

EFEITO DO BORO NA EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL E COMPORTAMENTO
MECÂNICO SOB CONDIÇÕES DE FLUÊNCIA DA NOVA GERAÇÃO DE AÇOS
Fe-Cr-W(V)

Wagner Ferreira Lima

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.

Prof. Dílson Silva dos Santos, D.Sc.

Prof^a. Ivani de Souza Bott, D.Sc.

Dr. Frederico de Carvalho Nunes, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
MAIO DE 2008

LIMA, WAGNER FERREIRA

Efeito do Boro na Evolução
Microestrutural e Comportamento Mecânico
sob Condições de Fluência da Nova Geração
de Aços Fe-Cr-W(V) [Rio de Janeiro] 2008

VII, 158 p. 29,7cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2008)

Dissertação – Universidade Federal do
Rio de Janeiro, COPPE

1. Aços Fe-2,25Cr-1,5W(V)
2. Caracterização metalúrgica e mecânica
3. Evolução microestrutural de aços ferríticos

I.COPPE/UFRJ II.Título (série)

Ao nosso Deus todo poderoso, ao nosso Senhor Jesus Cristo e ao Espírito Santo, por ter colocado todas as pessoas que fizeram parte do meu aprendizado, tanto profissional como social. É desta forma que percebo o quanto sou abençoado.

A São Sebastião e a São Benedito, por toda ajuda espiritual prestada durante as análises. Ao meu pai, Geraldo. Ele é mais do que um herói, é meu exemplo de vida. Por toda a garra, determinação e ensinamento que me passou. Sou o homem que sou, graças ao senhor.

À fonte de toda a minha alegria, amor e força: minha amada mãe, Maria Izabel. Sem sua pessoa, não teria motivos para terminar essa tese. Por toda a oração, obrigado.

A minha irmã, Vanessa. Assim como minha mãe, sei o quanto você rezou por mim. Não tem como pensar em amar o próximo, sem antes amar você.

Aos meus avós, João e Anita, que me ensinaram as duas coisas mais importantes na vida: sempre temer a Deus e estudar intensamente. Sei que vocês teriam muito orgulho desta nossa conquista. Obrigado.

A minha namorada, Maria Rafaelle. Não só pela correção gramatical desta tese, mas também por todo carinho, compreensão e amor que me deu nos momentos em que eu mais precisava.

AGRADECIMENTOS

Ao meu amigo e professor Luiz Henrique de Almeida, por me ensinar que todo o trabalho vale a pena e por me orientar sempre no caminho certo: pesquisa, perseverança e paciência. Sem dúvidas, as dificuldades seriam maiores se você não fosse meu orientador.

Ao engenheiro Maurício Barreto Lisboa. Por ter prestado enorme contribuição para o desenvolvimento deste trabalho, atuando também, assim como o professor Luiz Henrique, como meu orientador.

Ao CEPEL, mais diretamente aos pesquisadores Alexandre Neves e Henrique Burd, por terem permitido e me incentivado a investir neste trabalho.

À ENGEMASA por ter fabricado e fornecido as ligas para a execução dos estudos.

À técnica Roberta Martins, aos estagiários Marcelo Gomes, Gabriel Moura, Izabela Padrão e Leonardo Lourenço pelas inúmeras preparações metalográficas.

Aos colegas engenheiros Fernanda Figueiredo, Bruno Cardoso e Heloisa Furtado, por terem contribuído para utilização das máquinas de fluência.

Ao técnico Luiz Alberto pela ajuda na selagem dos corpos de prova de fluência.

Ao engenheiro Alexander Polasek, ao físico Everton e à estagiária Carla, pela utilização dos fornos para execução dos tratamentos térmicos de envelhecimento.

À Carla, Adriana e Rosmary pela enorme contribuição nas análises em MET.

Aos colegas Michel Simonson, Josélio Buarque e Gláucio Rigueira, pelas consultas no MEV e por todo incentivo dado.

À Thais e Camila, pela ajuda prestada na realização do teste de significância.

Ao George pelas correções em inglês.

Aos meus familiares e amigos que de alguma forma apoiaram o meu trabalho.

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

EFEITO DO BORO NA EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL E COMPORTAMENTO
MECÂNICO SOB CONDIÇÕES DE FLUÊNCIA DA NOVA GERAÇÃO DE AÇOS
Fe-Cr-W(V)

Wagner Ferreira Lima

Maio 2008

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Visando compreender o desempenho dos novos aços ferríticos Cr-W em aplicações de alta temperatura, foram realizados estudos do comportamento mecânico e análises microestruturais em duas ligas fundidas, com e sem adição de Boro. O principal objetivo deste trabalho é entender o efeito da adição deste elemento em ligas Fe-Cr-W(V), considerando a evolução microestrutural, bem como as variações nas propriedades mecânicas. Desta forma, simulando um envelhecimento artificial, algumas amostras foram expostas à temperatura de 600°C durante 1000 horas. Os ensaios mecânicos consistiram na realização de microdureza Vickers com carga de 50gf, de tração a quente na temperatura de 600°C e de fluência aplicando-se carga de 150MPa e temperatura de 600°C. A avaliação microestrutural foi realizada por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. Para essa última análise, foram utilizadas amostras de réplicas de carbono e de folha fina. Os resultados obtidos nesta pesquisa mostram que o Boro favorece e estabiliza a fase $M_{23}C_6$, refletindo em um aumento na resistência à fluência dessa classe de aços. A adição desse elemento também contribui para melhorar as propriedades mecânicas em altas temperaturas, contudo seus mecanismos ainda são desconhecidos.

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

EFFECT OF BORON IN THE MICROSTRUCTURE EVOLUTION AND MECHANICAL
BEHAVIOR UNDER CREEP CONDITIONS OF THE NEW GENERATION OF
Fe-Cr-W(V) STEEL

Wagner Ferreira Lima

May 2008

Advisor: Luiz Henrique de Almeida

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Trying to understand the performance of the new steels ferritics Cr-W in applications of high temperature, the mechanical behavior and the microstructural analyses were studied in two casting alloys, one with and the other without Boron in their composition. The main objective of this work is to know the effect of this element in the Fe-2.25Cr-W(V) alloys, considering the microstructural evolution and the differences in the mechanical properties. This way, simulating an artificial ageing, some samples were exposed to 600°C of temperature for 1000 hours. The mechanical tests consisted of the realization of Vickers microhardness with load of 50gf of tensile tests at 600°C of temperature and creep tests with 150MPa of strength and temperature of 600°C. The microstructural evaluation was performed by optical microscopy, by scanning and transmission electronic microscopy. For the last analysis samples of carbon films and thin sheet were used. The results of this search to which these alloys were submitted show that Boron favors and stabilizes the $M_{23}C_6$ phase and it reflects an increase in creep resistance of this class of steels. This element also helps to improve the mechanical properties at high temperatures, but its mechanisms are still unknown.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1 Histórico dos Aços Ferríticos Cr-Mo	04
2.2 Influência dos elementos de liga nos aços ferríticos Cr-Mo	07
2.3 Evolução microestrutural	14
2.4 Aços ferríticos Cr-W-Mo e Cr-W	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Materiais	37
3.2 Fundição e recebimento da ligas	37
3.3 Tratamentos térmicos	39
3.4 Corpos de prova para os ensaios de tração e fluência	40
3.5 Tratamentos térmicos de envelhecimento	40
3.6 Caracterização mecânica	41
3.7 Análise microestrutural	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 Ensaios de microdureza Vickers	52
4.2 Ensaios de tração	54
4.3 Ensaios de fluência	59
4.4 Microscopia ótica	69
4.5 Microscopia eletrônica de varredura	83
4.6 Microscopia eletrônica de transmissão e análise por dispersão de energia de raios-X (EDS)	91
4.7 Sumário	149
5. CONCLUSÕES	152
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153

1. INTRODUÇÃO

Equipamentos das indústrias de processos tais como vasos de pressão, torres de craqueamento, caldeiras, tubulações, trocadores de calor, e usinas de geração termelétrica trabalham sob temperaturas e pressões elevadas. Estas condições comprometem a integridade estrutural dos materiais utilizados, devido aos inúmeros mecanismos de degradação a que estão sujeitos, como deterioração por hidrogênio, fadiga, fadiga térmica, esferoidização, grafitização, corrosão e, principalmente, fluência.

As questões econômicas e ambientais motivam pesquisas na busca da maior eficiência possível em plantas de geração de energia e processamento petroquímico. Na atualidade, os aços convencionais Cr-Mo são mais utilizados na fabricação dos componentes de termelétricas, tais como tubulações e aquecedores, com uma eficiência térmica em torno dos 40%. Esses materiais apresentam perda significativa de resistência à fluência quando submetidos a temperaturas e pressões de trabalho superiores a 550°C e 22 MPa, respectivamente. A solução para que o ganho na eficiência térmica desses componentes chegue à faixa de 45 a 48% reside no investimento em pesquisas de novas ligas. Países como Alemanha, Japão e Estados Unidos, juntamente com empresas privadas, estão oferecendo suporte em pesquisa e desenvolvimento de ligas que atendam as necessidades energéticas. Estas ligas devem aliar, fundamentalmente, resistência à fluência, resistência mecânica, resistência a ambientes corrosivos e tenacidade.

Dentre os materiais resistentes a altas temperaturas, os aços ferríticos se destacam devido ao seu baixo coeficiente de dilatação térmica, sendo essa uma propriedade bastante desejável para esse tipo de operação. Dessa forma, os aços Cr-Mo (2,25Cr-1Mo até os 9Cr-1Mo) são bastante utilizados na fabricação de componentes de plantas termelétricas em todo o mundo.

A fim de melhorar as propriedades de resistência à fluência dos convencionais aços ferríticos Cr-Mo, certa atenção vem sendo dada em estudar a substituição total e/ou parcial do Mo pelo W, juntamente com a adição de outros elementos de liga, como o Nb e o V, que são formadores de finos precipitados, aumentando a resistência mecânica em temperaturas elevadas e favorecendo a permanência do W e do Mo em solução sólida,

além da adição de B e a redução no teor de C. Os primeiros estudos dos aços com as características descritas acima indicam aços com melhores propriedades mecânicas que os aços convencionais Cr-Mo, assim destacando o grande potencial dessa nova classe de aços ferríticos.

O efeito do W em aços ferríticos resistentes à alta temperatura é semelhante ao do Mo, ou seja, favorece o endurecimento por solução sólida e por precipitação. A vantagem do W em relação ao Mo é não contribuir para o coalescimento dos carbonetos M_6C , que é o responsável pela retirada do Mo da solução sólida nos aços Cr-Mo. Cabe destacar também que o W tem uma menor taxa de autodifusão, aumenta o número de pontos para a nucleação e, em comparação ao Mo, possui uma baixa energia de ativação, dessa forma despertando o interesse do setor nuclear, além de não necessitar de tratamentos térmicos pré e pós-soldagem. Até o presente momento, pouco tem sido publicado sobre essa nova geração de aços do ponto de vista da metalurgia física abordando, particularmente, os aspectos microestruturais.

Apesar de diversos trabalhos da literatura científica afirmarem que o Boro aumenta as propriedades mecânicas e de resistência à fluência em aços ferríticos, poucos estudos explicam os reais mecanismos atuantes para essa contribuição. Estudos mais recentes sugerem que esse elemento de liga estabiliza determinadas fases, o que diminui o efeito do coalescimento e evolução de precipitados, o que favorece o aumento no tempo de ruptura por fluência.

O presente trabalho realizou ensaios mecânicos e análises microestruturais em duas ligas de aços 2,25Cr-1,5W, produzidas na empresa ENGEMASA – Engenharia e Materiais LTDA., considerando duas condições: normalizada/revenida e envelhecida, na qual seu principal objetivo é entender os mecanismos de contribuição do Boro no aumento da resistência à fluência dessa nova geração de aços. Desta forma, a liga I apresenta um teor de 0,005% de Boro e a liga II não possui esse elemento em sua composição química.

O estudo do comportamento mecânico das ligas pesquisadas consistiu na realização de ensaios de microdureza Vickers, ensaios de tração a quente e ensaios de fluência. A medição de microdureza Vickers não registrou diferenças significativas entre

as ligas I e II, nem entre as condições normalizada/revenida e envelhecida. Entretanto, resultados dos ensaios de tração a quente mostraram que a liga I obteve propriedades mecânicas superiores à II e que o aumento da resistência mecânica se deve ao mecanismo de endurecimento secundário, favorecido pela ação do envelhecimento artificial. Com a realização dos ensaios de fluência, verificou-se que a liga I apresentou um melhor comportamento do que a liga II.

A caracterização microestrutural consistiu em análises em microscópio ótico, microscópio eletrônico de varredura e de transmissão. As imagens obtidas em microscopia ótica mostraram que a microestrutura das duas ligas possui uma morfologia bainítica. Com a realização de microscopia eletrônica de varredura, verificou-se uma precipitação mais intensa na liga II do que na I, além do coalescimento dos carbonetos favorecido pela ação do envelhecimento artificial. Em microscopia eletrônica de transmissão foram analisados dois tipos de amostras: as de réplicas de filmes de carbono, cujos resultados mostraram a presença de precipitados do tipo M_7C_3 , $M_{23}C_6$, MC e, somente após ruptura dos corpos de prova de fluência, o surgimento da fase M_6C , e as de folha fina, cujos resultados mostraram que não é possível comprovar a retirada de W presente em solução sólida na matriz por meio da comparação dos picos referentes a esse elemento registrados nos espectros de EDS entre as condições normalizada/revenida e envelhecida.

A principal conclusão do presente trabalho é que o Boro favorece a precipitação da estequiometria $M_{23}C_6$, bem como sua estabilização, contribuindo, desta maneira, para o aumento da resistência à fluência dos aços 2,25Cr-1,5W.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Histórico dos aços ferríticos Cr-Mo

Ligas de níquel, aços inoxidáveis e aços ferríticos Cr-Mo são materiais com um grande potencial para serem empregados em aplicações que exijam resistência à fluência [1]. Como exemplo, podemos destacar as usinas de geração de energia (termelétricas, nucleares e de combustível fóssil), torres de craqueamento e vasos de pressão utilizados para produção de coque, e em processos de polimerização e alcalinização.

As ligas de níquel são materiais que atendem plenamente aplicações em temperaturas superiores a 700°C, porém devido ao seu custo elevado, para temperaturas na faixa de 600°C, os aços inoxidáveis são mais atrativos economicamente.

Os aços inoxidáveis podem ser aplicados em condições de serviço em que a temperatura de operação é superior a 550°C. Todavia, sua aplicabilidade pode ser limitada devido ao seu alto coeficiente de expansão térmica, à necessidade de tratamentos térmicos pré e pós-soldagem e ao custo significativamente alto.

Nesse contexto, os aços ferríticos Cr-Mo podem atender determinadas aplicações, pois essa classe de material apresenta baixo coeficiente de dilatação térmica, resistência à corrosão e à fluência, apresentando melhor relação custo/benefício em aplicações em alta temperatura [1]. A Figura 2.1.1 ilustra a faixa de temperatura em que essas três classes de materiais podem ser empregadas. Nessa mesma figura, verifica-se que os aços ferríticos podem ser aplicados em temperaturas de até 620°C. Para faixas de temperatura entre 620°C e 670°C, torna-se necessária a aplicação de aços inoxidáveis austeníticos em condições de fluência. Para projetos que operem em temperaturas acima de 670°C, é necessária a utilização de ligas de níquel.

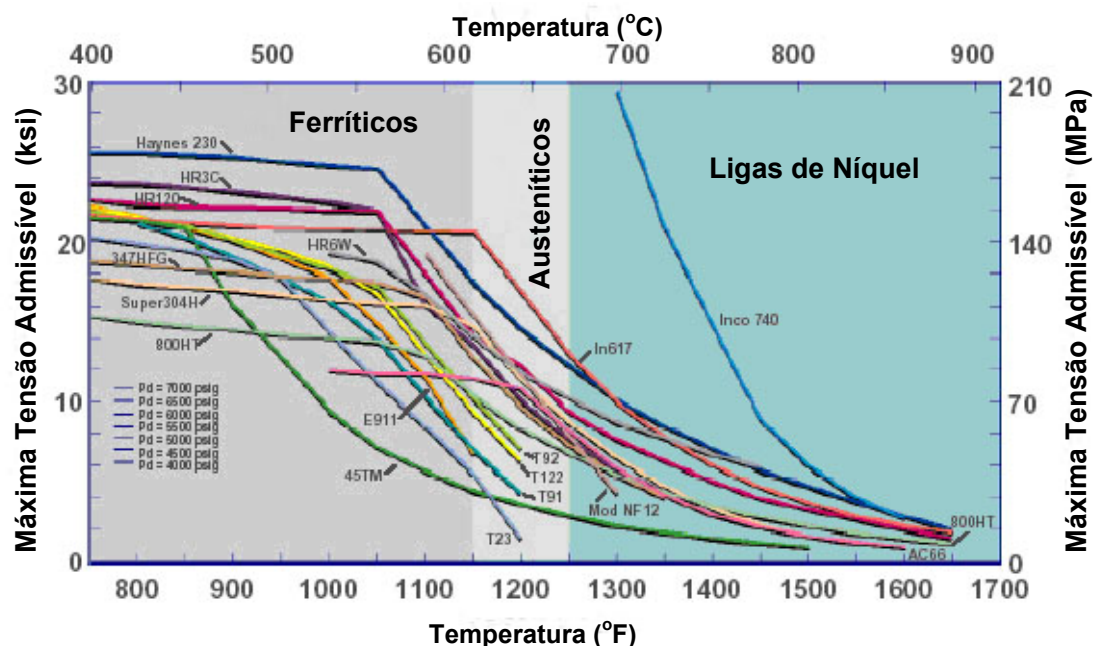


Figura 2.1.1 – Dependência entre temperatura e a tensão máxima de projeto para aços ferríticos, aços inoxidáveis austeníticos e ligas de níquel para altas temperaturas, adaptado de [1].

Com o objetivo de aumentar a resistência à fluência, o desenvolvimento dos aços ferríticos Cr-Mo ocorreu através de modificações na composição química, dando origem a diferentes gerações desses aços. Essas gerações dizem respeito à condição de fluência (temperatura e pressão) que o determinado material suporta. A Tabela 2.1.1 apresenta as quatro gerações de aços ferríticos resistentes a altas temperaturas, de acordo com a resistência à ruptura por fluência.

Na primeira geração, os principais elementos de liga são Mo, Nb e V. Para aplicações mais severas de fluência, na segunda geração, ocorreu a otimização dos teores de C, Nb e V. Já na terceira, ocorre a substituição parcial do Mo pelo W. Na quarta, o teor de W é aumentado, além da adição de Co e Cu em sua composição.

Tabela 2.1.1 – Evolução dos aços ferríticos Cr-Mo, adaptado de [2].

Geração	Tensão de ruptura por fluência	Aços	Temperatura máxima de aplicação (°C)
Primeira	40 MPa a 60 MPa	T22, T9, EM12, HCM9M, HT9, HT91	520, 538, 565
Segunda	100 MPa	HCM12, T91, T23	593
Terceira	140 MPa	NF616, E911, HCM12A	620
Quarta	180 MPa	NF12, SAVE12	650

A Figura 2.1.2 correlaciona o aumento do valor de resistência à fluência com a evolução dos aços ferríticos, na qual pode ser visto o histórico da evolução dos aços ferríticos com os aços inoxidáveis austeníticos. A liga T22 é a precursora dos aços ferríticos 2,25Cr-1Mo. Com base na composição química desta liga, outras foram desenvolvidas, como a T23 (HCM2S) e, que será apresentado mais à frente, a T24.

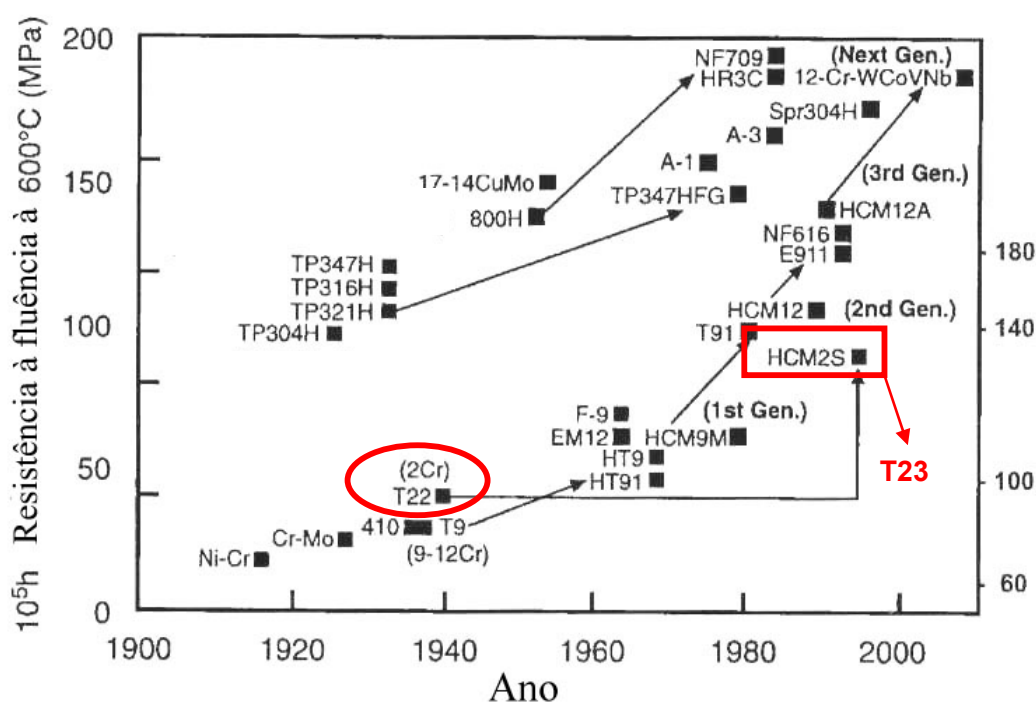


Figura 2.1.2 – Aumento da resistência à fluência em função do desenvolvimento dos aços ferríticos, adaptado de [1]. Destaque para as ligas T22 e T23 (HCM2S).

2.2 Influência dos elementos de liga nos aços ferríticos Cr-Mo

A Tabela 2.2.1 apresenta a composição química dos principais aços ferríticos aplicados em condições de alta temperatura, sendo que os aços T22 e o T91 são largamente usados no Brasil.

Tabela 2.2.1 – Composição química dos aços Cr-Mo usados para construção de caldeiras, adaptado de [3].

Aços	Especificação		Composição Química (massa %)												
	ASME	JIS	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	Co	V	Nb	B	N	Outros	
2Cr															
T22 (2.25Cr-1Mo)	T22	STBA24	0.12	0.3	0.45	2.25	1.0	—	—	—	—	—	—	—	
HCM2S (2.25Cr-1.6WVNb)	T23	STBA24J1	0.06	0.2	0.45	2.25	0.1	1.6	—	0.25	0.05	0.003	—	—	
9Cr															
T9 (9Cr-1Mo)	T9	STBA26	0.12	0.6	0.45	9.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	
HCM9M (9Cr-2Mo)	—	STBA27	0.07	0.3	0.45	9.0	2.0	—	—	—	—	—	—	—	
T91 (9Cr-1MoVNb)	T91	STBA28	0.10	0.4	0.45	9.0	1.0	—	—	0.20	0.08	—	0.05	—	
NF616 (9Cr-0.5Mo-2WVNb)	T92	STBA29	0.07	0.06	0.45	9.0	0.5	1.8	—	0.20	0.05	0.004	0.06	—	
Tempaloy F-9 (9Cr-1MoVNb)	—	—	0.06	0.5	0.60	9.0	1.0	—	—	0.25	0.40	0.005	—	—	
EM12 (9Cr-2MoVNb)	—	(NFA49213)	0.10	0.4	0.10	9.0	2.0	—	—	0.30	0.40	—	—	—	
12Cr															
HT91 (12Cr-1MoV)	(DIN X20CrMoV121)	—	0.20	0.4	0.60	12.0	1.0	—	—	0.25	—	—	—	0.5Ni	
HT9 (12Cr-1MoWV)	(DIN X20CrMoWV121)	—	0.20	0.4	0.60	12.0	1.0	0.5	—	0.25	—	—	—	0.5Ni	
HCM12 (12Cr-1Mo-1WVNb)	—	SUS410J2TB	0.10	0.3	0.55	12.0	1.0	1.0	—	0.25	0.05	—	0.03	—	
HCM12A (12Cr-0.4Mo-2WCuVNb)	T122	SUS410J3TB	0.11	0.1	0.60	12.0	0.4	2.0	—	0.20	0.05	0.003	0.06	1.0Cu	
NF12 (11Cr-2.6W-2.5CoVNbB)	—	—	0.08	0.2	0.50	11.0	0.2	2.6	2.5	0.20	0.07	0.004	0.05	—	
SAVE12 (11Cr-3W-3CoVNbTaNdN)	—	—	0.10	0.3	0.20	11.0	—	3.0	3.0	0.20	0.07	—	0.04	0.07Ta, 0.04Nb	

O carbono é o elemento que possui uma forte influência para o aumento da resistência à fluência [4]. A Figura 2.2.1 mostra a resistência de ruptura por fluência em função do teor de carbono para um aço 2,25Cr-1Mo para várias faixas de temperatura. Essa figura mostra que quanto mais severas as condições de envelhecimento, menor é o efeito endurecedor do carbono na matriz. Essa observação pode estar correlacionada à evolução dos carbonetos, bem como seu acelerado crescimento, além da retirada de elementos de liga da matriz. Como a formação de carbonetos está envolvida com todas as propriedades mecânicas em altas temperaturas, o carbono tem um efeito importante na resistência à fluência decorrente do endurecimento por solução sólida e endurecimento por precipitação.

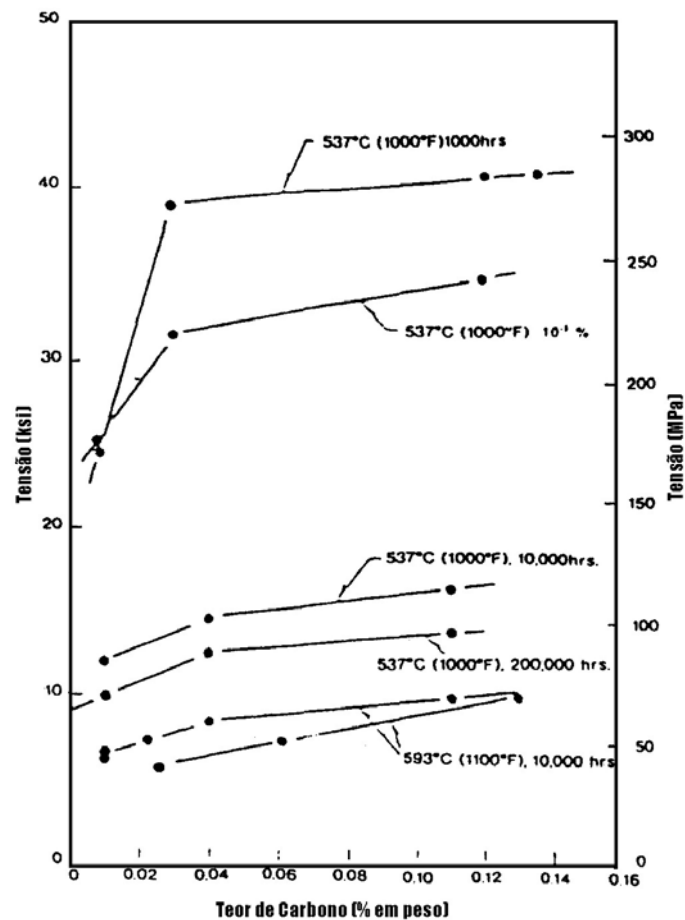


Figura 2.2.1 – Efeito do teor de carbono na resistência a ruptura e a fluência do aço 2,25Cr-1Mo, adaptado de [4].

A presença de carbonetos na matriz pode ser benéfica para a tensão de ruptura (endurecimento secundário), principalmente se estiverem finamente dispersos e apresentarem forma acicular. Segundo LUNDIN e colaboradores [4], os carbonetos formados com cromo, M_7C_3 e $M_{23}C_6$, não são estáveis em altas temperaturas pelo fato de se esferoidizarem facilmente e coalescerem rapidamente, formando grandes precipitados. Os autores afirmam também que a quantidade de precipitados aumenta durante o ensaio de fluência. Com o crescimento do tamanho dos precipitados, aumenta-se o caminho médio livre, ou seja, as discordâncias terão um maior caminho para percorrer sem encontrar barreiras, assim a possibilidade do carbono endurecer a matriz diminui.

Para um aço com baixo teor de C, a resistência à fluência tende a ser reduzida, já que serão formadas poucas quantidades de precipitados do tipo $M_{23}C_6$ e M_7C_3 . Entretanto,

juntamente com um aumento no teor de carbono, tende-se a diminuir também a tenacidade e a soldabilidade dos aços [4]. Sendo assim, o teor de C deve ser equacionado a fim de se conseguir propriedades adequadas para uma determinada aplicação.

O cromo, além de possuir forte influência na resistência à oxidação, aumenta a tensão de ruptura em fluência por endurecimento por solução sólida (ele ocupa os interstícios agrupando-se em Cr-C e Cr-C-Cr [5]). Porém, por ser um excelente formador de carbonetos, o endurecimento por solução sólida por átomos de cromo é limitado. Para esse mecanismo contribuir para o aumento da resistência à fluência, o teor de C deve ser mantido baixo no aço (menor quantidade de carbono disponível para formar carbonetos) e/ou adicionar elementos formadores de carbonetos como Nb, V e Ti.

A Figura 2.2.2 descreve o efeito do teor de Cr na resistência à ruptura por fluência. Como pode ser visto, a resistência à fluência do aço Cr-1Mo decresce rapidamente até atingir 5% e então aumenta levemente para teores de Cr superiores a 5%.

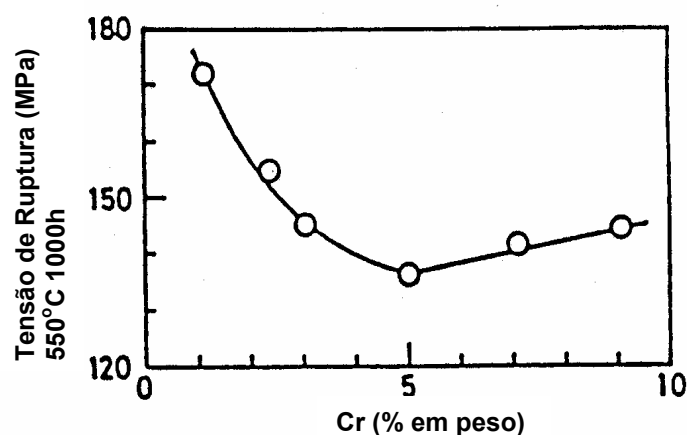


Figura 2.2.2 – Efeito do Cr nas tensões de escoamento e limite de resistência de aços Cr-Mo, adaptado de [4].

O molibdênio é o principal elemento responsável pelo aumento da resistência à fluência em aços Cr-Mo [4], seja por endurecimento por solução sólida ou por precipitação. Foi observado que as microestruturas dos aços contendo menos de 0,4% de Mo apresentam ferrita, enquanto aços com maior teor de Mo são completamente bainíticos. A Figura 2.2.3 apresenta o tempo de ruptura em função do teor de Mo no aço

3Cr-Mo em um ensaio à temperatura de 538°C, com tensões de 165, 207 e 248 MPa. O aumento progressivo no teor de Mo de 0,8 a 1,6% aumenta a tensão limite de ruptura desses aços. Porém, nos aços ferríticos, a presença de 1% em peso de Mo em solução já é considerada suficiente para dificultar o movimento de discordâncias, assumindo que todo o Mo estará presente em solução sólida.

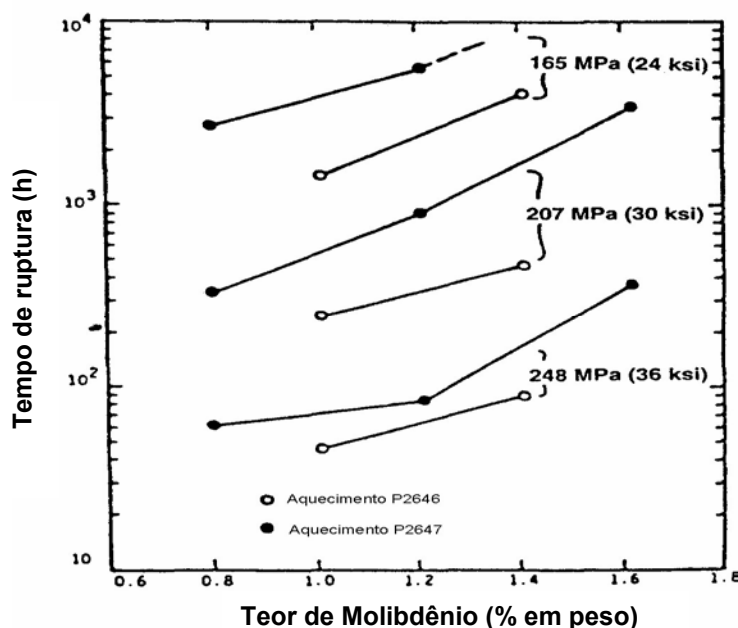


Figura 2.2.3 – Efeito do teor de molibdênio no tempo de ruptura (para tensão fixa) do aço 3Cr-Mo a 538°C, adaptado de [4].

O endurecimento por solução sólida do Mo pode ser comprometido pela precipitação de carbonetos de Mo, uma vez que ele é um formador de carbonetos tão forte que a precipitação é limitada, principalmente, pela quantidade disponível de C acima do equilíbrio no aço [4]. Este fato sugere que a precipitação de carbonetos de molibdênio pode ser controlada pela diminuição do teor de C no aço, bem como a adição de outros elementos de liga (Ti, Nb, V) com maior afinidade ao C que o Mo.

Assim como o Mo, o tungstênio aumenta a resistência à fluência atuando tanto pelo mecanismo de endurecimento por solução sólida quanto por precipitação, pois a presença de W em aços ferríticos baixa liga pode contribuir ao endurecimento secundário, com a precipitação de WC [4]. Entretanto, a difusão de W em ferro- α é baixa e, a presença de Mo e V induz que os carbonetos Mo_2C e V_4C_3 precipitem preferencialmente,

permanecendo o W em solução sólida por mais tempo [8]. A Figura 2.2.4 exemplifica o efeito da substituição do Mo pelo W no aumento da resistência à fluência no aço 2,25CrMo(W).

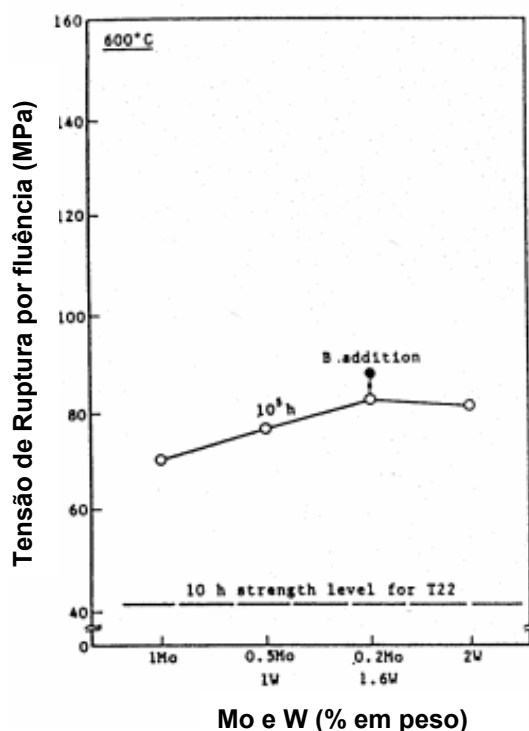


Figura 2.2.4 – Resistência à fluência a 600°C em função da composição combinada de W e Mo, adaptado de [9].

Tanto o limite de escoamento quanto a tensão de ruptura aumentam com a adição de W [10,11], mas a tenacidade diminui com o aumento do teor de W nos aços, nas condições revenida e envelhecida. Considerando a tensão de ruptura em fluência, o limite de resistência e a tenacidade, o teor ótimo de W é aproximadamente 2%. A quantidade de precipitados, principalmente $M_{23}C_6$ e fase de Laves, aumenta durante o ensaio de fluência.

A adição de titânio acarreta o aumento da resistência, promove a desoxidação, além da estabilização de carbonetos [12]. O aumento da resistência é favorecido pelos finos e estáveis precipitados, o que dificulta o processo de coalescimento de precipitados, com a respectiva perda de resistência à fluência.

O nióbio atua como forte formador de carbonetos [12]. Devido à estabilidade dos carbonetos de Nb em temperaturas elevadas, a degradação microestrutural em condições de fluência age lentamente, conservando suas propriedades mecânicas. Além disso, o Nb refina o tamanho de grão, estabiliza a microestrutura e aumenta a resistência em altas temperaturas de aços ferríticos [13,14].

O vanádio, semelhante ao Ti e ao Nb, tem maior afinidade ao C que o Mo e o Cr, podendo reter o C e prevenir a precipitação do carboneto de Mo [12]. Somado a esse fator, esse elemento de liga aumenta a resistência, particularmente a tensão de ruptura em aços ferríticos resistentes ao calor [10,15]. O carboneto de vanádio (V_4C_3) é fino quando precipitado primeiro e é responsável pelo endurecimento por precipitação. Esse carboneto é relativamente estável em temperaturas de operação intermediárias e torna-se grosseiro a 600°C [10].

A Figura 2.2.5 apresenta um gráfico do limite de escoamento 0,2% e resistência à tração em função dos teores de V para um aço 3Cr-1Mo-V-Ti-B. O gráfico mostra que os valores de escoamento e resistência em temperatura ambiente cresceram com o aumento nos teores de V. O maior efeito de endurecimento do V está no intervalo de 0,24 a 0,31% deste elemento [16].

O níquel melhora a tenacidade de aços. Sua contribuição está em abaixar a temperatura Ac_1 , de modo que fique próxima à temperatura de tratamento térmico pré-soldagem, o que melhora a resposta ao revenido e elimina a possibilidade da ferrita delta residual estar presente, evitando seus efeitos deletérios na resistência à fluência e tenacidade. Entretanto, um teor excessivo de Ni contribui para a degradação das propriedades em fluência [17]. Em relação à tenacidade e resistência à fluência, é desejável que o Ni fique na faixa de 0,4%-1,0% [18,19].

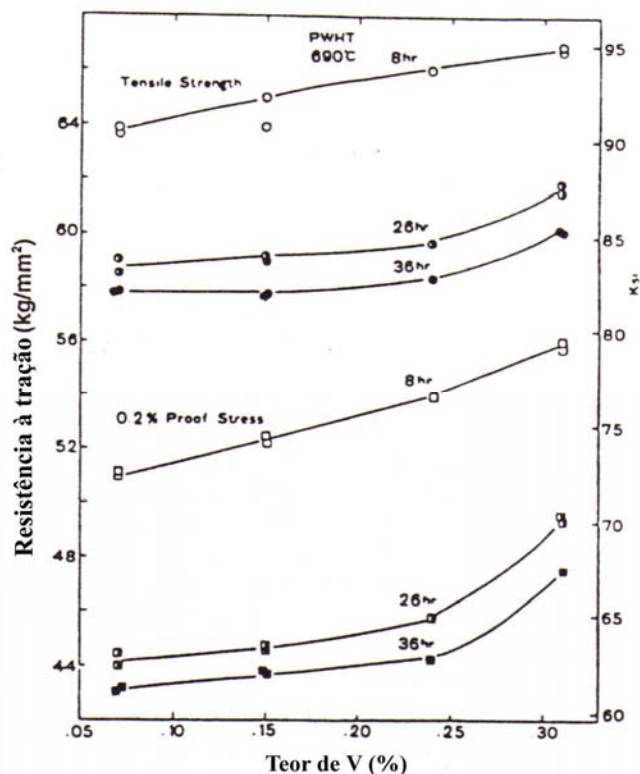


Figura 2.2.5 – Efeito de teor de V no limite de ruptura e no limite de escoamento de aço 3Cr-1Mo-V-Ti-B, adaptado de [16].

O nitrogênio tem baixa solubilidade na ferrita, o que facilita a formação de nitretos e carbonitretos, sendo mais efetivo do que o C no aumento da resistência à ruptura em fluência de aços ferríticos. Entretanto, o aumento do teor de N propicia na redução da tenacidade [20, 21], desta forma, sua concentração deve ser controlada.

O boro aumenta a sua temperabilidade dos aços [12]. O aumento da resistência à fluência promovida pelo B tem significância para teores entre 0,003% a 0,03%. Quando usado em função da temperabilidade, a sua adição deve ser acompanhada de uma quantidade suficiente de Ti para aprisionar o N na microestrutura.

Segundo HORIUCHI e colaboradores [22], o papel do B em aços ferríticos modificados está relacionado ao aumento da estabilidade microestrutural dos contornos de grão através da sua atuação nos carbonetos $M_{23}C_6$, impedindo o seu coalescimento. A Figura 2.2.6 apresenta curvas de taxa de fluência que comparam o efeito do B em três

condições de tensão à temperatura de 650°C para um aço T92 (9Cr). Percebe-se que com o aumento no teor de B, há uma redução na taxa de fluência.

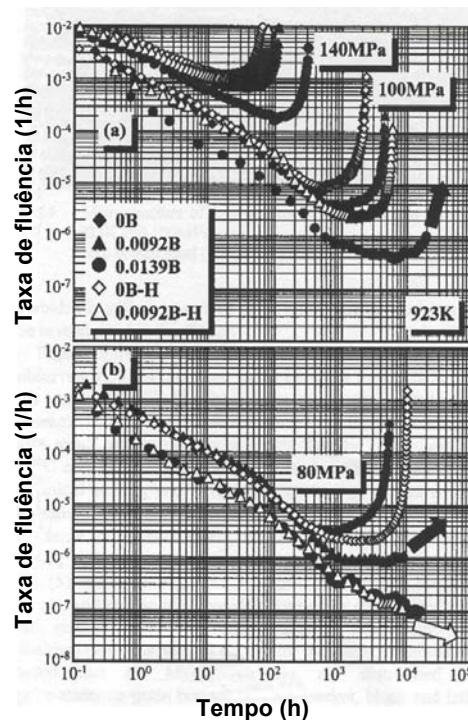


Figura 2.2.6 – Curvas de taxa de fluência-tempo a 650°C do aço T92 em três faixas de tensão: 140 MPa, 100 MPa e 80 MPa, adaptado de [22].

2.3 Seqüência de precipitação

Carbonetos dos tipos MC, M₂C, M₃C, M₇C₃, M₂₃C₆ e M₆C são apontados na literatura [23, 24, 27, 28, 29] como possíveis integrantes da microestrutura dos aços Cr-Mo, formados durante os tratamentos térmicos e/ou por ação das condições ambientais (exposição a altas temperaturas). Esses tipos de precipitados possuem composição química, estrutura cristalina e distribuição diferentes, além de influenciarem as propriedades mecânicas e serem indicativos do grau de degradação da liga. A Figura 2.3.1 mostra os espectros de EDS de precipitados observados em um aço 2,25 Cr-1Mo, na condição normalizado e revenido. A Figura 2.3.2 apresenta os espectros de EDS do carbonitreto de (CrMo)₂CN encontrado em um aço 3Cr-1,5Mo-1Ni e do precipitado do tipo MC em aço 9Cr-1Mo.

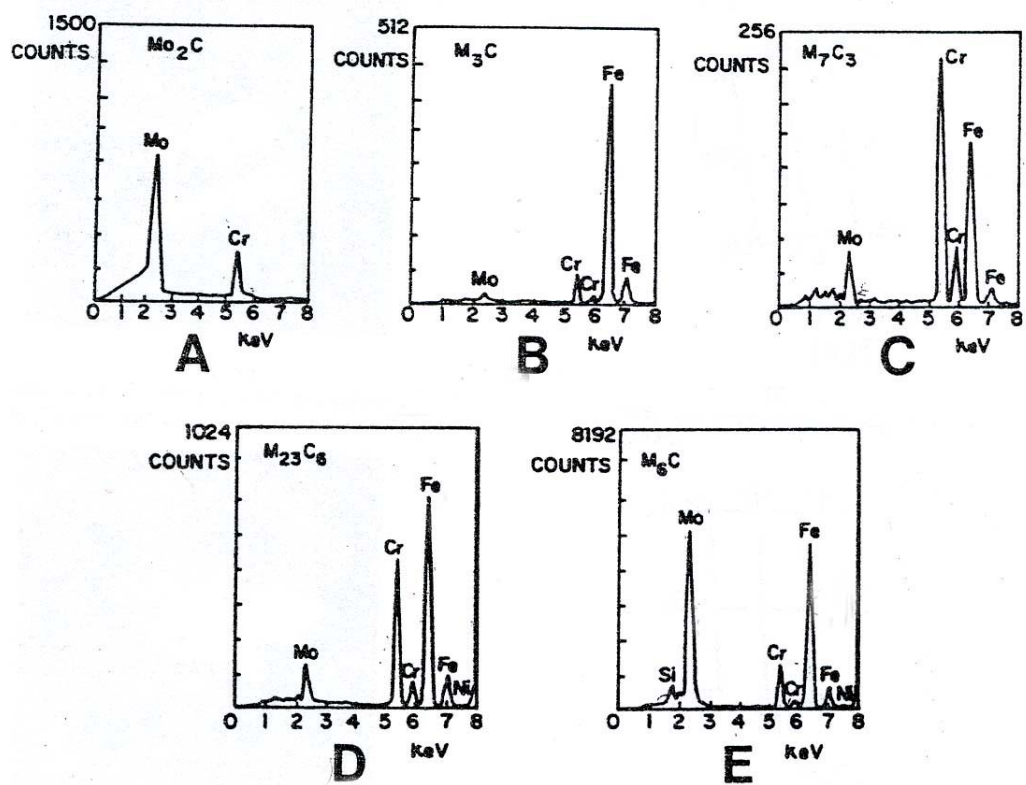
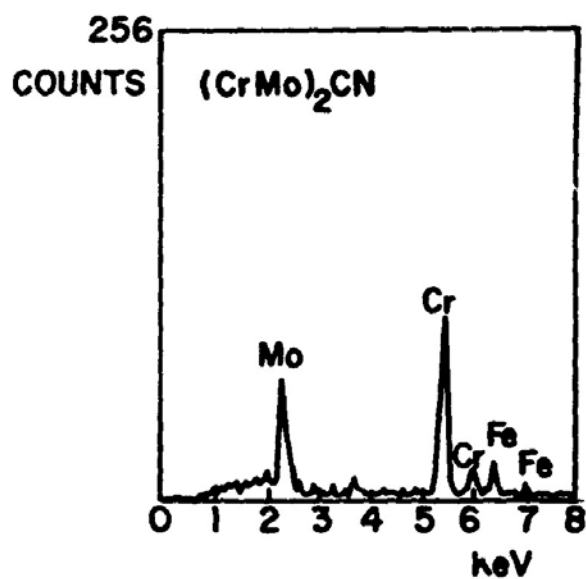
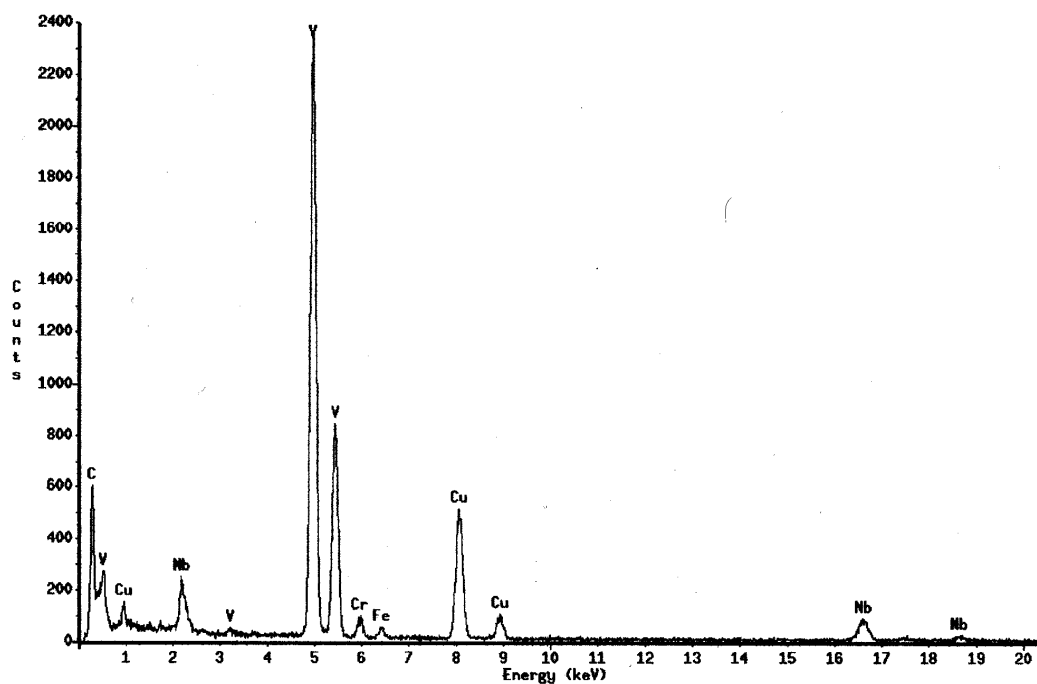


Figura 2.3.1 – Espectros de EDS de precipitados do tipo: (a) M_2C ; (b) M_3C ; (c) M_7C_3 ; (d) $M_{23}C_6$ e (e) M_6C encontrados em aço 2,25Cr-1Mo, adaptado de [29].



(a)



(b)

Figura 2.3.2 – Espectros de EDS de: (a) carbonitreto encontrado em aço 3Cr-1,5Mo-1Ni, adaptado de [30], e (b) precipitado do tipo MC em aço 9Cr-1Mo, adaptado de [28].

SICILIANO [31] verificou a presença de precipitados do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$, ricos em W e Mo, mostrados nas Figuras 2.3.3 e 2.3.4 por espectros de EDS, em aços ferríticos 2,25Cr-2,5W, na condição normalizada e revenida. Na condição envelhecida (650°C durante 1000h), o autor constatou o coalescimento dos precipitados do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$, além da retirada de W em solução sólida para o aumento do teor desse elemento nos precipitados $M_{23}C_6$ e para a formação da fase de Laves (Fe_3W). As Figuras 2.3.5 e 2.3.6 mostram os espectros de EDS de precipitados $M_{23}C_6$ e da fase de Laves na condição envelhecida, respectivamente.

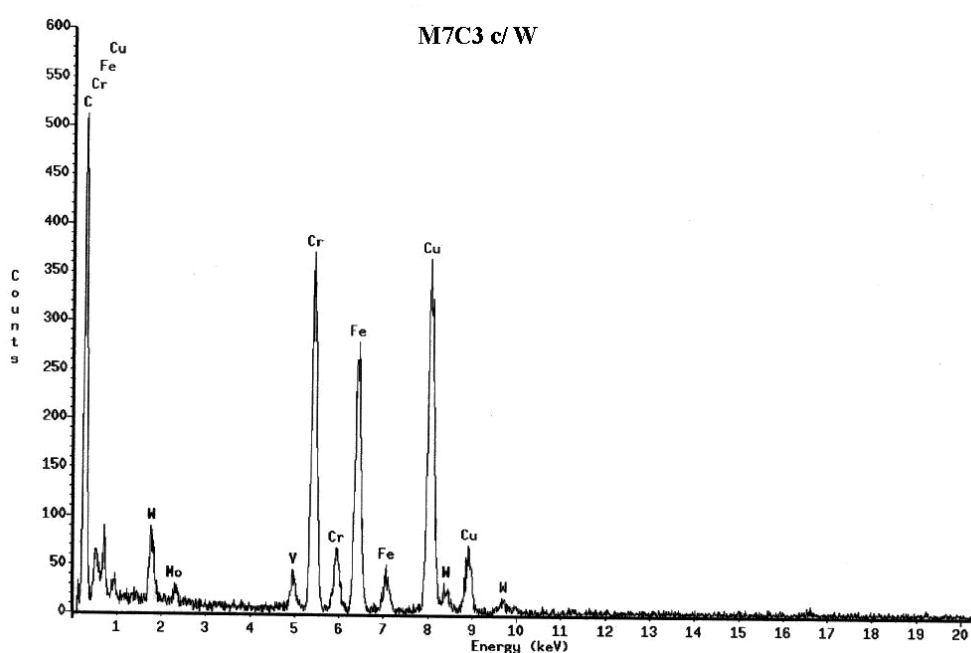


Figura 2.3.3 – Espectro EDS para o precipitado M_7C_3 com a presença de W, adaptado de [31].

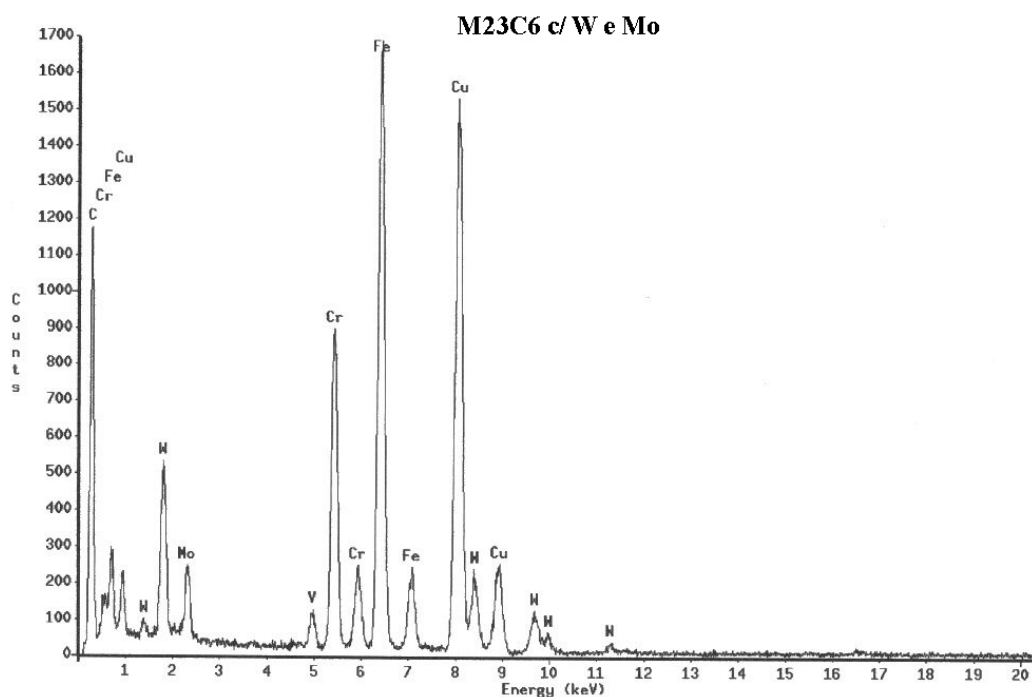


Figura 2.3.4 – Espectro EDS para o precipitado $M_{23}C_6$ com a presença de Mo e W, adaptado de [31].

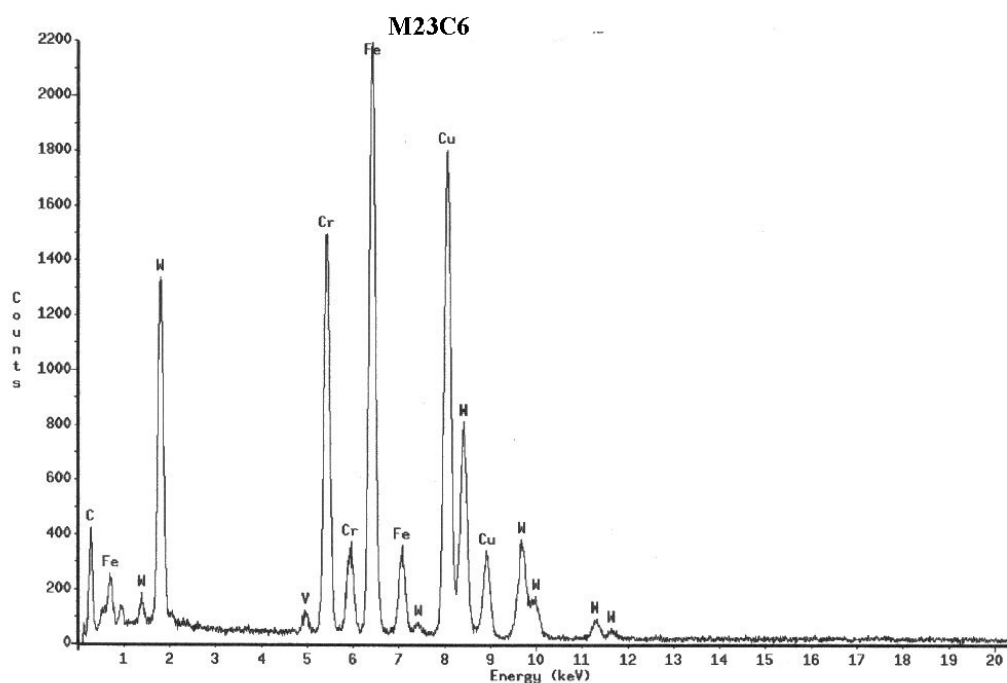


Figura 2.3.5 – Espectro EDS para o precipitado $M_{23}C_6$ em amostra envelhecida, adaptado de [31].

