



EFEITO DA REDUÇÃO DO TEOR DE C SOBRE A RESISTÊNCIA À FLUÊNCIA DE
JUNTAS SOLDADAS DE UM AÇO DO TIPO CrMoW(V)

Matheus Campolina Mendes

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

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Rio de Janeiro

Março de 2012

EFEITO DA REDUÇÃO DO TEOR DE C SOBRE A RESISTÊNCIA À FLUÊNCIA DE
JUNTAS SOLDADAS DE UM AÇO DO TIPO CrMoW(V)

Matheus Campolina Mendes

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) 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.

Examinada por:

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Prof. João Marcos Alcoforado Rebello, D.Sc.

Dra. Heloísa Cunha Furtado, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2012

Mendes, Matheus Campolina

Efeito da Redução do Teor de C Sobre a Resistência à Fluência de Juntas Soldadas de um Aço do Tipo CrMoW(V)/ Matheus Campolina Mendes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XX, 163 p.: Il. 29,7 cm.

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 151-163.

1. Aços ferríticos Cr-Mo. 2. Juntas soldadas. 3. Propriedades mecânicas. I. Almeida, Luiz Henrique de. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

A Deus, por não me deixar cair no desânimo.
Aos meus pais, Gilberto Tadeu Mendes e Sônia Maria
Campolina Mendes, pelo exemplo e por não
deixarem de acreditar em mim.
Às minhas irmãs pelo carinho.
À Juliana, pela confiança, paciência, amor e
compreensão ao longo desses anos.
Dedico a vocês este trabalho.

Agradecimentos

Ao professor Luiz Henrique de Almeida, pela oportunidade confiada, por todo conhecimento que me foi passado, à visão prática e extremamente simples frente aos percalços deste trabalho e por fim à referência de condução de um trabalho científico.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Propriedades Mecânicas pela solicitude, paciência com as brincadeiras, pelas risadas e bons momentos ao longo destes anos; Sônia Cristina, Professor Dílson, Daniel Ferreira, Monique Osorio, Luis Lemus, Jéssica Almeida, Gabriela Regina, Leonardo Sales, Alejandro Martinez, Sr. Luis, Léo Roberto, Cíntia Dias, Adriana Lusquinos, Renan Martins, Manoel Marim, Jader Borges, Diego Carelli, Vincent Meyer, Bruno Raphael, Filipe Salvio, Camila Franco, Fernando Abdalla.

Aos demais amigos que de uma forma ou de outra contribuíram para que eu chegasse aqui, sintam-se todos lembrados, em especial: Rodrigo Braga, Rubens Marçal, Fillipe Luiz, Felipe Bueno, Bruna Guedes, Karla Patrícia, Tiago Augusto.

Aos Técnicos do PEMM, Oswaldo, Néelson, Robson, Laércio e João, pela imensurável e valorosa ajuda durante a parte experimental deste trabalho.

À ENGEMASA, pela fabricação e fornecimento da barra de aço utilizada neste trabalho.

À equipe da NUCLEP, em especial à Patrícia Apicelo, pela ajuda dispensada, apoio técnico e cessão dos equipamentos para soldagem das amostras deste trabalho.

À equipe do CEPEL, em especial à Roberta e ao Gláucio pela disposição, preparação das réplicas, operação e cessão do microscópio eletrônico de transmissão.

A CAPES, Usiminas S.A. e à Fundação Coppetec, pelo suporte financeiro e bolsas, essenciais para a realização deste trabalho.

Obrigado a todos.

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

EFEITO DA REDUÇÃO DO TEOR DE C SOBRE A RESISTÊNCIA À FLUÊNCIA DE JUNTAS
SOLDADAS DE UM AÇO DO TIPO CrMoW(V)

Matheus Campolina Mendes

Março/2012

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Os aços ferríticos 9-12% Cr-Mo vêm sendo utilizados em componentes críticos de plantas petroquímicas e de geração de energia devido principalmente à sua elevada resistência à fluência a temperaturas acima de 550°C. Composições mais recentes apontam para a substituição do Mo por W, mais estável em solução sólida, permitindo a aplicação destes materiais em condições ultracríticas de operação. Contudo, a suscetibilidade a trincas na ZTA em juntas soldadas dos aços desta família ainda permanece como um grande desafio à aplicação destes novos materiais. Neste cenário o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da evolução microestrutural de juntas soldadas envelhecidas de um aço CrMoW(V) com baixo teor de C sobre a sua resistência à fluência em diferentes condições de carregamento. Para tanto foram analisadas amostras nas condições sem TTPS, após TTPS e envelhecidas a temperaturas de 600 e 650°C por 1000 h, a partir da caracterização por MO, MEV e MET e ensaios de microdureza, tração e de fluência a temperaturas de 550°C e 600°C. Em relação ao histórico térmico, os resultados obtidos permitiram concluir que o TTPS se mostrou essencial para garantir a redução da dureza, além de promover a reprecipitação após a soldagem e que o envelhecimento resultou em efeitos marcantes frente à evolução e ao coalescimento dos precipitados presentes. Acerca das modificações na composição química da liga em estudo, foi possível concluir que não provocaram alterações significativas tanto em relação ao tempo de ruptura em fluência quanto sobre a suscetibilidade destas juntas soldadas a falhas na ZTA.

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

EFFECT OF C CONTENT REDUCTION ON CREEP STRENGTH IN WELDED JOINTS OF A
CrMoW(V) STEEL

Matheus Campolina Mendes

March/2012

Advisor: Luiz Henrique de Almeida

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The 9-12% Cr-Mo ferritic steels are used in petrochemicals and thermal power plants critical components, mainly due to their high creep strength above 550°C. Modifications made in the chemical composition of these steels were intended to replace the Mo content by W, which is more stable in solid solution, allowing their application in ultra-supercritical (USC) conditions. However, susceptibility to HAZ cracking in welded joints of Cr-Mo steels remains a great challenge for the application of these materials. In this context, the aim of this work was to evaluate the effect of microstructural evolution of aged welded joints of CrMoW(V) steel with low C content, related to the creep resistance at different stress conditions. In this work weld joints samples were analyzed without PWHT, after PWHT and aged at temperatures of 600 and 650°C for 1000 h. The microstructural and mechanical characterization were performed by OM, SEM and TEM; and microhardness, tensile and creep tests, at temperatures of 550°C and 600°C, respectively. Concerning the thermal history, the results show that the PWHT was vital to guarantee the hardness reduction, besides it promotes reprecipitation after welding and that the aging resulted in strong effects related to the evolution and coarsening of the precipitates. Regarding the modifications in alloy composition in the present study, it was concluded that no significant changes were observed in terms of creep rupture time and susceptibility of these welded joints to failure at the HAZ.

Sumário

Lista de Figuras	IX
Lista de Tabelas	XIX
1 Introdução	1
2 Revisão de Literatura	4
2.1 Eficiência Energética em Usinas de Geração de Energia	4
2.2 Os Aços Cr-Mo	7
2.2.1 Histórico.....	7
2.2.2 Elementos de liga.....	17
2.2.3 Tratamentos térmicos e a evolução microestrutural	25
2.3 Os Aços Cr-W	38
2.4 Soldabilidade dos Aços Cr-Mo e Cr-W	50
3 Materiais e Métodos.....	63
3.1 Materiais.....	63
3.2 Preparação de amostras para metalografia	65
3.3 Análises quantitativas.....	65
3.4 Tratamentos térmicos	67
3.5 Soldagem.....	68
3.6 Confeção dos corpos de prova	73
3.7 Codificação das amostras	73
3.8 Tratamento térmico de envelhecimento.....	74
3.9 Caracterização mecânica	74
3.9.1 Ensaio de dureza	74
3.9.2 Ensaio de tração.....	75
3.9.3 Ensaio de fluência	75
3.10 Caracterização microestrutural	77

3.10.1	Microscopia ótica.....	78
3.10.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	78
3.10.3	Microscopia eletrônica de transmissão	78
3.11	Fluxograma das atividades desenvolvidas	80
4	Resultados e Discussão	81
4.1	Caracterização das amostras antes da soldagem	81
4.1.1	Projeto de composição da liga em estudo	81
4.1.2	Ferrita- δ	83
4.1.3	Austenita prévia	85
4.1.4	Caracterização microestrutural	86
4.1.5	Caracterização mecânica	89
4.2	Caracterização das juntas soldadas sem TTPS	92
4.2.1	Análise macrográfica	92
4.2.2	Análise por microscopia de luz visível	94
4.2.3	Análise por microscopia eletrônica de varredura	99
4.2.4	Perfil de dureza	104
4.3	Caracterização das juntas soldadas após TTPS	106
4.3.1	Análise por microscopia de luz visível	106
4.3.2	Análise por microscopia eletrônica de varredura	111
4.3.3	Perfil de dureza	117
4.4	Caracterização das amostras envelhecidas.....	120
4.4.1	Análise por microscopia de luz visível	120
4.4.2	Análise por microscopia eletrônica de varredura	125
4.4.3	Perfil de dureza	134
4.4.4	Ensaio de tração a quente.....	138
4.4.5	Ensaio de fluência.....	140
5	Conclusões.....	149
	Referências Bibliográficas	150

