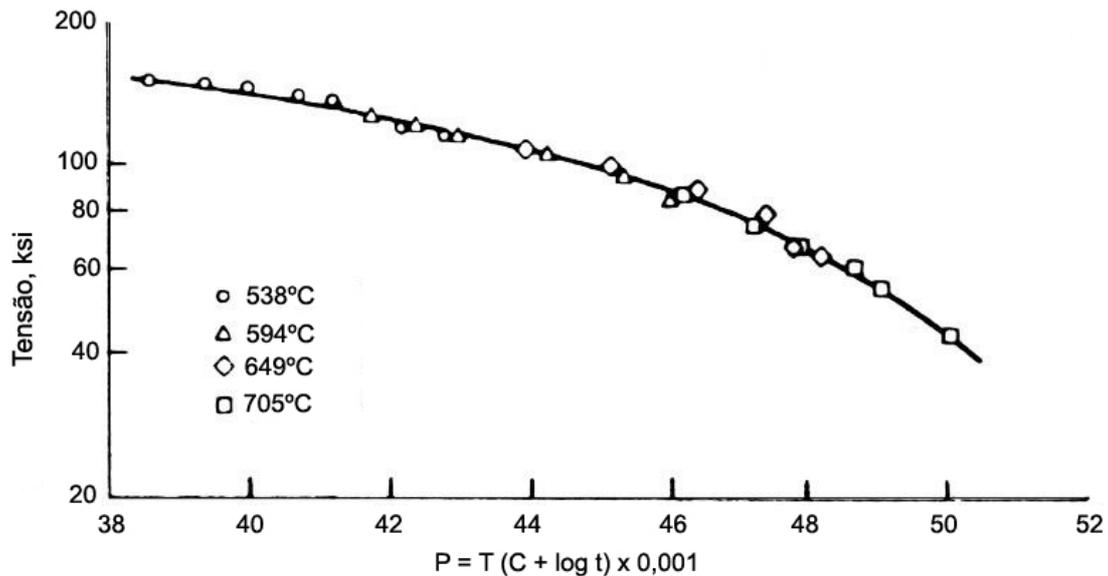


Figura 31: Exemplo de curva mestra do parâmetro de Larson-Miller, adaptado de [27].

Em trabalho de Noronha [25] foi utilizado o parâmetro de Larson-Miller numa tentativa de comparar os tempos de ruptura de aços HP modificados com ítrio obtidos experimentalmente com o comportamento em fluência de aços comerciais da mesma classe. Para realizar esta comparação o autor substituiu os dados de ensaio (T e t_r) na equação do material comercial e plotou os resultados sobre a curva mestra deste material. Esta técnica mostrou-se bastante eficiente visto que permitiu a comparação rápida e direta das propriedades de fluência do material proposto com o comportamento de aços comerciais. Esta comparação será mostrada novamente no capítulo de resultados e discussão, onde serão utilizados também os resultados de ensaios em corpos de prova envelhecidos.

2.6. Fornos de reforma a vapor d'água

2.6.1. Aços comerciais para colunas cilíndricas de fornos de reforma a vapor d'água

Os fabricantes de tubos centrifugados têm procurado melhorar as propriedades dos materiais fabricados ao longo dos anos, o aspecto mais importante neste sentido tem sido o desenvolvimento de materiais com maior resistência à fluência e também resistência à carburização [33]. Conforme já enfatizado, o desenvolvimento de ligas

mais resistentes a altas temperaturas é alcançado principalmente pela modificação da composição química básica de modo a garantir uma maior estabilidade estrutural, obtida neste caso pela grande estabilidade dos carbonetos eutéticos e secundários precipitados na microestrutura destas ligas, sobretudo pela presença de carbonetos mais estáveis que os tradicionais carbonetos de cromo. Este desenvolvimento nas propriedades dos materiais tem que ser balanceado, ou seja, um material com excelente resistência à carburização mas com baixa resistência à fluência não seria muito útil, da mesma forma uma liga com excelentes propriedades de fluência e carburização mas que não pode ser soldada também não seria muito prática [33]. Outro aspecto de interesse para os fabricantes relativo à melhoria das propriedades de ligas resistentes à altas temperaturas é o desenvolvimento de procedimentos de fabricação mais modernos com melhor controle do teor de impurezas.

Os fornos de reforma devem suportar combinações de altas temperaturas, pressões moderadas e ambientes oxidantes por uma vida operacional de 8 a 12 anos dependendo do tipo de instalação [34]. A seguir apresentaremos as propriedades de fluência e a composição química de aços HP utilizados comercialmente para fabricação das colunas cilíndricas e dos componentes dos fornos de reforma a vapor. Seleccionamos aqui três empresas internacionais do segmento e reconhecidamente importantes fabricantes de tubos centrifugados, quais sejam: *Paralloy Limited*²; *Kubota Metal Corporation*³ e *Schmidt+Clemens*⁴.

Na Tabela 8 está apresentada a composição química básica de aços inoxidáveis resistentes ao calor centrifugados produzidos pela *Paralloy Limited* utilizados freqüentemente na fabricação de colunas de fornos de reforma. A Tabela 9 a seguir ilustra a composição química básica de algumas ligas centrifugadas produzidas pela *Kubota Metal Corporation*.

² Paralloy House, Nuffield Road, Billingham, Cleveland, England.

³ Kubota Metal Corporation, Ontário, Canadá.

⁴ Schmidt-Clemens, Centrifugal Casting Division, Germany.

Tabela 8: Composição química e especificação técnico/comercial de aços centrifugados da *Paralloy Limited*, adaptado de [34].

Especificação técnica	Nome comercial	Composição, % em peso				
		C	Cr	Ni	Nb	Outros
HK-40	H21	0,4	25	20	-	-
HP-mod Nb	H39W	0,4	25	35	1,0	-
HP-mod W	H34CT	0,4	25	35	-	4%W
HP-microalloy	H39WM	0,4	25	35	1,0	microadições
HP-mod Low C	CR39W	0,1	25	35	1,0	-

Tabela 9: Composição química básica das principais ligas centrifugadas produzidas pela *Kubota Metal Corporation*, adaptado de [35].

Nome comercial	Composição, % em peso									
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Nb	Ti	P	S	Outros
HK	0,4	0,4-1,5	0,5-1,5	25	20	-	-	<0,03	<0,03	-
HP	0,4	2,0 (Max)	2,0 (Max)	25	35	-	-	<0,03	<0,03	-
KHR 35C	0,4	1,5 (Max)	1,5 (Max)	25	35	0,6-1,5	-	<0,03	<0,03	-
KHR 35CT	0,4	2,0 (Max)	1,5 (Max)	25	35	0,4-1,0	adições	<0,03	<0,03	0,5%Mo
KHR35C-Hi Si	0,4	1,5 (Max)	1,5-2,0	25	35	0,6-1,5	-	<0,03	<0,03	-
KHR35CT-Hi Si	0,4	2,0 (Max)	1,5-2,0	25	35	0,0-1,0	adições	<0,03	<0,03	-
KHR35H	0,4	1,5 (Max)	1,5 (Max)	25	35	-	-	<0,03	<0,03	1,0-1,5

A Tabela 10 a seguir mostra a tensão de ruptura por fluência para 100.000h a 982°C de alguns aços produzidos pela empresa *Kubota Metal Corporation* [35].

Tabela 10: Tensão de ruptura por fluência para 100.000h a 982°C de aços HK e HP produzidos pela *Kubota Metal Corporation* [35].

Nome comercial	HK	HP	KHR 35C	KHR 35CT	KHR35 C-Hi Si	KHR35 CT Hi Si
Tensão de ruptura (MPa) 100.000h	6,62	9,52	13,6	16,75	10,75	14,20

As figuras a seguir ilustram os efeitos das diferentes composições químicas nas propriedades de fluência dos diversos aços comerciais resistentes a altas temperaturas, os dados são referentes aos aços fabricados pela *Paralloy Limited* cuja composição química está mostrada na Tabela 8 e publicado em trabalho sobre o aumento da eficiência de fornos de reforma através da mudança da liga dos tubos [34]. A Figura 32 mostra a tensão de ruptura para 100.000h em função da temperatura para as diversas ligas fabricadas pela *Paralloy Limited* [34]. A Figura 33 mostra a espessura mínima de parede para diversas ligas da *Paralloy Limited* [34] em função da temperatura, a espessura de parede foi calculada através da equação de projeto segundo a norma API STD 530 [36].

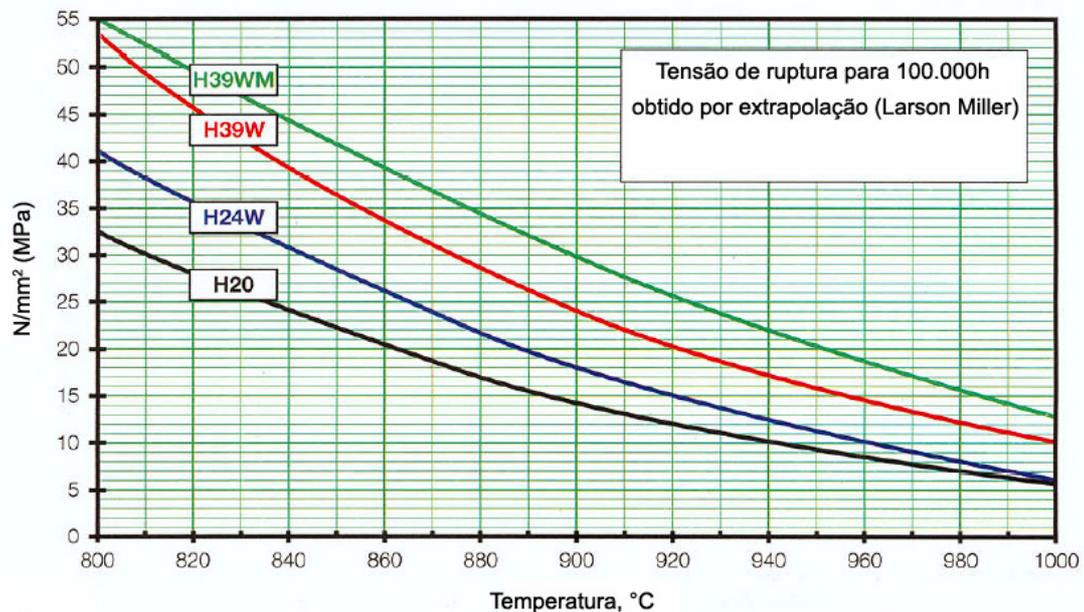


Figura 32: Tensão de ruptura por fluência para 100.000h em função da temperatura para diversas ligas da *Paralloy Limited* [34].

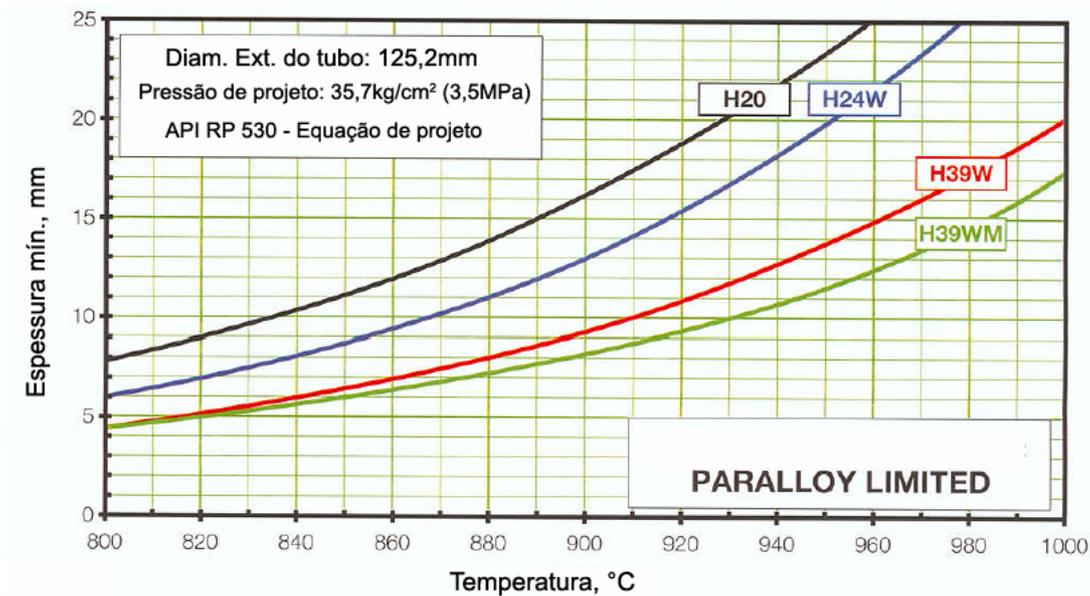


Figura 33: Efeitos do tipo de liga utilizada e da temperatura na espessura mínima de parede para diversas ligas da *Paralloy Limited* [34].

A Figura 34, mostra uma comparação entre a resistência à fluência de algumas ligas produzidas pela *Paralloy Limited* a 900°C, mostra também a espessura mínima de parede calculada pela API STD 530 [36] para as mesmas ligas e como consequência da variação da resistência à fluência e da espessura mínima de parede das ligas, a figura apresenta o aumento do volume da carga de catalisador de cada uma das ligas considerando o projeto de um tubo com 125,2mm de diâmetro externo e uma pressão de projeto de 35,7kg/cm². Conforme se pode observar, na medida em que a tensão de ruptura por fluência aumenta, a espessura mínima de parede diminui e conseqüentemente, o volume da carga de catalisador dentro da coluna do forno de reforma aumenta proporcionalmente.

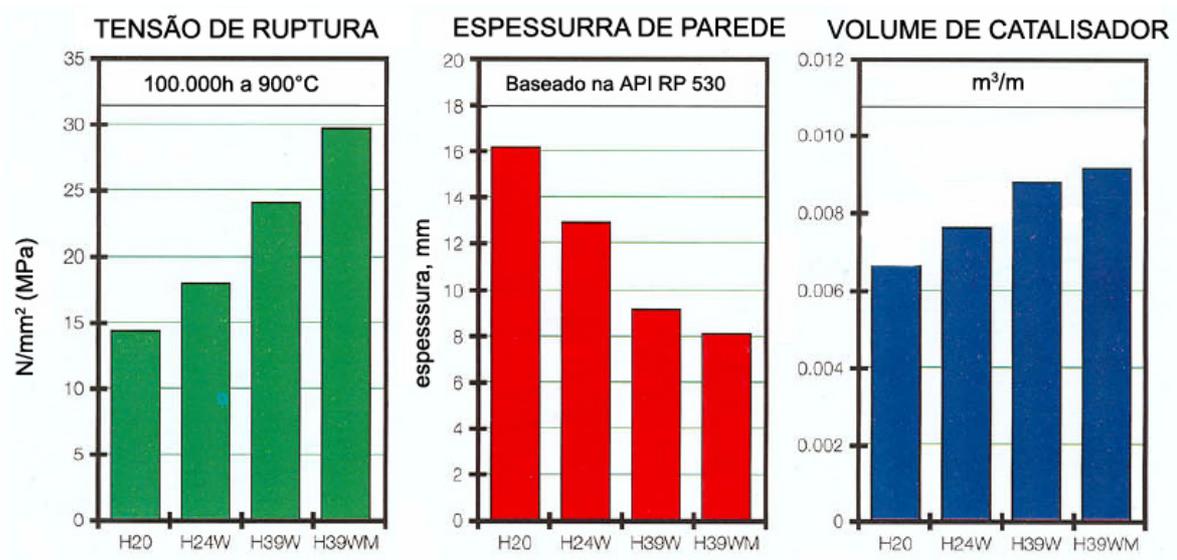


Figura 34: Tensão de ruptura por fluência, espessura mínima de parede e volume de catalisador para diversas ligas produzidas pela *Paralloy Limited* [34].

A seguir estão apresentadas as curvas do parâmetro de Larson-Miller para três aços HP-modificados fabricados pelas empresas *Paralloy Limited*, *Schmidt-Clemens e Kubota Metal Corporation*. As equações do parâmetro de Larson-Miller são mostradas a seguir:

$$\text{Paralloy Limited: } P = T \times (24,3 + \log t) \times 0,001 \quad (T \text{ em } ^\circ\text{K e } t \text{ em horas}) \quad (4)$$

$$\text{Schmidt-Clemens: } P = T \times (22,9 + \log t) \times 0,001 \quad (T \text{ em } ^\circ\text{K e } t \text{ em horas}) \quad (5)$$

$$\text{Kubota Metal Corp.: } P = T \times (23 + \log t) \times 0,001 \quad (T \text{ em } ^\circ\text{R}^{[5]} \text{ e } t \text{ em horas}) \quad (6)$$

A curva do parâmetro de Larson-Miller referente à equação 4 da empresa *Paralloy* foi obtida através da extrapolação de dados de ensaios de fluência para o aço HP-modificado ao nióbio H39W (vide Tabela 8), a curva é mostrada na Figura 35. A curva referente à equação 5 do aço HP-modificado da empresa *Schmidt-Clemens* é mostrado na Figura 36. E finalmente na Figura 37 está mostrada a curva do parâmetro de Larson-Miller referente à equação 6 para o aço HP-modificado ao nióbio KHR 35C (vide Tabela 9) da empresa *Kubota Metal Corporation*.

⁵ °R (graus Rankine), para conversão: $1^\circ\text{C} = 493,5^\circ\text{R}$

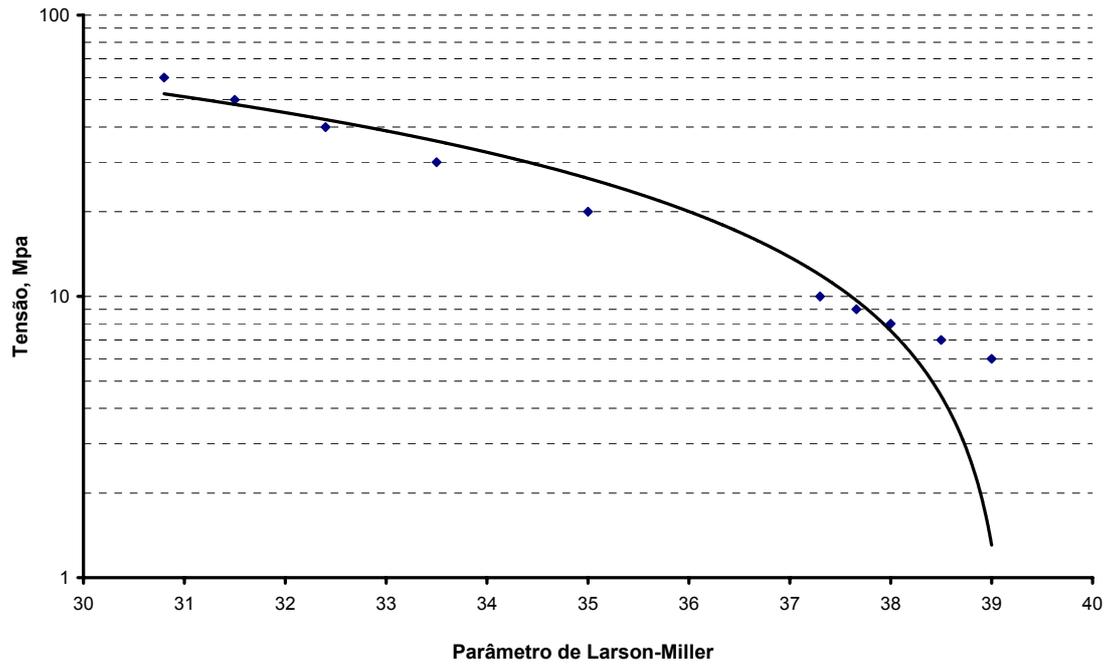


Figura 35: Curva mestra do parâmetro de Larson-Miller do aço HP-mod Nb (H39W) da *Paralloy Limited*, $P = T \times (24,3 + \log t) \times 0,001$ [34].

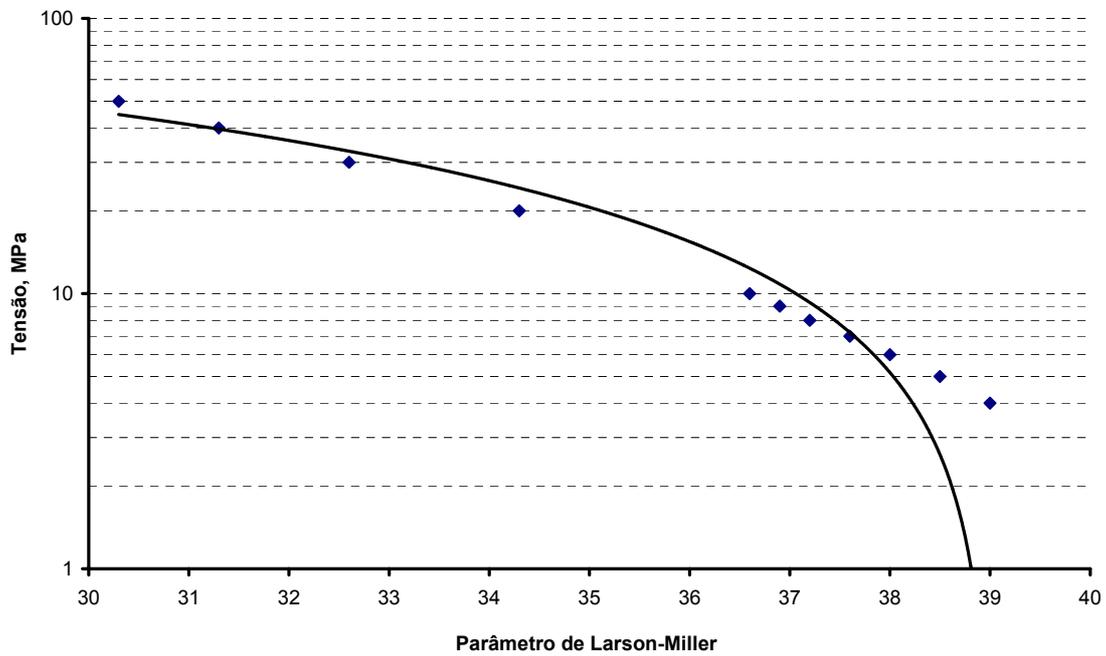


Figura 36: Curva mestra do parâmetro de Larson-Miller do aço HP-mod Nb da empresa *Schmidt-Clemens*, $P = T \times (22,9 + \log t) \times 0,001$ [37].

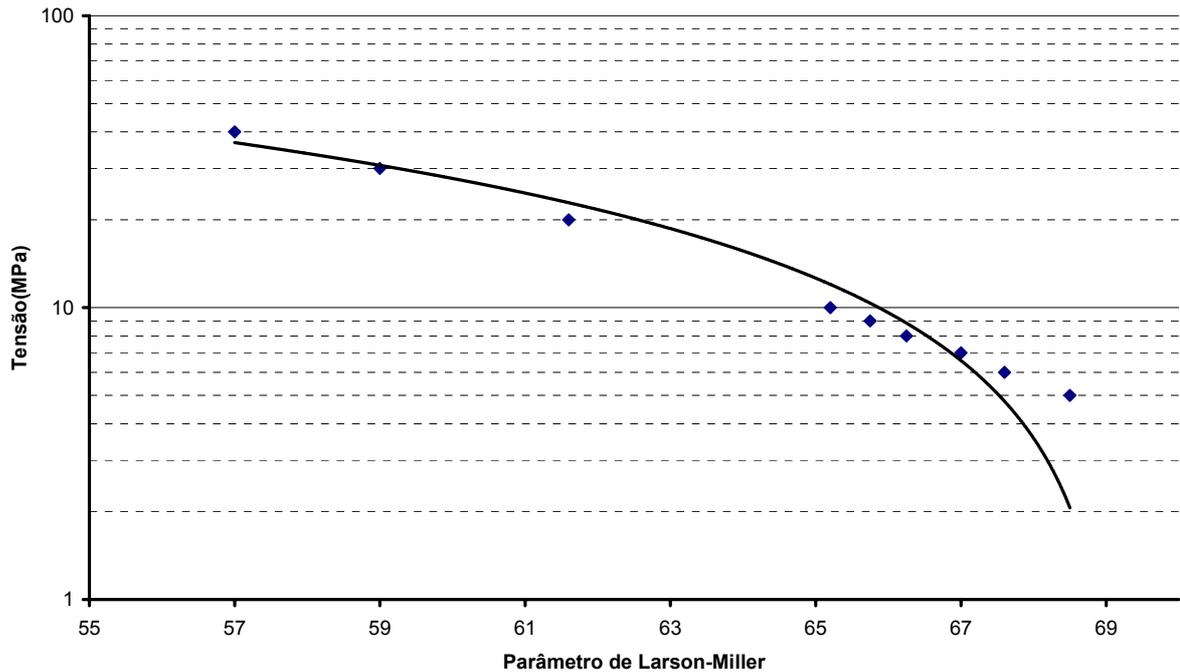
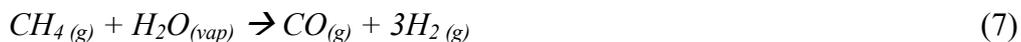


Figura 37: Curva mestra do parâmetro de Larson-Miller do aço HP-mod ao Nb (KHR 35C) da empresa *Kubota Metal Corporation*, $P = T \times (23 + \log t) \times 0,001$ [35].

2.6.2. Operação dos fornos de reforma a vapor

A Figura 38 mostra uma ilustração de um forno de reforma característico de uma unidade de produção de hidrogênio. Os fornos de reforma a vapor produzem um gás rico em hidrogênio através da reação de reforma do gás natural, conforme mostra a equação 7 a seguir [38], outras reações também são inerentes ao processo como mostra a equação 8 [39]. A reforma do gás natural metano ocorre através de uma reação altamente endotérmica com o vapor d'água na presença de um catalisador sólido, em geral níquel ou paládio, utilizados na forma de uma fina camada de revestimento sobre pequenas peças cerâmicas [40] e se processa a altas temperaturas e pressões moderadas. As temperaturas elevadas necessárias à reação de reforma são sustentadas através de queimadores externos em uma grande câmara de radiação [34].



As unidades reformadoras são a fonte primária de hidrogênio para as refinarias e petroquímicas, visto que este gás é consumido em larga escala nas unidades de hidrotratamento de derivados de petróleo e nas unidades de produção de amônia em petroquímicas. Além disso, o hidrogênio também é muito utilizado em fornos de redução direta em siderúrgicas como potente gás redutor [41]. Atualmente, devido ao aumento no consumo de combustíveis e devido à necessidade no aumento da produção no nosso país, as unidades de hidrotratamento se tornaram equipamentos estratégicos nas refinarias, atuando como supridor de matéria prima para a cadeia produtiva dos derivados de petróleo. Desta forma, faz-se necessário suprir a demanda crescente pelo hidrogênio, de modo que as unidades de reforma estão sendo cada vez mais exigidas no que diz respeito ao aumento da produção, que é obtido com o aumento na temperatura e na pressão de operação destes reformadores. A Tabela 11 apresenta os dados operacionais típicos dos fornos de reforma a vapor d'água.

Tabela 11: Dados operacionais dos fornos de reforma a vapor d'água [34, 40].

Temperatura (°C)			Pressão interna (MPa)	Espessura do tubo (mm)
Entrada	Saída	Parede		
400-550	750-900	850-1000	0,4-4,0	9-25

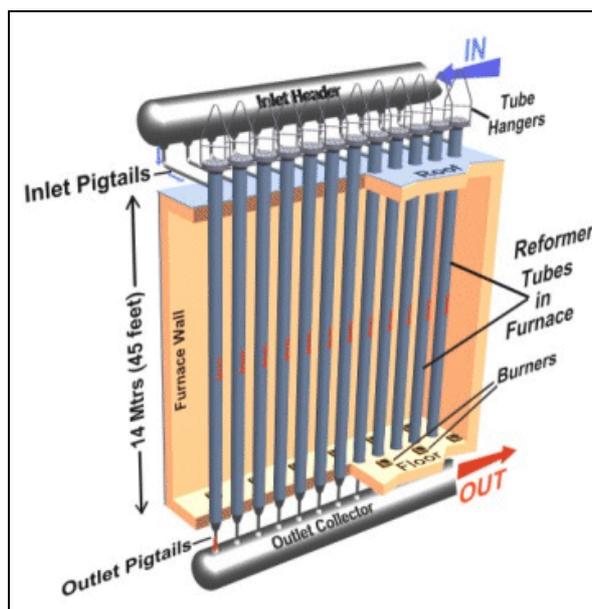


Figura 38: Ilustração de um forno de reforma de unidade de produção de hidrogênio.

2.6.3. Mecanismos de acumulação de danos em aços HP-modificados operando em serviço

Quanto aos mecanismos de deformação e de acumulação de danos por fluência atuantes nos tubos de aço HP-modificados utilizados nas colunas dos fornos de reforma a vapor d'água, pode-se dizer que estes são uma função das características microestruturais e das condições de operação destes equipamentos. A vida útil destes tubos é limitada pela fluência, que tem como força motriz a combinação entre a pressão interna, as tensões de origens térmicas sobre a parede dos tubos e as elevadas temperaturas de serviço [41]. Os danos por fluência nestes componentes são freqüentemente associados às tensões circunferenciais geradas pelas pressões internas e às altas temperaturas desenvolvidas nos fornos, sendo que estes tendem a se localizar nas regiões mais quentes da estrutura, em geral o terço inferior das colunas dos fornos de reforma. Considerando os tubos como do tipo de parede fina, os danos surgem inicialmente como vazios e cavidades na superfície interna dos tubos, que nos estágios mais avançados de envelhecimento, crescem e se condensam formando trincas longitudinais, que por fim se propagam nos contornos de grão ou nos contornos interdendríticos podendo ocasionar a sua falha de maneira frágil [28, 40, 41]. Nas juntas soldadas, as trincas de fluência se desenvolvem transversalmente aos tubos [40], tanto na zona afetada pelo calor quanto no metal de base. A Figura 39 mostra um esquema dos tipos de danos acumulados nos tubos dos fornos de reforma a vapor d'água.

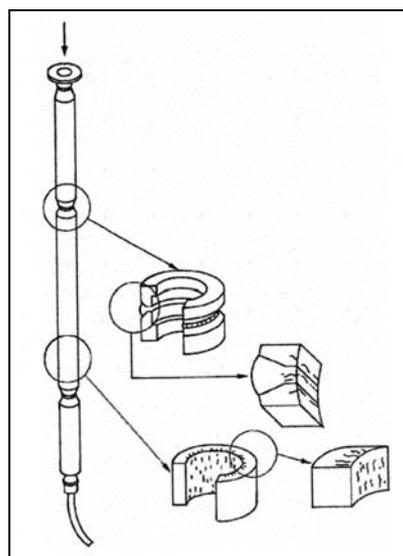


Figura 39: Danos acumulados por fluência e sua localização nas colunas dos fornos de reforma a vapor d'água [40].

Outros fatores que podem comprometer o desempenho de fornos de reforma a vapor são: superaquecimento, que aceleram o processo de degradação da microestrutura; a ocorrência de danos superficiais como carburização ou danos localizados na forma de pites de corrosão; choque térmico que pode originar trincas ou fadiga térmica; formação de coque na superfície interna que pode eventualmente gerar o superaquecimento localizado devido o efeito de barreira térmica provocado pelo coque, etc. [42]. Em estudo de Ray e colaboradores [42] foram investigadas as causas da falha de nove tubos de um forno de reforma a vapor de uma planta de fertilizantes. As colunas eram fabricadas em aço HK-40 modificado ao Nb, e romperam após 2 anos de serviço. A Figura 40 apresenta uma vista geral dos tubos rompidos, onde se pode notar que as trincas se propagaram longitudinalmente aos tubos [42]. A análise da microestrutura revelou a ocorrência de coalescimento dos carbonetos eutéticos e a presença de carbonetos secundários também coalescidos. Com relação às propriedades mecânicas (tração e dureza), os ensaios de tração à temperatura ambiente e nas temperaturas de serviço revelaram a deterioração dos valores de resistência à tração nas regiões próximas às trincas. E as medidas de dureza mostraram a ocorrência do amolecimento destas regiões em relação aos valores obtidos na parte superior das colunas onde as temperaturas de serviço são substancialmente menores [42]. Os ensaios de ruptura por fluência realizados em corpos de prova extraídos dos tubos rompidos apresentaram redução no tempo de ruptura em relação aos corpos de prova das regiões superiores das colunas. Baseados nas propriedades obtidas nos ensaios e na observação metalográfica, o autor concluiu que a fratura dos tubos foi causada pelo superaquecimento dos tubos na região fraturada desencadeada por uma falha na operação dos queimadores do reformador.



Figura 40: Vista geral de tubos de fornos de reforma rompidos em serviço e analisados em trabalho de Ray [42].

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

No presente trabalho foram utilizados tubos fundidos de aço inoxidável HP-modificado com adição ítrio como elemento de liga. Os tubos foram fabricados pelo processo de fundição por centrifugação, na ENGEMASA, localizada em São Carlos, SP, como parte das atividades do projeto CTPETRO 1794 – convênio 65.00.0372.00, cujo título é: **“Desenvolvimento de nova geração de aços inoxidáveis centrifugados resistentes ao calor da classe HP, com adição de ítrio, para utilização em fornos de reforma a vapor d’água”** [24]. O projeto foi executado no Laboratório de Propriedades Mecânicas da Coppe/UFRJ entre os anos de 2001 e 2004. Na ocasião da realização do projeto foram fabricados sete tubos de aço HP-modificado com diferentes teores de Nb, Ti e Y. Os tubos foram nomeados de Y1, Y2, Y3, Y4, Y5, Y6 e Y7 de acordo com a ordem cronológica de fabricação.

Devido à alta reatividade do ítrio com o oxigênio há uma dificuldade inerente em adicioná-lo como elemento de liga diretamente no forno, na ocasião da fabricação dos tubos. Para tentar maximizar o rendimento da adição de ítrio foram utilizadas ligas de adição. Para os quatro primeiros tubos (Y1, Y2, Y3 e Y4), utilizou-se uma liga ternária de adição composta por 34% de Fe, 27% de Y e 39% de Si, com estequiometria $Fe_4Y_2Si_9$. Após a fabricação do quarto tubo (Y4), optou-se por fazer a adição de ítrio através de uma liga binária composta pelos elementos Ni e Y, com 50% em peso de cada elemento, com estequiometria NiY. Esta alternativa foi proposta tendo em vista a maior facilidade de sua produção a partir da usinagem de um cadinho de níquel, além do fato de que a liga binária possui um ponto de fusão mais baixo que o da liga ternária. Com a opção pela liga binária, procurava-se atingir um equilíbrio entre a necessidade de se ter uma dissolução lenta o suficiente para que as perdas para o ambiente e para as paredes da panela de transferência fossem minimizadas e, ao mesmo tempo uma dissolução rápida o suficiente para que esta ocorresse plenamente dentro do intervalo de tempo entre a permanência da massa líquida na panela de transferência e o momento do início da solidificação. As ligas de adição foram fabricadas em forno de indução a vácuo no Laboratório de Fundição do IPT-SP. O procedimento de fusão da liga ternária

consistiu da adição de silício eletrolítico na forma de grãos de cerca de 1cm de diâmetro e barras de ítrio (99,99% de pureza) e de ferro ARMCO⁶ nas proporções citadas. A análise química da liga de adição revelou um teor de 27% de Y. Quanto à liga binária, o procedimento foi um pouco diferente, sendo o ítrio fundido dentro de um cadinho de níquel em um forno de indução a vácuo, o binário resultante tinha um teor de 45% de Y.

Tendo sido produzidas as ligas de adição, partiu-se então para a etapa de fabricação dos tubos na ENGEMASA. O processo de fundição por centrifugação é o processo no qual o metal líquido (fundido em forno de indução) é vazado em um molde cilíndrico, chamado de coquilha, que girando a uma rotação elevada, solidifica o tubo rapidamente. A coquilha utilizada foi especialmente confeccionada para a fabricação dos tubos do projeto. As dimensões dos sete tubos fabricados seguiram a especificação do fabricante para produção das colunas dos fornos de reforma a vapor d'água; quais sejam: diâmetro externo de 125mm, diâmetro interno de 90mm e comprimento de 4000mm.

3.1.1. Procedimento de fabricação dos tubos

O procedimento de fabricação dos sete tubos foi bastante semelhante, sendo as particularidades de cada um descritas quando necessário.

Para a fundição dos tubos centrifugados, inicialmente procedeu-se à fusão da carga em um forno de indução, sendo esta composta de: sucata de tubos de aço inoxidável HP (25Cr35Ni-1,2Nb), sucata de aço inoxidável AISI-304, FeCr de baixo carbono, FeNb, Ni eletrolítico, Ti metálico e Grafite, totalizando uma carga de 200 kg em média. As correções na composição química, quando necessárias, eram realizadas por meio de pequenas adições na massa líquida ainda no forno. Foram adicionados elementos desoxidantes, escorificantes e dessulfurantes conforme a necessidade e particularidade de cada procedimento. A carga líquida era então vazada na panela de transferência a uma temperatura de 1680°C em média, onde já se encontrava a liga de adição de ítrio (ternário ou binário) previamente fragmentada para facilitar a sua fusão. O fator que nos levou a optar pela colocação da liga de adição no fundo da panela de transferência é que desta forma o ítrio ficaria menos tempo exposto à atmosfera

⁶ Ferro ARMCO – ferro de alta pureza, composição média típica: 99,94%Fe; 0,025%S; 0,017%Mn; 0,012%C e 0,005%P.

oxidante do forno, e com isso as perdas por oxidação poderiam ser minimizadas, aumentando assim o rendimento da adição. Imediatamente após o vazamento da carga na panela de transferência, o metal líquido era vazado no molde (coquilha) para promover a centrifugação do tubo, a velocidade de rotação da coquilha foi de 2000rpm. Quando da solidificação, o aço sofre leve contração o que possibilita a sua retirada do molde com razoável facilidade. O processo de fundição por centrifugação mostrou-se muito versátil e prático, sendo o tempo médio do processo não superior a 1 minuto e 47 segundos. Este tempo corresponde ao intervalo entre o início do vazamento da carga do forno na panela de transferência e o fim do vazamento da carga da panela na coquilha. De fato, não estão contabilizados os tempos necessários para a preparação de toda a carga no forno e para a solidificação do tubo na coquilha, sendo esta última etapa extremamente rápida. Após a retirada do tubo solidificado da coquilha, procede-se às etapas de usinagem da parte interior dos tubos e da inspeção por líquidos penetrantes. Cabe ressaltar entretanto, que os tubos produzidos neste projeto não foram usinados e não foram inspecionados por LP como é o caso da produção comercial.

Quanto às particularidades de cada processo podem-se citar as mais relevantes:

Na ocasião da fusão do tubo Y1, a liga ternária de adição foi adicionada diretamente no forno e não na panela de transferência, certamente esta foi a razão pela qual o teor de ítrio neste tubo tenha ficado tão abaixo do valor almejado, de tal sorte que o ítrio ficou longo tempo exposto à atmosfera oxidante do forno, sendo portanto este quase que totalmente perdido.

Na ocasião da fusão do tubo Y3, foi adicionado 600g de CaSi no forno a fim de promover reações de desoxidação e escorificação. As reações que se seguiram a esta adição foram muito intensas gerando grande quantidade de escória no banho fundido. Parte desta escória foi removida antes do vazamento da carga na coquilha, entretanto, devido a grande quantidade de CaSi adicionada as reações de escorificação persistiram o que ocasionou o acúmulo de parte desta escória no lado oposto ao vazamento do tubo. Está claro que este fato comprometeu uma parte do comprimento do tubo, inutilizando-o para fins de caracterização e comercialização, mas cabe ressaltar que a maior parte do tubo, aproximadamente $\frac{2}{3}$ do seu comprimento, permaneceu íntegro, fato que possibilitou a sua utilização para fins da pesquisa. Como benefícios das intensas reações

de desoxidação e de escorificação promovidas pela adição de CaSi, obteve-se o maior rendimento da adição de ítrio neste tubo.

Quanto à fusão do tubo Y4, acidentalmente a quantidade de titânio adicionado à carga foi muito pequena (100g), o que resultou em um teor de titânio comparativamente mais baixo para este tubo (0,002%).

Na fusão dos tubos Y5, Y6 e Y7 foi utilizada a liga binária de adição. As diferenças entre os processos de fabricação destes três tubos se resumem às quantidades de titânio e de binário adicionados ao forno. Nos três procedimentos, o titânio foi adicionado em quantidades suficientes para agir como elemento desoxidante do banho bem como para atuar como elemento de liga. Particularmente na fabricação do tubo Y7, o procedimento de adição do binário foi um pouco distinto dos demais. No momento do vazamento da carga do forno para a panela de transferência, a liga binária não se encontrava no fundo da mesma; a carga líquida foi então adicionada na panela somente em quantidade suficiente para cobrir o fundo da mesma. Em seguida a liga binária foi adicionada simultaneamente ao restante da carga fundida do forno. A adoção deste procedimento objetivou facilitar a homogeneização do banho com a carga de binário e evitar o contato deste com as paredes da panela de transferência o que também resultaria em perdas consideráveis de ítrio. A seguir pode ser observado algumas ilustrações representativas das etapas do processo de fabricação dos tubos na ENGEMASA: Figura 41, Figura 42 e Figura 43.



Figura 41: Momento do vazamento da carga na coquilha.

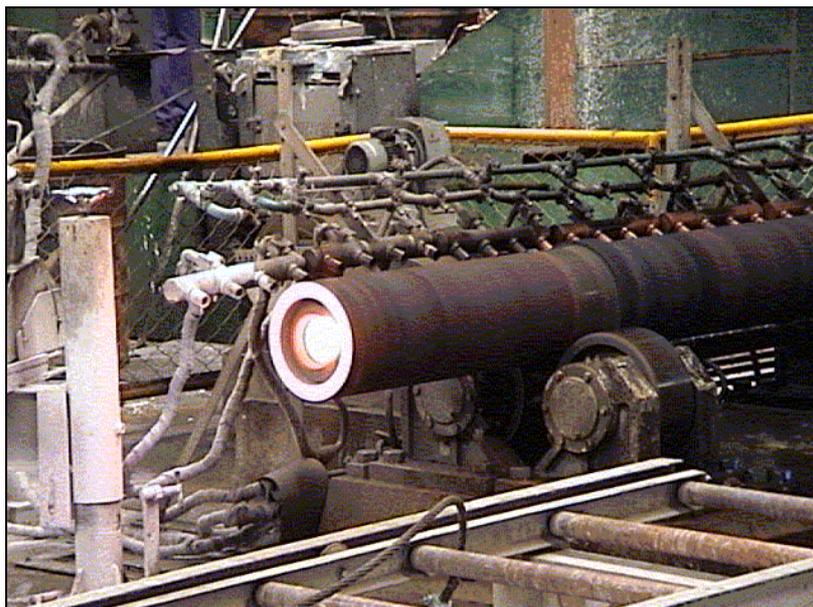


Figura 42: Centrifugação e solidificação da massa líquida do tubo na coquilha.



Figura 43: Momento da retirada do tubo já solidificado da coquilha.

Na Tabela 12 está mostrada a massa de liga de adição e a massa total fundida usada para fabricação de cada tubo (carga total).

Tabela 12: Quantidade de liga de adição de ítrio utilizada para fundição dos tubos.

Tubo	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7
Massa de liga de adição, kg	0,5	2,1	4,3	4,1	2,3	1,8	2,4
Carga total fundida, kg	200	170	200	211	205	187,2	172,5
Liga de adição	Ternário Fe₄Y₂Si₉				Binário NiY		

Na Tabela 13 está mostrado o resultado da análise da composição química dos sete tubos fabricados na ocasião do projeto. Para realização das análises foram tomadas amostras na forma de limalhas. As análises de composição química foram efetuadas na própria ENGEMASA excetuando-se as análises do teor de ítrio que foram realizadas no IPT-SP.

Tabela 13: Composição química dos tubos fabricados no projeto, % em peso.

elemento	% peso						
	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7
C	0,42	0,44	0,41	0,41	0,43	0,44	0,43
Cr	25,2	25,0	25,4	25,0	25,3	26,2	26,2
Ni	35,5	36,2	35,3	35,7	36,1	36,0	36,6
Nb	1,01	1,25	0,87	0,89	0,89	0,98	1,00
Ti	0,045	0,015	0,050	0,002	0,056	0,070	0,090
Mn	1,14	1,05	1,02	1,07	1,08	1,09	1,07
Si	1,68	1,76	1,76	1,30	1,72	1,67	1,58
S	0,012	0,007	0,007	0,005	0,004	0,009	0,007
P	0,017	0,016	0,021	0,022	0,025	0,023	0,022
Mo	0,14	0,12	0,14	0,13	0,14	0,23	0,09
Y	0,0007	0,036	0,070	0,012	0,033	0,028	0,040
Fe	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.

3.2. Tratamento térmico de envelhecimento

A fim de entender a influência da exposição a altas temperaturas nas propriedades mecânicas de fluência e também na evolução da microestrutura, realizou-se tratamentos térmicos de envelhecimento em amostras para metalografia e em corpos de prova retirados dos tubos. As amostras selecionadas para metalografia foram retiradas da seção transversal dos tubos e os corpos de prova foram usinados a partir de pequenos tarugos retirados longitudinalmente aos tubos. O tratamento térmico foi conduzido a 980°C durante 1000h em forno de resistência elétrica, sendo o resfriamento realizado ao ar. O envelhecimento dos corpos de prova visava avaliar a influência dos parâmetros microestruturais, e dos possíveis danos acumulados na estrutura dos corpos de prova no comportamento em fluência dos aços HP-modificados com adição de ítrio. Para distinguir as amostras envelhecidas das amostras brutas de fusão, a nomenclatura das

amostras envelhecidas será seguida do sufixo “*env*”, ou seja, a nomenclatura seguirá o padrão Y1_*env*, Y2_*env*, etc.

3.3. Análise Metalográfica

As amostras nas condições bruta de solidificação e envelhecida foram objeto de plena caracterização microestrutural via microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. O entendimento da evolução da microestrutura destes aços em função da composição química e do tempo de envelhecimento é de fundamental importância para a compreensão do seu comportamento em fluência. Adicionalmente, esta caracterização poderá permitir a compreensão da função do ítrio enquanto elemento modificador da microestrutura, além da função dos demais elementos componentes destes aços, particularmente o papel dos elementos formadores de carbonetos Nb e Ti, os quais já foram objeto de estudo em trabalhos anteriores de Ribeiro e outros [6, 19] e também a influência do Si já estudado em trabalho de Ibañez [20].

Também foi caracterizada a microestrutura da seção longitudinal dos corpos de prova ensaiados (rompidos) em fluência. Esta caracterização visou avaliar a ocorrência de danos por fluência tais como vazios e também a evolução das fases constituintes e o surgimento de fases secundárias. A correta interpretação da evolução da microestrutura e dos mecanismos de acumulação de danos quando confrontados com os resultados dos ensaios de fluência possibilitaram o melhor entendimento dos mesmos. Este tipo de análise é prática bastante comum na avaliação de danos por fluência e foi utilizada com relativo sucesso em trabalhos anteriores [3, 25, 43, 44, 45, 46].

As amostras extraídas dos tubos na condição bruta de solidificação e as amostras envelhecidas foram preparadas para observação metalográfica seguindo o procedimento padrão de preparação de amostras, qual seja: lixamento da superfície utilizando-se lixas de granulometrias 100, 220, 320, 500 e 600, seguido de polimento em pasta de diamante de granulometrias de 6, 3, 1 e 0,25 μm , nesta ordem. Para observação no microscópio ótico foi utilizado o ataque químico cuja composição é: 64% H_3PO_4 , 15% H_2SO_4 e 21% H_2O , ataque eletrolítico com voltagem de 5V por tempo variando de 3 a 6 segundos.