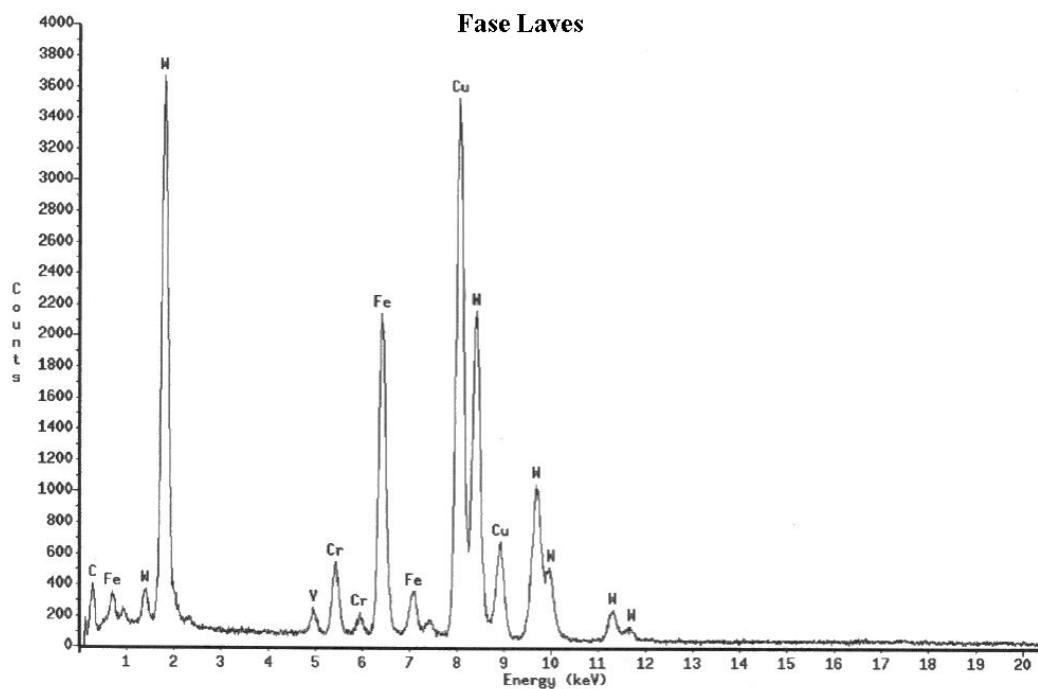


Figura 2.3.6 – Espectro EDS para a fase Laves em amostra envelhecida, adaptado de [31].

A Figura 2.3.7 apresenta as possíveis fases presentes nas ligas de aço resistentes à alta temperatura, após temperatura de revenido de 700°C [32]. Verifica-se que a liga T22 contém somente precipitados tipo $M_{23}C_6$. Em comparação, a liga T23 pode conter precipitados tipo $V(C,N)$, M_6C , $M_{23}C_6$ e M_2B . A liga T24 (com os mesmos teores de Cr e Mo que a T22, além da adição de V, Nb e B) pode possuir as mesmas fases, com exceção da fase M_6C . A liga ORNL (a base de Fe-3Cr-3W mais 0,1% de Ta) apresenta somente as fases $V(C,N)$, M_6C e M_7C_3 .

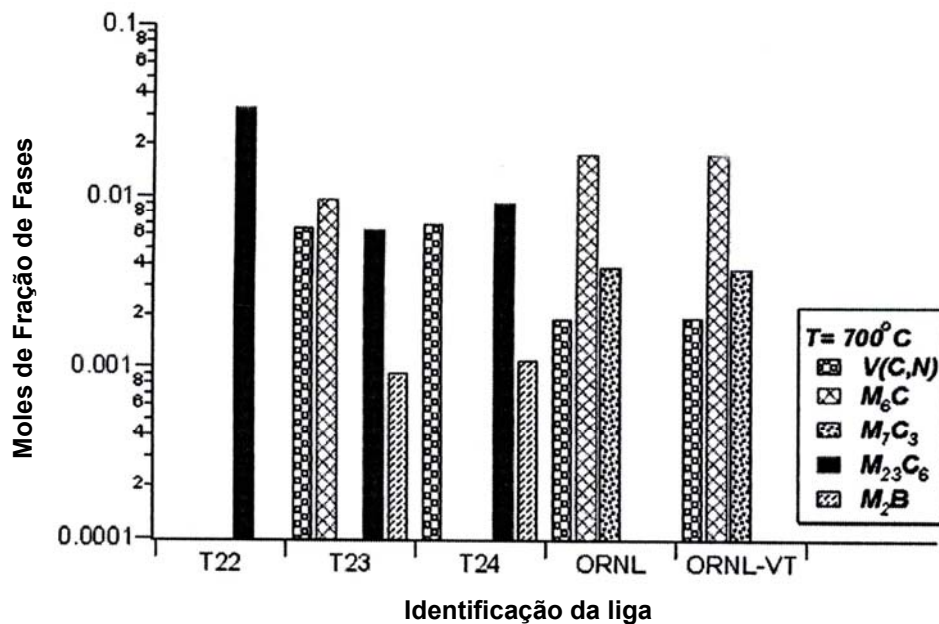


Figura 2.3.7 – Comparação entre fases estáveis determinadas em várias ligas comerciais e ligas ORNL (Fe-3Cr-3W), adaptado de [32].

LISBOA [33] estudou a evolução microestrutural de três ligas de aço Cr-W: liga I (2,25Cr-1,5W-0,005B), liga II (2,25Cr-1,5W) e liga III (2,25Cr-2,5W-0,005B). O autor considerou três temperaturas de envelhecimento (550, 600 e 650°C) durante 1000 horas e identificou as estequiometrias de precipitados apresentadas na Tabela 2.3.1. Nas suas conclusões, atribuiu à ausência do elemento B na composição da liga II o motivo do aparecimento da fase Mo_2C e a não identificação da fase $M_{23}C_6$. Verificou também que o aparecimento da fase M_6C é favorecido pelo maior teor de W e pelo efeito do envelhecimento no material.

Tabela 2.3.1 – Estequiometrias de precipitados identificadas em ligas de aço Cr-W por LISBOA [33].

Liga	Condição	Estequiometrias identificadas
I	Normalizada/Revenida	MC / M₇C₃ / M₂₃C₆
	Envelhecida 550°C	MC / M₇C₃ / M₂₃C₆
	Envelhecida 600°C	MC / M₇C₃ / M₂₃C₆ / M₆C
	Envelhecida 650°C	MC / M₇C₃ / M₂₃C₆ / M₆C
II	Normalizada/Revenida	MC / M₇C₃ / Mo₂C
	Envelhecida 550°C	MC / M₇C₃ / M₂₃C₆
	Envelhecida 600°C	MC / M₇C₃ / M₂₃C₆ / M₆C
	Envelhecida 650°C	MC / M₇C₃ / M₂₃C₆ / M₆C
III	Normalizada/Revenida	MC / M₇C₃ / M₂₃C₆ / M₆C
	Envelhecida 550°C	MC / M₇C₃ / M₂₃C₆ / M₆C
	Envelhecida 600°C	MC / M₇C₃ / M₂₃C₆ / M₆C
	Envelhecida 650°C	MC / M₇C₃ / M₂₃C₆ / M₆C

ANDREWS e HUGHES [24] sugerem um esquema geral de evolução de precipitados que é mostrado na Figura 2.3.8 para um aço T22. Segundo o autor, fases podem ser formadas na matriz durante tratamentos térmicos ou durante a operação do material em ambientes de temperatura elevada, podendo ser uma fase final estável do precipitado ou um estágio intermediário para a evolução microestrutural. Vale ressaltar que as fases podem coexistir durante um período de tempo ou pode haver uma nucleação independente.

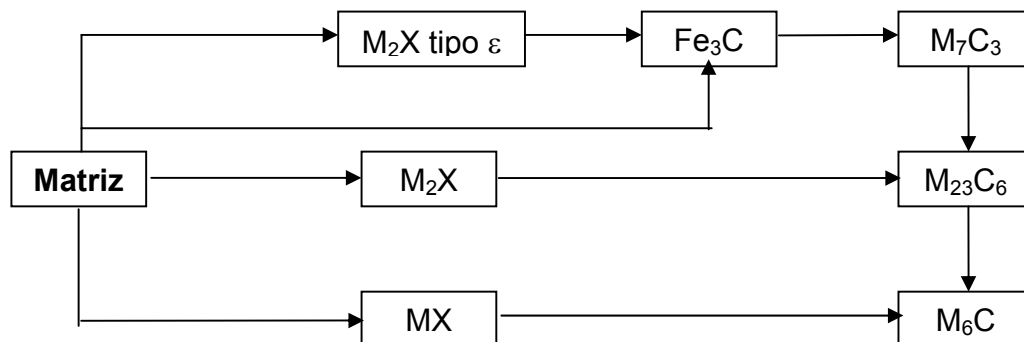
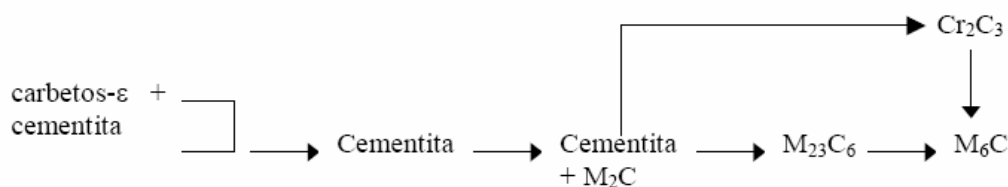


Figura 2.3.8 – Esquema de precipitação para o aço T22 proposto por ANDREWS e HUGHES [24].

A evolução dos carbonetos durante o revenido de aços 2,25Cr-1Mo foi estudado por BAKER e NUTTING [27] em faixas de temperaturas entre 400 e 750°C por períodos superiores a 1000 horas. Eles encontraram que carbonetos presentes em uma microestrutura bainítica têm uma seqüência de precipitação diferente de uma microestrutura ferrítica. Para uma microestrutura martensítica, os autores sugerem uma seqüência de precipitação similar à bainítica, apesar da alta taxa de envelhecimento. As seqüências são apresentadas logo abaixo:

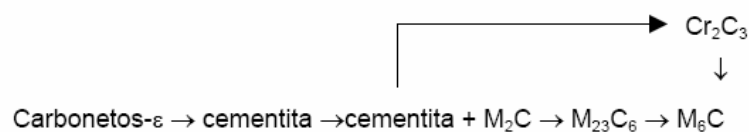
1. Microestrutura bainítica



2. Microestrutura ferrítica



3. Microestrutura martensítica



Segundo IGARASHI [34], a formação de precipitados do tipo M_6C significa que a matriz do aço perde W e/ou Mo em solução sólida, que são os elementos principais para o endurecimento em solução sólida. Todavia, é verificado que o W é mais eficaz em retardar a formação desta fase que o Mo durante a exposição do material em condições de fluência. A Figura 2.3.9 mostra o aumento do teor de Mo (aço 2,25Cr-1,0Mo-V-Nb) e de W (aço 2,25Cr-1,6W-0,2Mo-V-Nb) durante o tempo de envelhecimento para faixas de temperatura de 550, 600 e 650°C. Analisando as curvas, verifica-se que a taxa de crescimento da fase M_6C no aço 2,25Cr-1,6W-0,2Mo-V-Nb é de 10 a 100 vezes menor que no aço 2,25Cr-1,0Mo-V-Nb, sendo um indicativo para a melhor performance daquele aço em condições de fluência.

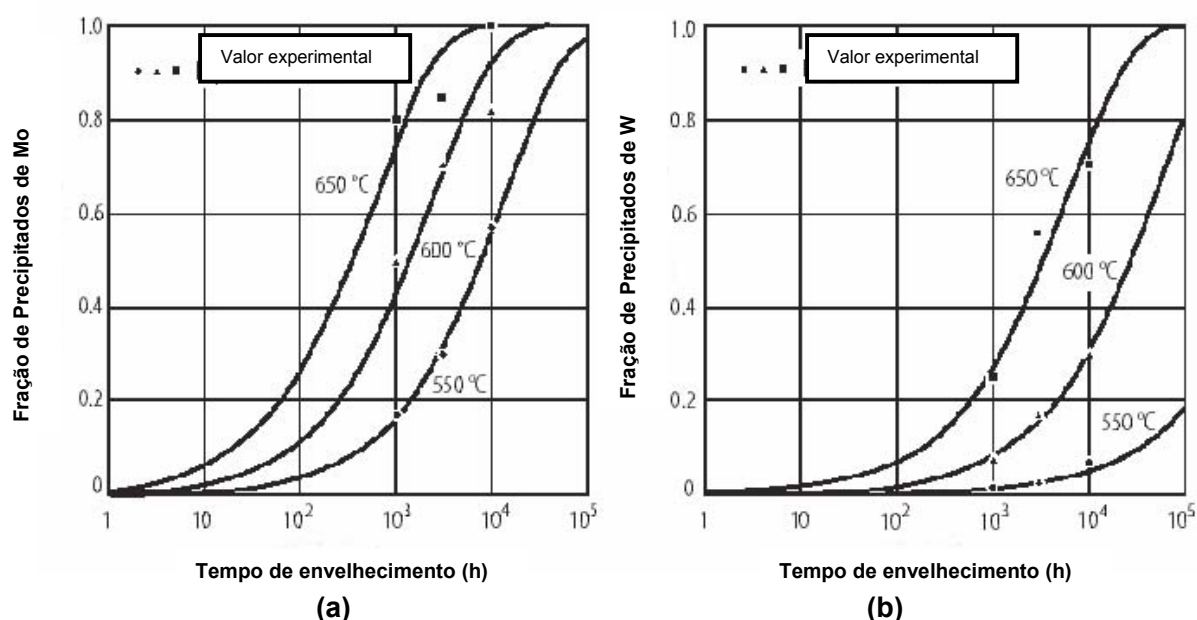


Figura 2.3.9 – Fração de precipitados (a) de Mo em aço 2,25Cr-1,0Mo-V-Nb e (b) de W em aço 2,25Cr-1,6W-0,2Mo-V-Nb durante envelhecimento à 550, 600 e 650°C, adaptado de [34].

Segundo LIU e FUJITA [35], a perda de resistência à fluência em longa duração nos aços Cr-Mo, deve-se à rápida formação e coalescimento do carboneto M_6C , em detrimento dos carbonetos $M_{23}C_6$. A adição de W estabiliza o carboneto $M_{23}C_6$ devido à sua menor tendência à formação do precipitado do tipo M_6C . Essas afirmações corroboram as conclusões de IGARASHI [34].

2.4 Aços ferríticos Cr-W-Mo e Cr-W

Enfatizando o que foi mencionado anteriormente, os aços ferríticos Cr-Mo têm como precursores as ligas T22 e T9, sendo que a liga 2,25Cr-1Mo (T22) continua sendo bastante utilizada em aplicações envolvendo altas temperaturas. Contudo, a partir do início da década de 50, alguns componentes fabricados com este tipo de material têm apresentado resultados insatisfatórios no ponto de vista de resistência à fluência e à corrosão. Com a evolução dos estudos dos aços Cr-Mo novas ligas foram desenvolvidas como forma de superar as limitações do aço 2,25Cr-1Mo, o que deu origem a variadas famílias de aços modificados, como os aços com 9 e 12% Cr.

Na década de 1970, há o desenvolvimento de uma liga de aço 9Cr-1Mo nos EUA, o T91, recebendo a codificação A335 P91 pela ASTM em 1984 [3]. Esse aço é basicamente aplicado em áreas de serviço extremo de caldeiras e instalações petroquímicas. Possuindo uma estrutura martensítica, o T91 pode ser aplicado em temperaturas de até 625°C, dependendo da pressão de operação. Contudo, tratamentos térmicos pós-soldagem são indispensáveis em juntas soldadas desse tipo de material e, considerando equipamentos como reaquecedores e superaquecedores, torna-se bastante difícil a realização desses tratamentos térmicos. Além disso, o preço deste aço tende a ser maior que o T22.

Nesse contexto, objetivando desenvolver uma liga com uma composição química semelhante ao T22, mas com propriedades mecânicas e de fluência semelhantes ao T91, a partir da década de 1980, começou-se a estudar o potencial da liga T23, originada no Japão, e da liga T24, desenvolvida na Alemanha [36]. A Tabela 2.4.1 compara as composições químicas das ligas T9, T91, T22, T23 e T24. Verifica-se que, em comparação à liga T22, ocorre uma diminuição no teor de Mo e a adição de W na composição da liga T23. Enquanto que na liga T24, os teores de Cr e Mo são similares à liga T22, porém há a adição de outros elementos de liga, como o V e B. As ligas T9 e T91 são aços com teor de Cr mais elevado.

Tabela 2.4.1 – Composição química dos novos aços resistentes à alta temperatura e seus precedentes, adaptado de [36].

Elemento	T9	T91	T22	T23	T24
C	0,15 _{MÁX}	0,08-0,12	0,15 _{MÁX}	0,04-0,10	0,05-0,10
Si	0,25-1,00	0,20-0,50	0,50 _{MÁX}	0,50 _{MÁX}	0,15-0,45
Mn	0,30-0,60	0,30-0,60	0,30-0,60	0,10-0,60	0,30-0,70
P	0,030 _{MÁX}	0,020 _{MÁX}	0,025 _{MÁX}	0,030 _{MÁX}	0,020 _{MÁX}
S	0,030 _{MÁX}	0,010 _{MÁX}	0,025 _{MÁX}	0,010 _{MÁX}	0,010 _{MÁX}
Ni	-	0,40 _{MÁX}	-	-	-
Cr	8,00-10,00	8,00-9,50	1,90-2,60	1,90-2,60	2,20-2,60
Mo	0,90-1,10	0,85-1,05	0,87-1,13	0,05-0,30	0,90-1,10
W	-	-	-	1,45-1,75	-
Ti	-	0,01 _{MÁX}	-	-	0,05-0,10
V	-	0,18-0,25	-	0,20-0,30	0,20-0,30
Nb	-	0,06-0,10	-	0,02-0,08	-
Al	-	0,02 _{MÁX}	-	0,03 _{MÁX}	0,02 _{MÁX}
N	-	0,03-0,07	-	0,030 _{MÁX}	0,01 _{MÁX}
B	-	-	-	0,0005-0,0060	0,0015-0,0070

Assim como o T91, os aços T23 e T24 possuem V e Nb em sua composição, que promovem o endurecimento por precipitação. Além desses elementos, é adicionado N para formar carbo-nitretos, a fim de obter-se uma maior tensão de ruptura por fluência. No caso do T23, adiciona-se W e reduz-se o teor de Mo. O baixo teor de C influencia as curvas TTT das ligas, melhora a soldabilidade do aço, favorece o endurecimento por solução sólida e limita o valor máximo de dureza em 350-360 HV (mesmo para uma estrutura puramente martensítica) [36]. A Figura 2.4.1 mostra um diagrama CCT da liga T24. Uma alta taxa de resfriamento induz a formação de uma estrutura martensítica. Para taxas de resfriamento menores, a estrutura torna-se bainítica/martensítica. Esse comportamento é desejável para tubos de caldeira de baixa espessura (menor que 10mm), porque isso permite soldar sem a necessidade de tratamentos térmicos pós-soldagem (TTPS). Para dutos de grande espessura, a microestrutura apresenta-se bainítica/martensítica, visto a menor taxa de resfriamento. A Figura 2.4.2 apresenta o diagrama CCT para o aço T23. Nota-se que a transformação bainítica-martensítica ocorre

em uma larga faixa de taxas de resfriamento. O campo de transformação bainítico é relativamente grande, antes que haja a formação ferrita + carbonetos. Somado a isso, a adição de B retarda a formação de ferrita.

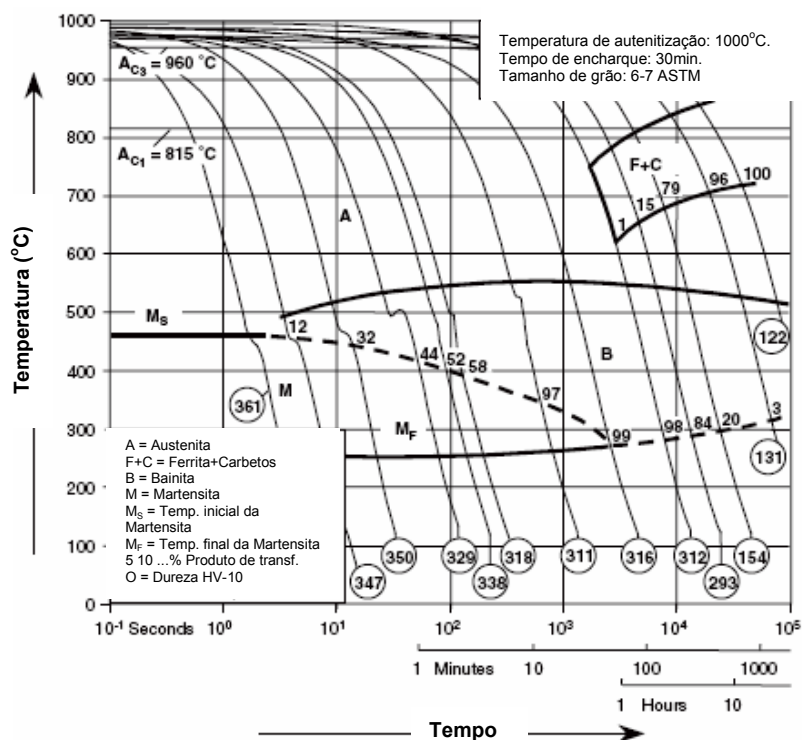


Figura 2.4.1– Diagrama CCT para o aço T24, adaptado de [36].

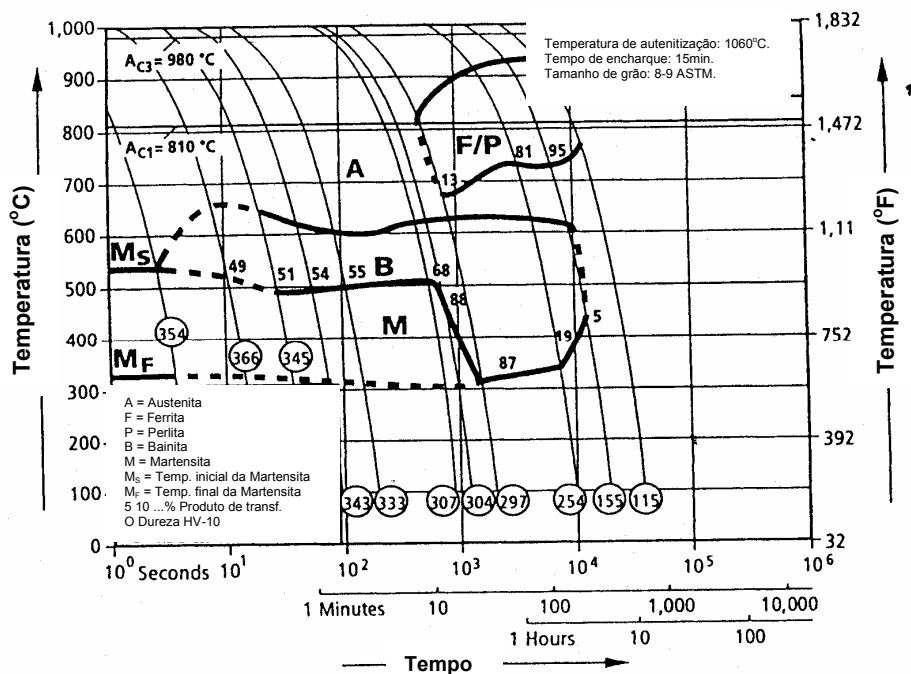


Figura 2.4.2 – Diagrama CCT para o aço T23, adaptado de [4].

Ambos os aços, T23 e T24, são usados nas condições normalizada/revenida e temperada/revenida. A Tabela 2.4.2 apresenta as temperaturas para realização de tratamentos térmicos, segundo a norma ASTM.

Tabela 2.4.2 – Temperatura de tratamentos térmicos para os aços T23, T24 e T91, adaptado de [36].

Ligas	A _{c1} (°C)	A _{c3} (°C)	Austenitização (°C)	Revenido (°C)
T23	800	960	1040-1080	730-780
	820	990		
T24	800	960	>980	>730
	820	990		
T91	800	890	1040-1080	730-780
	830	940		

Segundo BENDICK e colaboradores [36], estruturas puramente bainíticas, freqüentemente, não possuem boa tenacidade. Desta forma, os autores afirmam que é necessário se empregar altas taxas de resfriamento, a fim de se obterem propriedades de tenacidade adequadas, Figura 2.4.3. No referido trabalho, também é informado que o resfriamento ao ar pode aumentar em mais de 50°C a temperatura de transição dúctil-frágil. Todavia, com um tratamento adequado para uma dada espessura, aço T24 pode chegar a valores de tenacidade compatíveis ao T22. Para o aço T23, a questão do tratamento térmico, no foco da tenacidade, possui uma menor relevância, podendo ser atribuído à presença do W em sua composição.

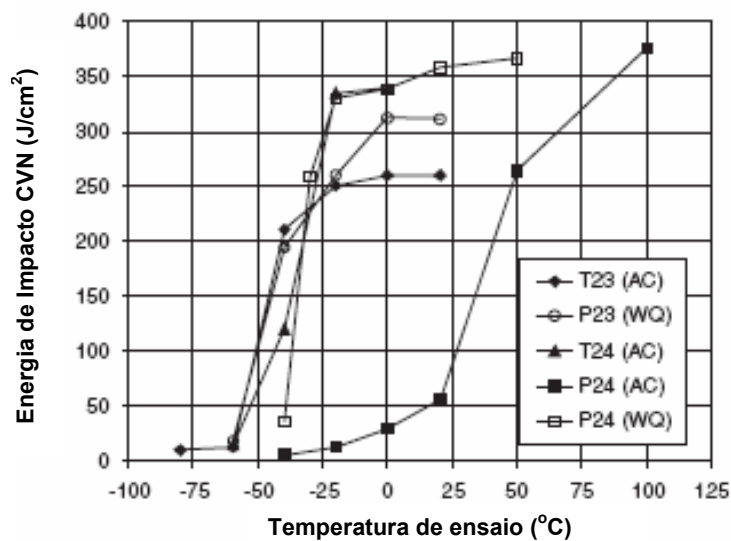


Figura 2.4.3 – Curvas de ensaio de impacto em aços T23 e T24 após resfriamento ao ar (AC) e têmpera em água (WQ), adaptado de [36].

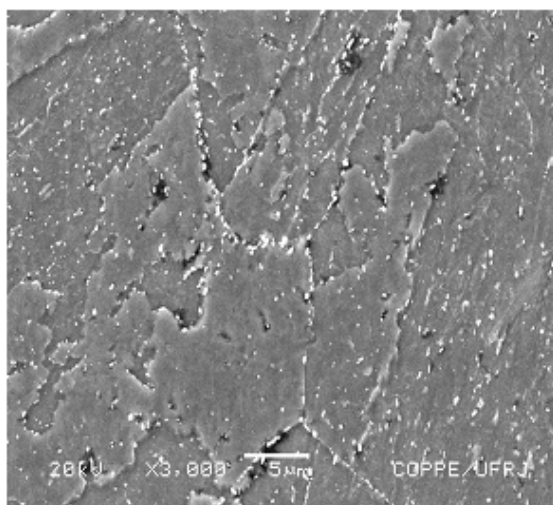
Entretanto, há trabalhos [28,39] que afirmam que a resistência e a tenacidade ao impacto dos aços carbono e Cr-Mo com microestruturas totalmente bainíticas são melhores que a resistência e a tenacidade ao impacto daqueles com microestrutura ferrítico-bainítica, e que microestruturas bainíticas também têm melhor resistência à fluência sob alta tensão, em condições de tempo reduzido.

Corroborando para a afirmação anterior, SICILIANO [31] comparou diferentes tratamentos térmicos em ligas de aço 2,25Cr-2,5W-0,25V. O autor concluiu que a condição normalizada e revenida, obtendo uma microestrutura bainítica, é a mais adequada para esse tipo de material do que a condição temperada e revenida, pois se obtém as melhores propriedades para aplicações em alta temperatura. Durante o envelhecimento (a 650°C durante 1000h), ele verificou a retirada de W em solução sólida na matriz para a formação de precipitados do tipo $M_{23}C_6$ e fases intermetálicas de Laves (Fe_2W) como fator crítico para a rápida degradação da liga. A Tabela 2.4.3 apresenta os tempos de ruptura para os ensaios de fluência (600°C/250MPa) e as propriedades mecânicas nas condições estudadas por SICILIANO [31]. O autor afirma também que essa liga possui resistência à fluência e propriedades mecânicas superiores aos aços T22, T23 e T91.

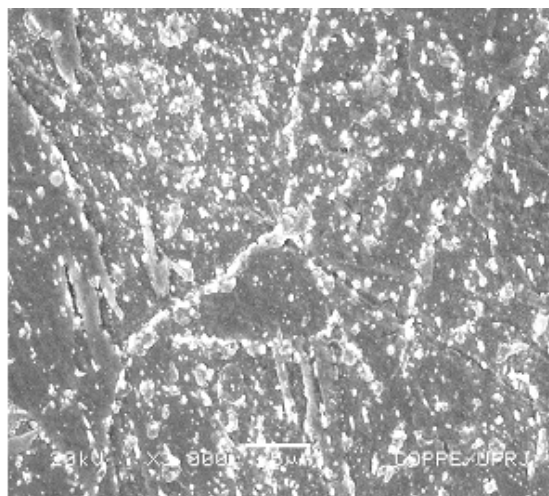
Tabela 2.4.3 – Resultados dos ensaios de fluência (600°C/250MPa) e propriedades mecânicas em aços ferríticos 2,25Cr-2,5W-0,25V, adaptado de [31].

Condição	Tratamento térmico	Tempo de ruptura (h)	Dureza (HV)	Lim. Esc. (MPa)	Alongamento (%)
Sem envelhecimento	Normalizada/revenida	128	220	603	16,60
	Temperada/revenida	9	198	624	14,08
Envelhecidas (650°C/1000h)	Normalizada/revenida	1,5	187,3	494	10,30
	Temperada/revenida	0,5	181,6	-	-

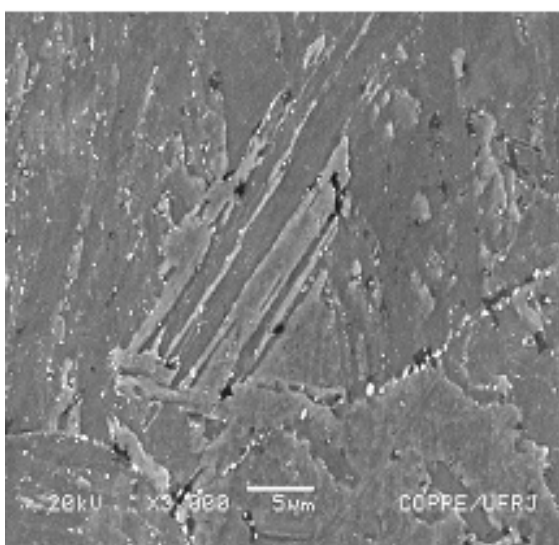
A Figura 2.4.4 mostra as microestruturas obtidas por MEV, considerando os diferentes tratamentos térmicos e as duas condições, estudadas por SICILIANO [31]. Comparando as figuras, verifica-se uma maior quantidade de precipitados e coalescimento dos mesmos após o envelhecimento.



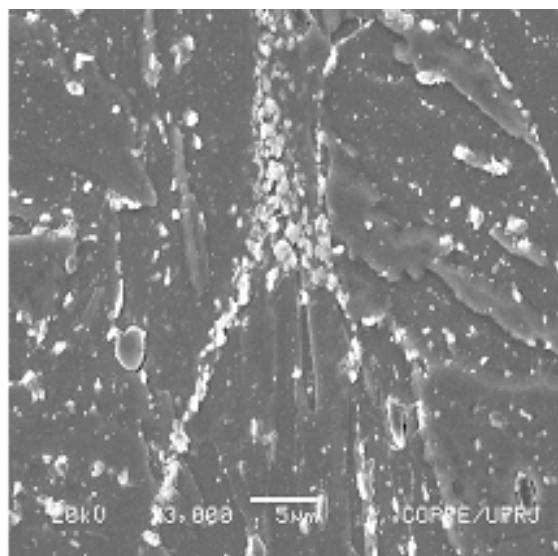
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2.4.4 – Microestruturas de aço ferrítico Cr-W, nas condições: (a) normalizada e revenida; (b) normalizada, revenida e envelhecida; (c) temperada e revenida e (d) temperada e revenida e envelhecida. Ampliações originais de 3000X, adaptado de [31].

Como o T22 é a liga base para a composição química e para as ligas T23 e T24, é de se esperar que muitas propriedades destas ligas sejam similares àquela. Isso é verdadeiro para as propriedades físicas e de resistência à oxidação. Todavia, há grande diferença nas propriedades mecânicas, sobretudo na resistência à fluência. A Figura 2.4.5 compara os limites de escoamento dessas três ligas, verificando-se a superioridade das ligas T23 e T24 em, aproximadamente, o dobro.

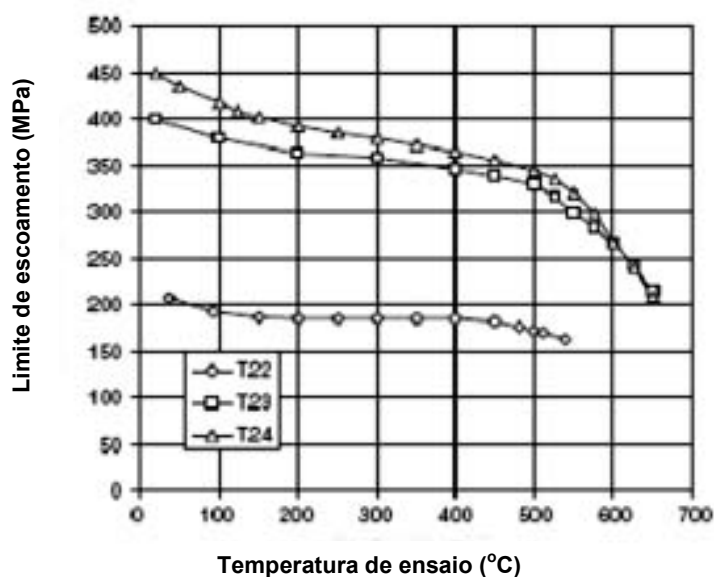


Figura 2.4.5 – Limite de escoamento mínimo em 0,2% em função da temperatura para as ligas T22, T23 e T24, adaptado de [36].

A propriedade mais importante de um aço resistente a altas temperaturas é sua tensão de ruptura por fluência. As Figuras 2.4.6 e 2.4.7 apresentam resultados de ensaios de fluência realizados nas ligas T23 e T24 respectivamente, comprovando suas boas propriedades.

Na Figura 2.4.8, verifica-se que a tensão de ruptura por fluência da liga T91 é ligeiramente superior às das ligas T24 e T23, porém essas ligas apresentam valores significativamente superiores à da liga T22. A curva do aço T23 se aproxima da curva do aço T24 com o aumento da temperatura, e elas se cruzam em 575°C, mas devido à limitação de resistência à oxidação dessas duas ligas, não é recomendável aplicações por longo período em temperaturas superiores a essa [36].

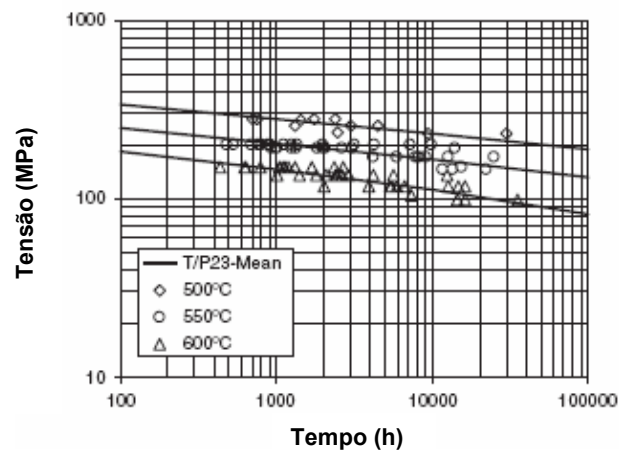


Figura 2.4.6 – Resultados de ensaios de fluência no aço T23, adaptado de [36].

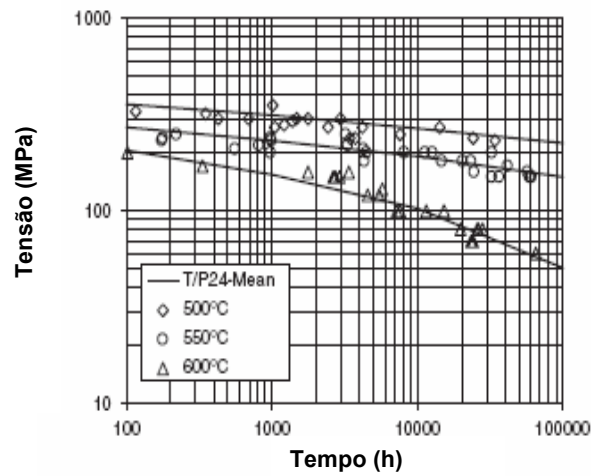


Figura 2.4.7 – Resultados de ensaios de fluência no aço T24, adaptado de [36].

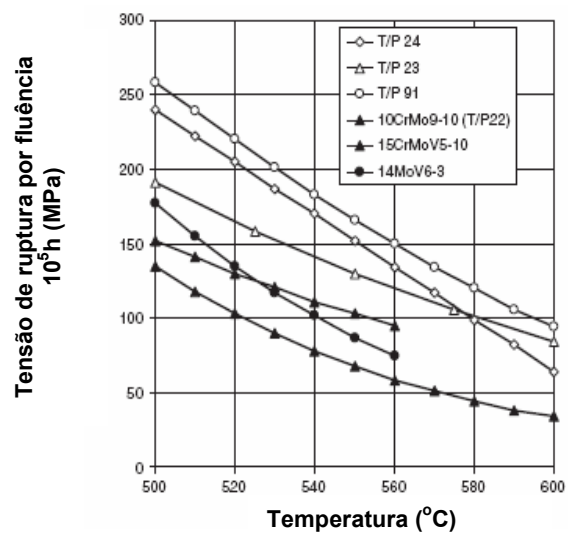


Figura 2.4.8 – Tensão de ruptura por fluência de aços Cr-Mo, adaptado de [36].

BENDICK e colaboradores [36] pesquisaram a soldabilidade da liga T23 utilizando três processos de soldagem: TIG, eletrodo revestido e arco submerso. Em suas conclusões afirmam que empregando o processo TIG em tubos de espessura menor que 10 mm, não há a necessidade de TTPS, porém para soldagem de componentes de grande espessura, pelos processos de eletrodo revestido e arco submerso, faz-se necessário um TTPS à 740°C por uma hora, Figura 2.4.9.

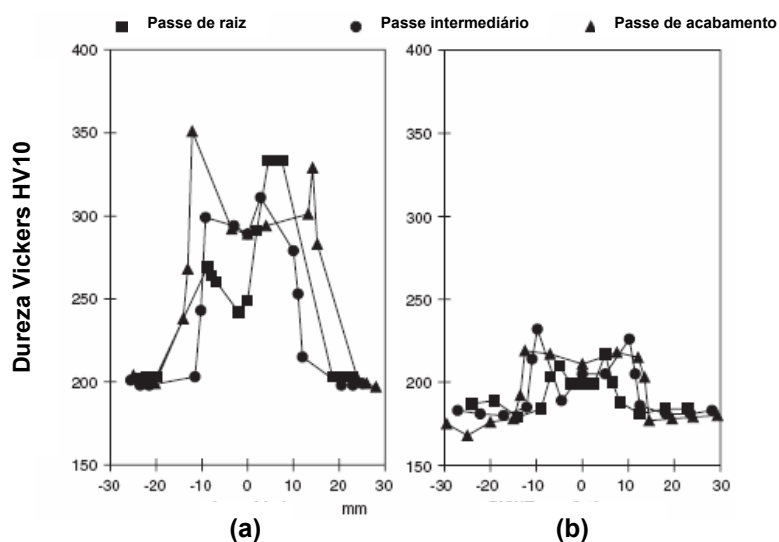
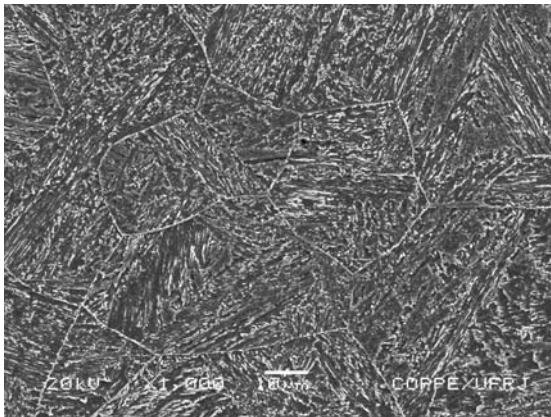


Figura 2.4.9 – Perfil de dureza de uma junta soldada do aço T23 (eletrodo revestido): (a) como soldada e (b) após TTPS à 740°C por 1 hora, resfriamento ao ar, adaptado de [36].

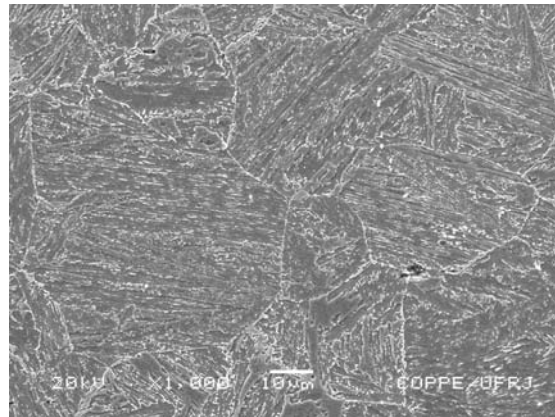
DA CUNHA [35] pesquisou a necessidade da realização de pré-aquecimento (temperatura de 150°C) em juntas soldadas de aço ferrítico 2,25Cr-1,5W-0,25V com 6mm de espessura e a concluiu desnecessária, visto que, comparando amostras sem pré-aquecimento e com pré-aquecimento, obtêm-se as mesmas microestruturas (como é de se esperar, visto o valor de temperatura utilizado) e propriedades mecânicas ao longo da junta soldada. A Figura 2.4.10 apresenta as microestruturas ao longo da zona termicamente afetada da junta soldada, na condição normalizada e revenida, ampliação original de 1000X. A Figura 2.4.11 mostra o perfil de dureza ao longo da junta soldada. De posse dessas duas figuras, percebe-se que, de fato, não houve diferenças significativas entre as duas condições.

Sem pré-aquecimento

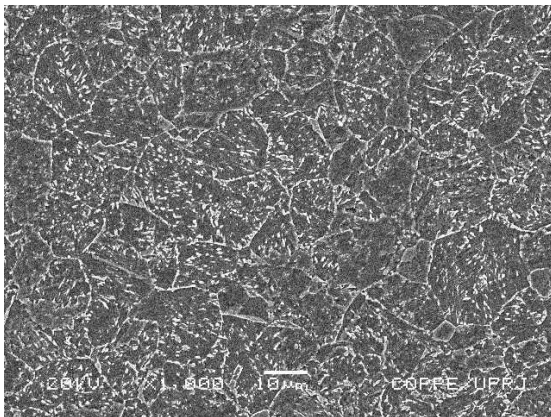


(a) Zona de grãos grosseiros

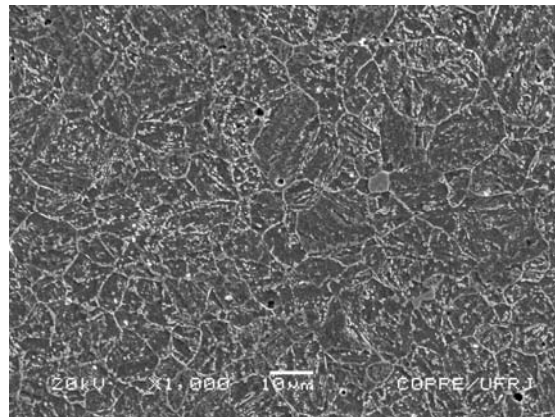
Com pré-aquecimento



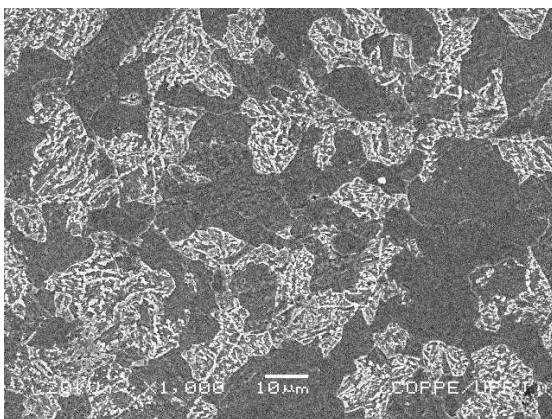
(b) Zona de grão grosseiros



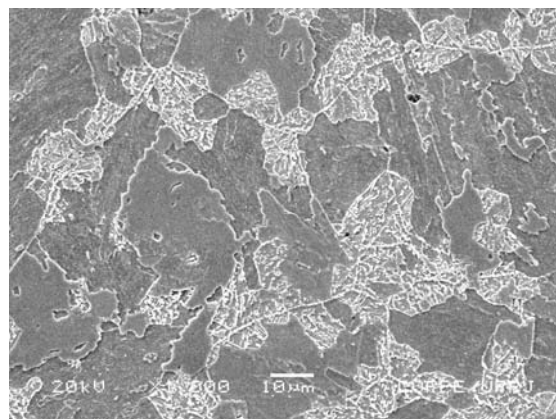
(c) Zona de grãos finos



(d) Zona de grãos finos



(e) Zona de grãos intercríticos



(f) Zona de grãos intercríticos

Figura 2.4.10 – Microestruturas ao longo da zona termicamente afetada, na condição normalizada e revenida, adaptado de [35].

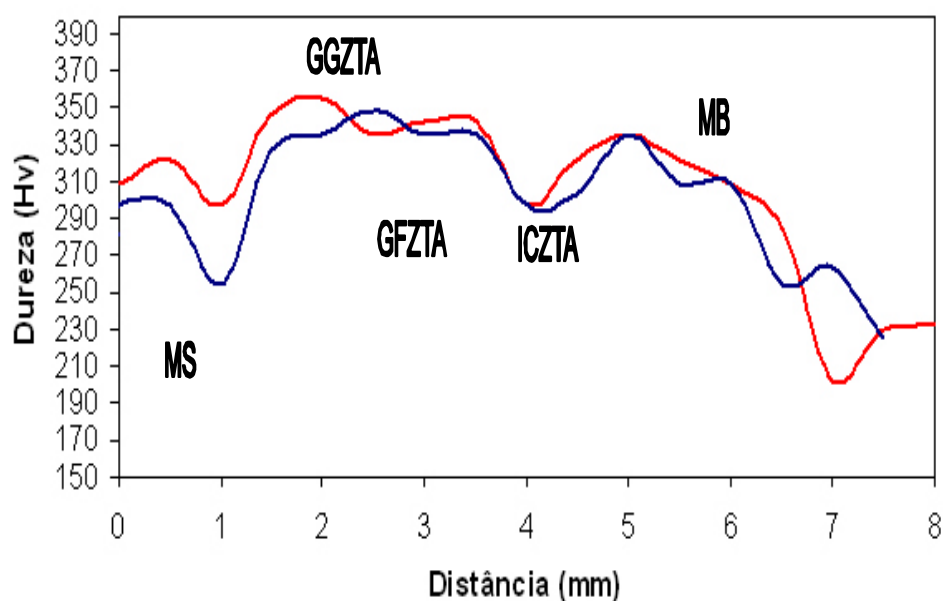


Figura 2.4.11 – Perfil de dureza ao longo da junta soldada sem pré-aquecimento (linha azul) e com pré-aquecimento (linha vermelha), na condição como soldado, adaptado de [35].

A Tabela 2.4.4 [36] compara os valores de espessura calculados para tubos de aquecedores com 450 mm de diâmetro interno, empregados em usinas termelétricas, operando a 545°C e 191 bar (19MPa). Nessa tabela, verifica-se a diferença entre as espessuras de tubos fabricados com os aços T24 e T23, em comparação ao aço T22, chegam em torno de 50%.

Tabela 2.4.4 – Cálculo de espessura para parede de tubo de aquecedores, adaptado de [36].

Liga	Espessura de parede e segundo EM 13480-3 (mm)	Espessura de parede t segundo ASME B31.1 (mm)
T22	105,2	96,2
T23	58,6	55,7
T24	52,3	50,0
T91	41,3	39,8

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para verificar a influência do elemento B nas ligas Fe-Cr-W, realizou-se a fundição, na ENGEMASA, de duas ligas cuja composição é semelhante àquela empregada em aços ASTM A213 T23, porém com o teor de Mo consideravelmente reduzido. A diferença entre as duas ligas empregadas neste trabalho está no teor de 0,005% de B presente na liga I e ausência deste elemento na liga II. A Tabela 3.1.1 apresenta as composições químicas das ligas estudadas neste trabalho (a medição dos teores foi realizada no Laboratório de Análises Químicas do CEPEL) e, a nível de comparação, da liga T23 [36].

Tabela 3.1.1 – Composição química da liga de trabalho.

Liga	C	Mn	Si	Cr	V	W	Mo	B	Nb	Ca	Al	S
I	0,057	0,55	0,50	2,13	0,23	1,52	0,02	0,005	0,05	0,05	0,06	0,01
II	0,057	0,57	0,48	2,13	0,23	1,57	0,02	-	0,05	0,05	0,07	0,01
T23	0,04- 0,10	0,10- 0,60	≤0,05	1,90- 2,60	0,20- 0,30	1,45- 1,75	0,05- 0,30	0,0005- 0,0060	0,02- 0,08	-	≤0,03	≤0,01

3.2 Fundição e recebimento das ligas

A ENGEMASA fundiu, em um forno elétrico com injeção de argônio, um lingote de 50 kg para as ligas I e II, definidas na Tabela 7. Em seguida, os lingotes foram seccionados e forjados em 4 barras de seção redonda (dimensão: 25 mm de diâmetro x 1000 mm de comprimento), que foram posteriormente enviadas ao CEPEL, Figura 3.2.1. Além do presente trabalho, essa quantidade de material foi utilizada como fonte de pesquisa para a dissertação de DA CUNHA [35] (na qual o autor verificou a necessidade de pré-aquecimento em juntas soldadas) e para a tese de LISBOA [33] (na qual o autor realizou um estudo do comportamento mecânico e da evolução microestrutural dessas ligas).



Figura 3.2.1 – Fotografia das barras forjadas como recebidas.

Assim que as ligas foram recebidas no CEPEL, LISBOA [33] realizou a caracterização macrográfica das mesmas, a fim de identificar possíveis defeitos de fabricação. As amostras foram embutidas em resina epóxi, lixadas (seqüência de lixas: 120, 220 e 400) e atacadas pelo reagente químico Nital 10%. Como pode ser visualizado nas Figuras 3.2.2 e 3.2.3, não se verificou a presença de vazios, porosidades e segregações.

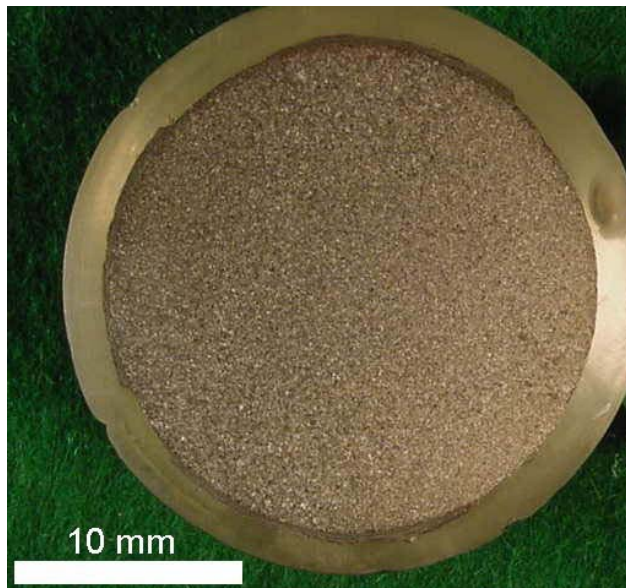


Figura 3.2.2 – Macrografia da seção transversal da barra forjada da liga I [33]. Ataque metalográfico: Nital 10%.

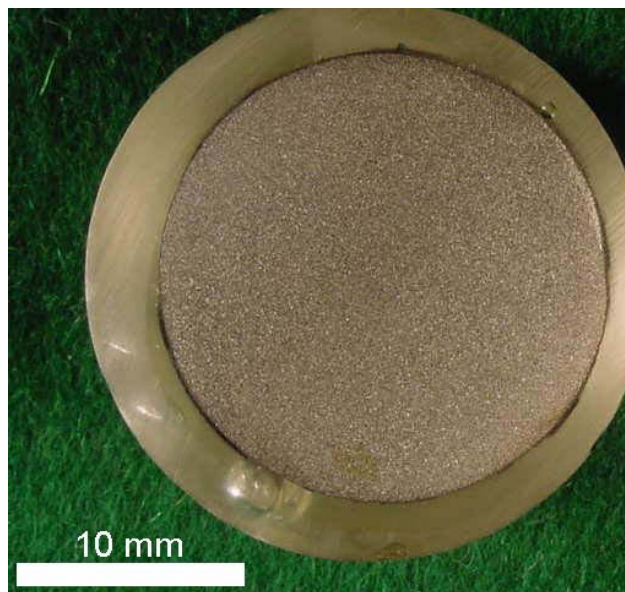


Figura 3.2.3 – Macrografia da seção transversal da barra forjada da liga II [33]. Ataque metalográfico: Nital 10%.

3.3 Tratamentos térmicos

Conforme descrito anteriormente, SICILIANO [31] afirma que as melhores propriedades mecânicas e de resistência à fluência de aços Cr-W são obtidas após a realização dos tratamentos térmicos de normalização e revenido. Desta forma, para desenvolvimento do presente trabalho, os tratamentos térmicos das ligas analisadas obedeceram às mesmas seqüências adotadas pelo autor, conforme mostrado na Tabela 3.3.1.

Tabela 3.3.1 – Procedimento para realização dos tratamentos térmicos.

Tratamento térmico	Temperatura	Tempo de encharque
Normalização	1060 °C ± 14 °C	uma hora
Revenido	760 °C ± 14 °C	duas horas

A devida seqüência de tratamentos térmicos apresentada visou promover homogeneização da microestrutura e a dissolução da maioria dos precipitados (normalização), além da precipitação de carbonetos de Cr, V e Nb (revenido). O forno

utilizado foi do tipo Mufla, marca Lindberg, modelo 51442 localizado no Laboratório de Metalografia do CEPEL.

3.4 Corpos de prova para os ensaios de tração e fluência

Para a realização dos ensaios de tração e fluência, foram confeccionados corpos de prova de acordo com as dimensões mostradas na Figura 3.4.1.

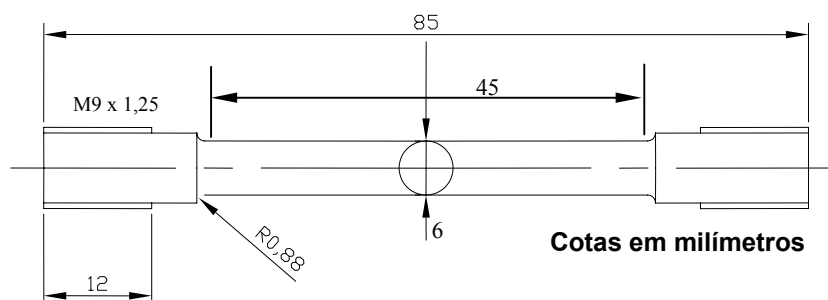


Figura 3.4.1 – Desenho do corpo de prova utilizado para os ensaios de tração e fluência, adaptado de [31].

3.5 Tratamentos térmicos de envelhecimento

As ligas pesquisadas receberam tratamento térmico, simulando um envelhecimento em temperatura 600°C, durante 1000h. O forno utilizado foi do tipo Tubular, marca Lindberg, tipo 59548-B, localizado no Laboratório de Supercondutividade do CEPEL.

Visto que este trabalho averiguou o comportamento das ligas I e II sob duas condições (normalizada/revenida e envelhecida), as amostras receberam a codificação NR para identificar as amostras na condição normalizada/revenida e ENV para identificar as amostras na condição envelhecida.

A fim de evitar uma possível decarbonetação superficial e oxidação durante o tratamento térmico de envelhecimento, os corpos de prova destinados aos ensaios de tração e fluência foram encapsulados a vácuo em ampolas de quartzo, Figura 3.5.1.



Figura 3.5.1 – Corpos de prova encapsulados.

3.6 Caracterização mecânica

Neste estudo, para a caracterização mecânica foram realizados os ensaios microdureza, tração e fluência detalhados abaixo:

- Microdureza Vickers: carga de 50 gf, segundo ASTM E384, realização de dez medições por amostra;
- Tração: somente para as amostras na condição envelhecida, temperatura de 600°C, segundo ASTM E8;
- Fluência: à 600°C e carga de 150 MPa.

O ensaio de microdureza, escala Vickers, foi realizado na máquina *Buehler*, modelo: *Micromet 5103*, do Laboratório de Metalografia do CEPEL, Figura 3.6.1. O principal objetivo deste ensaio foi comparar os valores de dureza entre as duas ligas e entre as condições normalizada/revenida e envelhecida.



Figura 3.6.1 – Máquinas para realização dos ensaios de dureza.

O ensaio de tração foi realizado na máquina EMIC, modelo DL30000N, do Laboratório de Propriedades Mecânicas do CEPEL, Figura 3.6.2. A taxa de deformação empregado durante a realização dos ensaios foi de $4,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.



Figura 3.6.2 – Máquinas para realização dos ensaios de tração.

O objetivo deste ensaio foi determinar as propriedades de resistência mecânica à temperatura de 600°C das duas ligas estudadas, somente na condição envelhecida, visto que LISBOA [33] realizou esse ensaio nas temperaturas de 25, 550, 600 e 650°C para na condição normalizada e revenida, Tabela 3.6.1.

Tabela 3.6.1 – Propriedades do ensaio de tração das ligas I e II, condição normalizada e revenida, adaptado de [33].

Liga	Temperatura (°C)	σ_R (MPa)		$\sigma_{E(0,2)}$ (MPa)		Δ_L (%)	
		Média	Des. Pad.	Média	Des. Pad.	Média	Des. Pad.
I	25	617	5	516	13	21	2
	550	418	8	401	7	12	1
	600	352	11	344	10	12	1
	650	288	11	283	14	13	1
II	25	618	34	557	10	22	1
	550	404	59	390	59	11	1
	600	357	9	348	6	12	1
	650	290	6	287	6	11	1

Os ensaios de fluência foram realizados na máquina de ensaios de fluência do Laboratório de Metalografia do CEPEL, modelo STM / MF-1000, Figura 3.6.3. O objetivo deste ensaio foi determinar o tempo de ruptura por fluência para as duas ligas pesquisadas, realizando uma comparação entre elas tanto sob a condição normalizada/revenida quanto sob a envelhecida.

Além do tempo de ruptura por fluência, as máquinas de ensaios de fluência fornecem a deformação do corpo de prova ao longo do tempo de realização do ensaio. A medição é realizada por um equipamento do tipo LVDT, onde as informações são enviadas e armazenadas em um multímetro do tipo *DATALOG*, fornecendo uma planilha eletrônica onde os principais dados são o instante da aquisição e o alongamento do corpo de prova. Para os ensaios de fluência, o intervalo de aquisição de dados foi de 5 minutos.