Lista de Figuras

2.1	<i>Heat Rate</i> de usinas de geração de energia alemãs em função das condições de operação entre 1900 e 2010.....	5
2.2	Desenho esquemático dos modos de trinca em juntas soldadas de aços resistentes ao calor.....	8
2.3	Tensão até a ruptura em 100 h para várias ligas, em destaque a faixa de operação das usinas supercríticas e ultracríticas.....	10
2.4	Resistências à oxidação e à fluência para vários tipos de ligas.....	10
2.5	Relação entre temperatura de operação a 49 MPa de pressão <i>versus</i> custo relativo do material.....	11
2.6	Variação da tensão de ruptura a fluência com a temperatura para vários aços.....	13
2.7	Influência do tratamento térmico sobre a resistência à ruptura por fluência para 105 h em um aço 2,25Cr-1Mo	16
2.8	Esquema das mudanças na contribuição para resistência à fluência a 550°C, em (a) Aço Cr-Mo normalizado e em (b) Aço Cr-Mo normalizado e revenido	16
2.9	Efeito do teor de cromo sobre a resistência à fluência para aços Cr-1Mo.....	19
2.10	Efeito do teor de cromo sobre a resistência mecânica. Temperaturas de teste aplicadas para reduzir o limite de escoamento e o limite de resistência em 60% relativo a seus valores à temperatura ambiente para aços Cr-Mo contendo 0,5 a 1% de Mo e os valores indicados de cromo	19
2.11	Resistência à ruptura por fluência após 100.000 h para um aço carbono em função do teor de molibdênio a 450°C	20
2.12	Efeitos do V e Nb sobre a resistência à ruptura por fluência após 10.000 horas a 600°C, diagrama de resistência equivalente.....	21
2.13	Resistência à ruptura por fluência a 600°C em função da composição combinada de tungstênio e molibdênio	23
2.14	Tamanho de grão da austenita prévia para um aço 9CrMoW após tratamento térmico de normalização a diferentes temperaturas.....	26
2.15	Comportamento antagônico entre fração volumétrica de ferrita- δ e o tamanho de grão da austenita prévia em função das rotas estudadas por Ferreira [49]	26
2.16	Tendência do perfil de dureza em relação a diferentes tratamentos térmicos de revenimento após normalização por 2 horas em um aço do tipo 9CrMoW	28
2.17	Diagrama isotérmico mostrando a sequência de formação dos carbeto em função do tempo de revenimento em um aço 2,25Cr-1Mo.....	29
2.18	Desenho esquemático das microestruturas e da distribuição dos carbeto ao longo da evolução dos aços ferríticos para altas temperaturas	30

2.19	Diagramas experimentais tempo x temperatura para a estabilidade dos carbeto nos aços: 1 - 0,02%p V, 0,70%p Mo, 2 - 0,12%p V, 0,73%p Mo, 3 - 0,32%p V, 0,70%p Mo, 4 - 0,34%p V, 0,95%p Mo.....	32
2.20	Sequência de evolução dos precipitados observada por Varin e Haftek em aços Cr-Mo.....	36
2.21	Sequência de evolução dos precipitados em aços Cr-Mo de acordo com Andrews e Hughes	37
2.22	Sequência de precipitação em aços temperados e revenidos de acordo com Baker e Nutting	37
2.23	Sequência de precipitação em aços normalizados e revenidos de acordo com Baker e Nutting	38
2.24	Variação do tamanho médio das partículas da fase Laves (linhas sólidas) e do $M_{23}C_6$ (linhas pontilhadas) para o P91 (em vermelho) e para o P92 (em azul) durante o envelhecimento a 600°C.....	40
2.25	Modelo para o crescimento e coalescimento da fase Laves para o aço P92 em função do tempo de exposição e do diâmetro médio da partícula. Em (a) a 600°C e em (b) a 650°C.....	41
2.26	Taxa (Cr/Fe) no $(Cr,Fe)_2(C,N)$ e $M_{23}C_6$ nos aços P91 e P92. Em destaque, micrografias obtidas em MET através de réplicas mostrando o tamanho e a distribuição dos precipitados do tipo $M_{23}C_6$ após tratamento térmico de revenimento a 800°C, em (a) no P92 e em (b) no P91.....	43
2.27	Diagrama de fase para o aço NF616 (P92) calculado pelo Thermo-Calc®	45
2.28	Diagrama CCT para o aço NF616 (P92)	45
2.29	Propriedades mecânicas dos aços Cr-Mo e Cr-W em função da temperatura de revenimento: em (a) Limite de resistência e (b) Elongamento	46
2.30	Comparativo entre tubos dos aços P22, P91 e P92, com 255 mm de diâmetro especificados para operação a 30 MPa e 580°C, evidenciando a espessura da parede dos tubos.....	47
2.31	Tempo de ruptura em função da tensão aplicada em ensaios de fluência a 650°C. Em (a) comparativo entre os aços P91 e P92, em (b) efeito das adições de nióbio e vanádio sobre o tempo de ruptura em fluência	47
2.32	Comparativo entre os diagramas tensão versus temperatura para longos tempos sob fluência para os aços P91 e P92	48
2.33	Comparativo entre os diagramas isotérmicos tensão versus tempo de ruptura em fluência para os aços P91 e P92.....	48
2.34	Curva mestre obtida pelo parâmetro de Larson-Miller a partir de dados de ruptura em fluência para o aço P92.....	49
2.35	Comparativo da tensão de ruptura por fluência após 200.000 h em aços 9-11% Cr segundo dados das normas EM 10216-2 e ECC, ademais correspondem a valores de resistência para aços de baixa liga	50

2.36	Desenho esquemático da restrição dos parâmetros de soldagem para vários aços comerciais	51
2.37	Diagrama esquemático tempo x temperatura de tratamentos térmicos a partir do metal de base até a junta soldada	53
2.38	Desenho esquemático das zonas presentes na ZTA relacionadas com as temperaturas atingidas no processo de soldagem e com o diagrama de fases calculado para o aço P91	55
2.39	Comparativo entre os perfis de dureza para juntas soldadas do aço P92 e outros aços da família Cr-Mo	57
2.40	Comparativo entre os tempos de ruptura em fluência do metal base com resultados de ruptura em fluência para a ZTA entre os aços P92 e P91	58
2.41	Posição da ruptura por fluência para uma junta soldada do aço P92	59
2.42	Varição do pico de temperatura durante a soldagem em função da distância da linha de fusão.....	59
2.43	Alterações no tempo de ruptura por fluência e nos valores de dureza na ZTA em função do pico de temperatura	60
2.44	Tempo de ruptura por fluência para o aço P92 comercial e para juntas soldadas do mesmo material	61
2.45	Dados de ruptura por fluência de juntas soldadas do aço P92 plotados em função do parâmetro de Larson-Miller.....	62
3.1	Dimensões da barra forjada disponível	63
3.2	Micrografia por microscopia de luz visível do material em estudo na condição como recebido, em (A) pacote de martensita e em (B) grão de ferrita- δ , aumento 500X. Ataque: Villela.....	64
3.3	Exemplo de micrografia com grade sobreposta. As setas brancas delimitam o quadrado 10 x 10 que define os 100 pontos da grade de contagem, aumento 500X.....	66
3.4	Padrão de contagem <i>Cross and Circles</i>	67
3.5	Dimensões das peças para tratamento térmico após o corte.....	67
3.6	Rota proposta para tratamento térmico das amostras	68
3.7	Dimensões das peças e do chanfro após a usinagem.....	69
3.8	Numeração de rastreamento dos pares de amostras para soldagem.....	69
3.9	Desenho esquemático da montagem das peças para a soldagem.....	71
3.10	Desenho esquemático do número de passes e camadas após a soldagem	72
3.11	Macrografia das amostras após o aquecimento pós-soldagem	72
3.12	Desenho esquemático das amostras após o corte	72
3.13	Desenho do corpo de prova utilizado nos ensaios de tração e fluência baseado na norma ASTM E8 (2009)	73
3.14	Perfil de dureza utilizado neste trabalho.....	75

3.15	Diagrama isotérmico tensão versus tempo de ruptura por fluência para juntas soldadas do aço P92.....	76
3.16	Curva obtida através do parâmetro de Larson-Miller para juntas soldadas do aço P92 comercial.....	76
3.17	Vista geral da máquina de ensaios de fluência Amsler.....	77
3.18	Fluxograma das etapas deste estudo	80
4.1	Grade com as interseções para determinação de ferrita- δ sobre a micrografia da amostra na condição como recebido, aumento 50X.....	84
4.2	Grade com as interseções para determinação de ferrita- δ sobre a micrografia da amostra na condição após tratamento térmico de normalização e revenimento, aumento 50X.....	84
4.3	Micrografias obtidas em microscópio de luz visível da amostra na condição como recebido, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Observa-se uma microestrutura com morfologia característica do processo após forjamento, com grãos grandes de austenita e ripas de martensita bem definidas. Grãos coalescidos e alta fração volumétrica de ferrita- δ	87
4.4	Micrografias obtidas em microscópio de luz visível da amostra na condição após normalização e revenimento, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. É possível observar por esta análise a precipitação ao longo dos contornos de grão da austenita prévia e da ferrita- δ , bem como ao longo dos contornos de ripa da martensita. Observa-se também uma clara redução tanto no tamanho de grão quanto na fração volumétrica da fase ferrita- δ	88
4.5	Gráficos comparativos dos resultados obtidos com os valores limites recomendados pela norma ASTM A182 [42]	89
4.6	Comparativo dos resultados reportados pela literatura para o limite de escoamento e de resistência do aço F/P92 com os resultados obtidos nas amostras ensaiadas.....	90
4.7	Efeito dos tratamentos térmicos aplicados sobre o limite de resistência e sobre o alongamento total em amostras de um aço 9CrMoWV	91
4.8	Macrografia da seção transversal da amostra JST3-1. Nota-se a ausência de defeitos na junta soldada.....	93
4.9	Macrografia da seção transversal da amostra JST3-2, onde além das regiões da junta soldada observa-se um pequeno defeito (indicado pela seta)	93
4.10	Macrografia da ZTA indicando um tamanho médio aproximado de 2 mm para esta região. Essa medida se justifica pela dimensão restrita dos corpos de prova para a soldagem.....	93
4.11	Micrografias obtidas em microscópio de luz visível do metal de base, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Observa-se a presença de ferrita- δ e a precipitação preferencial ao longo dos contornos de ripa da martensita e ao longo dos contornos de grão da austenita prévia e ferrita- δ	95