Para observação no microscópio eletrônico de varredura as amostras foram observadas sem ataque químico, mantendo o mesmo procedimento de preparação descrito anteriormente. Para melhor distinção das fases presentes nas amostras, as imagens foram obtidas utilizando-se um detector de elétrons retroespalhados, pois este permite se obter imagens com um grande contraste. O contraste das imagens obtidas por esta técnica é baseado na diferença de peso atômico entre os elementos constituintes de cada fase. Sendo o peso atômico do cromo menor que e o peso atômico do nióbio bem como do titânio, os carbonetos de cromo aparecem na imagem em uma tonalidade mais escura e os carbonetos mistos de nióbio/titânio em uma tonalidade mais clara, permitindo a fácil distinção entre estes dois precipitados e a matriz. A preparação das amostras para observação da seção longitudinal dos corpos de prova rompidos em fluência seguiu o mesmo procedimento descrito para as demais amostras.

A análise por microscopia ótica foi realizada no Laboratório de Microscopia Ótica do PEMM/COPPE/UFRJ sendo as imagens obtidas utilizando-se um microscópio da marca Olympus modelo BX60M com uma câmera digital acoplada para digitalização das imagens conforme mostra a Figura 44 a seguir. As imagens foram capturadas com aumentos de 50, 100, 200 e 500x. Para o correto dimensionamento das imagens foi utilizado um padrão de escala com 1mm de comprimento, sendo este padrão então fotografado nos aumentos citados. Em seguida utilizando um programa de tratamento de imagens foram construídas as escalas de aumento em cada uma das imagens. A Figura 45 a seguir mostra uma imagem do padrão com aumento de 100x.



Figura 44: Sistema de aquisição das imagens em microscópio ótico.

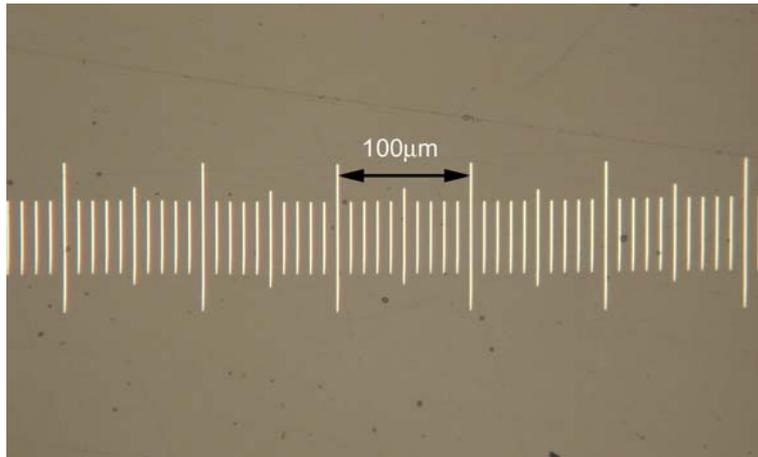


Figura 45: Imagem do padrão utilizado para construção de escala de aumento nas imagens de microscópio ótico. Imagem obtida com aumento de 100x.

3.4. Ensaios de fluência

Para caracterização do comportamento mecânico a altas temperaturas foram realizados ensaios acelerados de fluência em corpos de prova cilíndricos usinados a partir de tarugos retirados longitudinalmente aos tubos fabricados. A Figura 46 mostra as dimensões dos corpos de prova, sendo estas baseadas na norma ASTM E8 para ensaios de tração [47] a qual se aplica perfeitamente à realização de ensaios de fluência. Os ensaios de fluência estão sendo conduzidos à carga constante de acordo com a norma ASTM E139 que regulamenta as práticas para condução de ensaios de fluência [48].

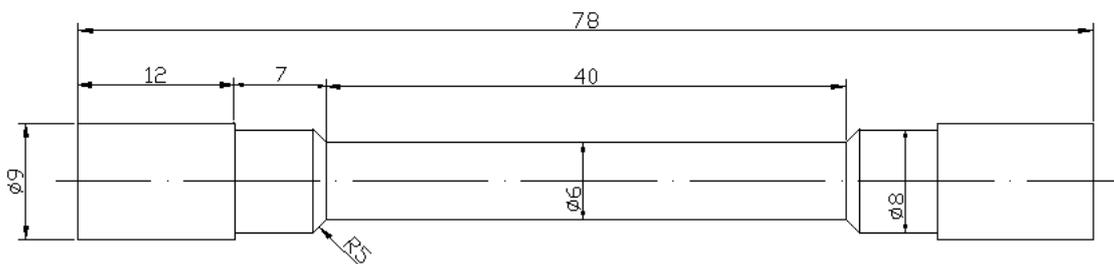


Figura 46: Corpo de prova utilizado nos ensaios de fluência, dimensões em mm.

Como citado anteriormente, em recente trabalho de Noronha [25], a fim de caracterizar o comportamento a altas temperaturas destes aços, foram realizados ensaios acelerados de fluência, em corpos de prova no estado bruto de solidificação, nas

seguintes condições: temperatura de 980°C e tensão inicial de 41,3MPa. Como complementação deste trabalho e para melhor avaliar o comportamento destes materiais sob tempos mais longos de ensaio, foram realizados ensaios de fluência com tensão inicial de 35MPa à mesma temperatura. Após a realização de ensaios nestas condições, em corpos de prova no estado bruto de solidificação, foram realizados ensaios em corpos de prova envelhecidos no tratamento térmico supracitado (1000h a 980°C). A fim de permitir avaliar a influência do tratamento térmico de envelhecimento nas propriedades de fluência, os corpos de prova envelhecidos foram submetidos a ensaios em duas condições de tensão inicial: 35MPa e 30MPa, sempre a 980°C. A Tabela 14 a seguir resume as condições de realização dos ensaios de fluência para melhor entendimento do leitor.

Tabela 14: Condições de realização dos ensaios de fluência à carga constante.

<i>T = 980°C</i>	Tensão inicial de ensaio		
Condição do cp.	<i>41,3MPa</i>	<i>35MPa</i>	<i>30MPa</i>
<i>Bruto de solidificação</i>			-
<i>Envelhecido por 1000h</i>	-		

O equipamento utilizado para realização dos ensaios de fluência possui 5 fornos, Figura 47, todos dotados de controladores digitais automatizados que programam a curva de aquecimento do forno e também o desaquecimento automático do mesmo quando da ruptura do corpo de prova, Figura 48. A temperatura dos fornos é medida por meio de termopares do tipo K (cromel-alumel). O equipamento possui ainda um sistema de monitoração contínua dos dados de temperatura e tempo de ensaio, Figura 49, que recebe os sinais do controlador e os envia a um computador, onde um programa recebe os dados em intervalos de tempo programados, montando a curva do ensaio.

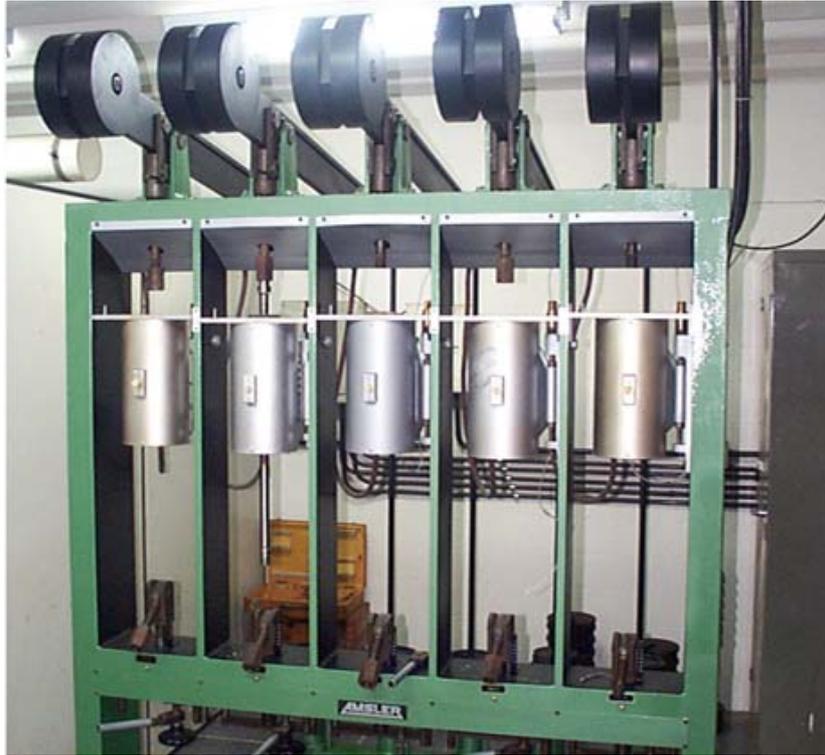


Figura 47: Equipamento para realização de ensaios de fluência com os 5 fornos.



Figura 48: Conjunto de controladores digitais para controle dos cinco fornos.



Figura 49: Sistema de monitoração e captura contínua de dados (*Field logger*).

Previamente à realização dos ensaios foi feito o levantamento do perfil de temperatura dos fornos, o procedimento de verificação consistiu da medida da temperatura de cada forno em três regiões distintas (superior, central e inferior), sendo o forno aferido quando a diferença de temperatura entre as regiões não excede 10°C. Procedeu-se também à calibração do equipamento quanto ao sistema de aplicação de carga. Como visto na ilustração do equipamento na Figura 47, o sistema de carregamento consiste de um braço de alavanca que amplifica a carga aplicada por um determinado fator. Segundo o manual de instruções do equipamento este fator de amplificação é de 25, sendo, portanto cada kg aplicado equivalente a 25kg, além da carga da própria máquina, que também segundo o manual correspondia a 25kg. Desta forma uma carga aplicada de 1kg, equivaleria a 50kg aplicados na seção transversal do corpo de prova. Entretanto, levando-se em consideração as reformas realizadas no equipamento optou-se por calibrar o sistema de carregamento da máquina utilizando-se uma célula de carga com capacidade nominal de 300 kgf. A célula de carga foi inicialmente calibrada para determinação de sua constante, sendo o valor obtido de 0,0292volts/kg. A Figura 50 mostra a célula de carga utilizada acoplada ao equipamento de ensaios. Determinada a constante da célula de carga, procedeu-se então à calibração do equipamento de ensaio. O procedimento consistiu da aplicação de cargas conhecidas de 1 a 10 kg e da medição da resposta da célula em volts, o valor era então convertido para massa (kg) utilizando-se a constante da célula de carga. Este procedimento de

calibração foi repetido para os cinco postos de ensaio, sendo então determinadas relações lineares entre a carga aplicada em kg e a carga transmitida pelo sistema ao corpo de prova. As equações para os cinco postos podem ser vistas a seguir:

$$\text{Posto 1: } Q_T = (25,861) \cdot Q_A + 28,462 \quad (9)$$

$$\text{Posto 2: } Q_T = (26,393) \cdot Q_A + 23,843 \quad (10)$$

$$\text{Posto 3: } Q_T = (25,954) \cdot Q_A + 28,337 \quad (11)$$

$$\text{Posto 4: } Q_T = (26,210) \cdot Q_A + 26,514 \quad (12)$$

$$\text{Posto 5: } Q_T = (26,196) \cdot Q_A + 28,840 \quad (13)$$

Onde Q_T é a carga transmitida ao corpo de prova pelo sistema e Q_A é a carga aplicada na máquina de ensaios ambos em kg.



Figura 50: Célula de carga utilizada para calibração do equipamento de ensaios.

Vencida a etapa inicial de calibração dos fornos e do sistema de aplicação de carga, procede-se à etapa de realização dos ensaios. O procedimento para início dos ensaios consiste inicialmente do dimensionamento do corpo de prova no projetor de perfis. Feito o dimensionamento, parte-se para o cálculo da carga a ser aplicada necessária à geração da tensão inicial desejada para o ensaio, este cálculo é feito

baseado nas equações de calibração dos postos como visto anteriormente. Para facilitar ao usuário do equipamento e tornar o procedimento mais automatizado e menos suscetível a erros, foi feito um programa de computador com todas as equações de calibração dos cinco fornos, de modo que basta ao usuário inserir corretamente os dados iniciais, quais sejam: diâmetro do corpo de prova em mm, número do forno em que o ensaio será realizado e tensão inicial desejada em MPa, para o programa então efetuar o cálculo da carga que deverá ser aplicada na máquina para produzir a tensão inicial do ensaio. A Figura 51 ilustra a tela do citado programa.

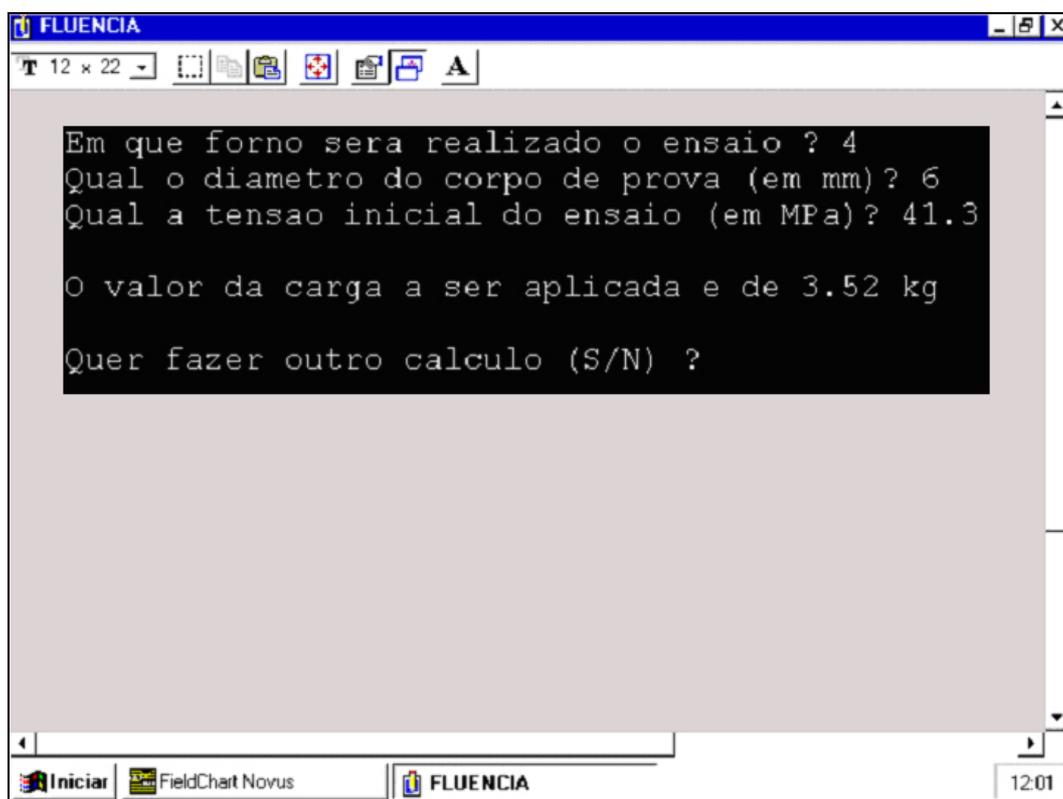


Figura 51: Tela ilustrativa do programa para o cálculo da carga a ser aplicada.

Após a montagem do corpo de prova no forno, o termopar para controle da temperatura é conectado à parte posterior do forno e então é aplicado o isolamento térmico, somente então se inicia o aquecimento do forno até a temperatura desejada, quando da estabilização da temperatura do ensaio procede-se à aplicação da carga na máquina, a partir deste instante o tempo de duração do ensaio é contabilizado.

4. Resultados e Discussão

4.1. Modos de adição de ítrio

A partir dos resultados da análise química dos sete tubos fabricados e da massa de liga de adição pode-se calcular o rendimento da adição de ítrio para os procedimentos de fusão de cada tubo, e com isso comparar a efetividade das duas ligas de adição e os diversos modos de adição de ítrio empregados. Para o cálculo desse rendimento inicialmente deve-se calcular a fração de Y nas ligas de adição, para isso utilizou-se as massas atômicas dos elementos que as compõe. No caso do ternário têm-se as seguintes massas atômicas: Fe(55,85g); Y(88,91g) e Si(28,09g). E, no binário tem-se Ni(58,7g). O cálculo das frações de ítrio nas ligas de adição está mostrado a seguir levando-se em consideração o número de átomos de cada elemento que compõe uma molécula da liga.

Ternário ($\text{Fe}_4\text{Y}_2\text{Si}_9$):

$$\text{Fração de Y} = \frac{2 \times 88,91}{4 \times 55,85 + 2 \times 88,91 + 9 \times 28,09} = 0,272$$

Ou seja, a liga ternária é composta por 27,2% de ítrio em massa.

Binário (NiY):

$$\text{Fração de Y} = \frac{88,91}{58,7 + 88,91} = 0,602$$

Ou seja, a liga binária é composta por 60,2% de ítrio em massa.

Com estes valores da fração de Y e os valores das massas de liga de adição utilizadas em cada processo de fusão, pode-se então calcular as massas de ítrio adicionadas em cada tubo. Esta massa é calculada multiplicando-se a fração de ítrio pela massa de liga de adição utilizada. Com os valores das massas de ítrio adicionados em cada processo pode-se finalmente calcular o rendimento da adição de ítrio, tomando-se como base o valor percentual em peso de ítrio obtido por análise química em cada liga. Os valores dos rendimentos calculados estão resumidos na Tabela 15 a seguir. O rendimento é calculado através da seguinte expressão:

$$\text{Rendimento}(\%) = \frac{\%Y_{\text{análise química}} (\% \text{ em peso})}{\%Y_{\text{adicionado}} (\% \text{ em peso})} \times 100$$

Tabela 15: Resumo dos valores de rendimento de adição de ítrio nas ligas

Tubo	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7
Massa total fundida (kg)	200	170	200	211	205	187,2	172,5
Massa de liga de adição (kg)	0,5	2,1	4,3	4,1	2,3	1,8	2,4
Massa de ítrio adicionada (kg)	0,14	0,57	1,17	1,11	1,39	1,08	1,45
%Y (em peso) adicionado	0,07	0,34	0,58	0,53	0,68	0,58	0,84
%Y (em peso) – análise química	0,0007	0,036	0,070	0,012	0,033	0,028	0,040
Rendimento da adição (%)	1,03	10,72	11,98	2,27	4,88	4,84	4,77
Liga de adição	<i>Ternário - Fe₄Y₂Si₉</i>				<i>Binário - NiY</i>		

Conforme se pode observar o rendimento da adição de ítrio através da liga ternária é superior ao rendimento de adição através da liga binária.

No caso particular do processo de fusão da liga Y1, conforme explicado anteriormente, optou-se pela adição do ternário diretamente no forno, com isso, a carga líquida permaneceu tempo suficiente exposta à atmosfera oxidante do forno para que reações do ítrio com o oxigênio e também com o enxofre se processassem, desta forma, grande parte do ítrio, adicionado à carga durante a fusão via ternário (Fe₄Y₂Si₉), foi perdido através das reações com o oxigênio dissolvido no banho metálico e com o enxofre contido na carga metálica. Estas reações do ítrio com o oxigênio e com o enxofre da carga resultaram em um baixo rendimento da adição nesta liga. Além disso, comparativamente, a carga de liga de adição utilizada (0,5kg) foi muito inferior às cargas utilizadas nos demais processos.

Nas demais ligas, o teor de ítrio foi substancialmente maior que na liga Y1, não só pela maior quantidade de liga de adição utilizada (ver Tabela 12), mas sobretudo pelo modo em que esta liga foi adicionada ao banho metálico durante a fusão. Conforme explicado no capítulo de técnicas experimentais, após a fusão da liga Y1, devido ao baixo rendimento da adição, optou-se por fazer a adição na panela de transferência, ficando com isso menos tempo exposta à atmosfera oxidante. Desta forma, presume-se que a maior parte do ítrio tenha sido perdido pela sua reação com o enxofre da carga e

possivelmente uma fração menor foi perdida por oxidação devido à presença de oxigênio dissolvido no banho.

No caso particular da fusão liga Y3, conforme já mencionado no capítulo anterior, adicionou-se 600g CaSi à carga líquida do forno para promover a desoxidação e a escorificação do banho metálico. Com isso, obteve-se o maior rendimento da adição de ítrio (11,98%) dentre todos os processos de fusão das ligas. Parte da escória gerada pela desoxidação e escorificação promovida pelo CaSi foi removida antes do vazamento da carga na coquilha, entretanto, devido a grande quantidade de CaSi adicionada, as reações de escorificação persistiram o que ocasionou o acúmulo de parte desta escória no lado oposto ao vazamento do tubo. Está claro que este fato comprometeu uma parte do comprimento do tubo, inutilizando-o para fins de caracterização e comercialização, mas cabe ressaltar que a maior parte do tubo, aproximadamente $2/3$ do seu comprimento, permaneceu íntegro, fato que possibilitou a sua utilização para fins da pesquisa neste trabalho. Reitera-se que a adição de CaSi foi benéfica para o rendimento da adição mas deve ser feito criteriosamente para evitar-se a geração de quantidade excessiva de escória e com isso comprometer a integridade do tubo fabricado.

No processo de fusão da liga Y4, o rendimento ficou comprometido, possivelmente pela adição reduzida de Ti. Pois este elemento também reage intensamente com o oxigênio do banho.

Nos processos de fusão das ligas Y5, Y6 e Y7, onde se utilizou a liga binária o rendimento foi inferior ao obtido pela adição via ternário.

Finalmente conclui-se que o melhor método de adição de ítrio, dentre os métodos testados, é adicioná-lo na panela de transferência minimizando assim o tempo de exposição da carga líquida à atmosfera oxidante utilizando-se uma liga ternária de adição.

4.2. Ação dessulfurante do ítrio

Conforme pode-se observar na Tabela 13 referente à composição química das ligas estudadas neste trabalho, o teor de enxofre na liga Y1 (0,012%S) é em média uma ordem de grandeza maior que nas demais ligas (teores variando de 0,004% na liga Y5 a 0,009% na liga Y6). Desta forma, sugere-se que o ítrio tenha atuado no sentido de reduzir o teor de enxofre nas ligas onde o rendimento da adição foi maior. Entretanto, cabe destacar que mesmo na liga Y1, onde o teor de ítrio é substancialmente menor que nas demais, o teor de enxofre (0,012%S) é ainda muito menor que o teor máximo permitido comercialmente para as ligas desta classe que é de 0,03%S. É importante mencionar também que na ocasião da fusão das ligas, não foi realizada análise química das cargas que as compunham para verificar o teor de enxofre original da carga. Segundo Nunes [10], além de reduzir o teor de enxofre através da escorificação deste elemento, o ítrio forma sulfetos (YS_2 e Y_2S_3) que se distribuem homogeneamente na estrutura contribuindo assim para uma melhora nas propriedades mecânicas das ligas, sobretudo nas propriedades de fluência.

4.3. Caracterização Microestrutural via Microscópio ótico

As figuras a seguir apresentam as imagens, obtidas em microscópio ótico de luz visível, observadas sob aumentos de 50x, 100x, 200x e 500x, das amostras retiradas da seção transversal dos tubos nas condições: bruta de solidificação e envelhecida. Neste texto, ao se tratar das amostras na condição bruta de solidificação, a nomenclatura das mesmas não apresenta qualquer sufixo, conforme já destacado no capítulo 3, ou seja, serão identificadas por Y1, Y2, etc. Entretanto, para facilitar a leitura, no caso das amostras que sofreram o tratamento térmico de envelhecimento, a nomenclatura das mesmas é seguida do sufixo “*env*”, ou seja, Y1_*env*, Y2_*env*, etc. Para facilitar também o entendimento e a comparação da microestrutura das amostras nas duas condições estudadas, na seção 4.1.1 a seguir estão apresentadas as imagens das amostras observadas na condição bruta de solidificação e em seguida na seção 4.1.2 estão apresentadas as imagens observadas na condição envelhecida. Além disso, as imagens foram separadas por aumentos, na seqüência 50, 100, 200 e 500x.

4.3.1. Condição bruta de solidificação

As imagens apresentadas a seguir foram coletadas na região central da seção transversal dos tubos. As figuras obtidas com aumento de 50x (Figura 52 a Figura 58 respectivamente), revelaram a microestrutura das ligas as quais apresentam a distribuição da rede de carbonetos primários na matriz austenítica como é característico destes aços. Neste aumento (50x) as imagens sugerem um efeito do ítrio no refino da estrutura das ligas, aparentemente as ligas Y2, Y3 e Y4 apresentam-se mais refinadas quando comparadas com a liga Y1, cabe aqui lembrar os teores de ítrio destas ligas (0,0007; 0,036; 0,070 e 0,012%Y respectivamente), ou seja, a liga Y1 praticamente não possui ítrio, enquanto que nas demais, este elemento está presente em teores relativamente mais elevados. Além dos teores de ítrio, é válido destacar particularmente também os teores dos outros elementos modificadores de microestrutura (Nb e Ti), que nas ligas Y1 e Y2 encontram-se dentro de faixas similares (1,01-1,25% Nb e 0,045-0,015%Ti). Nas amostras Y5, Y6 e Y7, onde o ítrio encontra-se em teores mais elevados que na liga Y1, as estruturas também se apresentam mais refinadas quando comparadas com esta liga.

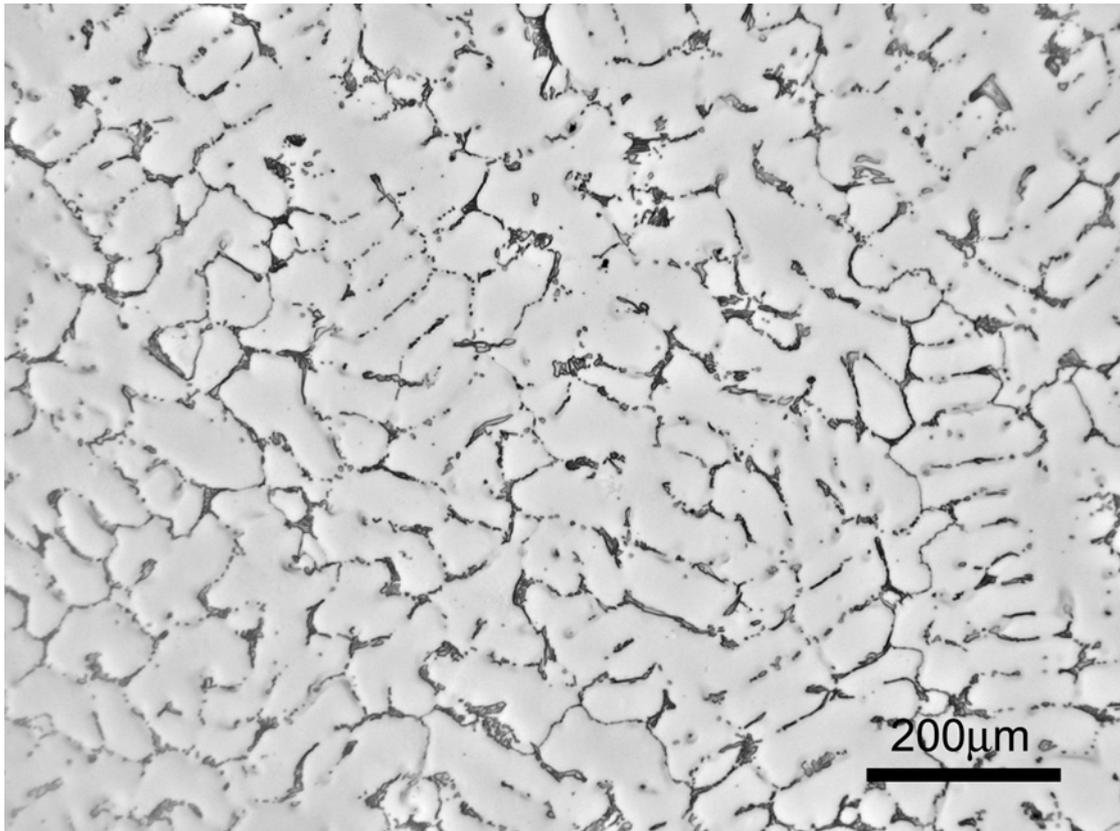


Figura 52: Metalografia ótica, amostra Y1, 50x.

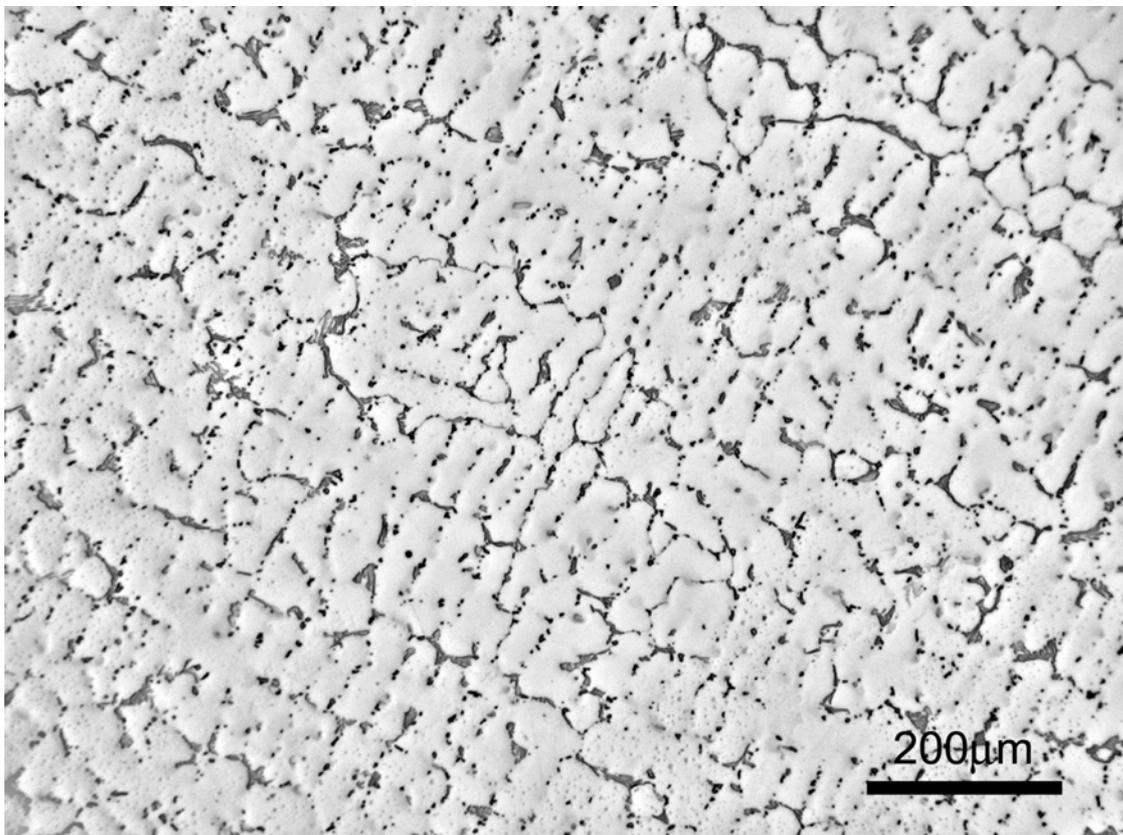


Figura 53: Metalografia ótica, amostra Y2, 50x.

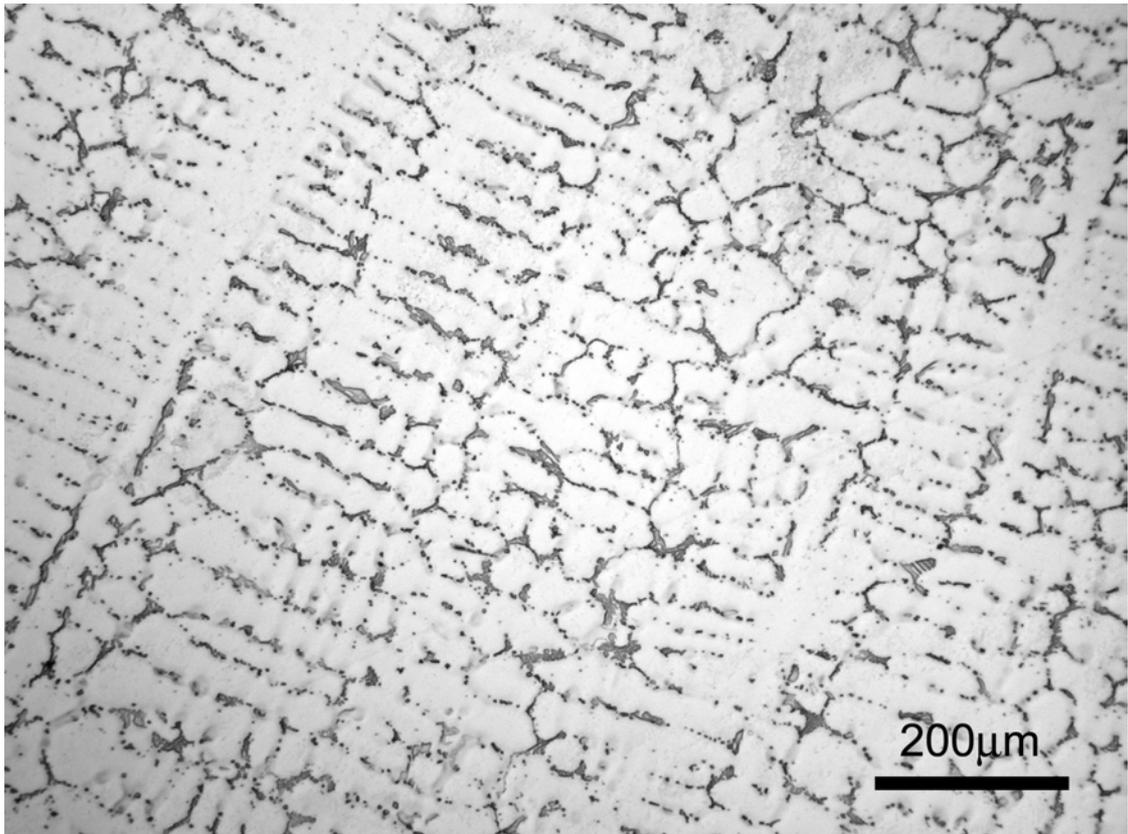


Figura 54: Metalografia ótica, amostra Y3, 50x.

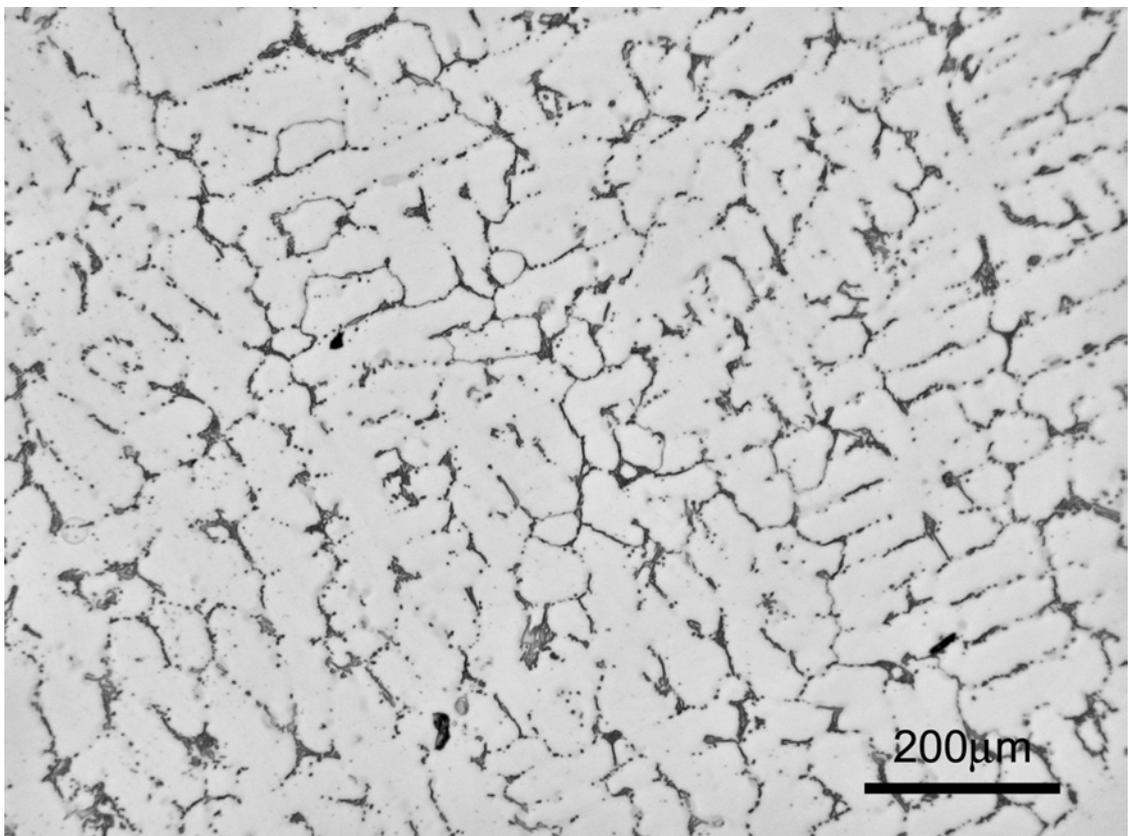


Figura 55: Metalografia ótica, amostra Y4, 50x.

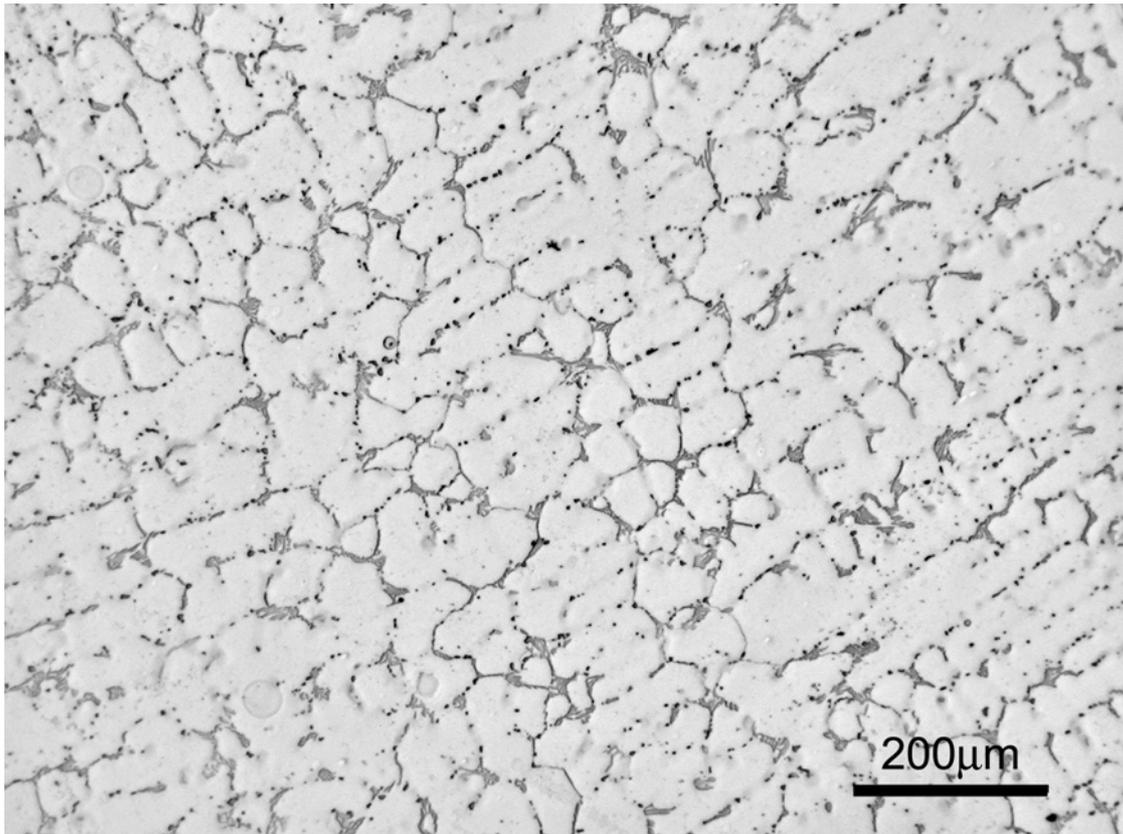


Figura 56: Metalografia ótica, amostra Y5, 50x.

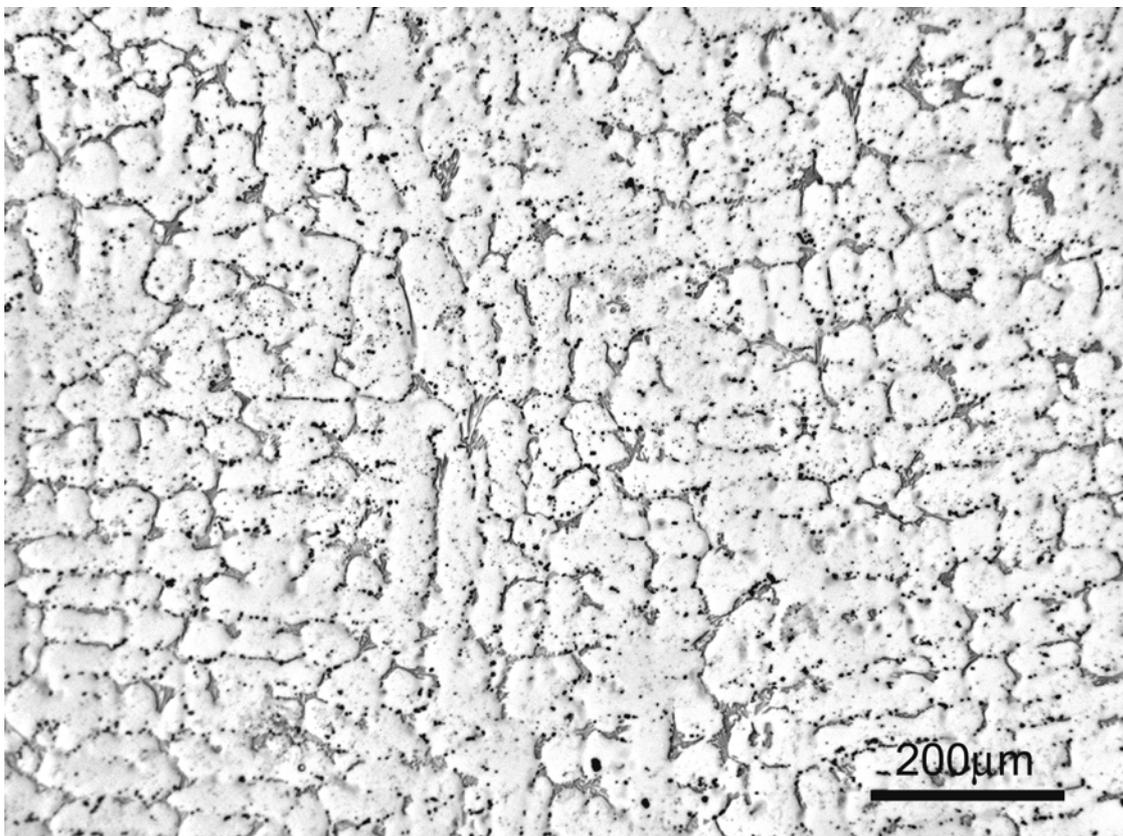


Figura 57: Metalografia ótica, amostra Y6, 50x.

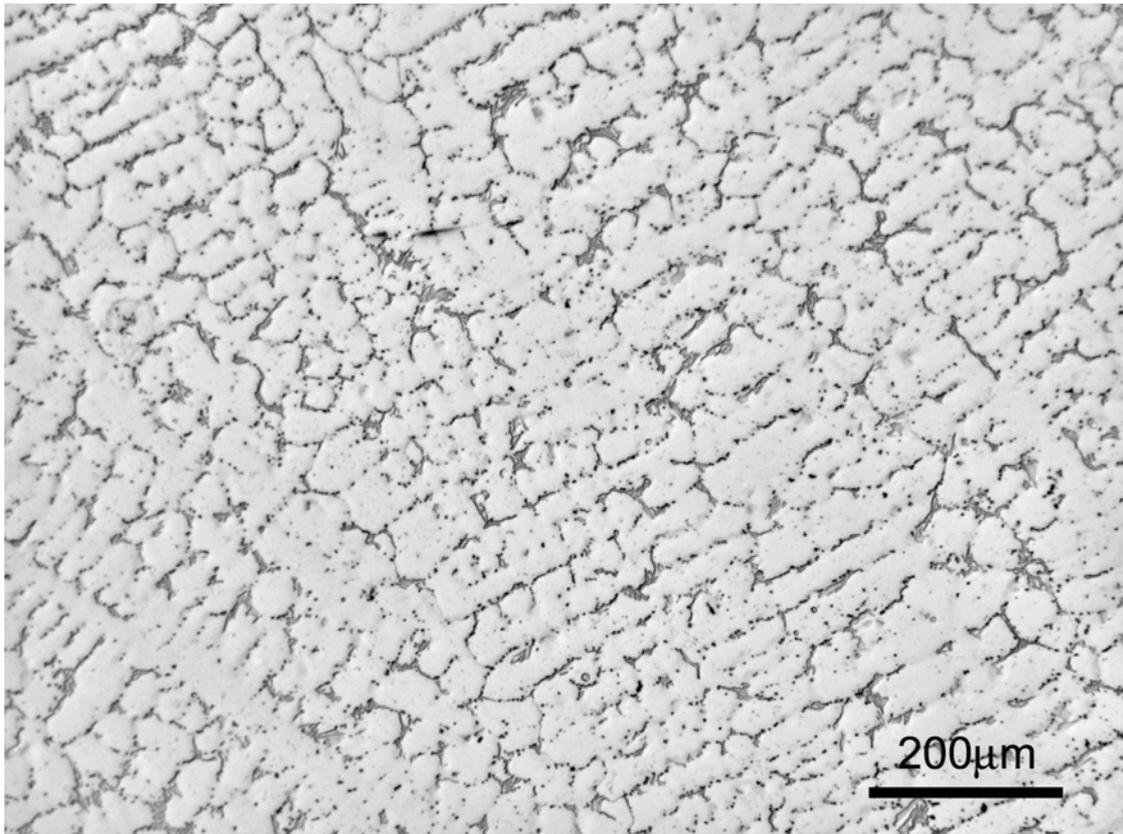


Figura 58: Metalografia ótica, amostra Y7, 50x.

Sob aumentos de 100x, Figura 59 a Figura 65, as imagens revelaram o aspecto geral da microestrutura, neste caso também fica evidente o efeito do ítrio de refino da estrutura conforme comentado para as imagens com aumentos de 50x, nota-se claramente que a liga Y1 apresenta uma estrutura relativamente mais grosseira que as ligas Y2, Y3 e Y4. Por outro lado, as amostras Y5, Y6 e Y7 apresentam estruturas um pouco menos refinadas quando comparadas com as demais ligas (Y2, Y3 e Y4), mas ainda assim são mais refinadas que a amostra Y1. Cabe lembrar que nestas três últimas ligas, o ítrio foi adicionado por meio de uma liga binária e diferentemente das quatro primeiras onde este foi adicionado por meio de uma liga ternária.