Figura 3.6.3 – Máquinas para realização dos ensaios de fluência.

LISBOA [33] realizou ensaios de fluência nas ligas de aço Cr-W por ele estudadas, considerando várias condições de fluência, composição química das ligas e severidades de envelhecimento. A Tabela 3.6.2 apresenta a média dos resultados obtidos pelo autor. Dentre as condições de fluência ensaiadas pelo autor, optou-se em aplicar a temperatura de 600°C e carga de 150MPa, visto que os valores de tempo de ruptura das amostras sob a condição normalizadas/revenidas foram adequados para uma melhor análise dos resultados, bem como a conclusão do presente trabalho em tempo hábil.

Tabela 3.6.2 – Resultados obtidos no ensaio de fluência do trabalho de LISBOA [33].

Liga	Condição	Temperatura de ensaio	Carga de ensaio	Tempo de ruptura	Deformação
I	NR ^a	550 °C	200 MPa	2794,3 h	11,1%
		550 °C	300 MPa	26,3 h	5,0 %
		600 °C	150 MPa	2090,1 h	1,9 %
		600 °C	200 MPa	266,8 h	9,5 %
		650 °C	100 MPa	548,2 h	8,4 %
		650 °C	150 MPa	73,8 h	2,6 %
	ENV ^b (550°C/1000h)	550 °C	300 MPa	2,5 h	8 %
	ENV ^b (600°C/1000h)			1,4 h	6,6 %
	ENV ^b (650°C/1000h)			0,3 h	6,7 %
II	NR ^a	550 °C	200 MPa	2325,5 h	1,6%
		550 °C	300 MPa	43,0 h	6,0 %
		600 °C	150 MPa	1144,9 h	2,8 %
		600 °C	200 MPa	115,8 h	6,8 %
		650 °C	100 MPa	538,9 h	8,3 %
		650 °C	150 MPa	75,5 h	3 %
	ENV ^b (550°C/1000h)	550 °C	300 MPa	3,1 h	8,6 %
	ENV ^b (600°C/1000h)			3,5 h	7,8 %
	ENV ^b (650°C/1000h)			0,3 h	6,1 %

^a Condição normalizada/revenida.

^b Condição envelhecida.

3.7 Análise microestrutural

A caracterização microestrutural da liga, nas condições normalizada/revenida e envelhecida, foi composta pelos seguintes processos:

- Microscopia óptica;
- Microscopia eletrônica de varredura, elétrons secundários e EDS para análise de fases;

- Microscopia eletrônica de transmissão para identificação de fases por réplicas de extração e análise de difração de área selecionada, EDS e raios-X.

O objetivo das análises metalográficas em microscopia ótica e eletrônica de varredura foi identificar microestruturas presentes nas duas ligas estudadas e fazer uma correlação entre as variações de composição química, além da comparação microestrutural decorrente do envelhecimento das ligas.

Para realização das análises por microscopia ótica, foi utilizado o microscópio ótico da marca *Olympus*, modelo GX71, do Laboratório de Metalografia do CEPEL. As imagens foram registradas em campo claro.

Para realização das análises por microscopia eletrônica de varredura, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) do fabricante Zeiss, modelo LEO 940A, instalado no Laboratório de Metalografia do CEPEL. As análises foram realizadas por elétrons secundários, tensão de 15kV.

A preparação metalográfica para a análise em microscopia ótica foi a mesma para a análise em microscopia eletrônica de varredura. As amostras receberam a seguinte sequência de preparação:

- Embutimento em resina epóxi;
- Desbaste com lixas 120, 220, 400 e 600.
- Polimento, utilizando solução de diamante em suspensão, granulometrias de 9 e 1 μm ;
- Ataque metalográfico utilizando solução de Vilella (5ml de HCl, 1g de ácido pícrico em 100ml de álcool etílico_{95%});
- Limpeza em água destilada.

A análise em microscópio eletrônico de transmissão (MET), campo claro, somada à espectroscopia de dispersão de energia (EDS) teve por objetivo identificar os tipos de carbonetos precipitados nas duas ligas sob as condições normalizada/revenida e envelhecida, além da morfologia desses precipitados. O equipamento utilizado foi do

fabricante JEOL, modelo JEM – 2000FX, pertencente ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE/UFRJ.

Para identificar as estequiometrias de carbonetos observados, empregou-se a comparação com os espectros de EDS observados na Figura 2.3.1.

As amostras analisadas em MET foram preparadas por dois processos:

- Técnica de réplica de precipitados;
- Amostras de folhas finas empregando-se um *Tripod Polisher*.

A extração de réplicas de precipitados para análise em MET recebeu o seguinte procedimento:

- Embutimento, lixamento (granulometrias de 120, 220, 320, 400 e 600) e polimento em solução de diamante (granulometrias de 9 μm e 1 μm) das amostras selecionadas;
- Ataque com reagente químico nital 5%;
- Recobrimento por filme fino de carbono;
- Riscos na superfície de recobrimento do filme fino de carbono;
- Ataque com reagente Vilella para o início da remoção do filme fino de carbono das amostras;
- Imersão em água destilada para remoção das réplicas nas amostras e limpeza das mesmas;
- Captura dos filmes finos de carbono na água destilada por redes de cobre;
- Secagem das réplicas em papel filtro;
- Armazenagem das réplicas em vácuo.

Para a realização de análise em folha fina, as amostras foram preparadas da seguinte maneira:

- Partindo-se de amostras com seção transversal de 3mm de diâmetro e 500 μm de espessura, elas foram coladas (cola utilizada *Glassglue*) em um suporte de ajuste micrométrico (*Disc Grinder*, Figura 3.7.1) e as duas faces foram

- desbastadas em lixas com granulometria de 220, 320, 400, 600 e 1000, até possuírem uma espessura de, aproximadamente, 100 μ m;
- Em seguida, as amostras foram retiradas do *Disc Grinder* (Figura 3.7.1) e coladas, novamente, em um *Tripod Polisher* (equipamento utilizado para preparação de amostras em folha fina, podendo chegar a espessuras inferiores a 10 μ m, Figura 3.7.2) e as duas faces foram, novamente, desbastadas em películas de desbastes com granulometrias de 6, 3, 1 e ½ micron, até possuírem uma espessura de 10 μ m, aproximadamente;
 - Depois as amostras foram polidas em sílica coloidal de 0,02 micron de granulometria e descoladas do *Tripod Polisher*,
 - Colaram-se as amostras em um anel de cobre com 3mm de diâmetro, Figura 3.7.3;
 - Finalizando a preparação, as amostras foram desbastadas no *Ion Milling*, fabricante BAL-TEC, modelo RES 101, Figura 3.7.4. Este equipamento promove o desbaste final por bombardeio de íons de argônio. Os parâmetros empregados foram: 2,6 mA, 7 kV, rotação de 1,5 RPM, ângulo de 5° em ambos os lados da amostra, duração de 1 hora.
 - As amostras foram armazenadas em porta-amostras dentro de dessecadores.



Figura 3.7.1 – Disc Grinder GATAN.



Figura 3.7.2 – Tripod Polisher SOUTH BAY.

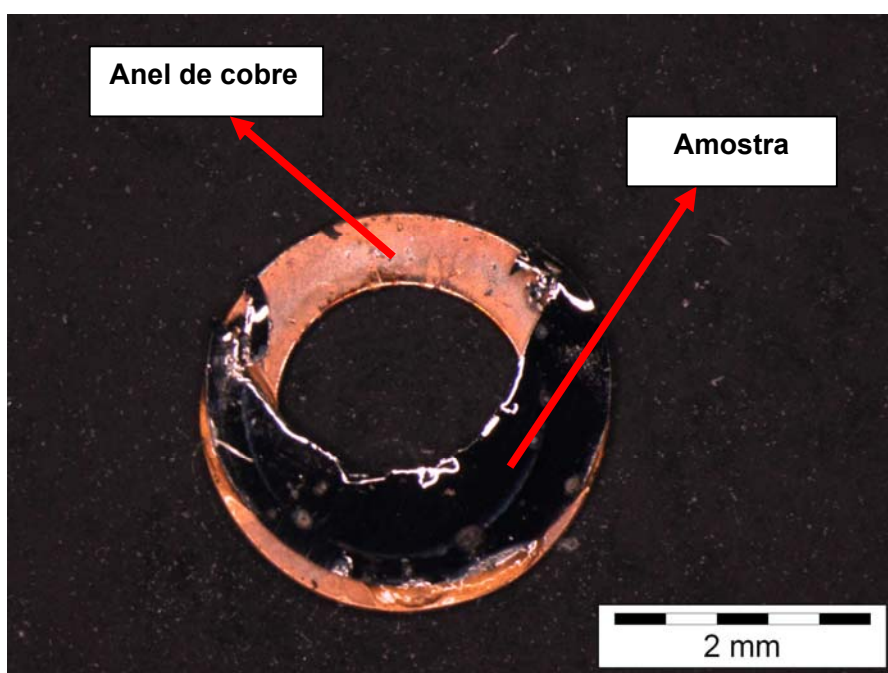


Figura 3.7.3 – Amostra colada em anel de cobre.



Figura 3.7.4 – Ion Milling BAL-TEC.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Ensaio de microdureza Vickers

Foram realizados ensaios de microdureza Vickers, com carga de 50 gf, dez medições em três amostras de cada condição. A Tabela 4.1.1 apresenta os valores obtidos.

Tabela 4.1.1 – Resultados dos ensaios de microdureza Vickers.

Liga	Condição	Média (HV)	Desvio Padrão (HV)
I	Normalizada/Revenida	221,1	7,2
II		214,6	6,5
I	Envelhecida	221,3	5,4
II		217,3	4,2

Podem ser encontrados valores de dureza para o aço T23 na literatura [36, 38, 39] variando entre 200 a 280 HV.

Apesar de a literatura afirmar que o Boro aumenta a endurecibilidade nos aços ferríticos [12], não se verificou uma diferença significativa nos resultados de dureza medidos, ou seja, a adição desse elemento na liga I não refletiu diretamente em um aumento no valor de dureza para o aço 2,25Cr-1,5W.

Em seu trabalho, KOHLHOFER e PENNY [40] tentam correlacionar a redução da resistência à fluência com a redução dos valores de dureza para aços ferríticos 2,25Cr-1Mo. Em suas conclusões, os autores afirmam que o ensaio de dureza pode ser usado como uma ferramenta preliminar para avaliação do nível de degradação do material em campo.

FURTADO [23] conseguiu correlacionar a variação de dureza em ligas de aço 2,25Cr-1Mo e 9Cr-1Mo com o parâmetro de Larson-Miller e, dessa forma, avaliar o nível de degradação em estruturas que operam em altas temperaturas. A autora concluiu que a medição de dureza é um método confiável para utilização em procedimentos de avaliação de integridade estrutural.

Assim como FURTADO [23], YANG e KIM [41] verificaram redução nos valores de dureza em aços 2,25Cr-1Mo após exposição à temperatura de 530°C em vários períodos. A Figura 4.1.1 apresenta a variação de dureza em função do tempo de envelhecimento das amostras pesquisadas pelos autores.

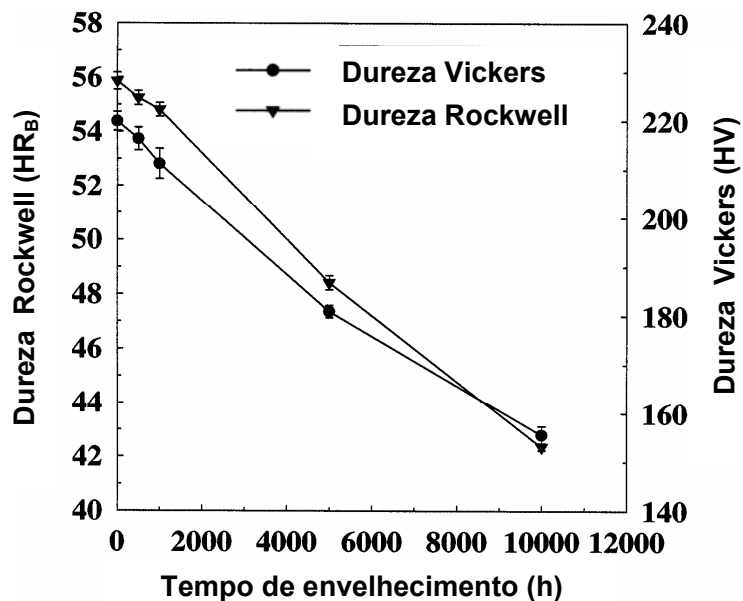


Figura 4.1.1 – Dureza do aço 2,25Cr-1Mo em função do tempo de envelhecimento, adaptado de [41].

Em contrapartida, utilizando aços 2,25Cr-W, LISBOA [33] concluiu que a medição de dureza para avaliar o nível de degradação é um método de baixa confiabilidade para essas ligas, visto que o autor não verificou variações significativas nas medições de dureza entre as amostras normalizada/revenida e envelhecidas (temperaturas de 550, 600 e 650°C em períodos de 1000, 3000 e 5000h), mesmo encontrando uma drástica redução no tempo de ruptura por fluência nas amostras envelhecidas em comparação a condição normalizada/revenida.

Confrontando as condições normalizada/revenida e envelhecida (Tabela 4.1.1), verifica-se que também não houve diferença significativa entre os valores de dureza, ou seja, este ensaio não conseguiu refletir o envelhecimento nas duas ligas pesquisadas.

4.2 Ensaaios de tração

A Tabela 4.2.1 apresenta os resultados dos ensaios de tração a quente das amostras envelhecidas. As propriedades mecânicas foram medidas em três amostras por liga, e a temperatura para realização do ensaio foi de 600°C.

Tabela 4.2.1 – Resultados dos ensaios de tração à temperatura de 600°C das amostras envelhecidas.

Liga	Amostra	σ_R (MPa)	$\sigma_{E(0,2)}$ (MPa)	Δ_L (%)
I	1	466	438	9,7
	2	478	427	9,1
	3	478	440	9,4
	Média	474	435	9,4
	Des. Pad.	7	7	0,3
II	1	412	398	9,8
	2	415	385	10,7
	3	401	390	10,1
	Média	409	391	10,2
	Des. Pad.	7	7	0,5

LISBOA [33] realizou ensaios em amostras na condição normalizada/revenida em várias faixas de temperatura, cujos resultados já foram apresentados na Tabela 3.6.1. Em sua análise, o autor verificou a equivalência das propriedades mecânicas das ligas por ele estudadas (condição normalizada/revenida) com a liga T23, e um valor aproximadamente 20% superior à liga T22.

As Figuras 4.2.1 e 4.2.2 mostram, respectivamente, gráficos comparando as médias dos valores do limite de escoamento e do limite de resistência entre as duas ligas e entre as condições normalizada/revenida [33] e envelhecida, em função das temperaturas empregadas nos ensaios de tração.

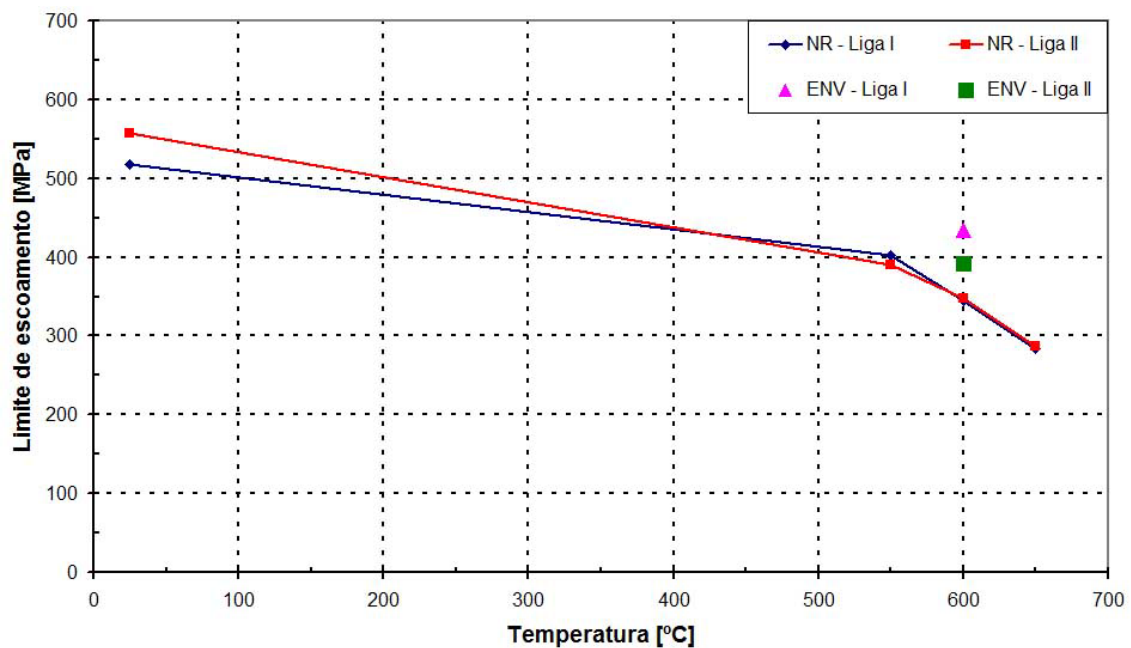


Figura 4.2.1 – Limite de escoamento x temperatura de ensaio das ligas I e II nas condições normalizada/revenida [33] e envelhecida.

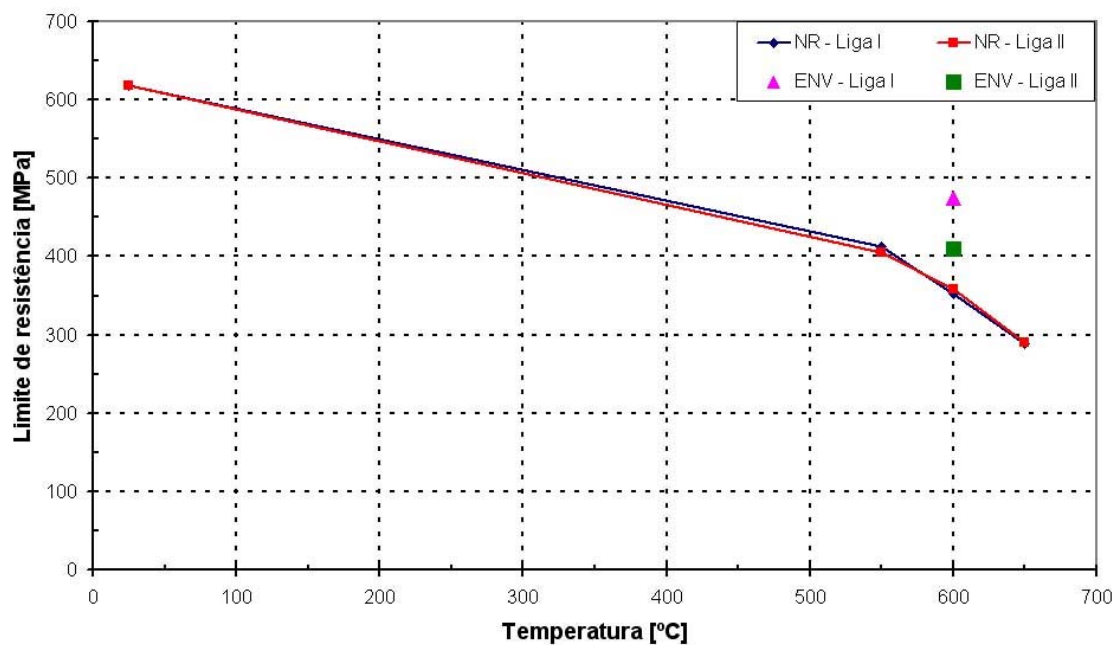


Figura 4.2.2 – Limite de resistência x temperatura de ensaio das ligas I e II nas condições normalizada/revenida [33] e envelhecida.

Observando as Figuras 4.2.1 e 4.2.2, verifica-se que houve um incremento nos valores medidos de propriedades mecânicas na condição envelhecida à 600°C em relação à condição normalizada/revenida. Essa observação é coerente, visto que devido aos elementos de liga presentes e ao efeito do envelhecimento artificial nestes aços, o endurecimento secundário foi favorecido, ou seja, houve um aumento nos valores de propriedades mecânicas promovido pela precipitação nas ligas I e II. Nos aços com mecanismo de endurecimento secundário, a resistência mecânica é o resultado da competição entre o endurecimento por solução sólida e o endurecimento por precipitação, sendo que nos primeiros momentos de operação o endurecimento por solução sólida atua de maneira mais eficaz [12]. Com o passar do tempo, ocorre a retirada de elementos de liga presentes em solução sólida para a formação e crescimento de precipitados, resultando na maior eficácia do endurecimento por precipitação em barrar a movimentação das discordâncias. Para tempos mais longos, no qual predomina o endurecimento por precipitação, ocorre a diminuição da resistência mecânica devido ao coalescimento dos precipitados. A Figura 4.2.3 ilustra a contribuição desses dois mecanismos de endurecimento em função do tempo, bem como sua resultante.

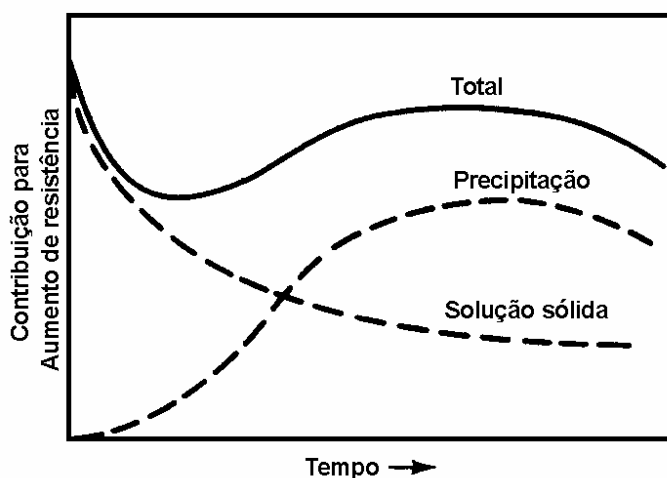


Figura 4.2.3 – Mudanças esquemáticas na resistência à fluência a 550°C em aço Cr-Mo normalizado, adaptado de [12].

WANG e colaboradores [42] verificaram o efeito do endurecimento secundário em ligas 15Cr-1Mo-1,5V. No referido trabalho, os autores expuseram amostras à temperatura de 560°C e realizaram ensaios de dureza, considerando vários períodos de encharque. A Figura 4.2.4 apresenta, em forma de gráfico, os resultados obtidos pelos autores.

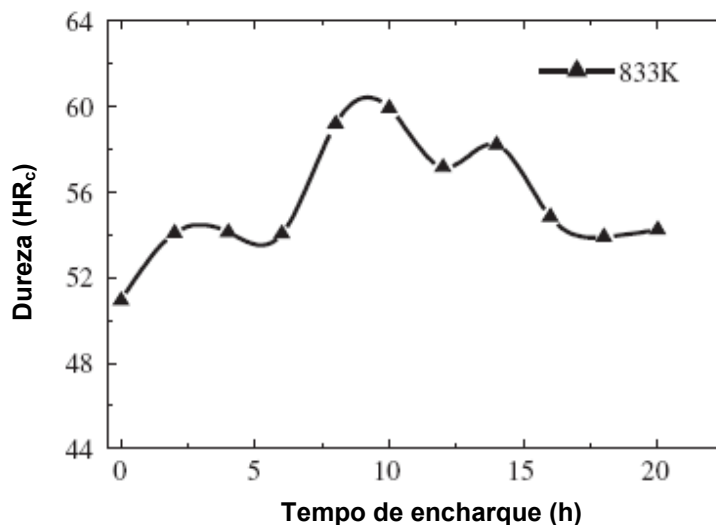


Figura 4.2.4 – Endurecimento secundário em ligas 15Cr-1Mo-1,5V, adaptado de [42].

Apesar dos resultados obtidos pelos ensaios de microdureza, apresentados no item 4.1, não terem apresentado diferença significativa nas medições das ligas I e II, observa-se que, pelo ensaio de tração a quente, a liga I apresentou propriedades mecânicas superiores a liga II.

GORNI e colaboradores [43], em pesquisa realizada com aço carbono comum, confirmaram o efeito endurecedor do Boro, coletando dados em 5613 bobinas de aços com baixo teor de carbono laminados a quente, verificando que esse elemento de liga elevou entre 11 a 15% os valores de resistência a quente das amostras analisadas. Contudo, os autores não explicam os mecanismos de contribuição desse elemento de liga nos aços pesquisados. Apesar do material utilizado na referida pesquisa não ser exatamente da mesma classe dos aços estudado no presente trabalho, os autores corroboram para as afirmações citadas no parágrafo anterior, no qual indica que o Boro contribuiu para o aumento das propriedades mecânicas, medidas nos ensaios de tração a quente. A Figura 4.2.5 apresenta um gráfico obtido pelos autores a partir de um modelo matemático, no qual se verifica que a resistência à deformação aumenta exponencialmente com a redução da temperatura e com aumento do teor de Boro.

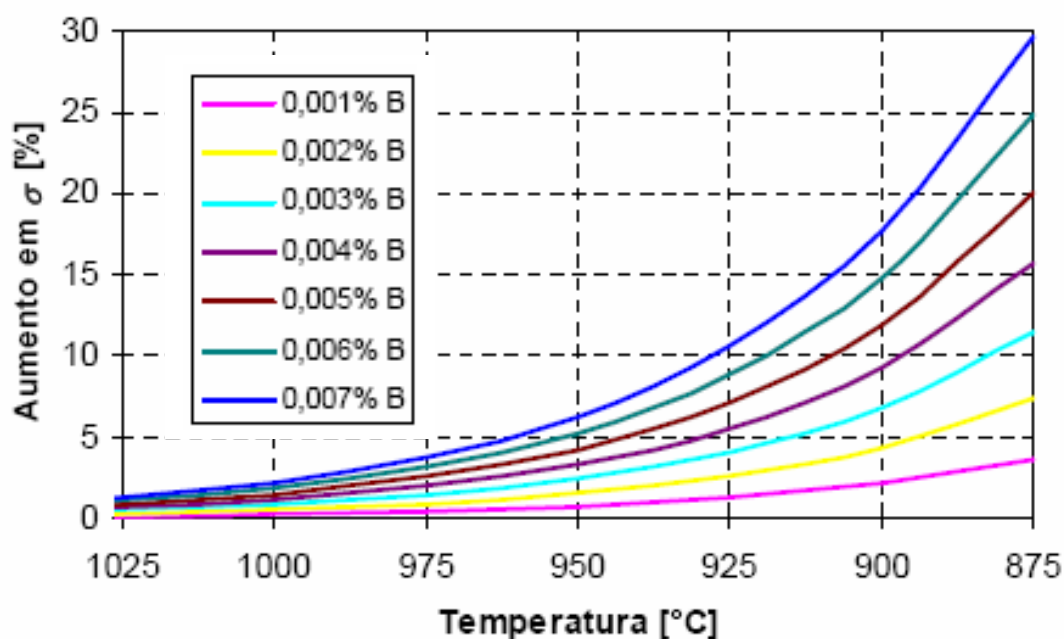


Figura 4.2.5 – Aumento na resistência à deformação a quente em função da temperatura e do teor de boro, adaptado de [43].

Embora não se tenha confirmado na literatura, o Boro, de alguma forma, contribuiu para o aumento das propriedades mecânicas medidas nos ensaios de tração a quente da liga I em relação à II. Contudo, o ensaio de tração não explica os mecanismos para essa contribuição. Até o presente momento, não existem na literatura científica referências que expliquem a contribuição desse elemento de liga em aços Cr-Mo e/ou Cr-W.

4.3 Ensaio de fluência

A Tabela 4.3.1 apresenta os resultados obtidos pelos ensaios de fluência e os correspondentes valores do parâmetro de Larson-Miller (PLM), considerando a constante $C=19,95$ [29]. Para a realização desses ensaios, as amostras foram expostas a uma temperatura de 600°C e carga de 150MPa.

Tabela 4.3.1 – Resultados dos ensaios de fluência.

Liga	Condição	Amostra	Tempo para a ruptura (h)	Deformação (%)	PLM
I	NR ^a	1 ^c	2044,26	2,02	20309
		2 ^c	2137,56	2,58	20326
		3	1003,50	7,70	20040
		Média	1728,4	4,1	-
		Des. Pad.	629,5	3,1	-
II	NR ^a	1 ^c	1340,74	2,26	20149
		2 ^c	919,01	4,32	20006
		3	1449,67	2,02	20179
		Média	1236,5	2,9	-
		Des. Pad.	280,3	1,3	-
I	ENV ^b	1	1125,49	6,20	20083
		2	1331,08	4,30	20147
		3	2373,5	1,88	20366
		Média	1610,0	4,1	-
		Des. Pad.	669,1	2,2	-
II	ENV ^b	1	1722,22	5,46	20244
		2	618,51	6,15	19856
		3	1429,27	2,18	20174
		Média	1256,7	4,6	-
		Des. Pad.	571,7	2,1	-

^a Condição normalizada/revenida.

^c Ensaios realizados por LISBOA [33].

^b Condição envelhecida.

Foi realizado um teste de significância com os resultados obtidos nos ensaios de fluência, utilizando o programa computacional *STATISTICA*, o qual empregou o conceito da *Tabela ANOVA* e o *Teste de TUKEY*. O objetivo dessa avaliação foi verificar se há diferenças significativas, ao nível estatístico, dos tempos de ruptura por fluência das ligas pesquisadas neste trabalho. A *Tabela ANOVA* apresenta, de uma maneira generalizada, os principais parâmetros estatísticos de um teste de significância. O *Teste de TUKEY* faz uma comparação entre as condições de ensaio apresentando os valores de p . O valor de p indica se haverá diferença entre os resultados. Para um nível de significância de 5%, para todo p maior que 0,05 não há diferença significativa entre as condições. Caso contrário, há diferença significativa entre os resultados. A Tabela 4.3.2 apresenta a *Tabela ANOVA* referente aos tempos de ruptura obtidos nos ensaios de fluência. A Tabela 4.3.3 apresenta os valores obtidos pelo *Teste de TUKEY*. A Figura 4.3.1 compara, estatisticamente, os tempos de ruptura por fluência das liga I e II sob as condições normalizada/revenida e envelhecida.

Tabela 4.3.2 – Tabela ANOVA dos tempos de ruptura obtidos pelos ensaios de fluência.

	SQ	GL	MQ	F	p
Interceptor	25326982	1	25326982	84,14012	0,000016
Liga	510514	1	510514	1,69601	0,229051
Condição	10565	1	10565	0,03510	0,856050
Liga*Condição	18936	1	18936	0,06291	0,808278
Error	2408077	8	301010	-	-

Legenda:

SQ: Soma dos quadrados;

GL: Graus de liberdade;

MQ: Média dos quadrados;

F: Valor que mede quantas vezes a variabilidade das médias das amostras é maior que a variabilidade amostral;

p: Nível mais alto para o qual ainda não se rejeitará a hipótese nula para um dado conjunto de dados.

Tabela 4.3.3 – Valores de p obtidos pelo Teste de TUKEY.

Condição	NR-I	ENV-I	NR-II	ENV-II
NR-I	-	0,988973	0,700510	0,725168
ENV-I	0,988973	-	0,857865	0,876996
NR-II	0,700510	0,857865	-	0,999967
ENV-II	0,725168	0,876996	0,999967	-

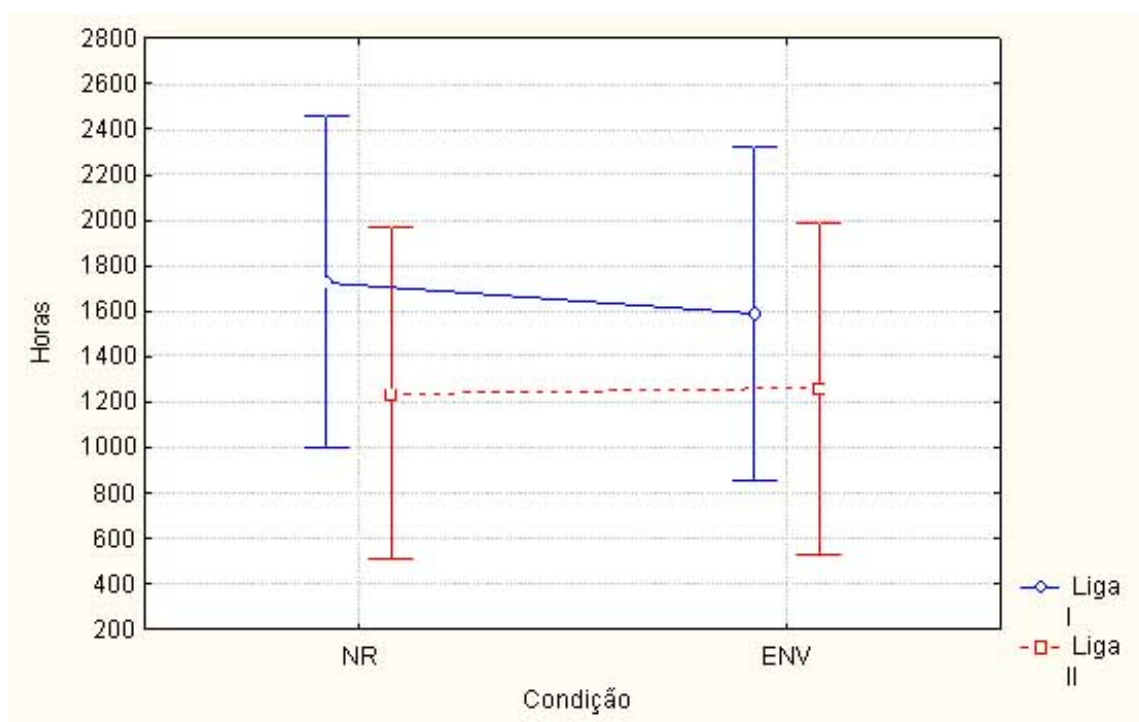


Figura 4.3.1 – Comparação estatística, a um nível de significância de 5%, dos tempos de ruptura por fluência das ligas I e II sob as condições normalizada/revenida (NR) e envelhecida (ENV).

Como nenhum dos valores de p obtidos pelo *Teste de TUKEY* foi inferior a 0,05, não há diferença estatística entre os tempos de ruptura por fluência das ligas pesquisadas neste trabalho.

Entretanto, é importante destacar que somente três amostras é um número muito reduzido para garantir uma boa confiabilidade nos resultados de um teste de significância. Além desse fator, a variação entre os tempos de ruptura por fluência é muito grande, e o teste de significância é altamente influenciado pela variação dos resultados. Provavelmente, para garantir uma alta confiabilidade nessa análise, o campo amostral dos ensaios de fluência deveria ser aumentado a uma quantidade de dez amostras por condição, contudo, isso seria impraticável devido ao longo tempo de ruptura dos corpos de prova, impossibilitando a conclusão deste trabalho em tempo hábil.

Desconsiderando o teste de significância e considerando as limitações dos ensaios de fluência, a Tabela 4.3.1 e a Figura 4.3.1 mostram que a liga I, condição normalizada/revenida, apresentou um tempo médio de ruptura por fluência superior à II, sob a mesma condição. Essa diferença pode ser considerada um indicativo para a contribuição do Boro no aumento da resistência à fluência nos aços 2,25Cr-1,5W.

Os resultados apresentados na Tabela 4.3.1 mostram que não houve uma diferença marcante no tempo médio de ruptura por fluência das amostras sob a condição normalizada/revenida em comparação com as da condição envelhecida, tanto para a liga I quanto para a II.

Apesar dos resultados obtidos nos ensaios de tração a quente terem revelado maiores propriedades mecânicas das amostras envelhecidas em relação às amostras normalizadas/revenidas, verificou-se que, nos ensaios de fluência, o tempo de ruptura dos corpos de prova sob a condição envelhecida não foi superior à condição normalizada/revenida, ou seja, o aumento das propriedades mecânicas observados durante os ensaios de tração pela ação do envelhecimento artificial não refletiu diretamente em um aumento da resistência à fluência das ligas pesquisadas neste trabalho. É importante destacar que os mecanismos envolvidos nos ensaios de tração são diferentes dos envolvidos nos ensaios de fluência.

Conforme descrito na seção 4.2, a formação de precipitados nas ligas pesquisadas contribuiu para o aumento das propriedades mecânicas medidas nos ensaios de tração, pois a resistência mecânica é o resultado da competição entre o endurecimento por solução sólida e o endurecimento por precipitação, sendo ambos os mecanismos eficazes em barrar a movimentação das discordâncias.

Nos ensaios de ruptura por fluência, os mecanismos são assistidos por difusão. Assim como nos ensaios de tração, ocorre a movimentação de discordâncias, porém essa movimentação nos ensaios de fluência é favorecida fortemente pela escalagem de discordâncias e pelo seu deslizamento cruzado. Apesar dos precipitados serem barreiras para a movimentação das discordâncias, para sua formação e coalescimento há a retirada de grande quantidade de elementos de liga presentes em solução sólida, diminuindo a resistência à fluência por esse tipo de endurecimento. Além desse fator, com o coalescimento de precipitados, há um aumento de interfaces matriz-precipitados, principalmente nos contornos de grão, o que favorece a ruptura por fluência, visto que áreas próximas ao contorno de grão irão oferecer menor quantidade de barreiras à movimentação das discordâncias, aumentando a probabilidade de ocorrer deformação por deslizamento e deslizamento dos contornos de grão.

As Figuras de 4.3.2 a 4.3.5 apresentam as curvas obtidas pelo ensaio de fluência. Essas figuras comprovam que não houve interrupções durante a realização dos ensaios.

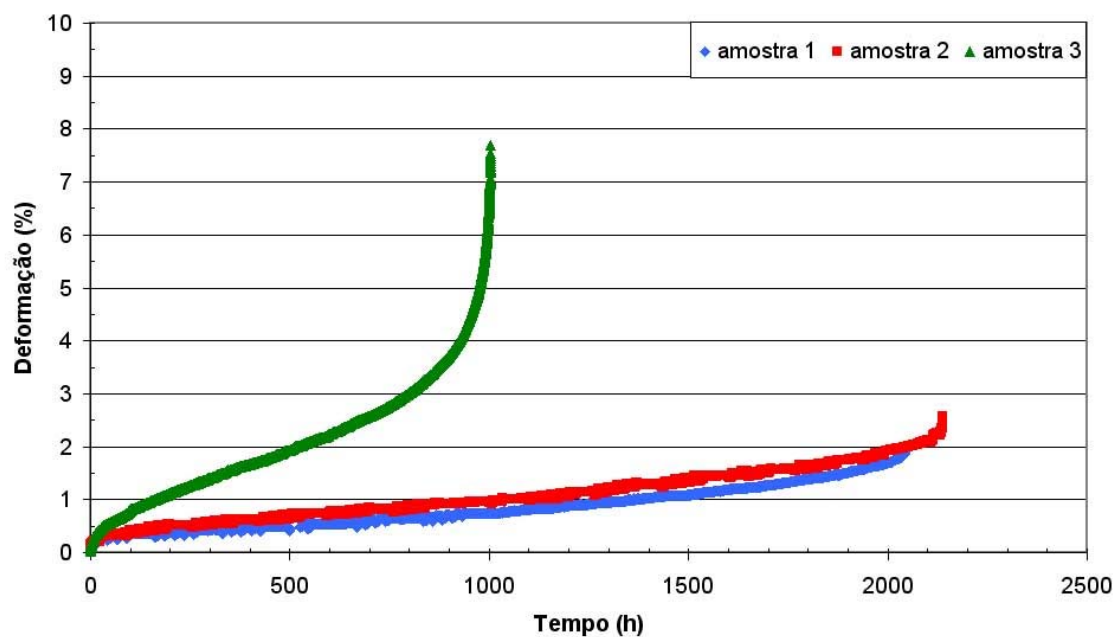


Figura 4.3.2 – Curvas de fluência das três amostras da liga I, condição normalizada/revenida.

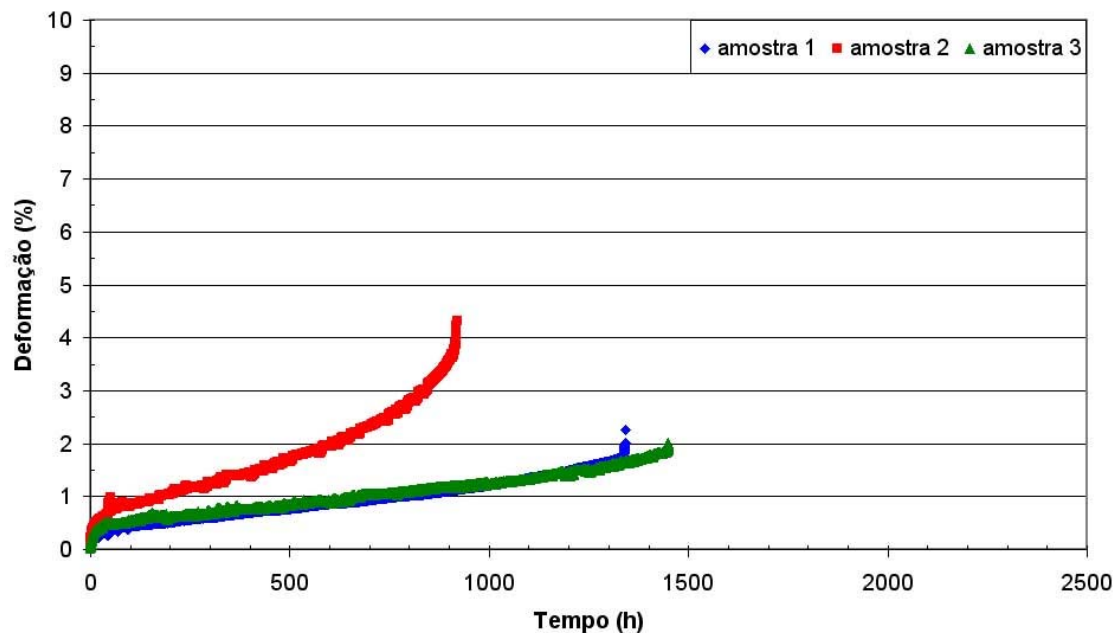


Figura 4.3.3 – Curvas de fluência das três amostras da liga II, condição normalizada/revenida.

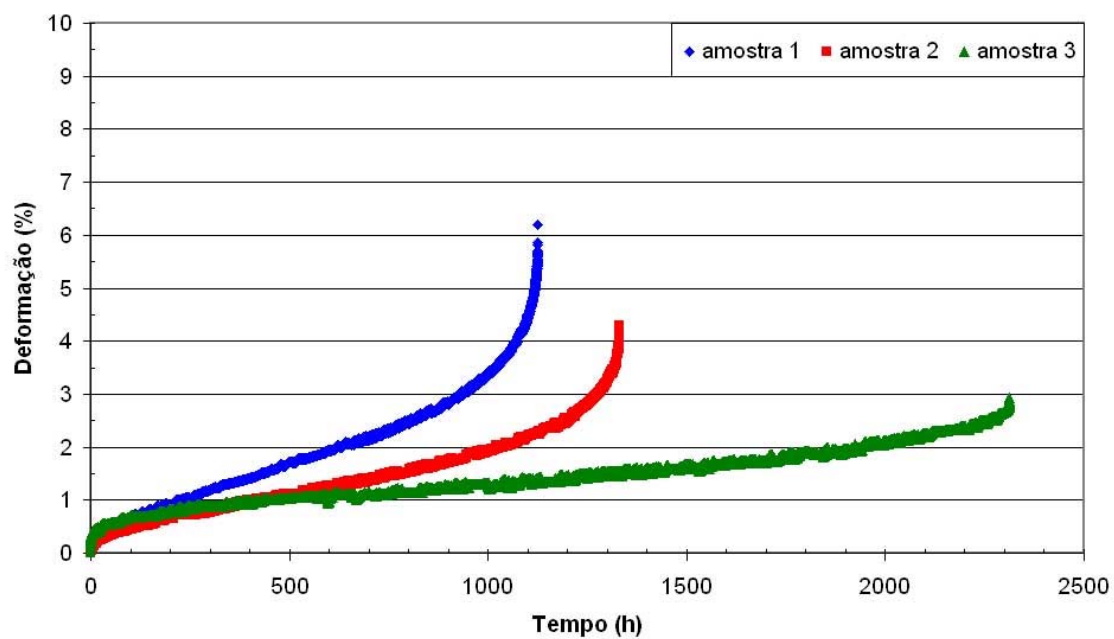


Figura 4.3.4 – Curvas de fluência das três amostras da liga I, condição envelhecida.

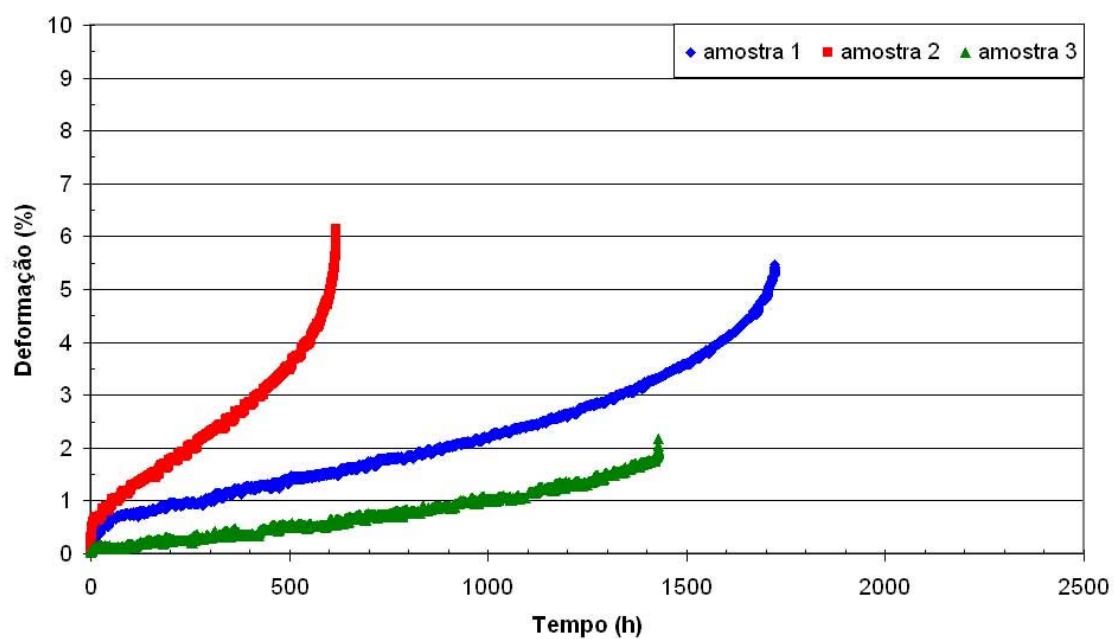


Figura 4.3.5 – Curvas de fluência das três amostras da liga II, condição envelhecida.

Em seu estudo, LISBOA [33] encontrou uma drástica diminuição dos tempos de ruptura por fluência das amostras envelhecidas à 600°C, apresentados anteriormente na Tabela 3.6.2, e atribuiu ao efeito do superenvelhecimento o motivo para essa redução. Vale ressaltar que a carga que o autor aplicou nos ensaios foi de 300MPa, ou seja, o dobro dos valores nominais empregados nas liga I e II. As condições de ensaios mais severas aplicadas pelo autor, de certo, favoreceram certos mecanismos, que podem ter contribuído para a movimentação de discordâncias, os quais não foram tão preponderantes nos ensaios realizados neste trabalho.

Ressaltando o que foi visto no capítulo 2, os convencionais aços 2,25Cr-1Mo são, ainda nos dias atuais, bastante aplicados em diversos componentes de caldeiras de usinas termelétricas. Os aços T23 foram desenvolvidos a fim de apresentarem propriedades mecânicas e de resistência à fluência superiores em relação aos convencionais aços 2,25Cr-1Mo. As ligas pesquisadas neste trabalho, com composições semelhantes ao T23, visam atender a esse nicho de aplicação. RAY e colaboradores [45] realizaram ensaios de fluência em aços 2,25Cr-1Mo (T22) os quais foram utilizados em componentes de caldeiras de plantas termelétricas durante 17 anos, a uma temperatura de 540°C e tensão de 40MPa. A Tabela 4.3.4 apresenta os resultados obtidos pelos autores.

Tabela 4.3.4 – Resultados dos ensaios de fluência realizados por RAY e colaboradores [45] para os convencionais aços 2,25Cr-1Mo.

Componente	Temperatura de ensaio (°C)	Tensão (MPa)	Tempo para ruptura (h)	PLM
Saída do Superaquecedor	700	38,7	246	21816
	650	50	1319	21340
	625	53,8	3035	21087
Saída do Superaquecedor Final	700	38,7	252	21796
	650	50	1736	21450
	625	53,8	3012	21084
Saída do Reaquecedor	700	38,7	189	21676
	650	50	1966	21501
	625	53,8	4055	21200

A Figura 4.3.6 apresenta o gráfico de tensão de ensaio em função do tempo para ocorrência de ruptura por fluência para o aço T23, em faixas de temperatura de 600°C [32] e 650°C [29]. Nesse gráfico, foram adicionados os resultados obtidos dos ensaios das liga I e II, onde se constata a equivalência dessas ligas com a T23. Também foram adicionados os resultados em ensaios de fluência de aços 2,25Cr-1Mo (T22) [45], cujas condições de ensaio já foram apresentadas na Tabela 4.3.2, verificando-se que os aços T23 e as ligas pesquisadas neste trabalho apresentam propriedades de resistência à fluência superiores à liga T22.

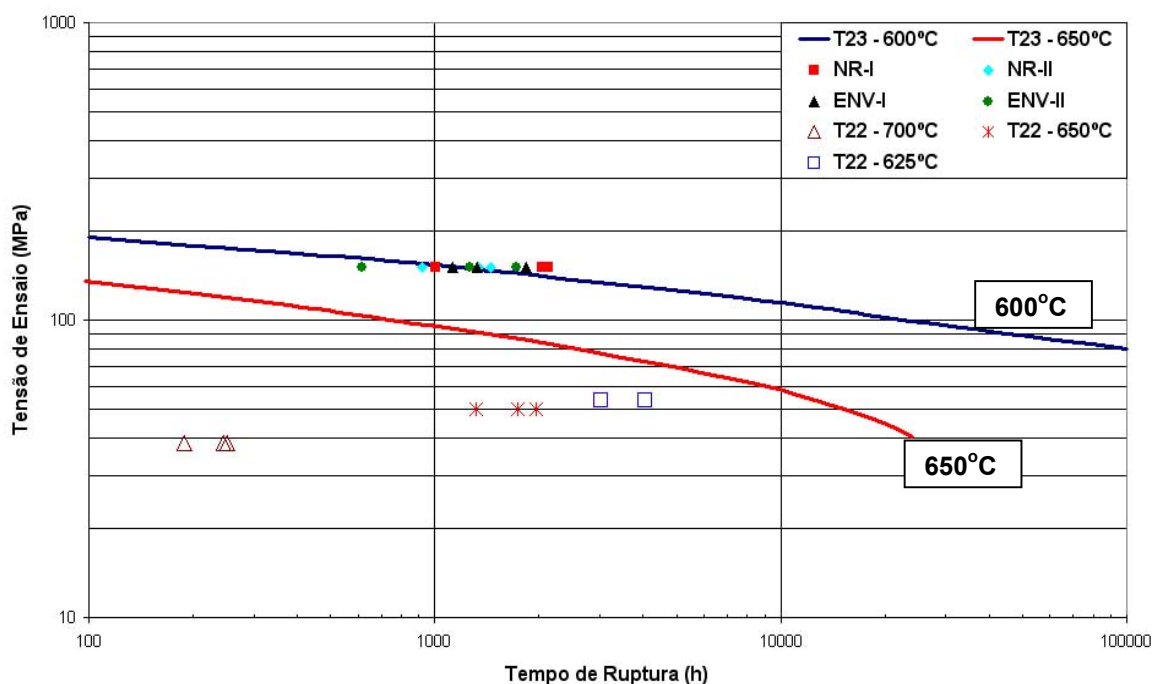


Figura 4.3.6 – Gráfico da tensão de ensaio em função do tempo de ruptura por fluência das ligas I, II e do aço T22 [45], sob a curva de tendência de resultados de fluência para o aço T23 [29, 36].

A Figura 4.3.7 apresenta um gráfico do logaritmo da tensão em função da extrapolação dos tempos para ruptura em ensaios de fluência, segundo o parâmetro de Larson-Miller (constante $C=19,95$) para o aço T23 [29]. A fim de se comparar as propriedades de resistência à fluência, foram adicionados nesse gráfico os resultados apresentados na Tabela 4.3.1, indicando, desta forma, a compatibilidade das ligas I e II com o aço T23. Além dessa comparação, adicionaram-se também os dados da Tabela 4.3.4, comprovando, novamente, a superioridade das ligas I e II em relação aos convencionais aços 2,25Cr-1Mo (T22).

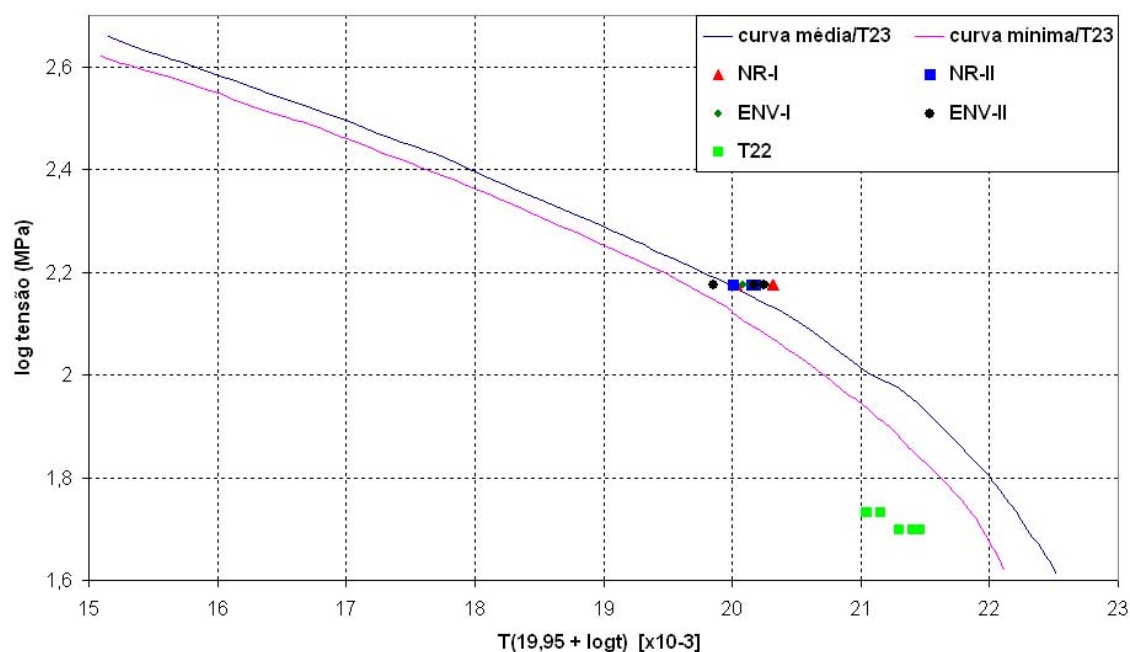


Figura 4.3.7 – Gráfico da tensão em função do parâmetro de Larson-Miller das amostras pesquisadas neste trabalho e dos aços T22 [45], considerando as curvas média e mínima para o aço T23 [29].

Analisando as Figuras 4.3.6 e 4.3.7, verifica-se que a liga I, na condição normalizada/revenida, apresentou melhor desempenho sob condições de fluência em relação à II. Por sua vez, uma amostra envelhecida da liga II apresentou a menor resistência à fluência em relação às demais. Somente com os resultados dos ensaios mecânicos não é possível justificar o comportamento observado dessas ligas. Contudo, de alguma maneira, os resultados mostram que o Boro contribuiu para o aumento das propriedades mecânicas das ligas pesquisadas neste trabalho. Os resultados das análises microestruturais, que serão apresentados nas próximas seções, visam correlacionar o efeito da adição de Boro nas ligas 2,25Cr-1,5W com o aumento das propriedades mecânicas e de resistência à fluência.

4.4 Microscopia ótica

As Figuras de 4.4.1 a 4.4.3 apresentam as micrografias da liga I sob a condição normalizada/revenida. Nessas imagens, observa-se que a estrutura metalográfica é composta por bainita, sendo verificada a presença de carbonetos tanto no interior dos grãos como nos contornos de grão. KLUEH e colaboradores [46] também identificaram microestruturas bainíticas em aços 3Cr-3WV e 3Cr-3WVTa, o que corrobora para essa afirmação.

As Figuras 4.4.4 a 4.4.6 apresentam as microestruturas da liga I após a realização do envelhecimento artificial à temperatura de 600°C durante 1000h. Os resultados das análises em microscopia ótica mostram que a microestrutura permaneceu bainítica em relação à condição normalizada/revenida.

Fazendo comparações entre as Figuras 4.4.2 e 4.4.5 e entre as Figuras 4.4.3 e 4.4.6, verifica-se que, embora não tenha sido realizada uma análise quantitativa, ocorreu o crescimento no tamanho de grão das amostras envelhecidas em relação às amostras sob a condição normalizada/revenida. Além dessa observação, percebe-se que ocorreu o coalescimento dos precipitados em toda a estrutura das amostras da condição envelhecida, principalmente nos contornos de grão, visto que estes se apresentaram mais decorados nas micrografias.

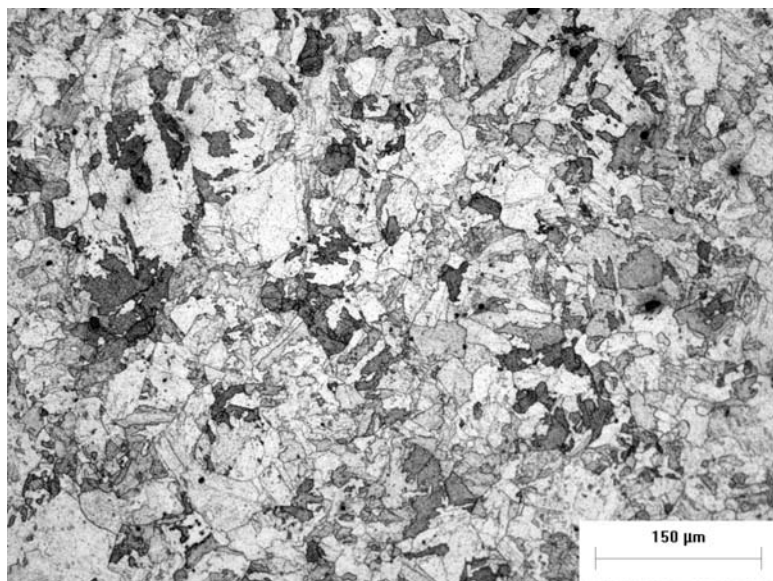


Figura 4.4.1 – Microscopia ótica da liga I, condição normalizada e revenida, ampliação original de 200X. Ataque: Villela.