4.12	Micrografias obtidas em microscópio de luz visível da região de grãos finos da ZTA, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Observa-se o efeito do aquecimento a temperaturas da ordem de A_{c3} durante a soldagem, dando origem a uma microestrutura martensítica composta de grãos finos de austenita e menor presença de ferrita- δ	96
4.13	Micrografias obtidas em microscópio de luz visível da região de grãos grosseiros da ZTA, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Observa-se o efeito do aquecimento a temperaturas acima de A_{c3} durante a soldagem, dando origem a uma microestrutura martensítica composta por grãos coalescidos de austenita e presença de grandes blocos de ferrita- δ	97
4.14	Micrografias obtidas em microscópio de luz visível do metal de solda, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Microestrutura composta por grandes grãos colunares de martensita e alguma fração volumétrica de ferrita- δ	98
4.15	Micrografias obtidas por MEV do metal base. Aumento em (a), 1000X e em (b) 2000X. Não foi observada nenhuma alteração na precipitação, que se apresenta finamente dispersa ao longo dos contornos de ripa da martensita e dos contornos de grão da austenita prévia e ferrita- δ	100
4.16	Micrografias obtidas por MEV da região de grãos finos da ZTA. Aumento em (a), 2000X e em (b) 4000X. Pode-se observar além da notória redução do tamanho de grão, uma mudança na morfologia da martensita, sem a estrutura de ripas. É notável também a presença de carbeto coalescidos, sobretudo nos contornos de grão da austenita	101
4.17	Micrografias obtidas por MEV da região de grãos grosseiros da ZTA. Aumento em (a), 2000X e em (b) 4000X. Observam-se grãos coalescidos de austenita e a dissolução dos precipitados e grandes blocos de ferrita- δ	102
4.18	Micrografias obtidas por MEV metal de solda. Aumento em (a), 1000X e em (b) 2000X. Microestrutura composta por grandes grãos colunares de martensita, presença mínima de precipitação e alguma fração volumétrica de ferrita- δ	103
4.19	Perfil de dureza junta soldada na condição sem TTPS, nas regiões de topo, meio e raiz.....	104
4.20	Micrografias obtidas em microscópio de luz visível do metal de base em amostra na condição após TTPS, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Observa-se no metal de base uma maior precipitação no interior dos grãos quando comparado ao material na condição sem TTPS. Não se pode, porém, inferir claramente sobre o tamanho dos precipitados por esta análise por luz visível	107
4.21	Micrografias obtidas em microscópio de luz visível da região de grãos finos da ZTA em amostra na condição após TTPS, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Observa-se um aumento considerável na precipitação e a presença de ferrita- δ , quando se compara à condição sem TTPS. No entanto, não se pode inferir claramente sobre o coalescimento dos precipitados por esta análise por microscopia de luz visível.....	108

4.22	Micrografias obtidas em microscópio de luz visível da região de grãos grosseiros da ZTA em amostra na condição após TTPS, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Observa-se uma microestrutura mais uniforme e claramente revenida quando se compara à condição sem TTPS, pode-se dizer também que houve um aumento na precipitação ao longo dos contornos de grão. No entanto por esta análise, não se pode inferir claramente sobre a precipitação no interior dos grãos tampouco sobre o coalescimento destes precipitados	109
4.23	Micrografias obtidas em microscópio de luz visível do metal de solda em amostra na condição após TTPS, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Observa-se um aumento significativo na precipitação e uma microestrutura claramente revenida. Em relação à presença de ferrita- δ não houve nenhuma alteração quando se compra à condição sem TTPS	110
4.24	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do metal de base em amostra na condição após TTPS, (a) aumento de 1000X e (b) aumento de 2000X. Observa-se no metal de base um aumento na densidade dos precipitados tanto nos contornos de grão da austenita e da ferrita- δ quanto nos contornos de ripa da martensita. Quando se compara as imagens às da amostra na condição sem TTPS é visível o coalescimento dos precipitados presentes.....	112
4.25	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da região de grãos finos da ZTA em amostra na condição após TTPS, (a) aumento de 2000X e (b) aumento de 4000X. Observa-se um aumento considerável na precipitação no interior dos grãos e um certo coalescimento dos precipitados quando se compara esta região com a mesma na condição sem TTPS	113
4.26	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da região de grãos grosseiros da ZTA em amostra na condição após TTPS, (a) aumento de 2000X e (b) aumento de 4000X. Esta análise permitiu observar que o TTPS promoveu a recuperação das discordâncias nesta região que pode ser observada pela menor definição das ripas da martensita. Quando se compara com a amostra na condição sem TTPS, observa-se um aumento tanto na precipitação quanto no coalescimento dos precipitados presentes. Sobre a distribuição dos precipitados observa-se um aumento na precipitação ao longo dos contornos de ripa da martensita e dos contornos de grão da austenita prévia e da ferrita- δ , bem como no interior das fases presentes	114
4.27	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do metal de solda em amostra na condição após TTPS, (a) aumento de 1000X e (b) aumento de 2000X. Observa-se um aumento significativo na precipitação em toda a microestrutura, seja nos contornos de grão da austenita e da ferrita- δ ou no interior dos grãos e das ripas de martensita	115
4.28	Perfil de dureza junta soldada na condição após TTPS, nas regiões de topo, meio e raiz.....	117
4.29	Perfil de dureza das juntas soldadas na condição sem TTPS (azul) e com TTPS (vermelho).....	118

- 4.30 Comparativo entre o perfil de dureza da amostra em estudo com TTPS com o perfil obtido por Zhao *et al.* [118] para juntas soldadas com TTPS do aço F/P92 comercial... 119
- 4.31 Micrografias obtidas em microscópio de luz visível do metal de base em amostra na condição envelhecido a 600°C, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Não se observam alterações na morfologia da microestrutura do metal base. Em relação aos precipitados observa-se que a distribuição permanece uniforme ao longo da microestrutura, com aparente coalescimento dos mesmos, sobretudo nos contornos de ripa da martensita. No entanto, não se pode afirmar, por esta análise, a ocorrência de coalescimento dos precipitados ao longo dos contornos de grão da austenita prévia e da ferrita- δ 121
- 4.32 Micrografias obtidas em microscópio de luz visível da região de grãos finos da ZTA em amostra na condição envelhecida a 600°C, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Por esta análise é possível observar uma maior definição dos grãos da austenita, sobretudo quando se compara com a amostra na condição após TTPS, tal fato pode ser um indicativo de um aumento na fração volumétrica dos precipitados nessa região. No entanto, não é possível observar alterações significativas em relação ao coalescimento dos precipitados no interior dos grãos tampouco ao longo dos contornos de grãos..... 122
- 4.33 Micrografias obtidas em microscópio de luz visível da região de grãos grosseiros da ZTA em amostra na condição envelhecida a 600°C, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Observa-se que a morfologia dos grãos da austenita prévia passa a se assemelhar muito com a do metal base, no entanto a ferrita- δ continua com uma estrutura aparentemente poligonal. Em relação à precipitação observa-se além do coalescimento dos precipitados, um claro aumento na fração volumétrica, tanto nos contornos de grãos quanto nos contornos de ripa da martensita..... 123
- 4.34 Micrografias obtidas em microscópio de luz visível do metal de solda em amostra na condição envelhecido a 600°C, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. As imagens permitem observar uma microestrutura mais semelhante ao metal base e que houve certo coalescimento dos precipitados, principalmente quando se compara à amostra na condição com TTPS. No entanto, não se observam, por esta análise, alterações significativas na distribuição dos carbeto presentes..... 124
- 4.35 Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do metal de base em amostra na condição envelhecido a 600°C, (a) aumento de 1000X e (b) aumento de 2000X. Não se observam alterações na morfologia da microestrutura do metal base. Em relação aos precipitados observa-se que a distribuição permanece uniforme ao longo da microestrutura, com aparente coalescimento dos mesmos, sobretudo nos contornos de ripa da martensita e nos contornos de grão da ferrita- δ . 126
- 4.36 Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da região de grãos finos da ZTA em amostra na condição envelhecida a 600°C, (a) aumento de 2000X e (b) aumento de 4000X. As imagens permitem observar o coalescimento dos precipitados nessa região, marcado pelo aumento na distância entre as partículas, sobretudo quando se compara com a amostra na condição após TTPS. Em relação à morfologia da microestrutura não são observadas alterações significativas..... 127