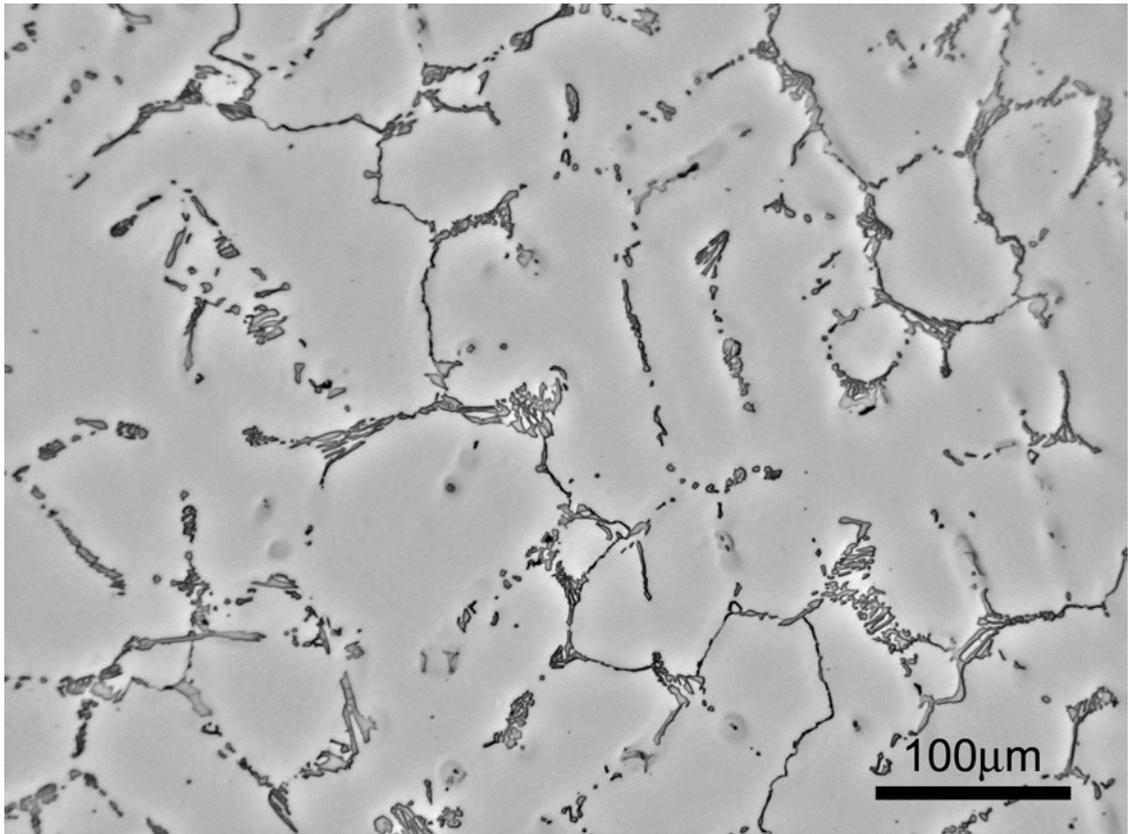


Figura 59: Metalografia ótica, amostra Y1, 100x.

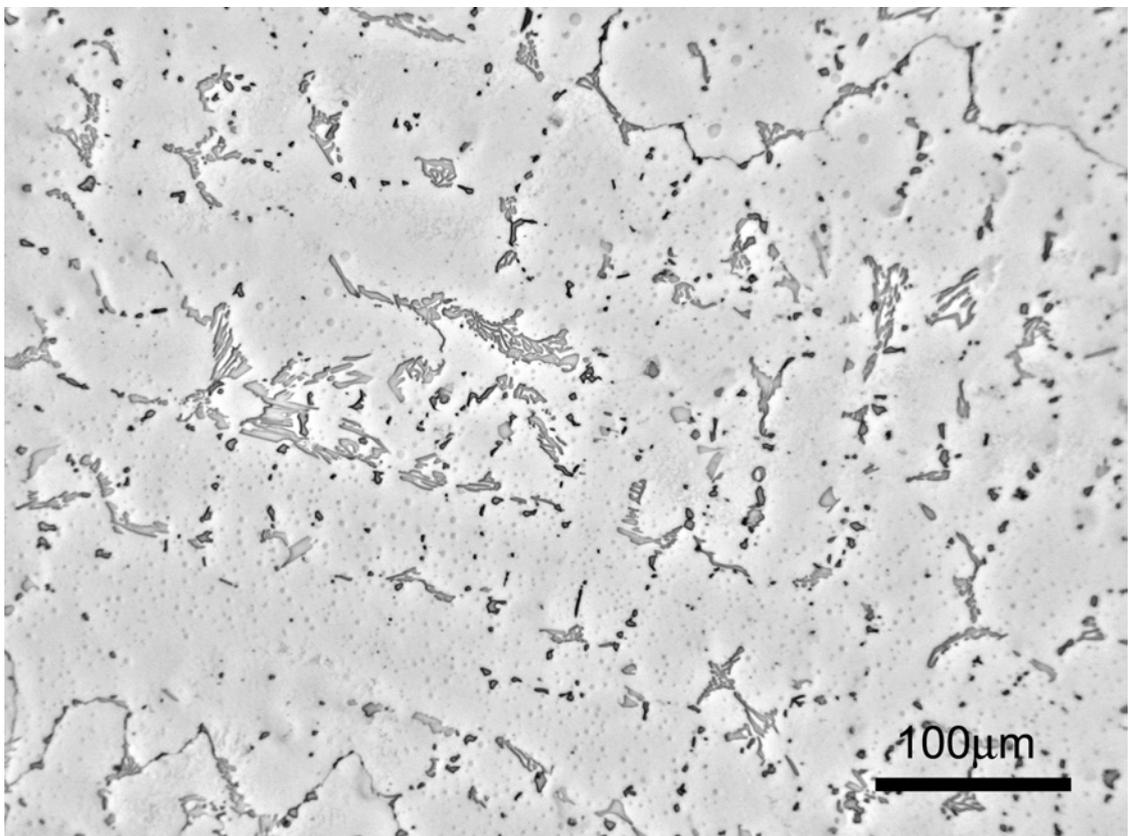


Figura 60: Metalografia ótica, amostra Y2, 100x.

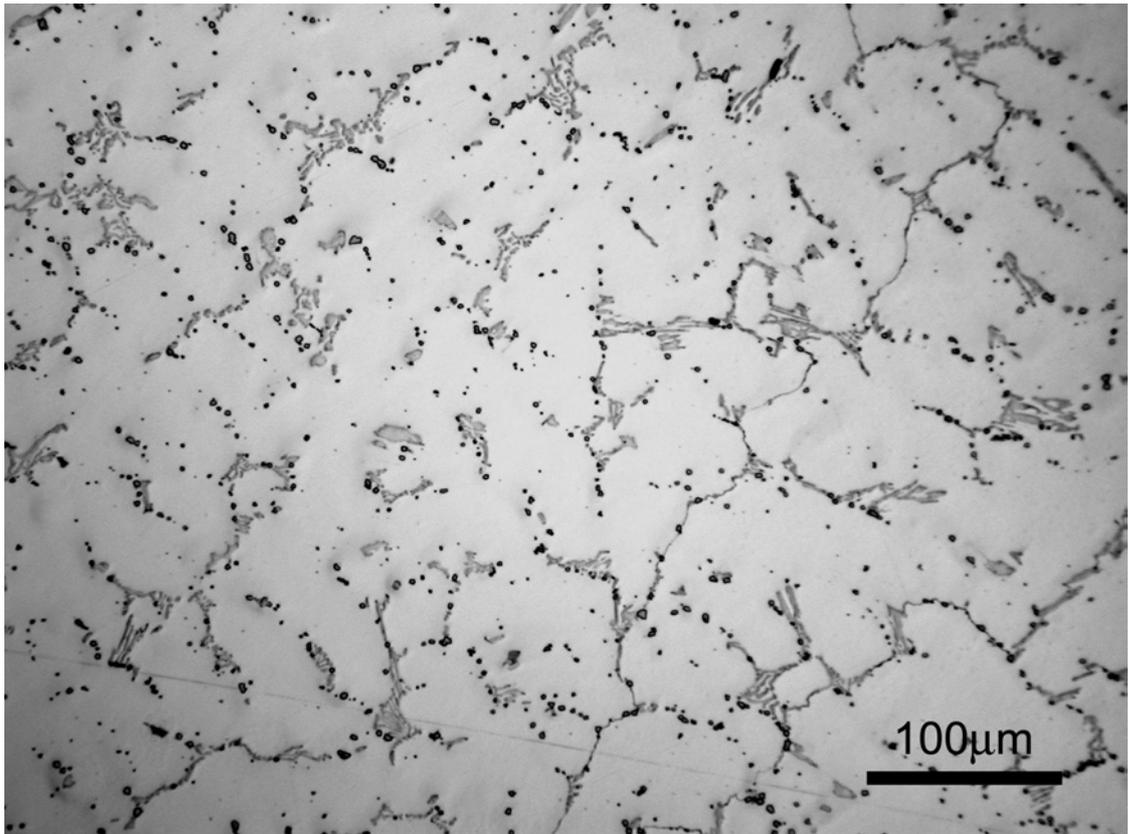


Figura 61: Metalografia ótica, amostra Y3, 100x.

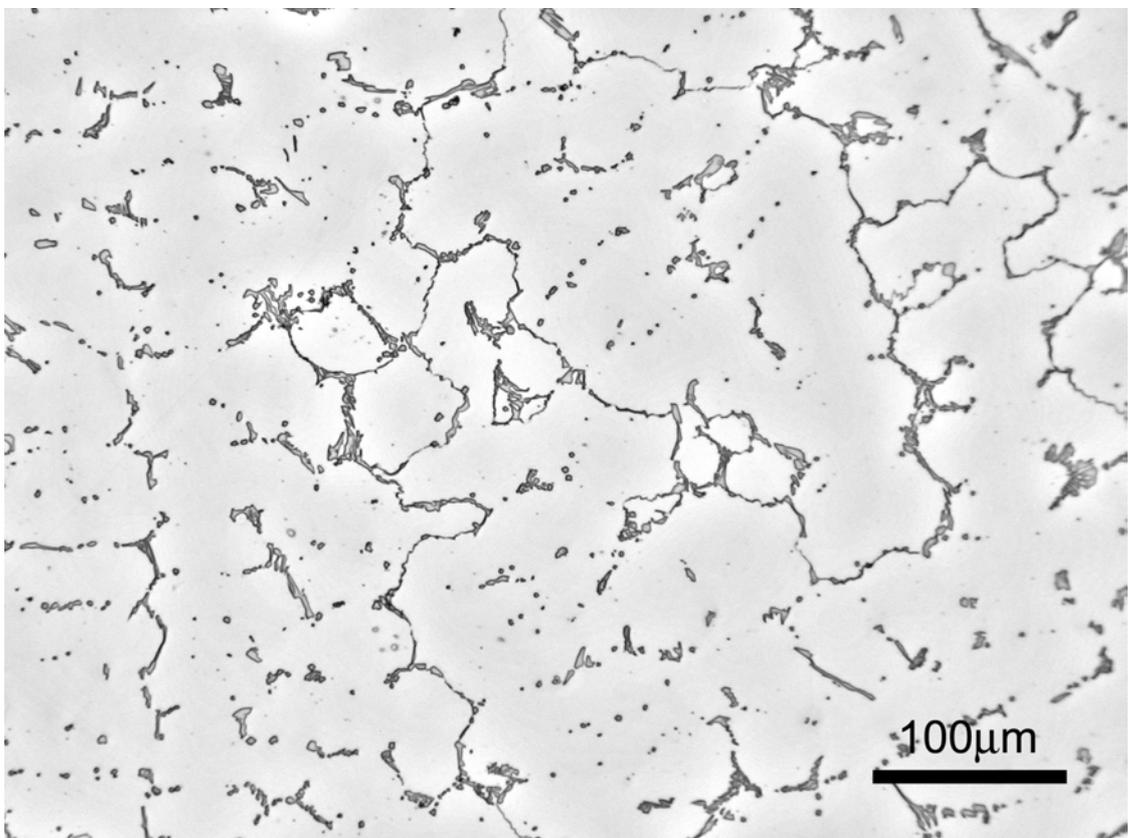


Figura 62: Metalografia ótica, amostra Y4, 100x.

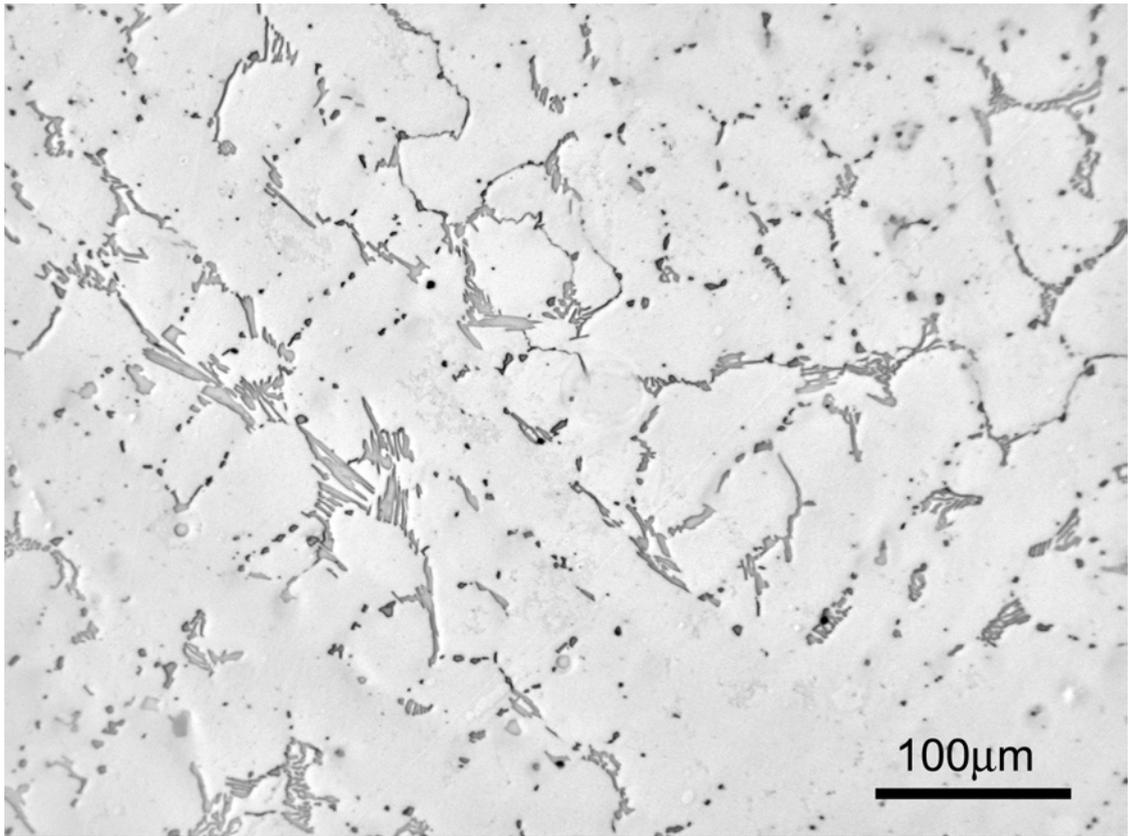


Figura 63: Metalografia ótica, amostra Y5, 100x.

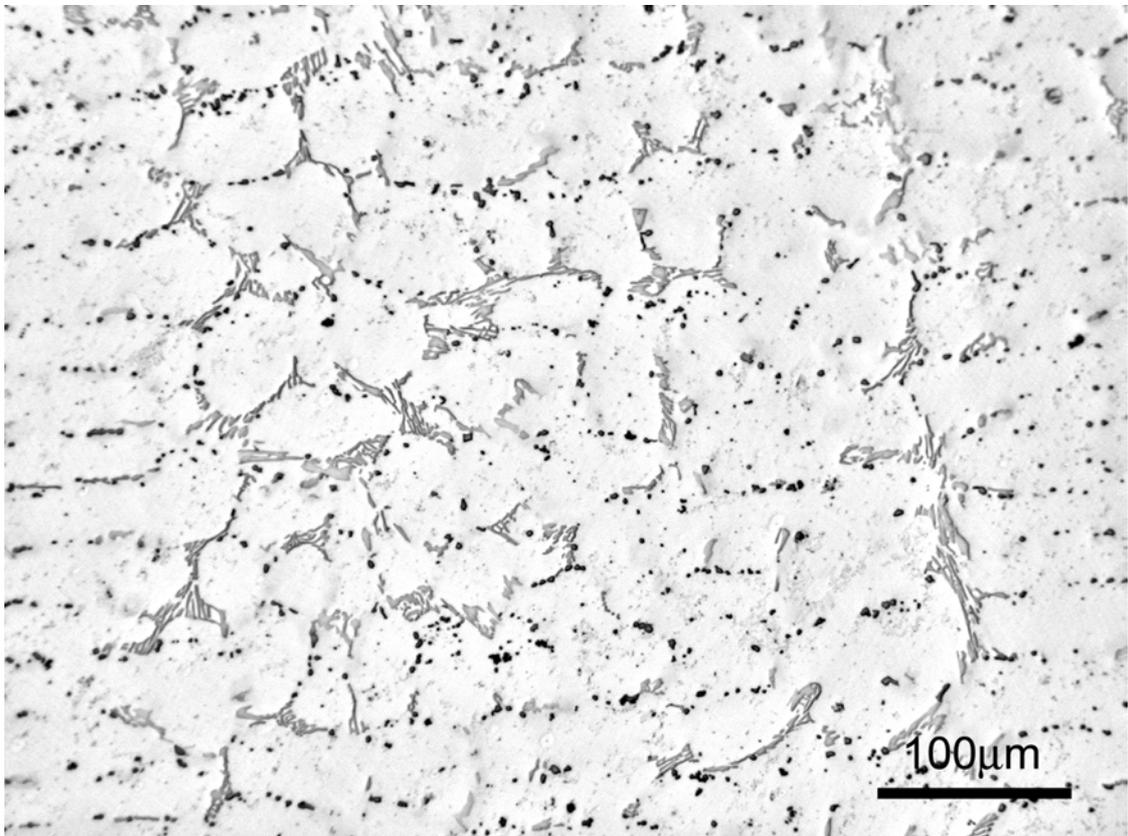


Figura 64: Metalografia ótica, amostra Y6, 100x.

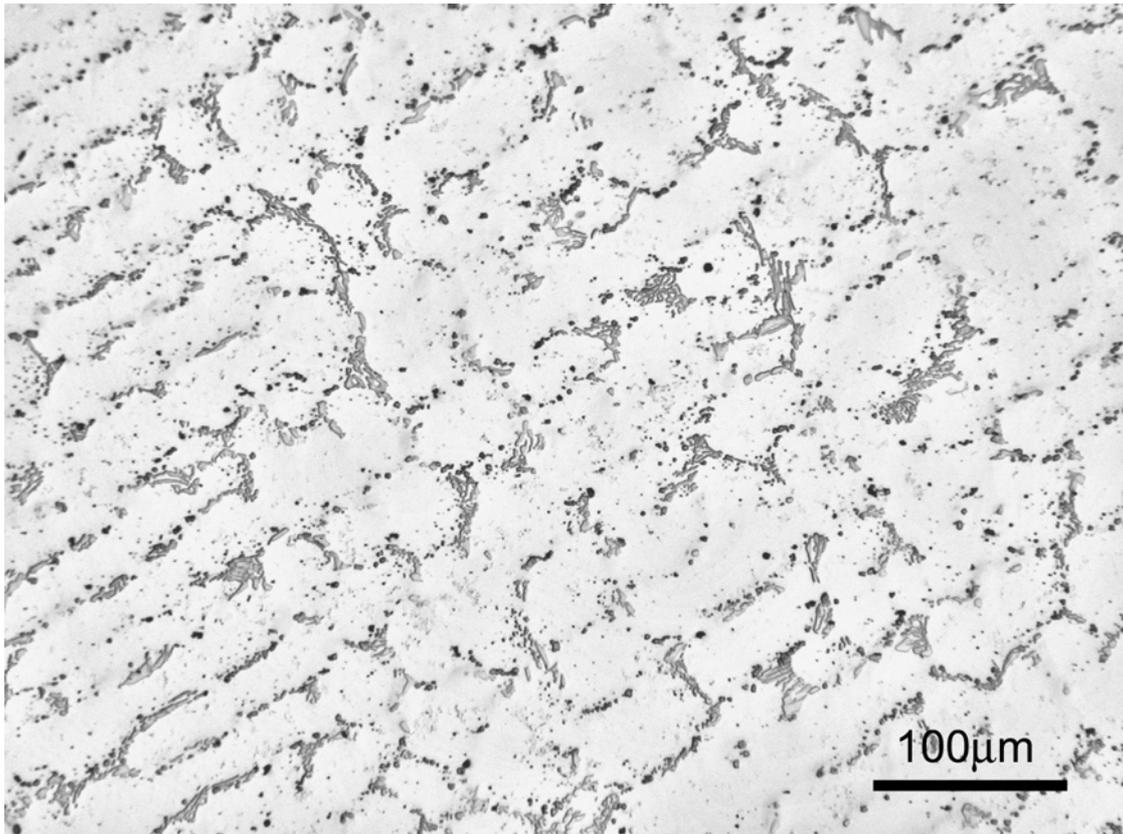


Figura 65: Metalografia ótica, amostra Y7, 100x.

Quando observadas sob aumento de 200x, Figura 66 a Figura 72, é possível analisar as características microestruturais no que se referem à fragmentação dos carbonetos primários ($M_{23}C_6$ e MC) vistos em detalhes na matriz. Neste ponto pode-se associar estas características à presença dos elementos de liga Nb, Ti e Y. Aparentemente todas as ligas apresentam uma rede de carbonetos bastante fragmentada na matriz austenítica e a comparação entre as ligas neste aumento não é tão evidente.

E finalmente sob aumento de 500x, Figura 73 a Figura 79, os detalhes da morfologia e fragmentação de partículas discretas de carbonetos, particularmente os carbonetos eutéticos de cromo ($M_{23}C_6$) podem ser observados em detalhes. Qualitativamente, a fragmentação da estrutura de carbonetos eutéticos das ligas se equivalem, não havendo destaque para nenhuma liga em particular. Segundo Nunes [10], a fragmentação da rede primária de carbonetos de cromo destas ligas está diretamente relacionada à presença de partículas ricas em ítrio (Y_3C) identificadas através de microscopia eletrônica de transmissão e padrões de difração. Segundo o autor [10] estas partículas servem como sítios de nucleação heterogênea para os carbonetos.

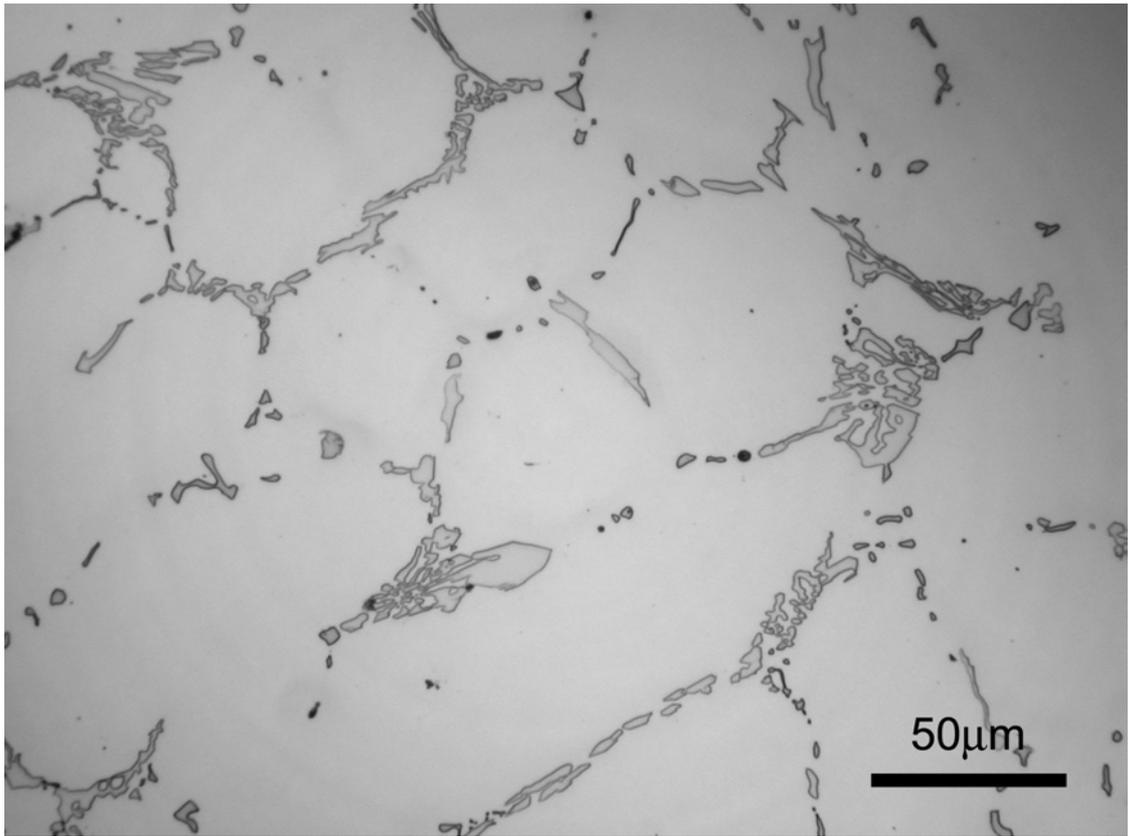


Figura 66: Metalografia ótica, amostra Y1, 200x.

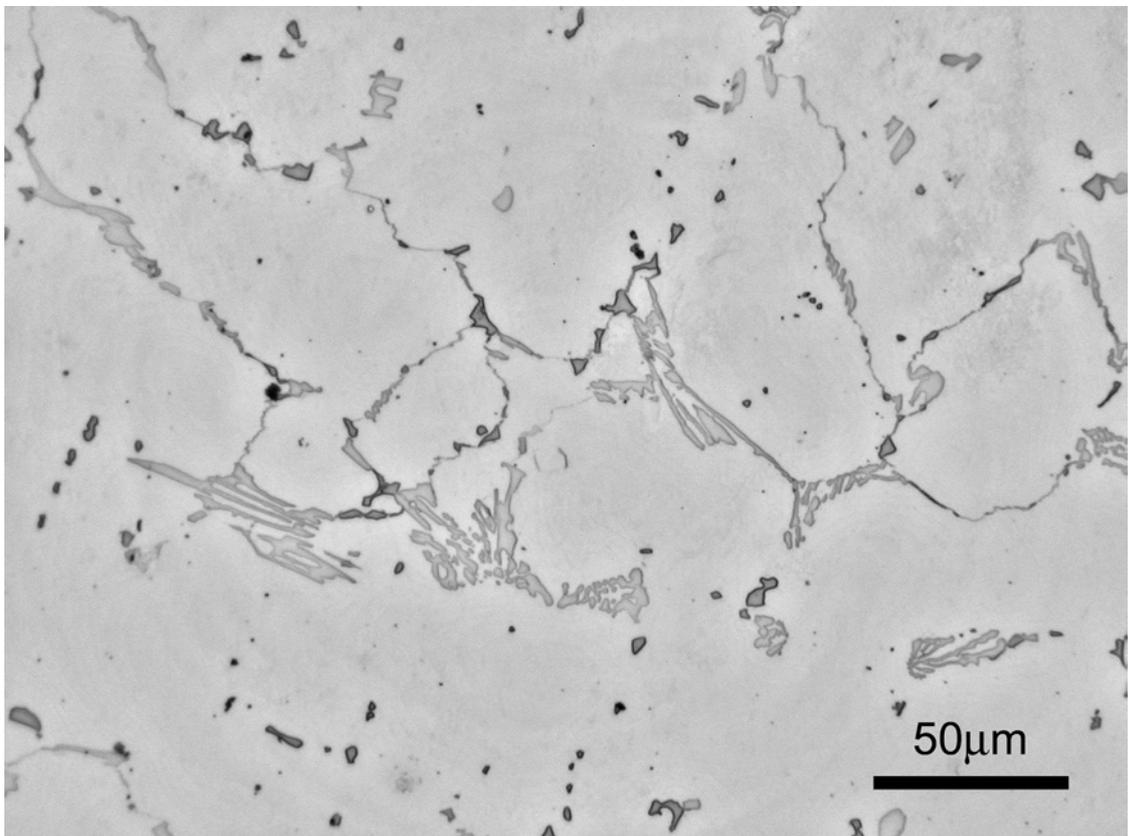


Figura 67: Metalografia ótica, amostra Y2, 200x.

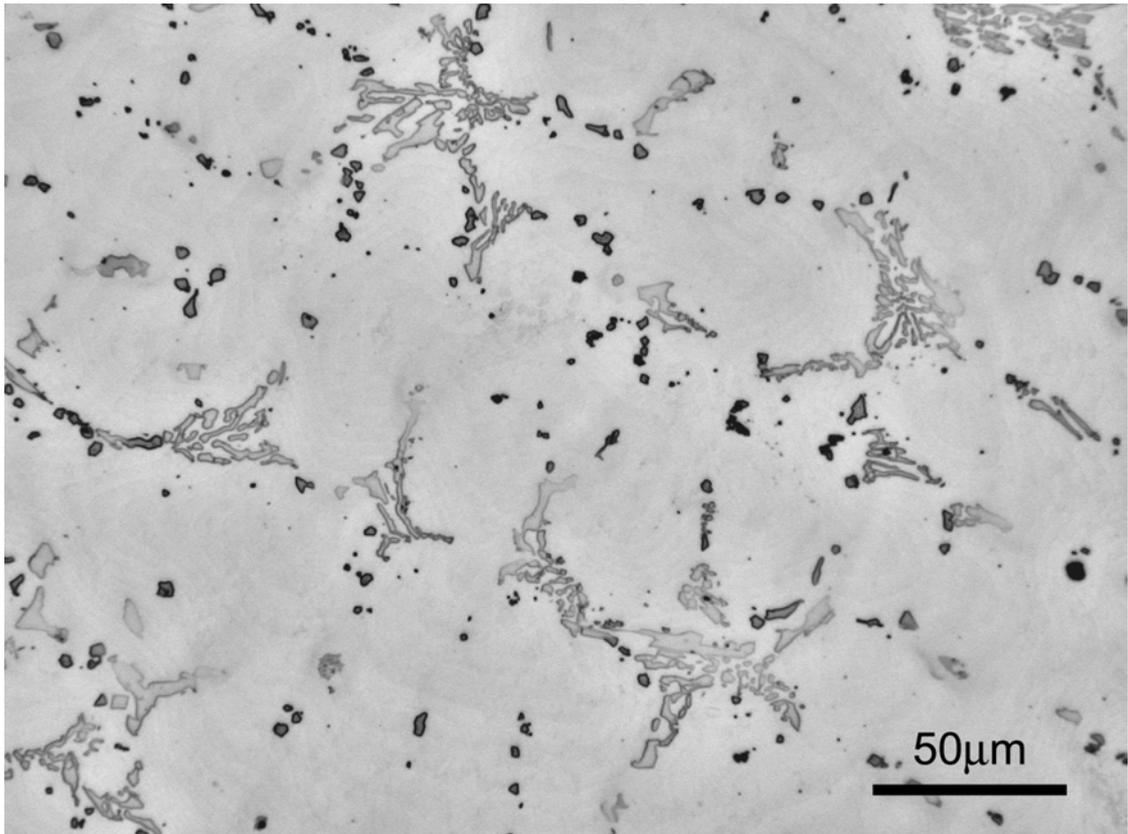


Figura 68: Metalografia ótica, amostra Y3, 200x.

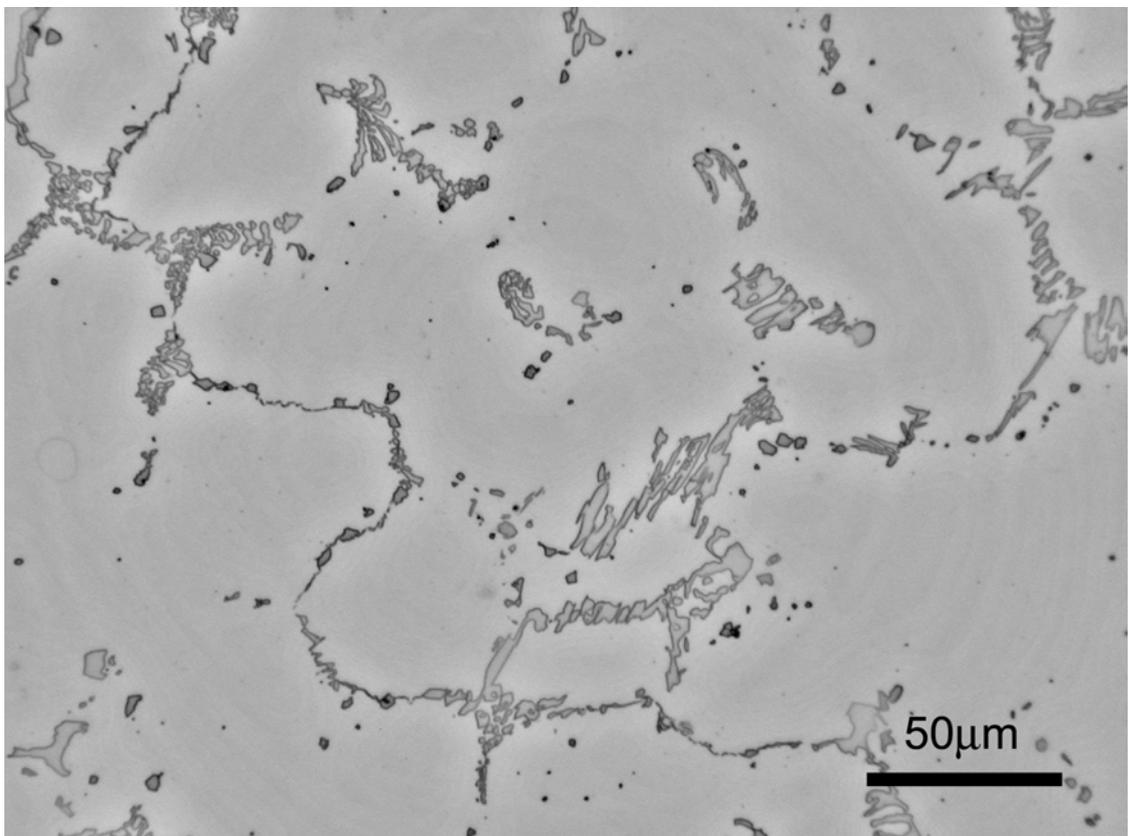


Figura 69: Metalografia ótica, amostra Y4, 200x.

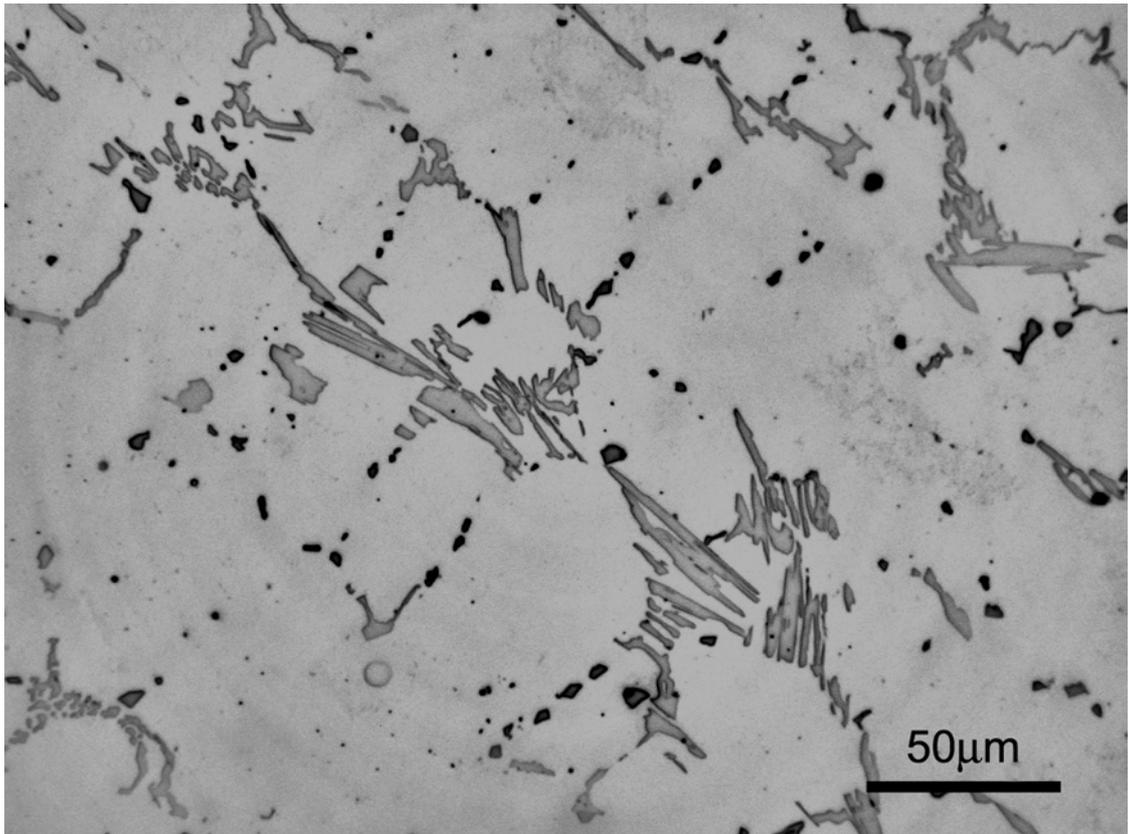


Figura 70: Metalografia ótica, amostra Y5, 200x.

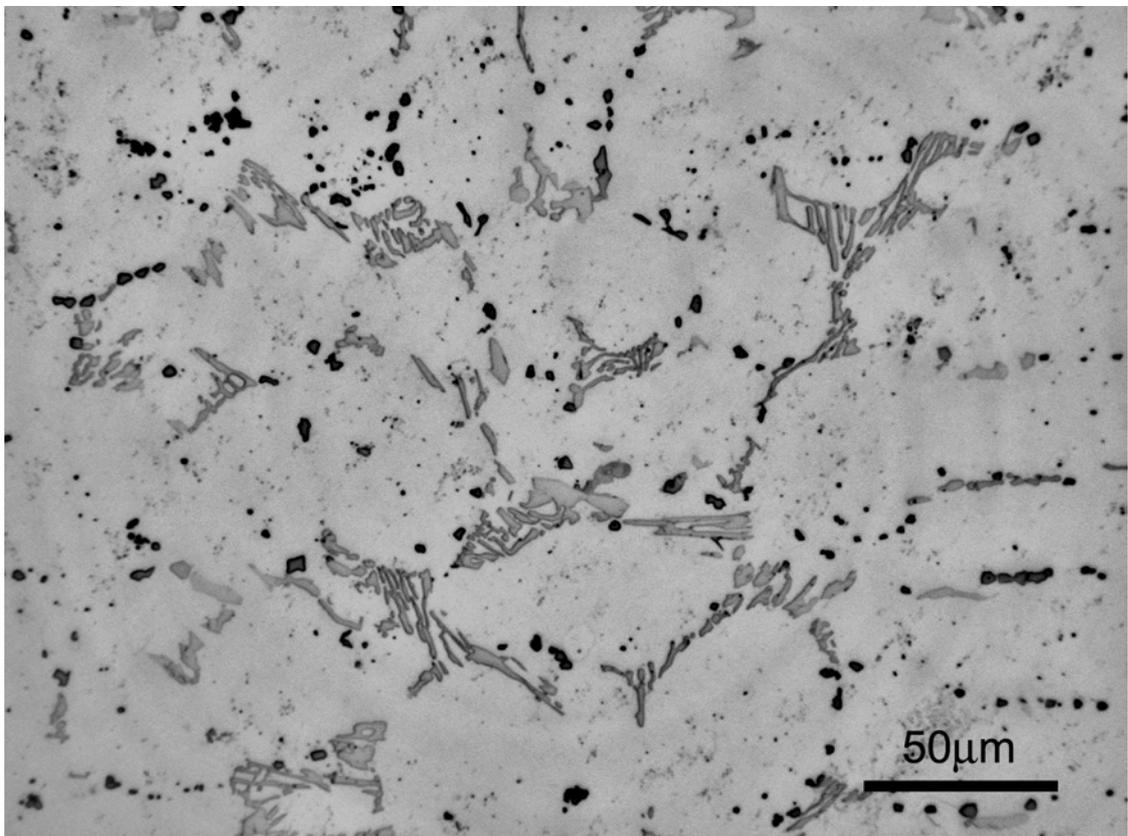


Figura 71: Metalografia ótica, amostra Y6, 200x.

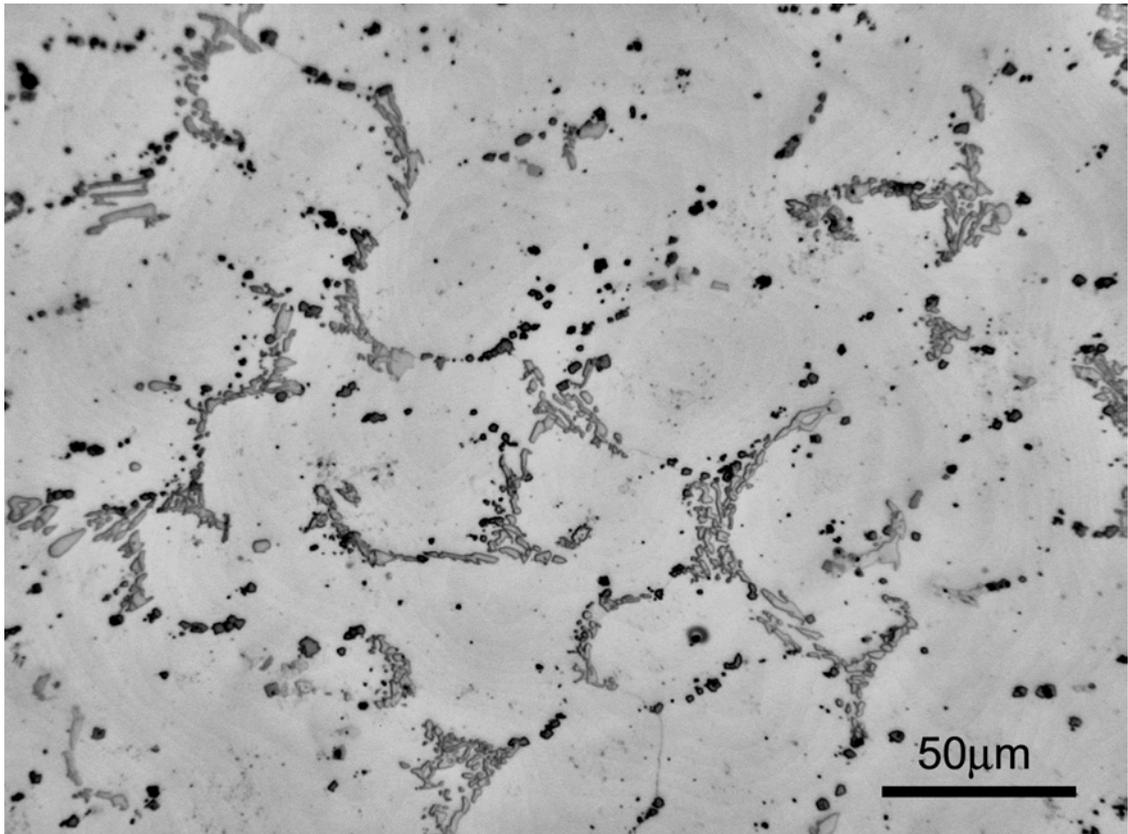


Figura 72: Metalografia ótica, amostra Y7, 200x.

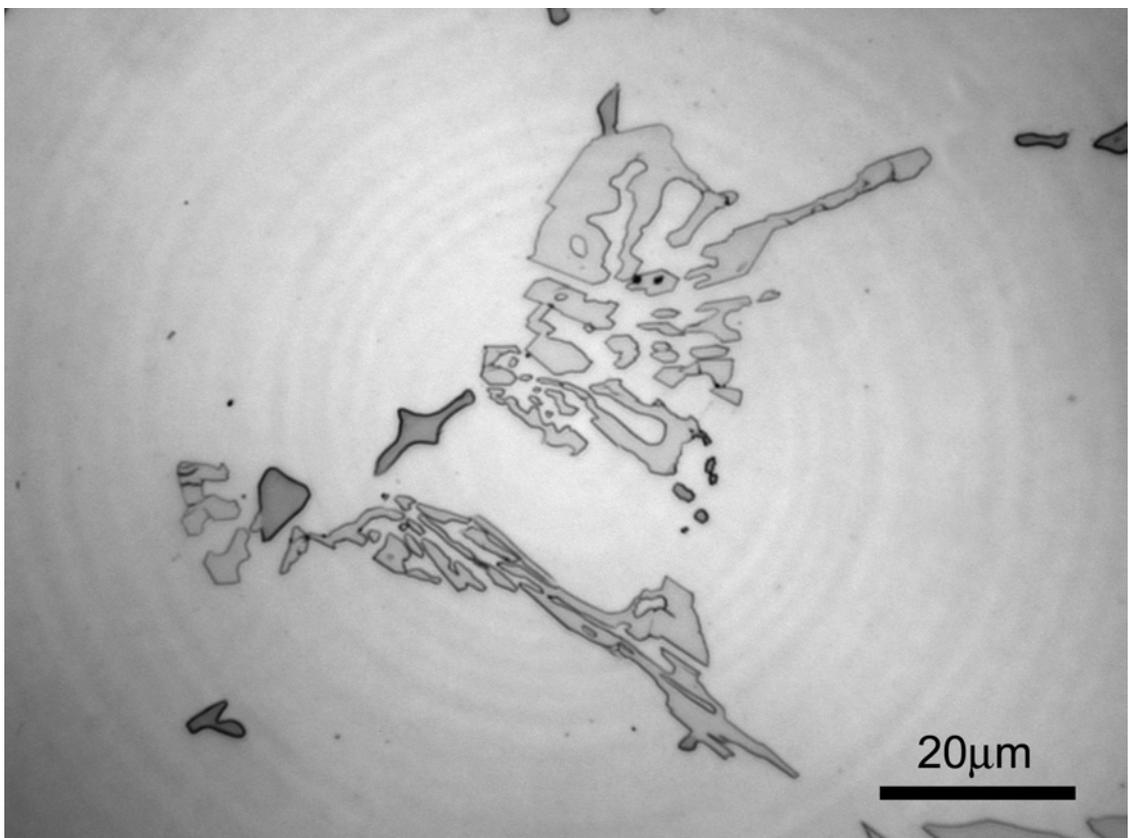


Figura 73: Metalografia ótica, amostra Y1, 500x.