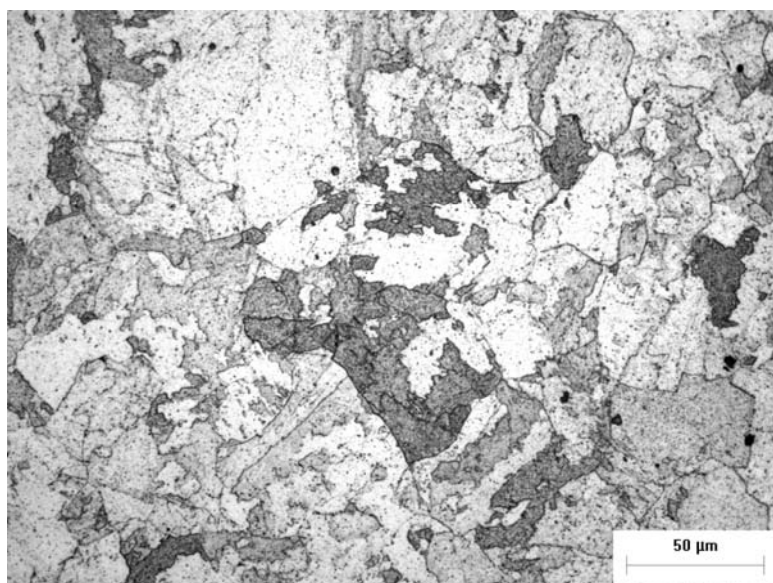


Figura 4.4.2 – Microscopia ótica da liga I, condição normalizada e revenida, ampliação original de 500X. Ataque: Villela.

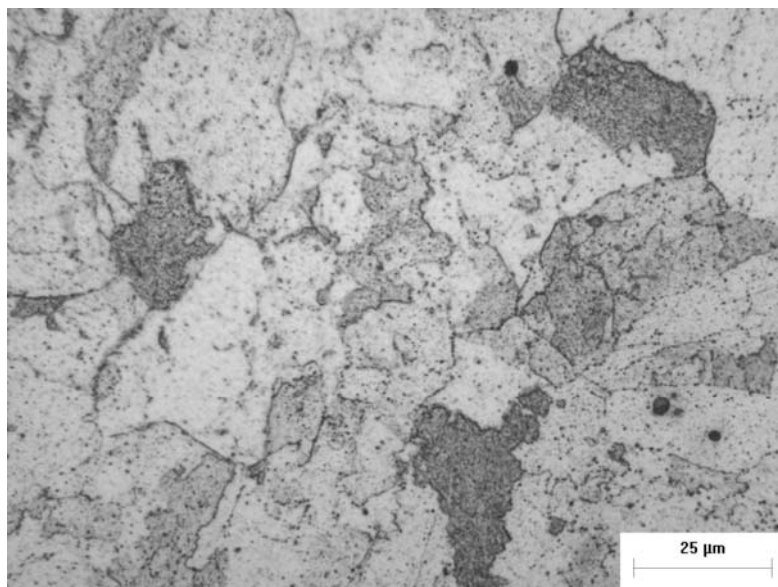


Figura 4.4.3 – Microscopia ótica da liga I, condição normalizada e revenida, ampliação original de 1000X. Ataque: Villela.

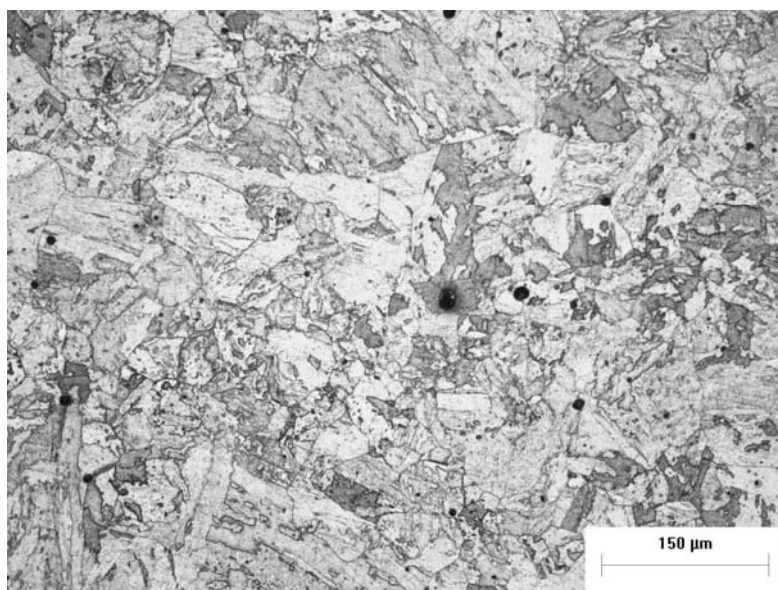


Figura 4.4.4 – Microscopia ótica da liga I, condição envelhecida, ampliação original de 200X. Ataque: Villela.

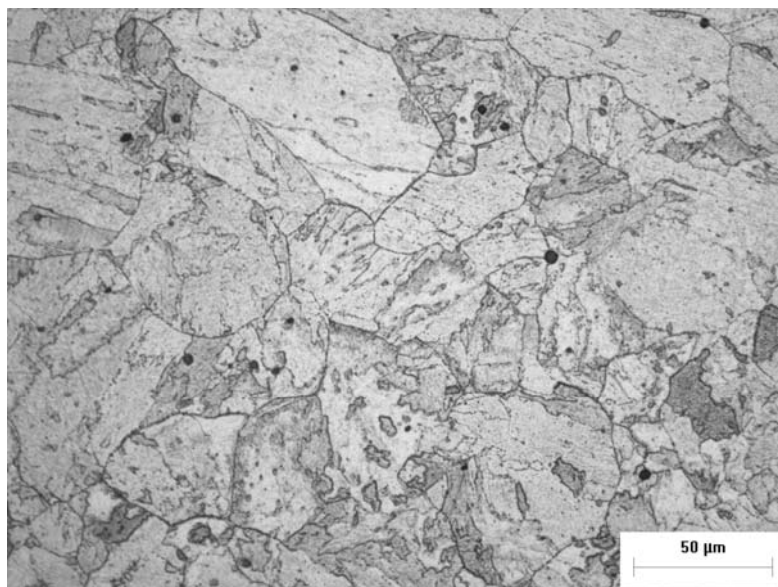


Figura 4.4.5 – Microscopia ótica da liga I, condição envelhecida, ampliação original de 500X. Ataque: Villela.

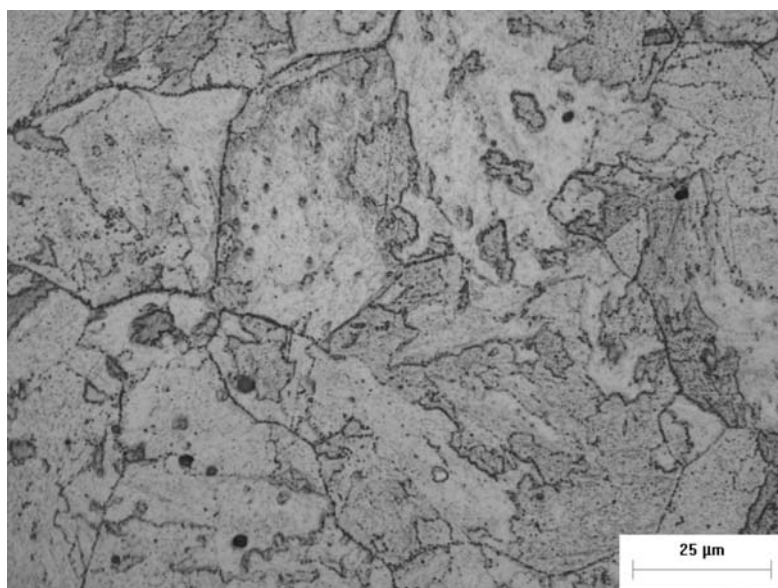


Figura 4.4.6 – Microscopia ótica da liga I, condição envelhecida, ampliação original de 1000X. Ataque: Villela.

Assim como na liga I, a análise microestrutural da liga II revelou uma estrutura bainítica, com um grande índice de precipitação de carbonetos presentes tanto no interior como nos contornos de grão. As Figuras de 4.4.7 a 4.4.9 apresentam as microestruturas da liga II na condição normalizada/revenida.

Figuras de 4.4.10 a 4.4.12 apresentam as microestruturas da liga II na condição envelhecida. Após envelhecimento à temperatura de 600°C durante 1000h, assim como na liga I, as análises em microscopia ótica mostram que a microestrutura permaneceu bainítica na liga II em comparação à condição normalizada/revenida.

As mesmas observações feitas na liga I valem para a II: aumento no tamanho de grão das amostras envelhecidas em relação à condição normalizada/revenida e coalescimento dos precipitados em toda a estrutura, principalmente nos contornos de grão, devido aos contornos de grão se apresentarem mais decorados.

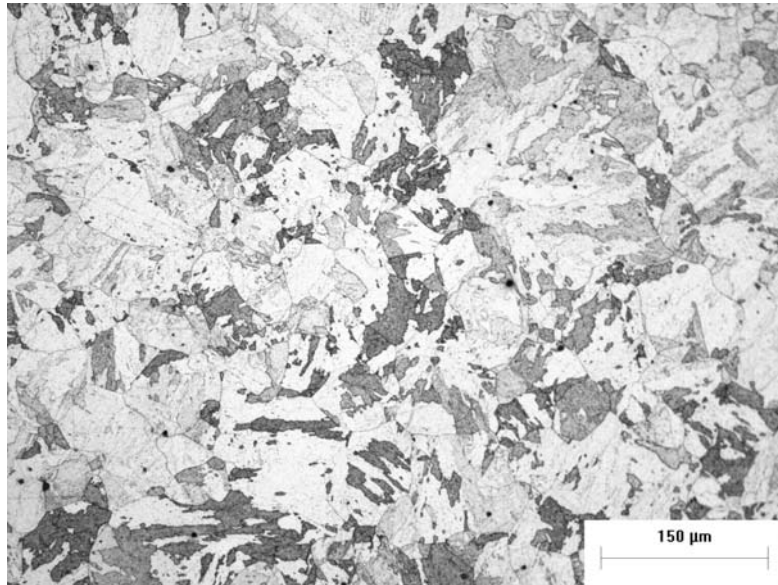


Figura 4.4.7 – Microscopia ótica da liga II, condição normalizada e revenida, ampliação original de 200X. Ataque: Villela.

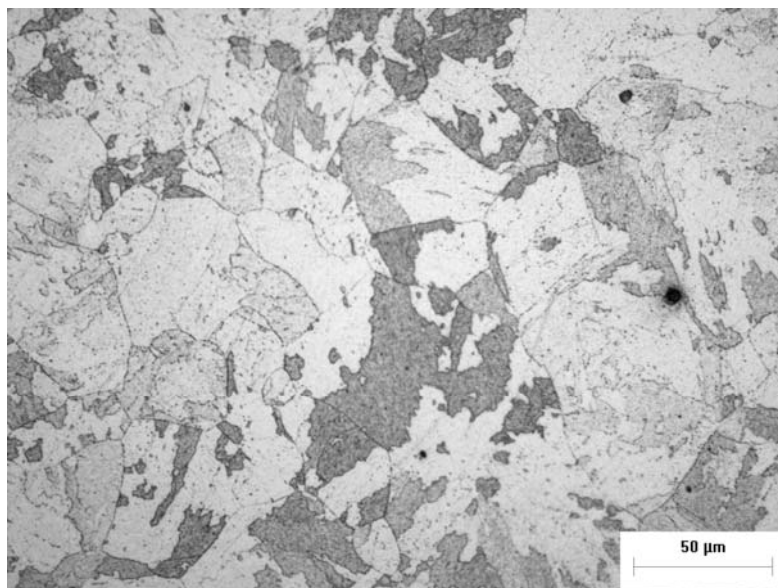


Figura 4.4.8 – Microscopia ótica da liga II, condição normalizada e revenida, ampliação original de 500X. Ataque: Villela.

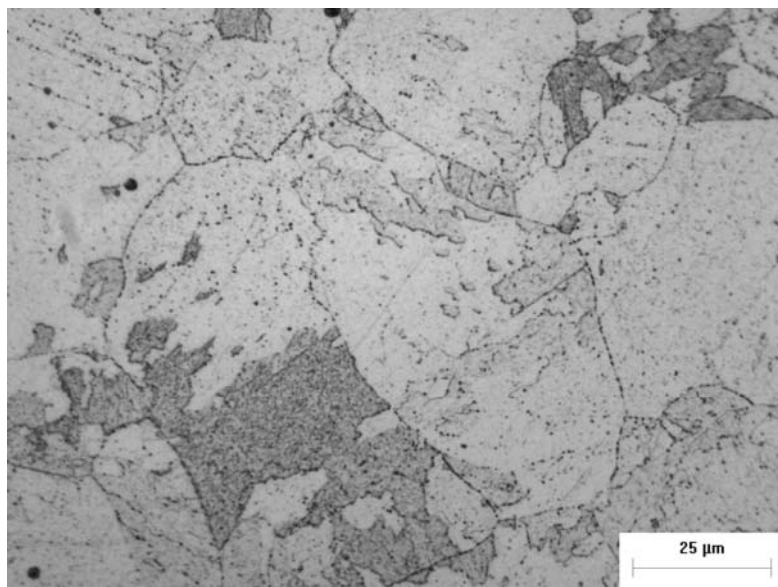


Figura 4.4.9 – Microscopia ótica da liga II, condição normalizada e revenida, ampliação original de 1000X. Ataque: Villela.

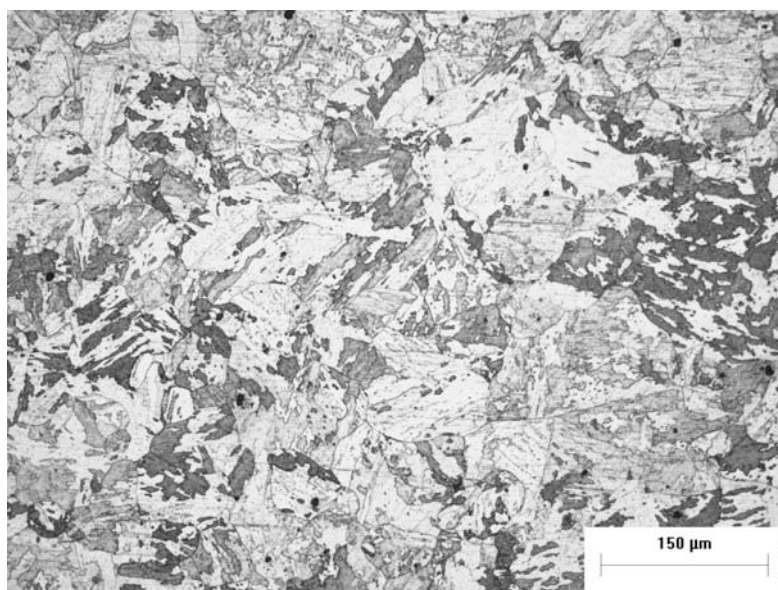


Figura 4.4.10 – Microscopia ótica da liga II, condição envelhecida, ampliação original de 200X. Ataque: Villela.

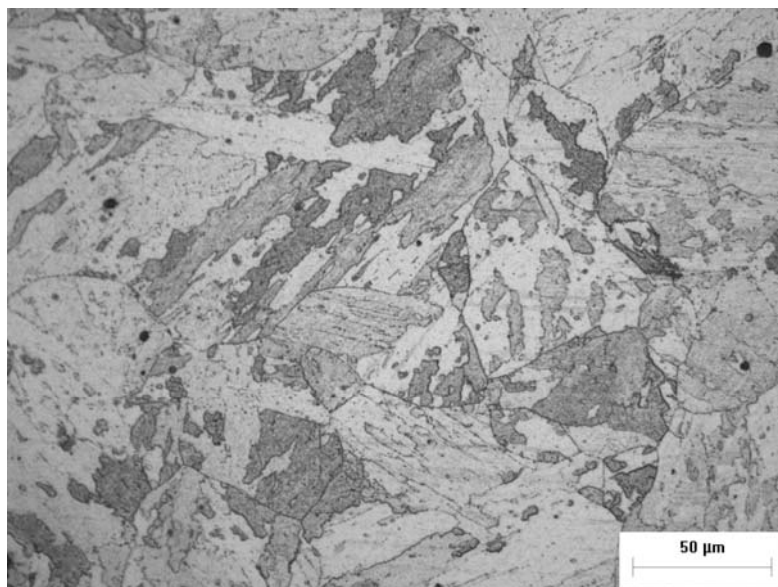


Figura 4.4.11 – Microscopia ótica da liga II, condição envelhecida, ampliação original de 500X. Ataque: Villela.

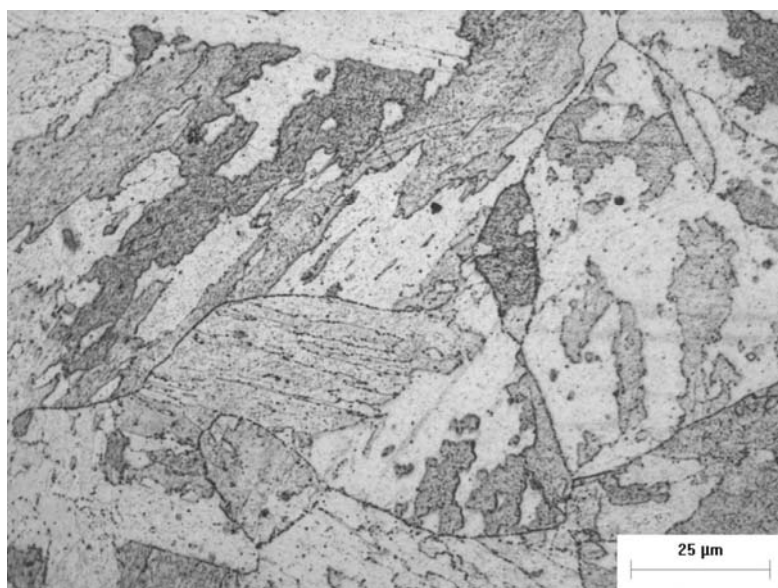


Figura 4.4.12 – Microscopia ótica da liga II, condição envelhecida, ampliação original de 1000X. Ataque: Villela.

Com o objetivo de verificar o efeito da degradação microestrutural devido à realização dos ensaios de fluência, realizaram-se análises por microscopia ótica nas seções longitudinais dos corpos de prova rompidos. As Figuras de 4.4.13 a 4.4.20 mostram que a microestrutura permaneceu bainítica, mesmo após exposição às condições estabelecidas nos ensaios de fluência. Entretanto, foi identificada a presença de trincas e vazios intergranulares de fluência em todas as amostras observadas. Cabe ressaltar que, próximo às áreas de ruptura, a concentração dessas discontinuidades foi maior do que em áreas distantes dessa região. Segundo mencionado na seção 4.3, a precipitação preferencial nos contornos de grão pode contribuir para o mecanismo de deslizamento dos contornos de grão, provocando o surgimento das trincas intergranulares de fluência e, como pôde ser visualizado nas micrografias anteriores, o coalescimento dos precipitados ocorreu principalmente nos contornos de grão das liga I e II.

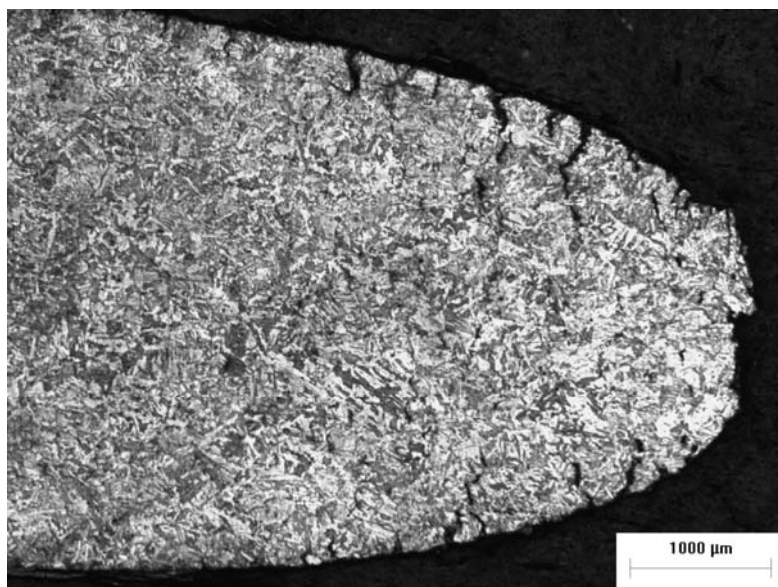


Figura 4.4.13 – Microscopia ótica do corpo de prova rompido após ensaio de fluência, liga I, na condição normalizada e revenida, ampliação original de 25X. Ataque: Villela.

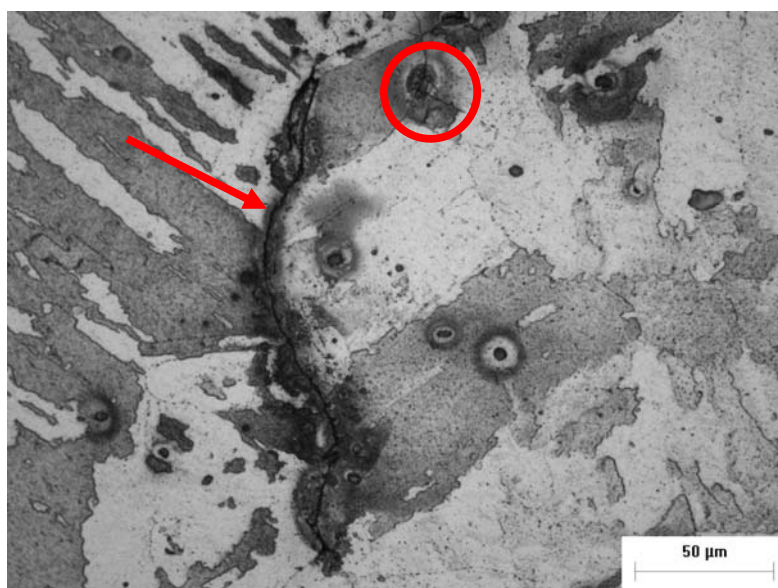


Figura 4.4.14 – Microscopia ótica do corpo de prova rompido após ensaio de fluência, liga I, na condição normalizada e revenida, ampliação original de 500X. As setas em vermelho indicam as trincas de fluência e as áreas circuladas, os vazios de fluência presentes nas amostras. Ataque: Villela.

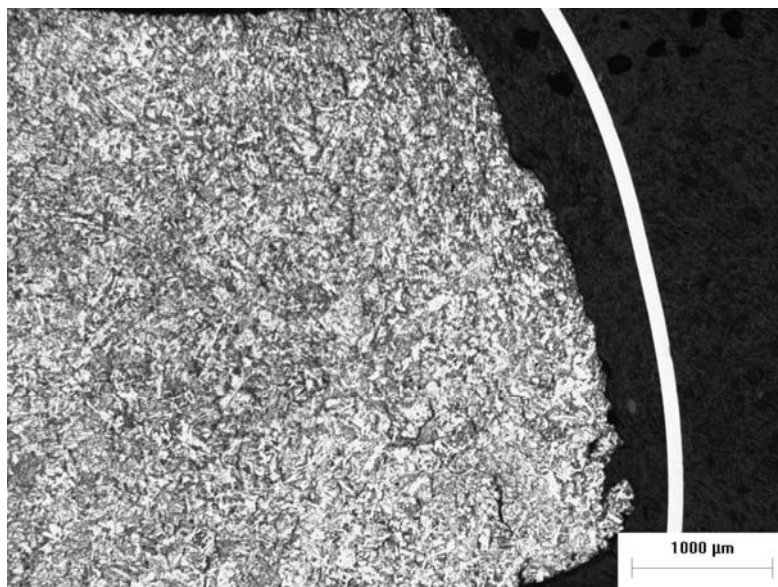


Figura 4.4.15 – Microscopia ótica do corpo de prova rompido após ensaio de fluência, liga II, na condição normalizada e revenida, ampliação original de 25X. Ataque: Villela.

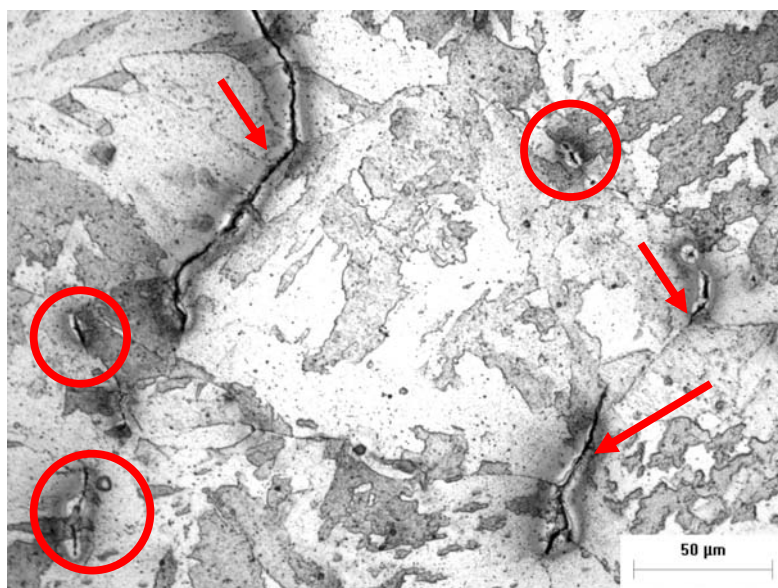


Figura 4.4.16 – Microscopia ótica do corpo de prova rompido após ensaio de fluência, liga II, na condição normalizada e revenida, ampliação original de 500X. As setas em vermelho indicam as trincas de fluência e as áreas circuladas, os vazios de fluência presentes nas amostras. Ataque: Villela.

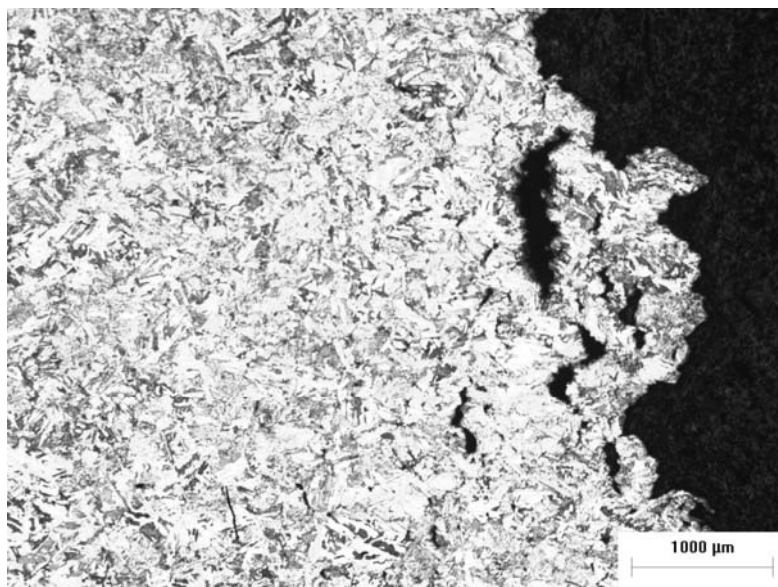


Figura 4.4.17 – Microscopia ótica do corpo de prova rompido após ensaio de fluência, liga I, na condição envelhecida, ampliação original de 25X. Ataque: Villela.

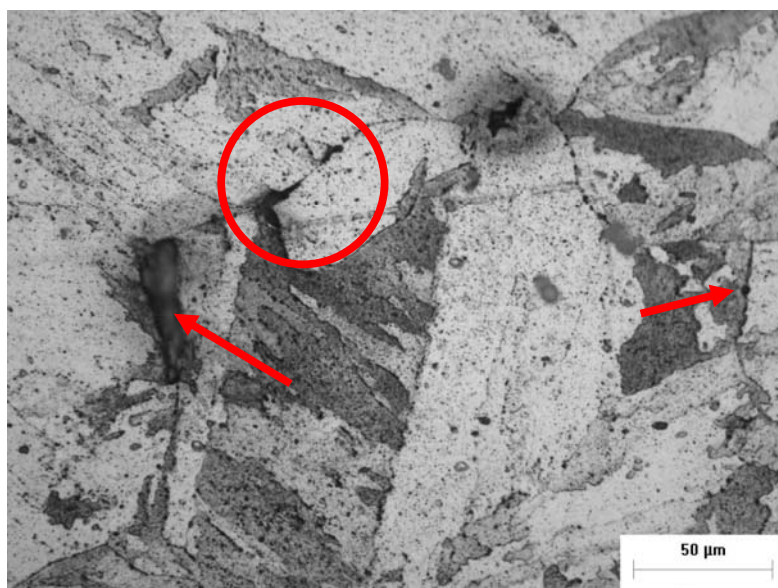


Figura 4.4.18 – Microscopia ótica do corpo de prova rompido após ensaio de fluência, liga I, na condição envelhecida, ampliação original de 500X. As setas em vermelho indicam as trincas de fluência e as áreas circuladas, os vazios de fluência presentes nas amostras. Ataque: Villela.

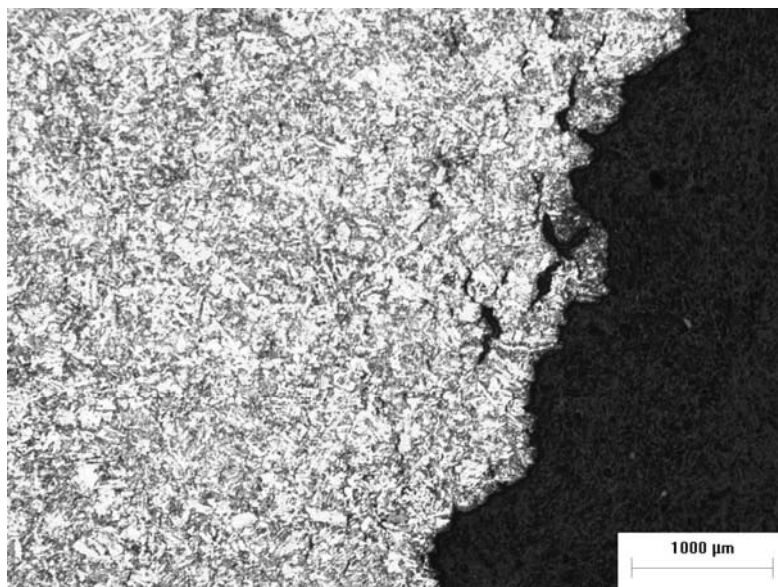


Figura 4.4.19 – Microscopia ótica do corpo de prova rompido após ensaio de fluência, liga II, na condição envelhecida, ampliação original de 25X. Ataque: Villela.

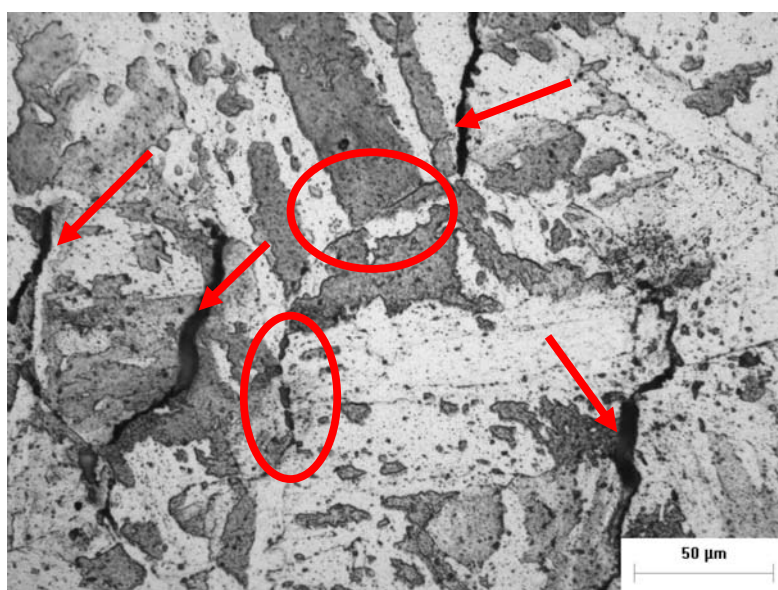


Figura 4.4.20 – Microscopia ótica do corpo de prova rompido após ensaio de fluência, liga II, na condição envelhecida, ampliação original de 500X. As setas em vermelho indicam as trincas de fluência e as áreas circuladas, os vazios de fluência presentes nas amostras. Ataque: Villela.

Como foi visto na seção 4.1, não houve expressiva variação nos resultados obtidos pelos ensaios de microdureza entre as condições normalizada/revenida e envelhecida das duas ligas pesquisadas no presente trabalho. Da mesma maneira, as análises em microscopia ótica mostraram que a microestrutura das ligas I e II permanece bainítica, mesmo após envelhecimento artificial e degradação por fluência.

Segundo descrito na seção 4.1, a literatura reporta trabalhos [28, 40, 41] que correlacionam a variação na medição de dureza com a perda de resistência à fluência em aços. Paralelamente, TOFT e MARSDEN [47] correlacionam o nível de esferoidização em uma estrutura ferrita-perlita com a diminuição da resistência à fluência da liga. Para fins práticos, como por exemplo, avaliação estrutural de caldeiras de plantas termelétricas, essas duas metodologias são consideravelmente úteis, visto as limitações das análises em campo.

Para os aços estudados neste trabalho, essas duas metodologias de avaliação não são sugeridas, devido à pequena variação nos resultados obtidos. LISBOA [33] corrobora essa afirmação, visto que, embora o autor tenha constatado uma drástica redução nos tempos de ruptura por fluência dos corpos de prova das amostras envelhecidas em comparação às novas, não verificou variações nos resultados de dureza Vickers (HV-10) nem alterações na morfologia da microestrutura bainítica, mesmo considerando longos períodos de exposição em três diferentes temperaturas de envelhecimento.

4.5 Microscopia eletrônica de varredura

Com a realização de análise microestrutural em MEV foi possível fazer uma avaliação mais detalhada da distribuição dos precipitados nas duas ligas estudadas.

As Figuras 4.5.1 a 4.5.3 apresentam as microestruturas obtidas por MEV da liga I, condição normalizada/revenida, ampliações originais de 1000, 2000 e 5000X. Nessas figuras, verifica-se a estrutura bainítica da amostra, bem como a presença de precipitados dispersos por toda essa estrutura.

As Figuras 4.5.4 a 4.5.6 apresentam as microestruturas obtidas por MEV da liga I, condição envelhecida, ampliações originais de 1000, 2000 e 5000X. Assim como os resultados obtidos por microscopia ótica, verificou-se que as amostras analisadas em MEV apresentaram a mesma estrutura bainítica que na condição normalizada/revenida. Entretanto, constatou-se que os precipitados coalesceram em toda a estrutura das amostras sob a condição envelhecida, principalmente nos contornos de grão (mais decorados).

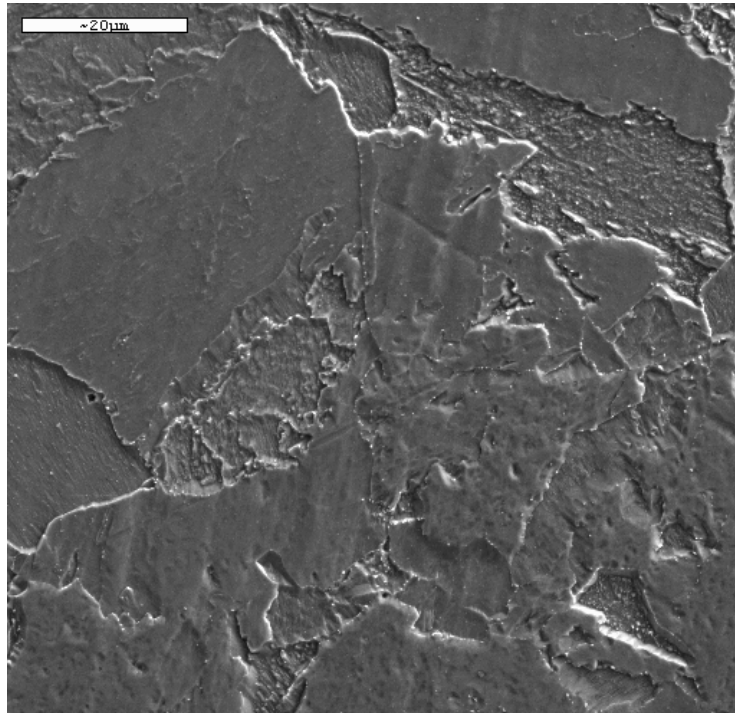


Figura 4.5.1 – Imagem de MEV da liga I, condição normalizada/revenida, ampliação original de 1000X. Ataque: Villela..

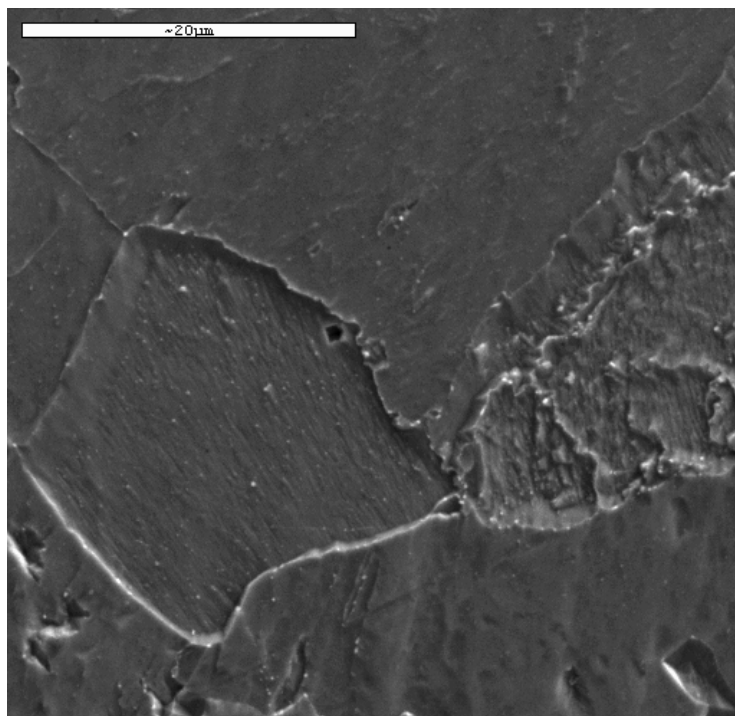


Figura 4.5.2 – Imagem de MEV da liga I, condição normalizada/revenida, ampliação original de 2000X. Ataque: Villela.

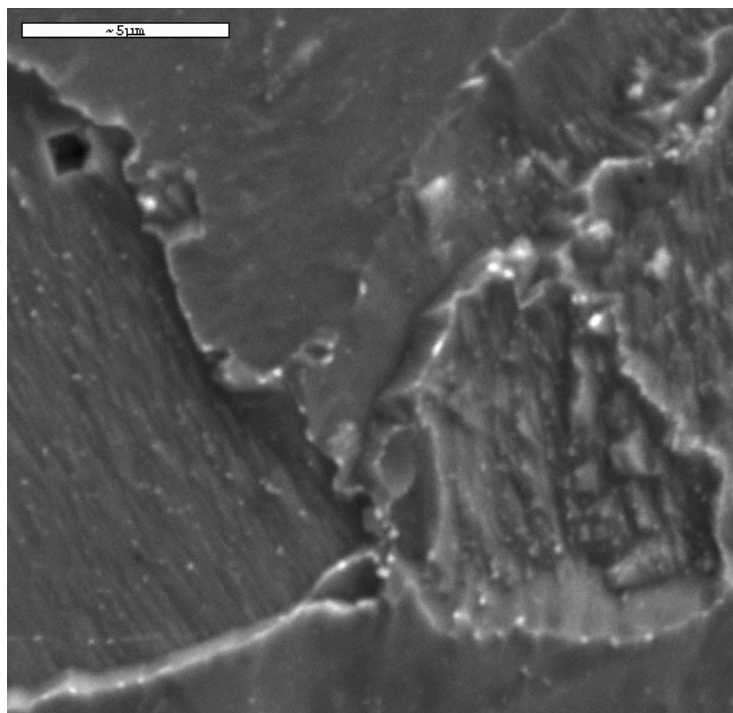


Figura 4.5.3 – Imagem de MEV da liga I, condição normalizada/revenida, ampliação original de 5000X. Ataque: Villela.

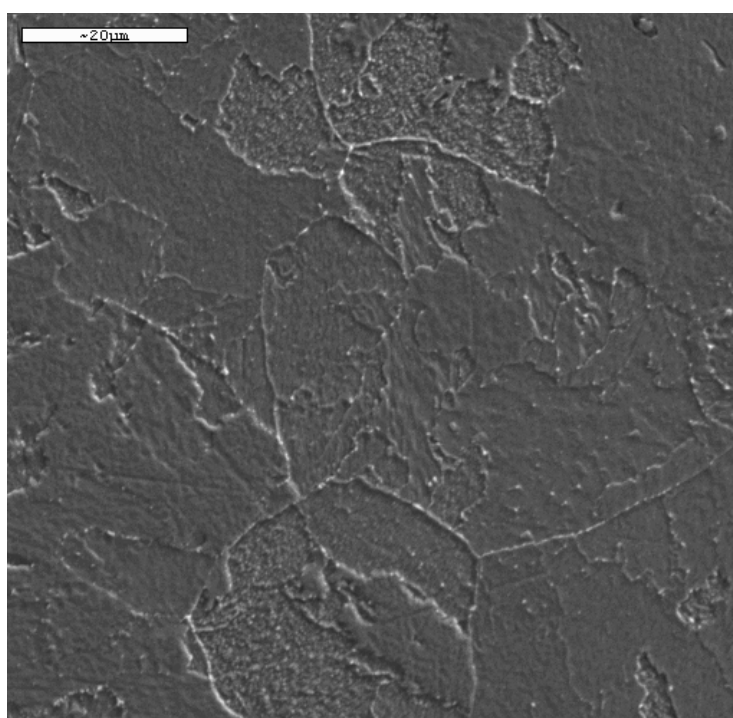


Figura 4.5.4 – Imagem de MEV da liga I, condição envelhecida, ampliação original de 1000X. Ataque: Villela.

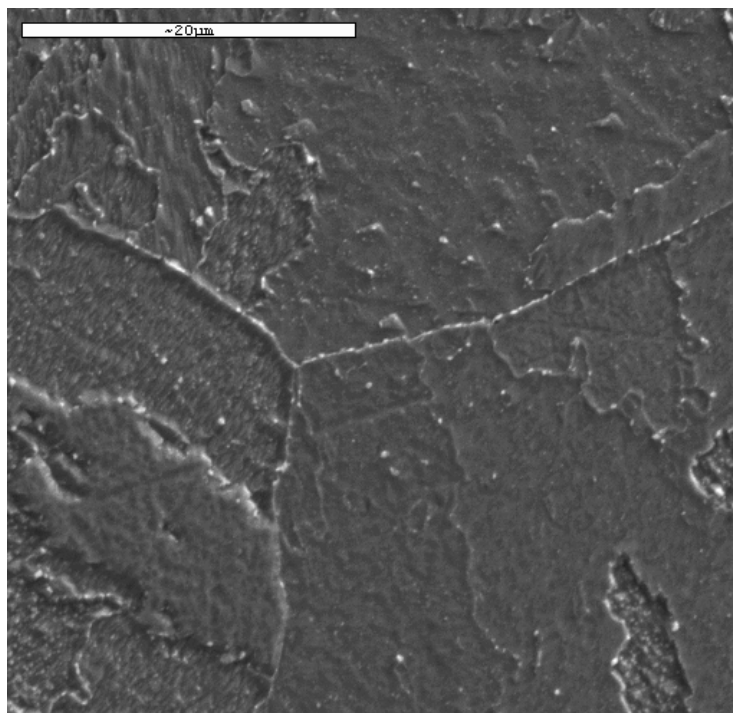


Figura 4.5.5 – Imagem de MEV da liga I, condição envelhecida, ampliação original de 2000X. Ataque: Villela.

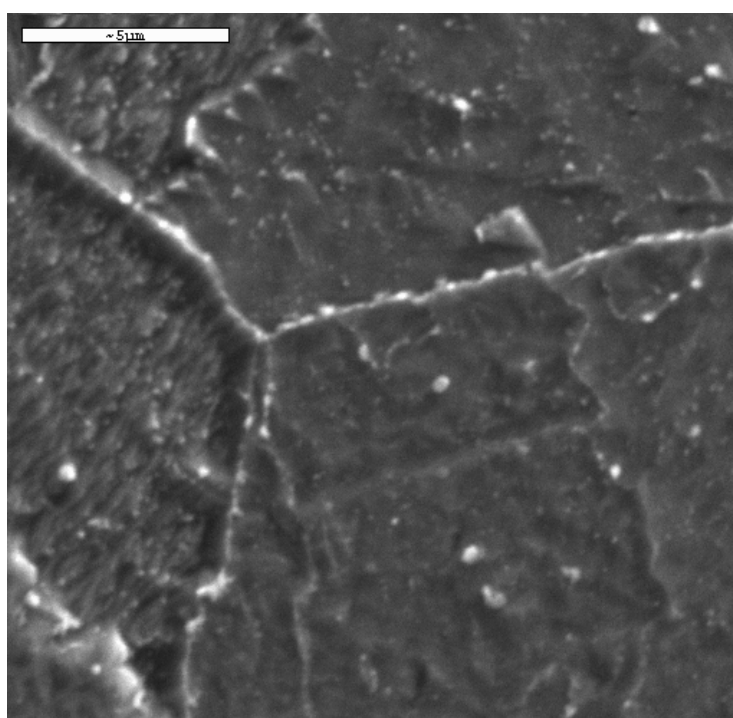


Figura 4.5.6 – Imagem de MEV da liga I, condição envelhecida, ampliação original de 5000X. Ataque: Villela.

As Figuras 4.5.7 a 4.5.9 apresentam as microestruturas obtidas por MEV da liga II, condição normalizada/revenida, ampliações originais de 1000, 2000 e 5000X. Como os resultados obtidos pelas análises em microscopia ótica, as imagens mostram uma estrutura bainítica da amostra analisada, bem como precipitados dispersos por essa estrutura.

Fazendo uma comparação entre as ligas I e II, condição normalizada/revenida, verifica-se que a liga II apresenta maior nível de precipitação, principalmente nos contornos de grão, do que a liga I.

As Figuras 4.5.10 a 4.5.11 apresentam as microestruturas obtidas por MEV da liga II, condição envelhecida, ampliações originais de 1000, 2000 e 5000X. Novamente, confirma-se que a estrutura metalográfica se manteve bainítica.

Após o envelhecimento, as análises em MEV confirmam que os precipitados coalesceram na liga II. Também é importante ressaltar que, comparando os resultados obtidos em MEV das duas ligas pesquisadas sob a condição envelhecida, as imagens mostram que o coalescimento dos precipitados na liga II foi mais intenso que na I.

Considerando que o coalescimento de carbonetos foi mais intenso na liga II que na liga I, os resultados das análises em MEV indicam que o Boro contribui para a formação de fases mais estáveis. Em seu trabalho, LISBOA [33] conclui que esse elemento de liga tem o papel de facilitar a estabilização de carbonetos mais estáveis nos contornos de grão de aços 2,25Cr-W. Além desse autor, HALD [50] afirma que a estabilização da fase $M_{23}C_6$ é favorecida pela adição de Boro em aços 9-12Cr.

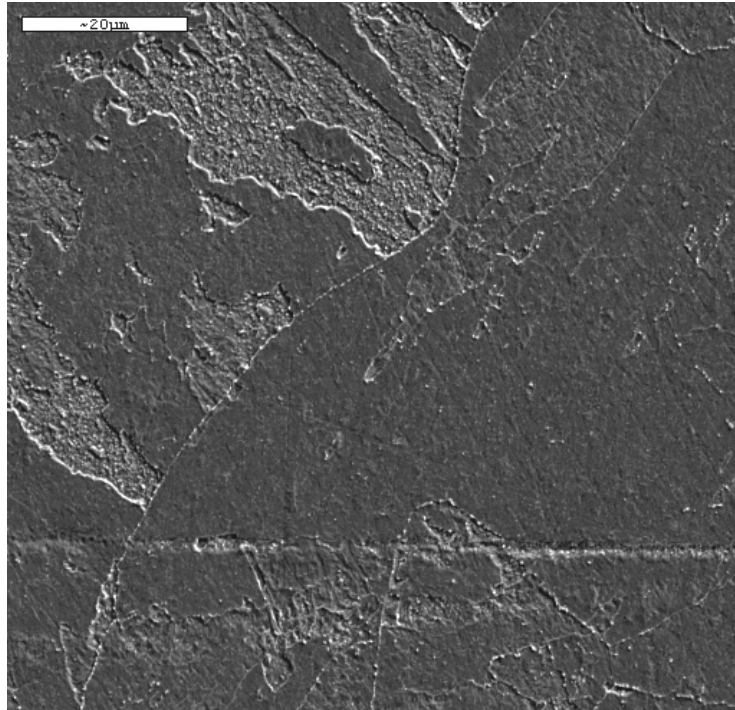


Figura 4.5.7 – Imagem de MEV da liga II, condição normalizada/revenida, ampliação original de 1000X. Ataque: Villela.

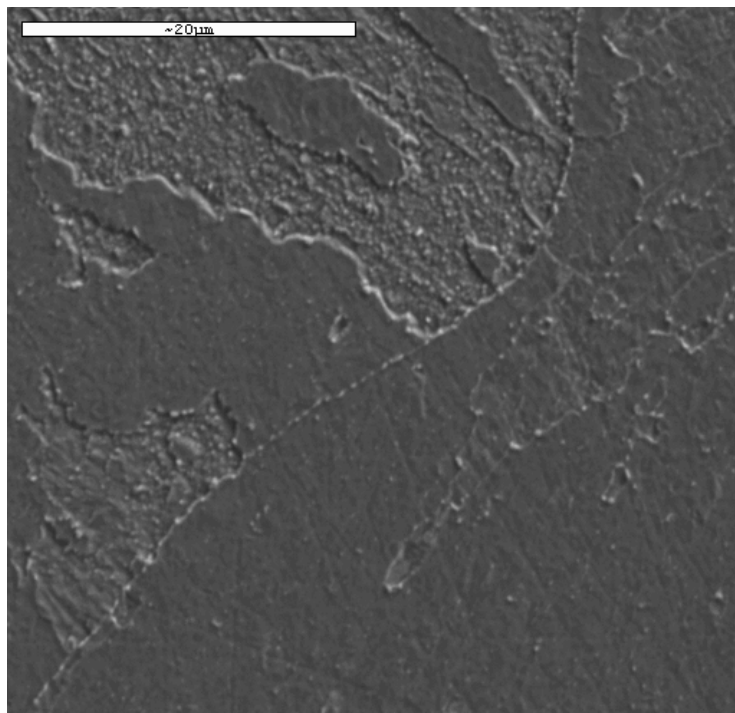


Figura 4.5.8 – Imagem de MEV da liga II, condição normalizada/revenida, ampliação original de 2000X. Ataque: Villela.

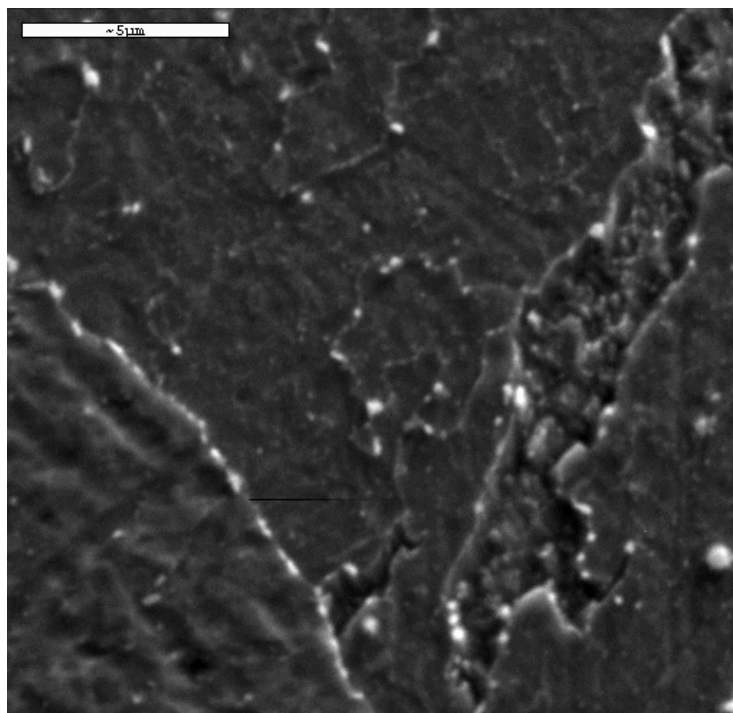


Figura 4.5.9 – Imagem de MEV da liga II, condição normalizada/revenida, ampliação original de 5000X. Ataque: Villela.

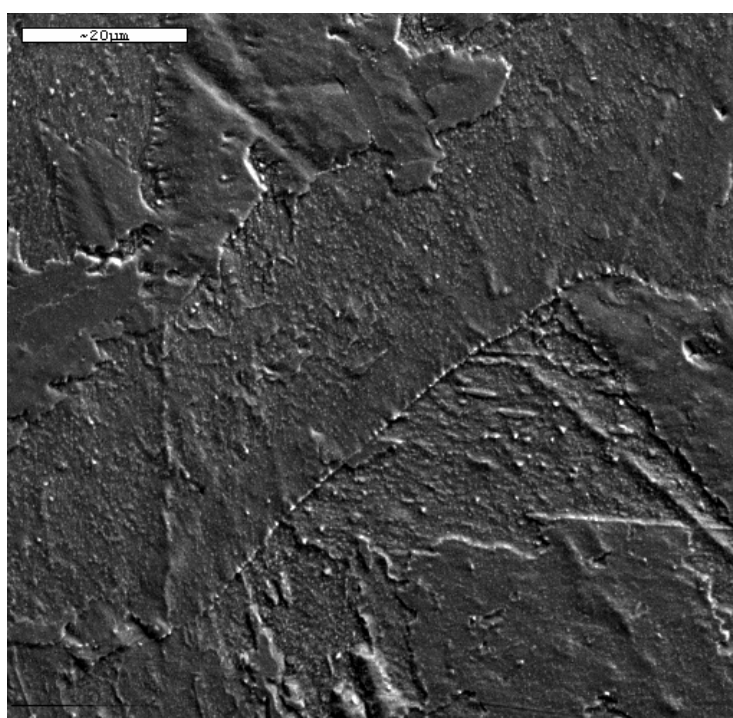


Figura 4.5.10 – Imagem de MEV da liga II, condição envelhecida, ampliação original de 1000X. Ataque: Villela.

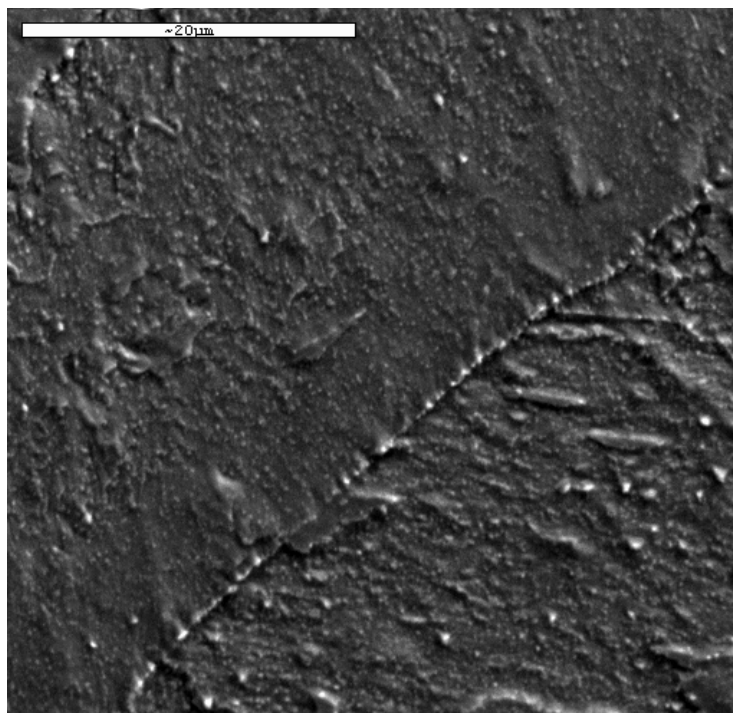


Figura 4.5.11 – Imagem de MEV da liga II, condição envelhecida, ampliação original de 2000X. Ataque: Villela.

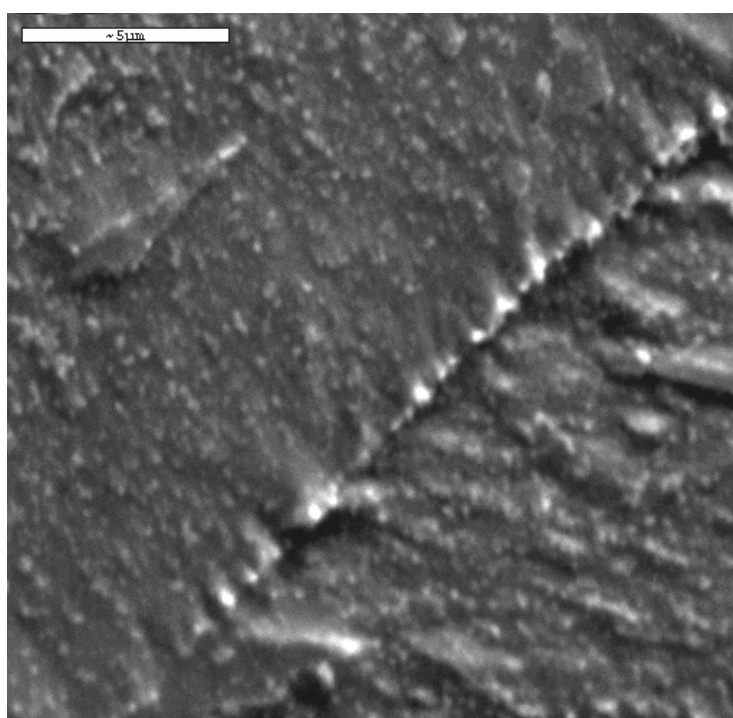


Figura 4.5.12 – Imagem de MEV da liga II, condição envelhecida, ampliação original de 5000X. Ataque: Villela.