4.37	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da região de grãos grosseiros da ZTA em amostra na condição envelhecida a 600°C, (a) aumento de 1000X e (b) aumento de 2000X. Observa-se que a morfologia dos grãos da austenita prévia passa a se assemelhar muito com a do metal base, no entanto a ferrita- δ continua com uma estrutura aparentemente poligonal onde, nesta análise, é possível observar a precipitação no interior dos grãos dessa fase. Ademais se observa além do coalescimento dos precipitados, um aumento aparente na fração volumétrica, tanto nos contornos de grãos quanto nos contornos de ripa da martensita.....	128
4.38	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do metal de solda em amostra na condição envelhecido a 600°C, (a) aumento de 1000X e (b) aumento de 2000X. As imagens permitem observar uma microestrutura mais semelhante ao metal base, com precipitação bem distribuída e aparentemente mais densa e coalescida, principalmente quando se compara à amostra na condição com TTPS	129
4.39	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do metal de base em amostra na condição envelhecido a 650°C, (a) aumento de 1000X e (b) aumento de 2000X. Não se observam alterações na morfologia da microestrutura do metal base. Em relação aos precipitados observa-se uma distribuição uniforme, porém mais espaçada ao longo da microestrutura, evidencia do coalescimento, sobretudo nos contornos de ripa da martensita e nos contornos de grão da ferrita- δ	130
4.40	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da região de grãos finos da ZTA em amostra na condição envelhecida a 650°C, (a) aumento de 2000X e (b) aumento de 4000X. As imagens permitem observar um coalescimento mais evidente dos precipitados nessa região, marcado pelo aumento na distância entre as partículas, sobretudo quando se compara com a amostra na condição envelhecida a 600°C. Em relação à morfologia da microestrutura não são observadas alterações significativas.....	131
4.41	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da região de grãos grosseiros da ZTA em amostra na condição envelhecida a 650°C, (a) aumento de 1000X e (b) aumento de 2000X. As imagens permitem observar o maior efeito da temperatura nesta condição, com a presença de precipitados nitidamente mais coalescidos quando se compara às amostras na condição envelhecida a 600°C. Também é possível observar a formação de aglomerados de precipitados nos contornos de grão da ferrita- δ	132
4.42	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do metal de solda em amostra na condição envelhecido a 600°C, (a) aumento de 1000X e (b) aumento de 2000X. As imagens permitem observar uma microestrutura mais semelhante ao metal base, com precipitação mais coalescida, principalmente quando se compara à amostra na condição envelhecida a 600°C.....	133
4.43	Perfil de dureza da junta soldada na condição envelhecida a 600°C, nas regiões de topo, meio e raiz	135
4.44	Perfil de dureza da junta soldada na condição envelhecida a 650°C, nas regiões de topo, meio e raiz	136

4.45	Comparativo do perfil de dureza das juntas soldadas nas condições: com TTPS, envelhecida a 600°C e envelhecida a 650°C	136
4.46	Comparativo entre o perfil de dureza das amostras envelhecidas, obtidos neste trabalho, com perfis de dureza reportados pela literatura de juntas soldadas dos aços F/P91 [123], e F/P92 [118] na condição após TTPS	137
4.47	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região do metal base das amostras envelhecidas, após a ruptura por fluência nas mesmas condições de ensaio. Observa-se que em (b), a amostra envelhecida a 650°C apresenta precipitação sensivelmente mais coalescida quando comparada à amostra envelhecida a 600°C, em (a)	141
4.48	Macrografia da amostra rompida em fluência por fratura do tipo IV	142
4.49	Macrografia da região de ruptura no metal base, comum às demais amostras aqui analisadas.....	142
4.50	Micrografias obtidas por MET apresentando os carbeto extraídos por réplicas de carbono na região de fratura das juntas soldadas. Pode-se observar a presença de carbeto do tipo $M_{23}C_6$ (1), M_7C_3 (2) e fase Laves (3). Em (a) 4000X e em (b) 19500X...	143
4.51	Espectros de EDS dos precipitados encontrados pela análise de microscopia eletrônica de transmissão. Em (a): MX, (b): M_7C_3 , (c): $M_{23}C_6$, (d) fase Laves	144
4.52	Comparativo dos resultados de fluência das juntas soldadas em relação às curvas de referência para o aço P92 [88] e aos resultados encontrados por Masuyama [71] para juntas soldadas do aço P92 após o TTPS	146
4.53	Resultados dos ensaios de fluência das juntas soldadas em ambas condições de envelhecimento, plotados em função do parâmetro de Larson-Miller ($C=36$) e comparados ao comportamento do metal base	148

Lista de Tabelas

2.1	Conceitos de usinas geradoras de energia de alta eficiência operadas a carvão	6
2.2	Status da padronização das novas categorias de aços Cr-Mo na Europa (VdTüV/EN10216) e nos EUA (ASTM/ASME)	9
2.3	Composições químicas das classes de aços Cr-Mo segundo padrão ASTM	12
2.4	Propriedades mecânicas para composições de aços Cr-Mo conforme ASTM e EN	15
2.5	Rotas de tratamento térmico investigadas por Ferreira	26
2.6	Composição química para o carbetto $M_{23}C_6$ após tratamento térmico para quatro aços Cr-Mo	33
2.7	Evolução dos aços 9-12%Cr-Mo para os aços 9-12%Cr-W.....	39
2.8	Propriedades mecânicas do metal de solda após a soldagem com consumíveis e TTPS adequados.....	53
3.1	Composição química do aço em estudo fornecida pelo IPT (% em peso)	63
3.2	Composição química do consumível utilizado conforme AWS ER90S-G	69
3.3	Parâmetros de soldagem TIG utilizados	70
3.4	Controle da temperatura durante a soldagem	71
3.5	Parâmetros utilizados no TTPS.....	73
3.6	Variáveis utilizadas nos ensaios de fluência deste trabalho.....	77
4.1	Composição química do aço em estudo fornecida pelo IPT (% em peso)	81
4.2	Valores de Cr_{eq}^1 para a liga em estudo e para o aço F/P92	83
4.3	Frações volumétricas de ferrita- δ	83
4.4	Propriedades mecânicas da liga em estudo após o tratamento térmico de normalização e revenimento	89
4.5	Propriedades mecânicas reportadas pela literatura para o aço F/P92 a temperatura ambiente	90
4.6	Ensaio de microdureza Vickers da junta soldada na condição sem TTPS, com carga de 0,1 kgf e tempo de indentação de 15 s.....	104
4.7	Ensaio de microdureza Vickers da junta soldada na condição após TTPS, com carga de 0,1 kgf e tempo de indentação de 15 s.....	117
4.8	Ensaio de microdureza Vickers da junta soldada na condição envelhecida a 600°C, com carga de 0,1 kgf e tempo de indentação de 15 s	135
4.9	Ensaio de microdureza Vickers da junta soldada na condição envelhecida a 650°C, com carga de 0,1 kgf e tempo de indentação de 15 s	135
4.10	Propriedades mecânicas da junta soldada envelhecida a 600°C, em ensaio de tração a 600°C e taxa de deformação de $2 \cdot 10^{-5} s^{-1}$	138

4.11	Propriedades mecânicas a altas temperaturas para aços da família 9-12% Cr-Mo	139
4.12	Resultados dos ensaios de fluência das juntas soldadas na condição envelhecida a 600°C.....	140
4.13	Resultados dos ensaios de fluência das juntas soldadas na condição envelhecida a 650°C.....	140

Capítulo 1

Introdução

Vivemos em uma época na qual as questões ambientais tornam-se cada vez mais assunto de grandes discussões mundiais sobre o futuro da humanidade. Ano após ano as restrições impostas pelos órgãos regulamentadores acerca das emissões de poluentes se tornam cada vez mais severas. As plantas industriais, particularmente as geradoras de energia, se encontram no grupo mais afetado por estas restrições.

Além das questões ambientais, o cenário econômico mundial demanda empresas nas quais os lucros devem ser maximizados, com maior volume de produção e sem perda da qualidade de seus produtos. Este preceito se aplica a todos os níveis de plantas industriais e promove um cenário favorável a constantes investimentos em pesquisas, para a melhoria da eficiência energética e produtiva destas novas indústrias.

As discussões acerca de melhorias nas técnicas de geração de energia e também da necessidade do desenvolvimento de novos materiais que possam ser aplicados em condições ultracríticas de trabalho são, frequentemente, temas centrais quando se trata da eficiência energética e das questões ambientais relevantes à matriz termoelétrica mundial e são o principal fomento à existência de plantas termoelétricas cada vez mais eficientes e menos poluentes.

A literatura indica que essas novas usinas ultracríticas irão demandar materiais que mantenham sua resistência mecânica a temperaturas de trabalho acima dos 600°C e pressões que se aproximam de 32 MPa. O uso racional dos recursos não renováveis e menores emissões de CO₂, que podem chegar a milhões de toneladas, são as principais vantagens econômicas e ambientais de uma maior eficiência energética dessas usinas.

Este atual processo evolutivo pelo qual passam as novas plantas geradoras de energia é, na verdade, o fruto da constante superação das limitações impostas pelos quadros sociais e econômicos de cada época. Os avanços na tecnologia, durante certo

período, controlavam a melhoria dos processos produtivos existentes. No entanto, vivemos hoje em um ambiente no qual as necessidades de produção alavancam os avanços tecnológicos.

Até os anos 40 as plantas termoelétricas existentes eram dominadas pelo uso de aços inoxidáveis, que possuem como maior limitação seu alto custo. O desenvolvimento das ligas ferríticas, principalmente para aplicações a altas temperaturas, tornou-se promissor tanto por seu baixo coeficiente de dilatação quanto pelo menor custo em relação aos materiais até então empregados, em contrapartida, apresentavam menor resistência à oxidação e maior sensibilidade aos efeitos da grafitização.

A partir de então foram desenvolvidos os aços ferríticos do tipo Cr-Mo que vêm sendo empregados em larga escala na maioria das usinas termoelétricas existentes. Além delas, a aplicação destes aços se estende à indústria química e de petróleo. Recentes modificações na composição química e nos tratamentos térmicos destes aços estão sendo desenvolvidas para permitir sua aplicação nas modernas termoelétricas construídas e nas que ainda estão por construir.