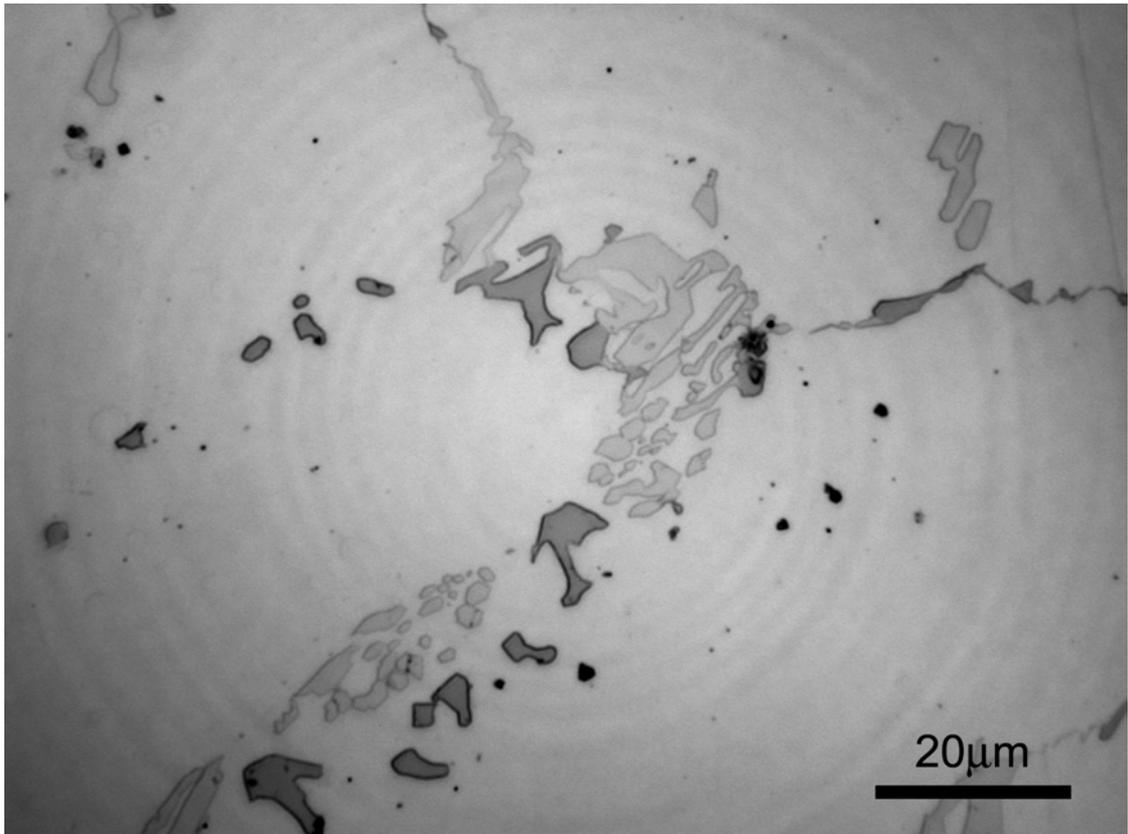


Figura 74: Metalografia ótica, amostra Y2, 500x.

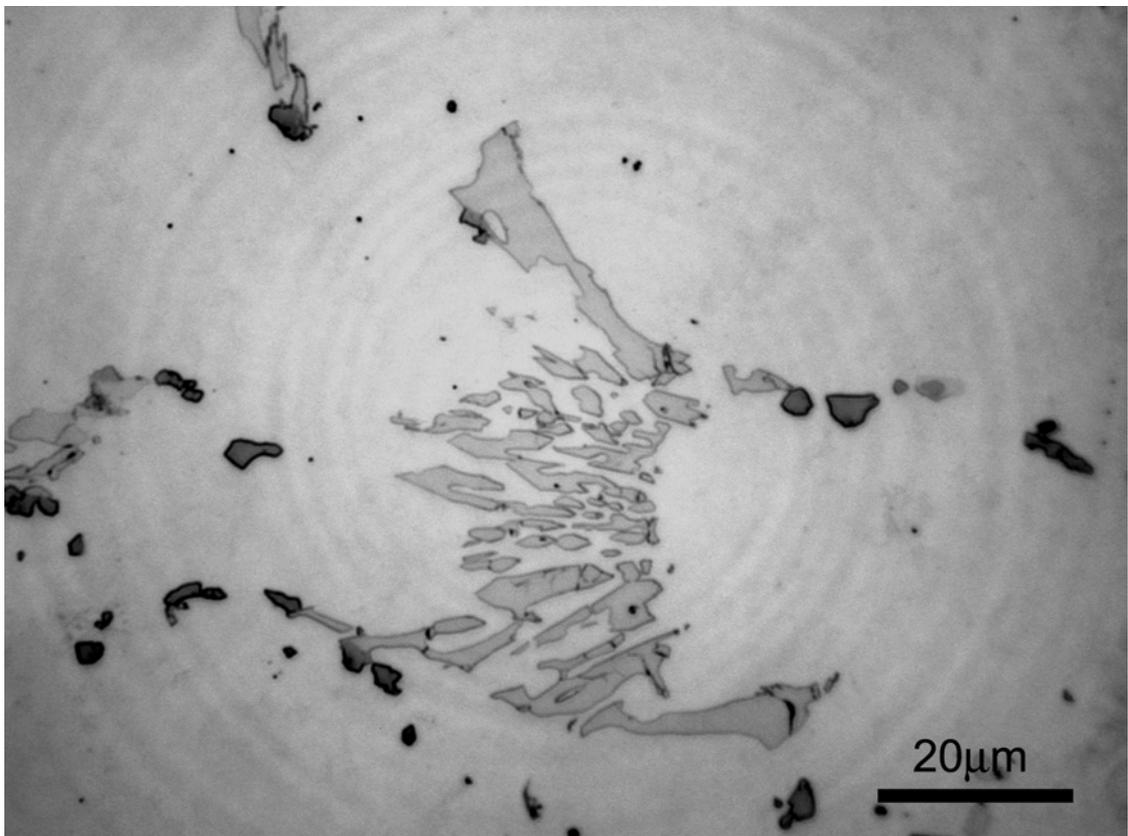


Figura 75: Metalografia ótica, amostra Y3, 500x.

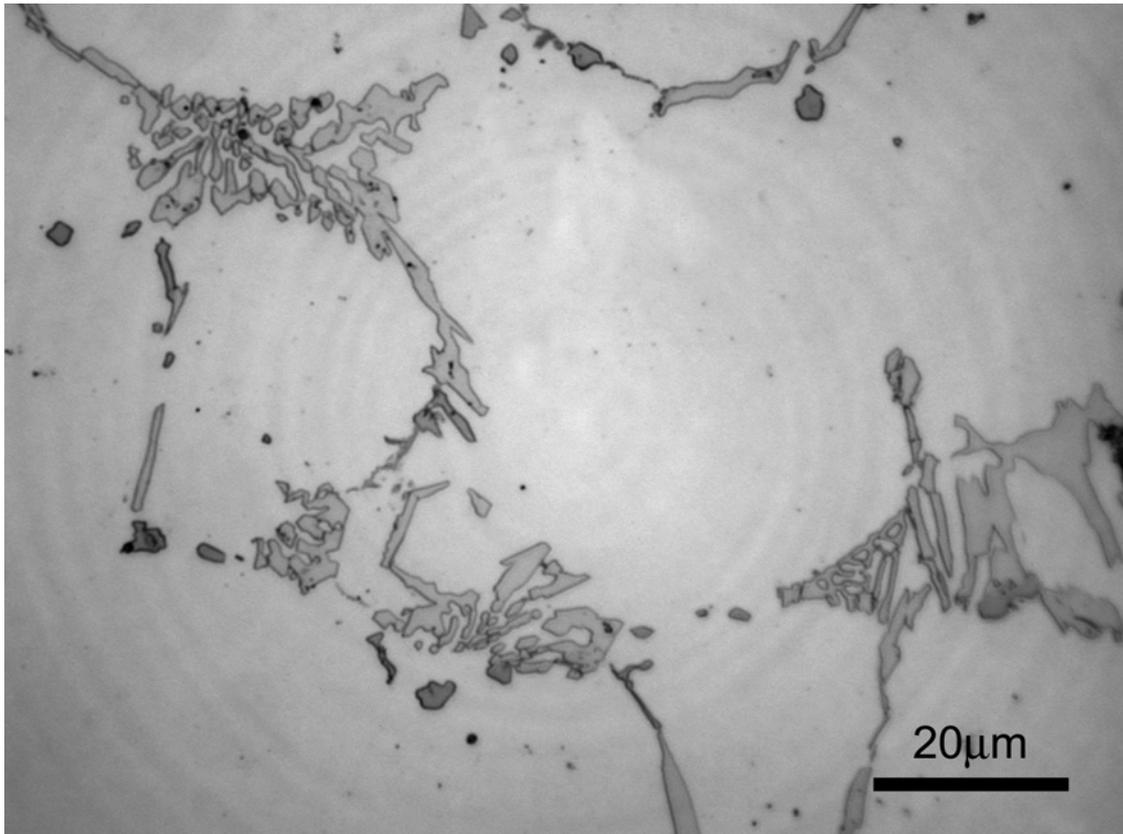


Figura 76: Metalografia ótica, amostra Y4, 500x.

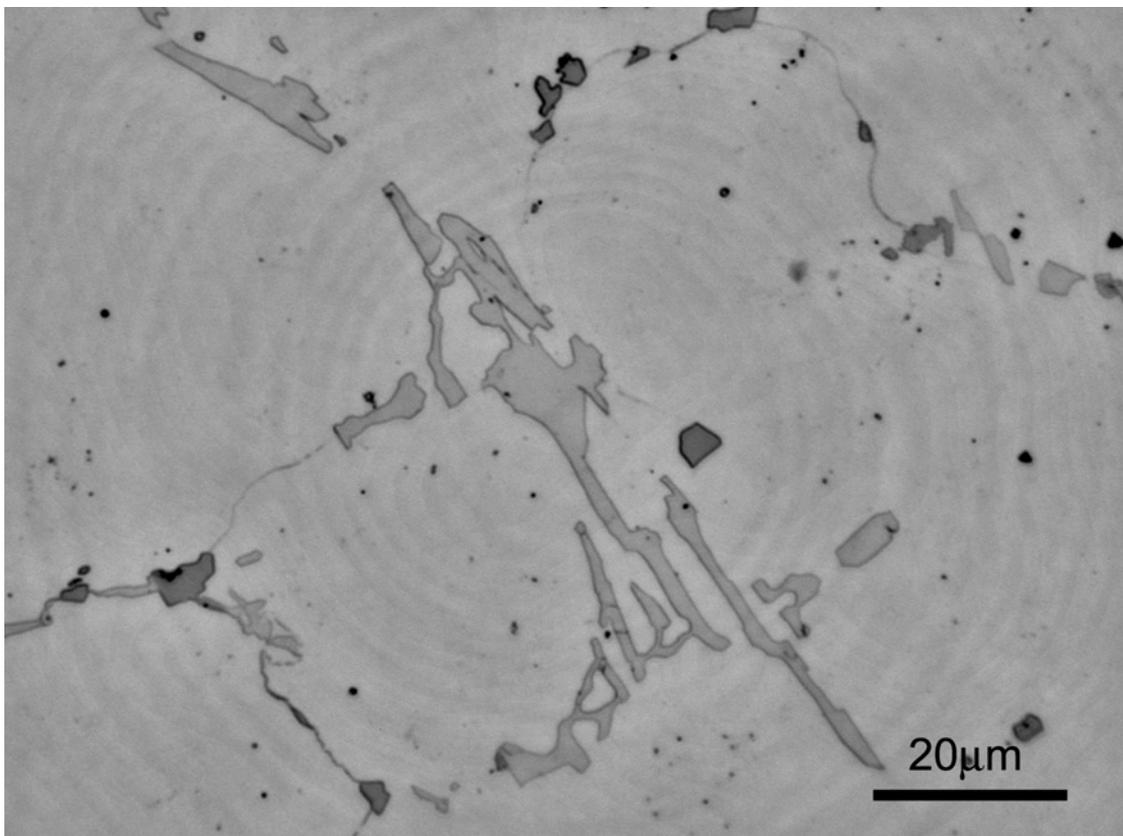


Figura 77: Metalografia ótica, amostra Y5, 500x.

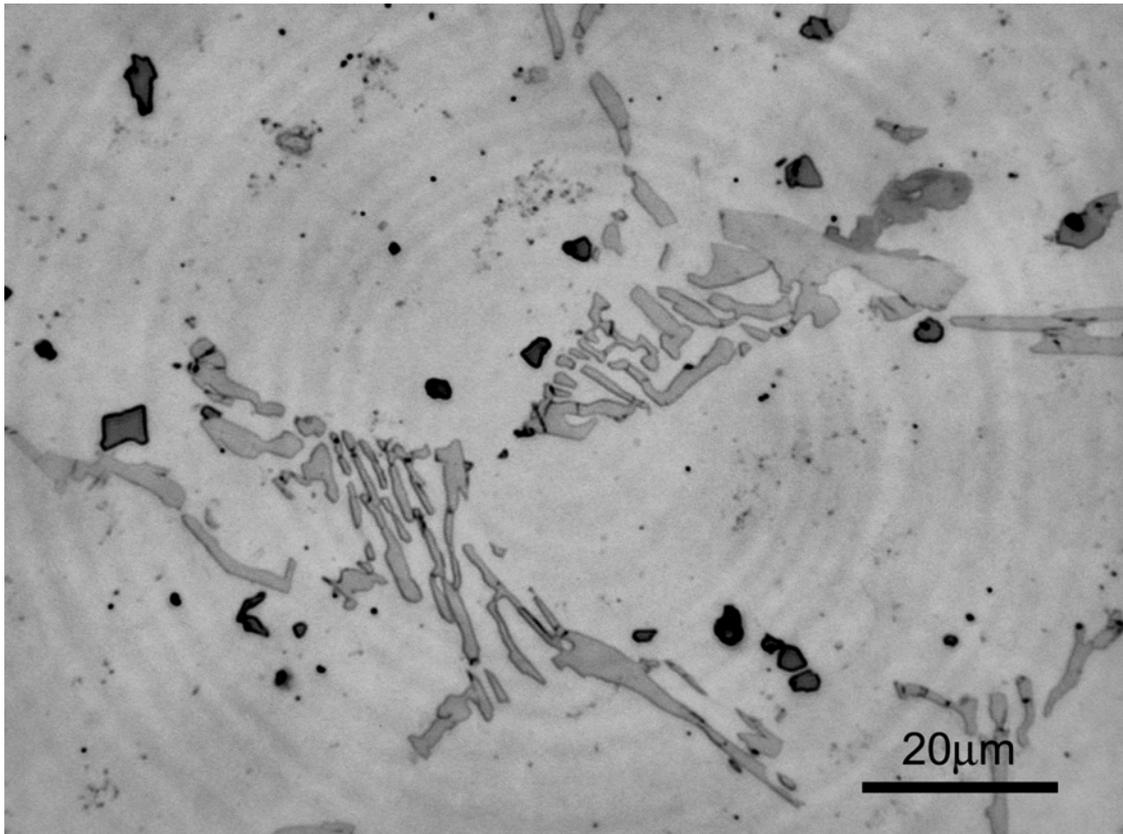


Figura 78: Metalografia ótica, amostra Y6, 500x.

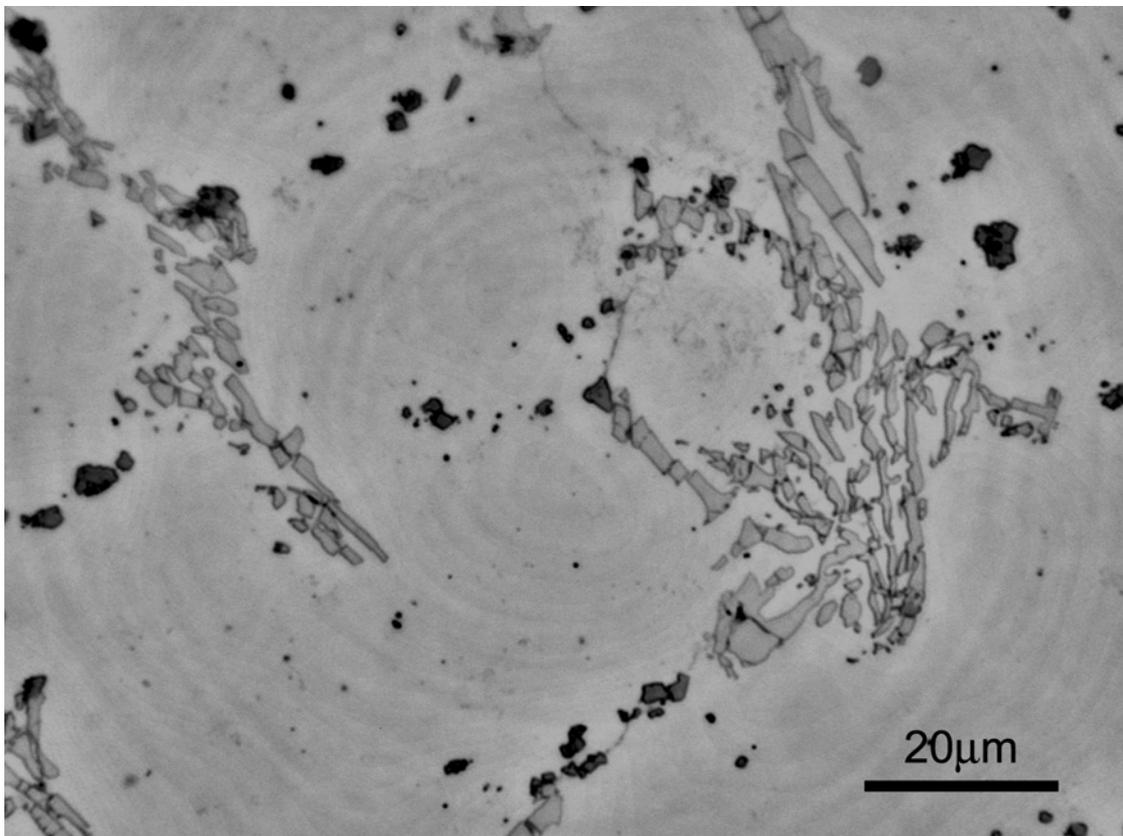


Figura 79: Metalografia ótica, amostra Y7, 500x.

4.3.2. Amostras envelhecidas

As figuras a seguir mostram as fotomicrografias das amostras após o tratamento térmico de envelhecimento. Sob aumento de 50x, Figura 80 a Figura 86 respectivamente, as imagens revelaram a vista geral da microestrutura, onde se pode observar que ocorreu o coalescimento dos precipitados eutéticos (primários) em todas as amostras, sendo este coalescimento mais pronunciado nas ligas Y2_env, Y5_env e Y6_env. Na demais ligas o coalescimento destes precipitados foi menos intenso. Nestas imagens destaca-se também a ocorrência de uma intensa precipitação secundária de carbonetos em todas as amostras, estes carbonetos secundários encontram-se localizados preferencialmente nas regiões adjacentes aos precipitados eutéticos.

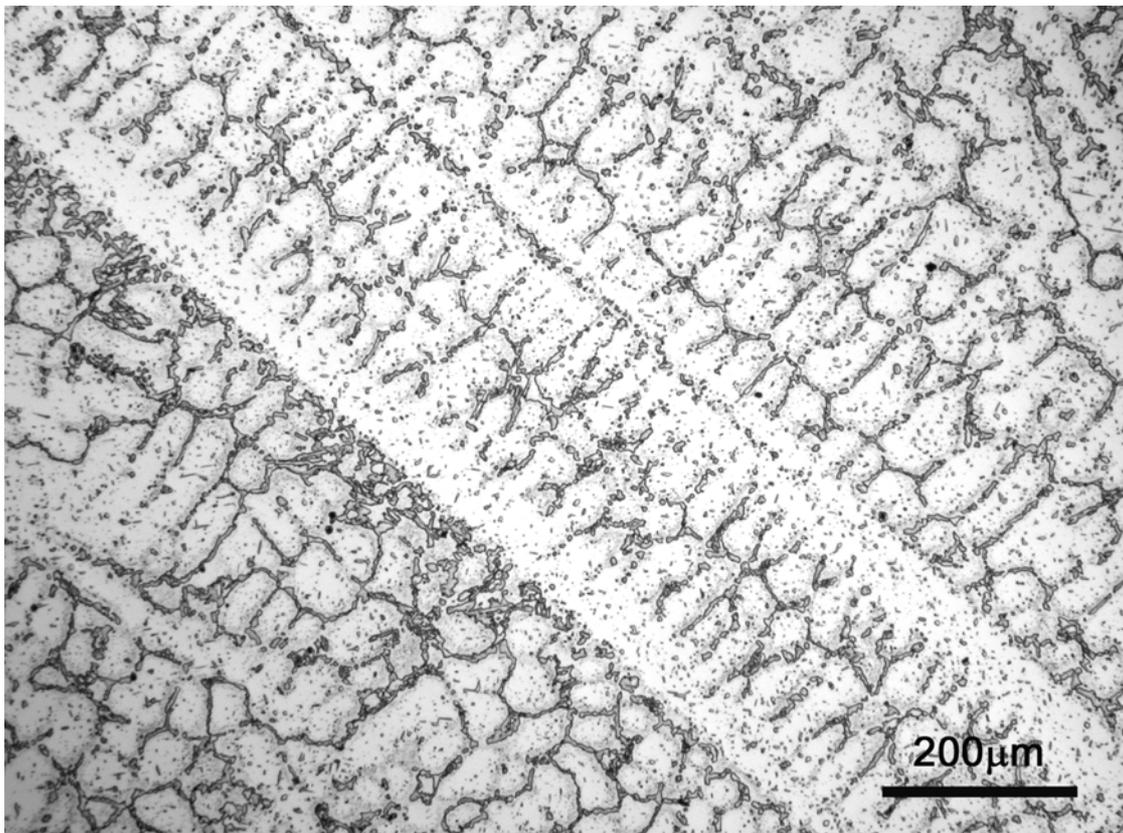


Figura 80: Metalografia ótica, amostra Y1_env, 50x.

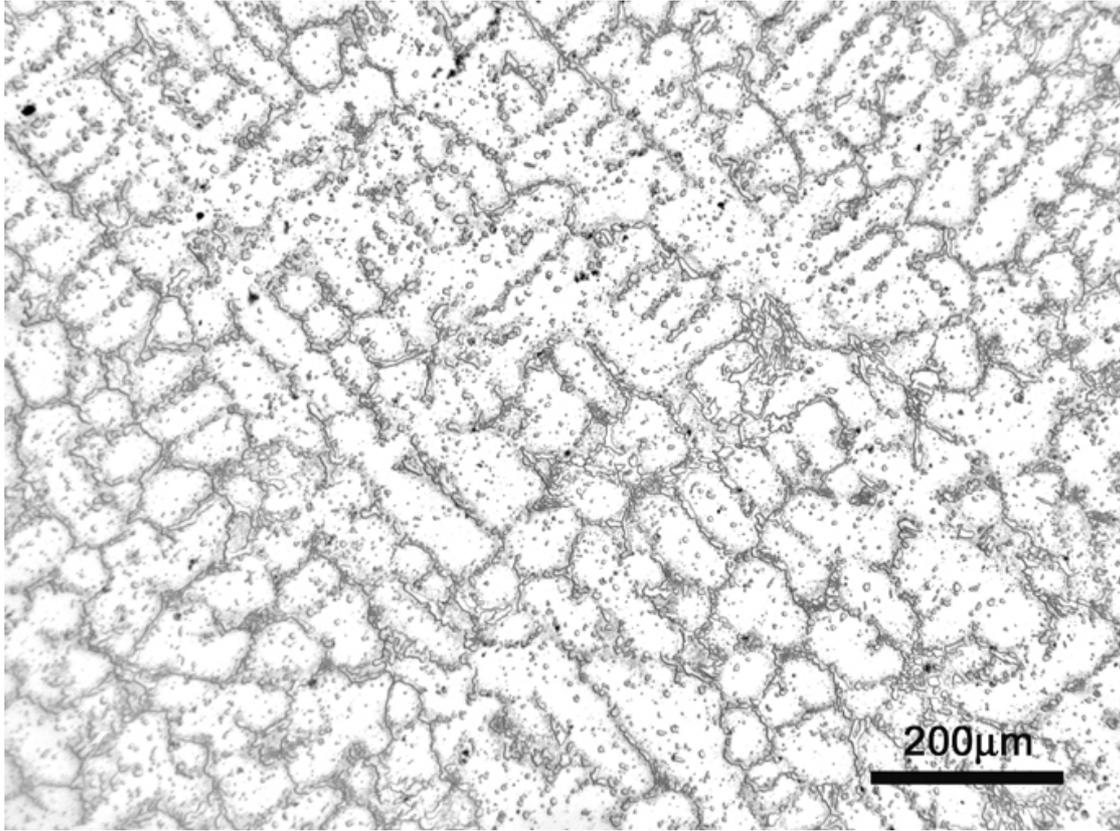


Figura 81; Metalografia ótica, amostra Y2_env, 50x.

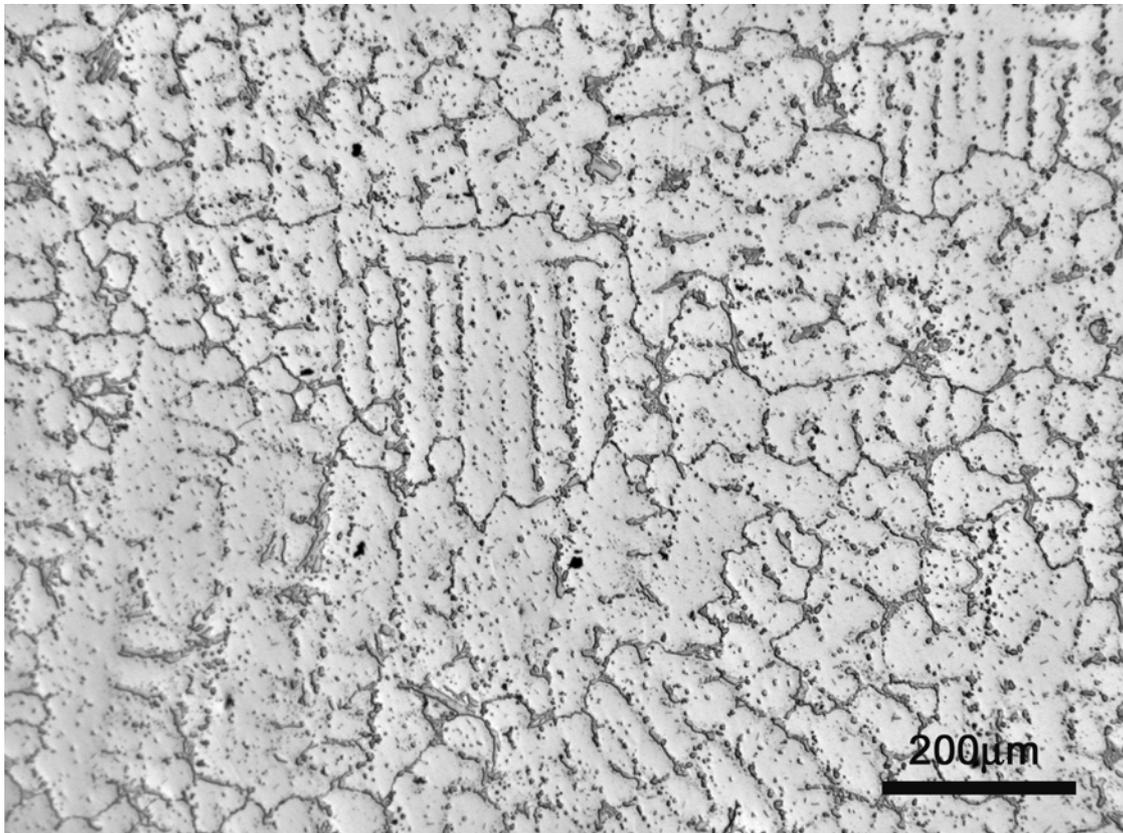


Figura 82: Metalografia ótica, amostra Y3_env, 50x.

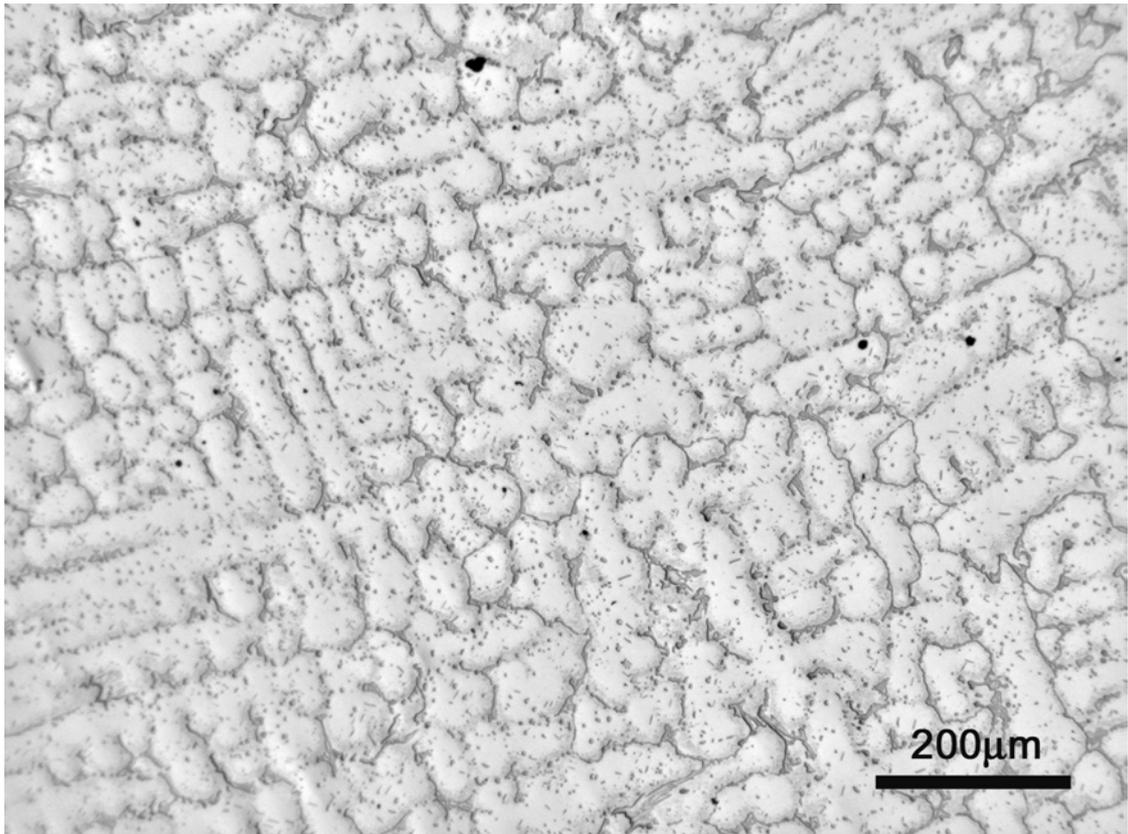


Figura 83: Metalografia ótica, amostra Y4_env, 50x.

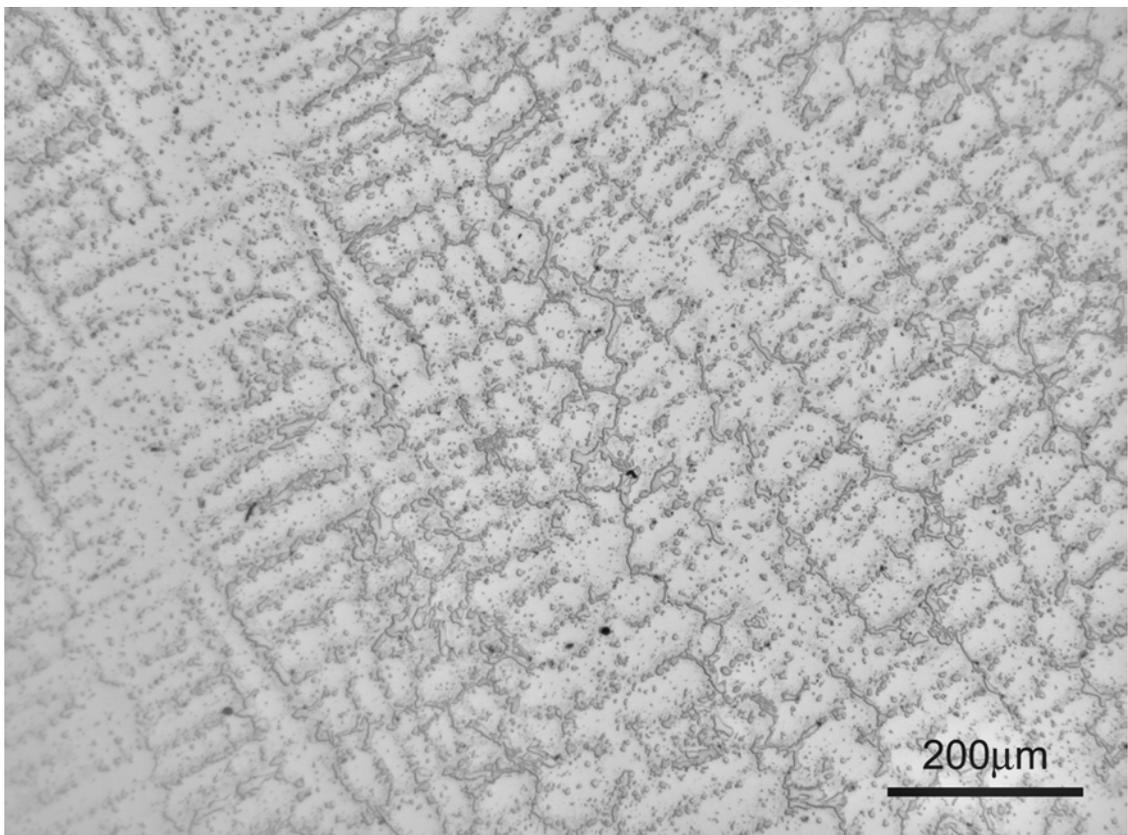


Figura 84: Metalografia ótica, amostra Y5_env, 50x.

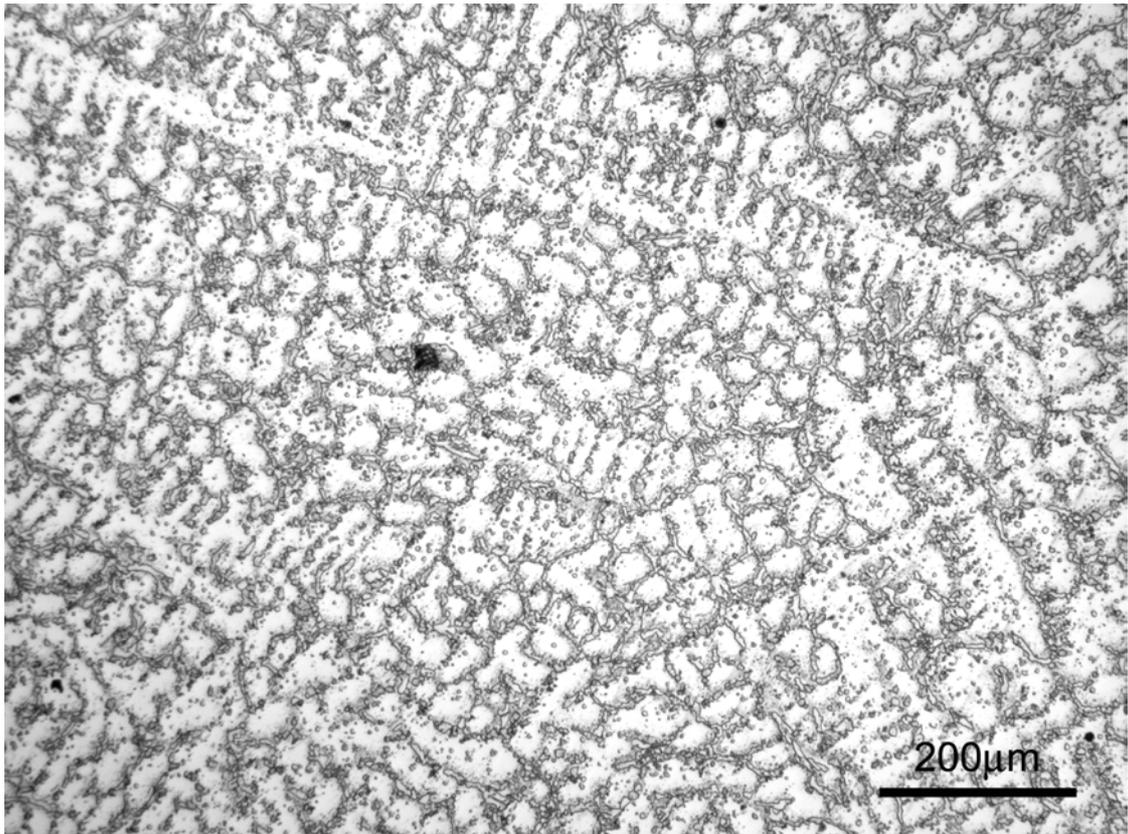


Figura 85: Metalografia ótica, amostra Y6_env, 50x.

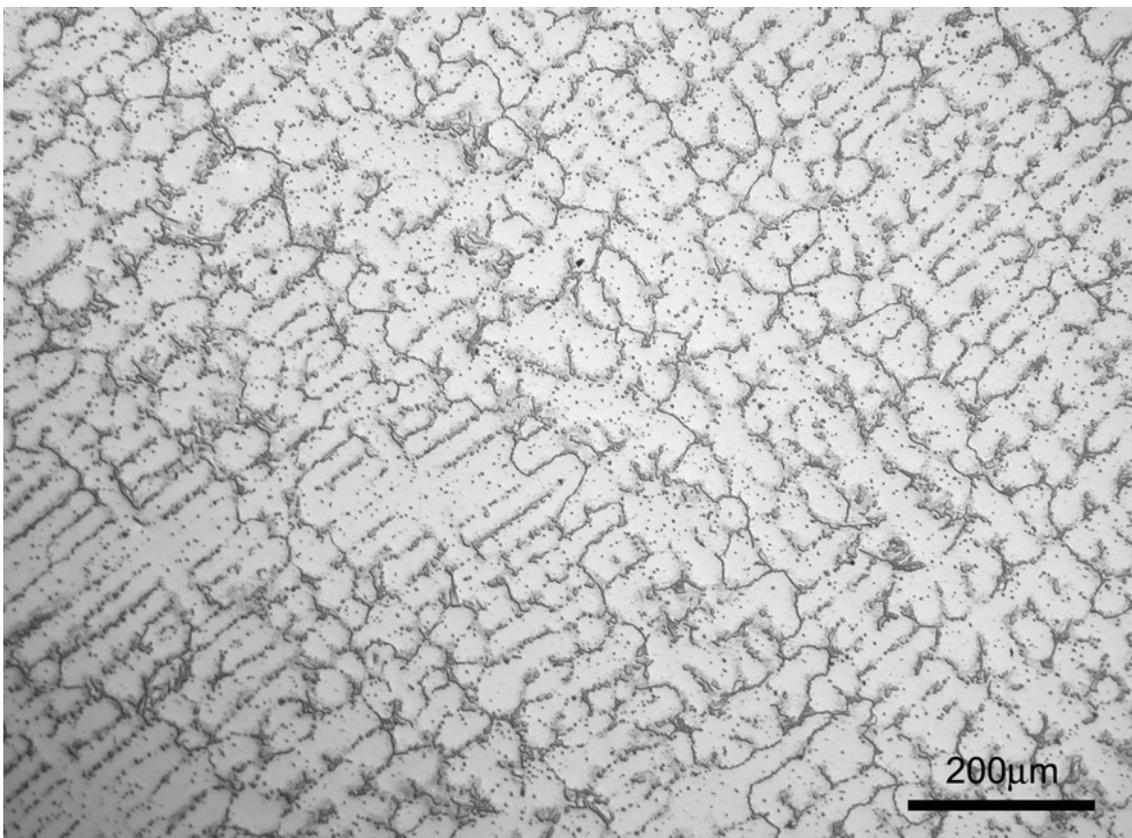


Figura 86: Metalografia ótica, amostra Y7_env, 50x.

Sob aumento de 100x, Figura 87 a Figura 93 respectivamente, nota-se mais facilmente o coalescimento dos precipitados primários, além disso, um fato importante pode ser notado: na região adjacente aos precipitados eutéticos (primários) os precipitados secundários apresentam-se relativamente finos, enquanto que na região mais afastada os precipitados secundários revelaram-se mais grosseiros (coalescidos), esta característica é mais evidente nas amostras Y2_env, Y3_env, Y5_env, Y6_env e Y7_env, sendo também observada nas amostras Y1_env e Y4_env em menor proporção. Observou-se nas amostras Y2_env, Y3_env e Y4_env a presença de precipitados secundários com morfologia acicular. Esta característica é também observada nas demais amostras sendo que em menor proporção comparativamente.

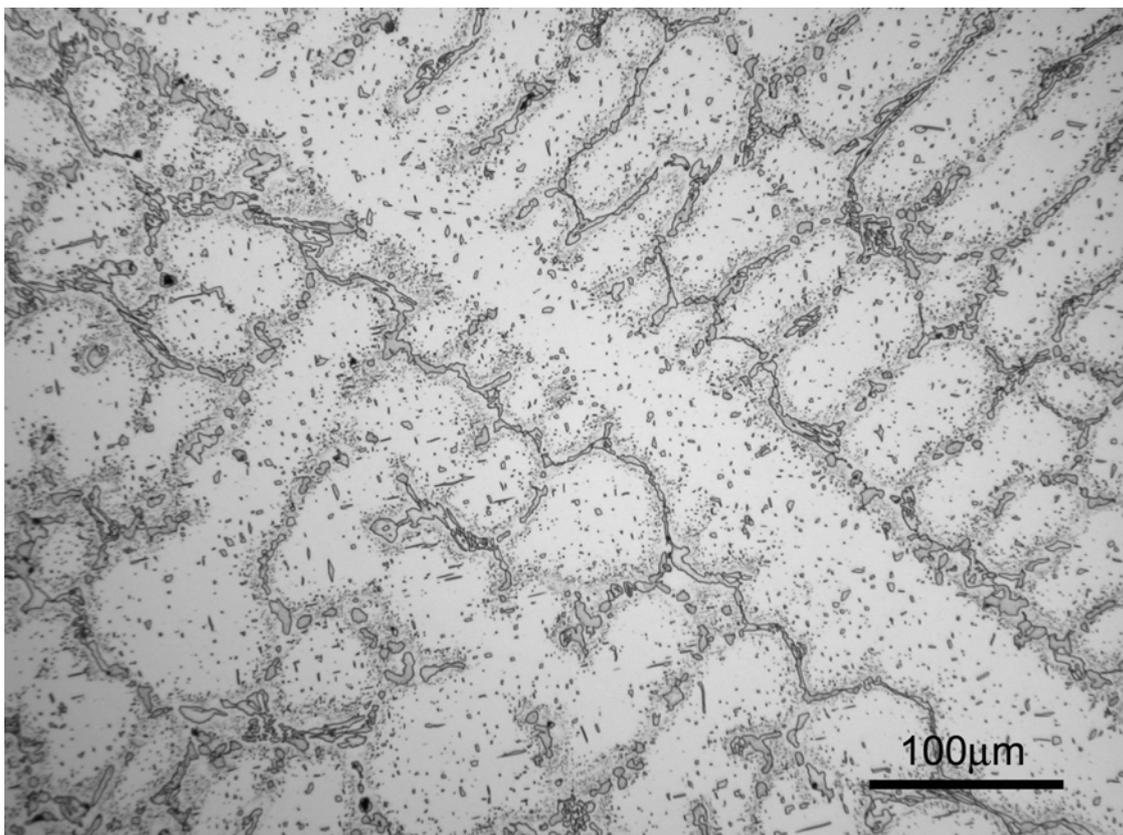


Figura 87: Aspecto geral da microestrutura, amostra Y1_env, 100x.

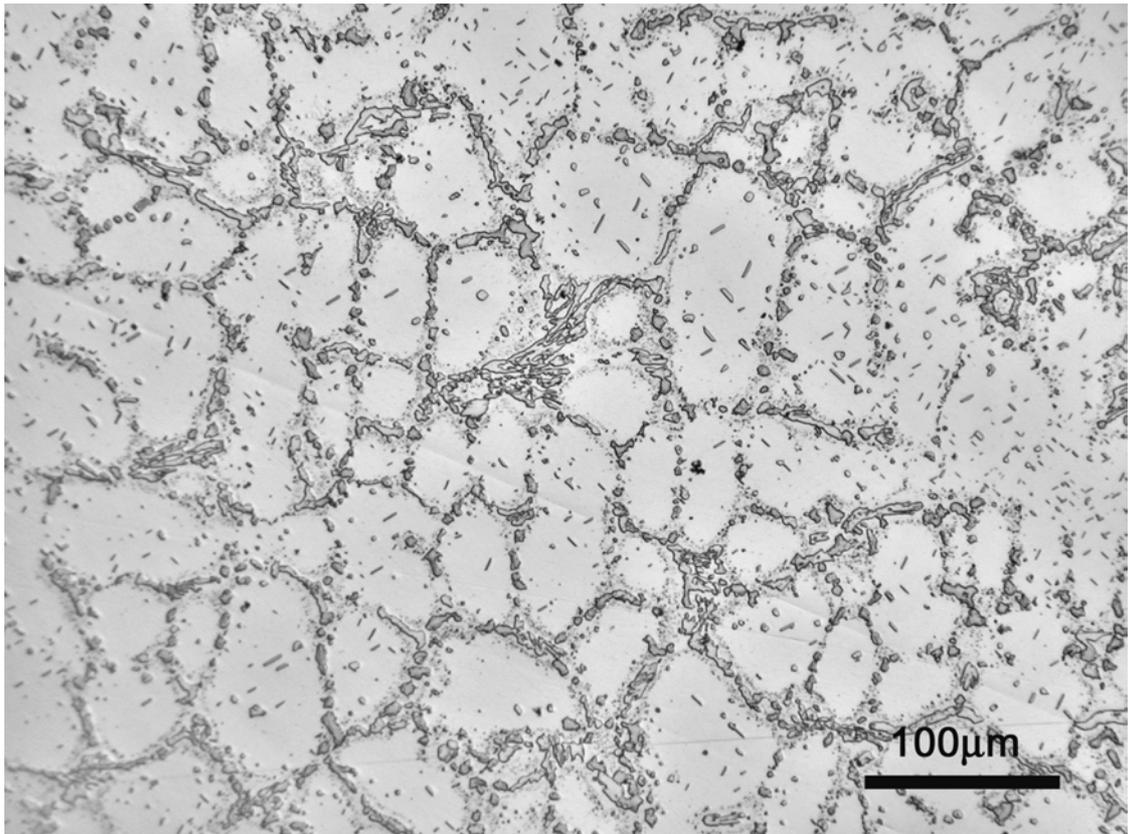


Figura 88: Aspecto geral da microestrutura, amostra Y2_env, 100x.

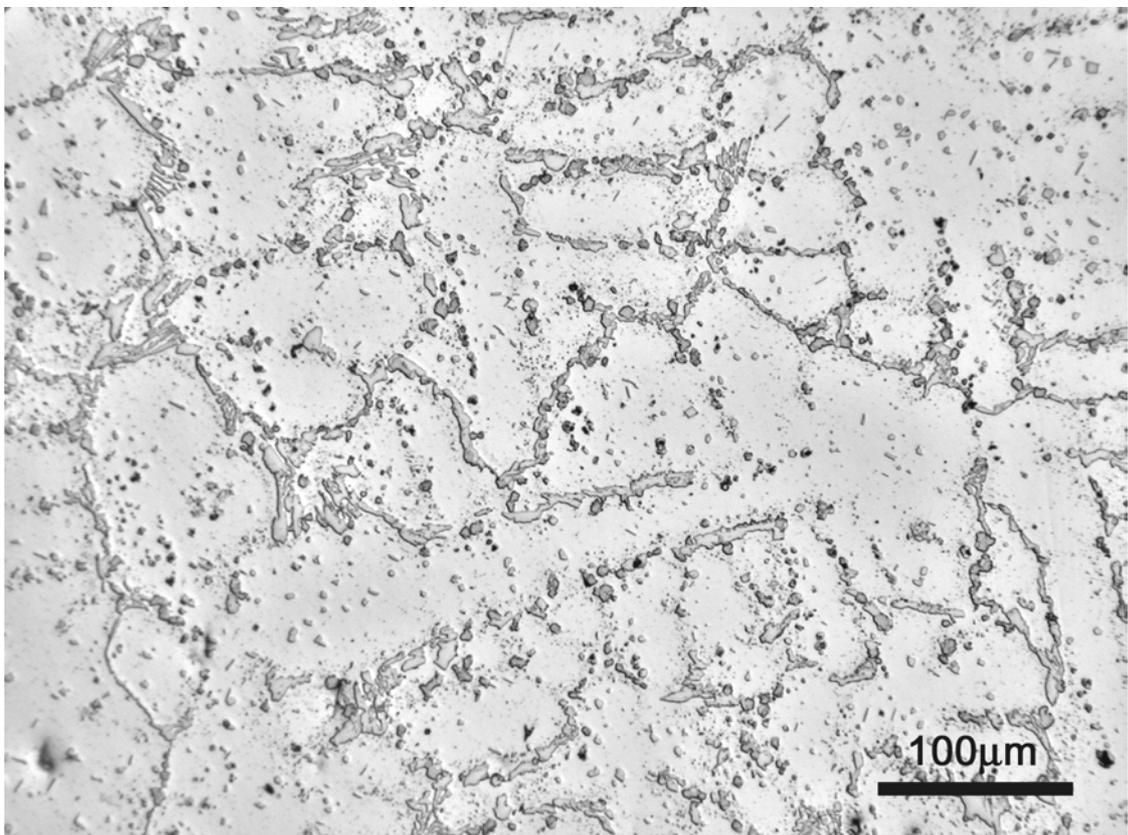


Figura 89: Aspecto geral da microestrutura, amostra Y3_env, 100x.