4.6 Microscopia eletrônica de transmissão e análise por dispersão de energia de raios-X (EDS)

As amostras de precipitados extraídos por filmes de carbono da liga I, condição normalizada/revenida, revelaram a presença de precipitados com estequiometrias M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e MC, como mostra a Figura 4.6.1. As Figuras 4.6.2 a 4.6.5 apresentam os espectros de EDS dos precipitados identificados durante a análise desta liga. A identificação dos precipitados foi feita por comparação de espectros de EDS que constam na literatura [28, 29, 30], conforme foi comentado no capítulo 2. Em todas as estequiometrias analisadas, verifica-se a presença de W na composição dos precipitados.

A frequência de ocorrência dos precipitados do tipo M_7C_3 foi maior do que as duas outras estequiometrias, apresentando-se tanto na morfologia alongada como na esférica. Esta estequiometria de precipitado foi encontrada no interior e nos contornos de grão. Não houve uniformidade no tamanho desse tipo de precipitado. Aqueles de maior dimensão medem, aproximadamente, 250nm. O espectro de EDS do precipitado M_7C_3 , Figura 4.6.2, relevou W dissolvido em sua composição. Em seu trabalho, FURTADO [23] identificou precipitados com essa estequiometria em aços 2,25Cr-1Mo, Figura 4.6.6, e observou a presença de Mo presente em sua composição. Comparando os espectros de EDS entre o presente trabalho e o de FURTADO [23], para o precipitado do tipo M_7C_3 , verificar-se que a proporção relativa de Mo ao Cr em aços 2,25Cr-1Mo é cerca de 4 vezes maior que a proporção relativa de W ao Cr da liga I. Essa observação está de acordo com o trabalho de IGARASHI [29], que afirma que, em comparação ao Mo, o W é mais eficaz em permanecer presente em solução sólida em aços com teor de 2,25% de Cr.

Também foram identificados precipitados do tipo $M_{23}C_6$ na liga I, contudo somente nos contornos de grão. Possuem morfologia, predominantemente, esférica e tamanho médio de, aproximadamente, 250nm. Em trabalho realizado em aços 2,25Cr-1Mo, FURTADO [23] verificou que em precipitados $M_{23}C_6$, Figura 4.6.7, há Mo dissolvido em sua composição, e, ao comparar os espectros de EDS desse trabalho com o presente, observa-se que as proporções relativas do W e do Mo ao Cr são semelhantes.

Os precipitados do tipo MC foram identificados tanto no interior dos grãos como nos contornos de grão da liga I, condição normalizada/revenida. Possuem forma,

predominantemente, esférica e tamanho médio de cerca de 50 nm. A literatura [28,38] reporta dois tipos de precipitados com estequiometria MC: os clássicos VC e aqueles que possuem considerável presença de Nb dissolvidos em sua composição, (V, Nb)C. Durante as análises em MET, identificaram-se esses dois tipos de precipitados MC, Figuras 4.6.4 e 4.6.5, com considerável presença de W dissolvido em suas composições. Conforme já apresentado na Tabela 2.4.1, os convencionais aços 2,25Cr-1Mo (T22) não apresentam V e Nb em sua composição química, desta forma, não será possível fazer comparações entre o aço T22 e as ligas pesquisadas no presente trabalho considerando essa estequiometria de precipitado.

Segundo observado nas imagens de MEV, as análises em MET comprovaram que o envelhecimento artificial promoveu o coalescimento dos precipitados na liga I. A Figura 4.6.8 apresenta as imagens obtidas em MET de réplicas de filmes de carbono da liga I, condição envelhecida. Assim como na condição normalizada e revenida, foram identificados precipitados do tipo M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e MC após a exposição à temperatura de 600°C, durante 1000h. As Figuras 4.6.9 a 4.6.11 apresentam os espectros de EDS dos precipitados identificados em amostras da liga I. Também nesta condição se verificou a presença de W dissolvido nos precipitados identificados.

Na condição envelhecida, a estequiometria M_7C_3 teve uma frequência de ocorrência apenas ligeiramente maior que a do tipo $M_{23}C_6$. Os precipitados M_7C_3 foram encontrados no interior e nos contornos de grão da liga I, possuindo forma, predominantemente, arredondada e tamanho de precipitados variando entre 200 e 500 nm. Comparando os espectros de EDS entre as condições normalizada/revenida e envelhecida da liga I, Figuras 4.6.2 e 4.6.9, verifica-se que a proporção relativa de W ao Cr aumentou. Essa observação é coerente, visto que com o coalescimento, há a tendência de que os precipitados apresentem maior teor de elementos de liga diluídos em suas composições.

Os precipitados do tipo $M_{23}C_6$ foram encontrados nos contornos de grão na liga I, condição envelhecida, e permaneceram com morfologia, predominantemente, esférica e tamanho médio de 250nm, sendo encontrado W dissolvido em sua composição. Confrontando os espectros de EDS entre as condições normalizada/revenida e envelhecida da liga I, Figuras 4.6.3 e 4.6.10, verifica-se que não houve diferença entre as

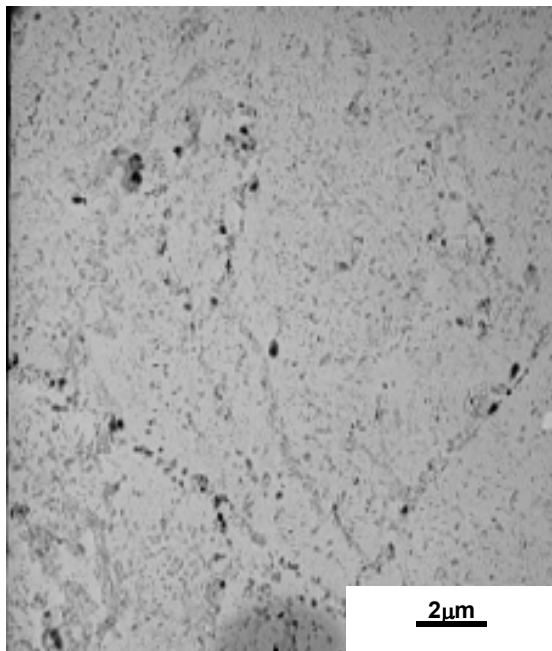
proporções relativa de W ao Cr das duas condições. Essas observações indicam a estabilização dessa estequiometria de precipitado.

Assim como os precipitados com estequiometria $M_{23}C_6$, os do tipo MC permaneceram estáveis, sendo encontrados no interior e nos contornos de grãos da liga I, condição envelhecida. Possuindo forma arredondada e tamanho médio de precipitados de, aproximadamente, 50 nm. A Figura 4.6.11 apresenta o espectro de EDS de um precipitado VC, onde se verificam W e Nb dissolvidos em sua composição. A proporção relativa de W ao V da condição envelhecida foi, aproximadamente, a mesma da condição normalizada/revenida.

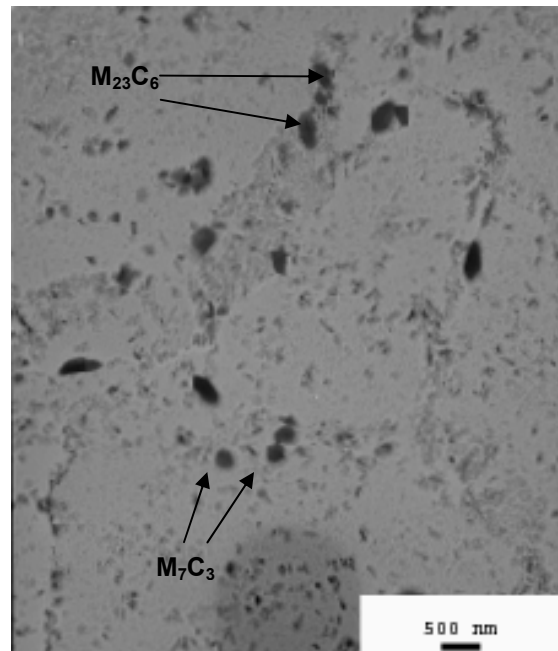
A Tabela 4.6.1 apresenta os maiores valores de dimensão de precipitados identificados na liga I, sob as condições normalizada/revenida e envelhecida.

Tabela 4.6.1 – Maiores dimensões de precipitados identificados na liga I.

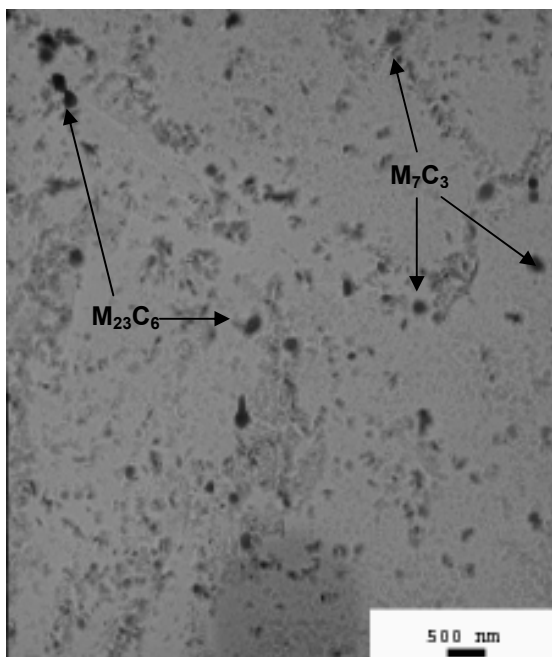
Estequiometria de precipitado	Condição	
	Normalizada/Revenida	Envelhecida
M_7C_3	250nm	500nm
$M_{23}C_6$	250nm	250nm
MC	50nm	50nm



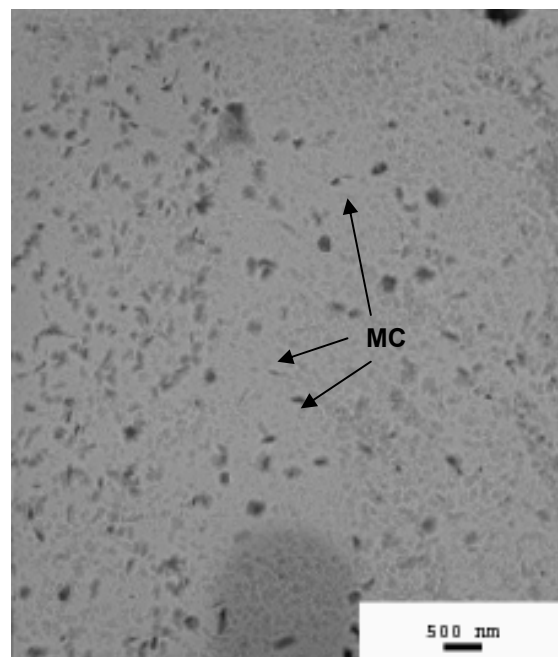
(a) Vista geral



(b)



(c)



(d)

Figura 4.6.1 – Imagens obtidas por MET apresentando os carbonetos identificados nas amostras de réplicas de filme de carbono, liga I, condição normalizada/revenida. Foram identificados carbonetos do tipo M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e MC. Ampliações originais de (a) 4000X e (b) 12000X.

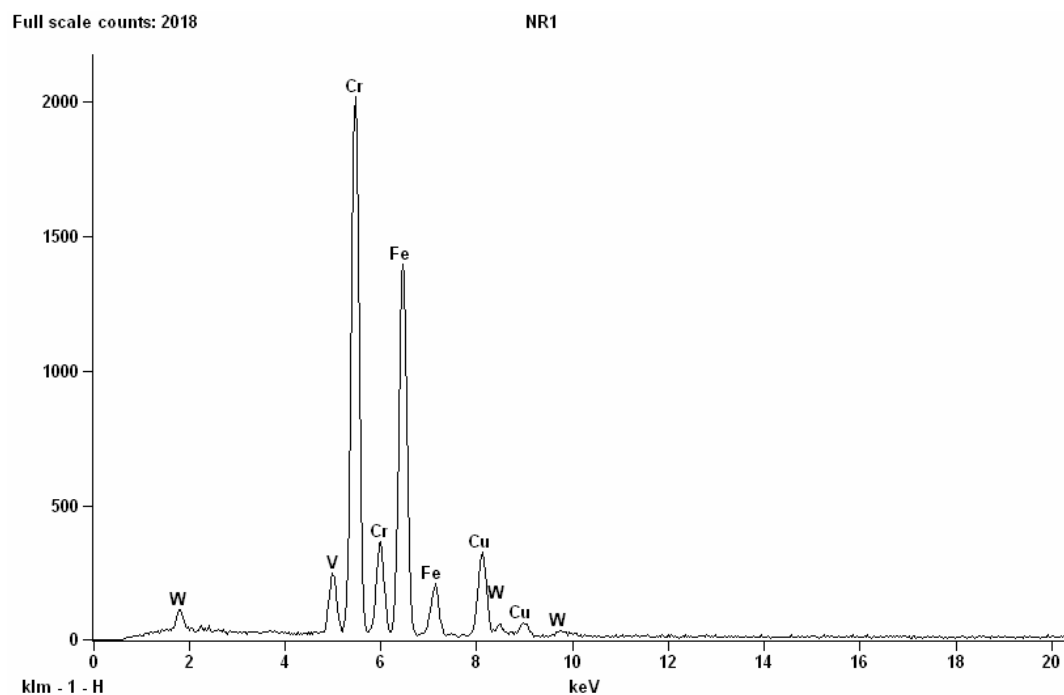


Figura 4.6.2 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_7C_3 com W dissolvido – liga I, na condição normalizada/revenida.

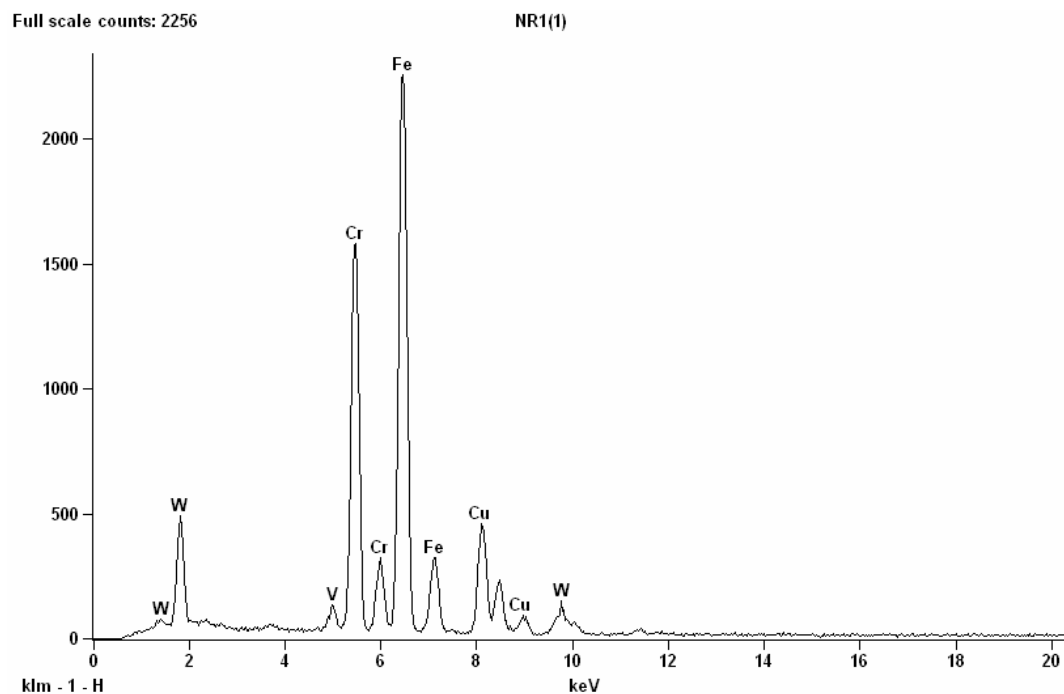


Figura 4.6.3 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo $M_{23}C_6$ com W dissolvido – liga I, na condição normalizada/revenida.

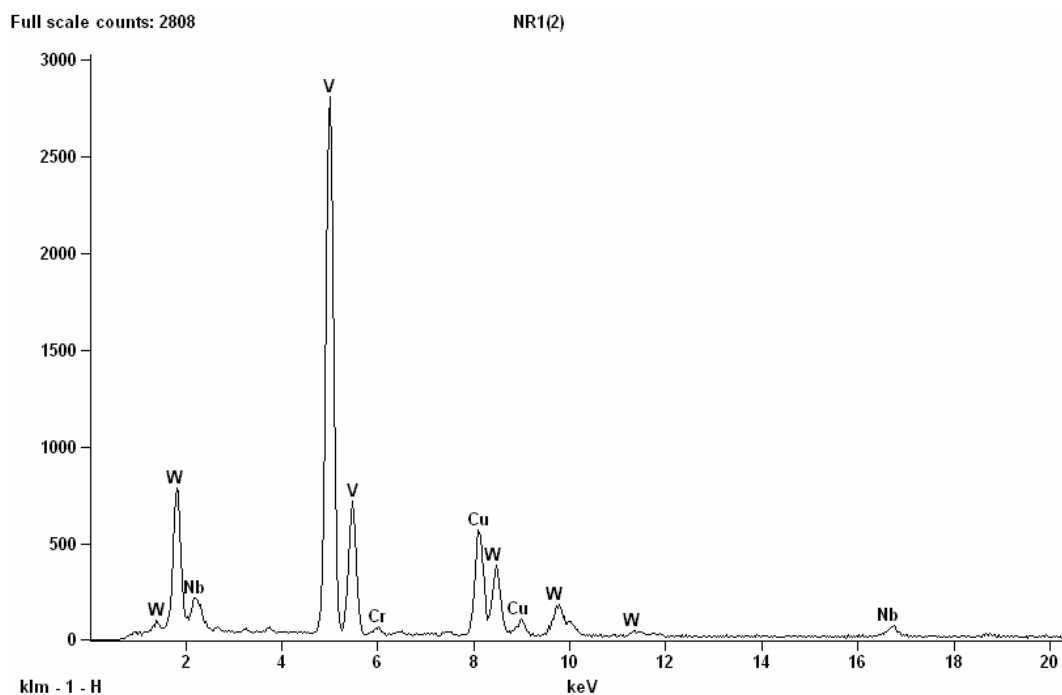


Figura 4.6.4 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo MC (VC), com W dissolvido – liga I, na condição normalizada/revenida.

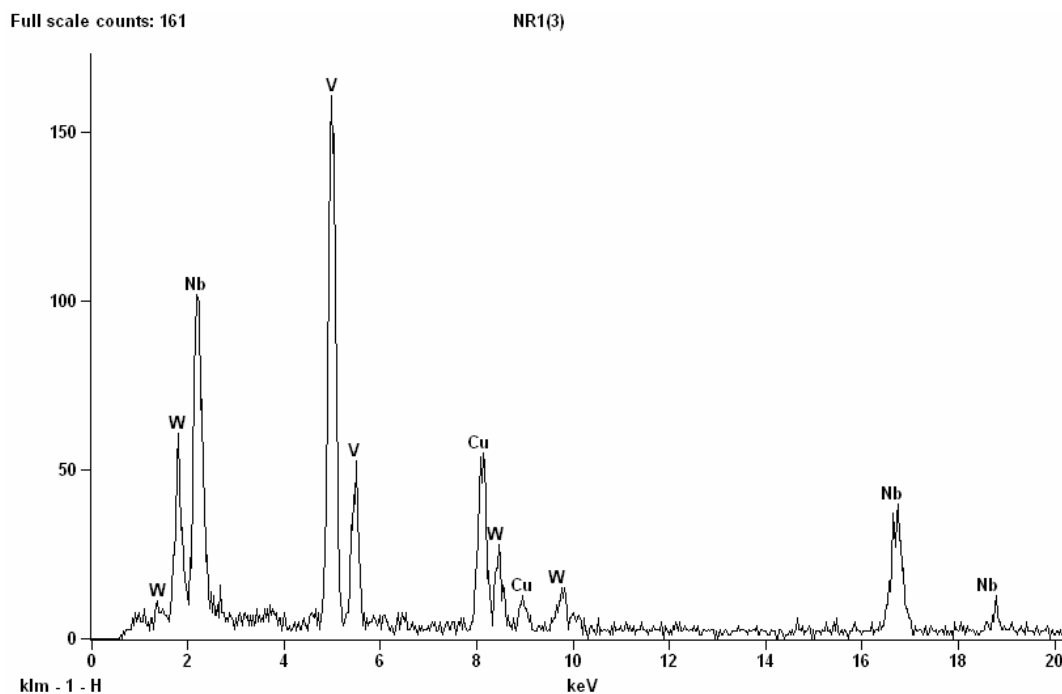


Figura 4.6.5 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo MC ((Nb,V)C) com W dissolvido – liga I, na condição normalizada/revenida.

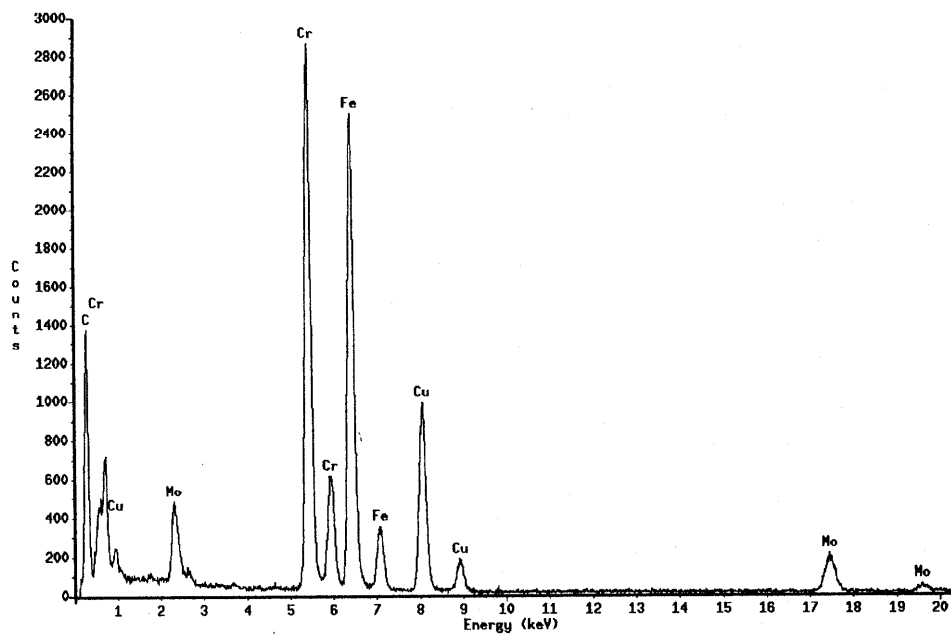


Figura 4.6.6 – Espectro de EDS de precipitados do tipo M_7C_3 em aço 2,25Cr-1Mo identificado por FURTADO [23].

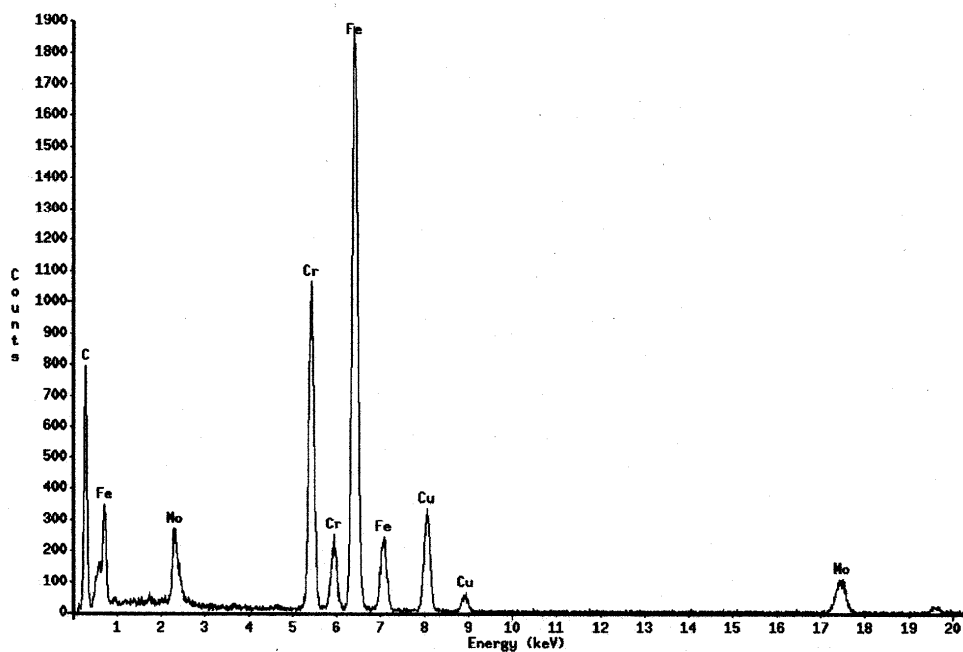
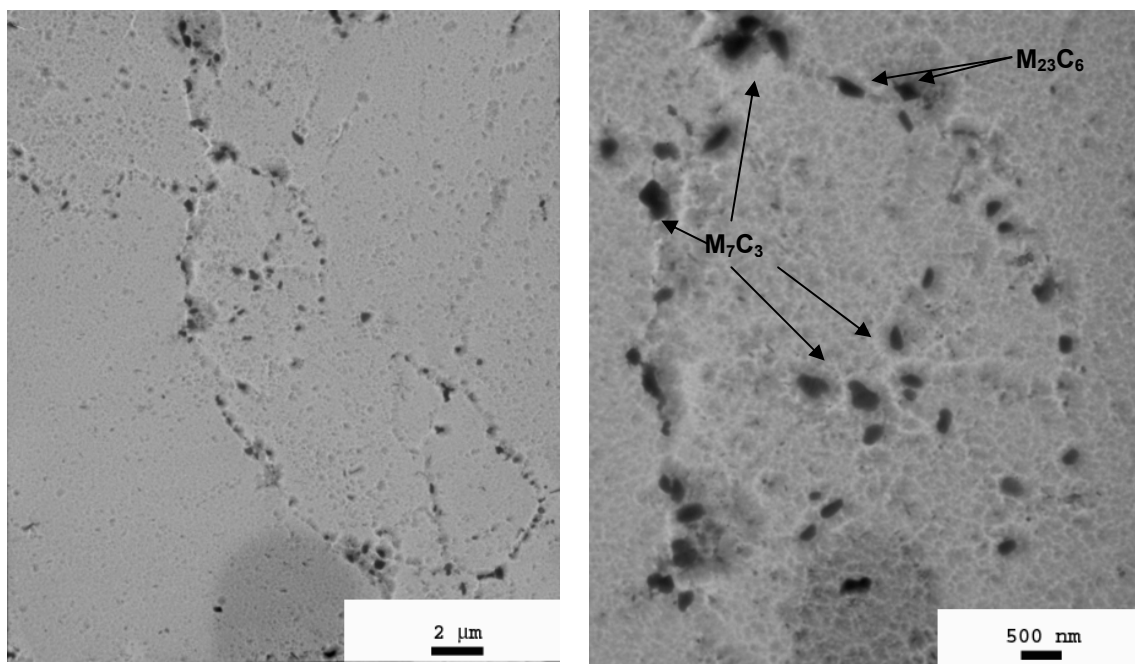
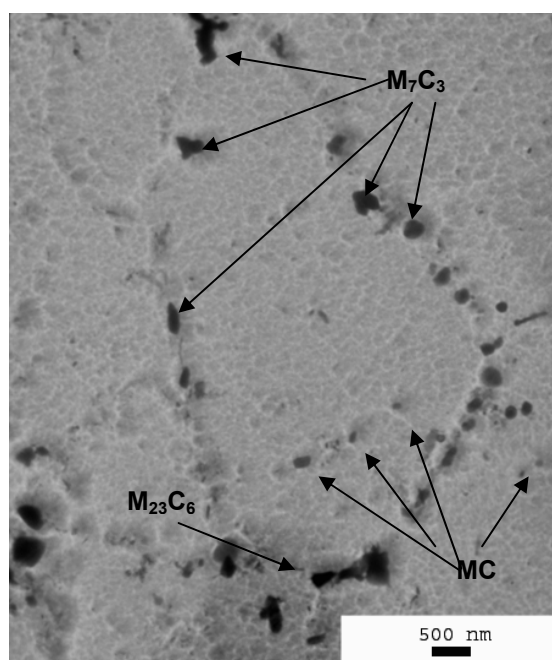


Figura 4.6.7 – Espectro de EDS de precipitados do tipo $M_{23}C_6$ em aço 2,25Cr-1Mo identificado por FURTADO [23].



(a) Vista geral

(b)



(c)

Figura 4.6.8 – Imagens obtidas por MET apresentando os carbonetos identificados nas amostras de réplicas de filme de carbono, liga I, condição envelhecida. Foram identificados carbonetos do tipo M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e MC. Ampliações originais: (a) 4000X; (b) e (c) 12000X.

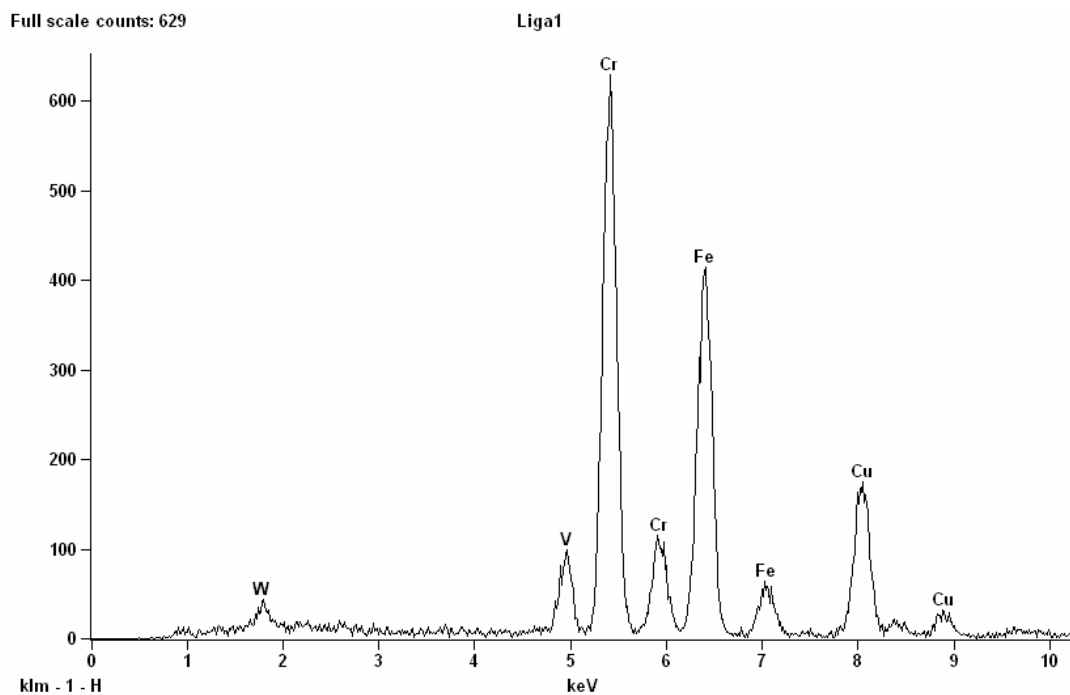


Figura 4.6.9 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_7C_3 com W dissolvido – liga I, na condição envelhecida.

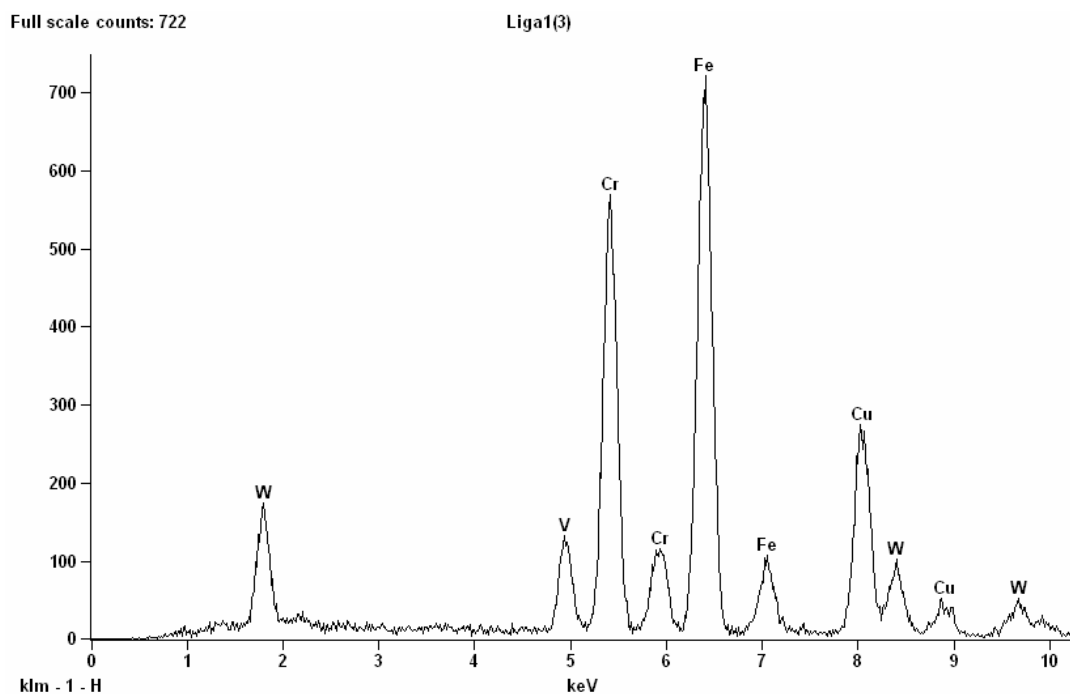


Figura 4.6.10 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo $M_{23}C_6$ com W dissolvido – liga I, na condição envelhecida.

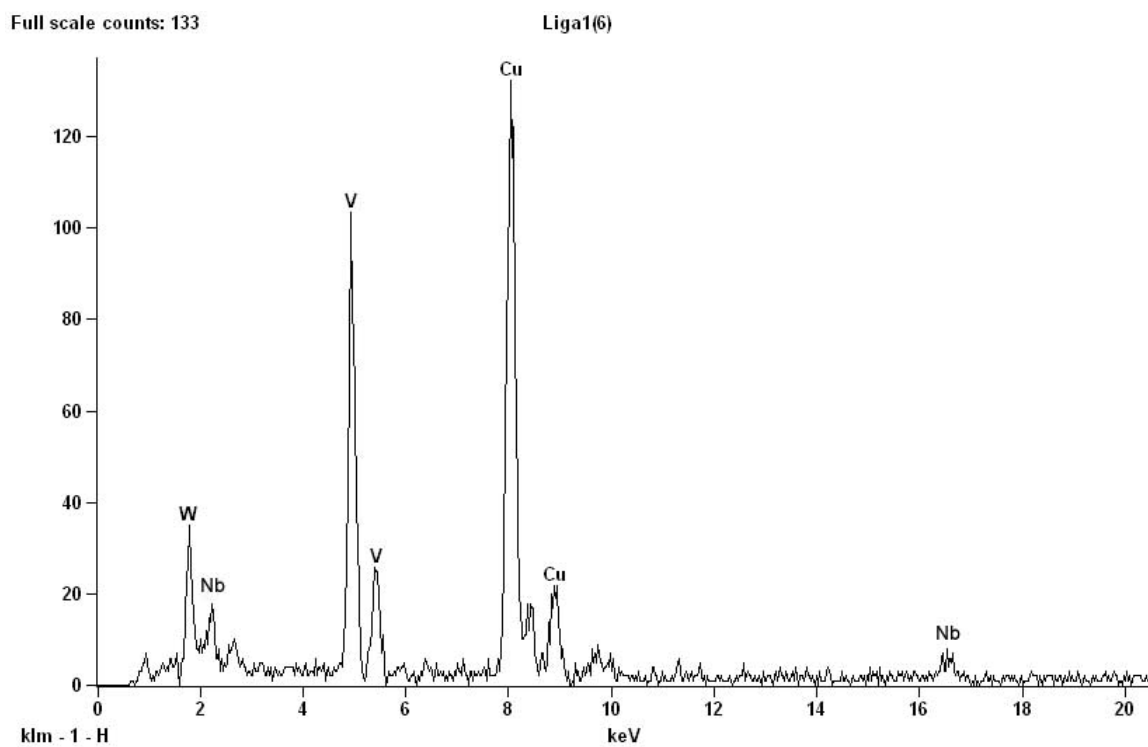


Figura 4.6.11 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo MC ((V, Nb)C) com W dissolvido – liga I, na condição envelhecida.

As imagens da Figura 4.6.12 mostram os precipitados extraídos por réplicas de filmes de carbono na liga II, condição normalizada/revenida, apresentando as seguintes estequiometrias: M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e MC. Confrontando as Figuras 4.6.1 e 4.6.12, juntamente com as imagens obtidas em MEV, pode-se concluir que a precipitação na liga II foi maior que na liga I.

As Figuras 4.6.13 a 4.6.16 apresentam os espectros de EDS dos precipitados identificados durante a análise da liga II, condição normalizada/revenida. Esses espectros são iguais aos identificados nas análises da liga I, sob a mesma condição.

A análise por MET na liga II identificou grande quantidade de precipitados com estequiometria M_7C_3 , sendo encontrados tanto na morfologia alongada quanto na esférica. Esse tipo de precipitado foi encontrado no interior e nos contornos de grão dessa liga, sob a condição normalizada/revenida. Sua dimensão variou consideravelmente, podendo ser encontrados precipitados com cerca de 300nm. Observando a Figura 4.6.13, verifica-se a presença de W dissolvido em sua composição. A proporção relativa de W ao Cr da liga II é semelhante à encontrada na liga I.

Em comparação à liga I, raramente foram identificados precipitados do tipo $M_{23}C_6$ na liga II, condição normalizada/revenida, sendo encontrados nos contornos de grão. No trabalho de LISBOA [33], o autor não identificou essa estequiometria de precipitado na liga II, condição normalizada/revenida. Essa observação indica que o Boro favorece a precipitação de $M_{23}C_6$. Esse tipo de precipitado apresentou-se sob a morfologia esférica e seu tamanho médio mede cerca de 250nm. Observando a Figura 4.6.14, verifica-se a presença de W dissolvido em sua composição. A proporção relativa de W ao Cr nesse tipo de precipitado na liga II é semelhante à encontrada na liga I, sob a condição normalizada/revenida.

Os precipitados do tipo MC foram identificados tanto no interior dos grãos quanto nos contornos de grão da liga II, condição normalizada/revenida. Possuem forma, predominantemente, esférica e tamanho médio de, aproximadamente, 50nm. Nessa estequiometria, foram encontrados tanto precipitados do tipo VC como do tipo (V,Nb)C, com considerável quantidade de W dissolvido em suas composições, Figuras 4.6.15 e

4.6.16. A proporção relativa de W ao V nesse tipo de precipitado na liga II é semelhante à encontrada na liga I.

Conforme observado nas imagens em MEV, as análises em MET comprovaram que o envelhecimento promoveu o coalescimento dos precipitados na liga II. A Figura 4.6.17 apresenta as imagens obtidas em MET de réplicas de filmes de carbono da liga II, condição envelhecida. Nesta condição, foram identificados precipitados do tipo M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e MC. As Figuras 4.6.18 a 4.6.20 apresentam os espectros de EDS dos precipitados identificados em amostras da liga II. Nesses espectros, nota-se a presença de W dissolvido nos precipitados identificados e espectros idênticos aos observados na liga I, sob a condição envelhecida.

Assim como na liga I sob a condição envelhecida, a estequiometria M_7C_3 teve uma frequência de ocorrência apenas ligeiramente maior que a do tipo $M_{23}C_6$ na liga II, condição envelhecida. Precipitados do tipo M_7C_3 foram encontrados tanto no interior como nos contornos de grão da liga II, com morfologia predominante esférica e dimensão variando entre 200 e 500nm. Comparando os espectros de EDS entre as condições normalizada/revenida e envelhecida da liga II, Figuras 4.6.13 e 4.6.18, verifica-se que a proporção relativa de W ao Cr manteve-se a mesma.

Após o envelhecimento artificial, verificou-se que as amostras envelhecidas da liga II apresentaram uma grande quantidade de precipitados com estequiometria $M_{23}C_6$, os quais haviam sido raramente identificados sob a condição normalizada/revenida. Essa fase foi encontrada somente nos contornos de grão, com morfologia predominante esférica e dimensões variando entre 200 e 350nm.

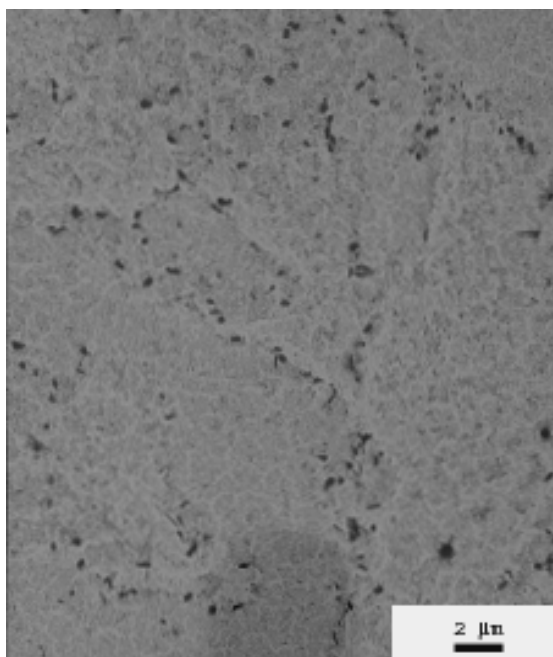
Resumidamente, os primeiros resultados das análises em MET indicam que apesar do Boro ter contribuído, nos primeiros momentos, para o surgimento na fase $M_{23}C_6$ na liga I, a ausência desse elemento favoreceu o maior coalescimento desses precipitados na temperatura de 600°C durante 1000 horas na liga II. Confrontando os espectros de EDS entre as condições normalizada/revenida e envelhecida da liga II, Figuras 4.6.2 e 4.6.9, verifica-se que não houve diferença entre as proporções relativa de W ao Cr das duas condições.

Os precipitados do tipo MC foram encontrados tanto no interior como nos contornos de grãos da liga II, condição envelhecida, possuindo forma arredondada e tamanho médio de precipitados de cerca de 50 nm. A Figura 4.6.20 apresenta o espectro de EDS de um precipitado (V, Nb)C, o qual se constata a presença de W dissolvido em sua composição. A proporção relativa de W ao V da condição envelhecida foi, aproximadamente, a mesma da condição normalizada/revenida.

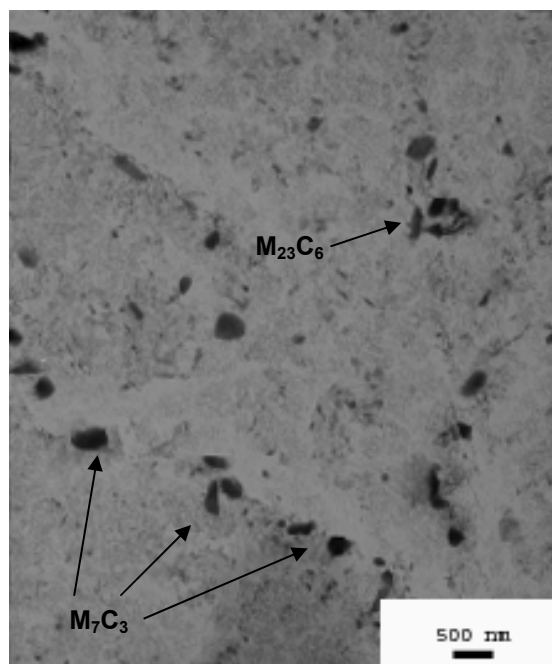
A Tabela 4.6.2 apresenta os maiores valores de dimensão de precipitados identificados na liga II, sob as condições normalizada/revenida e envelhecida. Cabe lembrar que na condição normalizada/revenida dessa mesma liga, a estequiometria $M_{23}C_6$ foi raramente identificada, e que, após o envelhecimento, essa estequiometria foi facilmente encontrada.

Tabela 4.6.2 – Maiores dimensões de precipitados identificados na liga II.

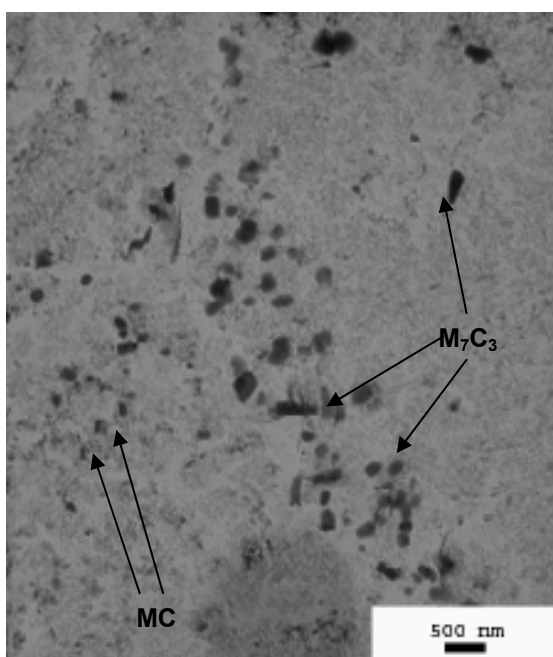
Estequiometria de precipitado	Condição	
	Normalizada/Revenida	Envelhecida
M_7C_3	300nm	500nm
$M_{23}C_6$	250nm	350nm
MC	50nm	50nm



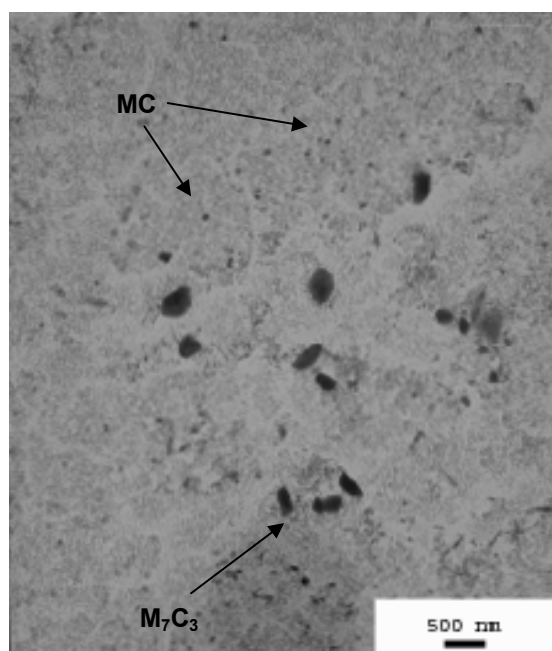
(a) Vista geral



(b)



(c)



(d)

Figura 4.6.12 – Imagens obtidas por MET apresentando os carbonetos identificados nas amostras de réplicas de filme de carbono, liga II, condição normalizada/revenida. Foram identificados carbonetos do tipo M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e MC. Ampliações originais de (a) 4000X e (b) 12000X.

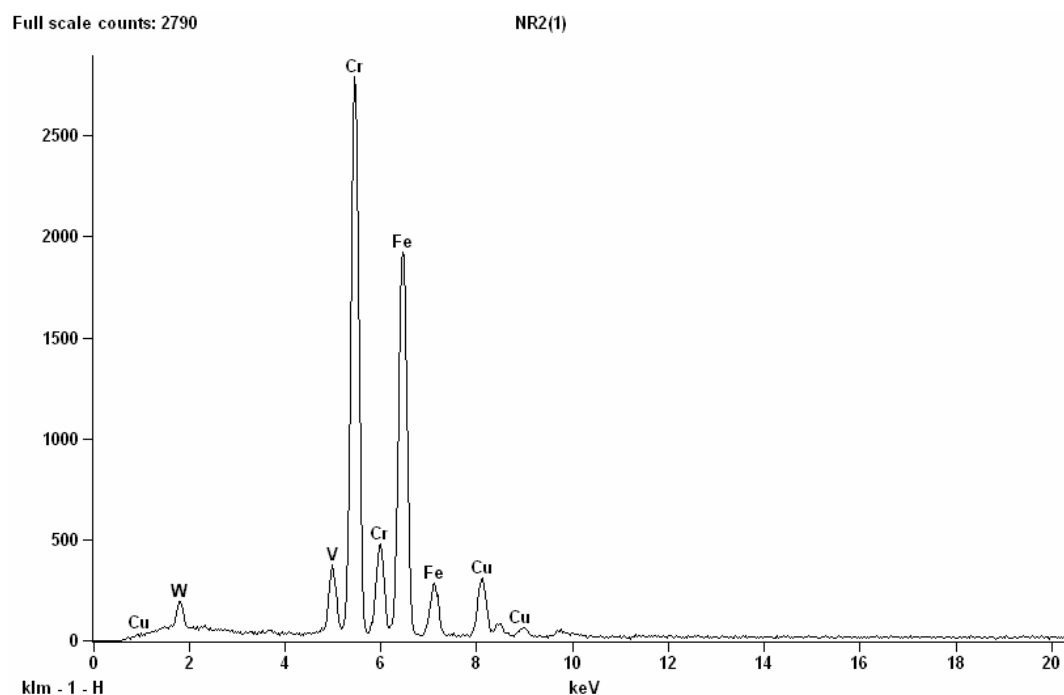


Figura 4.6.13 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_7C_3 com W dissolvido – liga II, na condição normalizada/revenida.

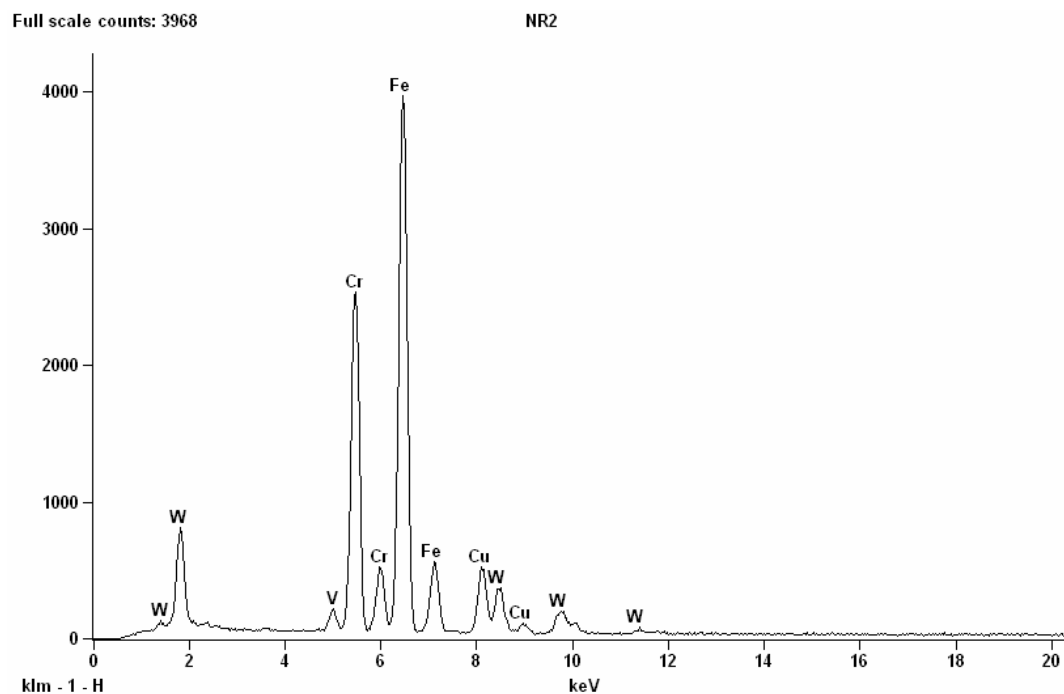


Figura 4.6.14 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo $M_{23}C_6$ com W dissolvido – liga II, na condição normalizada/revenida.

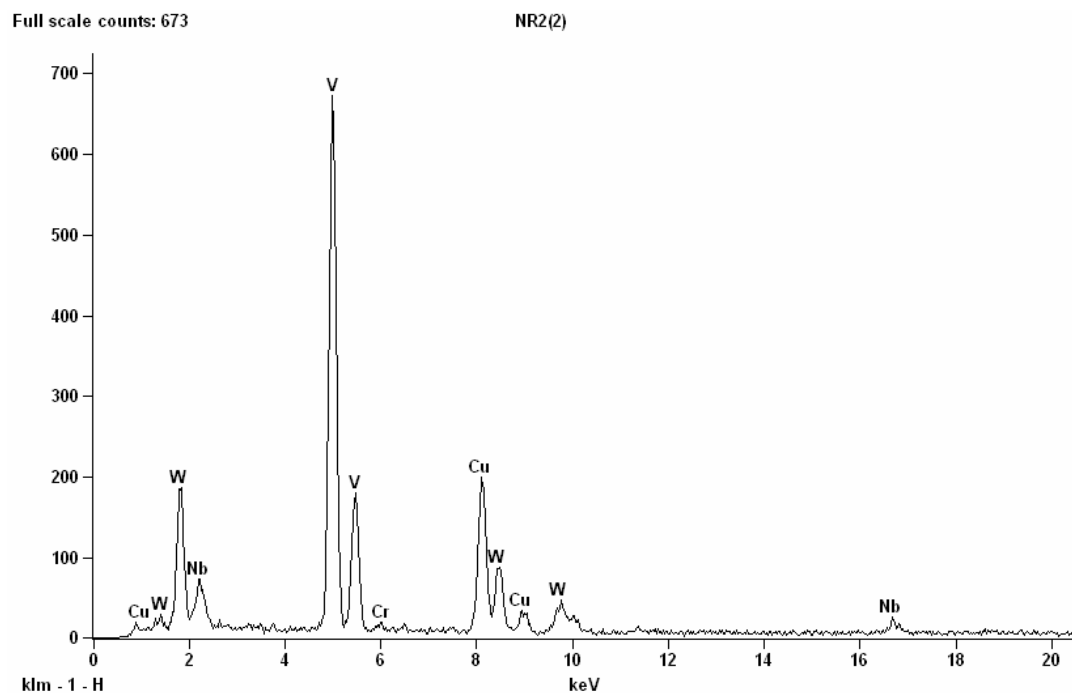


Figura 4.6.15 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo MC (VC), com W dissolvido – liga II, na condição normalizada/revenida.

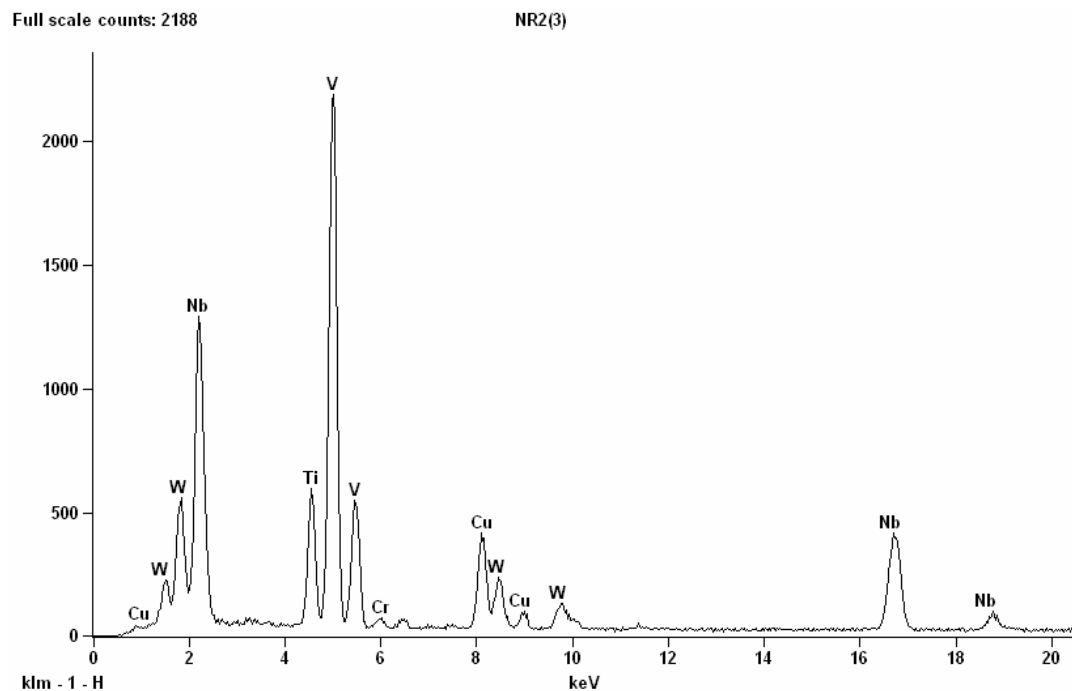


Figura 4.6.16 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo MC ((Nb,V)C), com W dissolvido – liga II, na condição normalizada/revenida.