Os últimos avanços nessa classe de aços surgiram a partir de estudos realizados por um grupo de pesquisa internacional, liderado pelo Japão, no início da década de 90 e constituem na substituição parcial do molibdênio pelo tungstênio, criando uma nova classe de aços denominada Cr-W. Essa modificação em conjunto com outras adições, em menor escala, de outros elementos de liga permitiu melhorias significativas na soldabilidade e nas propriedades mecânicas a altas temperaturas em especial quando sujeitos ao regime de fluência.

Em parte, as sensíveis melhorias exibidas por estes novos aços derivam apenas das adições de tungstênio que, apesar de possuir comportamento endurecedor semelhante ao molibdênio, é mais estável em solução sólida. Esse fato não permite que ele seja consumido pelo coalescimento dos carbeto presentes propiciando as excelentes propriedades mecânicas a altas temperaturas destes aços. Contudo, os recentes avanços não reduziram a suscetibilidade de juntas soldadas destes materiais a falhas em fluência por consequência de trincas na zona termicamente afetada (ZTA).

Tendo em vista o potencial e os desafios ainda relevantes à aplicação dessa nova classe de aços, o objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da redução do teor de carbono em juntas soldadas envelhecidas de um aço do tipo 9CrMoW(V), em relação à sua soldabilidade e sobre sua vida residual quando submetidas ao regime de fluência em diferentes condições de carregamento. Analisando a sensibilidade e o efeito dos diferentes ciclos térmicos sobre a evolução microestrutural destas juntas soldadas.

Para tanto, amostras foram preparadas a partir de uma barra forjada produzida pela ENGEMASA S.A.¹ com baixo teor de carbono e adição de tungstênio, soldadas por processo TIG e submetidas a tratamentos térmicos pós-soldagem a 760°C por 4 horas e de envelhecimento artificial a temperaturas de 600 e 650°C por 1000 horas. A microestrutura das amostras, nas condições sem tratamento térmico pós-soldagem (TTPS), após TTPS e envelhecidas a temperaturas de 600 e 650°C por 1000 h, foram caracterizadas a partir da análise por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) com identificação dos precipitados presentes via análise de dispersão de raios-X (EDS). As amostras também foram submetidas à caracterização mecânica a partir de ensaios de microdureza e apenas na condição envelhecida, a ensaios de tração uniaxial a quente e de fluência a temperaturas de 550°C e 600°C sob diferentes condições de carregamento.

Tal como reporta a literatura foi observado além da importância do TTPS após o processo de soldagem, para garantir a redução da dureza e promover a reprecipitação, sobretudo nas regiões de grãos grosseiros na ZTA e no metal de solda, uma sensível degradação da microestrutura das juntas soldadas dos aços da família 9-12% Cr-Mo após a exposição a altas temperaturas, marcada pelo coalescimento dos precipitados e pela presença de fases deletérias, como a fase Laves. Também foi constatado que as modificações na composição química da liga em estudo não provocaram alterações significativas tanto em relação ao tempo de ruptura em fluência quanto sobre a suscetibilidade destas juntas soldadas a falhas na ZTA.

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

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 – Eficiência Energética em Usinas de Geração de Energia

O panorama atual oferece aos metalurgistas um enorme campo para o desenvolvimento de ligas metálicas que possam otimizar a eficiência produtiva e ambiental das plantas industriais já existentes e daquelas que venham a surgir. Isso é importante, em suma, para os materiais resistentes a altas temperaturas e que trabalham sobre elevadas tensões.

Dois bons exemplos nesse campo são plantas termoelétricas e nucleares, responsáveis principais da matriz energética de vários países, em especial daqueles que não possuem grande potencial hidroelétrico. Estas usinas sofrem fortes pressões, sejam elas ambientais ou econômicas, no sentido de aumentar sua eficiência energética e essa busca constante pela melhoria é essencial para a manutenção e para a permanência das mesmas em um cenário ambiental cada vez mais rigoroso.

Tomando como exemplo as pressões sofridas, pode-se citar: os recentes aumentos nos preços de óleo e gás, o inconstante mercado de combustíveis fósseis e a crescente preocupação concernente à emissão de gases que contribuem para o efeito estufa [1,2].

A eficiência térmica ou energética dessas plantas industriais pode ser definida como a razão entre o trabalho gerado e o calor fornecido. Neste contexto, para o aumento da eficiência energética das usinas termoelétricas o método mais aceito e com melhor custo-benefício é a elevação da temperatura de trabalho e da pressão dos fluidos utilizados [1,3]. No entanto, esses implementos nos patamares de operação esbarraram nas limitações de materiais capazes de resistirem a tais condições de trabalho.

Até o início da implantação destes novos patamares de operação os materiais mais difundidos para uso nessas condições eram os aços inoxidáveis austeníticos, o

ponto máximo da aplicação desta classe de aços ocorreu na década de 60, quando foram construídas as primeiras usinas supercríticas nos EUA. Entretanto, problemas de corrosão em superaquecedores e de fadiga térmica associada à fluência em equipamentos com seção espessa foram reportados nessa época [1].

A partir deste ponto foi retomado o interesse pelo uso de aços ferríticos resistentes à alta temperatura, que possuem menor coeficiente de expansão térmica quando comparado aos aços austeníticos. O desenvolvimento desses novos aços e suas primeiras composições será destacado no item 2.2.1.

A figura 2.1 apresenta a redução do *Heat Rate*, razão entre a energia desperdiçada e a energia gerada, obtido através da elevação da temperatura e das pressões de trabalho das termoeletricas alemãs [3].

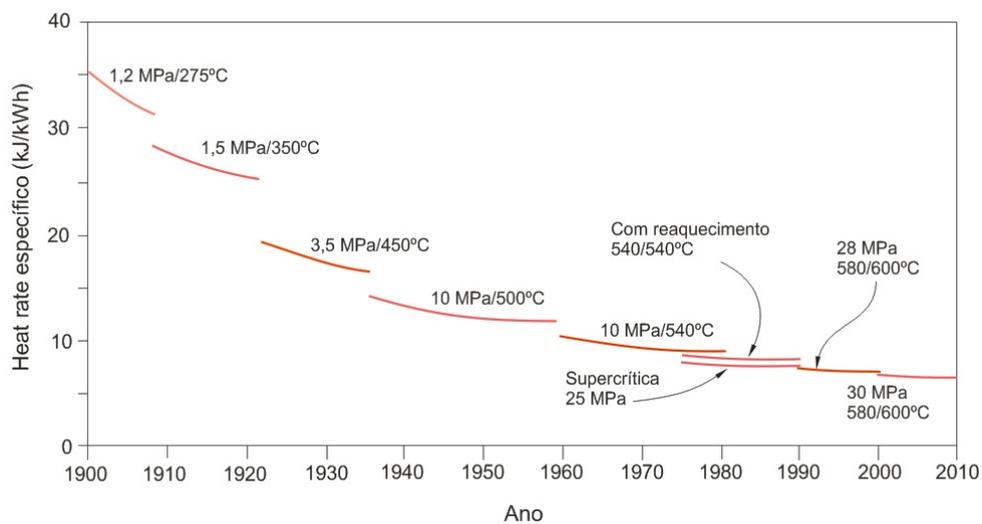


Figura 2.1. *Heat Rate* de usinas de geração de energia alemãs em função das condições de operação entre 1900 e 2010. (Adaptado de [3])

Esta figura nos mostra que em 1900 as usinas operavam a 1,2 MPa e 275°C, e apresentavam um *Heat Rate* de 35 kJ/kWh e a previsão era para que, em 2010, essas plantas operassem a 30 MPa e 600°C com *Heat Rate* perto de 5 kJ/kWh.

A definição de usinas supercríticas ou ultracríticas está relacionada ao ponto crítico da água: 374°C e 22 MPa. Temperaturas e pressões de trabalho abaixo deste patamar denotam uma condição subcrítica, enquanto valores acima uma condição supercrítica. A figura 2.1 apresenta um patamar de operação com pressão de 30 MPa e temperatura de 600°C, neste caso podemos considerar como uma condição ultracrítica.

Existem atualmente três tecnologias viáveis para alcançar os patamares de operação esperados para um melhor rendimento energético das modernas usinas termoelétricas operadas a combustíveis fósseis, as usinas ultracríticas (USC), usinas de combustão em leito fluidizado (PFBC) e usinas de ciclo de gaseificação combinado (IGCC) [4]. A tabela 2.1 apresenta um comparativo entre essas três tecnologias e seus respectivos avanços.

Tabela 2.1. Conceitos de usinas geradoras de energia de alta eficiência operadas a carvão. (Adaptado de [4])

	USC	PFBC	IGCC
1990 - 1992	385 MW 29 MPa 580°C $\eta = 47\%$	375 MW 18,5 MPa 540°C $\eta = 44\%$	300 MW 13 MPa 540°C $\eta = 45\%$
Tendências 2000	400 MW 32,5 MPa 610°C a 630°C $\eta = 50\%$	460 MW 29 MPa 580°C $\eta = 48\%$	417 MW 12,5 MPa 510°C $\eta = 47\%$
2010 adiante	400 MW 37,5 MPa 700°C a 725°C $\eta = 55\%$	Aumento da temperatura por gaseificação parcial do carvão. $\eta = 50\%$	Implementos através de limpeza a quente dos gases. $\eta = 53\%$

A tabela 2.1 apresenta resultados que mostram as usinas ultracríticas como o melhor caminho tanto agora no presente quanto para o futuro, com uma eficiência energética (η) de 55%, superior às outras alternativas deste segmento.