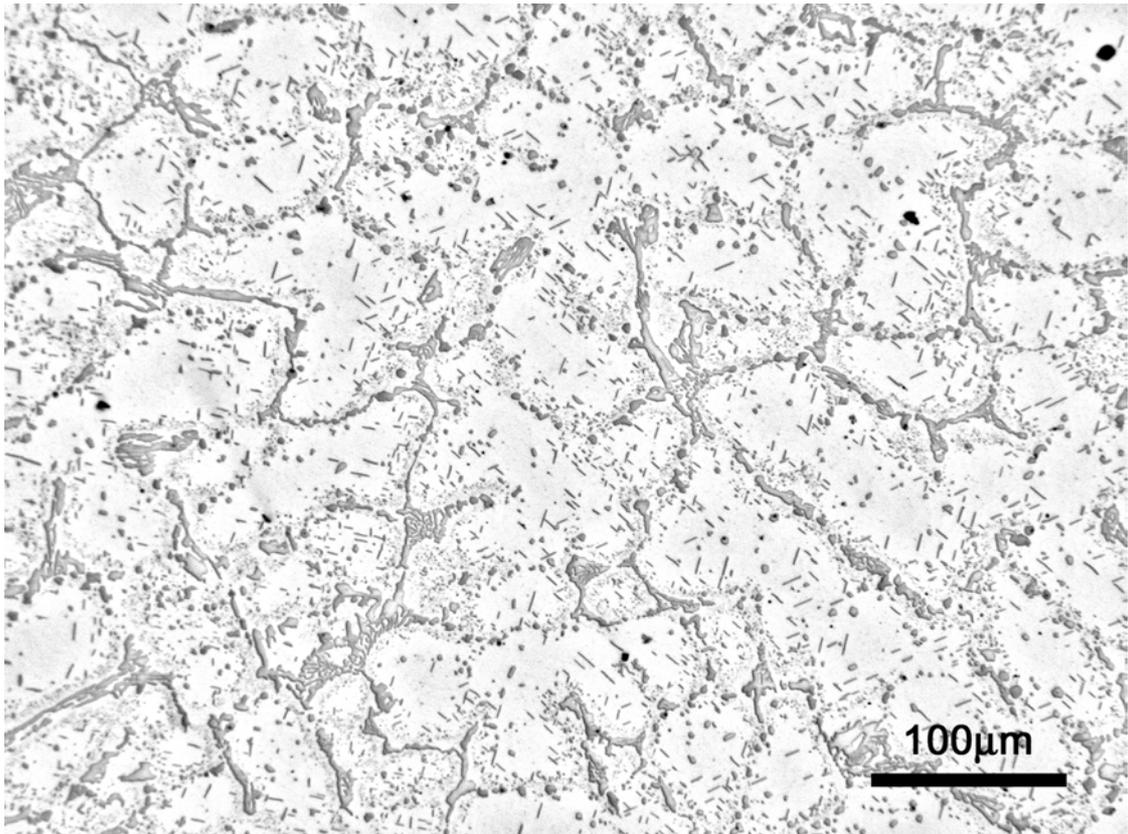


Figura 90: Aspecto geral da microestrutura, amostra Y4_env, 100x.

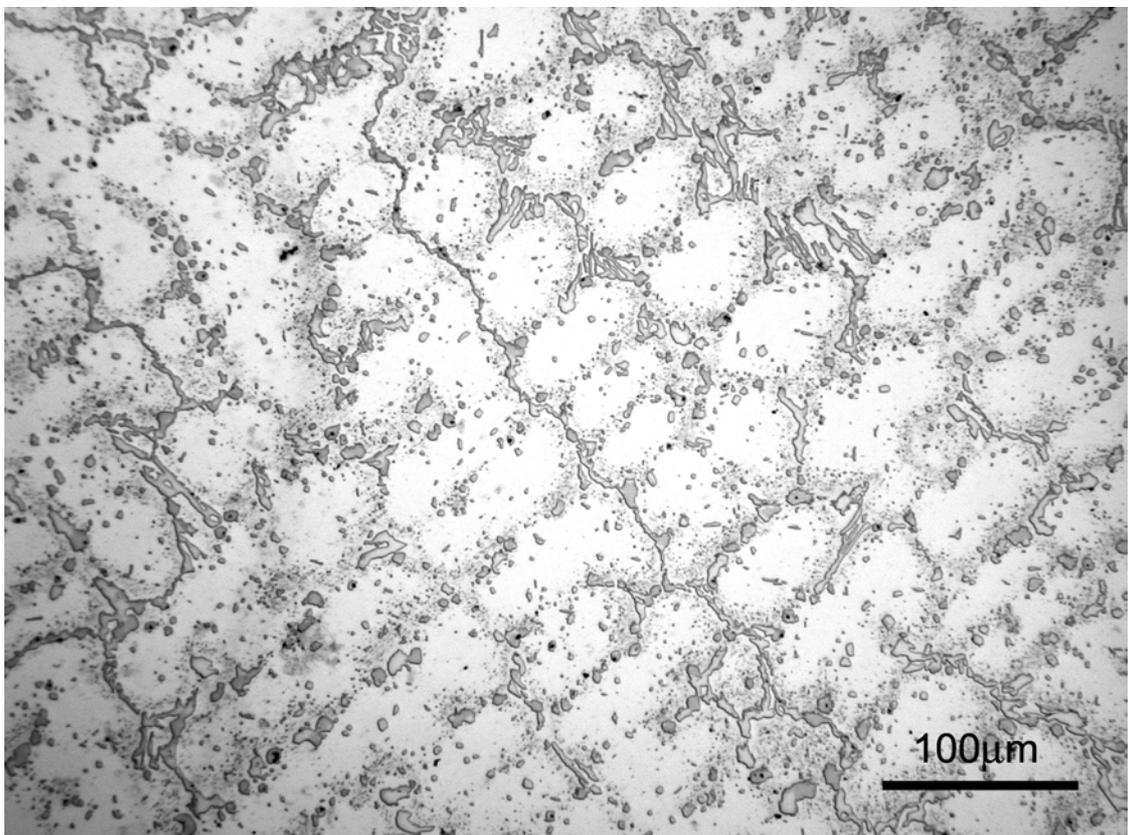


Figura 91: Aspecto geral da microestrutura, amostra Y5_env, 100x.

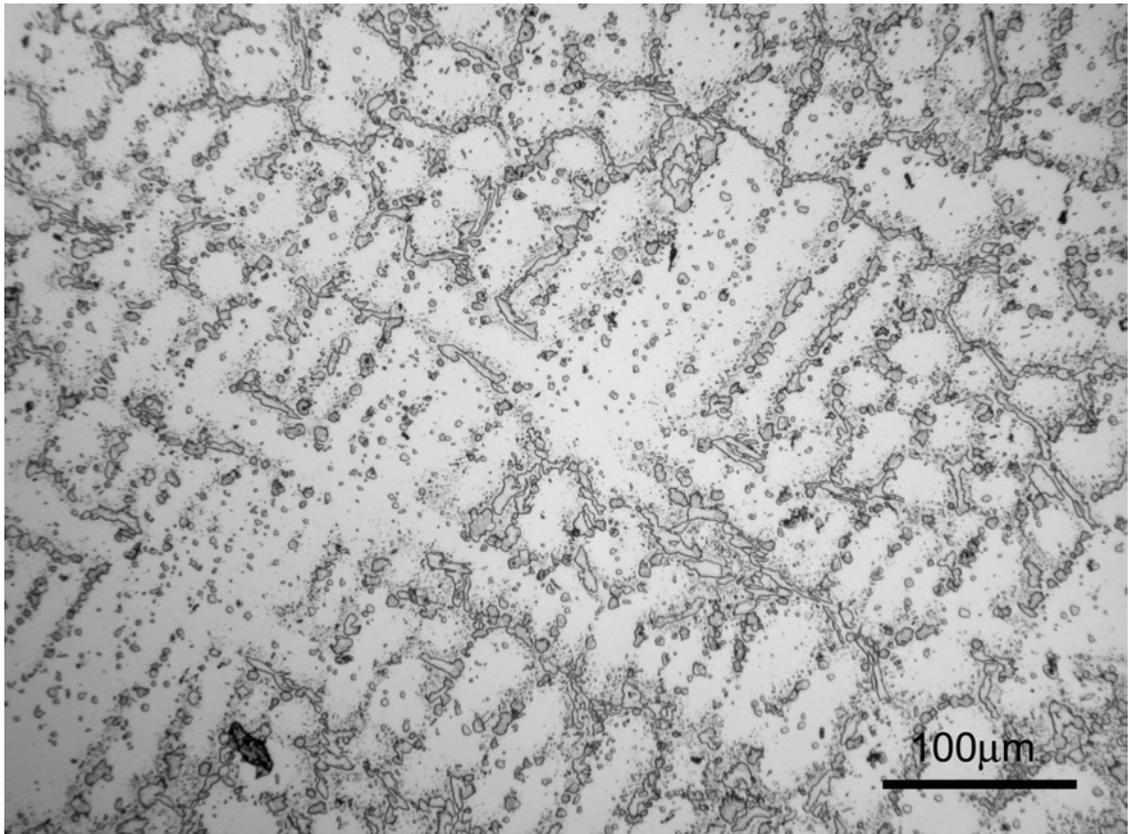


Figura 92: Aspecto geral da microestrutura, amostra Y6_env, 100x.

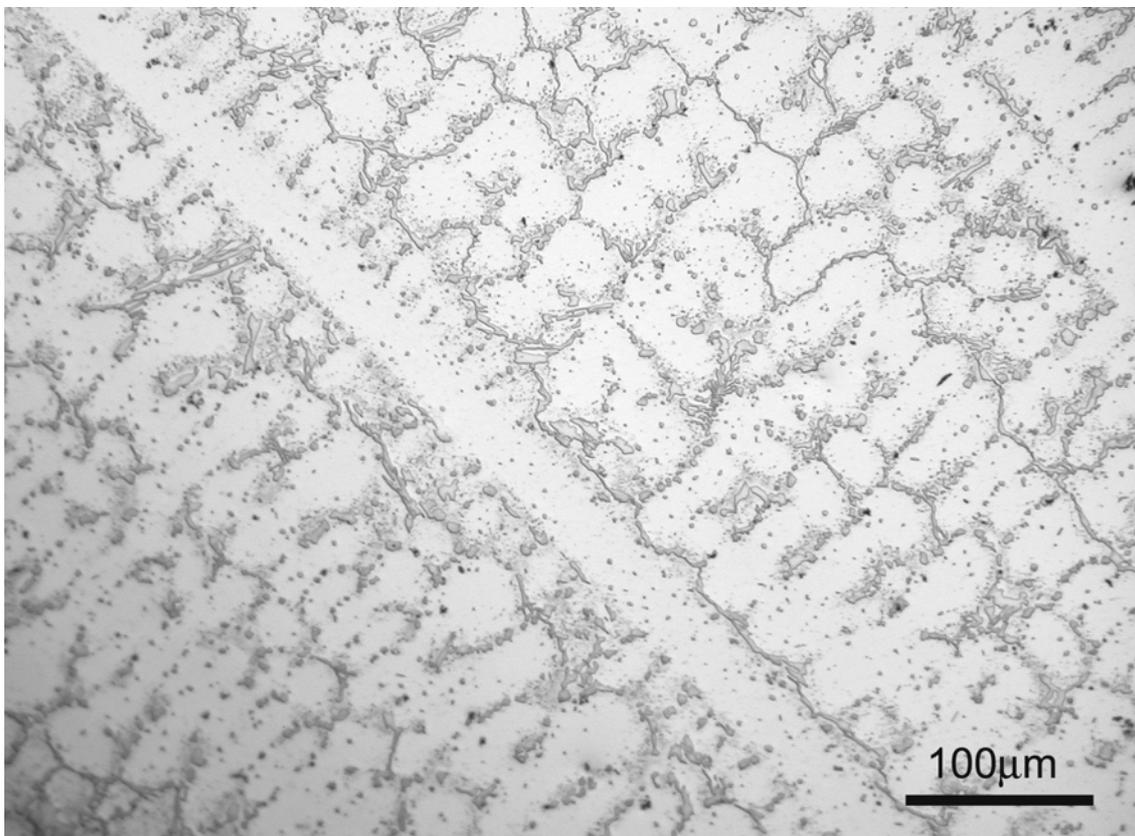


Figura 93: Aspecto geral da microestrutura, amostra Y7_env, 100x.

Sob aumento de 200x, Figura 94 a Figura 100 a seguir, os finos precipitados secundários na vizinhança dos carbonetos eutéticos são melhor revelados, além disso, observam-se também em detalhes os carbonetos secundários mais coalescidos na região mais afastada dos carbonetos eutéticos. Cabe destacar também a presença de regiões livres de precipitação no centro das dendritas. Comparativamente, pode-se afirmar que os precipitados secundários nas amostras Y5_env e Y6_env são mais grosseiros e estão mais condensados na matriz, isto é, com distribuição mais heterogênea em comparação as demais amostras.

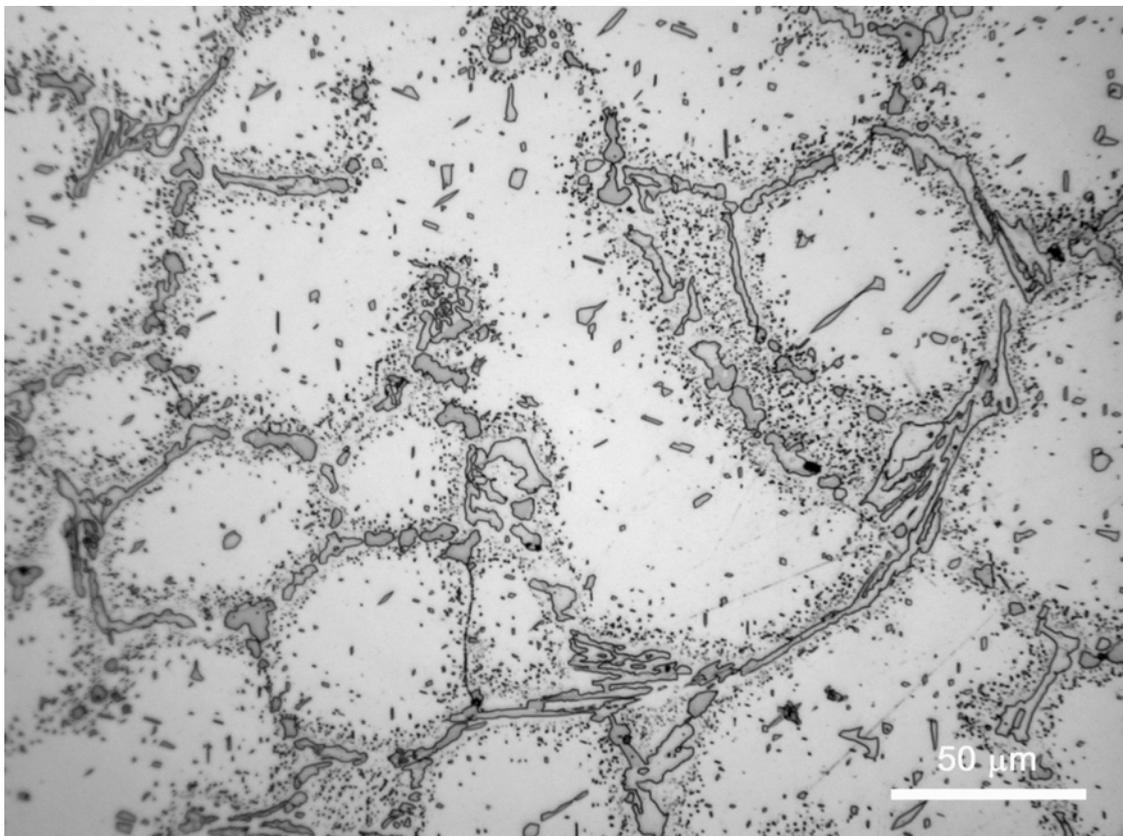


Figura 94: Detalhes da fragmentação da rede de carbonetos, amostra Y1_env, 200x.

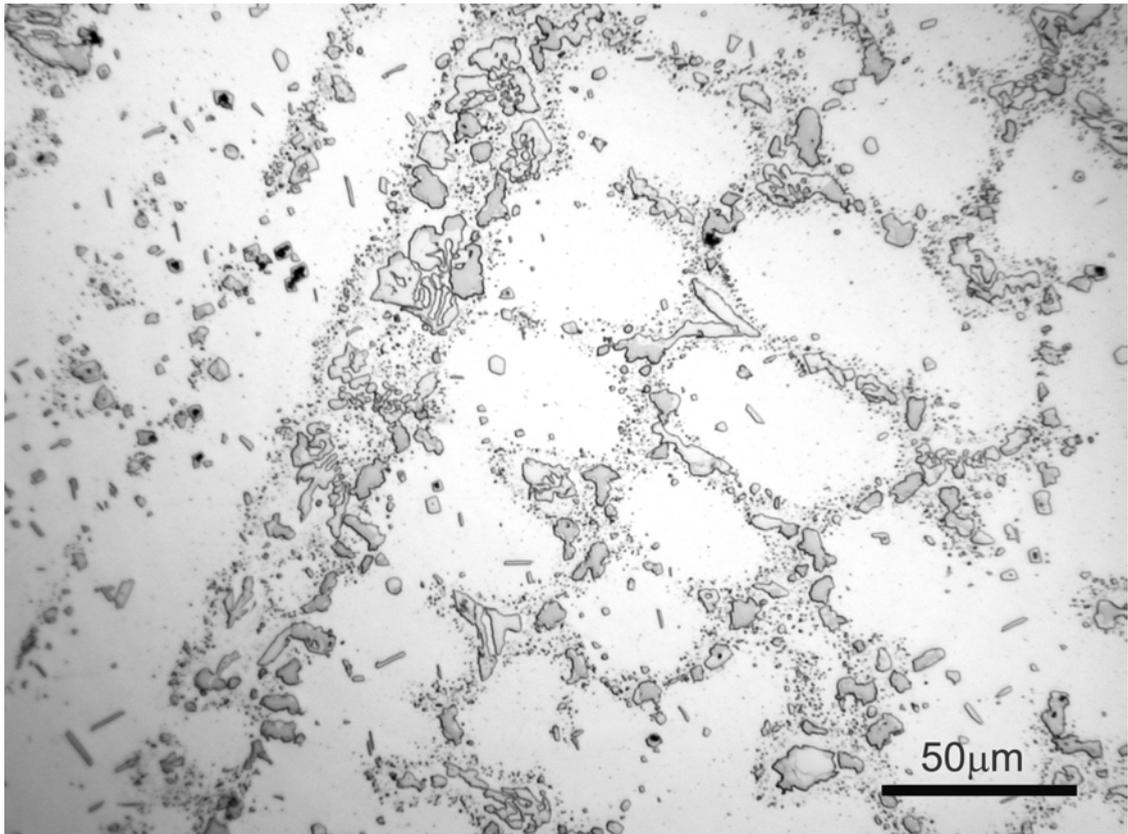


Figura 95: Detalhes da fragmentação da rede de carbonetos, amostra Y2_env, 200x.

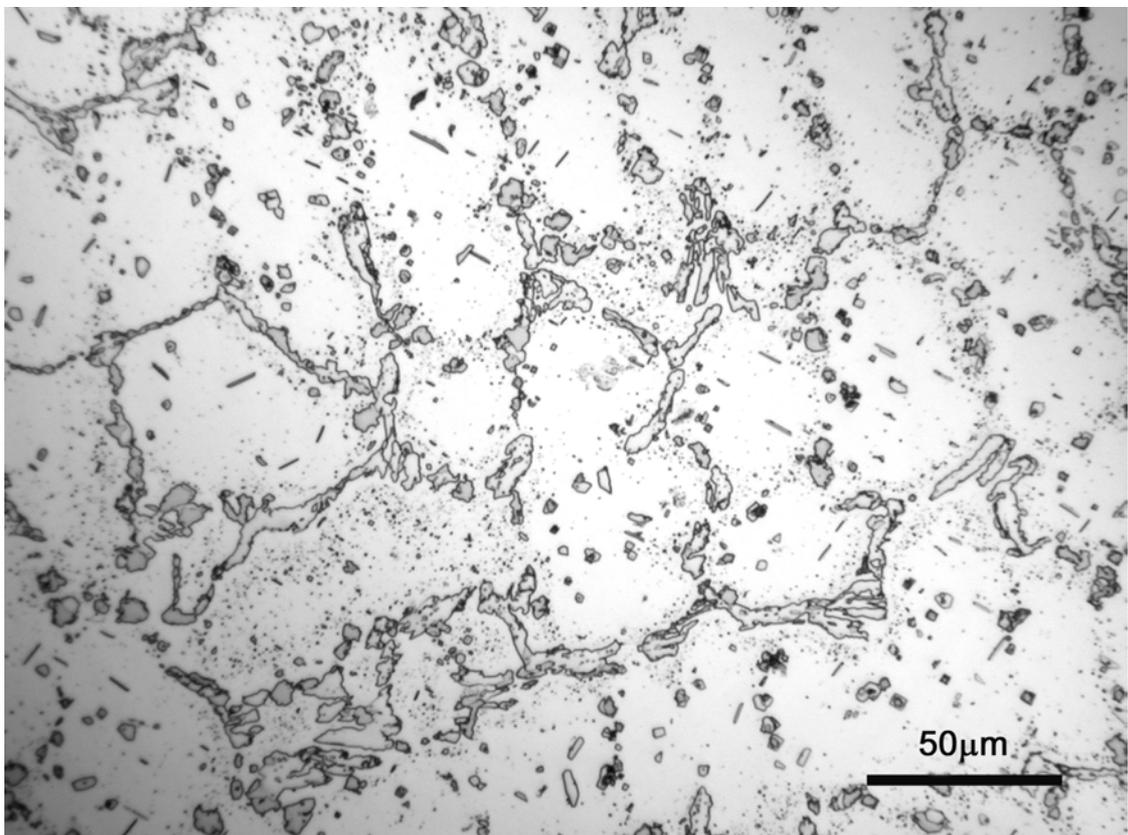


Figura 96: Detalhes da fragmentação da rede de carbonetos, amostra Y3_env, 200x.

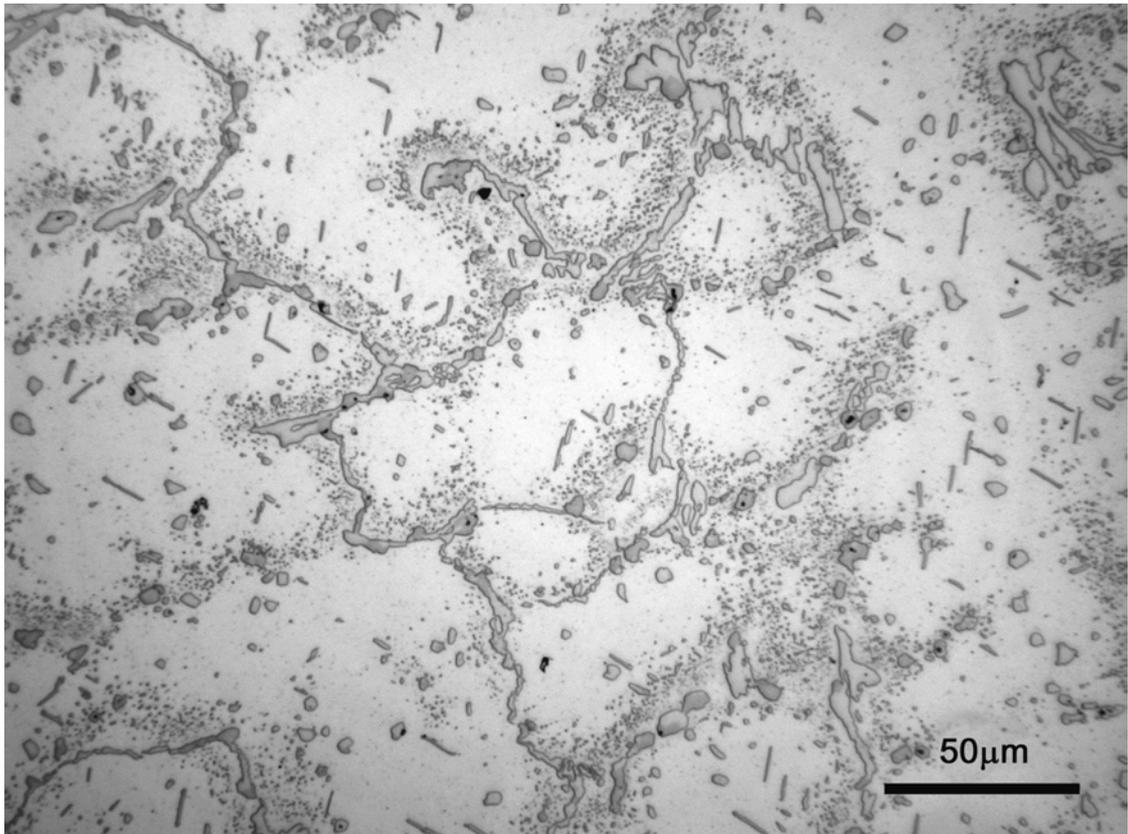


Figura 97: Detalhes da fragmentação da rede de carbonetos, amostra Y4_env, 200x.

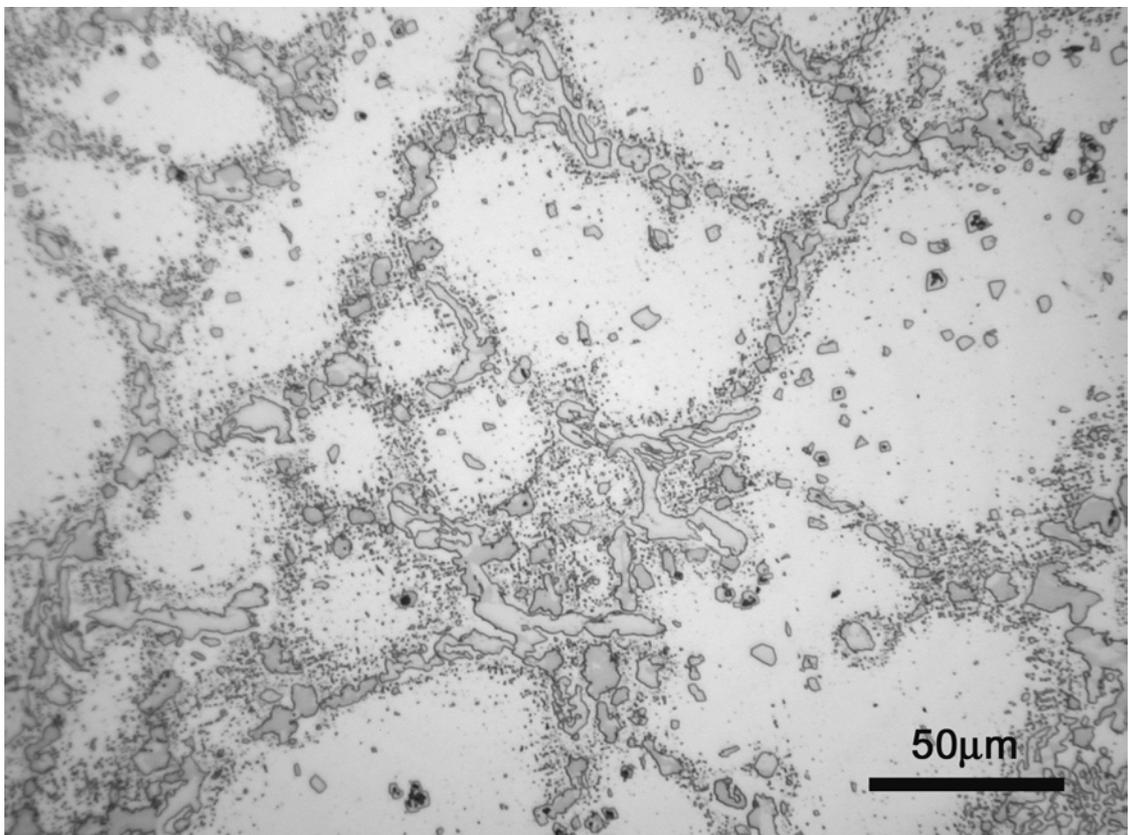


Figura 98: Detalhes da fragmentação da rede de carbonetos, amostra Y5_env, 200x.

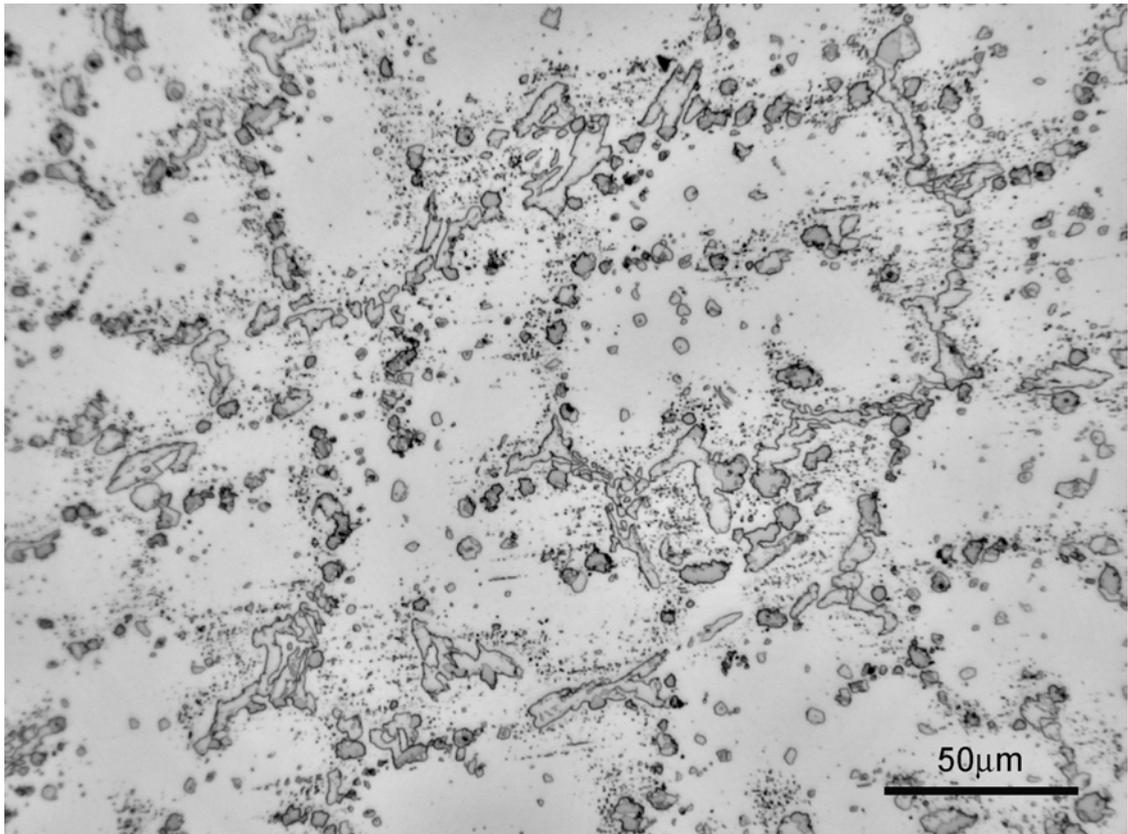


Figura 99: Detalhes da fragmentação da rede de carbonetos, amostra Y6_env, 200x.

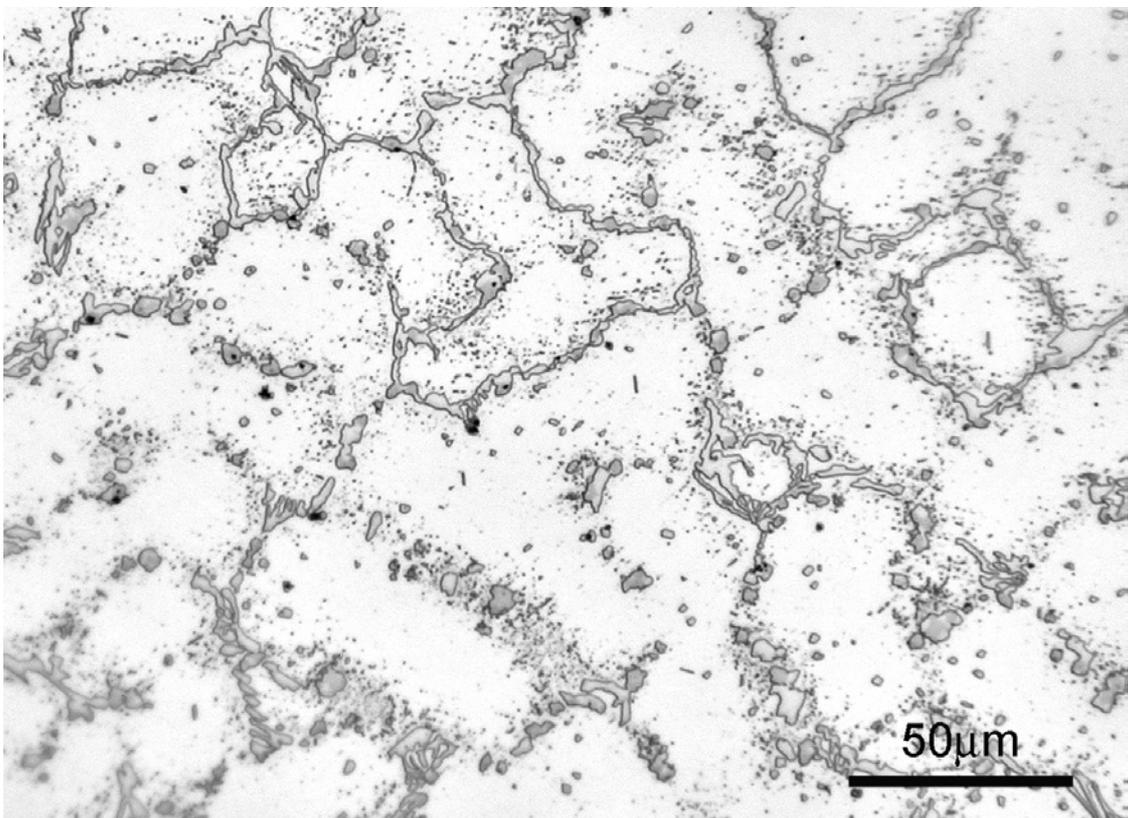


Figura 100: Detalhes da fragmentação da rede de carbonetos, amostra Y7_env, 200x.

A análise das imagens adquiridas sob aumento de 500x, Figura 101 a Figura 107 respectivamente, revelou em detalhes a morfologia dos precipitados secundários, que em grande proporção apresentaram morfologia de cubóides. Os precipitados secundários na vizinhança dos carbonetos eutéticos revelaram-se muito finos com dimensões na ordem de 1µm aproximadamente. Na comparação entre as amostras, pode-se afirmar que a precipitação secundária é mais intensa e grosseira nas amostras Y5_env e Y6_env. Descartados os efeitos promovidos pelo processamento das imagens digitais, percebem-se claramente nos precipitados primários algumas diferenças nas tonalidades de cinza, denotando a ocorrência da transformação destes carbonetos em fase G. Esta observação é facilmente comprovada na análise em MEV como será visto na próxima seção.

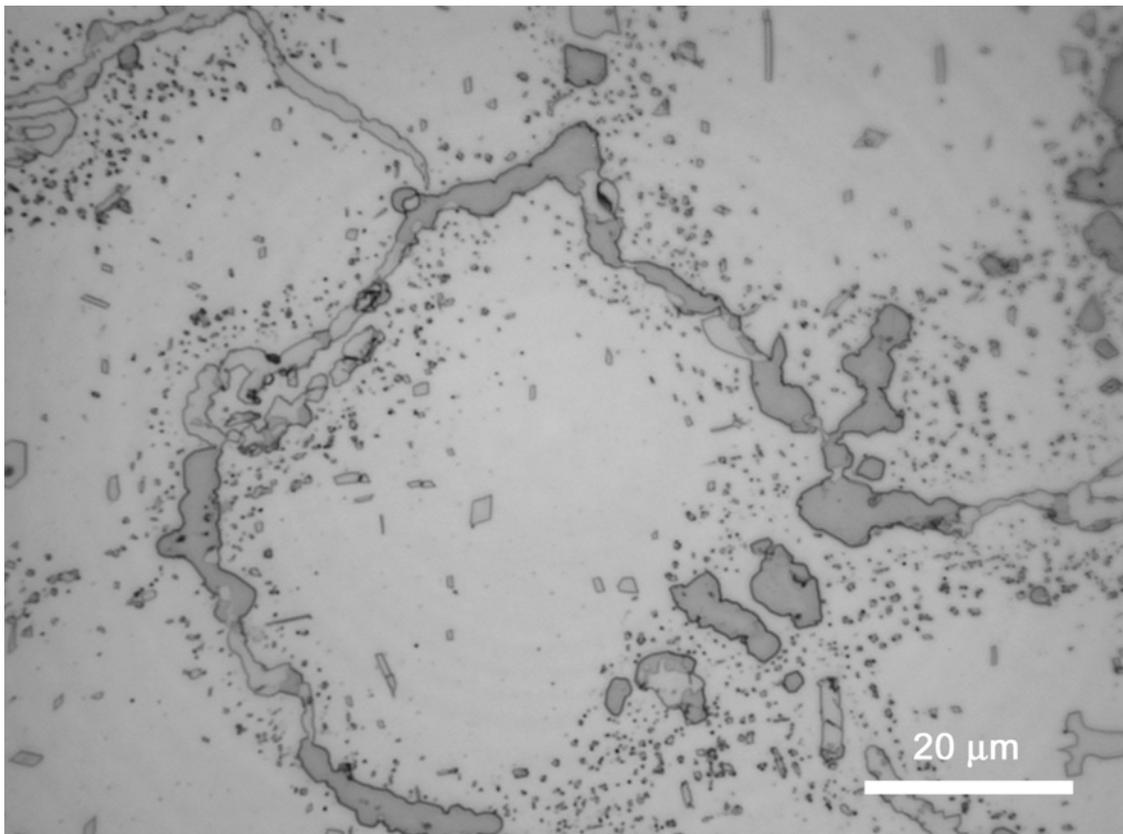


Figura 101: Morfologia e distribuição dos precipitados secundários, Y1_env, 500x.

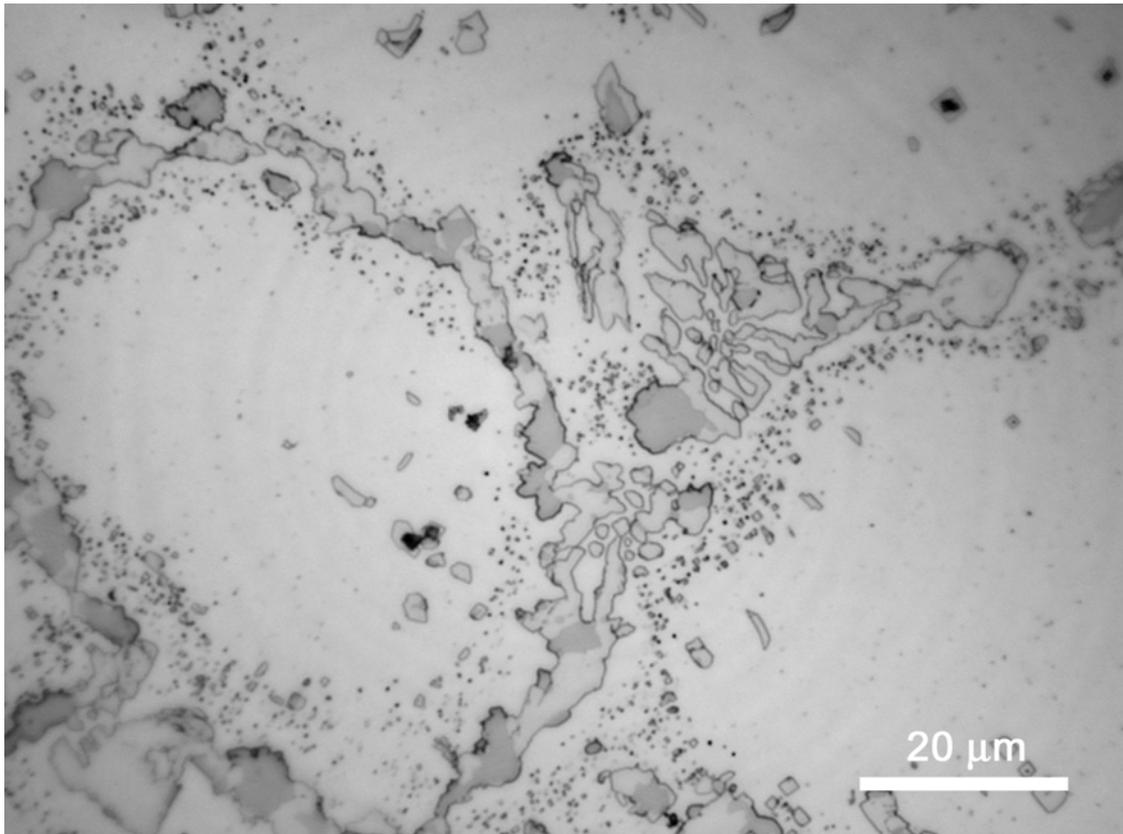


Figura 102: Morfologia e distribuição dos precipitados secundários, Y2_env, 500x.

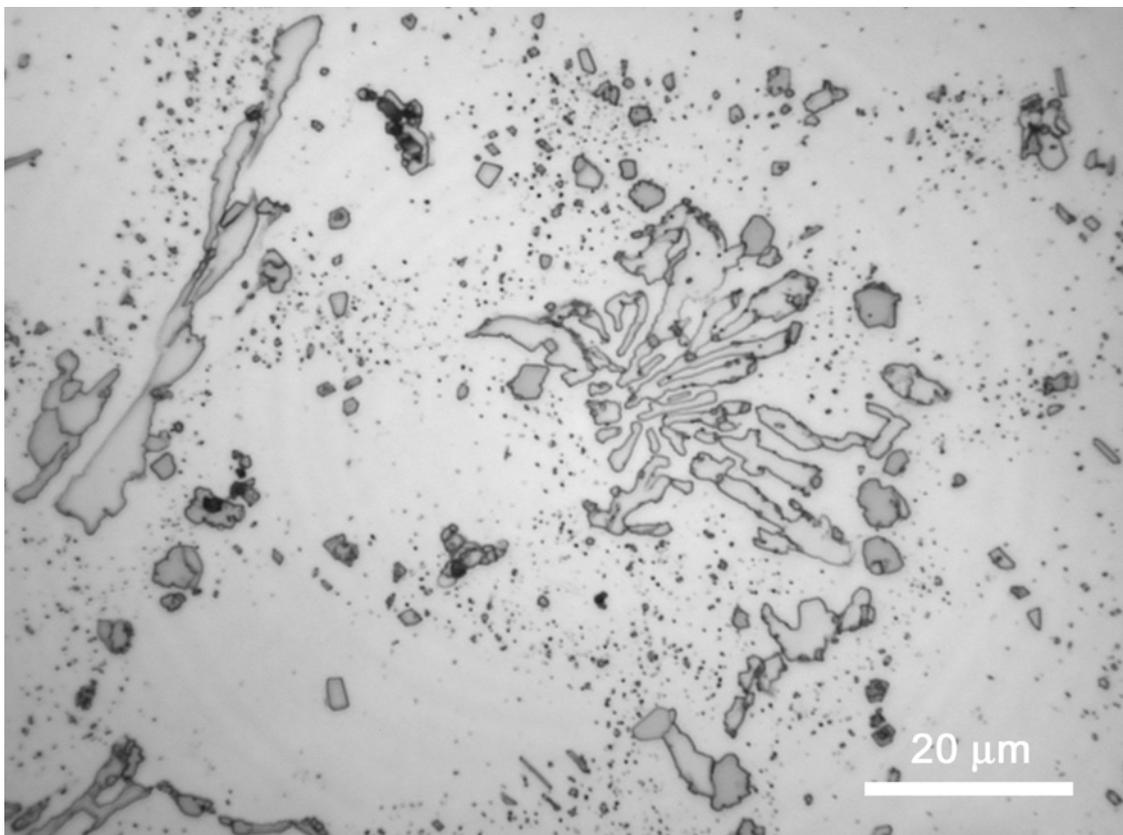


Figura 103: Morfologia e distribuição dos precipitados secundários, Y3_env, 500x.

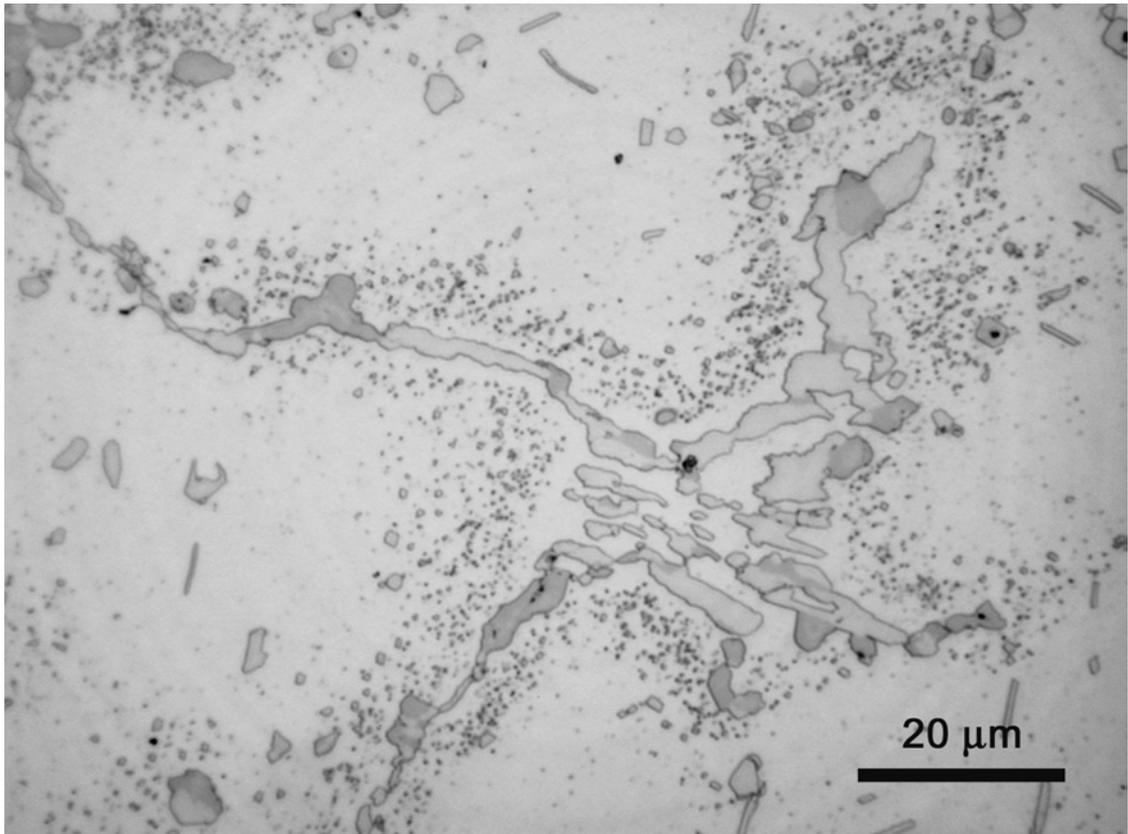


Figura 104: Morfologia e distribuição dos precipitados secundários, Y4_env, 500x.