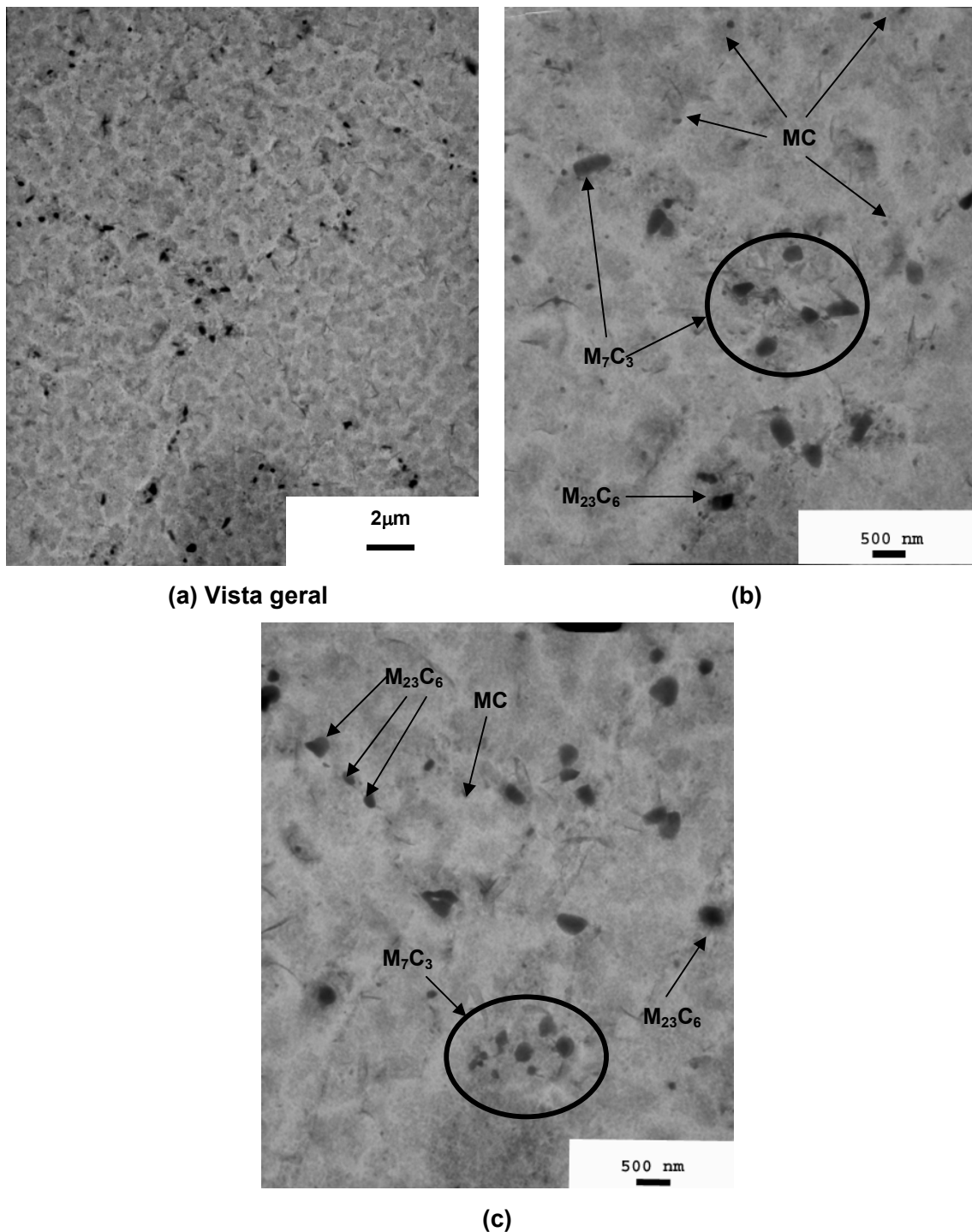


Figura 4.6.17 – Imagens obtidas por MET apresentando os carbonetos identificados nas amostras de réplicas de filme de carbono, liga II, condição envelhecida. Foram identificados carbonetos do tipo M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e MC. Ampliações originais: (a) 4000X; (b) e (c) 12000X.

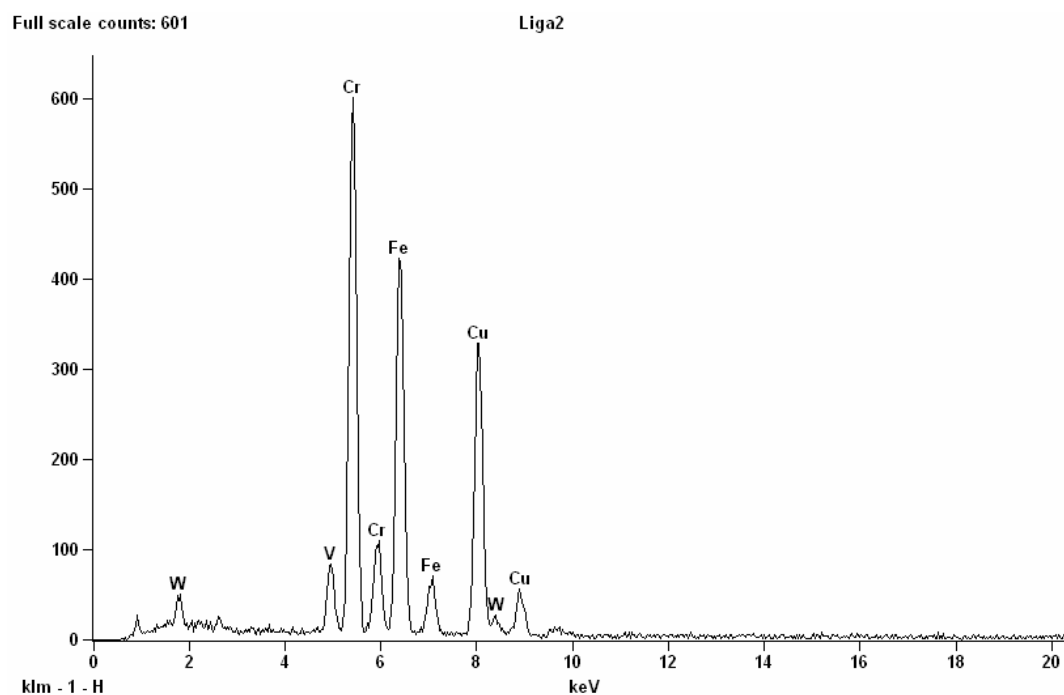


Figura 4.6.18 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_7C_3 com W dissolvido – liga II, na condição envelhecida.

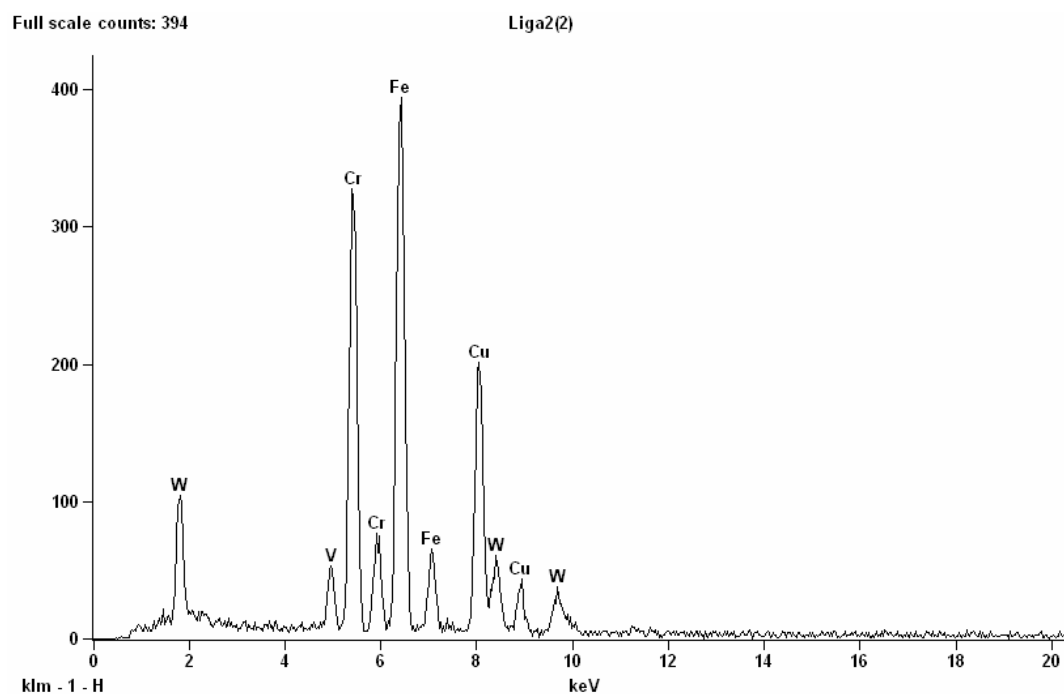


Figura 4.6.19 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo $M_{23}C_6$ com W dissolvido – liga II, na condição envelhecida.

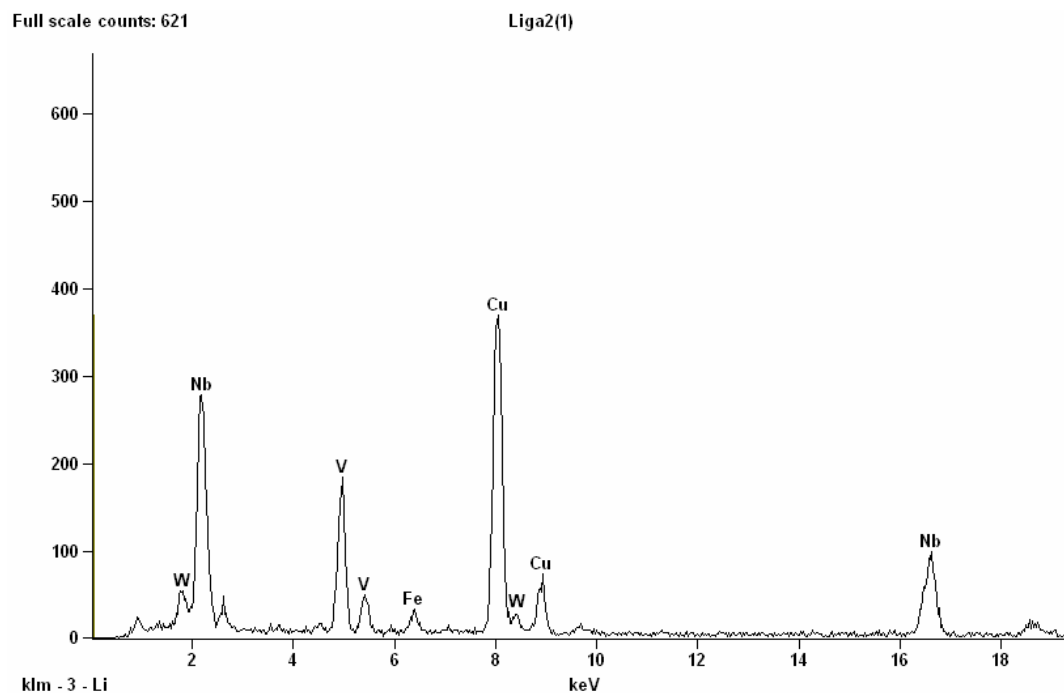


Figura 4.6.20 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo MC ((V, Nb)C), com W dissolvido – liga II, na condição envelhecida.

A fim de se identificar as fases existentes nas ligas I e II após o ensaio de fluência, extraíram-se réplicas de filme de carbono dos corpos de prova (CP's) rompidos por esse ensaio, as quais foram analisadas em MET. Os filmes de carbono foram obtidos da seção longitudinal dos CP's rompidos por fluência.

As imagens da Figura 4.6.21 mostram os precipitados extraídos por filmes de carbono em um CP da liga I, condição normalizada/revenida. Foram identificados os precipitados M_7C_3 , $M_{23}C_6$, MC e M_6C , seus espectros de EDS são apresentados nas Figuras 4.6.22 a 4.6.27.

Nas amostras analisadas dos CP's rompidos por fluência da liga I, condição normalizada/revenida, verificou-se que houve um considerável coalescimento dos precipitados, principalmente nos contornos de grão. Além dessa observação, com os resultados dos espectros de EDS, confirma-se a considerável presença de W diluído em todos os precipitados identificados. Cabe destacar ainda que a estequiometria M_6C identificada nessas amostras não foi encontrada na liga I sob a condição envelhecida.

A estequiometria M_7C_3 continuou sendo a de maior ocorrência durante as análises dos CP's rompidos por fluência da liga I, condição normalizada/revenida. Sua forma variou consideravelmente entre lamelar e esférica, possuindo dimensões entre 200 a 500nm. As Figuras 4.6.22 e 4.6.23 mostram seus espectros de precipitados M_7C_3 . Verifica-se que na Figura 4.6.23 a proporção relativa de W ao Cr é maior do que na Figura 4.6.22. O espectro com maior teor de W dissolvido em sua composição pode ser um indicativo da evolução microestrutural dessa estequiometria de precipitado. Fazendo uma outra comparação entre a Figura 4.6.22 e o espectro de EDS da liga I sob a condição envelhecida, Figura 4.6.9, observa-se que as proporções relativas de W ao Cr das duas figuras são semelhantes.

Também se verificou a presença de precipitados do tipo $M_{23}C_6$ nos CP's rompidos por fluência da liga I, condição normalizada/revenida, pouco coalescidos, com tamanho médio com cerca de 300nm. Sua morfologia variou entre a esférica e alongada. A Figura 4.6.24 apresenta o espectro de EDS da estequiometria $M_{23}C_6$. Comparando as Figuras 4.6.24 e 4.6.10 (referente ao precipitado $M_{23}C_6$ identificado na liga I, condição

envelhecida), verifica-se que as proporções relativas de W ao Cr entre as duas figuras são semelhantes.

Identificaram-se carbonetos do tipo MC em toda a microestrutura das amostras analisadas, com tamanho médio de, aproximadamente, 100nm e forma, predominantemente, esférica. Foram identificados precipitados VC e (V, Nb)C, com W dissolvido em suas composições, Figuras 4.6.25 e 4.6.26. Comparando os espectros de EDS dessas figuras com o espectro da Figura 4.6.11, verifica-se que as proporções relativas de W ao V são semelhantes.

Foram identificados precipitados do tipo M_6C nos CP's rompidos da liga I, condição normalizada/revenida. Essa estequiometria foi encontrada próxima ou agregada a precipitados do tipo M_7C_3 , possuindo forma variada e a faixa de tamanho médio entre, aproximadamente, 200 a 500nm. Na Figura 2.3.1, já apresentada no capítulo 2, verifica-se um espectro de EDS típico do precipitado M_6C para um convencional aço 2,25Cr-1Mo. Nessa figura, observa-se Si diluído em sua composição e ao comparar com a Figura 4.6.27, verifica-se que esse elemento não aparece no espectro de EDS do precipitado M_6C da liga estudada. É importante destacar que o pico referente ao W é muito próximo ao pico referente ao Si, e devido a enorme presença de W diluído nessa estequiometria de precipitado, o pico de Si é mascarado pelo pico de W.

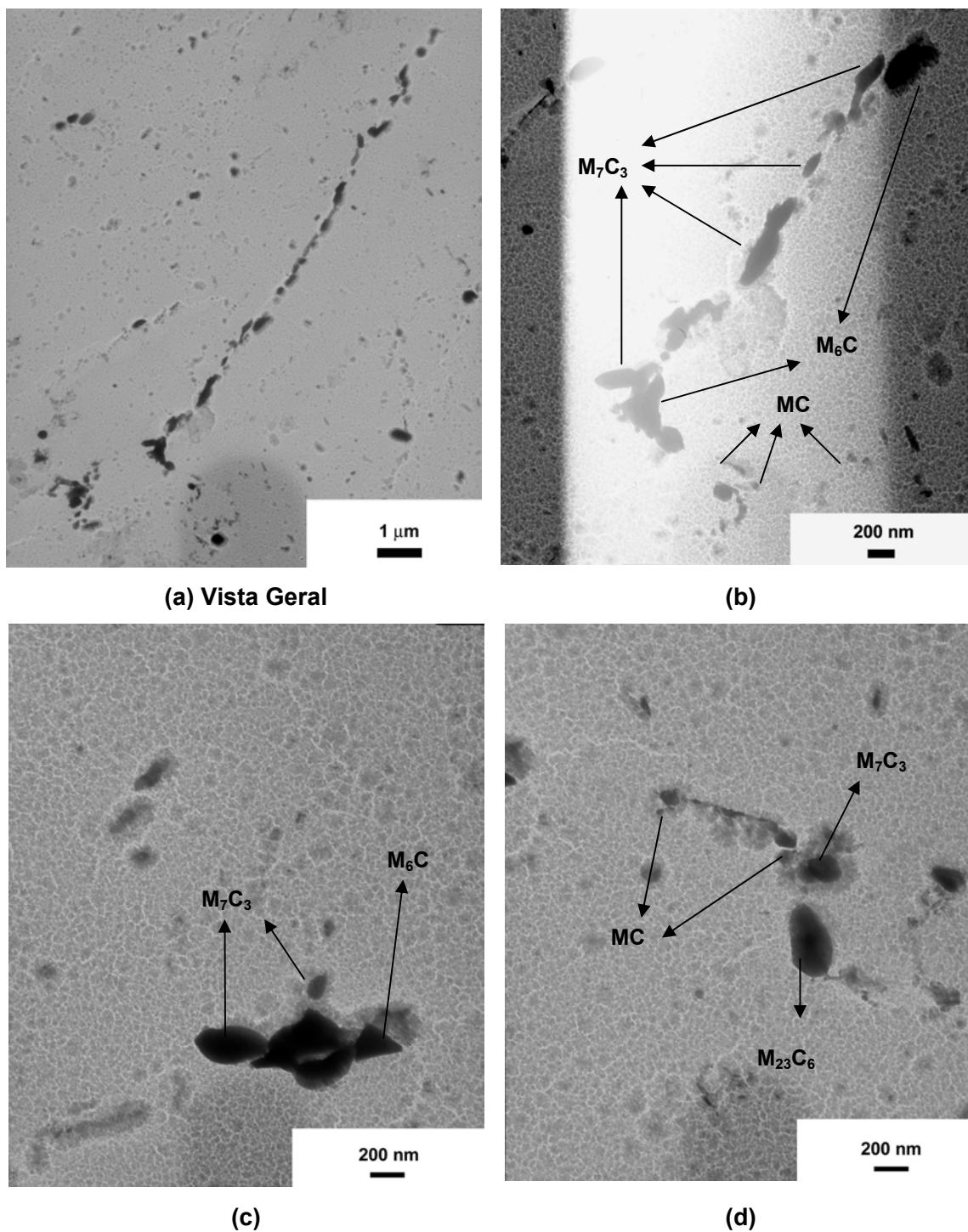


Figura 4.6.21 – Imagens obtidas por MET de carbonetos identificados nas amostras de réplicas de filme de carbono, CP rompido por fluência da liga I, condição normalizada/revenida. Foram identificados carbonetos do tipo M_7C_3 , $M_{23}C_6$, MC e M_6C . Ampliações originais: (a) 8000X; (b) 20000X; (c) 30000X e (d) 30000X.

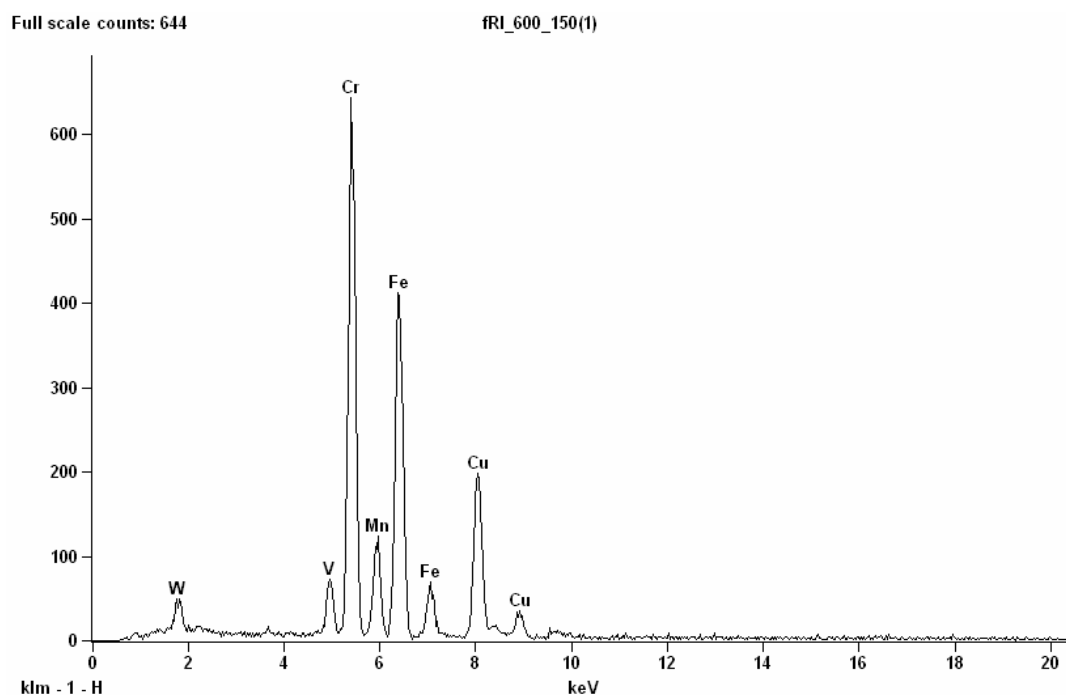


Figura 4.6.22 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_7C_3 com W dissolvido – CP rompido por fluência, liga I, condição normalizada/revenida.

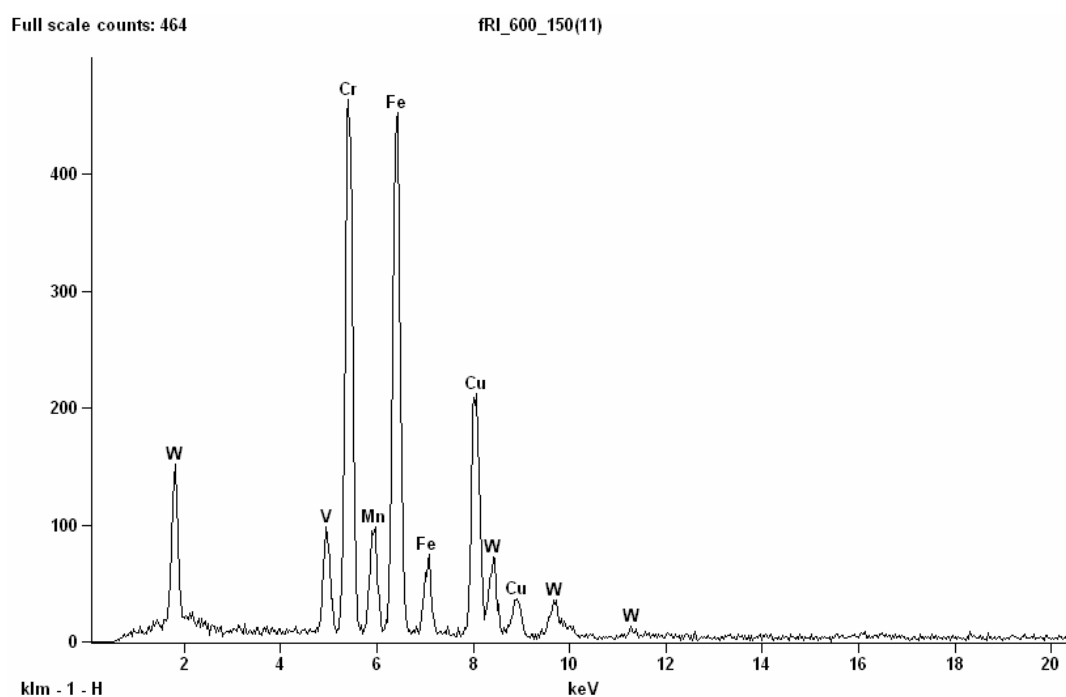


Figura 4.6.23 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_7C_3 com W dissolvido – CP rompido por fluência, liga I, condição normalizada/revenida.

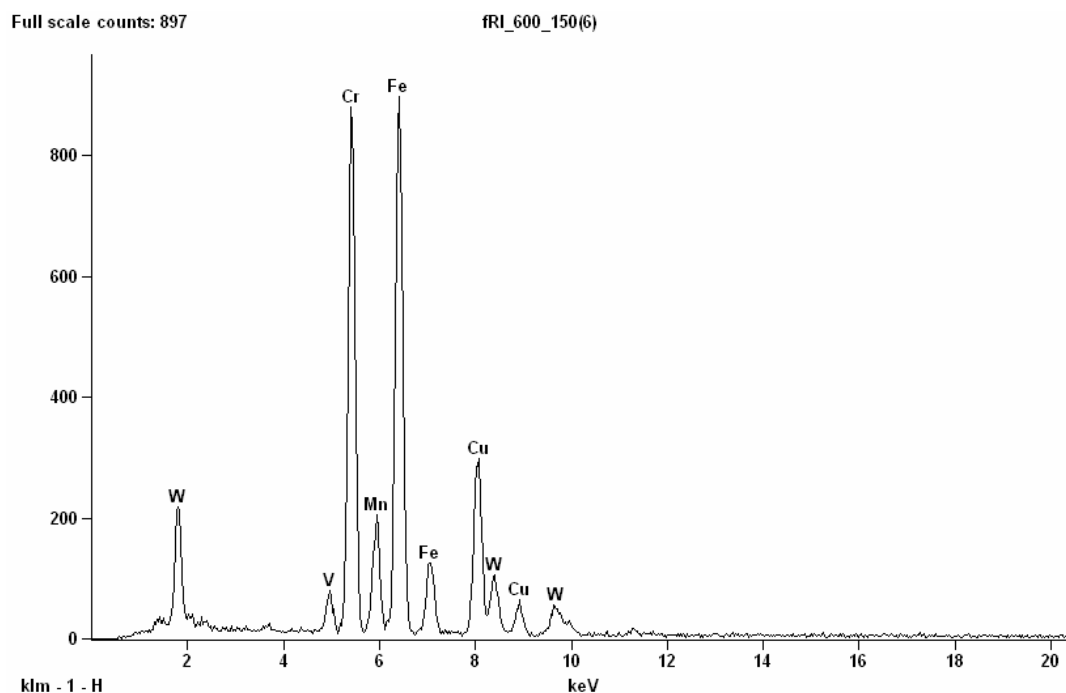


Figura 4.6.24 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo $M_{23}C_6$ com W dissolvido – CP rompido por fluência, liga I, na condição normalizada/revenida.

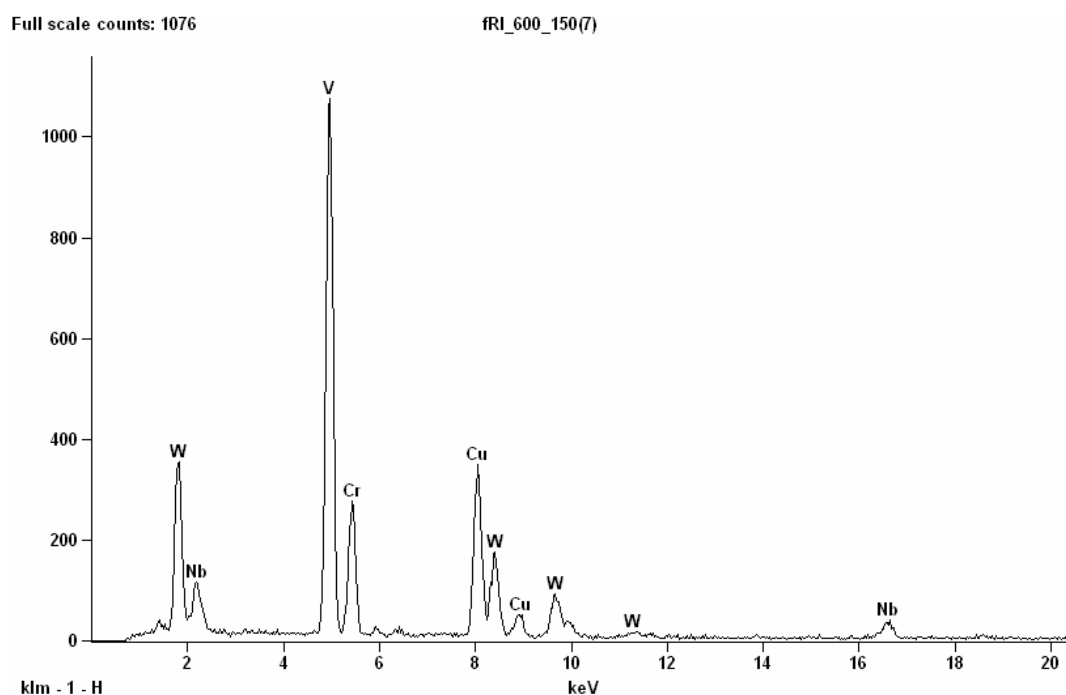


Figura 4.6.25 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo MC, V(Nb)C, com W dissolvido – CP rompido por fluência, liga I, condição normalizada/revenida.

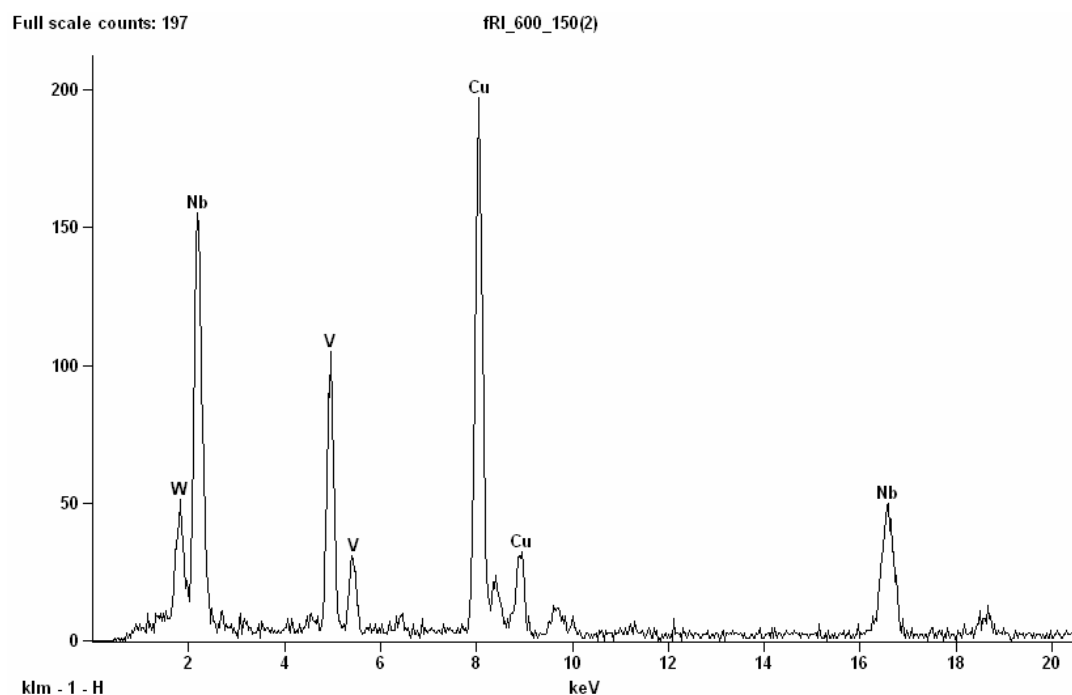


Figura 4.6.26 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo MC, V(Nb)C, com W dissolvido – CP rompido por fluência, liga I, condição normalizada/revenida.

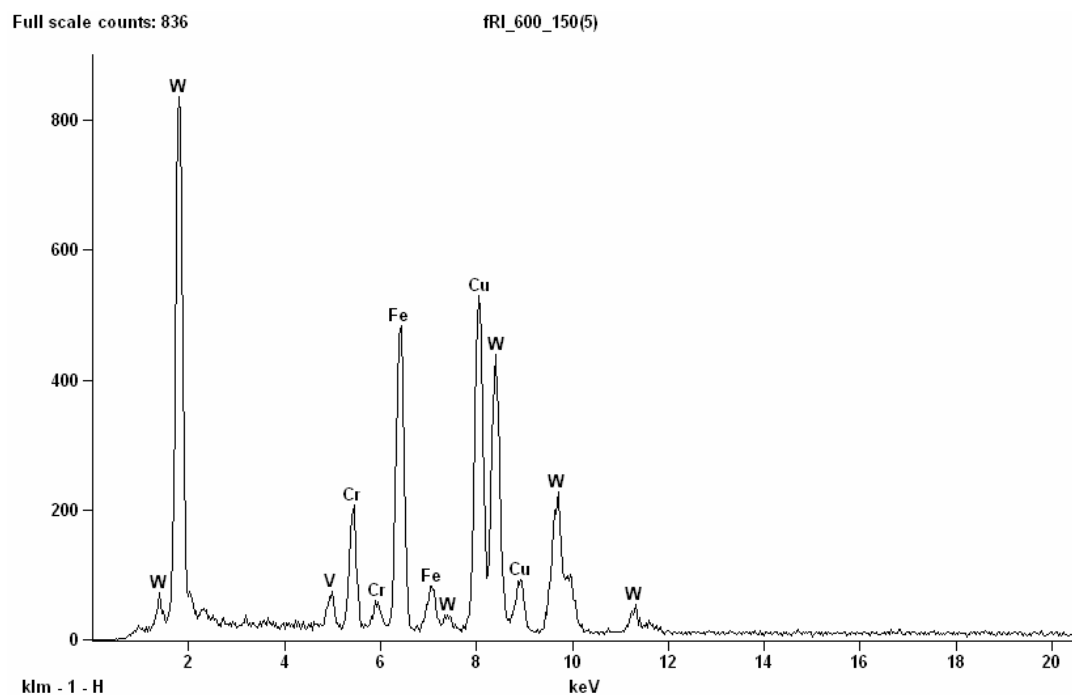


Figura 4.6.27 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_6C – CP rompido por fluência, liga I, condição normalizada/revenida.

A Figura 4.6.28 apresenta as imagens obtidas nas análises em MET das réplicas de carbono dos CP's rompidos por fluência da liga I, condição envelhecida, na qual podem ser visualizados precipitados com as seguintes estequiometrias: M_7C_3 , $M_{23}C_6$, MC e M_6C . As Figuras 4.6.29 a 4.6.34 apresentam os espectros de EDS dos precipitados identificados. Em todos os espectros analisados, verifica-se considerável quantidade de W diluído nos precipitados.

Assim como na condição normalizada/revenida, a estequiometria M_7C_3 continuou sendo a de maior frequência durante as análises, tanto no interior como nos contornos de grão dos CP's rompidos por fluência da liga I, após a ação do envelhecimento artificial. Sua forma variou, consideravelmente, entre lamelar e esférica. Com tamanho de precipitados entre 200 a 500nm. As Figuras 4.6.29 e 4.6.30 apresentam dois espectros de EDS de precipitados M_7C_3 . A Figura 4.6.29 mostra que a proporção relativa de W ao Cr é semelhante à encontrada na Figura 4.6.23 (referente ao CP rompido por fluência da liga I, condição normalizada/revenida). Contudo a Figura 4.6.30 mostra uma maior proporção relativa de W ao Cr do que a apresentada na Figura 4.6.29. Não foram encontrados precipitados M_7C_3 com proporções relativas de W ao Cr semelhantes à Figura 4.6.9 (referente à liga I, condição envelhecida).

Foram identificados precipitados do tipo $M_{23}C_6$ nos CP's rompidos por fluência da liga I, condição envelhecida, com dimensão de, aproximadamente, 300nm. Sua morfologia variou entre a esférica e alongada. A Figura 4.6.31 apresenta o espectro de EDS da estequiometria $M_{23}C_6$. Comparando as Figuras 4.6.31 e 4.6.24 (referente ao precipitado $M_{23}C_6$ identificado no CP rompido da liga I, condição normalizada/revenida), verifica-se que as proporções relativas de W ao Cr entre as duas figuras são semelhantes.

Os precipitados do tipo MC permaneceram sob a forma esférica e com dimensões máximas de, aproximadamente, 100nm, distribuídos por toda a microestrutura das amostras analisadas. Assim como nas demais análises dessa estequiometria de precipitado, foram identificados precipitados VC e (V, Nb)C, com W dissolvido em suas composições, Figuras 4.6.32 e 4.6.33. A proporção relativa de W ao V dessas duas figuras são semelhantes às encontradas nas Figuras 4.6.25 e 4.6.26, referentes a mesma

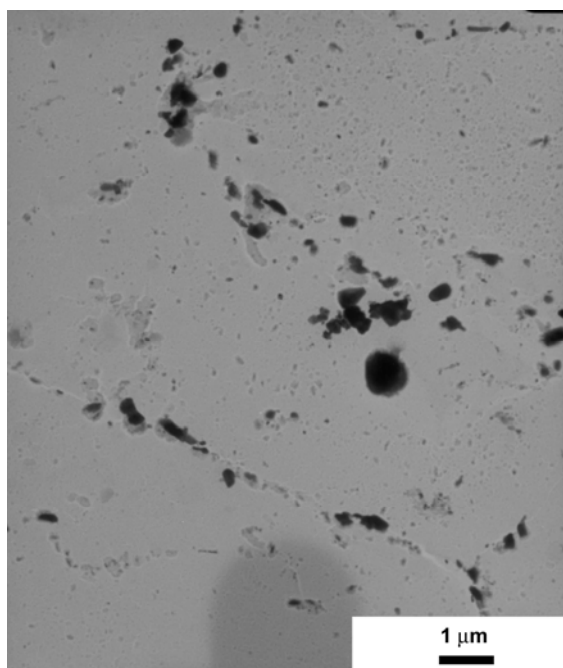
estequiometria encontrada nos CP's rompidos por fluência da liga I, condição normalizada/revenida.

Assim como na condição normalizada/revenida, foram identificados precipitados do tipo M_6C nos CP's rompidos por fluência da liga I na condição envelhecida, próximos ou agregados a precipitados do tipo M_7C_3 , possuindo forma variada e tamanho variando entre 200 a 500nm. A Figura 4.6.34 apresenta o espectro de EDS de um precipitado do tipo M_6C identificado durante as análises. Nessa figura, o pico de Si não é visualizado devido à maior intensidade do pico de W, conforme já explicado anteriormente.

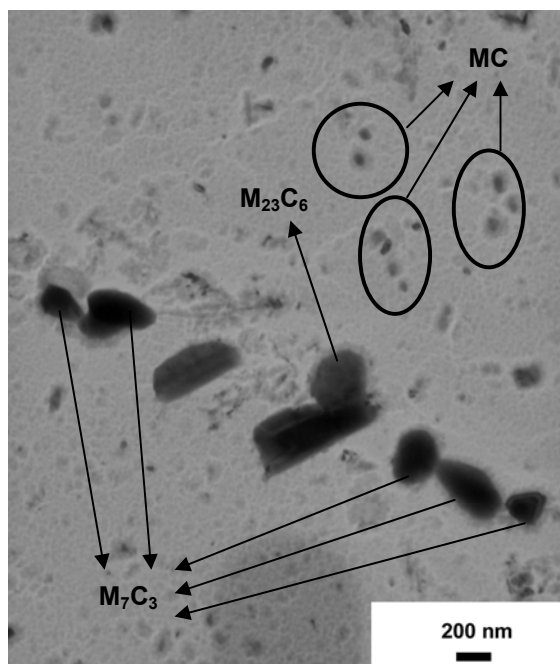
A Tabela 4.6.3 apresenta os maiores valores de dimensão de precipitados identificados nas amostras dos corpos rompidos pelo ensaio de fluência da liga I, sob as condições normalizada/revenida e envelhecida.

Tabela 4.6.3 – Maiores dimensões de precipitados identificados nos CP's rompidos por fluência da liga I.

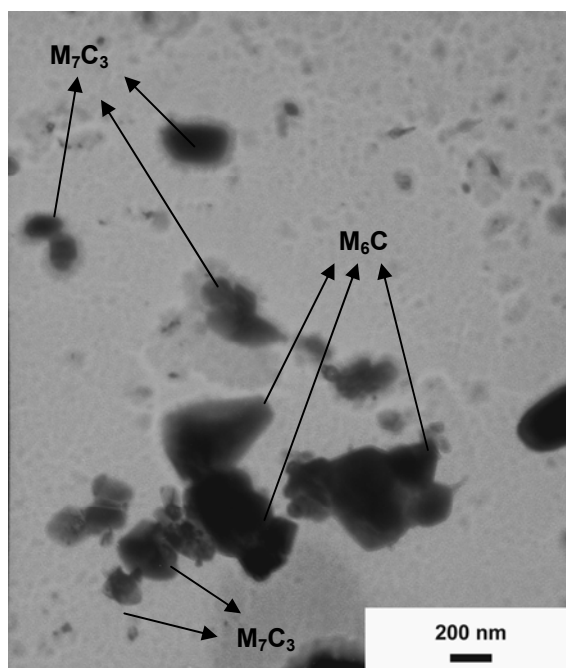
Estequiometria de precipitado	Condição	
	Normalizada/Revenida	Envelhecida
M_7C_3	500nm	500nm
$M_{23}C_6$	300nm	300nm
MC	100nm	100nm
M_6C	500nm	500nm



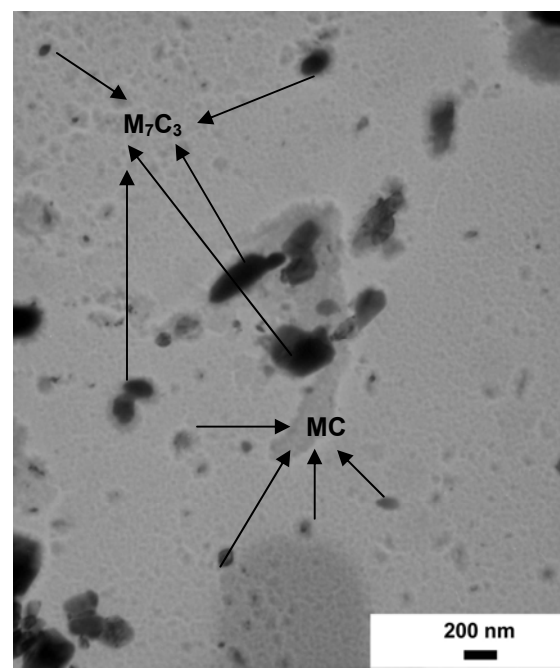
(a) Vista geral



(b)



(c)



(d)

Figura 4.6.28 – Imagens obtidas por MET de carbonetos identificados nas amostras de réplicas de filme de carbono, CP rompido por fluência da liga I, condição envelhecida. Foram identificados carbonetos do tipo M_7C_3 , $M_{23}C_6$, MC e M_6C . Ampliações originais: (a) 8000X; (b) 25000X; (c) 30000X e (d) 25000X.

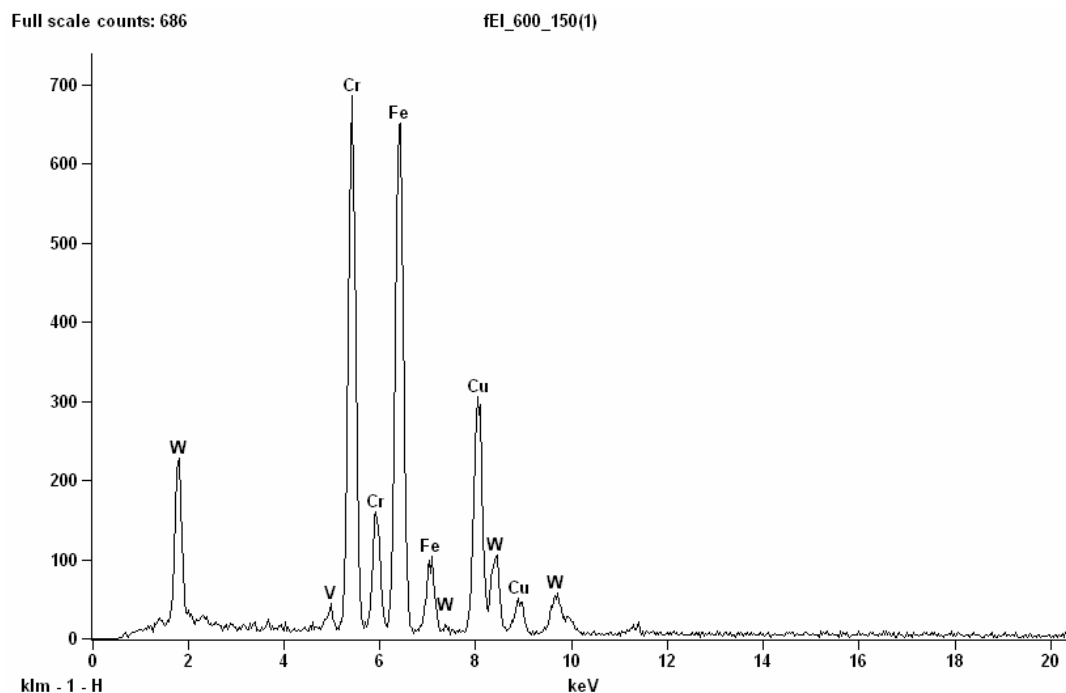


Figura 4.6.29 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_7C_3 com W dissolvido – CP rompido por fluência, liga I, condição envelhecida.

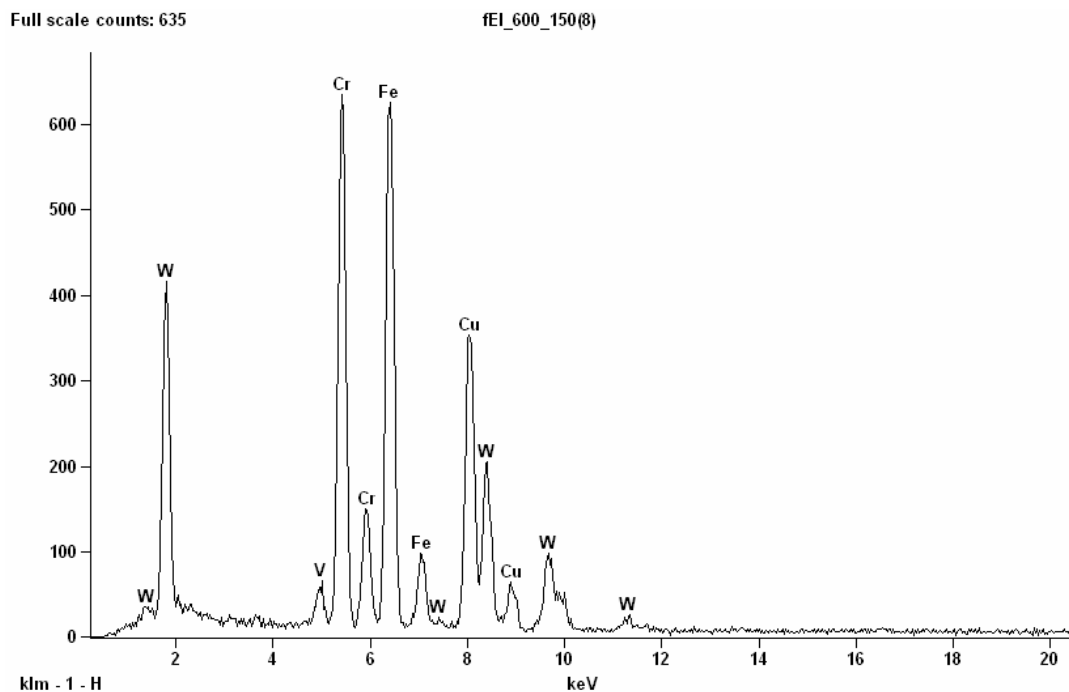


Figura 4.6.30 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_7C_3 com W dissolvido – CP rompido por fluência, liga I, condição envelhecida.

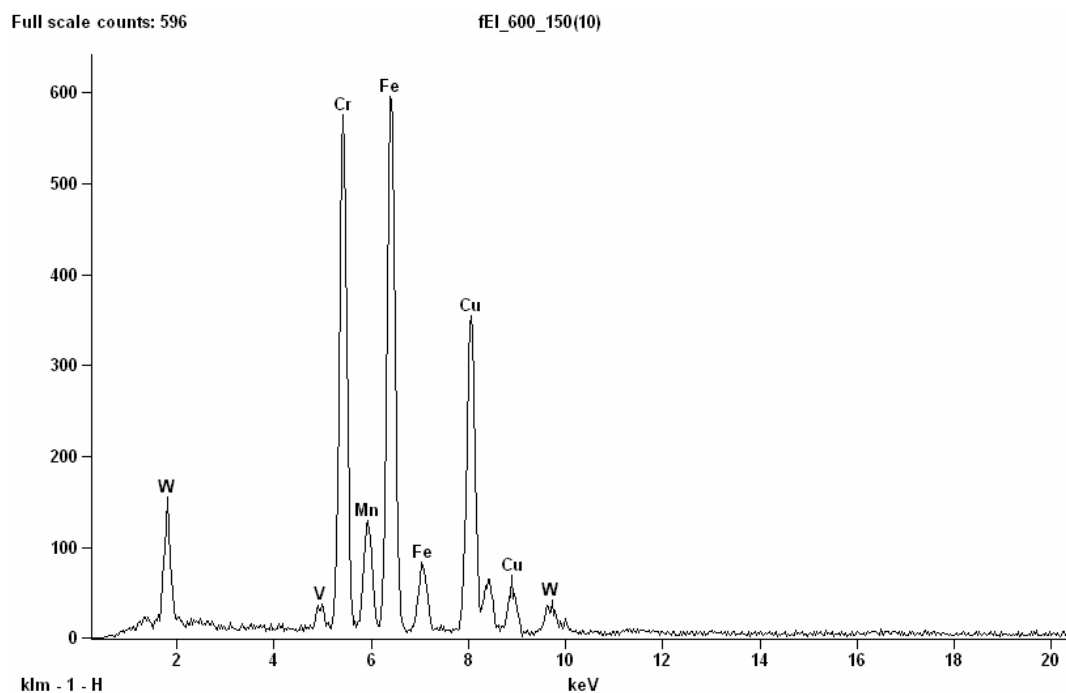


Figura 4.6.31 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo $M_{23}C_6$ com W dissolvido – CP rompido por fluência, liga I, na condição envelhecida.

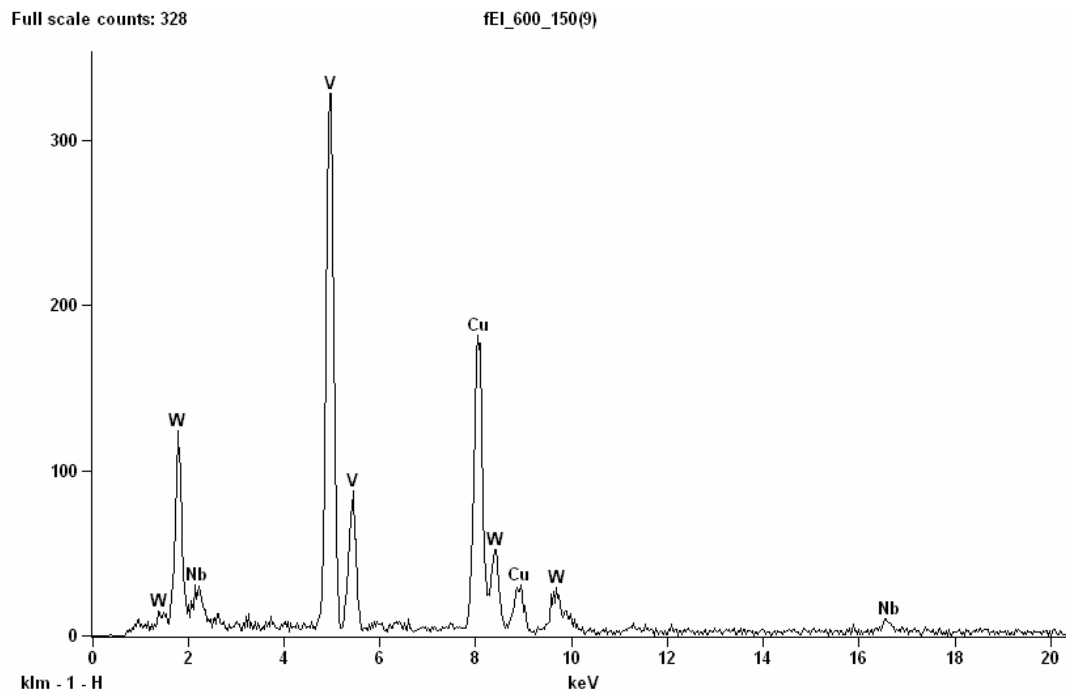


Figura 4.6.32 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo MC, VC, com W dissolvido – CP rompido por fluência, liga I, condição envelhecida.

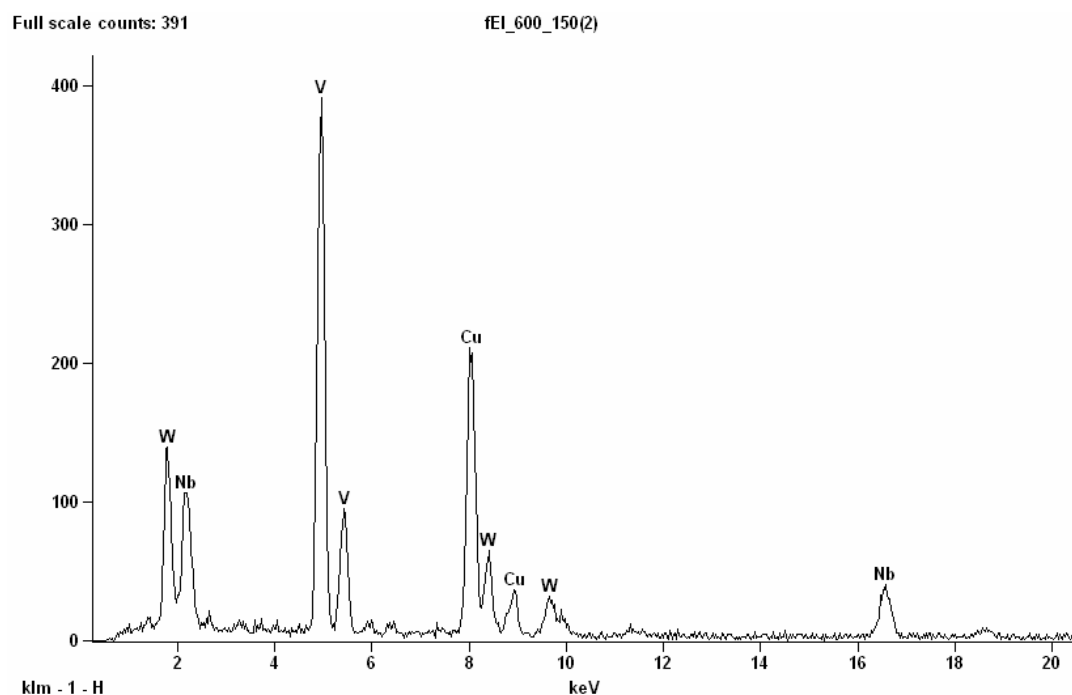


Figura 4.6.33 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo MC, V(Nb)C, com W dissolvido – CP rompido por fluência, liga I, condição envelhecida.

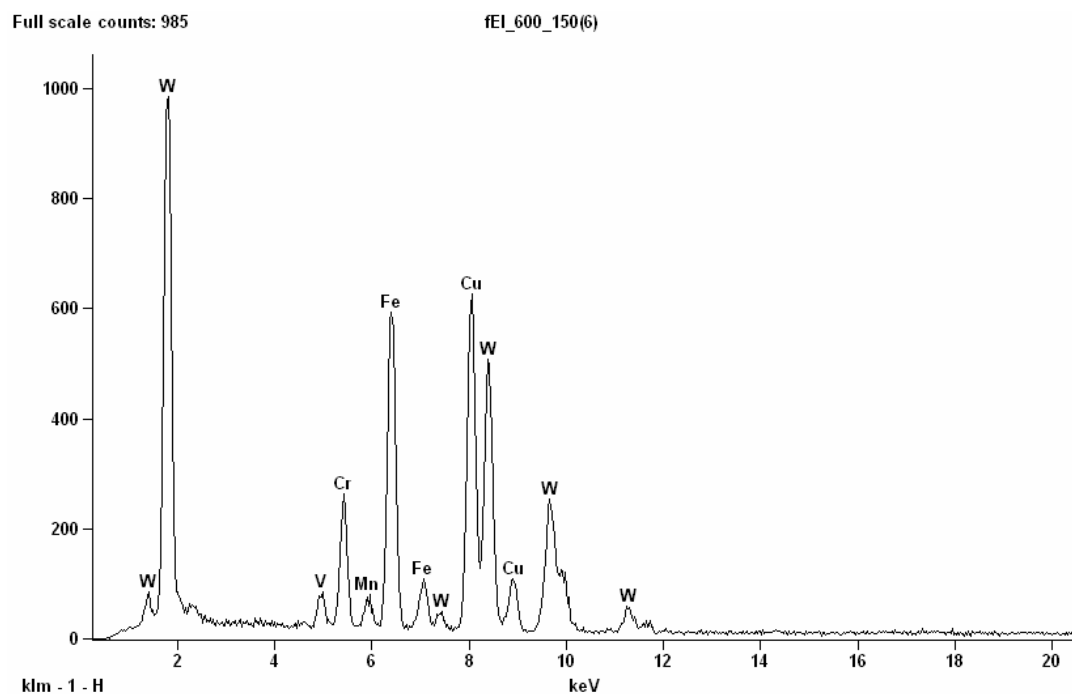


Figura 4.6.34 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_6C – CP rompido por fluência, liga I, condição envelhecida.

As imagens da Figura 4.6.35 mostram os precipitados extraídos por filmes de carbono em um CP da liga II, condição normalizada/revenida. Foram identificados os precipitados M_7C_3 , $M_{23}C_6$, MC e M_6C , seus espectros de EDS são apresentados nas Figuras de 4.6.36 a 4.6.41.

Nas amostras analisadas dos CP's rompidos por fluência da liga II, condição normalizada/revenida, verificou-se que houve um considerável coalescimento dos precipitados, principalmente nos contornos de grão. Além dessa observação, com os resultados dos espectros de EDS, confirmaram-se a considerável presença de W diluído em todos os precipitados identificados e a presença de precipitados do tipo M_6C os quais não foram visualizados durante as análises em MET da liga II sob a condição envelhecida.

A estequiometria M_7C_3 continuou sendo a de maior ocorrência durante as análises. Sua forma variou entre lamelar e esférica, possuindo dimensões entre 200 a 500nm. Semelhante ao ocorrido na análise do CP rompido da liga I, sob a condição normalizada/revenida, alguns espectros dessa fase apresentaram uma maior proporção relativa de W ao Cr que outros espectros. Como pode ser visualizado nas Figuras 4.6.36 e 4.6.37, esta apresenta uma maior proporção relativa de W ao Cr do que aquela, indicando a evolução microestrutural ocorrida na liga II durante os ensaios de fluência. A Figura 4.6.36 apresenta uma proporção relativa de W ao Cr semelhante à Figura 4.6.18, referente ao espectro de EDS da estequiometria M_7C_3 identificado na liga II sob a condição envelhecida.

Também se verificou a presença de precipitados do tipo $M_{23}C_6$ nos CP's rompidos por fluência da liga II, condição normalizada/revenida, com dimensão variando entre 200 a 350nm. Sua morfologia é predominantemente arredondada. A Figura 4.6.38 apresenta o espectro de EDS da estequiometria $M_{23}C_6$. Comparando as Figuras 4.6.38 e 4.6.24 (referente ao precipitado $M_{23}C_6$ identificado no CP rompido por fluência a liga I, condição normalizada/revenida), verifica-se que as proporções relativas de W ao Cr entre as duas figuras são semelhantes.