A década de 80 pode ser tomada como o marco inicial para o desenvolvimento das modernas usinas ultracríticas, quando a primeira planta industrial começou a operar no Japão a uma temperatura de 566°C e pressão de 31 MPa. Logo entraram em operação outras plantas com temperaturas de vapor na faixa de 593°C a 610°C, com uso massivo dos aços ferríticos da classe Cr-Mo em vários componentes [2].

Os requisitos para aplicação de aços resistentes à alta temperatura sejam eles inoxidáveis ou ferríticos, são boas propriedades mecânicas, principalmente resistência à fluência, resistência à corrosão e facilidade de fabricação, em especial a soldabilidade. Outros requisitos com baixo coeficiente de dilatação térmica e o custo também devem ser considerados quando da seleção destes materiais para essa aplicação.

2.2 – Os Aços Cr-Mo

2.2.1 – Histórico

A popularização do emprego dos aços ferríticos, como dito anteriormente, ocorreu nos anos 50, com o desenvolvimento das ligas ferríticas, 0,5CrMoV, 1,25Cr0,5MoV e 2,25Cr1Mo. Estas, quando aplicadas, permitiram um aumento na temperatura crítica de trabalho, dos usuais 450°C da época para temperaturas de até 568°C, com consequente ganho em eficiência térmica [2,3,5,6].

Durante os anos seguintes a aplicação desta classe de aços tornou-se mais difundida, porém o uso em aplicações a temperaturas críticas mostrou que estes ainda eram susceptíveis a falhas especialmente quando utilizados em condições envolvendo soldas, fluência e ambientes corrosivos.

Houve então uma busca incessante por parte de vários centros de pesquisa para o desenvolvimento de modificações no aço 2,25Cr1Mo a fim de melhorar suas propriedades mecânicas a altas temperaturas. Nessa vertente foi desenvolvido o aço 9Cr-2Mo cuja codificação européia é EM12, com adições de nióbio e vanádio. Contudo, devido à evolução da sua microestrutura em condições de operação sua aplicação em plantas industriais era restrita apenas a componentes com paredes espessas [7].

Além dessas composições, nos anos 60 foram desenvolvidos pela indústria alemã aços contendo 12Cr, comercializados com a designação X20. O intuito era a obtenção de aços que fizessem frente aos aços 9Cr já existentes, porém devido ao alto teor de carbono sua soldabilidade era consideravelmente prejudicada. Esses aços ainda apresentavam propriedades mecânicas sensivelmente inferiores aos aços 9Cr na faixa de operação de 520°C, relegando sua vantagem apenas para a possibilidade de fabricação de componentes com parede mais fina [1,7,8].

Nos anos 70, como parte de um programa para o desenvolvimento de ligas resistentes à fluência para aplicação em reatores regeneradores na indústria nuclear, foi desenvolvido o aço 9Cr-1Mo [9]. As principais diferenças com relação à composição anterior estão no teor de Mo, que neste caso foi reduzido. Também relevante são os baixos teores de Nb, V e o melhor controle na concentração de nitrogênio [6].

No início dos anos 80 a ASTM homologou essa composição para aplicação em tubulações submetidas a altas temperaturas, sob a norma A335 T91/P91 [7]. As novas centrais elétricas japonesas e europeias foram as pioneiras no uso destes novos materiais, aplicados inicialmente em tubulações e em pequenos componentes forjados, principalmente como substituto dos aços austeníticos anteriormente utilizados [3].

Esta substituição somente foi possível devido às suas propriedades superiores como melhor condutividade térmica e seu baixo coeficiente de expansão, as quais o tornam menos susceptível à fluência e a fadiga térmica, além de uma razoável resistência à corrosão que o torna aplicável em ambientes agressivos como das usinas movidas a carvão [9,10,18]. No entanto, na mesma época foi reportado que, assim como os todas as outras composições de aços ferríticos, o P91 também era susceptível à trincas do tipo IV em juntas soldadas [5].

As trincas do tipo IV podem ser definidas como aquelas que se formam e propagam na zona termicamente afetada (ZTA) na interface entre as regiões de grãos finos (ZTAGF) e região intercrítica (ZTAIC) [11]. As duas regiões devem ser consideradas neste caso, pois é difícil estabelecer uma definição de posicionamento entre elas devido à semelhança entre as microestruturas. A figura 2.2 apresenta um desenho esquemático da posição onde se origina este tipo de falha.

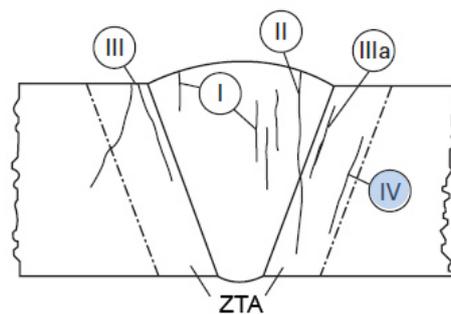


Figura 2.2. Desenho esquemático dos modos de trinca em juntas soldadas de aços resistentes ao calor. (Adaptado de [11])

O desenvolvimento destes aços continuaria ao longo das décadas posteriores à sua homologação pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*), neste aspecto pode-se destacar o aperfeiçoamento das técnicas de aciaria que permitiram

maior controle da composição dos elementos de liga em especial C, V e Nb. A concentração de carbono especificamente, se tornou ainda menor ao longo dos anos, além disso, adições de W e a obtenção de estruturas martensíticas somam-se aos últimos desenvolvimentos dessa classe de aços [1,2,3,4,7].

Um pequeno resumo desta evolução pode ser observado na tabela 2.2 que mostra como se encontra nos dias atuais a padronização dos aços Cr-Mo, baseada nas normas ASTM e ASME (vigente nos EUA). Nota-se que algumas composições mais recentes foram incluídas na padronização europeia EN10216-2 [12].

Tabela 2.2. Status da padronização das novas categorias de aços Cr-Mo na Europa (VdTüV/EN10216) e nos EUA (ASTM/ASME).(Adaptado de [12])

Categoria	ASTM	ASME	Código	VdTüV	EN10216
T22	A213	SA213T22	–	–	10CrMo9-10
P22	A335	SA335P22	–	–	–
T23	A213	SA213T23 ^a	2199-1	–	7CrWVMoNb9-6 ^b
P23	A335	–	–	–	–
T24	A213	–	–	533 12/2003	7CrMoVTiB10-10 ^b
P24	–	–	–	–	–
T91	A213	SA213T91	–	511/2	X10CrMoVNb9-1
P91	A335	SA335P91	–	06/2001	–
T911	A213	–	2327	522/2	X11CrMoWVNb9-1-1 ^b
P911	A335	–	–	09/2001	–
T92	A213	SA213T92 ^a	2179-3	–	X10CrWVMoVNb9-2 ^b
P92	A335	SA335P92 ^a	–	–	–

^a As tensões máximas permissíveis estão indicadas no seu correspondente código

^b Estes aços estão no processo de inclusão no padrão europeu

Atualmente os aços do grupo Cr-Mo são amplamente utilizados em aplicações diversas na indústria química, petrolífera ou de gás, além de termoelétricas convencionais, supercríticas e até ultracríticas. Podem ser encontrados em componentes como vasos de pressão, trocadores de calor, válvulas, rotores de turbinas, tubulações entre outras aplicações. Comercialmente estão disponíveis sobre a forma de peças forjadas, tubos, canos, peças fundidas ou chapas [6,13,14].

Com todos os avanços de fabricação e manufatura dos aços da classe Cr-Mo e conhecidas as suas propriedades mecânicas é comum que estes aços sejam os primeiros a serem considerados em cálculos de projeto. Em usinas geradoras de energia materiais que apresentam baixo coeficiente de expansão térmica e alta condutividade térmica são desejáveis, daí a preferência pelos aços ferríticos. No entanto os aços austeníticos devem ser considerados quando necessário um baixo gradiente de temperatura e conseqüentemente menores níveis de tensão térmica nas etapas de aquecimento e resfriamento [15].

As figuras 2.3 e 2.4 tecem um comparativo em função da resistência à fluência e resistência à corrosão, respectivamente, dos aços da classe Cr-Mo com outras grandes famílias de ligas de engenharia. Essas comparações devem ser feitas levando em consideração seus concorrentes diretos, os aços austeníticos. Outro ponto a se considerar é que os aços Cr-Mo são vantajosos apenas em algumas condições muito específicas de operação, principalmente aquelas a altas temperaturas que acabam por limitar algumas comparações.