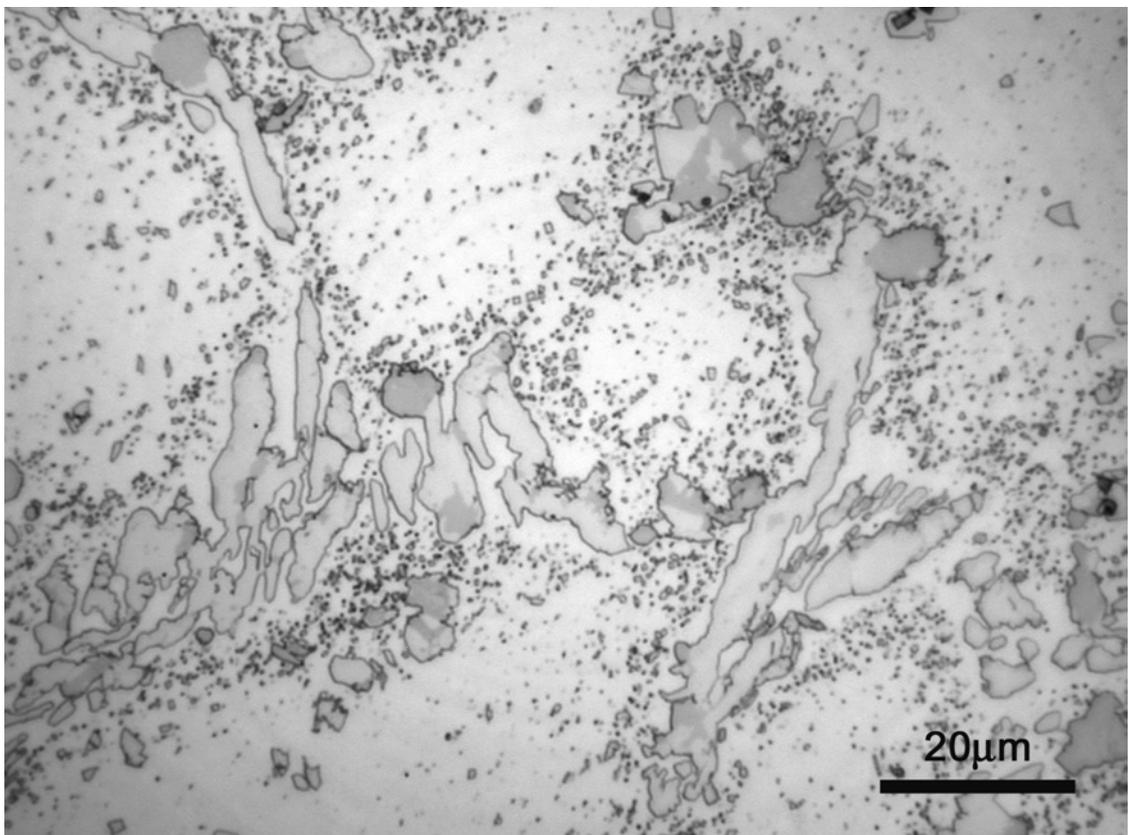


Figura 105: Morfologia e distribuição dos precipitados secundários, Y5_env, 500x.

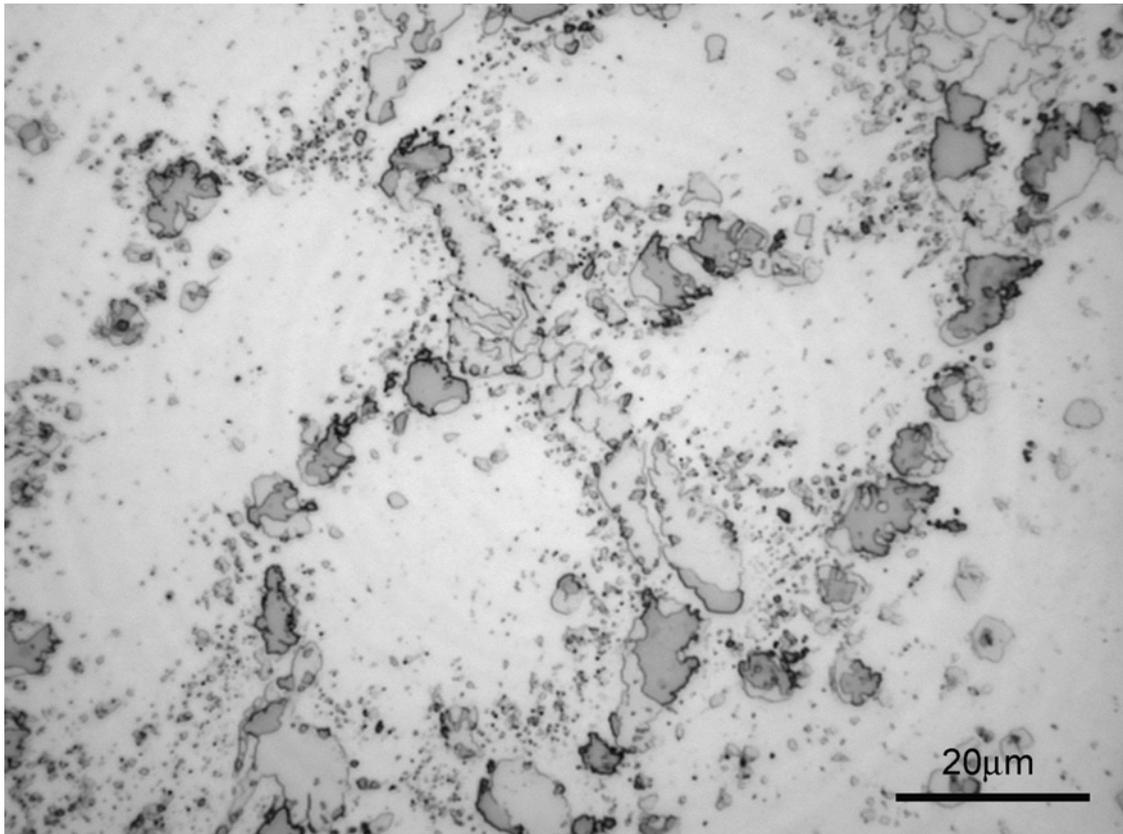


Figura 106: Morfologia e distribuição dos precipitados secundários, Y6_env, 500x.

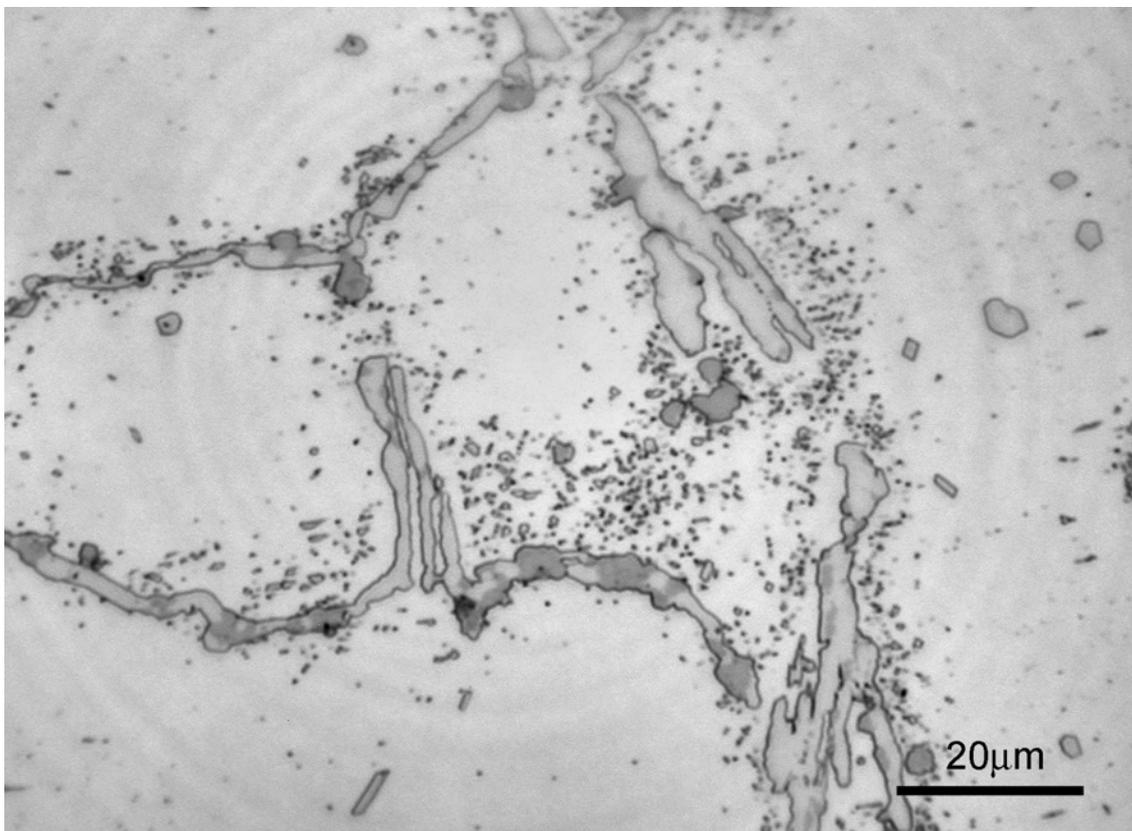


Figura 107: Morfologia e distribuição dos precipitados secundários, Y7_env, 500x.

4.4. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

4.4.1. Estrutura Bruta de Fusão

As figuras a seguir apresentam imagens obtidas em MEV utilizando-se uma sonda de elétrons retroespalhados, sob aumento de 500x, das amostras Y1, Y2, Y3, Y4, Y5, Y6 e Y7, Figura 108 a Figura 114 respectivamente, observadas na condição como recebida (bruta de fusão). Conforme pode ser observado, existe a distinção entre os dois tipos de precipitados eutéticos presentes nesta classe de aços. A fase escurecida é identificada como carboneto de cromo do tipo $M_{23}C_6$ enquanto que a fase branca é identificada como carboneto de nióbio e/ou carboneto misto de Nb e Ti com estequiometria do tipo MC. A matriz apresenta-se em um tom de cinza intermediário entre os tons das duas fases. Cabe aqui destacar a morfologia fragmentada dos carbonetos eutéticos de cromo em todas as ligas.

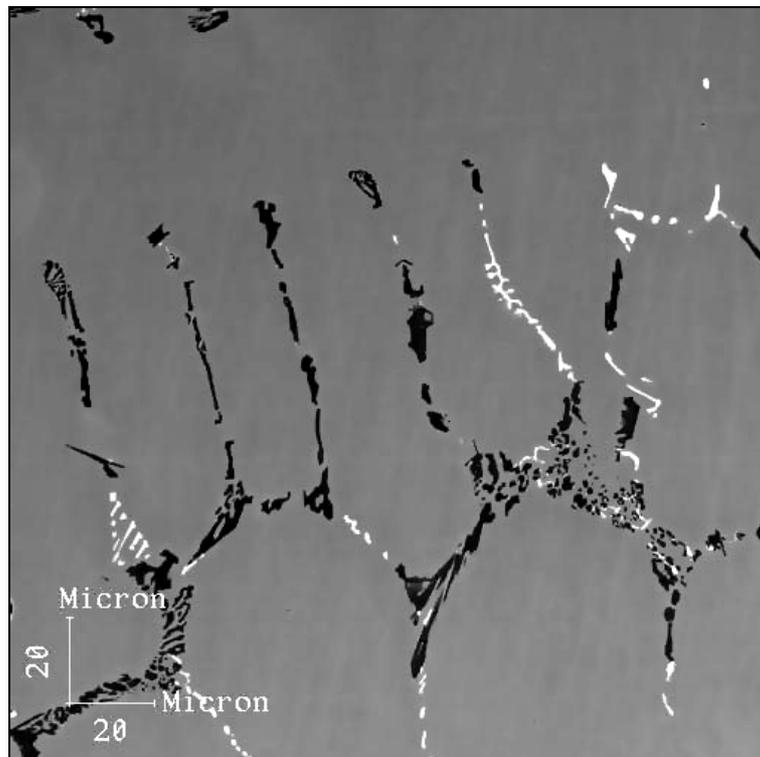


Figura 108: Amostra Y1, microestrutura vista sob aumento de 500x, elétrons retroespalhados.

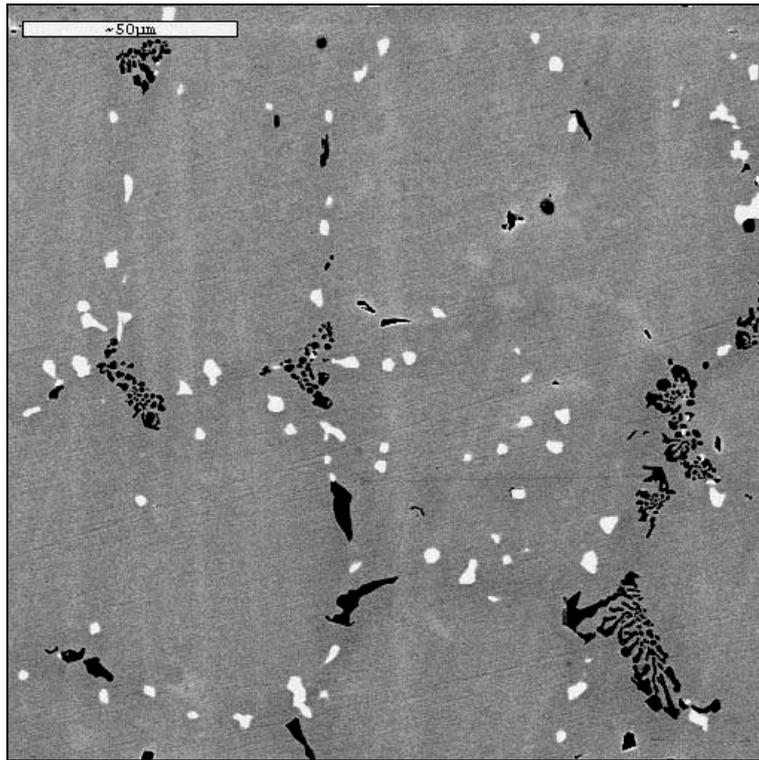


Figura 109: Amostra Y2, microestrutura vista sob aumento de 500x, elétrons retroespalhados.

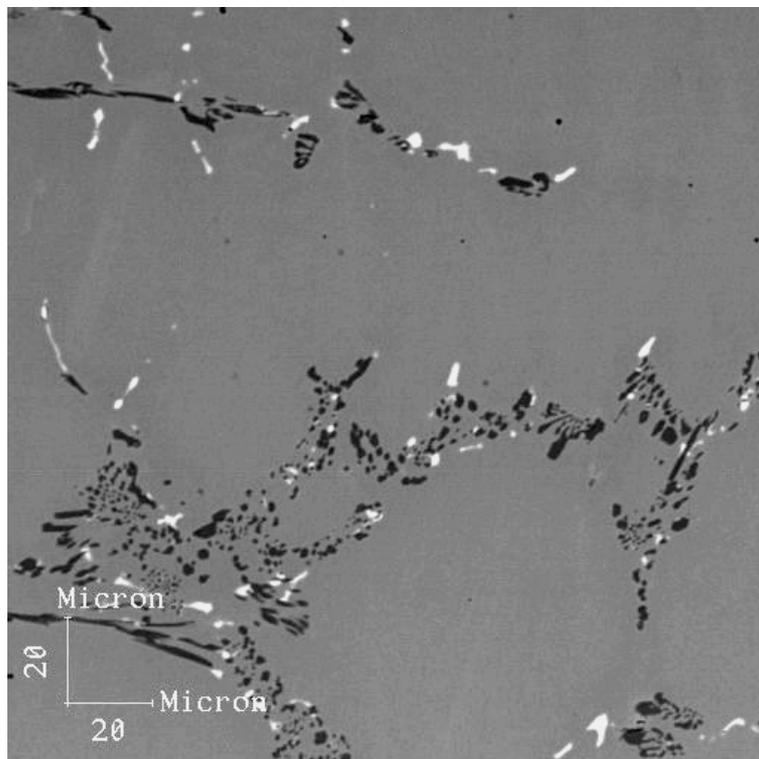


Figura 110: Amostra Y3, microestrutura vista sob aumento de 500x, elétrons retroespalhados.

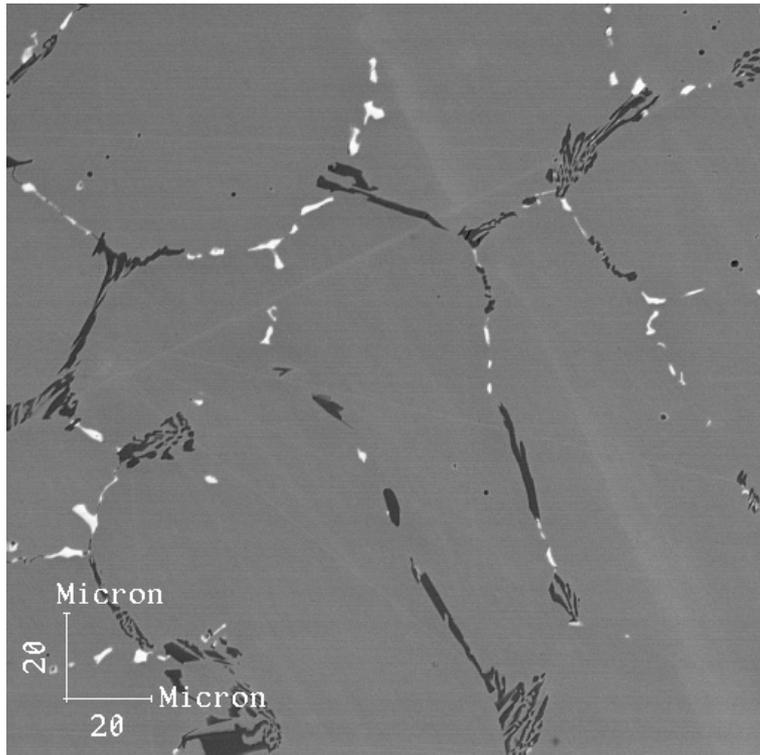


Figura 111: Amostra Y4, microestrutura vista sob aumento de 500x, elétrons retroespalhados.

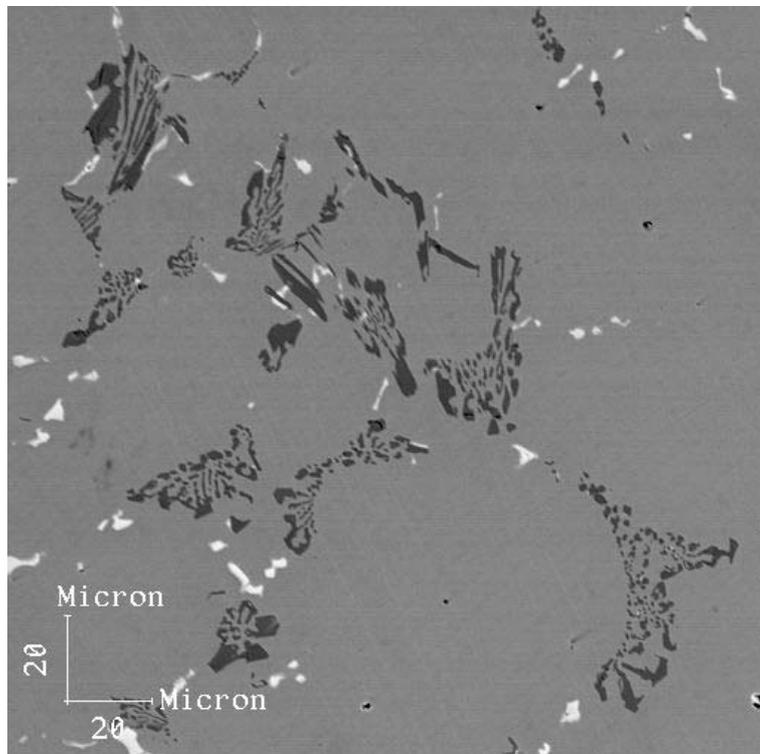


Figura 112: Amostra Y5, microestrutura observada sob aumento de 500x, elétrons retroespalhados.

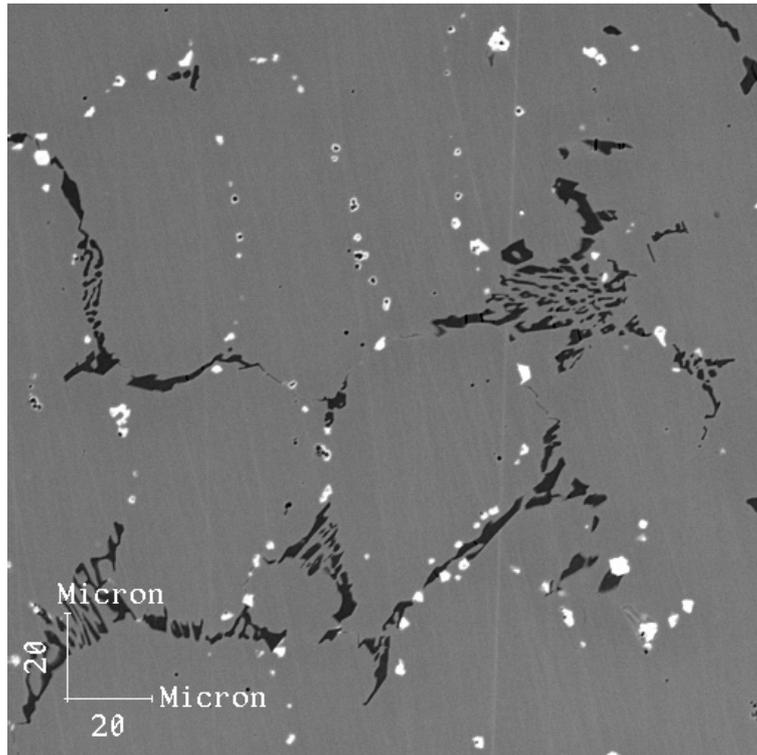


Figura 113: Amostra Y6, microestrutura observada sob aumento de 500x, elétrons retroespalhados.

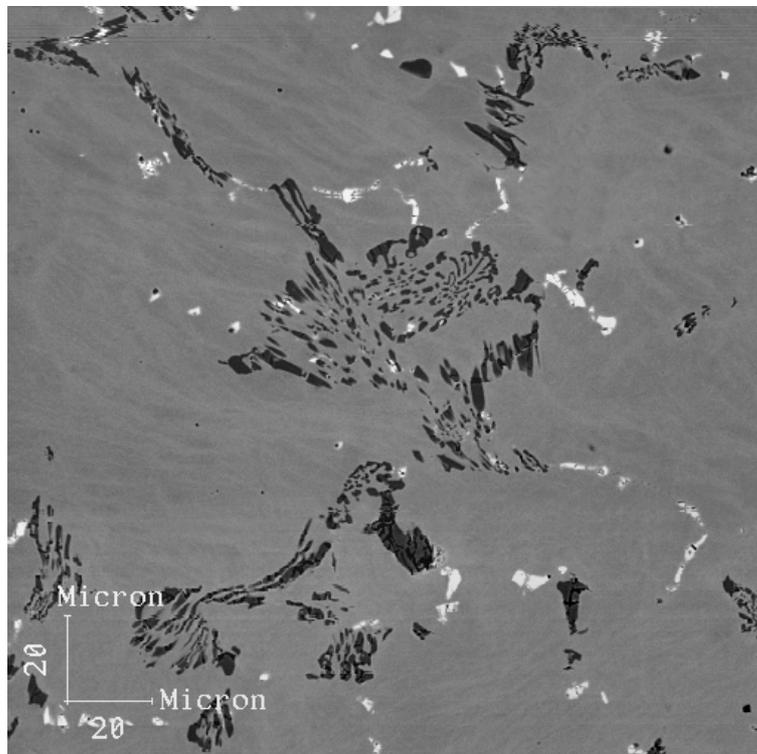


Figura 114: Amostra Y7, microestrutura observada sob aumento de 500x, elétrons retroespalhados.

4.4.2. Estrutura Envelhecida

A exemplo da análise da estrutura bruta de fusão, foi utilizado um detector de elétrons retroespalhados para análise das amostras envelhecidas. Para a identificação das fases presentes nesta condição estrutural foi também utilizado o recurso de uma sonda de EDS.

A Figura 115 a seguir apresenta a microestrutura da amostra Y1_env observada sob aumento de 500x, nesta imagem pode-se observar os precipitados secundários relativamente finos, precipitados eutéticos de cromo ($M_{23}C_6$) e de nióbio (NbC), bem como a fase G. A Figura 116 apresenta um detalhe da microestrutura da imagem anterior, observada sob aumento de 2000x, nesta imagem destacam-se 4 fases (pontos numerados de 1 a 4), as quais foram identificadas através da análise dos espectros de EDS que são mostrados na seqüência (Figura 117 a Figura 120). Sendo o ponto 1 identificado como um núcleo de NbC parcialmente transformado com a fase G ao seu redor (ponto 2), o ponto 3 é um precipitado eutético do tipo $M_{23}C_6$ e o ponto 4 é referente à matriz austenítica.

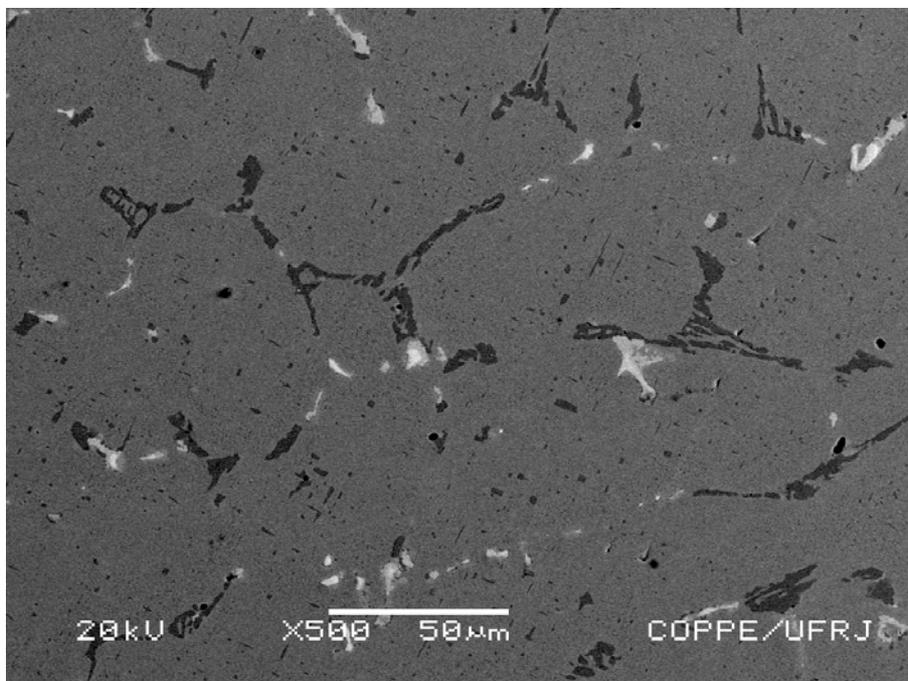


Figura 115: Amostra Y1_env; microestrutura vista em MEV, elétrons retroespalhados.

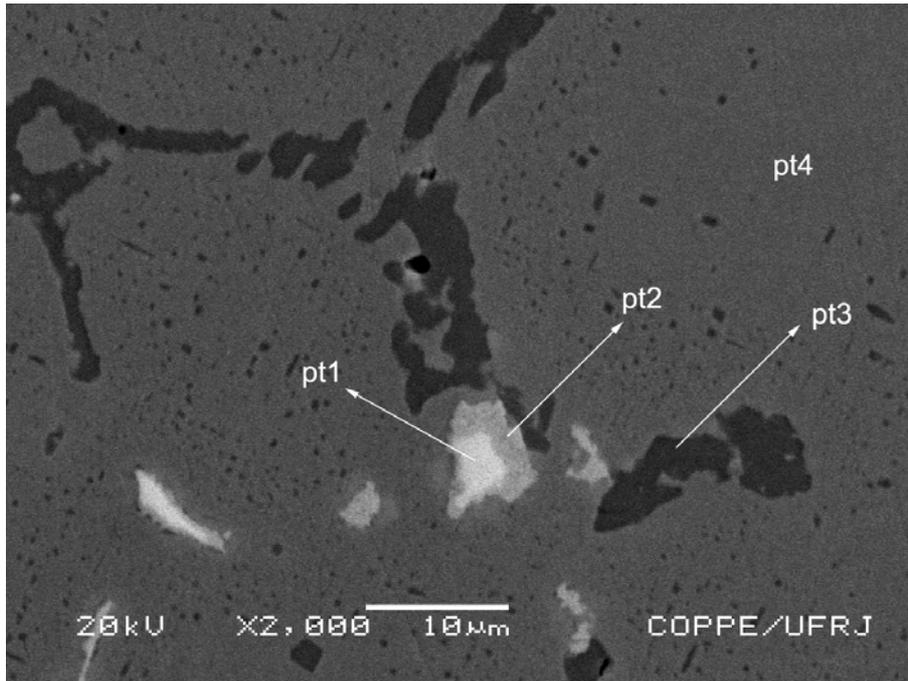


Figura 116: Amostra Y1_env, detalhe de um núcleo de NbC parcialmente transformado com a fase G circundando-o, elétrons retroespalhados.

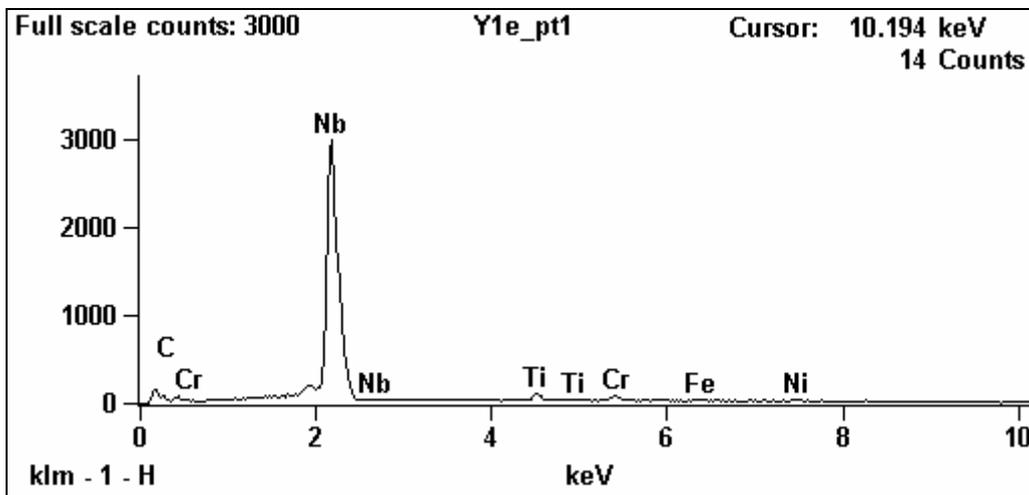


Figura 117: Espectro de EDS do ponto 1 da Figura 116, núcleo de NbC.

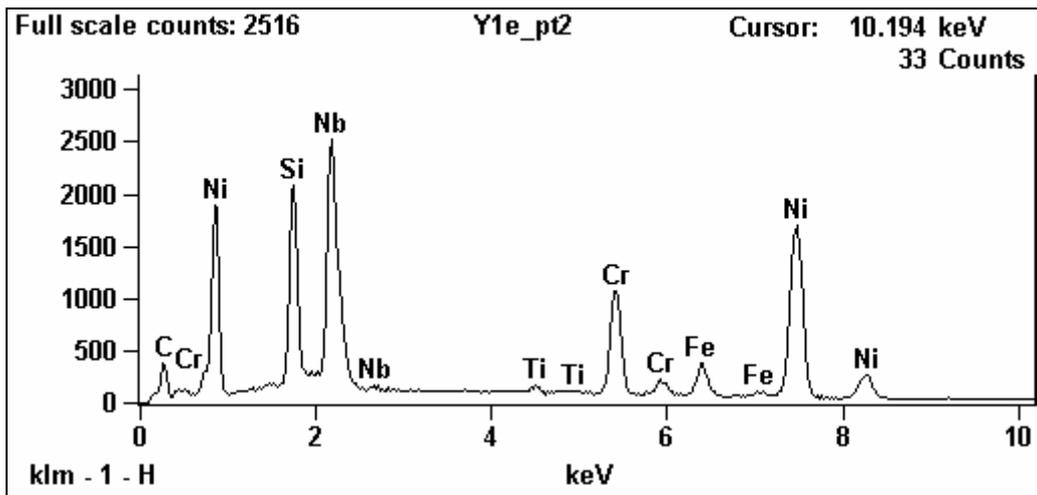


Figura 118: Espectro de EDS do ponto 2 da Figura 116, fase G ao redor de um núcleo de NbC parcialmente transformado.

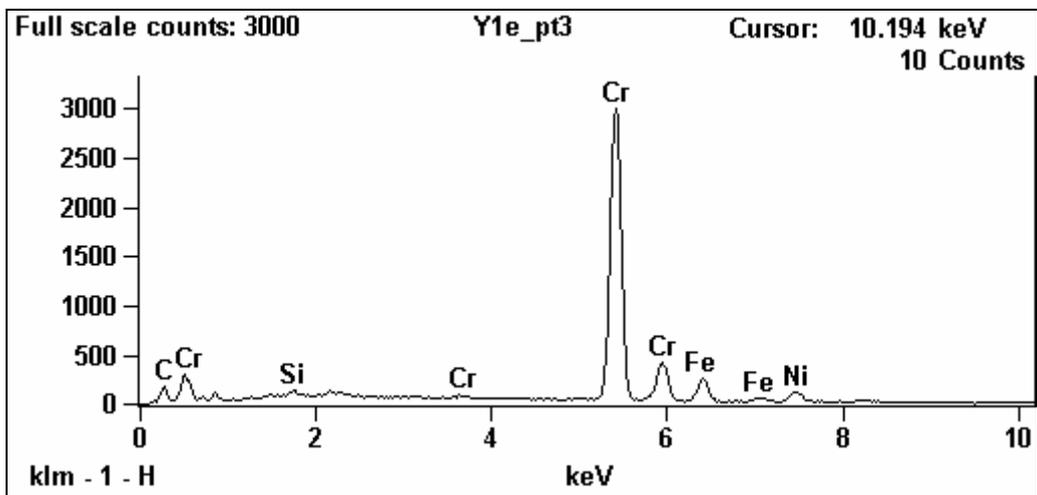


Figura 119: Espectro de EDS do ponto 3 da Figura 116, carboneto eutético de cromo.

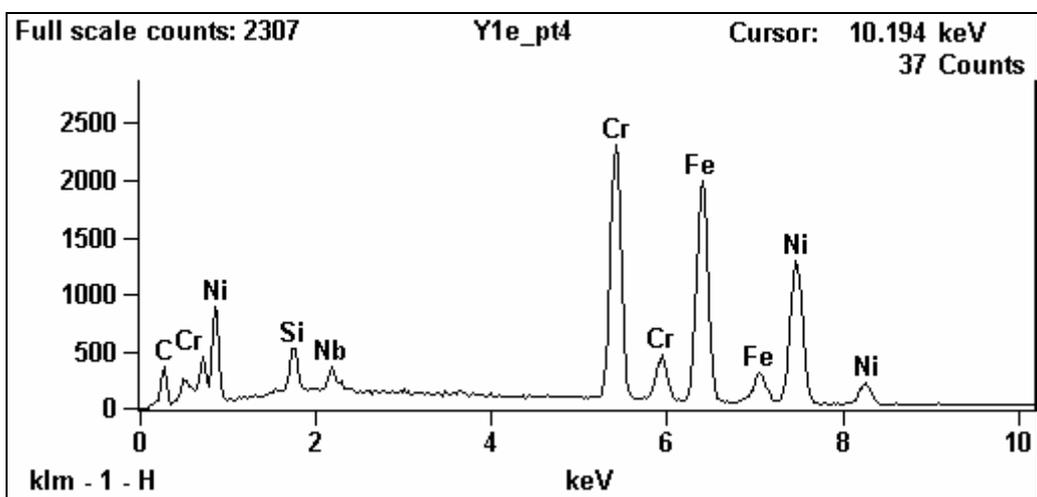


Figura 120: Espectro de EDS do ponto 4 da Figura 116, matriz austenítica.

A Figura 121 apresenta a microestrutura da amostra Y2_env vista em MEV sob aumento de 1000x. Nesta imagem destaca-se que grande parte dos carbonetos de nióbio foram transformados em fase G onde se observam apenas alguns núcleos de NbC não transformados. Estas afirmações são baseadas na tonalidade de cinza da fase em questão, ou seja, o NbC apresenta-se branco, enquanto que a fase G apresenta-se em um tom de cinza claro. Obviamente, as fases foram analisadas por EDS e devidamente identificadas. A Figura 122 apresenta um detalhe desta microestrutura, onde estão indicados por setas os pontos numerados de 1 a 4, com seus respectivos espectros de EDS mostrados na seqüência (Figura 123 a Figura 126). O ponto 1 é referente a um núcleo de NbC não transformado com fase G ao seu redor (ponto 2). O ponto 3 foi identificado como um carboneto de cromo, possivelmente este carboneto é do tipo secundário e proveniente da transformação do NbC em fase G, ou seja, durante a transformação, o carbono do NbC é expulso, este então se combina com o Cr em solução sólida para formar carbonetos secundários que localizam-se adjacente ou unidos à fase G. O ponto 4 é referente à matriz austenítica, composta basicamente por Fe, Ni, Cr e Si conforme comprova o espectro de EDS da Figura 126.

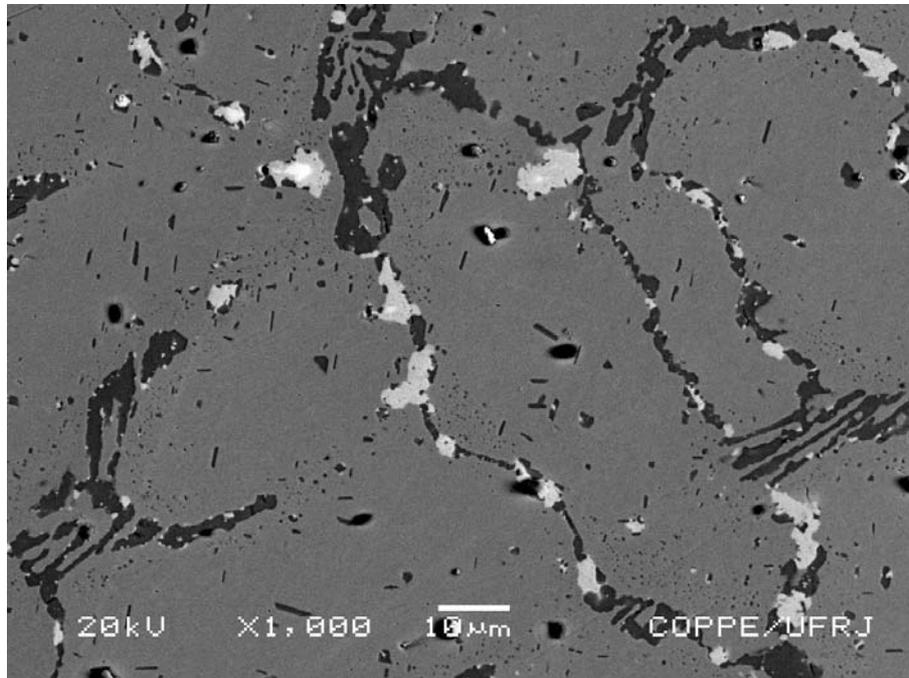


Figura 121: Amostra Y2_env, microestrutura vista em MEV, elétrons retroespalhados.

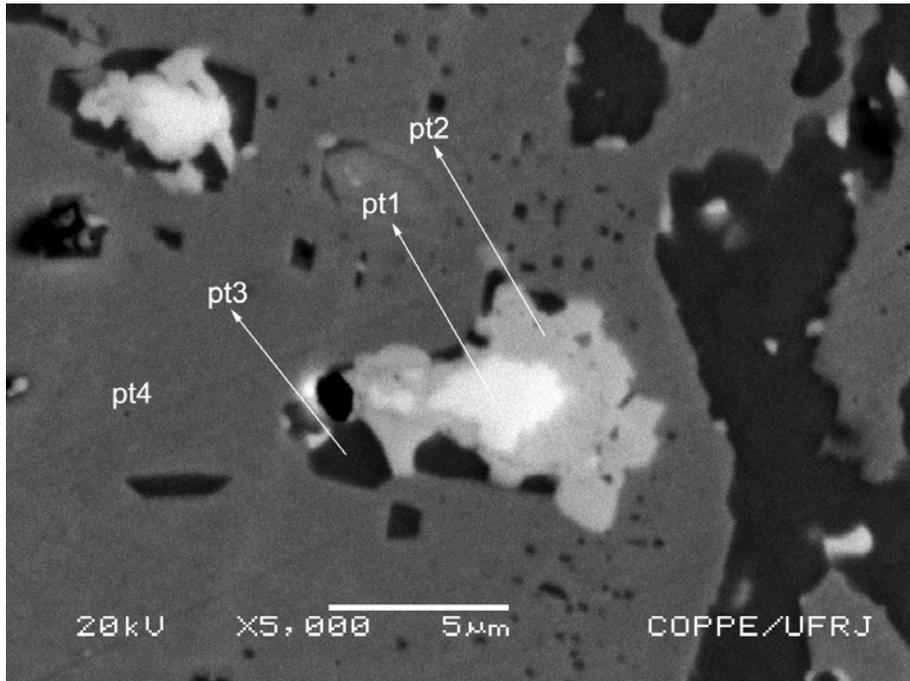


Figura 122: Amostra Y2_env, detalhe da microestrutura apresentando um núcleo de NbC parcialmente transformado (ponto 1) com a fase G ao seu redor (ponto 2), ponto 3 (Cr_{23}C_6) e ponto 4 (matriz austenítica).

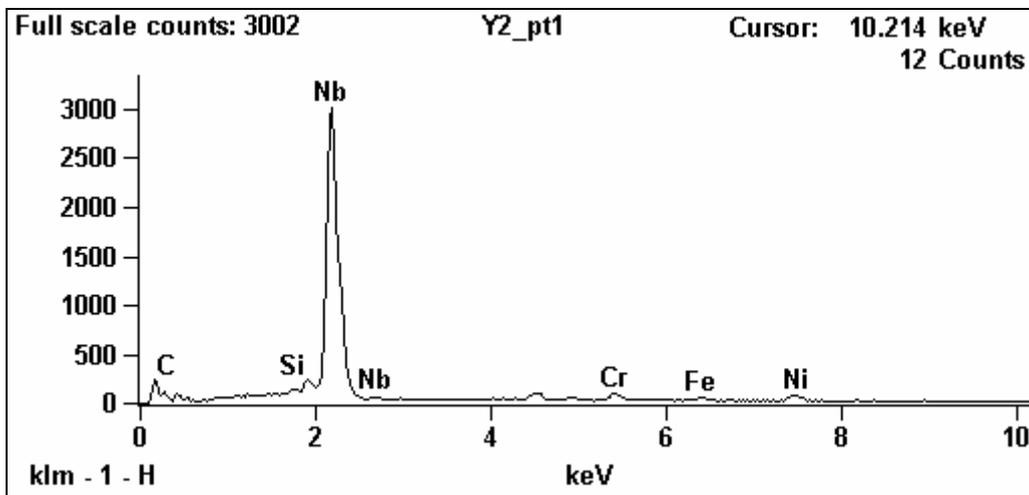


Figura 123: Espectro de EDS do núcleo de NbC não transformado.

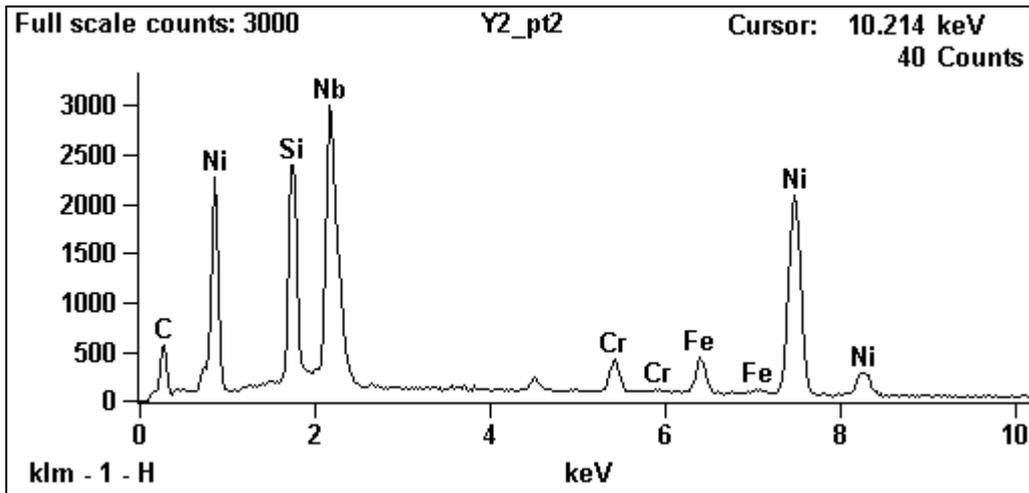


Figura 124: Espectro de EDS da fase G.

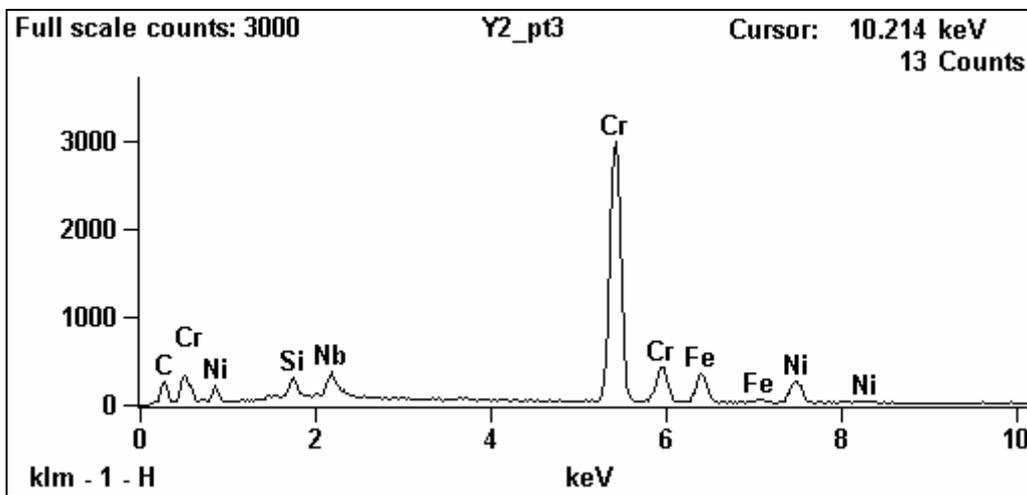


Figura 125: Espectro de EDS do carboneto secundário de cromo ($M_{23}C_6$).