Foram identificados precipitados com estequiometria MC nos CP's rompidos por fluência da liga II, condição normalizada/revenida, com tamanho médio de,

aproximadamente, 100nm e forma, predominantemente, esférica. Os espectros de EDS, Figuras 4.6.39 e 4.6.40, mostram a presença de precipitados VC e (V, Nb)C, com W dissolvido em suas composições. Essas figuras apresentam proporções de W ao V semelhantes aos espectros da mesma estequiometria de precipitado dos CP's rompidos por fluência da liga I, condição normalizada/revenida.

A estequiometria de precipitado M_6C foi encontrada próxima ou agregada a precipitados do tipo M_7C_3 nos CP's rompidos da liga II, condição normalizada/revenida, possuindo forma variada e dimensão entre 200 a 500nm. A Figura 4.6.41 apresenta o espectro de EDS de um precipitado do tipo M_6C identificado. Conforme explicado anteriormente para os CP's rompidos por fluência da liga I, o pico de Si não é visualizado devido à maior intensidade do pico de W.

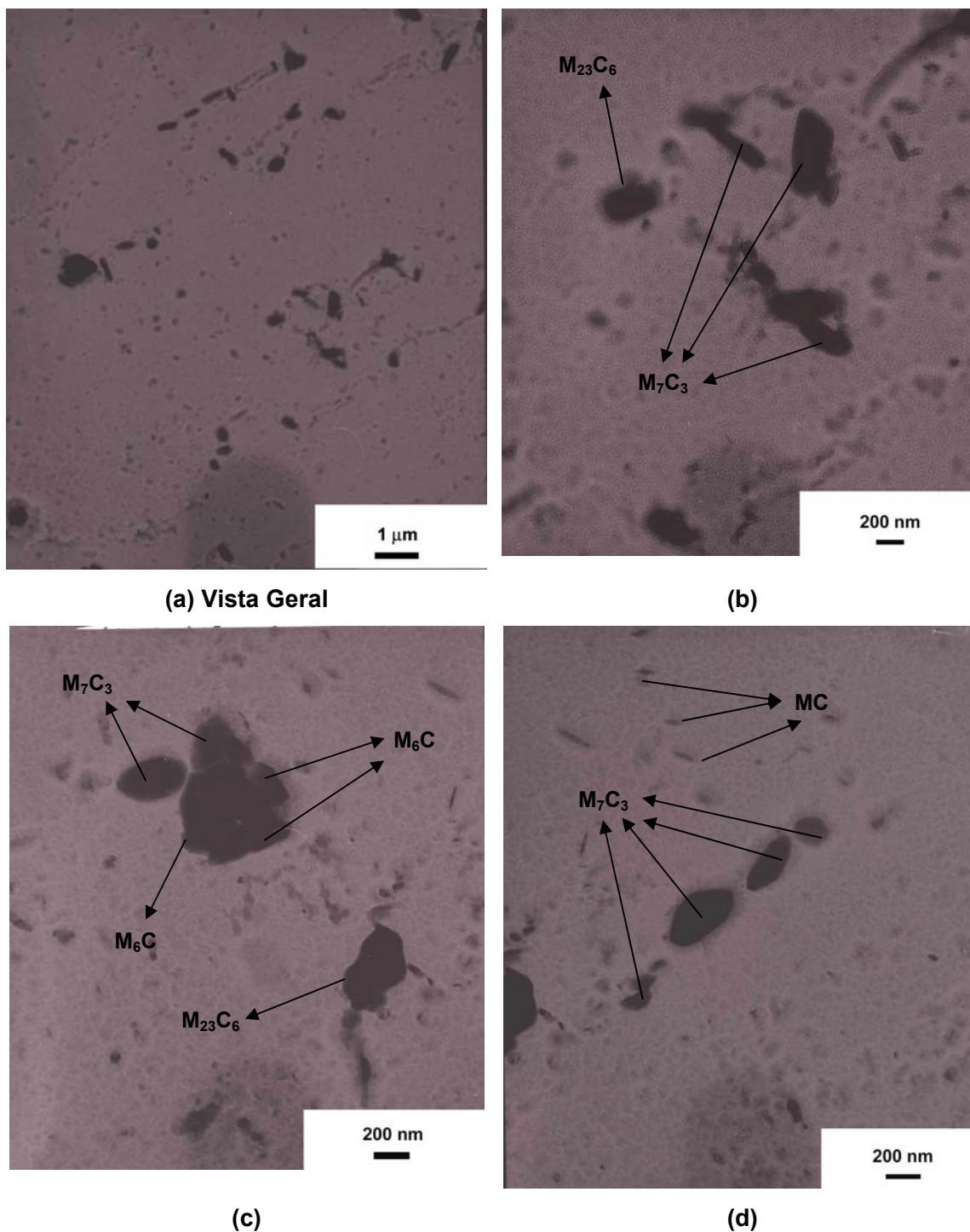


Figura 4.6.35 – Imagens obtidas por MET de carbonetos identificados nas amostras de réplicas de filme de carbono, CP rompido por fluência da liga II, condição normalizada/revenida. Foram identificados carbonetos do tipo M_7C_3 , $M_{23}C_6$, MC e M_6C . Ampliações originais: (a) 8000X; (b) 25000X; (c) 30000X e (d) 30000X.

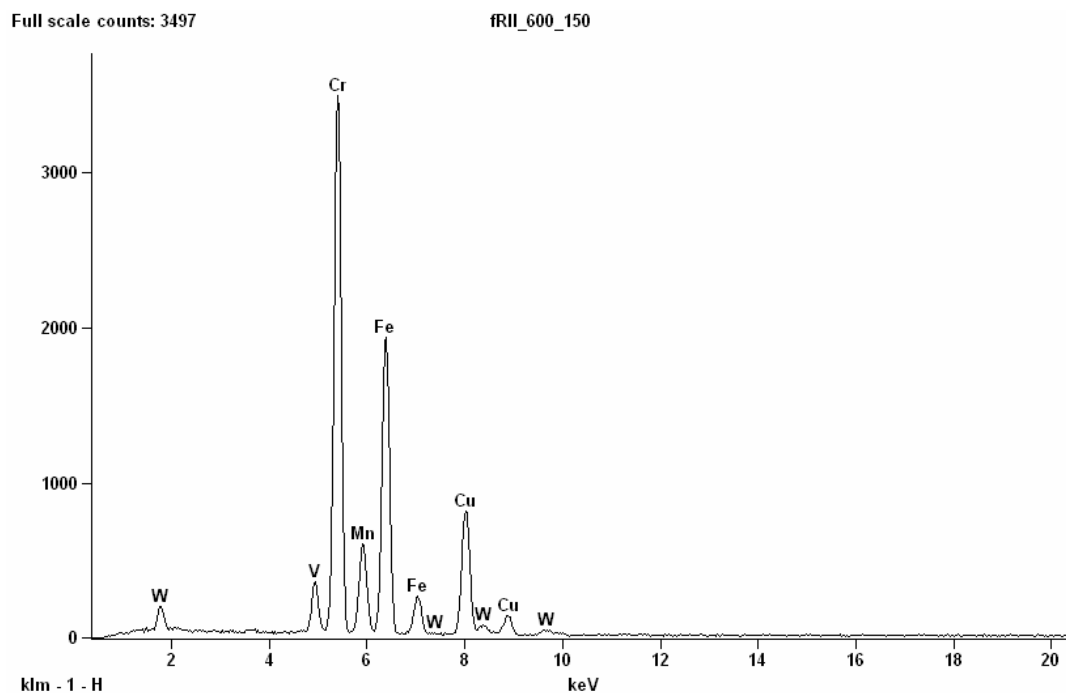


Figura 4.6.36 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_7C_3 com W dissolvido – CP rompido por fluência, liga II, condição normalizada/revenida.

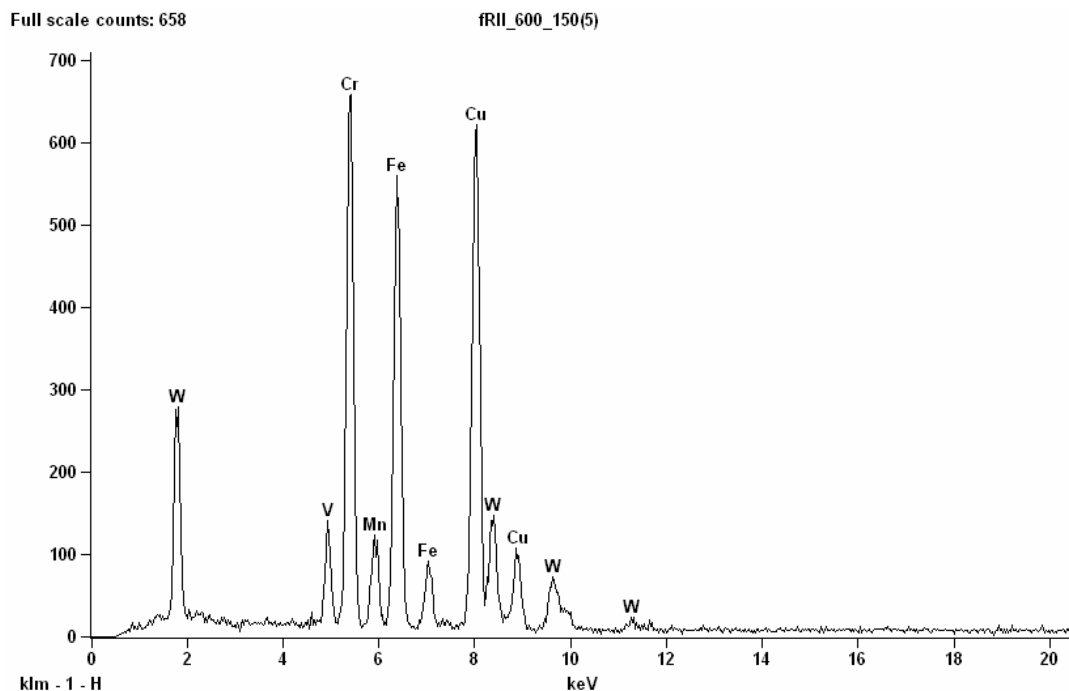


Figura 4.6.37 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_7C_3 com W dissolvido – CP rompido por fluência, liga II, condição normalizada/revenida.

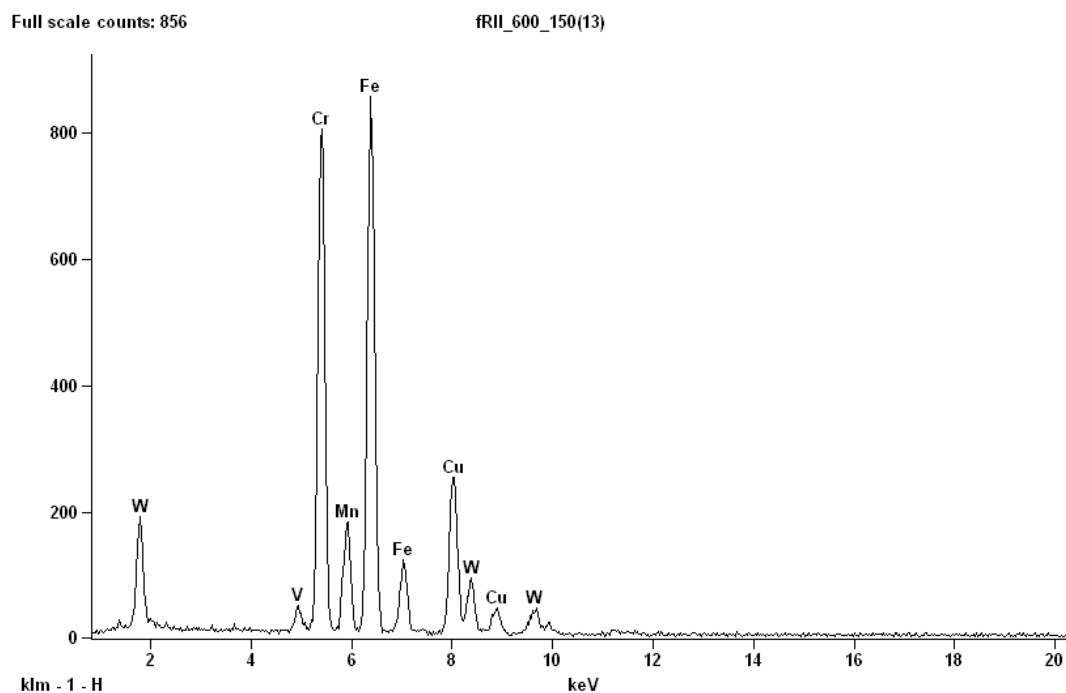


Figura 4.6.38 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo $M_{23}C_6$ com W dissolvido – CP rompido por fluência, liga II, na condição normalizada/revenida.

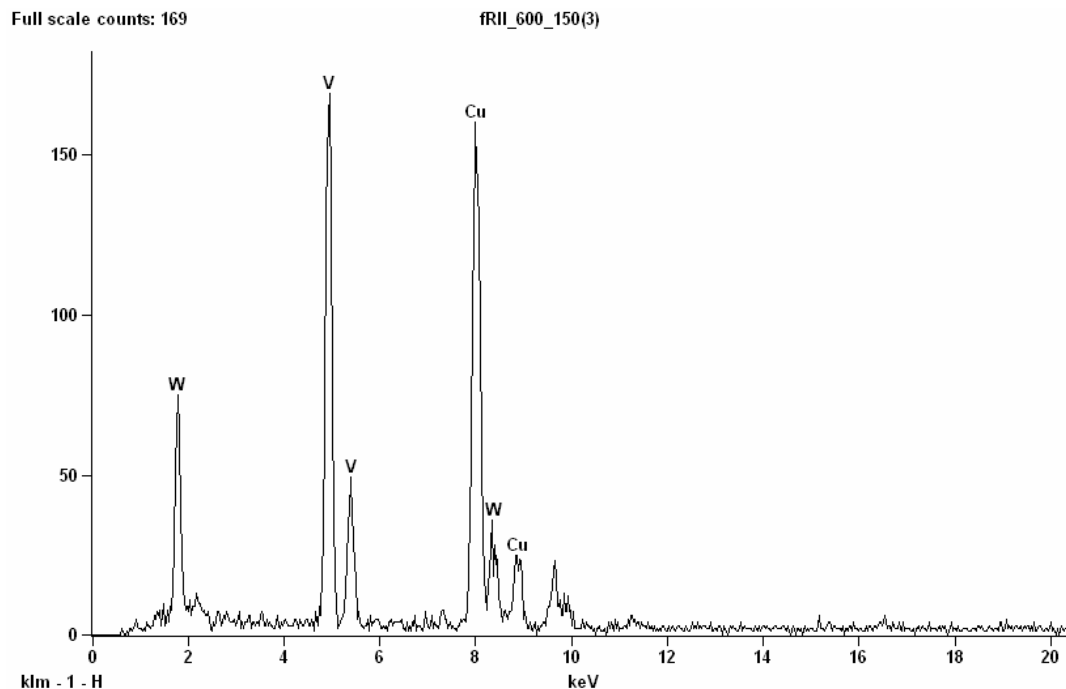


Figura 4.6.39 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo MC, VC, com W dissolvido – CP rompido por fluência, liga II, condição normalizada/revenida.

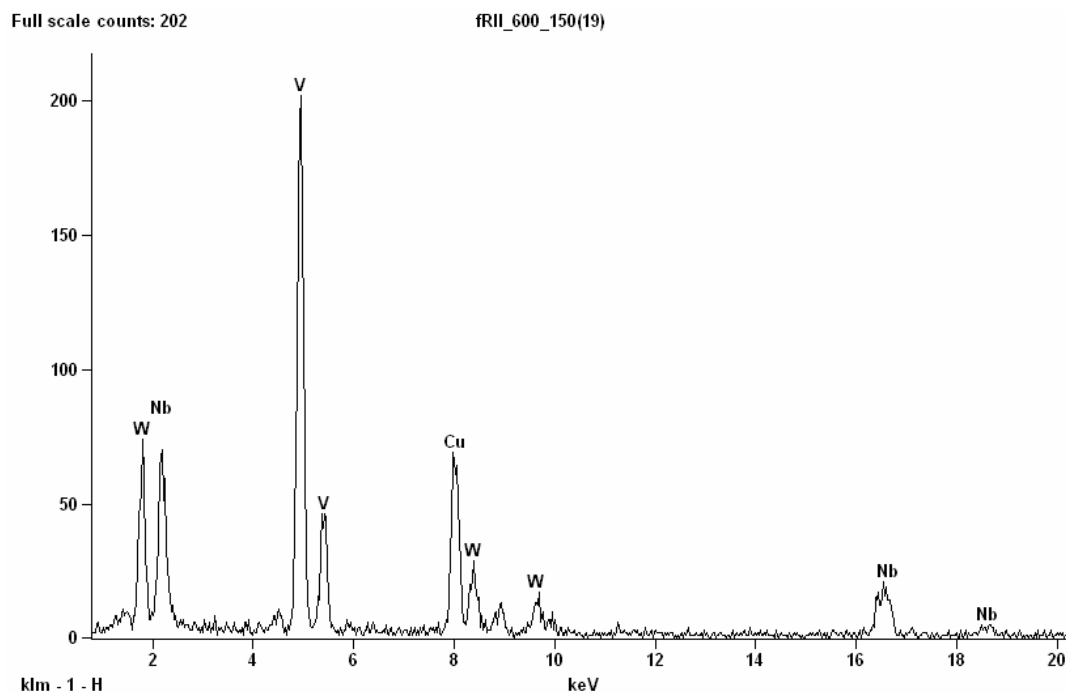


Figura 4.6.40 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo MC, (Nb,V)C, com W dissolvido – CP rompido por fluência, liga II, condição normalizada/revenida.

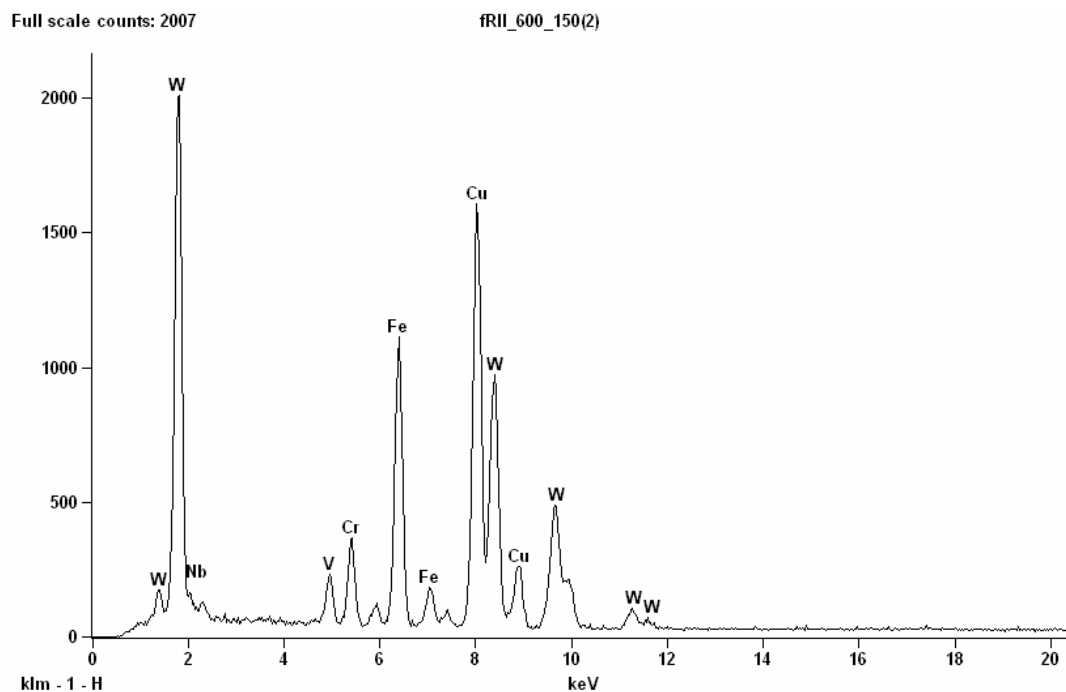


Figura 4.6.41 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_6C – CP rompido por fluência, liga II, condição normalizada/revenida.

A Figura 4.6.42 apresenta as imagens obtidas nas análises em MET das réplicas de carbono de um CP rompido por fluência da liga II, condição envelhecida, na qual podem ser visualizados precipitados com as seguintes estequiometrias: M_7C_3 , $M_{23}C_6$, MC e M_6C . As Figuras 4.6.43 a 4.6.48 apresentam os espectros de EDS dos precipitados identificados. Em todos os espectros analisados, verifica-se considerável quantidade de W diluído nos precipitados.

A estequiometria de precipitado M_7C_3 foi identificada no interior e nos contornos de grão dos CP rompidos por fluência da liga II, condição envelhecida. Contudo, essa fase teve apenas uma ligeira frequência maior que a $M_{23}C_6$ durante as análises em MET. Sua forma variou entre lamelar e esférica. Com tamanho de precipitados entre 200 a 700nm. As Figuras 4.6.43 e 4.6.44 apresentam dois espectros de EDS de precipitados M_7C_3 , na qual se verifica altas proporções relativas de W ao Cr. Não foram identificados precipitados com baixas proporções relativas de W ao Cr, conforme mostrado na Figura 4.6.36, referente ao CP rompido por fluência da liga II, condição normalizada/revenida.

Foram identificados precipitados do tipo $M_{23}C_6$ nos CP's rompidos por fluência da liga II, condição envelhecida. Essa fase apresentou alguns carbonetos fortemente coalescidos, os maiores com dimensão de cerca de 500nm. Sua morfologia variou entre a esférica e alongada. A Figura 4.6.45 apresenta o espectro de EDS da estequiometria $M_{23}C_6$, na qual se verifica uma proporção relativa de W ao Cr semelhante à Figura 4.6.38 (referente ao precipitado $M_{23}C_6$ identificado no CP rompido da liga II, condição normalizada/revenida).

Os precipitados do tipo MC permaneceram sob a forma esférica, porém foram observados precipitados coalescidos: aqueles de maior tamanho com, aproximadamente, 200nm. As Figuras 4.6.46 e 4.6.47 apresentam, respectivamente, os espectros de EDS de precipitados VC e (V, Nb)C, com W dissolvido em suas composições. Apesar do coalescimento dos carbonetos, verifica-se que seus espectros apresentam proporções relativas de W ao V semelhantes aos espectros referentes às mesmas estequiometrias de precipitados nos CP's rompidos por fluência da liga II, condição normalizada/revenida, mostrados nas Figuras 4.6.32 e 4.6.33.

Como esperado, foram identificados precipitados do tipo M_6C nos CP's rompidos por fluência da liga II sob a condição envelhecida. Essa estequiometria de precipitado foi encontrada próxima ou agregada a precipitados do tipo M_7C_3 , possuindo forma variada e dimensões entre 200 a 600nm. Em comparação com as análises em MET dos CP's rompidos por fluência da liga I sob a condição envelhecida, a frequência de identificação desta fase na liga II foi maior. A Figura 4.6.48 apresenta o espectro de EDS de um precipitado do tipo M_6C identificado durante as análises em MET. Novamente, destaca-se que o pico de Si não é visualizado devido à maior intensidade do pico de W.

A Tabela 4.6.4 apresenta os maiores valores de dimensão de precipitados identificados nas amostras dos corpos rompidos pelo ensaio de fluência da liga II, sob as condições normalizada/revenida e envelhecida.

Tabela 4.6.4 – Maiores dimensões de precipitados identificados nos CP's rompidos por fluência da liga II.

Estequiometria de precipitado	Condição	
	Normalizada/Revenida	Envelhecida
M_7C_3	500nm	700nm
$M_{23}C_6$	350nm	500nm
MC	100nm	200nm
M_6C	500nm	600nm

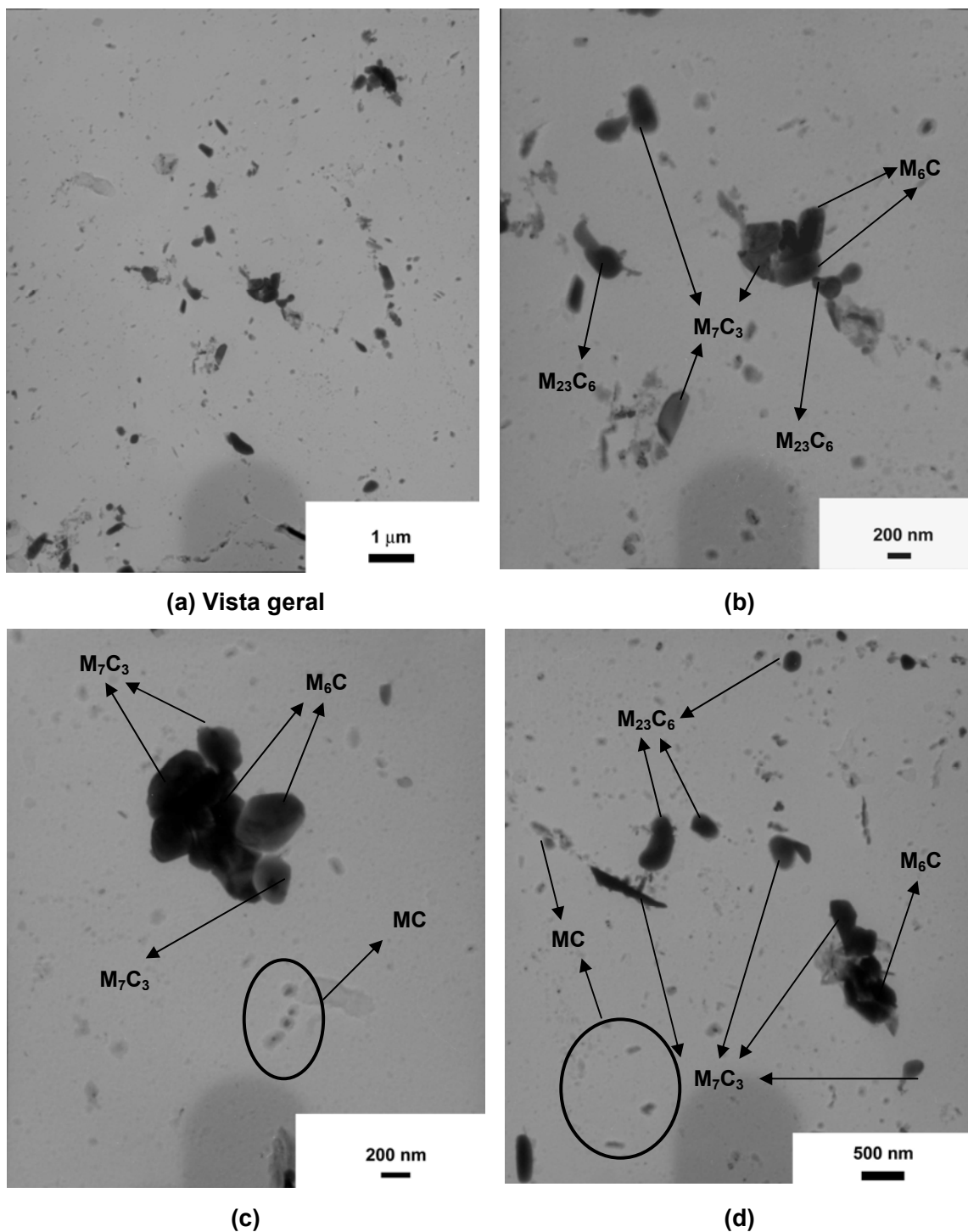


Figura 4.6.42 – Imagens obtidas por MET de carbonetos identificados nas amostras de réplicas de filme de carbono, CP rompido por fluência da liga II, condição envelhecida. Foram identificados carbonetos do tipo M_7C_3 , $M_{23}C_6$, MC e M_6C . Ampliações originais: (a) 8000X; (b) 20000X; (c) 25000X e (d) 15000X.

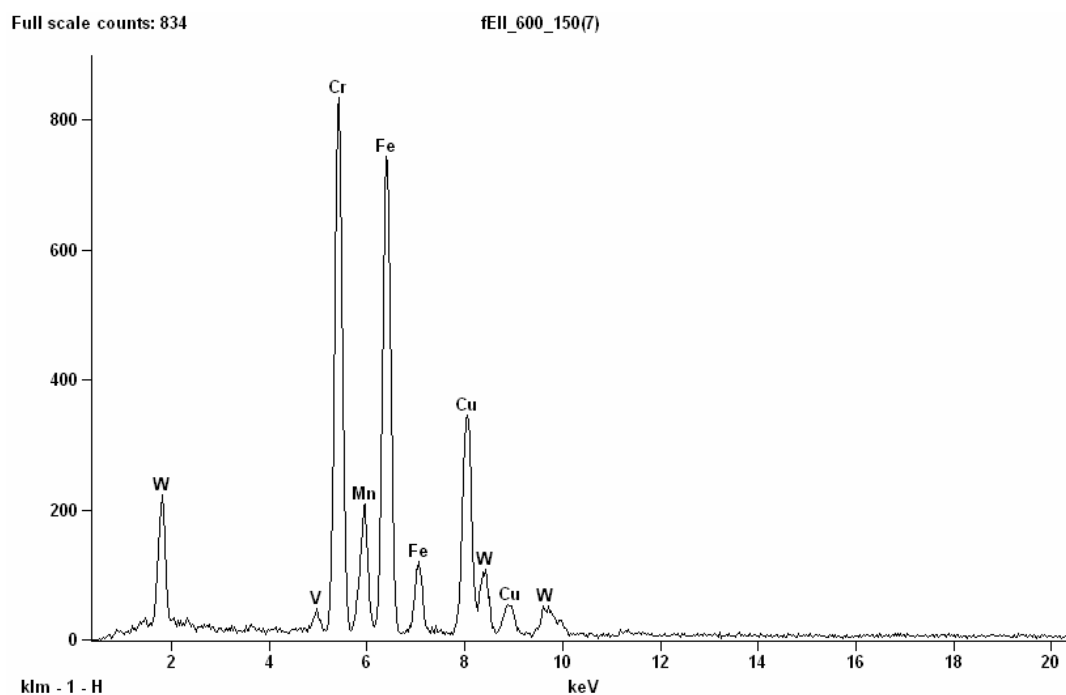


Figura 4.6.43 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_7C_3 com W e Nb dissolvidos – CP rompido por fluência, liga II, condição envelhecida.

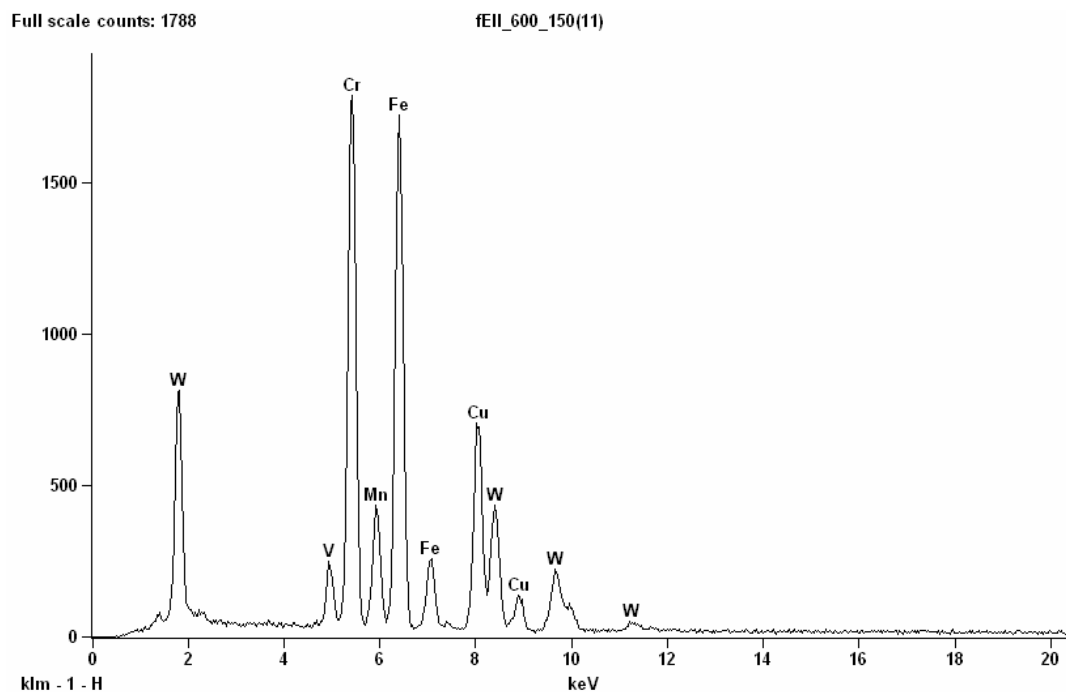


Figura 4.6.44 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_7C_3 com W dissolvido – CP rompido por fluência, liga II, condição envelhecida.

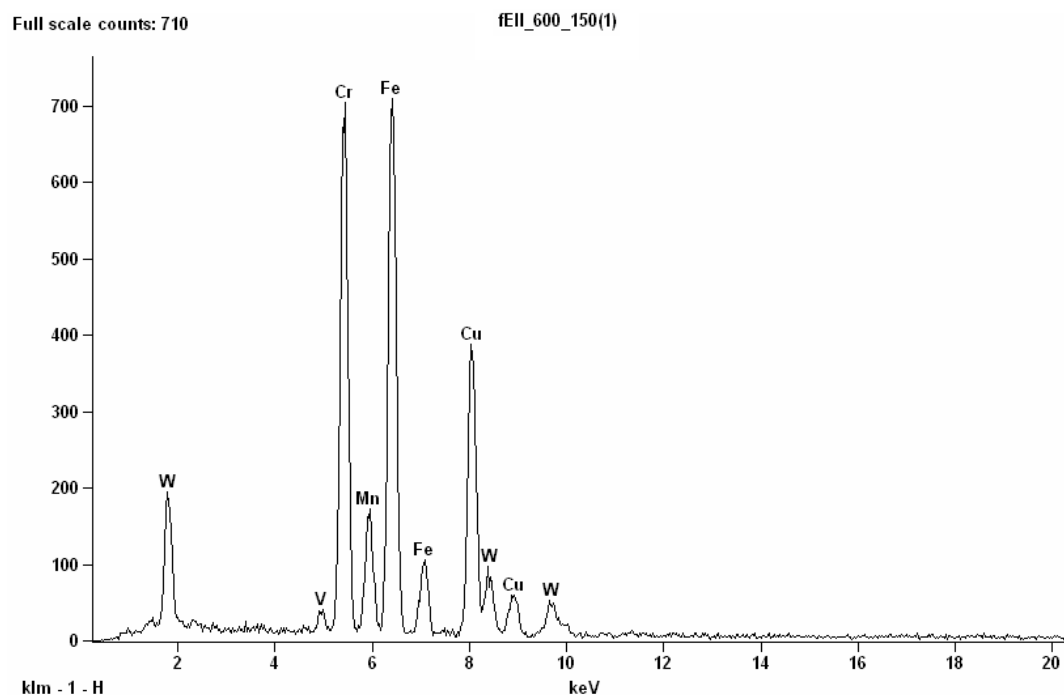


Figura 4.6.45 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo $M_{23}C_6$ com W e Nb dissolvidos – CP rompido por fluência, liga II, condição envelhecida.

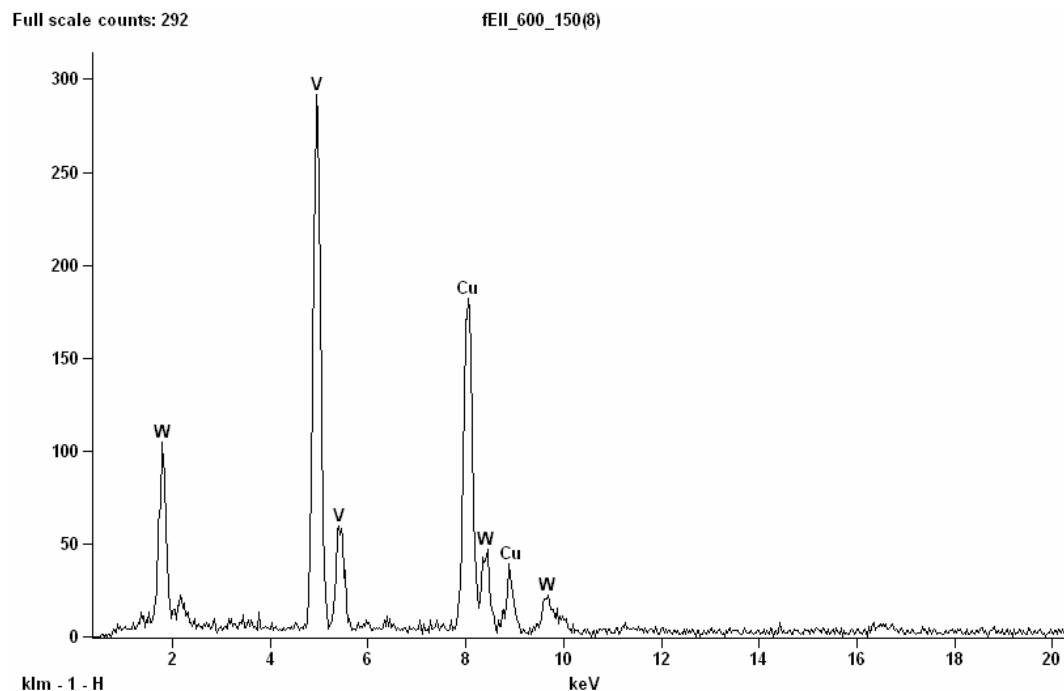


Figura 4.6.46 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo MC, VC, com W dissolvido – CP rompido por fluência, liga II, condição envelhecida.

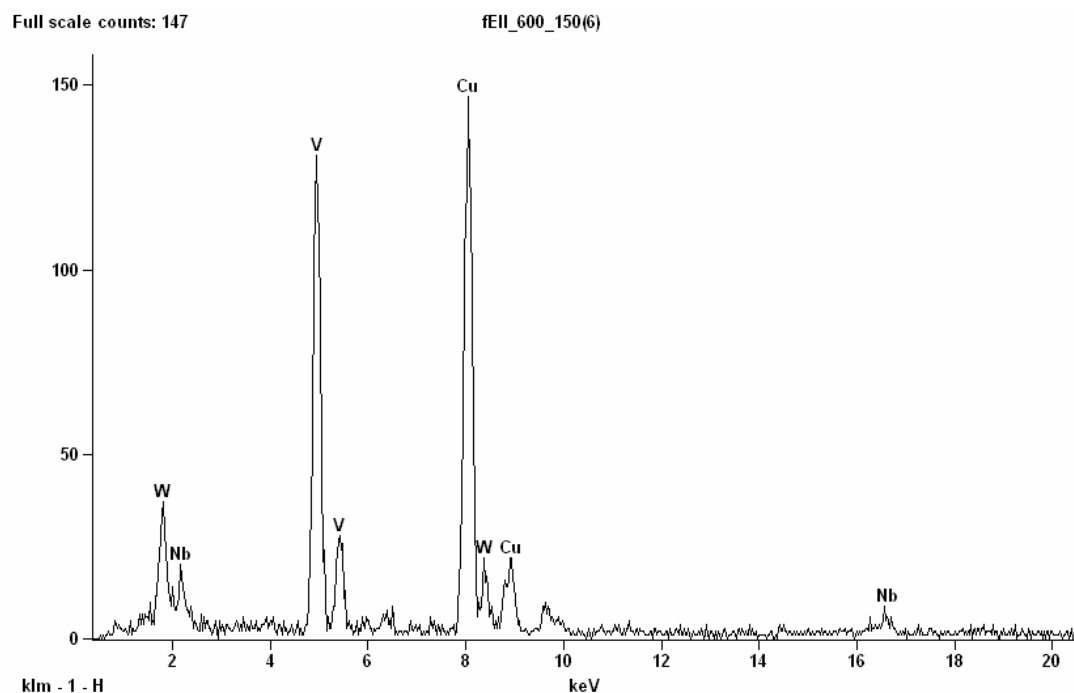


Figura 4.6.47 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo MC, (V, Nb)C, com W dissolvido – CP rompido por fluência, liga II, condição envelhecida.

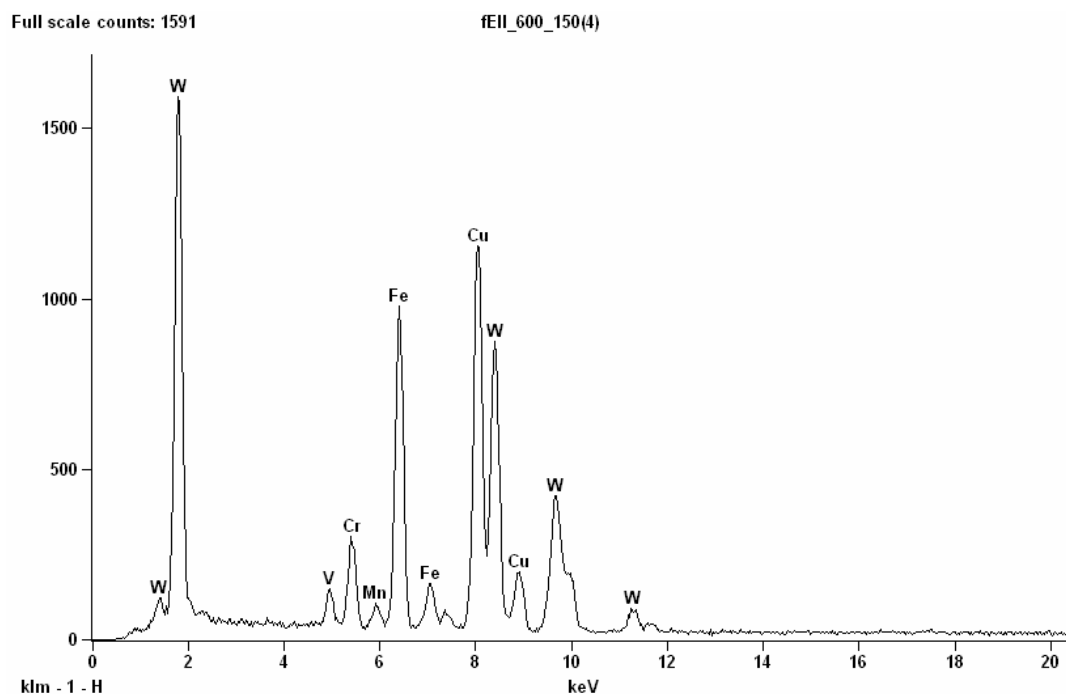


Figura 4.6.48 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_6C – CP rompido por fluência, liga II, condição envelhecida.

Os resultados das análises em MET das amostras de réplicas de filme de carbono das ligas I e II mostraram que o Boro influenciou o comportamento da fase $M_{23}C_6$, visto que na liga II, que não possui esse elemento em sua composição, a referida estequiometria de precipitado sofreu maior ação do coalescimento em comparação à I. Também cabe lembrar que, na liga II, essa fase foi raramente encontrada nas amostras sob a condição normalizada/revenida, e na liga I esses tipos de carbonetos foram facilmente identificados. A Figura 4.6.49 apresenta a variação no tamanho do precipitado do tipo $M_{23}C_6$ nas duas ligas pesquisadas, conforme as condições estabelecidas.

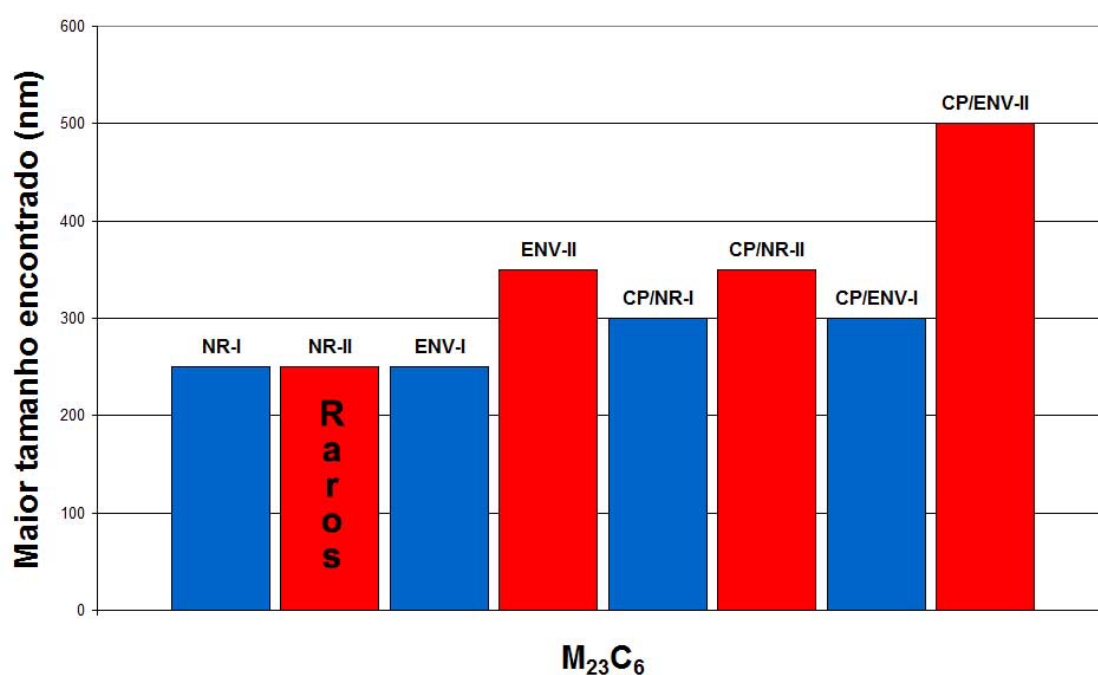


Figura 4.6.49 – Variação no tamanho de precipitados do tipo $M_{23}C_6$ nas ligas I e II.

Completando o presente trabalho, foram analisadas em MET amostras de folha fina das ligas I e II, sob as condições normalizada/revenida e envelhecida.

A Figura 4.6.50 apresentam as imagens obtidas em MET da liga I sob a condição normalizada/revenida. Essas imagens mostram uma estrutura formada de subgrãos, bem como a presença de precipitados localizados nos contornos de subgrão, Figura 4.6.50(a), e nos contornos de grão, Figura 4.6.50(b). A Figura 4.6.51 apresenta o espectro de EDS da matriz. Os espectros de EDS relativos aos precipitados observados nas regiões de contornos de grão e contornos de subgrão serão apresentados na condição envelhecida desta mesma liga. A Figura 4.6.50(c) destaca, por outro lado, a presença de finos precipitados no interior dos subgrãos, e um espectro de EDS desses precipitados está registrado na Figura 4.6.52, a qual indica ser do tipo (V, Nb)C com W dissolvido em sua composição, visto que verificou-se a presença dos picos de V e Nb nesses espectros.

A Figura 4.6.53 apresenta as imagens obtidas em MET da liga I sob a condição envelhecida. Essas imagens mostram ainda uma estrutura formada de subgrãos, bem como a presença de precipitados localizados nos contornos de subgrão, Figuras 4.6.53(a) e 4.6.53(b). A Figura 4.6.54 apresenta o espectro de EDS da matriz. Os espectros de EDS relativos aos precipitados destacados nas Figuras 4.6.53(a) e 4.6.53(b) estão apresentados nas Figuras 4.6.55 e 4.6.56, respectivamente. Diferentemente da matriz, esses espectros mostram um pico elevado de Cr, indicando ser um precipitado da família dos carbonetos de cromo. A Figura 4.6.55 apresenta um baixo pico de W em relação à Figura 4.6.56. Essa observação indica que o primeiro espectro refere-se ao precipitado do tipo M_7C_3 e o segundo, ao do tipo $M_{23}C_6$, visto que a proporção de W em relação ao Cr na estequiometria M_7C_3 é inferior à estequiometria $M_{23}C_6$, e, conforme mostraram as análises em réplicas de carbono. Cabe ressaltar que, nessas ligas, a probabilidade de se encontrar a estequiometria M_6C é muito reduzida. A Figura 4.6.53(c) destaca a presença de finos precipitados no interior do grão, podendo ser precipitados do tipo MC.

Conforme já visualizado nas Figuras 4.6.51 e 4.6.54, não há diferença nos picos referentes ao W entre a matriz da condição normalizada/revenida e da condição envelhecida. Contudo, as análises em amostras de réplicas de filmes de carbono mostraram que ocorreu o coalescimento dos carbonetos de cromo, bem como um enriquecimento do teor de tungstênio dissolvido, portanto era de se esperar uma

diminuição no teor desse elemento de liga em solução sólida após a realização do envelhecimento artificial. Os espectros aqui apresentados não têm a sensibilidade suficiente para identificar o empobrecimento de tungstênio da matriz em função do envelhecimento, pois a intensidade do pico de ferro mascara a resolução dos demais elementos presentes.

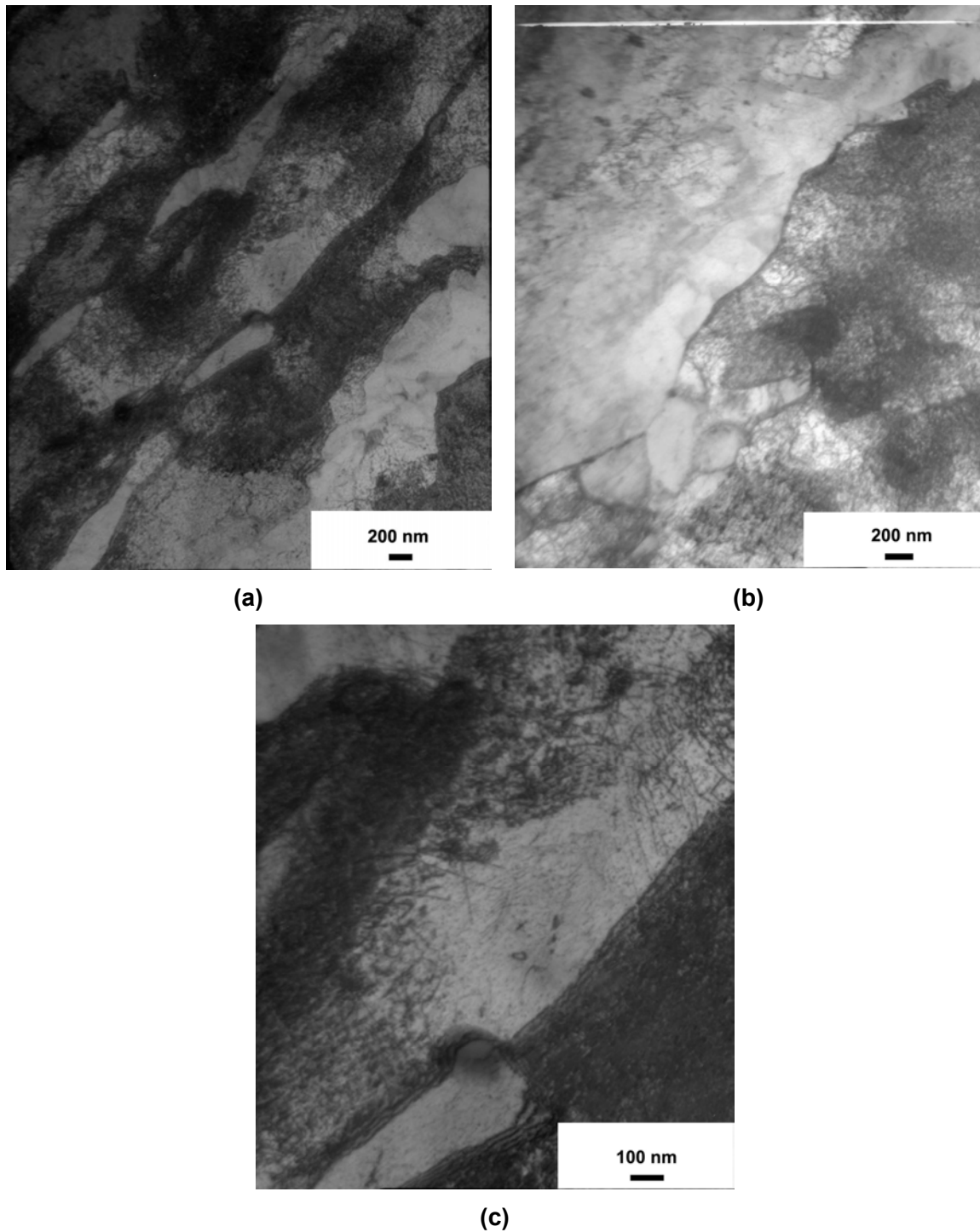


Figura 4.6.50 – Imagens obtidas por MET de amostras de folha fina da liga I, condição normalizada/revenida, mostrando: (a) contornos de subgrão, 20000X; (b) contornos de grão, 25000X; e (c) contorno de subgrão, 60000X.

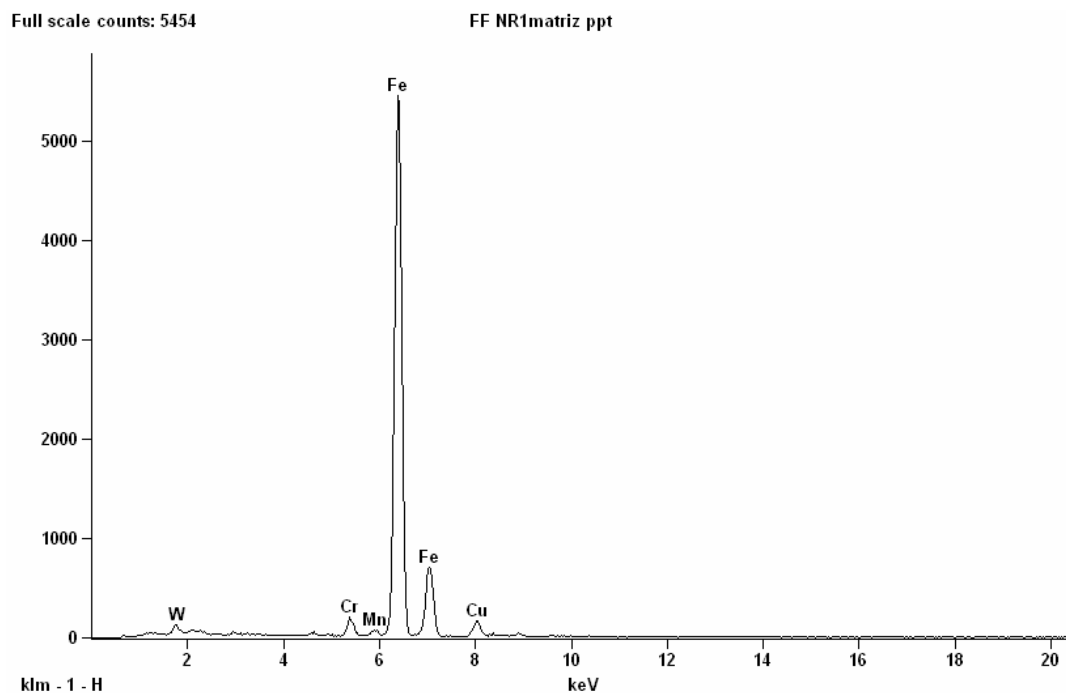


Figura 4.6.51 – Espectro de EDS em amostra de folha fina, matriz da liga I, condição normalizada/revenida.

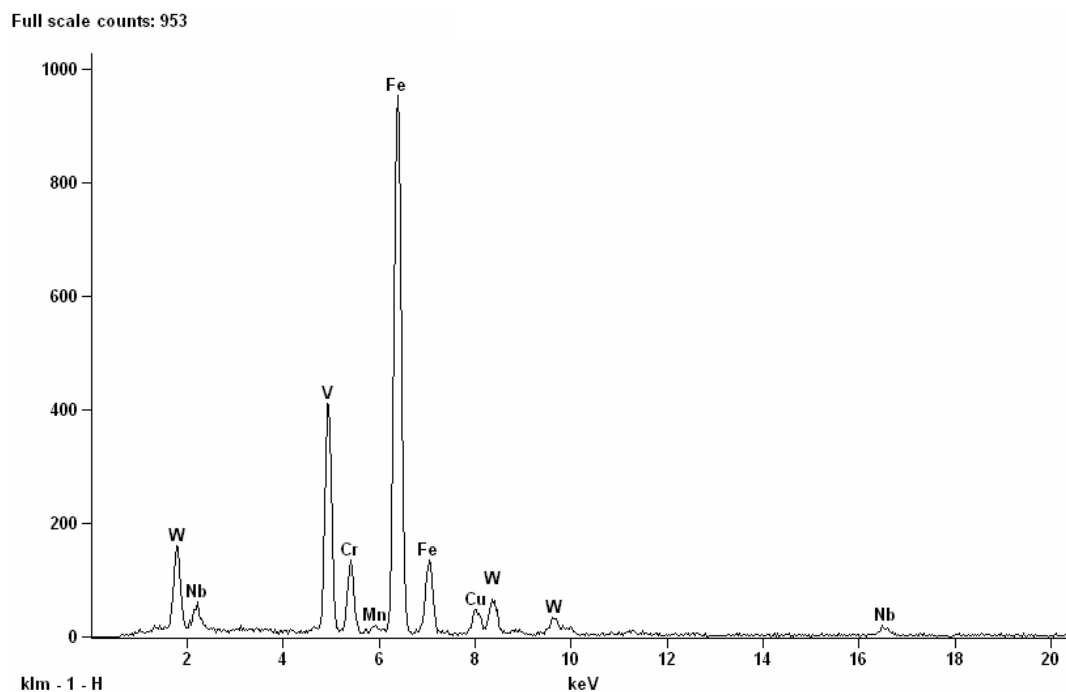


Figura 4.6.52 – Espectro de EDS em um precipitado presente em contorno de subgrão da liga I, condição normalizada/revenida.