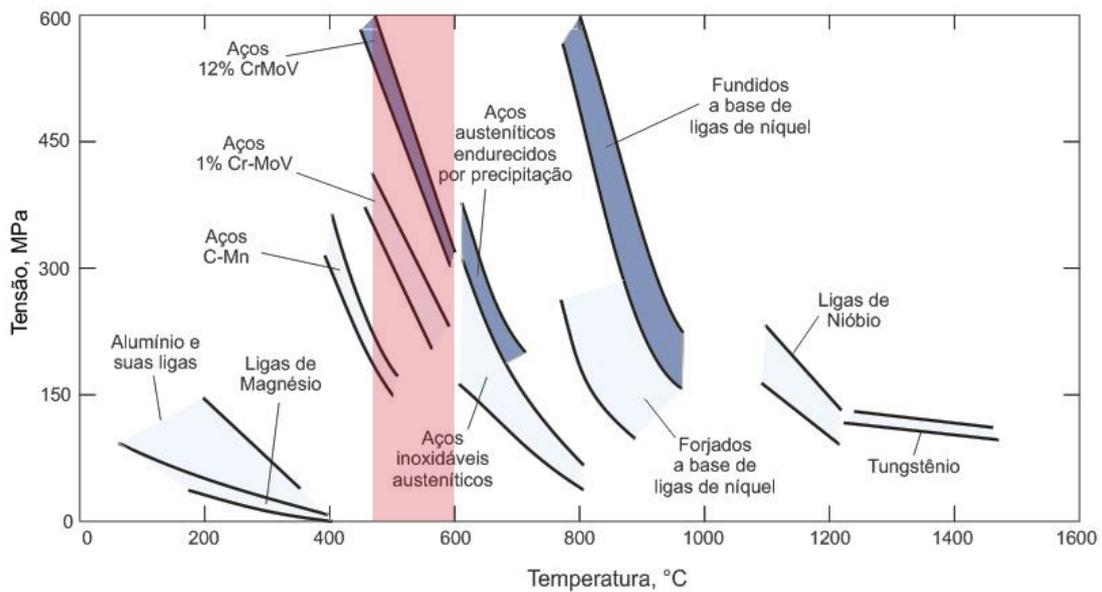


Figura 2.3. Tensão até a ruptura em 100 h para várias ligas, em destaque a faixa de operação das usinas supercríticas e ultracríticas. (Adaptado de [13])

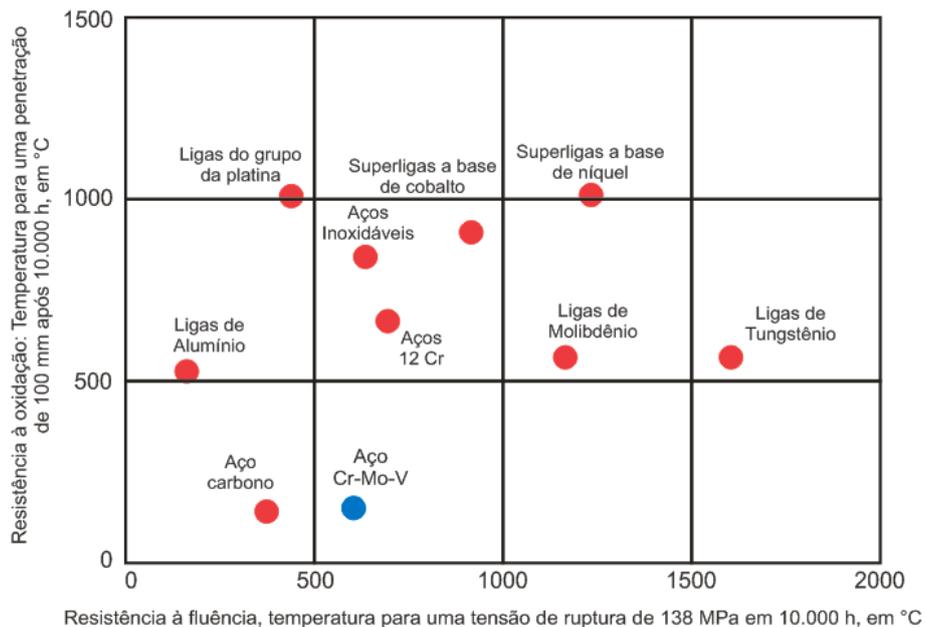


Figura 2.4. Resistências à oxidação e à fluência para vários tipos de ligas. (Adaptado de [13])

A figura 2.3 ressalta a excelente resistência à fluência dos aços Cr-Mo, sobretudo na faixa de operação das usinas supercríticas e ultracríticas, e como se encaixam em uma faixa onde anteriormente apenas eram aplicados os aços inoxidáveis austeníticos. A resistência à corrosão ainda pode limitar sua aplicação como mostra a figura 2.4, contudo aquelas composições com maior teor de cromo exibem resistência semelhante aos aços inoxidáveis.

Essas propriedades a altas temperaturas permitem a utilização em aplicações críticas onde a maioria dos materiais estaria submetida principalmente a falhas devido aos efeitos da fluência, da grafitização e em casos mais específicos do ataque por hidrogênio [16]. A figura 2.5 apresenta outro importante fator a favor da aplicação dos aços Cr-Mo resistentes a altas temperaturas, seu custo notavelmente inferior aos aços austeníticos, restringindo a comparação neste caso para a faixa de operação das modernas usinas geradoras ultra-supercríticas.

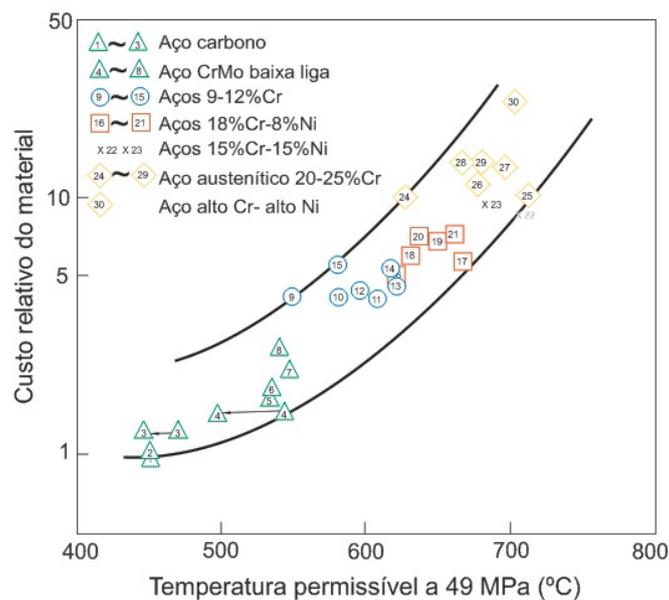


Figura 2.5. Relação entre temperatura de operação a 49 MPa de pressão versus custo relativo do material. (Adaptado de [2])

Em grande parte suas propriedades a altas temperaturas são o resultado da adição criteriosa de elementos de liga e dos tratamentos térmicos pelos quais passam esses aços. Atualmente por questões econômicas estes aços são frequentemente aplicados na condição normalizado e revenido, no entanto quando aplicados em caldeiras, são utilizados na condição recozida e em tubulações é normal seu uso na condição normalizado e temperado [2,13,17].

Segundo Lisboa [7] ao longo dos anos de aplicação, sucessivos estudos foram desenvolvidos com o intuito de otimizar os tratamentos térmicos aplicados, bem como as composições químicas dos aços Cr-Mo. Essas modificações não somente alteraram suas propriedades, mas também reduziram seus custos tornando-os, como supracitado, mais competitivos frente a outros aços que dispõem de características semelhantes, a tabela 2.3 lista as composições químicas completas dos aços ferríticos mais comuns em aplicações em alta temperatura.

Tabela 2.3. Composições químicas das classes de aços Cr-Mo segundo padrão ASTM.
(Adaptado de [12])

Classe	C (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Si (%)	Cr (%)	W (%)	Mo (%)	V (%)	Nb (%)	Ti (%)	N (%)	B (%)	Al (%)	Ni (%)
T/P22	0,05	0,30	-	-	-	1,90		0,87							
	0,15	0,60	0,025	0,025	0,50	2,60		1,13							
T/P23	0,04	0,10	-	-	-	1,90	1,45	0,05	0,20	0,02		-	0,0005	-	
	0,10	0,60	0,030	0,010	0,50	2,60	1,75	0,30	0,30	0,08		0,030	0,006	0,03	
T/P24	0,05	0,30	-	-	0,15	2,20		0,90	0,20		0,06	-	0,0015	-	
	0,10	0,70	0,020	0,010	0,45	2,60		1,10	0,30		0,10	0,012	0,0070	0,02	
T/P91	0,08	0,30	-	-	0,20	8,00		0,85	0,18	0,06		0,030	-	-	
	0,12	0,60	0,020	0,010	0,50	9,50		1,05	0,25	0,10		0,070		0,04	0,04
T/P911	0,09	0,30	-	-	0,10	8,50	0,90	0,90	0,18	0,06		0,040	0,0003	-	-
	0,13	0,60	0,020	0,010	0,50	9,50	1,10	1,10	0,25	0,10		0,090	0,006	0,04	0,04
T/P92	0,07	0,30	-	-	-	8,50	1,50	0,30	0,15	0,04		0,030	0,001	-	-
	0,13	0,60	0,020	0,010	0,50	9,50	2,00	0,60	0,25	0,09		0,070	0,006	0,04	0,04

Manter suas propriedades sobre um regime de fluência, como ora dito, é o principal atributo dos aços Cr-Mo e essa fundamental característica é muito sensível à microestrutura inicial. As composições com teor de cromo aproximadamente entre 2 a 4 % podem apresentar uma microestrutura bainítica com alta resistência à fluência, mas em contrapartida instável para longos tempos de exposição. Outra microestrutura que pode ser obtida nesse caso é de ferrita-perlita que, para longos tempos de exposição e a tensões mais baixas deve ser preferida por sua estabilidade [13,18,19,20].

As composições mais recentes apresentam teores mais elevados de cromo, acima de 5%, que por sua vez favorece a transformação martensítica, logo a microestrutura típica destes aços é de martensita pura ou martensita - ferrita- δ [20,21].

Contudo, independente da microestrutura presente nos aços Cr-Mo, em condições iniciais de uso podemos considerá-las como sendo metaestáveis, uma vez que em ambos os casos prevalecerá a tendência de esferoidização e consequente

coalescimento dos precipitados presentes. Como resultado observa-se que, para longos tempos de vida útil a resistência à fluência das microestruturas possíveis irá convergir para valores similares [13].