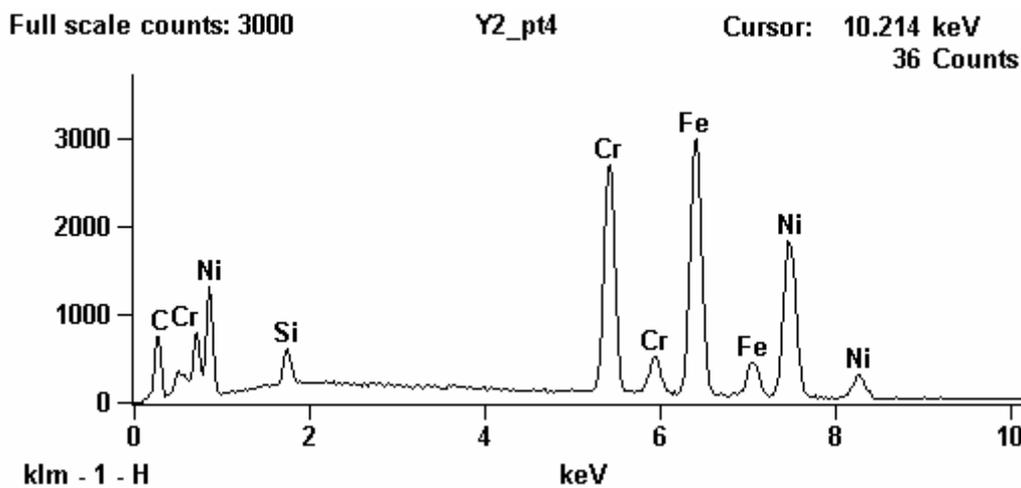


Figura 126: Espectro de EDS da matriz austenítica.

A Figura 127 a seguir mostra uma imagem de MEV referente à amostra Y3_env observada sob aumento de 1000x. Nesta amostra, a exemplo da amostra Y2_env, o tratamento térmico de envelhecimento promoveu a transformação de praticamente todos os carbonetos de nióbio (NbC) em fase G. Na Figura 128 está apresentada uma imagem em detalhe da amostra Y3_env, onde estão indicados alguns pontos numerados de 1 a 5, os quais foram identificados através da análise dos espectros de EDS. O respectivos espectros estão ilustrados a seguir, sendo o ponto 1 referente identificado como fase G (Figura 129), os pontos 2 e 3 foram identificados como carbonetos de cromo do tipo $M_{23}C_6$ (Figura 130), o espectro relativo ao ponto 4 identifica a matriz austenítica (Figura 131) e finalmente o ponto 5, referente aos núcleos escuros foram identificados como carbonetos misto de Nb e Ti do tipo MC (Figura 132).

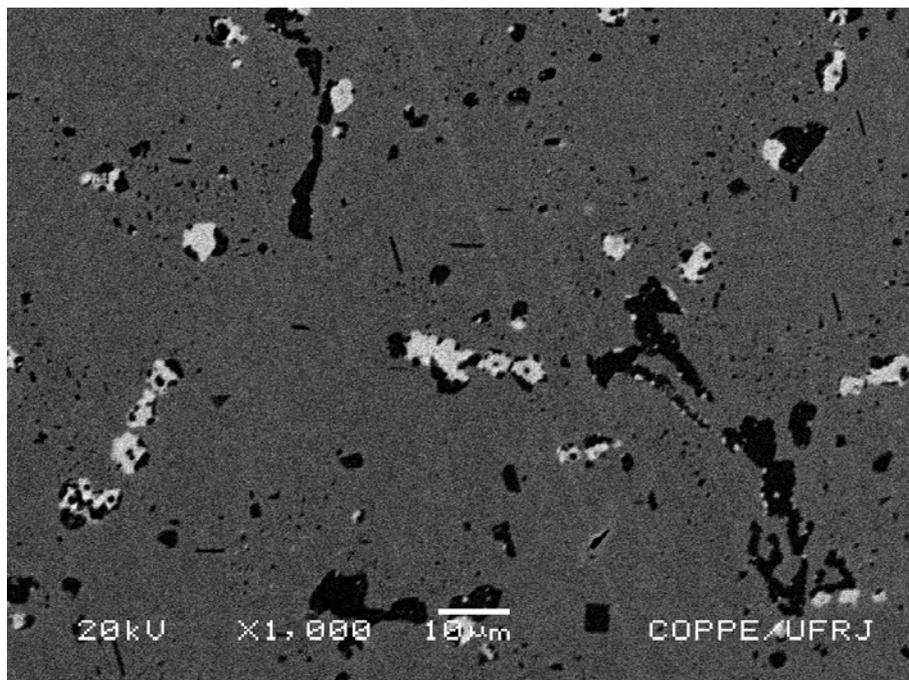


Figura 127: Amostra Y3_env, micrografia vista em MEV (elétrons retroespalhados).

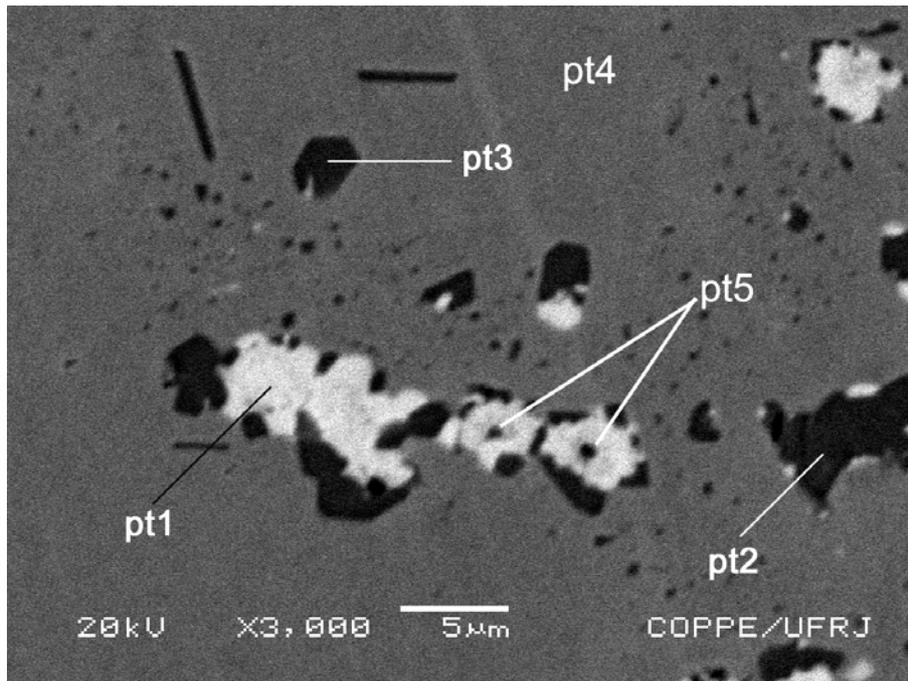


Figura 128: Amostra Y3_env, micrografia vista em MEV (elétrons retroespalhados).

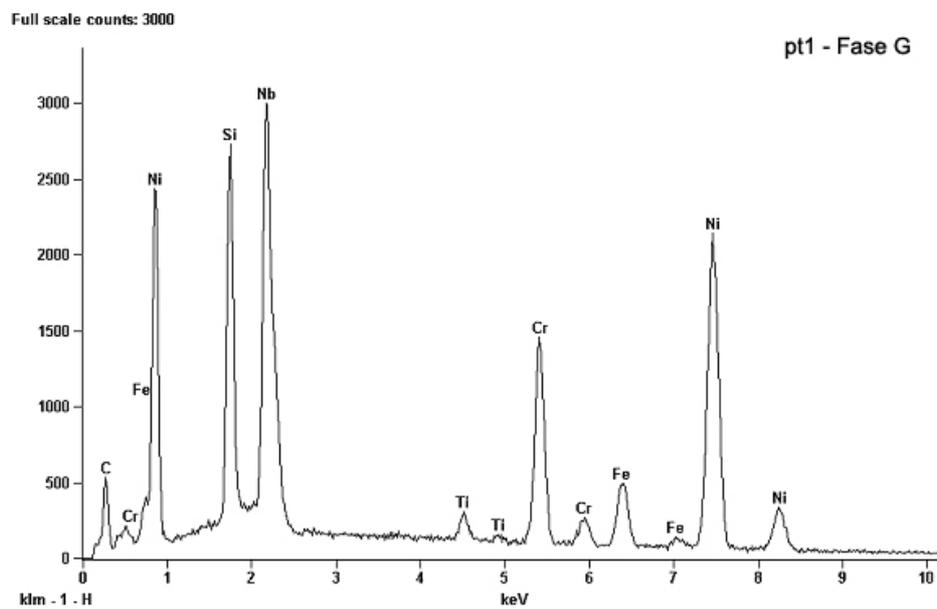


Figura 129: Amostra Y3_env, espectro de EDS relativo ao ponto 1, fase G.

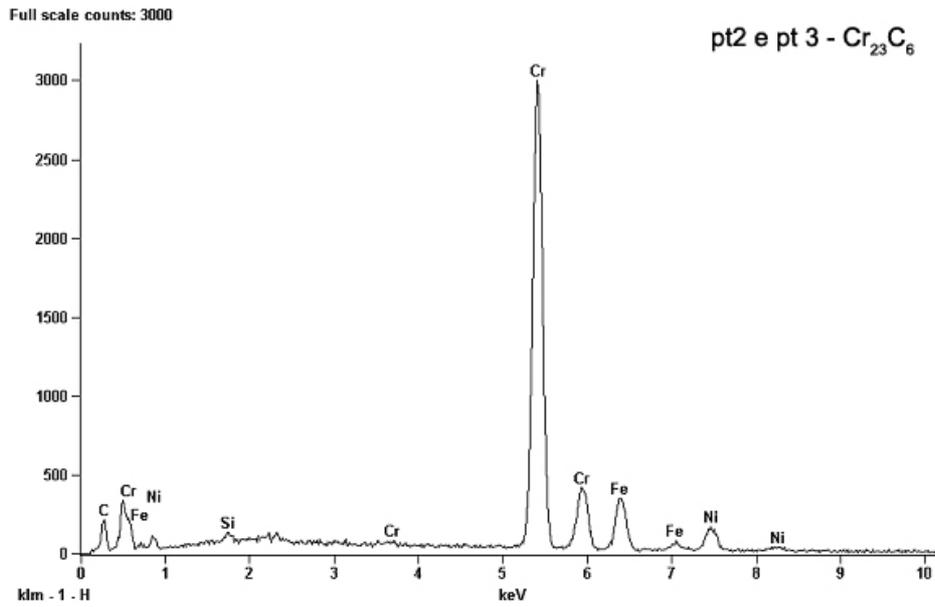


Figura 130: Amostra Y3_env, espectro de EDS relativo aos pontos 2 e 3, carboneto de cromo do tipo Cr₂₃C₆.

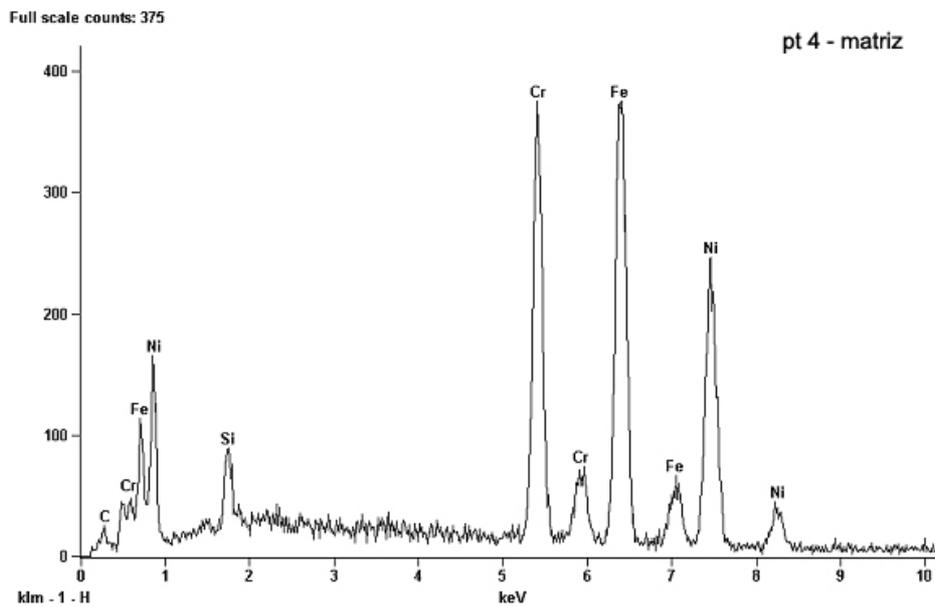


Figura 131: Amostra Y3_env, espectro de EDS da matriz austenítica.

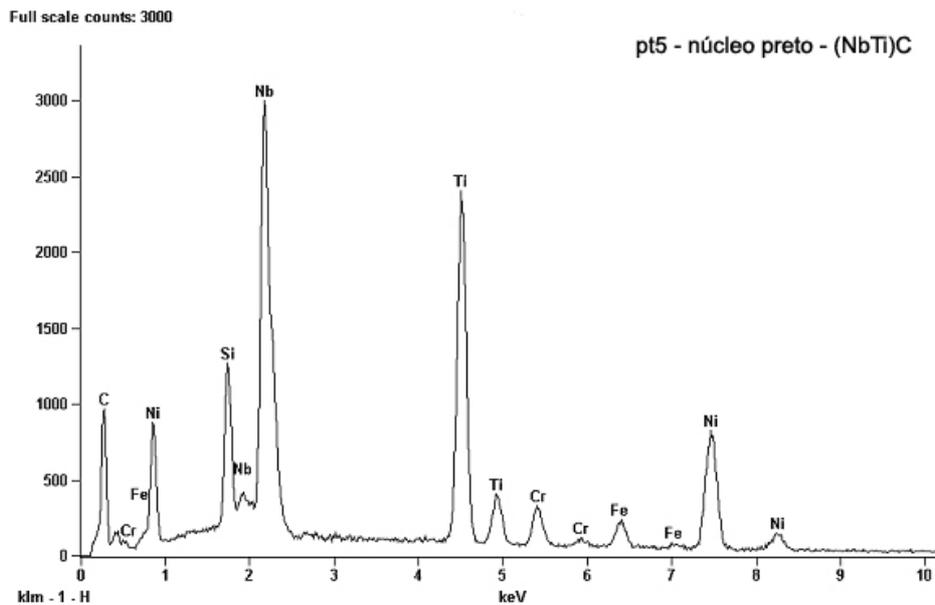


Figura 132: Amostra Y3_env, espectro de EDS do ponto 5 (núcleo preto), referente ao carboneto misto de Nb e Ti do tipo (NbTi)C.

As imagens mostradas a seguir são relativas à amostra Y4_env observadas em MEV. Na Figura 133, pode-se observar a microestrutura da amostra, onde destacam-se a presença de finos precipitados secundários e alguns precipitados com morfologia acicular corroborando as observações feitas na análise por microscopia ótica. Na análise por EDS desta amostra não foi detectada a presença da fase G, diversos espectros de EDS foram obtidos nas fases mais claras e todos foram identificados como carbonetos de nióbio (NbC). Este comportamento era esperado, visto que esta amostra tem um teor de Si relativamente baixo (1,4%Si) em comparação às demais. É fato já explicado por outros autores, Ibañez [20] e Ribeiro [6], que o silício influencia diretamente na transformação do NbC em fase G. A Figura 134 mostra um detalhe da microestrutura da amostra Y4_env, onde estão indicadas 3 fases distintas, uma fase clara e dois pontos numerados (pontos 1 e 2). O espectro de EDS relativo ao ponto 1 (Figura 135) identificou o núcleo preto como sendo um carboneto misto de Nb e Ti possivelmente do tipo MC. A fase clara, ao redor do núcleo preto, foi identificada como NbC como mostra o espectro de EDS da Figura 137. A fase escura circundando o NbC (ponto 2) foi identificada como sendo um carboneto de cromo ($M_{23}C_6$), conforme mostra o espectro de EDS na Figura 136.

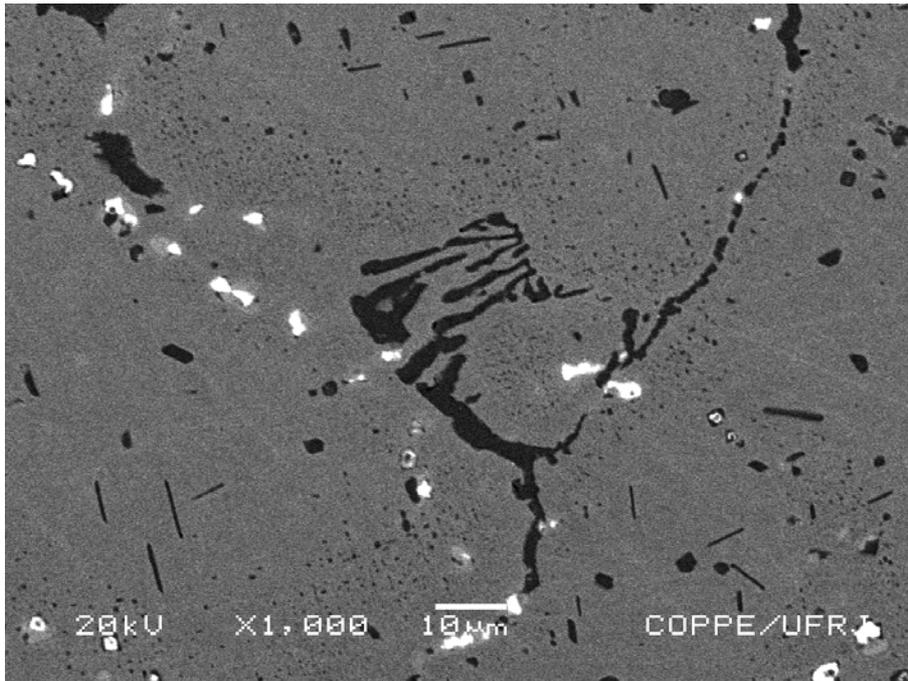


Figura 133: Amostra Y4_env, micrografia de MEV, elétrons retroespalhados.

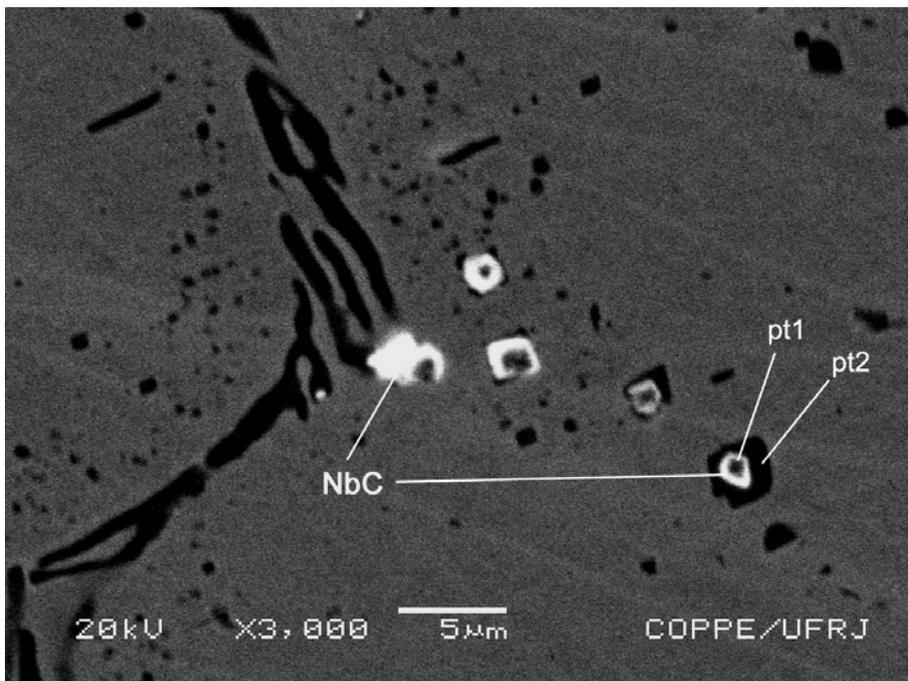


Figura 134: Amostra Y4_env, detalhe da microestrutura observada em MEV.

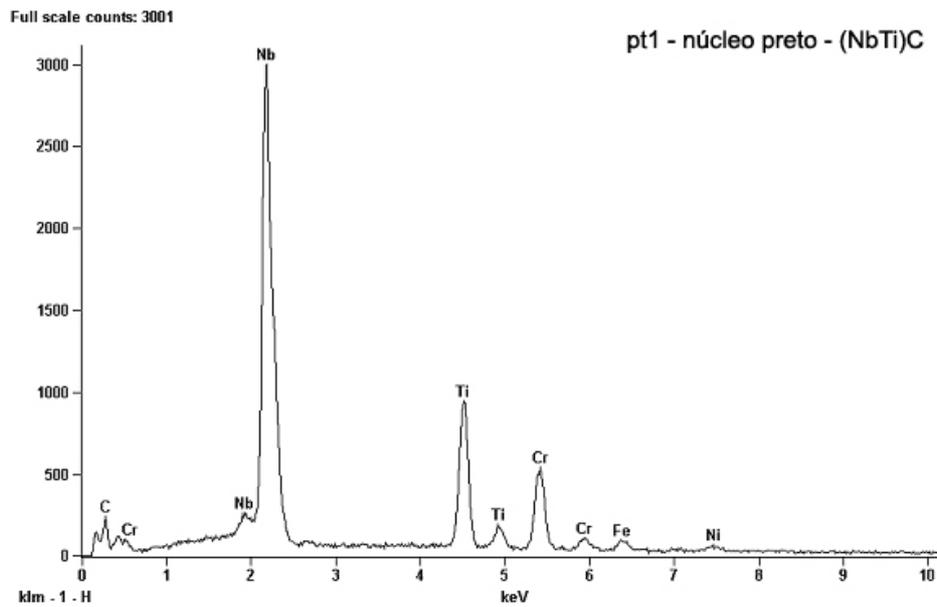


Figura 135: Amostra Y4_env, espectro de EDS do núcleo preto (ponto 1) identificado como (NbTi)C.

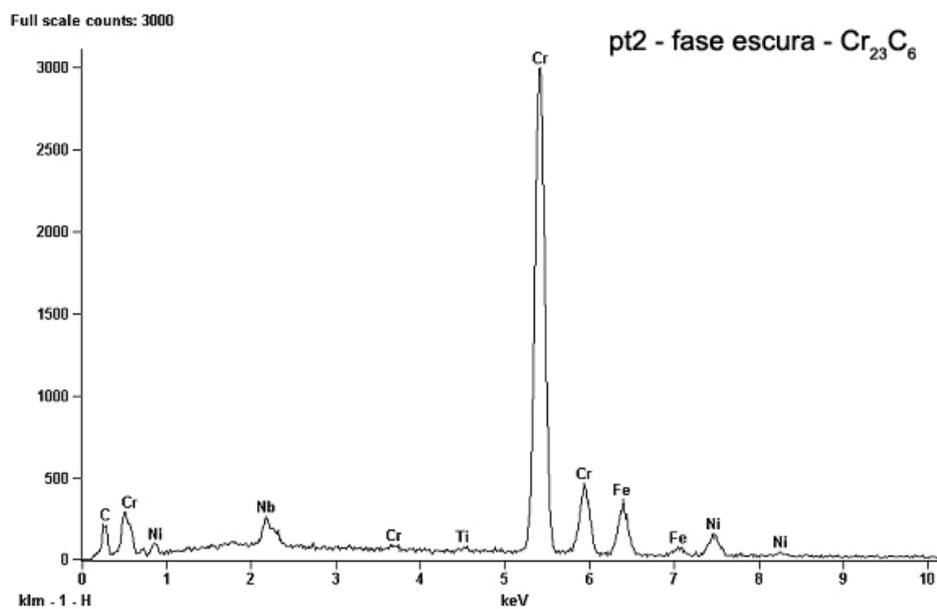


Figura 136: Amostra Y4_env, espectro de EDS da fase escura (ponto 2) identificado como carboneto de cromo circundando um núcleo de NbC (fase branca).

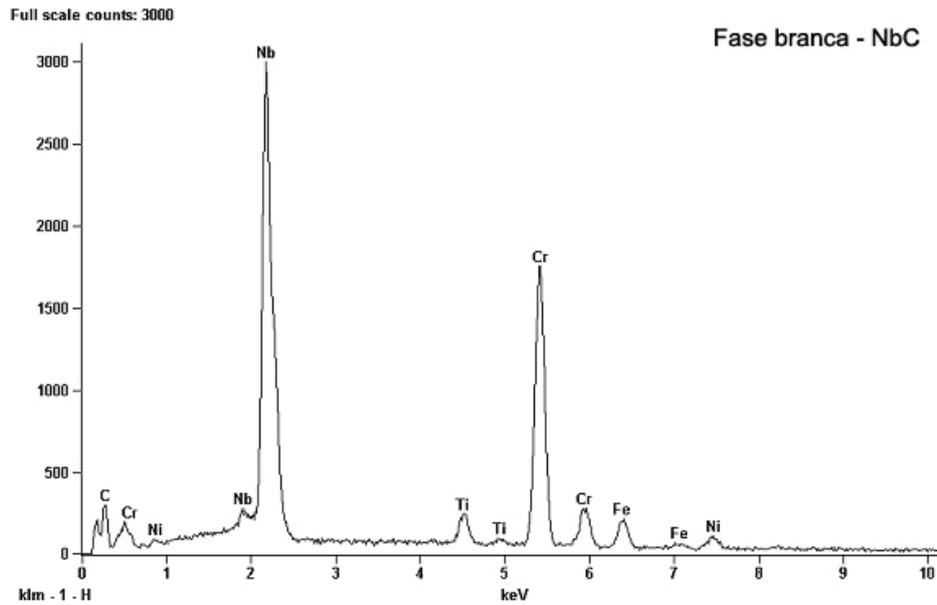


Figura 137: Amostra Y4_env, espectro de EDS da fase branca (NbC).

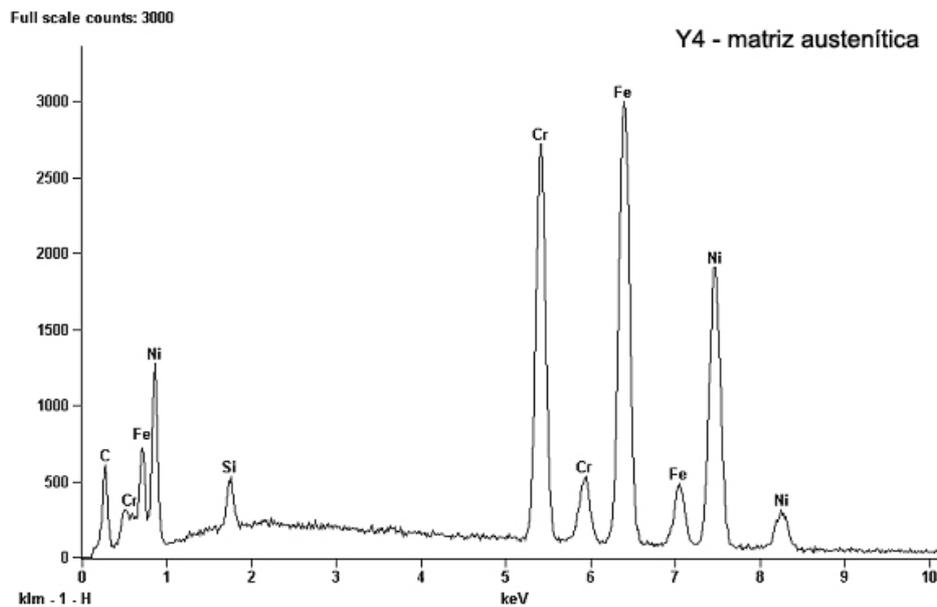


Figura 138: Amostra Y4_env, espectro de EDS característico da matriz austenítica.

A seguir estão apresentadas as imagens referentes à amostra Y5_env, a Figura 139 mostra a microestrutura da amostra onde pode-se observar a precipitação secundária relativamente fina e alguns precipitados com morfologia acicular, além de partículas de fase G resultantes da transformação do NbC. A Figura 140 apresenta em detalhe uma

partícula de Fase G com carbonetos de cromo precipitados na região adjacente às partículas.

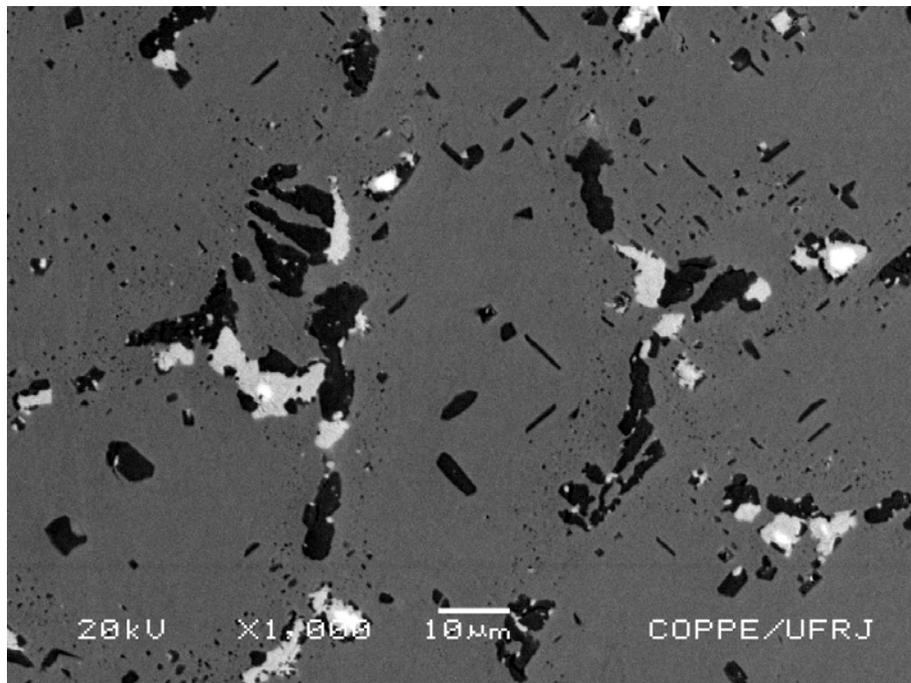


Figura 139: Amostra Y5_env, vista geral da microestrutura da amostra.

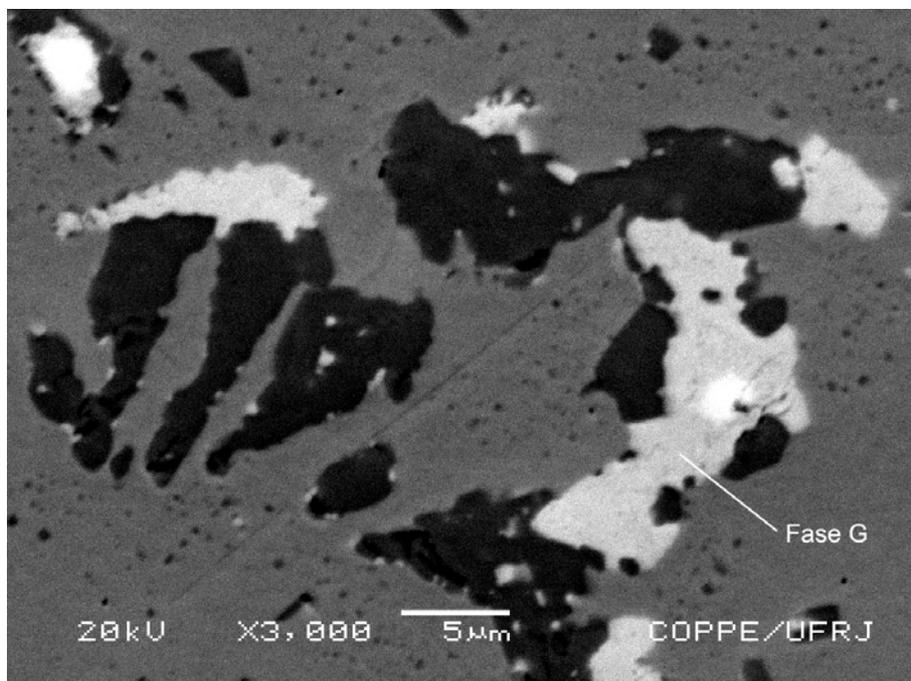


Figura 140: Amostra Y5_env, detalhe de uma partícula de fase G.

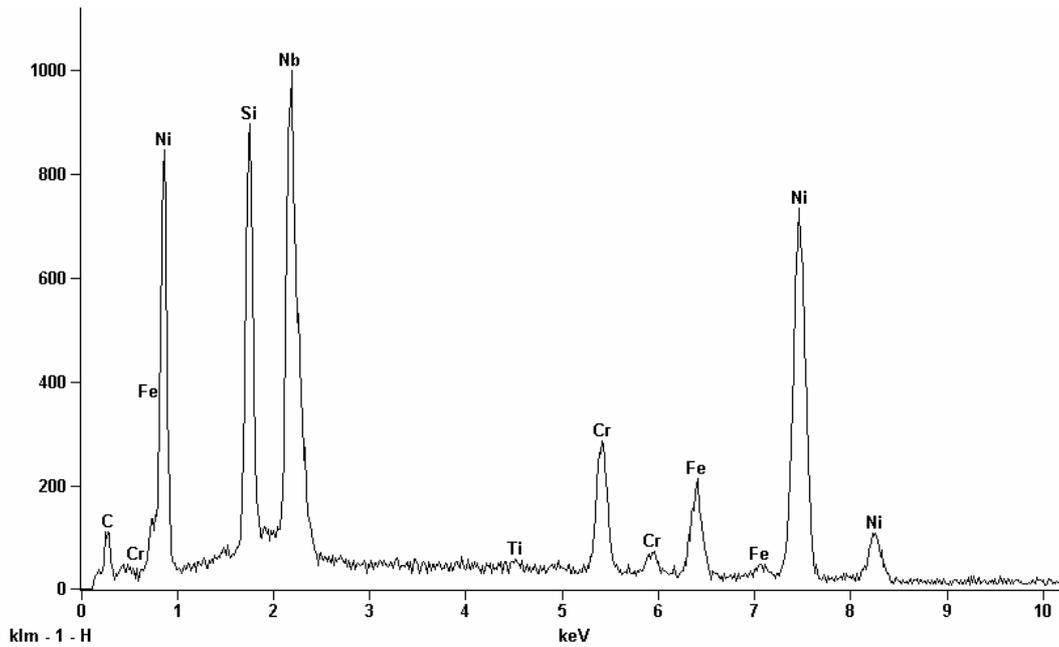


Figura 141: Amostra Y5, espectro de EDS da fase G.

A Figura 142 a seguir apresenta a microestrutura da amostra Y6_env, onde observam-se finos precipitados secundários na matriz austenítica, e também diversas partículas de fase G com pequenos núcleos (partículas) escuros ao centro.

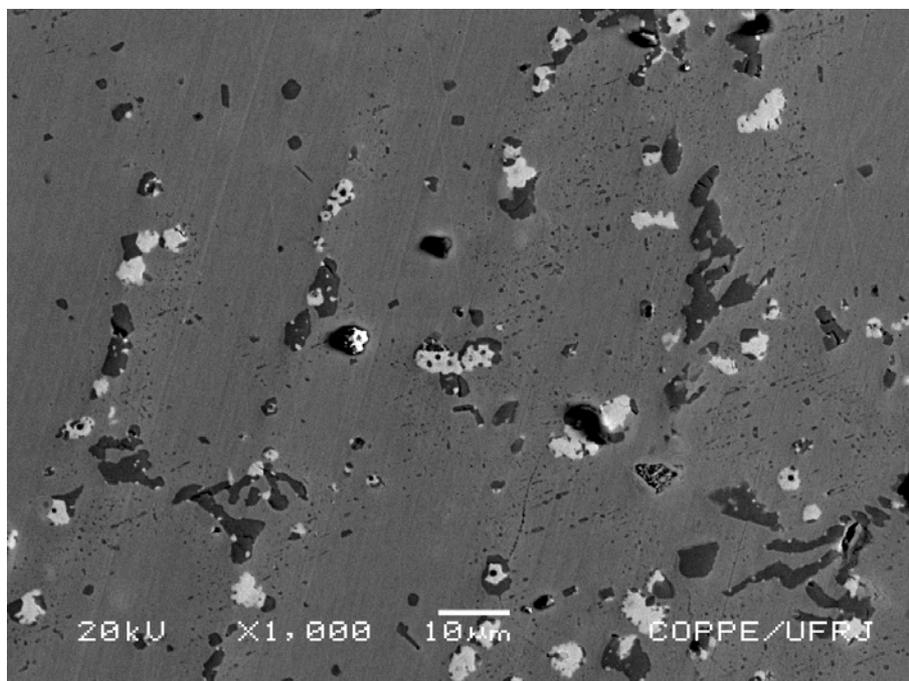


Figura 142: Amostra Y6_env, vista geral da microestrutura, elétrons retroespalhados.

Na Figura 143 observa-se em detalhe a microestrutura, onde está destacada uma partícula de fase G com um núcleo escuro ao centro, identificada pelo espectro de EDS mostrado na Figura 144. O espectro de EDS é característico da fase G, mas apresenta um pico elevado de Ti, denotando que o núcleo escuro é possivelmente um carboneto de titânio.

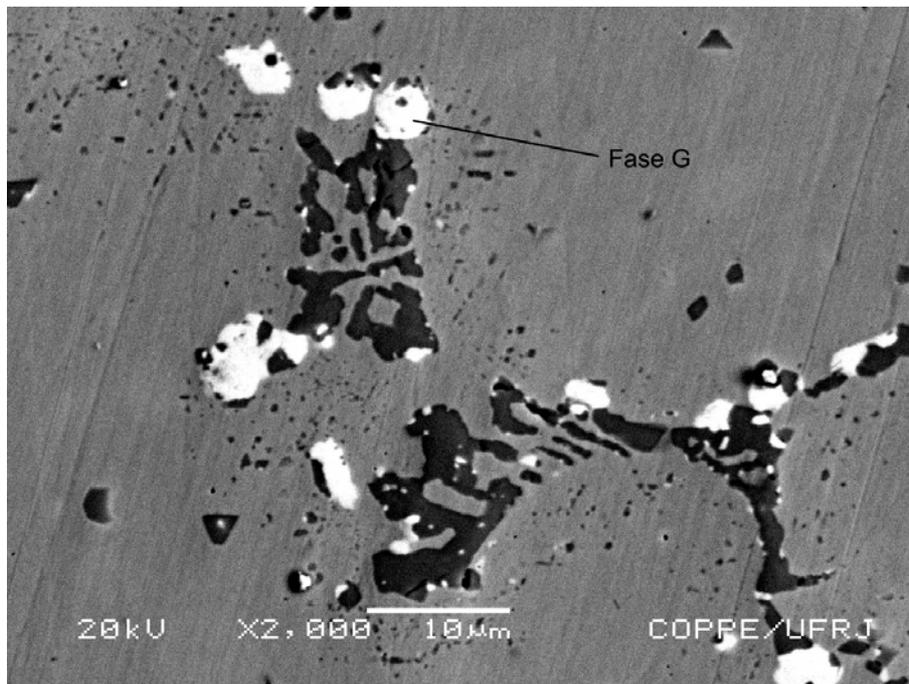


Figura 143: Amostra Y6_env, detalhe da microestrutura da amostra, destacando uma partícula de fase G.

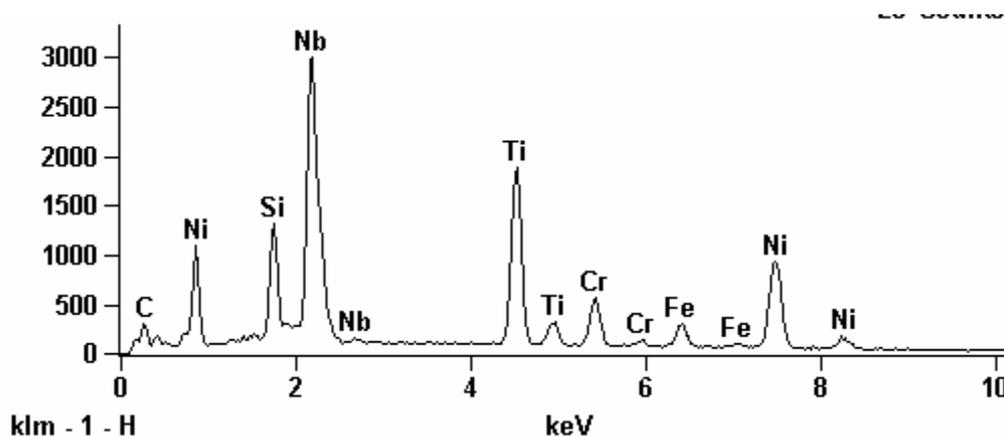


Figura 144: Amostra Y6_env, espectro de EDS da fase G.

A Figura 145 apresenta a microestrutura vista em MEV da amostra Y7_env, onde destacam-se a fina precipitação secundária na região interdendrítica e as partículas de

fase G completamente transformados. Nesta figura estão indicados por setas 5 pontos numerados de 1 a 5 os quais foram identificados através de espectros de EDS mostrados nas figuras subsequentes (Figura 146 a Figura 150). Sendo os pontos 1 e 2 identificados como fase G, o ponto 3 refere-se a um carboneto eutético (primário) de cromo, o ponto 4 é referente à matriz austenítica (espectro de EDS com picos pronunciados de Cr, Fe e Ni) e finalmente o ponto 5 foi identificado como sendo um carboneto secundário de cromo precipitado a partir da transformação do NbC em fase G, quando o carbono é expulso e se combina com o cromo em solução.

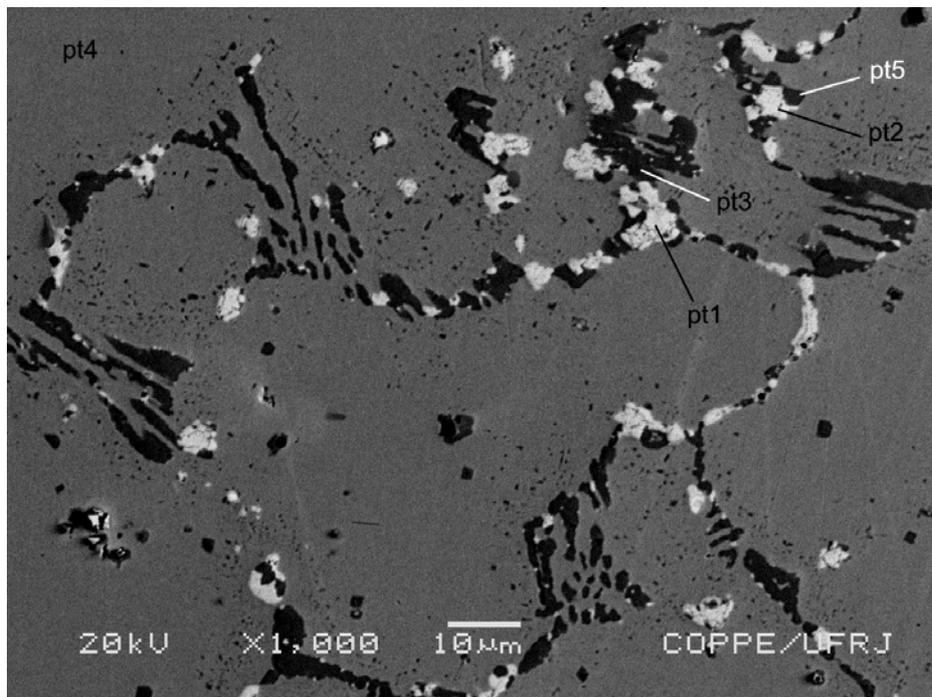


Figura 145: Amostra Y7_env, microestrutura vista em MEV, elétrons retroespalhados.

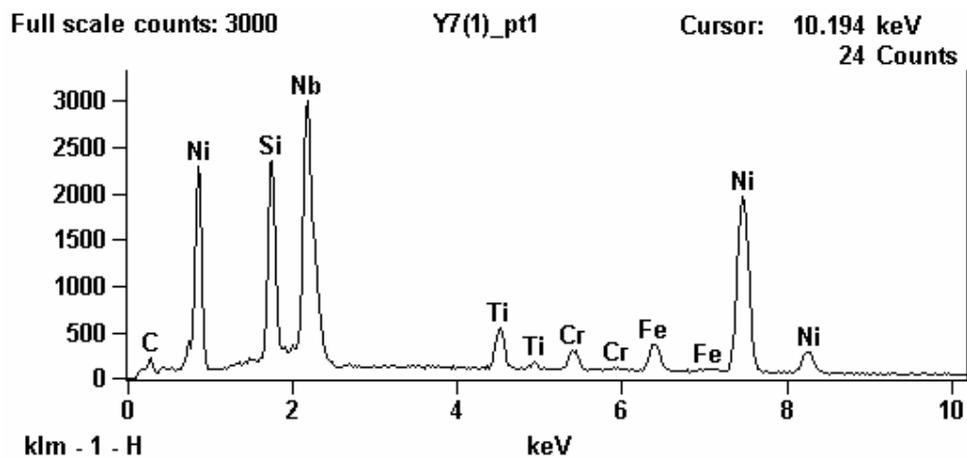


Figura 146: Amostra Y7_env, espectro de EDS da fase G (ponto 1).

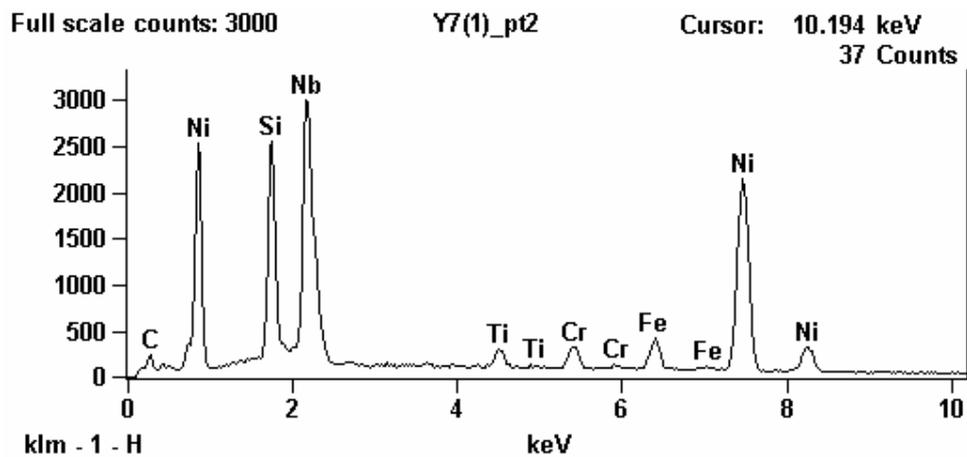


Figura 147: Amostra Y7_env, espectro de EDS da fase G (ponto 2).

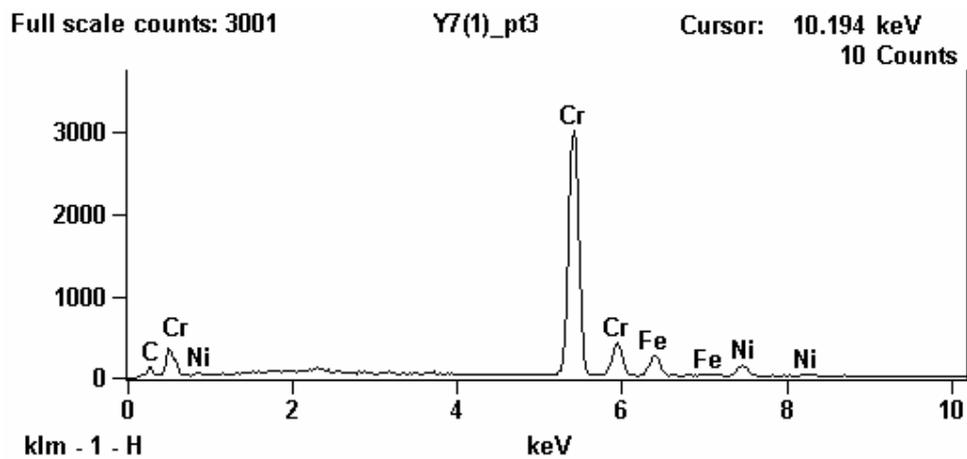


Figura 148: Amostra Y7_env, espectro de EDS de um carboneto primário de cromo.