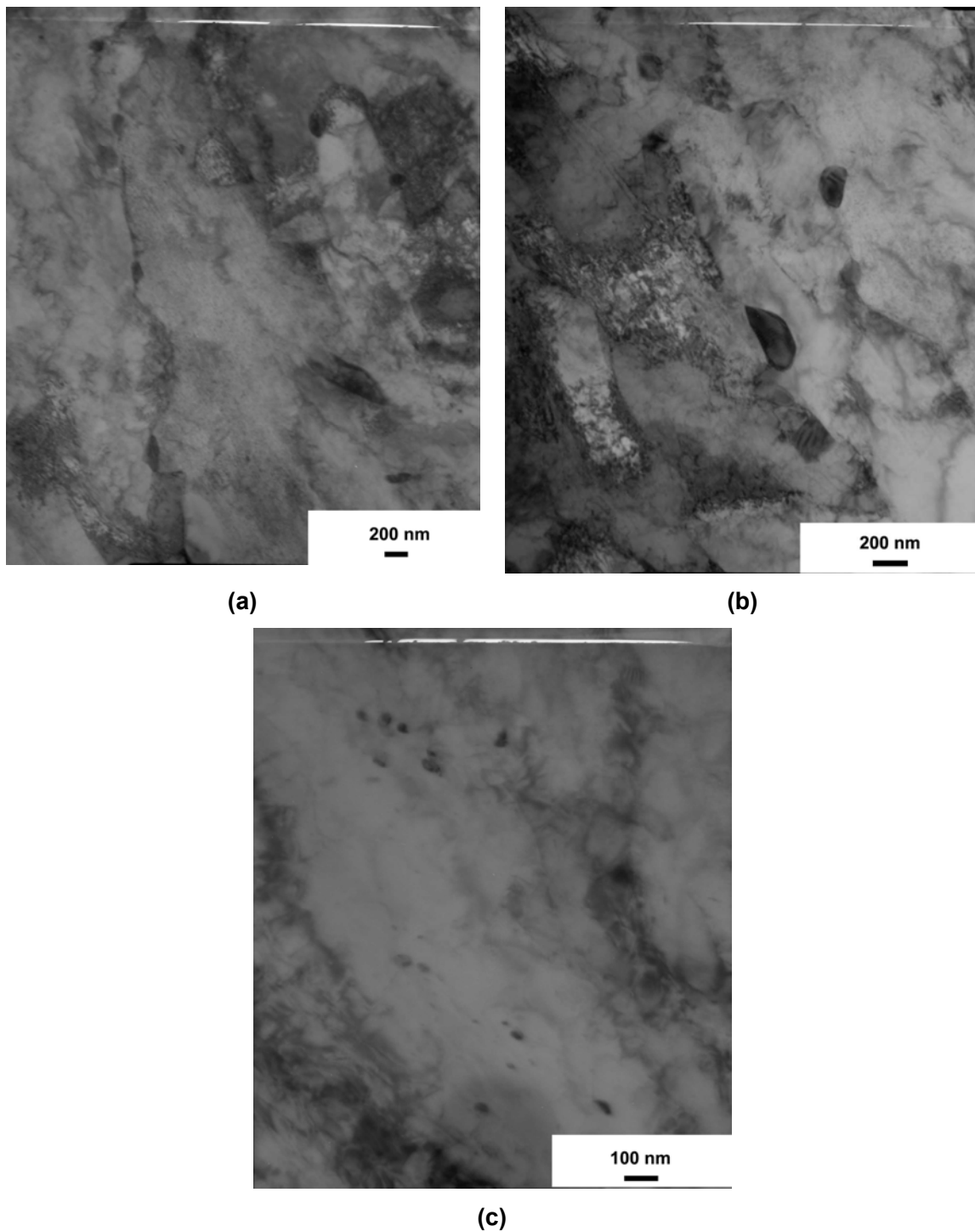


Figura 4.6.53 – Imagens obtidas por MET de amostras de folha fina da liga I, condição envelhecida, mostrando: (a) contornos de subgrão, 20000X; (b) interior do grão, 30000X; e (c) matriz da amostra, 60000X.

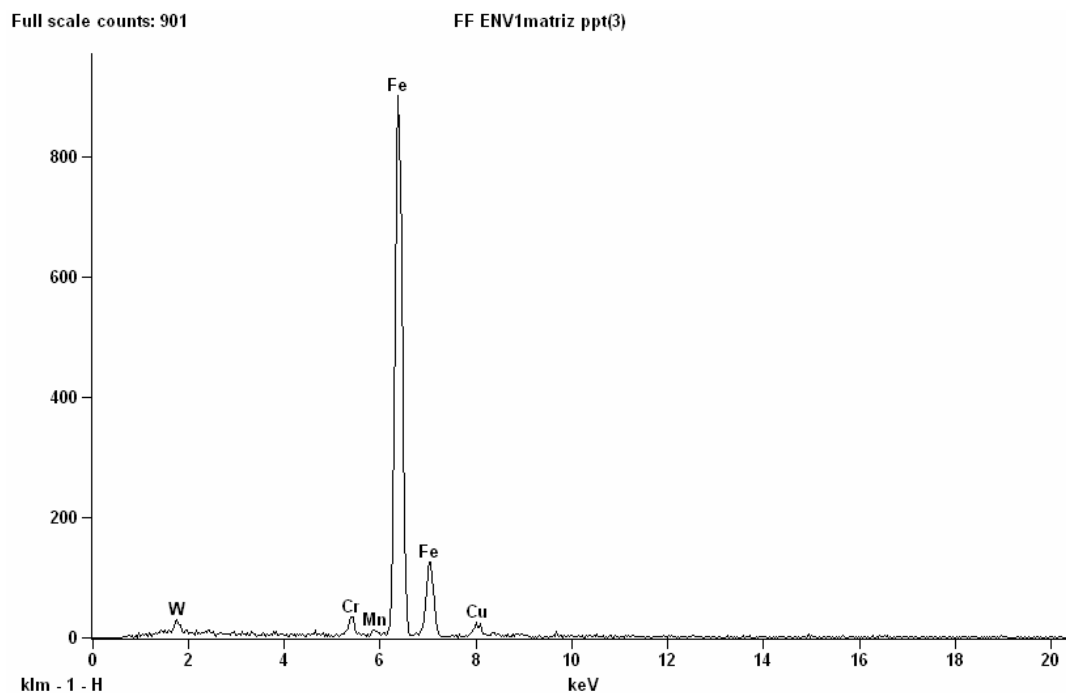


Figura 4.6.54 – Espectro de EDS em amostra de folha fina, matriz da liga I, condição envelhecida.

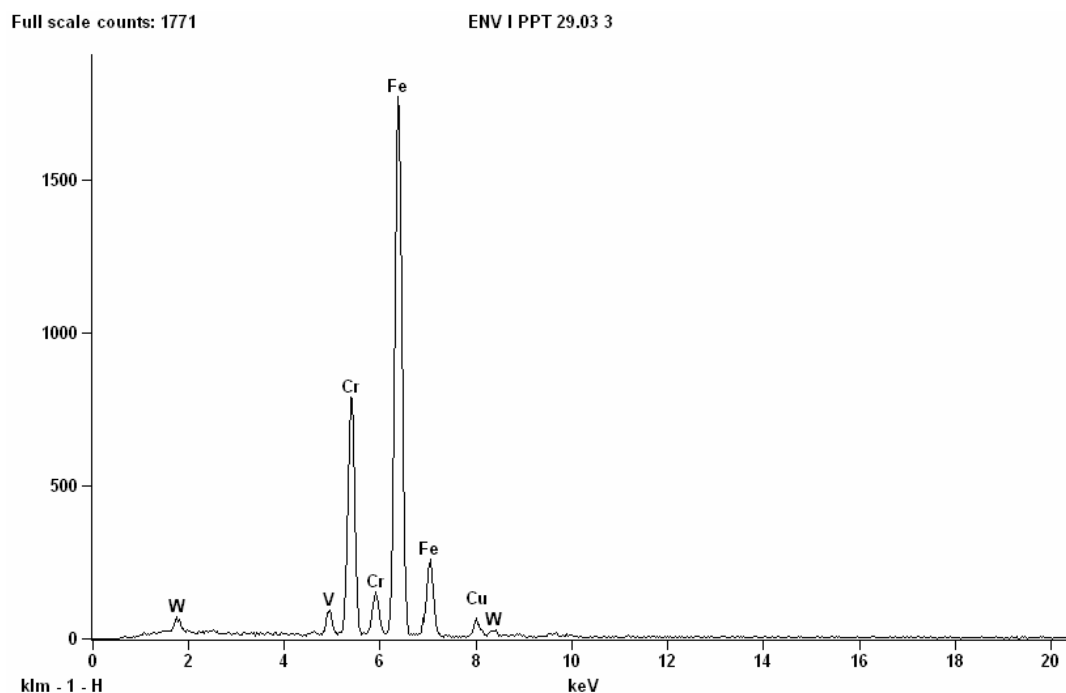


Figura 4.6.55 – Espectro de EDS em um precipitado presente em contorno de subgrão da liga I, condição envelhecida.

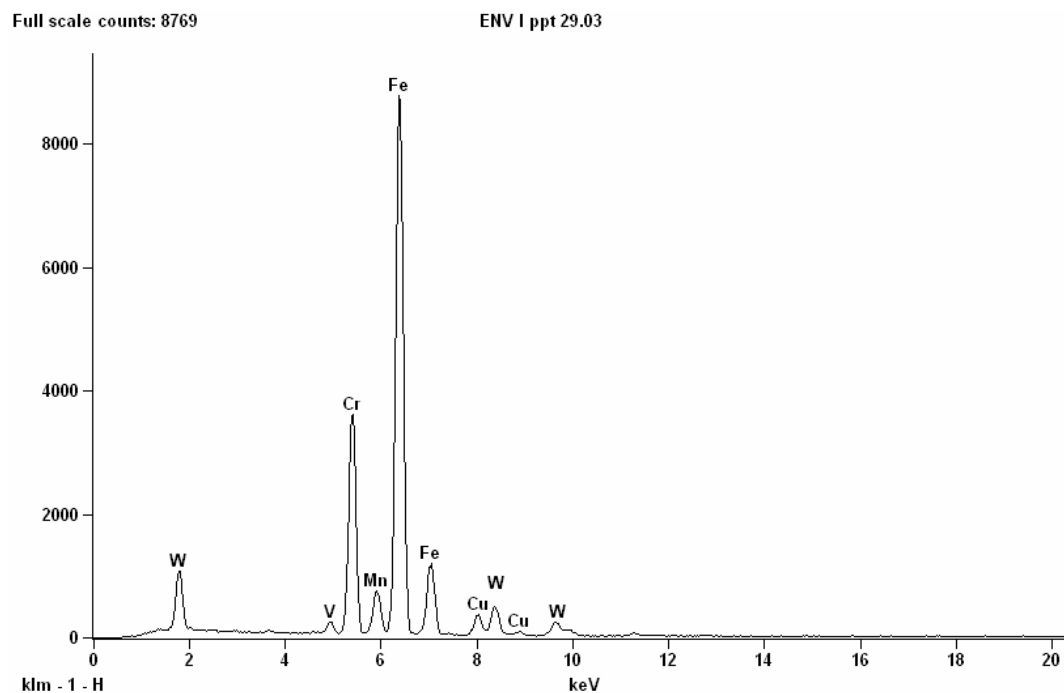


Figura 4.6.56 – Espectro de EDS em um precipitado presente no interior do grão da liga I, condição envelhecida.

A Figura 4.6.57 apresenta as imagens obtidas em MET da liga II sob a condição normalizada/revenida. Nessas imagens, também se verifica uma estrutura formada de subgrãos, bem como a presença de precipitados localizados nos contornos de subgrão. Embora esse tipo de observação esteja limitado, essas imagens mostram que a precipitação foi mais intensa na liga II do que na I, corroborando para os resultados obtidos em MEV. A Figura 4.6.58 apresenta o espectro de EDS da matriz. Os espectros relativos aos precipitados destacados na Figura 4.6.57 estão apresentados nas Figuras 4.6.59 e 4.6.60, os quais indicam que são, respectivamente, carbonetos do tipo M_7C_3 nos contornos de subgrão, devido ao baixo pico referente W, e MC no interior dos subgrãos, devido à presença dos picos de V e Nb.

A Figura 4.6.61 apresenta as imagens obtidas em MET da liga II sob a condição envelhecida. Essas imagens mostram uma estrutura formada de subgrãos, bem como a presença de precipitados localizados nos contornos de subgrão, Figuras 4.6.61(a) e 4.6.61(b). A Figura 4.6.62 apresenta o espectro de EDS da matriz. Os espectros de EDS relativos aos precipitados existentes nos contornos de subgrão das Figuras 4.6.61(a) e 4.6.61(b) estão registrados nas Figuras 4.6.63 e 4.6.64, respectivamente. A Figura 4.6.63 apresenta um baixo pico de W em relação à Figura 4.6.64. Essa observação indica que o primeiro espectro refere-se ao precipitado do tipo M_7C_3 e o segundo, ao do tipo $M_{23}C_6$, visto que a proporção de W em relação ao Cr na estequiometria M_7C_3 é inferior à estequiometria $M_{23}C_6$, e, conforme mostraram as análises em réplicas de carbono. Cabe informar novamente que a probabilidade de se encontrar a estequiometria M_6C nesta condição é muito reduzida. A Figura 4.6.61(c) destaca a presença de finos precipitados no interior do grão, e a Figura 4.6.65 mostra o espectro de um dos precipitados indicados na Figura 4.6.61(c), na qual indica que se trata de um carboneto do tipo MC, devido à presença dos picos de V e Nb, dissolvendo também W.

Da mesma forma que na liga I, não se verificou diferença entre os picos referentes ao W nos espectros das matrizes da liga II sob as condições normalizada/revenida e envelhecida, Figuras 4.6.58 e 4.6.62 respectivamente. Desta maneira, conclui-se que não é possível comprovar a retirada de W em solução sólida da matriz comparando os espectros de EDS de uma amostra nova com outra envelhecida desta classe de aços.

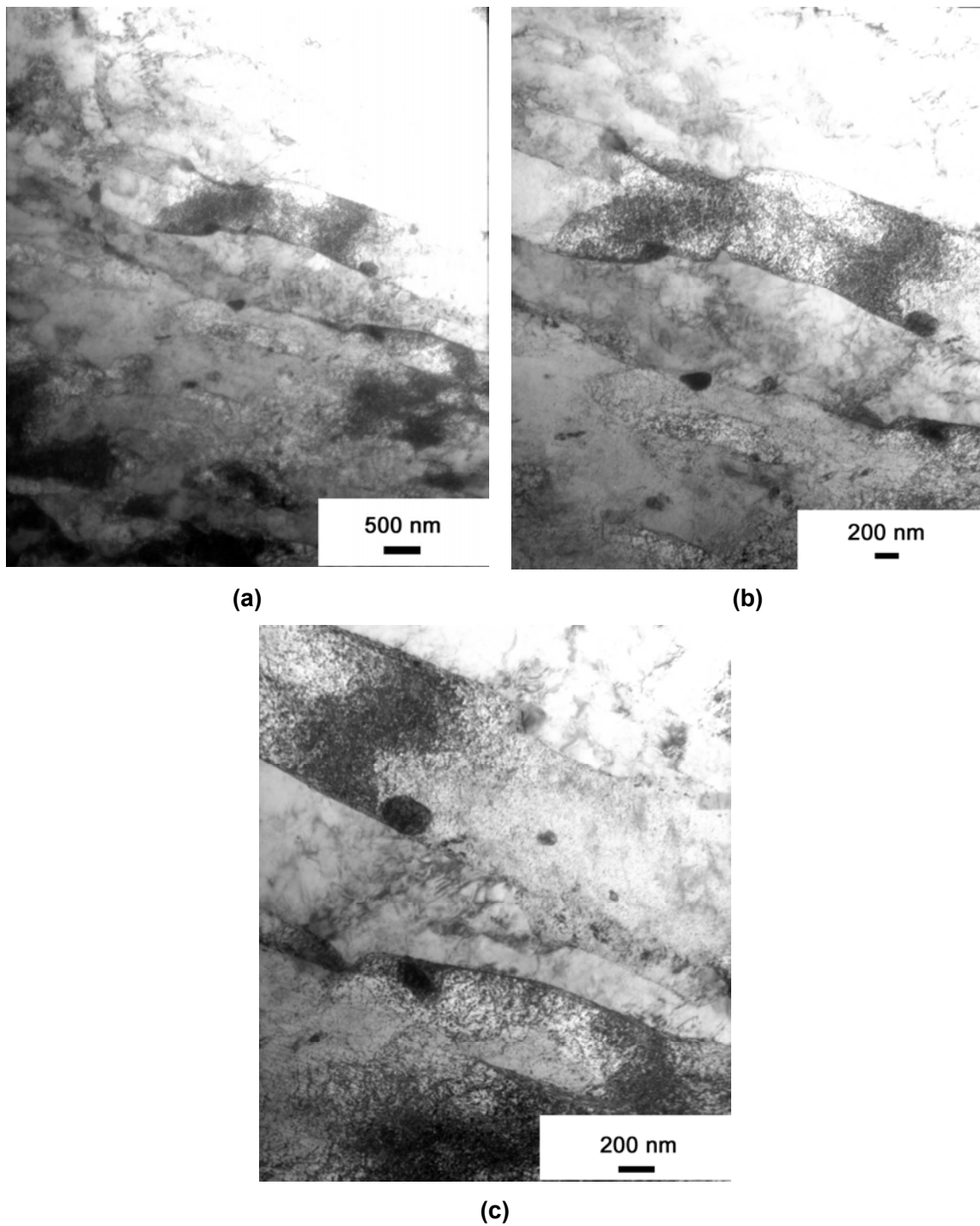


Figura 4.6.57 – Imagens obtidas por MET de amostras de folha fina da liga II, condição normalizada/revenida, mostrando os contornos de subgrão. Ampliações originais de: (a) 12000X; (b) 20000X; e (c) 30000X.

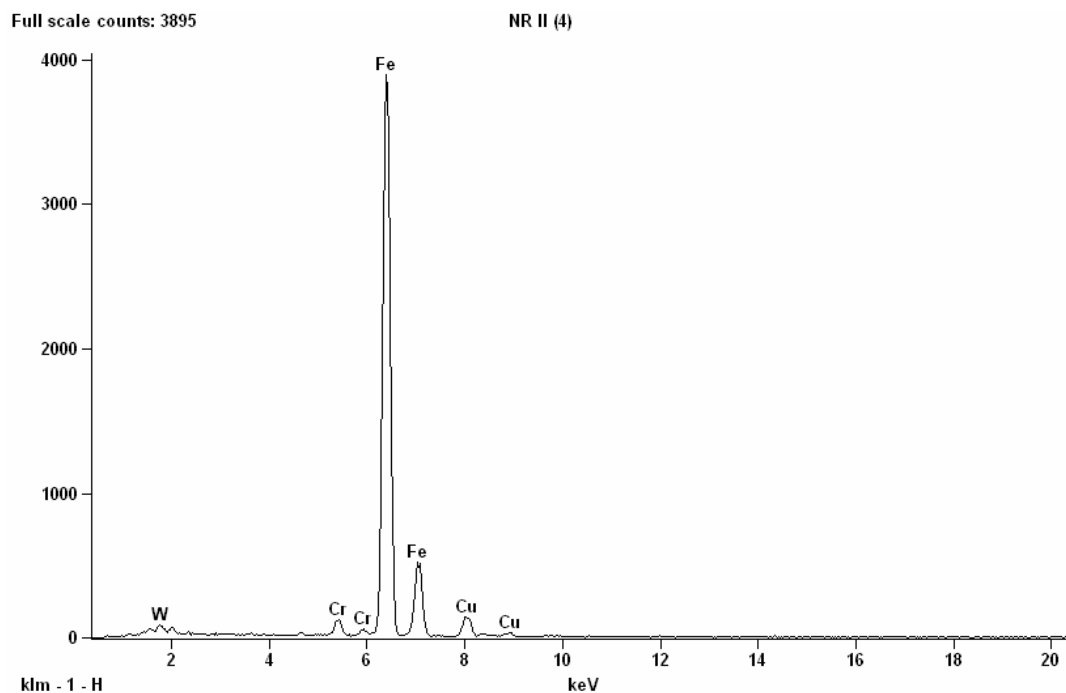


Figura 4.6.58 – Espectro de EDS em amostra de folha fina, matriz da liga II, condição normalizada/revenida.

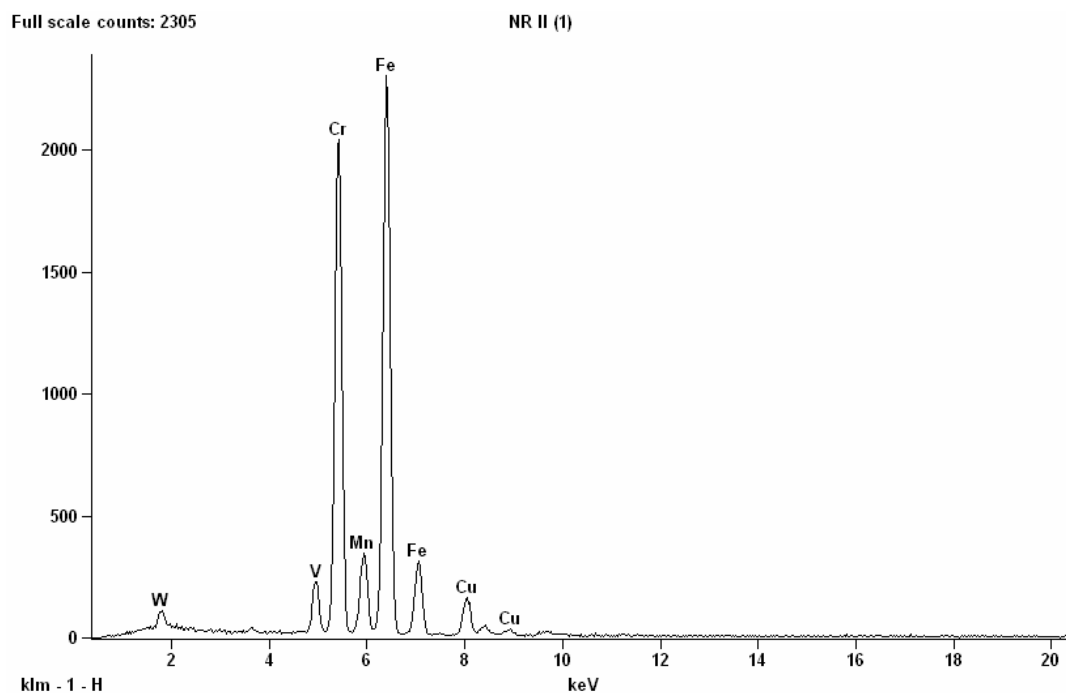


Figura 4.6.59 – Espectro de EDS em um precipitado presente em contorno de subgrão da liga II, condição normalizada/revenida.

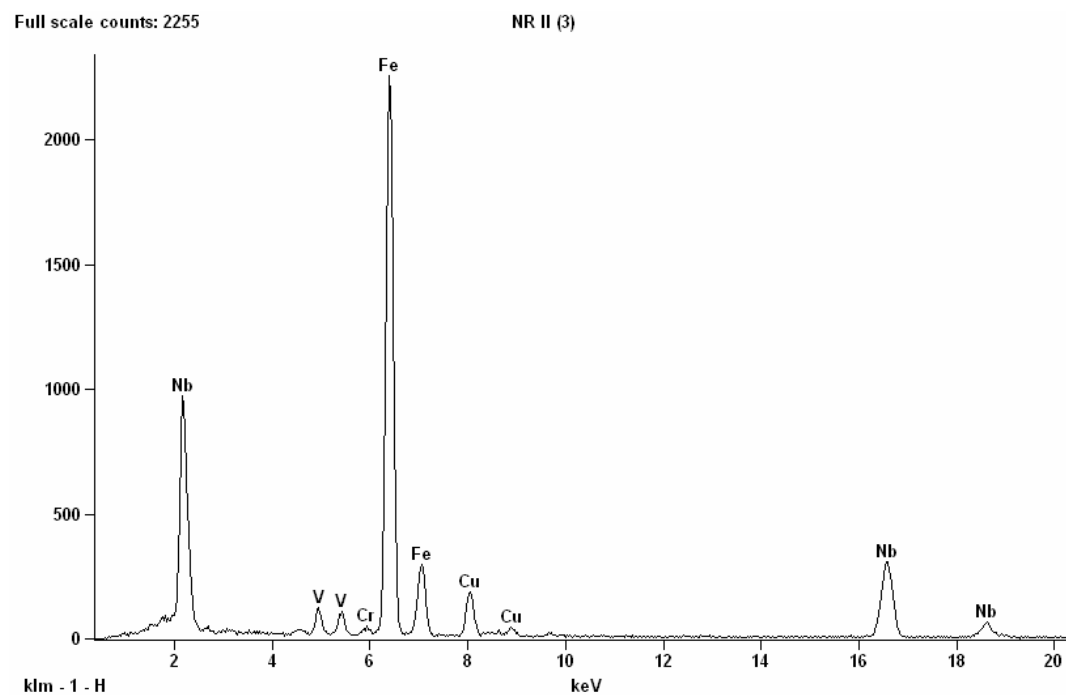


Figura 4.6.60 – Espectro de EDS em um precipitado presente no interior de grão da liga II, condição normalizada/revenida.

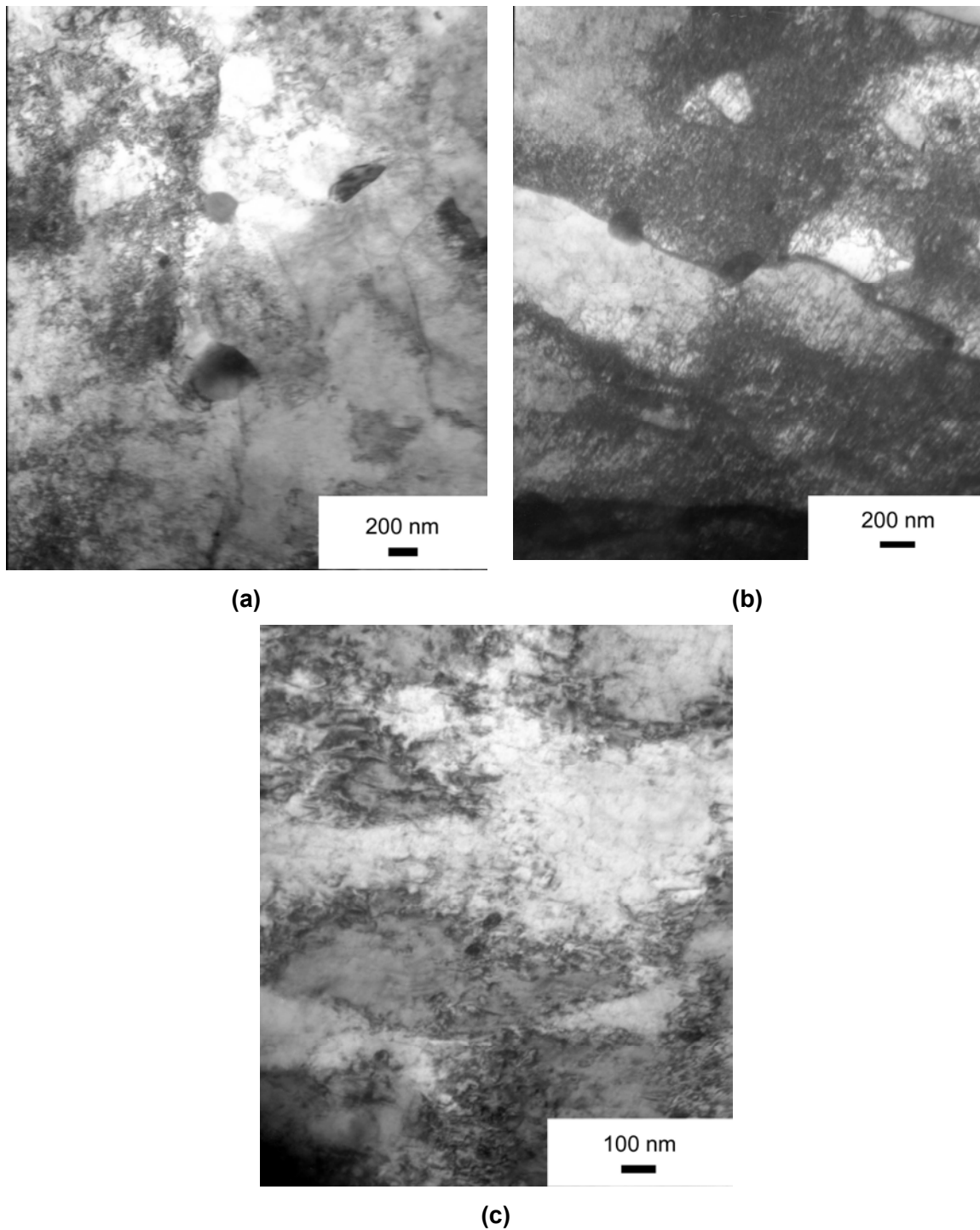


Figura 4.6.61 – Imagens obtidas por MET de amostras de folha fina da liga II, condição envelhecida, mostrando: (a) contornos de subgrão, 25000X; (b) contornos de grão, 30000X; e (c) contorno de subgrão, 60000X.

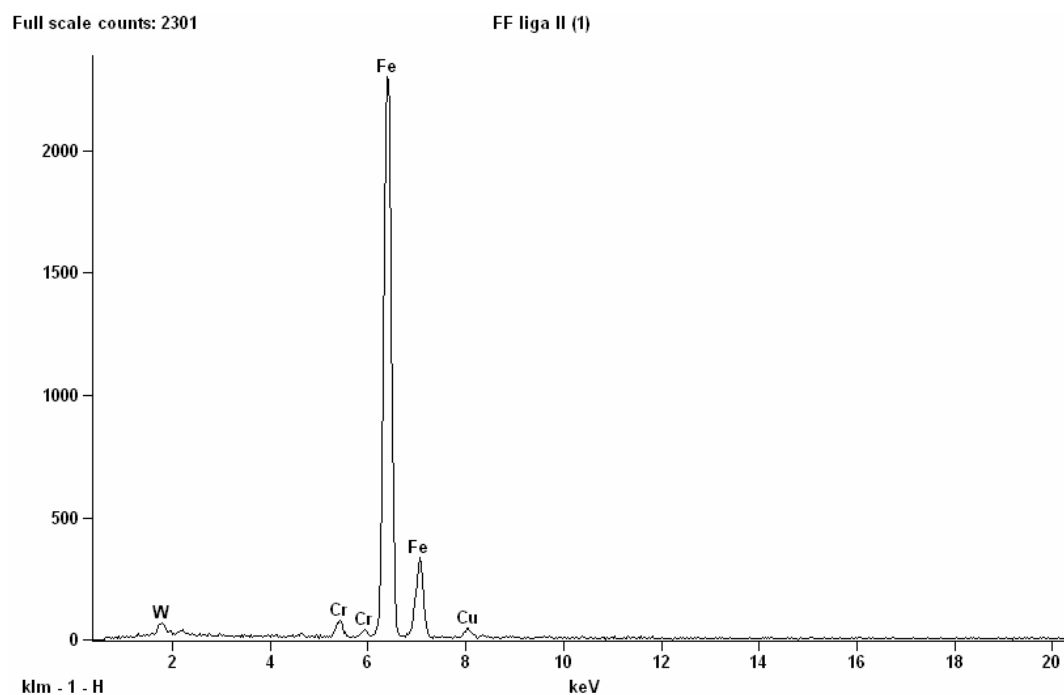


Figura 4.6.62 – Espectro de EDS em amostra de folha fina, matriz da liga II, condição envelhecida.

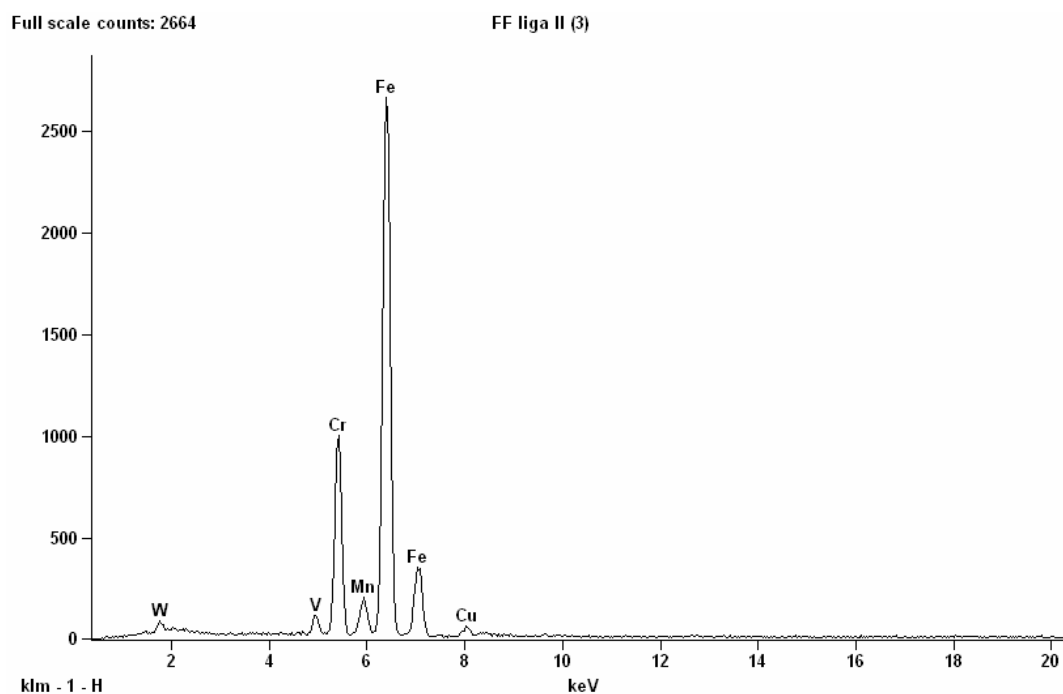


Figura 4.6.63 – Espectro de EDS em um precipitado presente em amostra de folha fina, matriz da liga II, condição envelhecida.

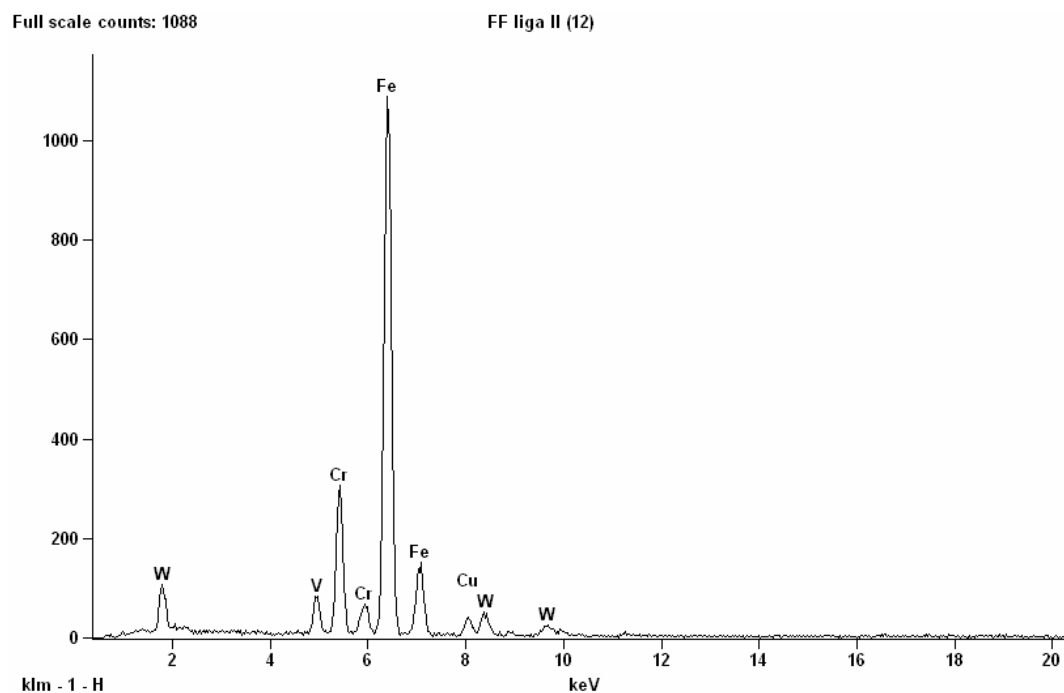


Figura 4.6.64 – Espectro de EDS em um precipitado presente em amostra de folha fina, matriz da liga II, condição envelhecida.

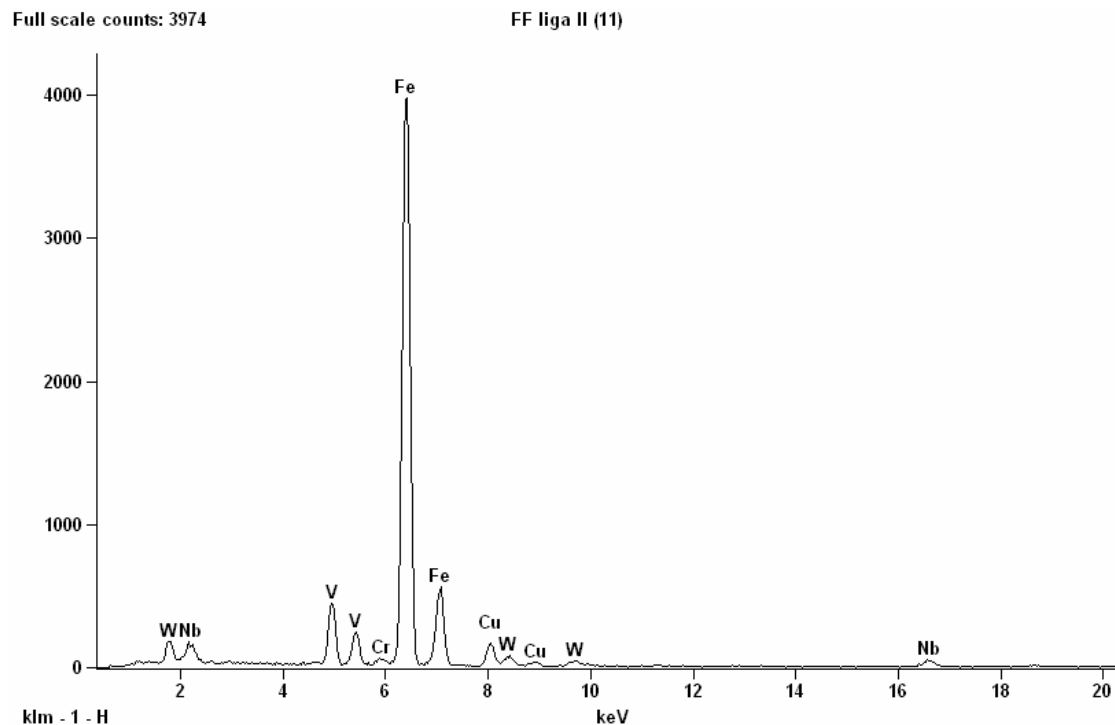


Figura 4.6.65 – Espectro de EDS em um precipitado presente em amostra de folha fina, matriz da liga II, condição envelhecida.

4.7 Sumário

Existem na literatura trabalhos [28, 42] que correlacionam a redução da dureza do material com a perda de resistência à fluência. Analisando os resultados obtidos nas medições de microdureza Vickers das duas ligas pesquisadas, verifica-se que não houve diferença considerável entre as condições normalizada/revenida e envelhecida. Particularmente para a liga I, na qual se verifica uma maior redução no seu tempo de ruptura por fluência após o envelhecimento, constata-se que esse método não é o mais indicado para se analisar a degradação microestrutural para os níveis de envelhecimento considerados neste trabalho.

Por outro lado, embora a análise por microscopia ótica das liga I e II não tenha mostrado modificações marcantes na morfologia da microestrutura bainítica após o envelhecimento artificial, verifica-se um coalescimento de precipitados em sua estrutura (interior e contornos de grão). Entretanto, considerando fins práticos, esse método não é o mais indicado para avaliar o nível de degradação microestrutural dessa classe de aços. Nas imagens obtidas por MEV, o coalescimento de carbonetos pôde ser observado com maior detalhamento.

A análise por microscopia ótica dos corpos de prova rompidos por fluência mostrou que também não houve alterações na morfologia da microestrutura bainítica em comparação às amostras não ensaiadas. As modificações microestruturais mais destacadas, em relação às amostras não ensaiadas, foram o aumento no tamanho de grão, o coalescimento de precipitados e o aparecimento de vazios e trincas intergranulares de fluência.

O endurecimento por precipitação, efeito característico dessas ligas e concorrente com o mecanismo de endurecimento por solução sólida, foi constatado nos ensaios de tração, visto que se observaram propriedades mecânicas superiores das amostras sob a condição envelhecida em relação às amostras da condição normalizada/revenida. Por outro lado, conforme descrito acima, as imagens obtidas por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura mostraram que os precipitados coalesceram após realização do envelhecimento artificial, principalmente nos contornos de grão, pois esses se apresentaram mais decorados. Sob esse aspecto, é importante destacar que a liga II,

condição envelhecida, apresenta uma quantidade significativa de precipitados coalescidos no interior do grão em comparação à liga I e, conseqüentemente, reflete em um efeito menor da precipitação, devido aos finos precipitados. Por outro lado, o Boro também pode ter contribuído para melhorar as propriedades mecânicas da liga I, medidas nos ensaios de tração a quente, conforme é descrito na literatura [43], cujos mecanismos ainda são desconhecidos.

Embora se tenha observado um aumento das propriedades mecânicas em tração a quente das amostras envelhecidas em relação às amostras sob a condição normalizada/revenida, não se verificou um aumento no tempo de ruptura por fluência dos corpos de prova ensaiados sob essas condições. Essa observação indica que não é possível correlacionar a resistência mecânica medida nos ensaios de tração a quente com o comportamento em fluência das ligas pesquisadas, na qual diferentes mecanismos de deformação estão atuando.

Com a realização dos ensaios de fluência, constatou-se que a liga I apresenta maior resistência à fluência do que a liga II, tanto sob a condição normalizada/revenida quanto na envelhecida. O teste de significância, utilizando a *Tabela ANOVA* e o Teste de *TUKEY*, não se mostrou apropriado para avaliar os resultados obtidos nesses ensaios, devido, principalmente, ao número reduzido de amostras e à grande dispersão nos tempos de ruptura dos corpos de prova.

Os resultados obtidos nas análises em MEV e em MET das réplicas de carbono confirmam o que a literatura preconiza sobre o efeito do Boro [25, 39]: retarda a formação de carbonetos nos primeiros momentos, além de minimizar o efeito do coalescimento de precipitados. Os espectros de EDS em MET das amostras de extração de precipitados por filmes de carbono identificaram a presença dos seguintes tipos de precipitados: M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e MC nas ligas I e II tanto na condição normalizada/revenida como na envelhecida. O estudo por meio de microscopia eletrônica de transmissão nos corpos de prova rompidos por fluência mostrou que o efeito da tensão empregada nesses ensaios, visto que ela favorece a difusão de lacunas nos materiais bem como a movimentação de discordâncias, contribuiu para o surgimento da fase M_6C , para dissolver mais W na composição dos carbonetos e para maior coalescimento dos precipitados. Em relação à estequiometria de carbonetos, a principal diferença entre as duas ligas é que na II a fase

$M_{23}C_6$ foi raramente encontrada em sua microestrutura na condição normalizada/revenida e, após ação do envelhecimento artificial e dos ensaios de fluência, ocorreu o seu coalescimento. Com essas observações, juntamente com as conclusões de LISBOA [33] e HALD [50], afirma-se que o Boro tende a favorecer e estabilizar a formação de precipitados do tipo $M_{23}C_6$, contribuindo, desta forma, para o aumento da resistência à fluência nos aços 2,25Cr-1,5W.

Além das observações mencionadas no parágrafo anterior, é importante destacar que os espectros de EDS em MET das réplicas de carbono revelaram a presença marcante de W dissolvido na composição de todos os precipitados, principalmente nas estequiometrias M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e M_6C . Para desenvolvimento de trabalhos futuros, sugere-se a adição de um maior teor de Mo na composição química dessa classe de aços, a fim de favorecer a permanência de W em solução sólida, contribuindo, desta forma, para o aumento da resistência à fluência pelo mecanismo de endurecimento por solução sólida. IGARASHI [29] corrobora essa afirmação, pois o autor afirma que o W tende a permanecer em solução sólida por mais tempo que o Mo.

Cabe ressaltar a importância da presença dos carbonetos com estequiometria MC: VC e (V, Nb)C. As análises em MET mostraram a estabilidade desta fase. Apesar dos seus espectros de EDS terem mostrado marcante presença de W dissolvido em suas composições, vale destacar que esses precipitados são de dimensões muito inferiores em relação às outras estequiometrias identificadas, contribuindo de maneira pouco expressiva para a retirada de W em solução sólida.

Com o objetivo de comprovar a retirada de W em solução sólida, fez-se análise por EDS na matriz das amostras de folha fina das ligas I e II. Os resultados mostraram que não há grande diferença na intensidade dos picos de W entre as condições normalizada/revenida e envelhecida das duas ligas. Considerando as imagens obtidas em MET das réplicas de carbono, juntamente com as imagens em MEV, o coalescimento de carbonetos foi confirmado e, conseqüentemente, houve a retirada de elementos de liga presentes em solução sólida. Desta forma, conclui-se que essa técnica não consegue comprovar a retirada de W da matriz para o coalescimento de precipitados.

5. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos pelos ensaios mecânicos e análises microestruturais, juntamente com as conclusões de LISBOA [38] e HALD [52], conclui-se que o Boro favorece e estabiliza carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, visto que a referida estequiometria de precipitado tendeu a permanecer estável na liga I e, em paralelo, foi verificado um maior tempo de ruptura por fluência na liga I do que na II. Desta forma, o Boro contribui para o aumento da resistência à fluência nos aços 2,25Cr-1,5W

Não é possível correlacionar a resistência mecânica medida nos ensaios de tração a quente com o comportamento em fluência das ligas pesquisadas, porque embora se tenha observado um aumento das propriedades mecânicas em tração a quente das amostras envelhecidas em relação às amostras sob a condição normalizada/revenida, não se verificou diferença entre os tempos de ruptura por fluência dos corpos de prova ensaiados sob essas condições. Cabe ressaltar que os mecanismos de deformação entre os dois ensaios são diferentes.

As análises microestruturais revelaram que essa classe de aços apresenta uma microestrutura bainítica, na qual se verifica a presença de subgrãos. Os carbonetos de cromo dispersos nessa microestrutura se localizam, preferencialmente, nos contornos de grão e nos contornos de subgrão, e os precipitados do tipo MC estão dispersos, principalmente, no interior dos subgrãos.

A técnica por análise de espectros de EDS da matriz de amostras de folha fina não é sensível o suficiente para comprovar a retirada de W presente em solução sólida em função do coalescimento de precipitados, pois não se verificou diferença entre os picos referentes a esse elemento nos espectros de EDS das amostras normalizada/revenida e envelhecida.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VISWANATHAN, R., BAKKER, W.T., "Materials for Boilers in Supercritical Power Plants" In: Proceedings of 2000 International Joint Power Generation Conference, pp. 1-22, Miami Beach, July 2000.
- [2] KLUEH, R. L., "Evolution of Ferritic/Martensitic Steels for Elevated-Temperature Service", http://www.fusionmaterials.pnl.gov/strategic_planning_meeting/session_2/evol_fms_klueh.pdf. Janeiro 2007.
- [3] MASUYAMA, F., YOKOYAMA, T., SAWARAGI, A., "Development of Tungsten Strengthened Low Alloy Steel with Improved Weldability", In: Materials for Advanced Power Engineering, Kluwer Academic Publishers, pp: 173-181, Netherlands, 1994.
- [4] LUNDIN, C. D., LIU, P. AND CUI, Y., "A Literature Review on Characteristics of High Temperature Ferritic Cr-Mo steels and weldments", *WRC Bulletin*, n. 454, pp. 1-36, 2000.
- [5] JONES, W. R., AVYLE, V. D., "Substructure and Strengthening Mechanisms in 2,25Cr-1Mo Steel at Elevated Temperatures", *Metallurgical Transactions A*, v. 11A(8), pp. 1275-1286, 1980.
- [6] OAKLEY, J.E, PINDER, L.W. VANSTONE, R., et al., "Review of Status of Advanced Materials for Power Generation". Report No.COAL R224 DTI/Pub URN 02/1509, pp. 1-56, London, 2003.
- [7] COPELAND, J.F., LICINA, G.J., "A Review of 2 ¼ Cr-1Mo Steels for Steam Generator Application", Symposium on Structural Materials for Service at Elevated Temperatures in Nuclear Power Generation, ASME, Houston, 1975.
- [8] OHGAMI, M., MIMURA, H. FUJITA, T., "Creep Rupture Properties and Microstructures of a New Ferritic W Containing Steel, In: *Proceedings of the Fifth International Conference on Creep of Materials*, pp. 69-73, Lake Buena Vista, May 1992.

- [9] MARSHALL, A. W., ZHANG, Z., HOLLOWAY, G. B. "Welding Consumables for P92 and t23 Creep Resisting Steels", *Welding and Repair Technology for Power Plants, 5th International EPRI RRAC Conference*, 1-17, Point Clear, Alabama, USA, 27 June 2002.
- [10] LIU, X.Y., FUJITA, T., "Development of High Strength Ferritic Heat Resistant Steels". In: *Proceedings of the Fifth International Conference on Creep of Materials*, pp. 441-445, Lake Buena Vista, May 1992.
- [11] PARK, J. S., KIM, S. J., LEE, C. S. "Effect of W Addition on the Low Cycle Fatigue Behaviour of High Cr Ferritic Steels", *Materials Science & Engineering A*, v. A298, pp. 127-136, 2000.
- [12] METALS HANDBOOK. "Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys", Vol. 1, 10^o edição. ASM International. 1990.
- [13] ARGENT, B. B., NIEKERK, V., REDFERN, G. A., "Creep of Ferritic Steels", *J/ISI*, v. 208, pp. 830-843, 1970.
- [14] Nippon Steel Corporation, "Data Package for NF 616 Ferritic Steel (9Cr-0,5Mo-1,8W-Nb-V)", *Technical Report*, 2^o Edition, March, 1994.
- [15] HASHIMOTO, K., TOKUNO, K., HAMADA, K., TSUCHIDA, "Creep Embrittlement of V-Modified 2,25Cr-1Mo Steels", *The 1992 Pressure Vessels and Piping Conference, PVP*, v. 239, pp. 81-87, New Orleans, Louisiana, June 21-25, 1992.
- [16] LUNDIN, CARL D.; PENG LIU; YAN CUI, "A Literature Review on Characteristics of High Temperature Ferritic Cr-Mo Steels and Weldments", *WRC Bulletin*, n. 454, pp.1-36, 2000
- [17] HIDAKA, K., FUKUI, Y., NAKAMURA, S., KANEKO, R., TANAKA, Y., FUJITA, T. "Development of Heat Resistant 12% CrWCoB Steel Rotor for USC Power Plant", In: *Proceedings of the Fifth International Conference on Creep of Materials*, pp. 418-427, Lake Buena Vista, May 1992.

- [18] FARRAR, J. C. M., ZHANG, Z., MARCHAL, A. W., "Welding Consumables for P (T)-91 Creep Resisting Steels", *Welding and Repair Technology for Power Plants, Third International Conference*, Marriot's Camelback Inn Scottsdale, AZ, USA, June 9-12, 1998.
- [19] NELL, W. F., PE, JR., GANDY, D. W., "Advanced IN P(T)-91 Welding Using Flux and Metal Cored Wires", *Welding and Repair Technology for Power Plants, Third International Conference*, Marriot's Camelback Inn Scottsdale, AZ, USA, June 9-12, 1998.
- [20] TSUCHIDA, Y., YAMABA, R., TOKUNO, K., HASHIMOTO, K., OGAWA, T., TAKEDA, T., "BOP Manufacturing and Properties of ASTM A 387 Grade 91 Steel Plates", *the 1990 Pressure Vessels and Piping Conference*, pp. 105-114, Nashville, Tennessee, June 17-21, 1990.
- [21] KAMEDA, J. "Long Term Creep Resistant and Microstructural Stability of Ferritic Heat Resistant Steels", *Office of Naval Research International Field Office*, <http://ehis.navy.mil/onrnews.htm>, pp. 1-9, 2001.
- [22] HORIUCHI, T., IGARASHI, M., ABE, F. "Improved Utilisation of Added B in 9Cr Heat-Resistant Steels Containing W", *ISIJ International*, v. 42, Supplement, pp. S67-S71, 2002.
- [23] DE ALMEIDA, L.H., FURTADO, H.C., LE MAY, I., "Aços Ferríticos Cr-Mo", *Anais do I Simpósio nacional Sobre Aços: Perspectiva para os próximos 10 anos*, pp.1-10, Rio de Janeiro, Novembro 2002.
- [24] ANDREWS, K.W., HUGHES, H., "Hexagonal carbide and nitride phases and their occurrence in some alloy steels", *Journal of The Iron and Steel Institute*, pp. 304-311, November 1959.

- [25] ISEDA, A., SAWARAGI, Y., KATO, S., MASUYAMA, F., "Development of a New 0,1C-11Cr-2W-0,4Mo-1Cu Steel for Large Diameter and Thick Wall Pipe of Boilers", *Fifth International Conference on Creep Materials*, pp. 389-397, Lake Buena Vista, Florida, USA. 18-21 may, 1992.
- [26] MIYAZAKI, M., YAMADA, M., TSUDA, Y. and ISHII, R., "Advanced Heat Resistant Steels for Steam Turbines", *Advanced Heat Resistant Steels for Power Generations*, Miramar, San Sebastian, Spain, 27-29 April 1998.
- [27] BAKER, R. G., NUTTING, J., "The tempering of 21/4-1Mo steel after quenching and normalizing", *Journal of the Iron and Steel Institute*, v. 192, pp. 257-268, July, 1959.
- [28] FURTADO H.C., "Avaliação de danos em Aços Ferríticos Cr-M operando em regime de Fluência", COPPE/UFRJ, D.Sc. [Rio de Janeiro] 2004.
- [29] PILLING, J.; RIDLEY, N., 1982, "Tempering of 2,25Cr-1Mo Low Carbon Steels". *Met. Trans.*, v. 13A, pp. 557-563.
- [30] TODD, J. A., "The Early Stages of Tempering in a 3Cr-1.5Mo Steel", Department of Science, University of Southern California, *Scripta Metallurgica* Vol. 20, pp. 269-274, 1986.
- [31] SICILIANO, A.L.V., "Metalurgia Física e Tratamentos Térmicos da Nova Geração de Aços Ferríticos Fe₃Cr-W(V)", COPPE/UFRJ, M.Sc. [Rio de Janeiro] 2005.
- [32] JAWAD, M.; SIKKA, V.K., "Development of a New Class of Fe-3Cr-W(V) Ferritic Steels for Industrial Process Applications", NOOTER fabricators, inc., ORNL/TM-2005/82, March 2005.
- [33] LISBOA, M. B., "Nova Geração de Aços Ferríticos Fe-Cr-W(V) – Análise da Evolução Microestrutural e Comportamento Mecânico Sob Condições de Fluência", COPPE/UFRJ, D.Sc [Rio de Janeiro] 2007.

- [34] IGARASHI, M., "Low alloy steels: Creep and rupture data of heat resistant steels". In: Creep Properties of Heat Resistant Steels and Superalloys, v.2B, Germany, Landolt-Börnstein – Group VIII Advanced Materials and Technologies, pp. 74- 83, 2006.
- [35] LIU, X.Y.; FUJITA, T., "Development of High Strength Ferritic Heat Resistant Steels", Proceedings of the Fifth International Conference on Creep of Materials, ASM, pp.441-445, Florida (May, 1992).
- [36] BENDICK, W.; GABREL, J.; HAHN, B.; VANDENBERGHE, B., "New low alloy heat resistant ferritic steels T/P23 and T/P24 for power plant application", International Journal of Pressure Vessels and Piping (2006), doi:10.1016/j.ijpvp.2006.09.002.
- [37] DA CUNHA, B. R. M., "Soldabilidade da Nova Geração de Aços Ferríticos Cr-W Resistentes a Altas Temperaturas", COPPE/UFRJ, M.Sc. [Rio de Janeiro] 2006.
- [38] Site www.key-to-steel.com, dezembro de 2007.
- [39] BRÓZDA, J.; PASTERNAK, J., "Heat Resistent Steels of The New Generation and Examples of Their Application in Supercritical Boilers Designed for The Polish Power Plants".
- [40] KOHLHOFER, W.; PENNY, R. K.; "Hardness Testing as a Means for Creep Assessment", International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol. 66, pp. 333-339, 1996.
- [41] YANG, H.; KIM, S., "A Study on the Mechanical Strength Change of 2.25Cr-1Mo Steel by the Thermal Age", Materials Science and Engineering A 319-321, pp. 316-320, 2001.
- [42] WANG, J.; ZUO, R.L.; SUN, Z.P; LI, C.; LIU, H.H.; YANG, H.S; SHEN, B.L.; HUANG, S.J., "Influence of secondary carbides precipitation and transformation on hardening behavior of a 15Cr-1Mo-1.5V white iron", Materials Characterization 55, pp. 234-240, 2005.

- [43] GORNI, A. A.; DA SILVEIRA, J. H. D.; VALLIM, P. S. S., "O Efeito do Boro na Resistência à Deformação a Quente de Aços com Baixo Carbono". Trabalho apresentado ao 42º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, ABM, Santos (SP), 25 a 28 de Outubro de 2005.
- [44] DIETER, G.E., "Metalurgia Mecânica". Segunda edição. Editora Guanabara Koogan S.A., Rio de Janeiro, 1981.
- [45] RAY, A.K.; TIWARI, Y.N.; ROY, P.K.; CHAUDHURI, S.; BOSE, S.C.; GHOSH, R.N.; WHITTENBERGER, J.D., "Creep Rupture Analysis and Remaining Life Assessment of 2.25Cr–1Mo Steel Tubes from a Thermal Power Plant", Materials Science and Engineering A 454-455, pp. 679-684, 2007.
- [46] KLUEH, R.L.; EVANS, N.D.; MAZIASZ, P.J.; SIKKA, V.K., "Creep-rupture behavior of 3Cr–3W–V bainitic steels", International Journal of Pressure Vessels and Piping 84, pp. 29–36, 2007.
- [47] TOFT, L.H.; MARSDEN, R.A., "Structural Processes in Creep: Special Report No. 70", Iron & Steel Institute, pp. 238-244, London, 1961.
- [48] NRIM, 1986, Data Sheets on Elevated Temperatures Properties of 2.25Cr-1Mo Steel for Boilers and Heat Exchange Seamless Tubes (STBA 24). National Research Institute of Metals, Japan.
- [49] KLUEH, R.L., "Elevated-Temperature Ferritic and Martensitic Steels and their Applications to Future Nuclear Reactors", Oak Ridge National Laboratory, ORNL/TM-2004/176, 2004.
- [50] HALD, J., "Microstructure and Long-Term Creep Properties of 9–12% Cr Steels" International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol. 85, pp. 30–37, 2008.
- [51] NATARAJAN, S.; KUMARESH BABU, S.P., "Corrosion and its inhibition in SA213-T22 TIG weldments used in power plants under neutral and alkaline environments", Materials Science and Engineering A 432 (2006) 47–51.