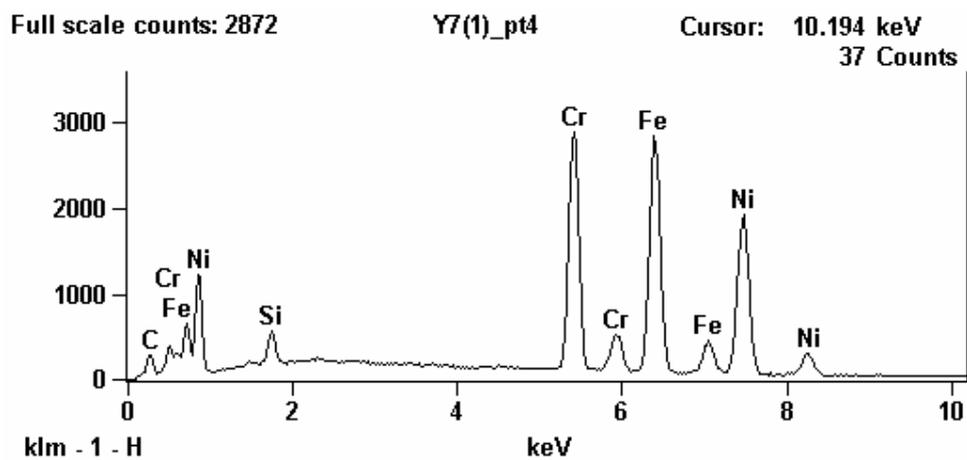


Figura 149: Amostra Y7_env, espectro de ESD da matriz austenítica.

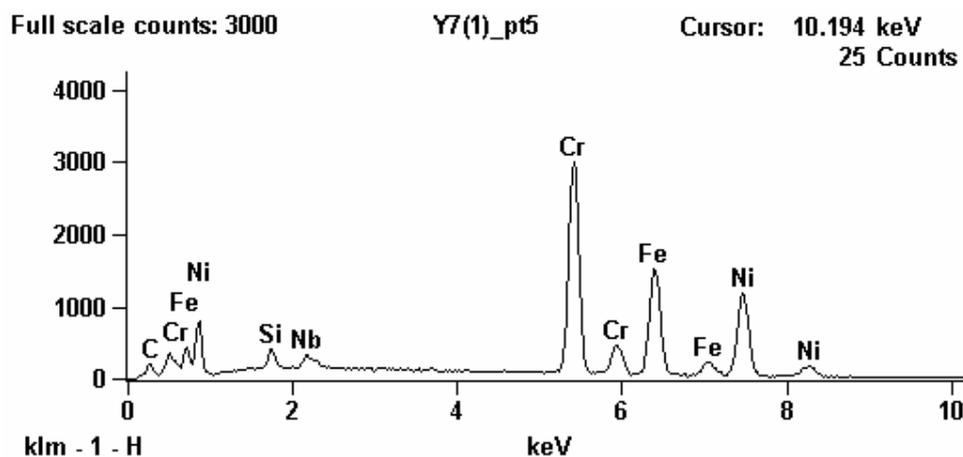


Figura 150: Amostra Y7_env, espectro de EDS de um carboneto secundário de cromo.

A estabilidade dos carbonetos de nióbio (NbC) frente à transformação em fase G é o fator controlador e determinante para as propriedades de fluência desta classe de aços. A presença da fase G deve ser evitada através do controle efetivo dos teores de Nb, Ti e Si. Como ficou claro, na liga Y4, com teor reduzido de Si (1,30%), os resultados dos ensaios de fluência foram definitivamente melhores como será visto a seguir. Na análise em MEV das amostras envelhecidas a única amostra onde a fase G não foi detectada foi a Y4. A liga Y2, que apresentou o pior comportamento em fluência, registrou-se a presença marcante da fase G na condição envelhecida, a transformação do NbC em fase G particularmente nesta amostra foi possivelmente facilitada pelo teor excessivo de Nb (1,25% em peso). Cabe aqui uma observação com relação ao teor de Si; nas aplicações industriais onde a resistência à fluência é o critério de projeto, é interessante manter um teor de Si reduzido, entretanto, estes aços são também empregados em situações onde o critério de projeto é a ocorrência de carburização, como é o caso dos fornos de pirólise, nestes casos o Si é um elemento importante, pois aumenta a resistência à carburização, e deve portanto ter seu teor mais próximo dos limites estabelecidos pela norma ASTM A297 [2] que estabelece um teor máximo de 2,50% de silício.

4.5. Ensaio de Fluência

Conforme detalhado no capítulo de materiais e métodos, foram realizados ensaios acelerados de fluência (ruptura por fluência) em corpos de prova cilíndricos extraídos a partir dos sete tubos centrifugados. Os corpos de prova foram ensaiados nas condições bruta de fusão e envelhecidos. Os ensaios foram conduzidos à carga constante que geravam tensões iniciais de 41,3, 35 e 30MPa , sempre à temperatura constante de 980°C. A seguir estão apresentados na Tabela 16 os tempos médios de ruptura das amostras ensaiadas nas diversas condições citadas.

Tabela 16: Tempo médio de ruptura por fluência nas diversas condições de ensaio.

		Tempo de ruptura (horas)			
Tensão de ensaio		41,3MPa	35MPa	35MPa	30MPa
Tubo	Y1	63,71 ± 7,81	249,24 ± 33,14	139,00 ± 1,41	335,42 ± 40,18
	Y2	31,25 ± 7,46	152,37 ± 6,66	62,00 ± 2,83	172,00 ± 5,66
	Y3	104,40 ± 24,08	199,75 ± 53,39	79,15 ± 8,93	249,86 ± 9,48
	Y4	123,13 ± 22,61	426,67 ± 15,08	267,17 ± 37,00	401,42 ± 11,90
	Y5	54,87 ± 10,19	212,52 ± 7,28	82,61 ± 15,54	-
	Y6	43,50 ± 2,61	166,96 ± 55,92	65,50 ± 7,78	246,83 ± 41,25
	Y7	46,50 ± 5,39	173,05 ± 9,51	115,11 ± 49,46	-
Condição microestrutural		BF ¹		ENV ²	

1. BF – Bruto de fusão
2. ENV – Envelhecido por 1000h a 980°C

Os resultados apresentados na Tabela 16 podem ser melhor visualizados nas figuras que seguem onde estão apresentados os mesmos resultados da tabela na forma de gráficos. A Figura 151 apresenta os tempos médios de ruptura por fluência para as amostras ensaiadas na condição bruta de fusão sob tensões de 41,3 e 35MPa e, sob temperatura de 980°C. A Figura 152 mostra os tempos médios de ruptura por fluência

para as amostras ensaiadas na condição envelhecida sob tensões de 35 e 30MPa e, sob temperatura de 980°C.

E finalmente na Figura 153 está apresentada uma comparação entre os tempos médios de ruptura por fluência das amostras ensaiadas em ambas as condições (BF e ENV) e sob a mesma tensão inicial de 35MPa. Este gráfico tem por objetivo se avaliar os efeitos do tratamento térmico de envelhecimento promovido nas amostras. Observa-se em todas as amostras que o tratamento térmico de envelhecimento agiu no sentido de diminuir a resistência à fluência, ou seja, quando se compara individualmente cada liga, quando ensaiadas nas duas condições (BF e ENV), os tempos médio de ruptura por fluência sofreram reduções de até 61% (amostras Y5 e Y6).

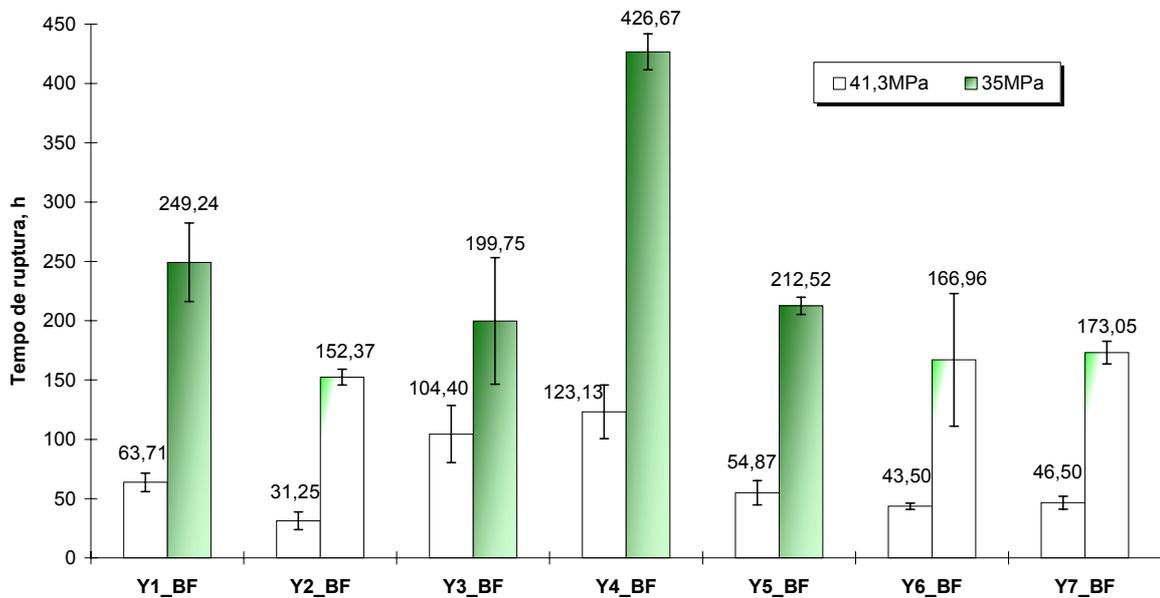


Figura 151: Tempo de ruptura por fluência das amostras ensaiadas na condição bruta de fusão sob tensões de 41,3 e 35MPa, sob temperatura de 980°C.

Conforme se pode observar na Figura 151, das amostras onde o ítrio foi adicionado através da liga ternária $Fe_4Y_2Si_9$, isto é, amostras Y1, Y2, Y3 e Y4, há uma superioridade no tempo de ruptura por fluência da amostra Y4 em relação as demais, principalmente quando as amostras foram ensaiadas sob tensão de 35MPa onde a diferença no tempo de ruptura foi bastante significativa. Comparando-se os tempos de ruptura por fluência das amostras Y1 e Y3, quando ensaiadas sob uma tensão de 41,3MPa observa-se uma superioridade significativa da amostra Y3, entretanto, quando

a tensão de ensaio foi reduzida para 35MPa esta superioridade se inverteu e a liga Y1 demonstrou ter melhores propriedades em ensaios de maior duração sob menores cargas. Com relação às amostras onde o ítrio foi adicionado por meio da liga binária NiY, amostras Y5, Y6 e Y7, quando ensaiadas sob tensão de 41,3MPa, observa-se pouca diferença entre os tempos médios de ruptura, com ligeira vantagem para a liga Y5. Quando ensaiadas sob tensão de 35MPa a superioridade da liga Y5 não só permaneceu como se tornou mais acentuada. As amostras Y6 e Y7 tiveram comportamento similar quando ensaiadas em ambas as condições (41,3 e 35MPa).

Nas amostras envelhecidas, os ensaios de fluência revelaram a superioridade da amostra Y4 em comparação a todas as ligas a exemplo do que foi observado nas amostras ensaiadas na condição bruta de fusão.

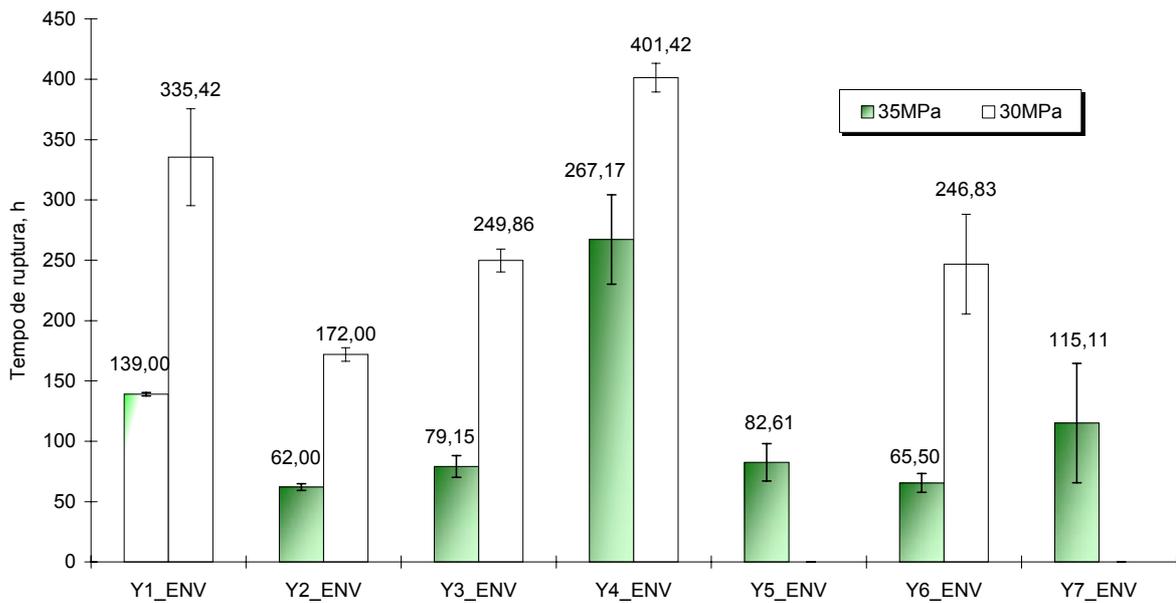


Figura 152: Tempo de ruptura por fluência das amostras ensaiadas na condição envelhecida sob tensões de 35 e 30MPa, sob temperatura de 980°C.

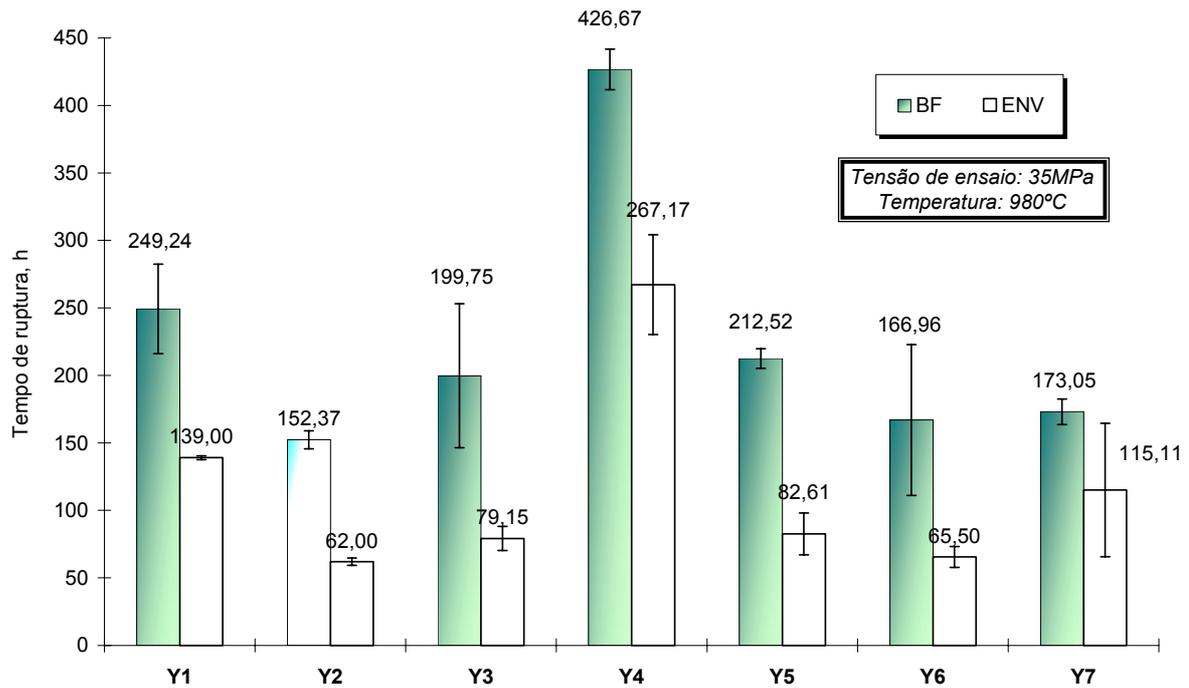


Figura 153: Comparação entre os tempos de ruptura por fluência das amostras ensaiadas nas condições bruta de fusão (BF) e envelhecida (ENV) sob tensão de 35MPa e temperatura de 980°C.

O comportamento das amostras quando submetidas aos ensaios de fluência pode ser melhor explicado à luz das imagens observadas em microscópio ótico, da análise conduzida no MEV e da composição química. Observa-se na Figura 152 que as amostras Y2_env, Y3_env, Y5_env, Y6_env e Y7_env apresentaram um tempo de ruptura relativamente inferior aos tempos das amostras Y1_env e Y4_env. Estes resultados possivelmente residem no coalescimento mais pronunciado dos precipitados eutéticos destas amostras em comparação as amostras Y1_env e Y4_env. Além disso, os precipitados secundários apresentaram-se mais grosseiros particularmente nas amostras Y2_env, Y5_env e Y6_env como podem ser vistos nas imagens de microscopia ótica na seção 4.1.2.

Para analisar a redução no tempo de ruptura ocorrida em todas as amostras quando ensaiadas na condição envelhecida em comparação ao tempo de ruptura das amostras quando ensaiadas na condição bruta de fusão, gráfico da Figura 153, nos reportamos à caracterização em MEV das amostras envelhecidas apresentadas na seção 4.2.2. A amostra Y1, por exemplo, apresentou uma redução de aproximadamente 44,2% no tempo de ruptura. Esta redução possivelmente é fruto da transformação do NbC em fase

G que é deletéria para as propriedades de fluência conforme já explicado, apesar disso, nesta amostra, esta transformação não ocorreu na totalidade dos carbonetos, pois identificou-se uma grande fração de partículas apenas parcialmente transformadas. A transformação incompleta ou parcial dos carbonetos de tipo MC em fase G é resultado da presença do Ti que retarda esta transformação conforme mostrado no trabalho de Ribeiro e colaboradores [6].

A amostra Y2 teve uma redução de 59,3% no tempo de ruptura, destaca-se que de todas as amostras, a Y2 foi a que apresentou os piores resultados. Este comportamento é resultado da presença marcante da fase G nesta amostra. Uma grande fração dos carbonetos de nióbio foi completamente transformado em fase G (Figura 121) restando apenas uma pequena proporção parcialmente transformados. A cinética de transformação do NbC em fase G nesta amostra foi facilitada pelos seus elevados teores de Si e Nb (1,76% e 1,25% respectivamente) que conforme citado anteriormente facilitam esta transformação.

A amostra Y3 apresentou uma redução de 60,4% no tempo de ruptura provavelmente em virtude da presença da fase G que foi detectada em grande parte das partículas analisadas no MEV como pode ser visto na Figura 127 e na Figura 128.

A amostra Y4 teve uma redução de apenas 37,4% no tempo de ruptura, isto porque, ao contrário das outras amostras não foi detectada a presença da fase G, conforme pode ser observado na Figura 134 e comprovado pelos espectros de EDS apresentados na Figura 135 e Figura 137. A estabilidade dos carbonetos de nióbio frente à transformação em fase G desta amostra em particular certamente é resultado do baixo teor de Si apresentado (1,3%Si). Desta forma, a redução no tempo de ruptura é atribuída somente ao coalescimento dos precipitados eutéticos e da morfologia acicular dos precipitados secundários. Destaca-se também que a amostra Y4 foi a que apresentou o melhor comportamento em fluência em comparação com as demais.

A mesma análise pode ser feita para as amostras Y5, Y6 e Y7, ou seja, o comportamento em fluência destas amostras foi marcadamente influenciado pela presença da fase G. A amostra Y5 sofreu uma redução de 61,1% no tempo de ruptura quando comparado com o tempo de ruptura das amostras ensaiadas na condição bruta

de fusão; a amostra Y6 contabilizou uma redução de 60,8% e a amostra Y7 obteve-se uma redução de 33,5%. O comportamento em fluência relativamente superior da amostra Y7 em relação às amostras Y5 e Y6 deve-se possivelmente a presença de precipitados secundários comparativamente mais finos conforme mostrado nas imagens de microscopia ótica na seção 4.1.2.

Com o intuito de comparar as propriedades de fluência dos aços utilizados neste trabalho com as propriedades dos aços da mesma classe fabricados comercialmente, utilizou-se as curvas mestras do parâmetro de Larson Miller das empresas *Paralloy*, *Schmidit-Clemens e Kubota Metal Corp*. Para isso, foram utilizadas as equações 4, 5 e 6, as quais foram descritas na seção 2.6.1 deste texto. O procedimento consistiu em substituir os resultados dos ensaios (tempo de ruptura e temperatura) nas equações e plotar os pontos obtidos nas curvas mestras das três empresas. Desta forma, pode-se comparar os resultados experimentais dos materiais desta dissertação com os resultados dos melhores aços fabricados pela indústria. As figuras 154, 155 e 156 a seguir apresentam as curvas das três empresas citadas respectivamente com os pontos experimentais dos ensaios de fluência dos aços deste trabalho.

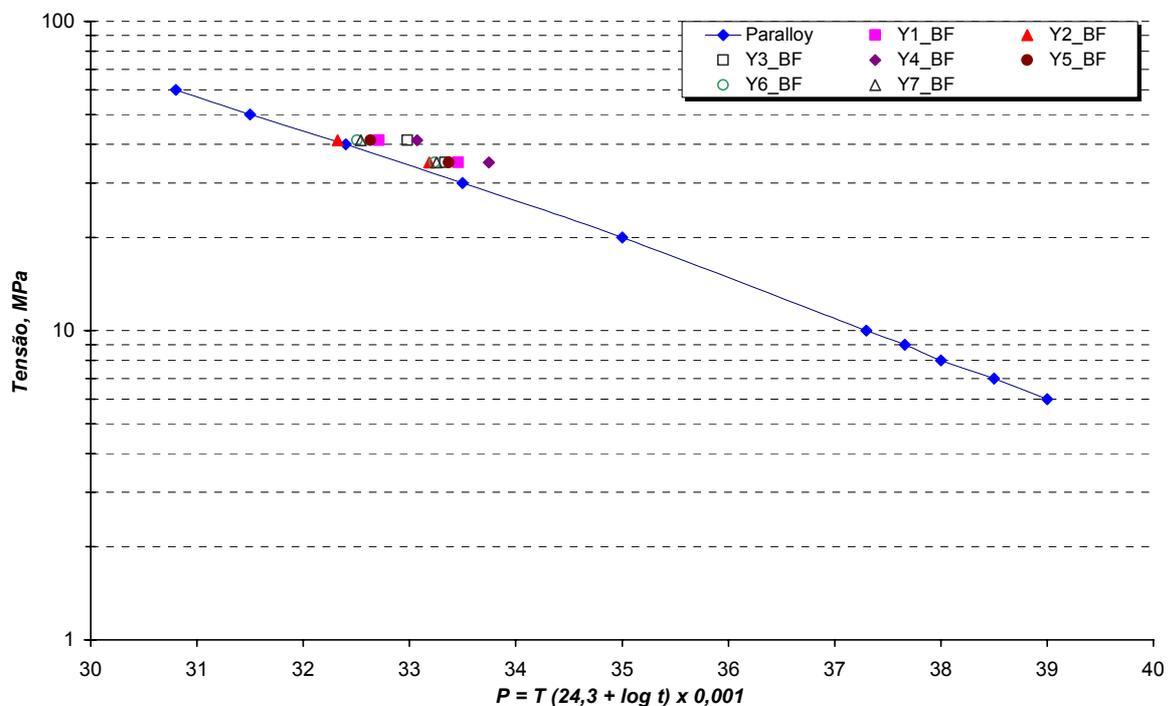


Figura 154: Curva do parâmetro de Larson Miller da empresa *Paralloy* com os pontos experimentais dos ensaios dos aços deste trabalho.

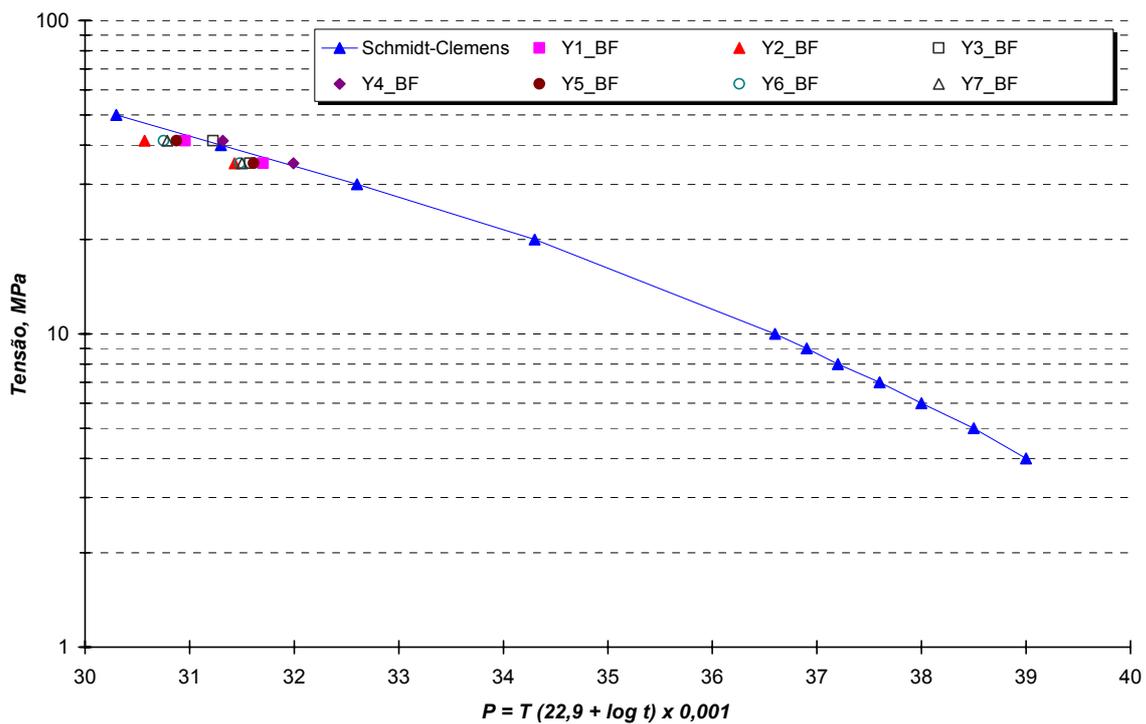


Figura 155: Curva do parâmetro de Larson Miller da empresa *Schmidt-Clemens* com os pontos experimentais dos ensaios dos aços deste trabalho.

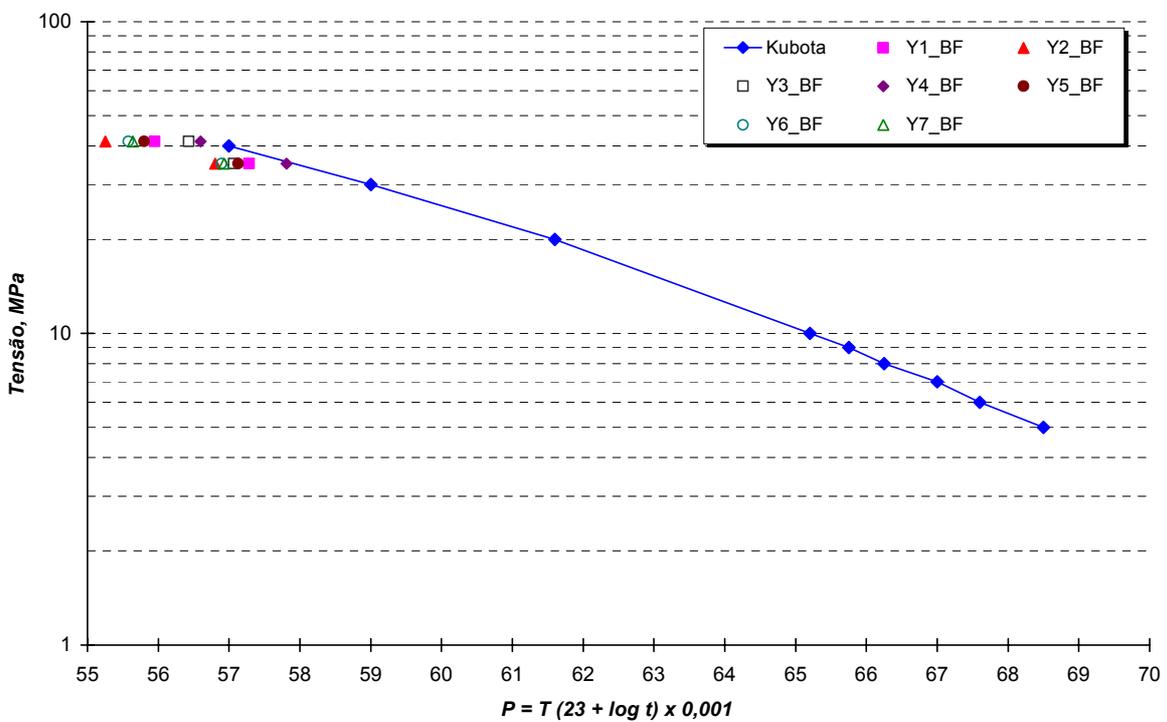


Figura 156: Curva do parâmetro de Larson Miller da empresa *Kubota Metal Corp.* com os pontos experimentais dos ensaios dos aços deste trabalho.

Como pode ser observado, os pontos experimentais referentes aos ensaios de fluência dos aços deste trabalho estão em sintonia com as curvas do parâmetro de Larson Miller dos aços fabricados comercialmente, isto é, os pontos estão próximos as curvas, denotando que as propriedades dos aços fabricados neste projeto, apesar de tratarem-se de protótipo de ligas, são compatíveis com as melhores propriedades de fluência de aços comerciais segundo informações fornecidas pelos fabricantes.

5. Conclusões

- **Modo de adição de ítrio e rendimento:** A adição de ítrio através das ligas ternária ($\text{Fe}_4\text{Y}_2\text{Si}_9$) e binária (NiY) mostrou ser mais efetiva quando esta foi realizada na panela de transferência minimizando ao máximo o tempo dessa etapa do processo de fabricação. Assim, a carga fundida já contendo o ítrio permaneceu menor tempo exposto à atmosfera oxidante do banho metálico. Além disso, o rendimento da adição de ítrio foi maximizado utilizando-se a liga ternária $\text{Fe}_4\text{Y}_2\text{Si}_9$ em comparação à adição de ítrio através do binário NiY . A adição de agentes desoxidantes e escorificantes auxiliou no aumento do rendimento desta adição, conforme mostrou a experiência da utilização de CaSi na fusão da liga Y3, que resultou no maior rendimento dentre os processos. Por outro lado, a fusão da liga Y4 mostrou o papel fundamental do Ti no rendimento visto que a falta deste elemento nesta liga acarretou em um baixo rendimento da adição de ítrio.

- **Ação dessulfurante do ítrio:** O ítrio atuou fortemente como agente dessulfurante no processo de fusão, reduzindo o teor de enxofre em todas as ligas. Na liga Y1, onde o rendimento da adição foi muito menor que as demais, o teor de enxofre ficou uma ordem de grandeza maior do que nas outras ligas. Além disso, comparativamente aos teores máximos estabelecidos pelos fabricantes, o teor de enxofre em todas as ligas é muito menor, inclusive na liga Y1, onde o rendimento da adição de ítrio foi substancialmente inferior às demais.

- **Refino da estrutura:** É notória a ação do ítrio no refino da estrutura bruta de fusão. A liga Y1 cujo teor de ítrio é de apenas 7ppm apresentou uma estrutura dendrítica relativamente mais grosseira que as demais ligas nas quais o teor de ítrio é substancialmente maior e a estrutura é bastante refinada.

- **Tratamento térmico de envelhecimento:** A análise em MEV permitiu concluir que em todas as amostras exceto na liga Y4, grande fração dos carbonetos de nióbio (NbC) foram transformados em fase G devido ao envelhecimento. Isto se deve, sobretudo ao teor reduzido de Si na amostra Y4 (1,3%Si). A presença da fase G apresentou grande relação com o comportamento em fluência de todas as ligas.

- **Propriedades de fluência:** As propriedades de fluência das ligas produzidas neste trabalho estão no mesmo padrão das melhores ligas comerciais utilizadas pela indústria, segundo informações fornecidas pelos fabricantes, como mostrou a comparação dos resultados dos ensaios com a análise das curvas mestras do parâmetro de Larson Miller dos aços comerciais grau HP-modificados. O excelente comportamento em fluência dos aços HP-modificados com adições de Nb, Ti e Y fabricados neste trabalho pode ser atribuído à ação dessulfurante do ítrio e ao refino da estrutura dendrítica, que neste caso proporcionou uma distribuição mais uniforme e mais refinada da rede de carbonetos eutéticos. O destaque no comportamento em fluência da liga Y4 é resultado da ausência da fase G nesta amostra conforme pôde ser observado na análise de MEV.

6. Sugestões de trabalhos futuros

Para prosequimento deste trabalho e melhor entendimento do papel do ítrio nas propriedades de fluência e na modificação da microestrutura dos aços HP-modificados estão apresentadas a seguir as sugestões para trabalhos futuros.

1) Fundição por centrifugação em escala industrial de mais três ligas de aço inoxidável austenítico grau HP-modificado com teores controlados dos elementos Nb, Ti, Si e Y. O procedimento de fusão das ligas deve estar baseado nas seguintes premissas:

- Na preparação das cargas para as fusões das ligas, a composição química das mesmas deverá ser rigidamente controlada. A carga deverá passar por etapas de desoxidação e dessulfuração seguida de completa escorificação, sendo o teor de enxofre da carga líquida verificado, devendo estar presente em teores relativamente baixos preferencialmente na faixa de 0,005 a 0,01% em peso.

- Os teores dos elementos Nb e Ti também deverão ser criteriosamente controlados devendo estar na faixa recomendada pelos fabricantes e também ser baseada nos trabalhos disponíveis na literatura particularmente no trabalho de Ribeiro e colaboradores [ref]. Os teores destes elementos devem ser o mais próximo possível nas duas ligas. Uma sugestão seriam teores de Nb na faixa de 0,80 a 0,90% (max) e teores de Ti variando de 0,045 a 0,05% (max) em peso.

- Os teor de Si deverá estar na faixa de 1,30% a 1,50% em peso nas ligas 1 e 2 e de 1,50% a 1,75% em peso na liga 3.

- O ítrio deverá ser adicionado na forma da liga ternária a qual apresentou um rendimento superior ao da adição através da liga binária. O ternário deverá ser adicionado à carga fundida no fundo da panela de transferência nos momentos que antecedem ao vazamento da carga na coquilha de fundição. Esta etapa é primordial para o sucesso do procedimento de fusão e o conseqüente aumento do rendimento da adição de ítrio e portanto todos os cuidados deverão ser tomados para não expor

demasiadamente o ítrio à atmosfera o que provocaria enormes perdas por oxidação resultando em teores muito aquém do esperado.

- O cálculo da carga de ternário a ser adicionada no procedimento de fusão deve levar em consideração os rendimentos obtidos nos processos anteriores de adição de ítrio realizados neste trabalho conforme mostra a tabela 15. Está claro no entanto, que as precauções tomadas no procedimento de fusão destas novas ligas resultarão certamente em rendimentos muito superiores aos alcançados anteriormente.

- Os teores de ítrio nas três ligas devem ser de: 0% na liga 1 e 0,15% nas ligas 2 e 3. Desta forma, espera-se poder isolar a ação do ítrio na liga 2 em comparação à liga 1 (sem ítrio) para se determinar o real efeito deste elemento na modificação da macroestrutura de grãos, na microestrutura (refino da estrutura dendrítica e fragmentação da rede de carbonetos primários de cromo) e também o seu efeito nas propriedades mecânicas sobretudo de fluência. A liga 3, difere da liga 2 apenas no teor de Si, sendo relativamente superior na liga 3 conforme já designado. Com a fusão desta terceira liga objetiva-se analisar os efeitos somente do Si e das transformações por ele induzidas (NbC → fase G) nas propriedades de fluência dos aços HP-modificados.

2) Após a fabricação das ligas, deverá ser conduzido um trabalho criterioso de caracterização da macroestrutura e da microestrutura das ligas. Para isso, recomenda-se a utilização de procedimentos padronizados e descritos neste texto e em trabalhos anteriores. A caracterização da microestrutura deve envolver a utilização das técnicas de microscopia ótica e eletrônica de varredura com sonda de EDS. As amostras deverão ser analisadas nas condições bruta de fusão e envelhecidas por 1000h a 980°C.

3) Os ensaios de fluência deverão ser conduzidos em níveis de tensão inferiores e/ou níveis de temperaturas inferiores aos utilizados neste trabalho de modo a se produzir ensaios de longa duração que melhor caracterizem o comportamento em fluência destas novas ligas e, sobretudo identifiquem quais os efeitos da adição de ítrio nas propriedades mecânicas a altas temperaturas. Nestes ensaios serão medidos o tempo de ruptura, a taxa mínima de fluência e a deformação plástica total por fluência das ligas.

7. Referências bibliográficas

- [1] ASM Metals Handbook (1990); Volume 1: **Properties and Selection: Iron, Steels and High-Performance Alloys**, 10th ed., ASM International, EUA.
- [2] Norma ASTM A297/A297M – **“Standard specification for steel castings, iron-chromium and iron-chromium-nickel, heat resistant, for general application”**, 1989.
- [3] Furtado, H.C.; **“Avaliação de danos em aços ferríticos Cr-Mo operando em regime de fluência”**, Tese D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.
- [4] **Steel Castings Handbook, Supplement 9 – High Alloy Data Sheets - Heat Series**; Steel Founders Society of America, 2004. Obtido no sítio da internet: www.sfsa.org.
- [5] Roach, D.B.; VanEcho, J.A.; **“Comparison of the Properties of the HK-40 and HP-45 Cast Heat-Resistant Alloys”**; Stainless Steel castings, ASTM STP 756, V.G. Behal and A.S. Melilli, Eds., American Society for Testing and Materials, pp. 275-312, 1982.
- [6] Ribeiro, A.F.; **“Evolução microestrutural do Aço HP-modificado ao Nb e NbTi durante envelhecimento”**, Tese D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.
- [7] Barbabela, G.D., **“Estabilidade Estrutural de Aços Resistentes ao Calor do Tipo HP com adição de Nióbio”**, Tese D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1990.
- [8] Furtado, N.C.C.P.; **“Adição de ítrio em aços inoxidáveis para altas temperaturas”**, Tese D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1997.
- [9] Tavares, R.B.M., **“Estudos da adição de ítrio em tubos de aço HP centrifugado”**, Tese M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.

[10] Nunes, F.C. **“Alteração da microestrutura e das propriedades mecânicas pela adição de ítrio em aços inoxidáveis do tipo HP-modificado fundidos por centrifugação”**, Tese D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

[11] Barbabela, G. D.; de Almeida, L.H.; da Silveira, T.L.; **“Influência de elementos residuais e de adição no desempenho de aços inoxidáveis fundidos utilizados na indústria petroquímica”**, 16º Seminário de Inspeção de Equipamentos, Belo Horizonte, pp. 150-164, Agosto, 1988.

[12] Wang, F.; Northwood, D.O.; **“The effect of carbon content on the microstructure of an experimental heat-resistant steel”**, Materials Characterization, vol. 31, pp. 3-10, 1993.

[13] Hou, W. e Honeycombe, R.W.K.; **“Structure of centrifugally cast austenitic stainless steel: Part 1, HK40 as cast and after creep between 750 and 1000°C”**, Materials Science Technology, vol. 1, pp. 385-389, 1985.

[14] Hou, W. e Honeycombe, R.W.K.; **“Structure of centrifugally cast austenitic stainless steel: Part 2, Effects of Nb, Ti and Zr”**, Materials Science Technology, vol. 1, pp. 390-397, 1985.

[15] Soares, G.D.A., de Almeida, L.H., da Silveira, T.L., Le May, I.; **“Niobium additions in HP Heat-Resistant Cast Stainless Steels”**, Materials Characterization, vol. 29, pp. 387-396, 1992.

[16] Barbabela, G.D.; Almeida, L.H.; da Silveira, T.L.; Le May, I. **“Role of Nb in modifying the microstructure of Heat-resistant cast HP steel”**, Materials Characterization, vol. 26, pp 193-197, 1991.

[17] Rodríguez, J.; Haro, S.; Velasco, A.; Colás, R.; **“Aging of cast Ni-base heat resisting alloy”**, International Journal of Cast Metals Research, vol. 17, No. 3, pp. 188-192, 2004.

[18] Soares, G.D.A.; de Almeida L.H.; da Silveira, T.L.; Le May, I.; **“Niobium Additions in HP Heat-Resistant Cast Stainless Steels”**, Materials Characterization, vol. 29, pp. 387-396, 1992.

[19] de Almeida, L.H., Ribeiro, A.F., Le May, I., **“Microstructural characterization of modified 25Cr-35Ni centrifugally cast steel furnace tubes”**, Materials Characterization, vol 49, pp. 219-229, 2003.

[20] Ibañez, R.A.P.; Soares, G.D.A.; de Almeida, L.H.; Le May, I.; **“Effects of Si on the microstructure of modified-HP austenitic Steel”**, Materials Characterization, vol. 30, pp. 243-249, 1993.

[21] Piekarski, B., **“Effect of Nb and Ti additions on microstructure, and identification of precipitates in stabilized Ni-Cr cast austenitic steels”**, Materials Characterization, vol. 47, pp. 181-186, 2001.

[22] Efimenko, N.G.; KAftano, S.V.; Lyubcnenco, A.P.; **“Structure and Properties of Cast Carbon Steel Alloyed with Yttrium”**, Izvestiya Akademi I Nauk SSSR Metaly, No. 5, pp. 104-109, 1986.

[23] Efimenko, N.G.; Sterenbogen, Y.A.; Doroshenko, L.D.; Vasil'ev, V.G.; **“Effect of Yttrium on the Solidification Temperature Range of Carbon Steel”**, Paton Welding Journal, vol. 2, pp. 763-764, 1990.

[24] de Almeida, L.H., 2002, **“Desenvolvimento de Nova Geração de Aços Inoxidáveis Centrifugados Resistentes ao Calor da Classe HP, com Adição de Ítrio, para Utilização em Fornos de Reforma a Vapor d'água”**, relatório final de projeto CTPETRO, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

[25] Noronha, M.J.; **“Fluência em Aços HP-modificados com Adição de Ítrio”**, Projeto Final de curso de graduação, DMM/ Escola Politécnica /UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

[26] Wu, X.Q.; Jing, H.M.; Zheng, Y. G.; Yao, Z.M.; Ke, W.; Hu, Z.Q.; **“The eutectic carbides and creep rupture strength of 25Cr20Ni heat-resistant steel tubes centrifugally cast with different solidification conditions”**, Materials Science Engineering A, vol. 293, pp 252-260, 2000.

[27] Dieter, G.E. (1981); **“Metalurgia Mecânica”**, 2ª edição.

[28] Le May, I.; **“Fundamentals of damage accumulation at high temperatures”**, Seminário Internacional sobre Integridade de Equipamentos que Operam em Altas Temperaturas – SIAT, Nova Friburgo, RJ, Brasil, 1989.

[29] Sklenicka, V.; Kucharová, K.; Svoboda, M.; Kloc, I.; Bursik, J.; Kroupa, a; **“Long-term creep behavior of 9-12%Cr power plant steels”**, Materials Characterization, vol. 51, pp. 35-48, 2003.

[30] **“Atlas of Creep and Stress-Rupture Curves”** – ASM INTERNATIONAL – Edited by Howard E. Boyer; 2000.

[31] Sítio da internet: http://www.metallurgy.nist.gov/solder/clech/Sn-Pb_Creep.htm.

[32] ASM Metals Handbook (2000); Volume 8: **“Mechanical Testing and Evaluation”**; 10th ed., ASM International, EUA.

[33] Huber, J.; Jones, J.J.; **“Coke reduction and coil life extension A Coil Vendor’s Viewpoint”**, Presentation at the 1998 Spring National Meeting, New Orleans, Louisiana, 1998.

[34] Jones, J.J.; **“Improve reformer furnace efficiency by changing the tube alloy”**, Technical Paper – Paralloy Limited, 1998.

[35] Kubota Metal Corporation, **Alloy Data Sheet Heat Resistant Alloy**, obtido no sítio da internet: http://www.kubotametal.com/alloys/heat_resistant/index.html.

[36] Norma API STD 530 – **“Calculation of Heater Tube Thickness in Petroleum Refineries ISO 13704:2001 (E), Petroleum and natural gas industries-Calculation of heater tube thickness in petroleum refineries”**, 5^a ed., American Petroleum Institute, 2003.

[37] Sítio da internet: http://www.schmidt-clemens-brasil.com/bra_p.htm.

[38] Amor, J.N., **“The multiple roles for catalysis in the production of H₂”**, Applied Catalysis A: General 176, pp 159-176, 1999.

[39] Gonzalez, M.G.; Barreto, G.F.; Bruno, S.P.; **“Effect of the Geometric Characteristics of Comercial Catalysts for Steam Reforming”**; The Chemical Engineering Journal, 39, pp. 147-156, 1988.

[40] da Silveira, T.F., **“Introdução aos aços austeníticos de alto teor de carbono das famílias HK e HP, propriedades, microestruturas características e aplicações industriais”**, Projeto final de curso – DMM/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1998.

[41] Brear, J.M.; Church, J.M.; Humphrey, D.R.; Zanjani, M.S.; **“Life Assessment of Steam reformer radiant catalyst tubes – the use of damage front propagation methods”**, International Journal of pressure Vessels and Piping, 78, pp. 985-994, 2001.

[42] Ray, A.K.; Sinha, S.K.; Tiwari, Y.N.; Swaminathan, J.; Chaudhuri, S.; Das, G.; Singh, R.; **“Analysis of failed reformer tubes”**; Engineering Failure Analysis, vol. 10, pp. 351-3625, 2003.

[43] Le May, I., Furtado, H.C.; **“Modelling of creep damage to estimate remaining life”**, Materials Science & Engineering, A234-236, pp 87-90, 1997.

[44] Sklenicka, V.; **“High temperature intergranular damage and fracture”**, Materials Science & Engineering, A234-236, pp 30-36, 1997.

[45] da Silveira, T.L.; Le May, I.; **“Effects of Metallographic Preparation Procedures on Creep Damage Assessment”**, Materials Characterization, vol 28, pp. 75-85, 1992.

[46] Wei, R.P.; Liu, H.; Gao, M.; **“Crystallographic features and growth of creep cavities in a Ni-18Cr-18Fe alloy”**; Acta Mater., vol. 46, No. 1, pp. 313-325, 1998.

[47] Norma ASTM E8 – **“Test Methods of Tension Testing of Metallic Materials”**; 1990.

[48] Norma ASTM E139 – **“Standard practice for conducting creep, creep-rupture, and stress-rupture tests of metallic materials”**; 1990.