A figura 2.6 apresenta a dependência entre a temperatura e a tensão de ruptura por fluência para algumas composições dos aços ferríticos da classe Cr-Mo, permitindo uma comparação entre o aço 9Cr-1Mo comercial com os mais recentes 9Cr-1Mo modificados (com pequenas adições de vanádio e nióbio), sobre o ponto de vista da resistência à fluência. Acrescenta ainda à comparação o comportamento típico em fluência de um aço inoxidável austenítico 304.

A figura mostra não somente o importante efeito dos tratamentos térmicos e por consequência, das microestruturas resultantes, mas também como estes aços são sensíveis à composição química. Como exemplo o aço 9Cr-1Mo modificado apresenta resultados de resistência à fluência, consideravelmente melhores que as composições comerciais mais antigas [4,18,22].

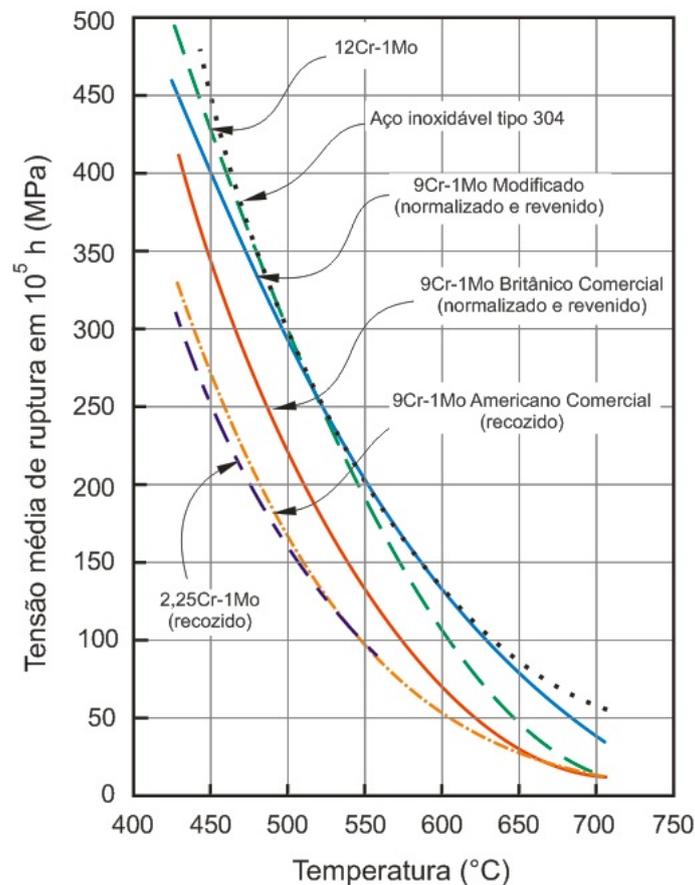


Figura 2.6. Variação da tensão de ruptura a fluência com a temperatura para vários aços. (Adaptado de [22])

Cabe ainda considerar que em uma faixa de temperaturas que se estende de 500°C até 625°C estes aços apresentam resistência à fluência semelhante ao aço inoxidável do tipo 304, com as vantagens citadas como, por exemplo, menor custo. Por outro lado esse comportamento pode ser interpretado de forma negativa ao limitar as aplicações nas quais esses aços ferríticos serão vantajosos frente a outras ligas já comercialmente consolidadas.

A idéia de se obter aços ferríticos com resistência mecânica a altas temperaturas, comparável ou até melhores em casos específicos, que os aços austeníticos e com menor custo de fabricação foi a motivação central do desenvolvimento inicial desta família de aços.

Neste contexto o molibdênio era tido como o principal elemento para o aumento da resistência a altas temperaturas, principalmente à fluência e, em conjunto, a adição de cromo exerceria o papel principal de aumentar a resistência à corrosão além de elevar a ductilidade e atenuar os efeitos da grafitação provocada pelo Mo [2,3,4]. A tabela 2.3 evidencia este fato quando se observa em todas as composições as presenças do Mo e Cr com teores variando de 0,05 a 1,13 e 0,5 a 12% respectivamente.

A grafitação é uma forma de degradação observada em aços ferríticos expostos a temperaturas moderadas por longo período. Seu efeito nos aços é marcado pela decomposição das fases contendo carbono em grafita, fase mais estável do carbono, que se dispersa randomicamente pela ferrita causando assim fragilização no aço [13,16].

Na verdade outros elementos também vão contribuir de forma significativa para o aumento da resistência a altas temperaturas, o tungstênio tal como o Mo exerce papel marcante sobre o endurecimento por solução sólida. Formadores de carbeto tais como titânio, vanádio e nióbio quando adicionados de forma dosada aumentarão os efeitos do endurecimento por precipitação, poderão estabilizar outros carbeto ou simplesmente atuar no refino do grão. A tabela 2.4 apresenta os requisitos mecânicos necessários conforme as normas ASTM e EN para algumas composições de aços Cr-Mo.

Tabela 2.4. Propriedades mecânicas para composições de aços Cr-Mo conforme ASTM e EN
(Adaptado de [12])

Classe	ASTM				Classe	EN10216-2						
	0,2% LE (MPa)	LR (MPa)	Along. (%)	HB		0,2% LE (MPa)	LR (MPa)	Along. (%)		Impacto 20°C (J)		
								Long.	Trans.	Long.	Trans.	
T/P22	Min.	205	415	30	10CrMo9-10	280 ^a	480	22	20	40	27	
	Máx.	–	–	–								163 ^b
T/P23	Min.	400	510	20	7CrWVMoNb9-6 ^c	400	510	20	18	40	27	
	Máx.	–	–	–								220 ^b
T/P24	Min.	415	585	20	7CrMoVTiB10-10 ^c	450 ^d	565	17	15	40	27	
	Máx.	–	–	–								250 ^b
T/P91	Min.	415	585	20	X10CrMoVNb9-1	450	630	19	17	40	27	
	Máx.	–	–	–								250
T/P911	Min.	440	620	20	X11CrMoWVNb9-1-1 ^c	450	620	19	17	40	27	
	Máx.	–	–	–								250 ^b
T/P92	Min.	440	620	20	X10CrWVMoVNb9-2 ^c	440	620	19	17	40	27	
	Máx.	–	–	–								250

^a Por volta de 270 MPa para espessuras maiores que 40 mm;

^b Somente para tubos;

^c Em processo de homologação no EM;

^d Por volta de 430 MPa para espessuras maiores que 16 mm.

A avaliação dos efeitos dos elementos de liga em conjunto com as microestruturas mostra o quanto estas duas variáveis são sensíveis uma em relação à outra. Oportunamente poderia se avaliar que o controle dos elementos de liga por si só seria preponderante sobre demais propriedades mecânicas da liga, porém nenhuma destas propriedades é independente dos tratamentos térmicos que se processam nesta família de aços.

A figura 2.7 mostra a influência do efeito de três tratamentos térmicos sobre a resistência à ruptura por fluência para um aço do tipo 2,25Cr-1Mo. O latente efeito dos tratamentos térmicos sobre a resistência à fluência nada mais é do que um resumo do somatório dos efeitos da composição química e dos mecanismos de endurecimento sobre as propriedades mecânicas destes aços. Neste ponto os aços da classe Cr-Mo podem ser tomados como aços difíceis de trabalhar devido às condições restritivas de composição química e tratamentos térmicos para se obter uma boa performance.

Esse conjunto de vistas mostra que alguns mecanismos de endurecimento terão papel fundamental na resistência à fluência desses aços, seja ele controverso no caso do refino de grão ou positivo no caso dos endurecimentos por solução sólida e por precipitação de carbeto.

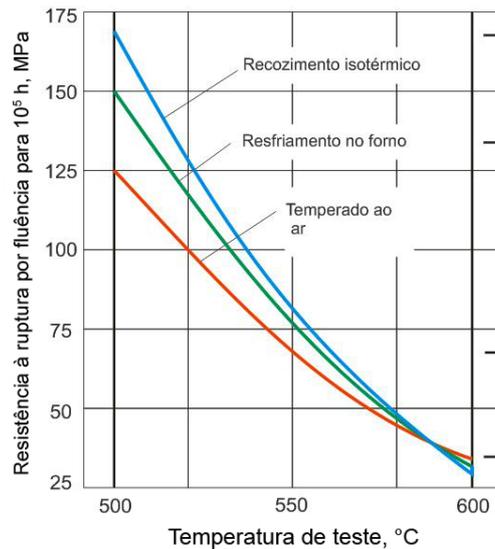


Figura 2.7. Influência do tratamento térmico sobre a resistência à ruptura por fluência para 10^5 h em um aço 2,25Cr-1Mo. (Adaptado de [13])

Estes mecanismos, sobretudo os dois últimos, serão essenciais para conferir tal propriedade e ainda vão competir entre si ao longo de toda história térmica desses aços. Neste contexto o refino de grão é relegado a um papel secundário, pois no caso dos aços Cr-Mo, o controle do tamanho de grão pode permitir uma precipitação mais uniforme ao longo dos contornos de grão reduzindo o efeito do coalescimento dos precipitados para longos tempos de exposição [2,8,13,18,23].

A complexa relação entre o endurecimento por solução sólida e por precipitação para a resistência à fluência dos aços Cr-Mo pode ser observada de forma clara na figura 2.8. Observa-se que nos primeiros estágios de exposição os efeitos do endurecimento por solução sólida são mais latentes frente à precipitação para a resistência à fluência. Com a evolução do tempo esse papel se inverte e a precipitação de carbeto passa a ser preponderante na resistência à fluência dessas ligas [13].

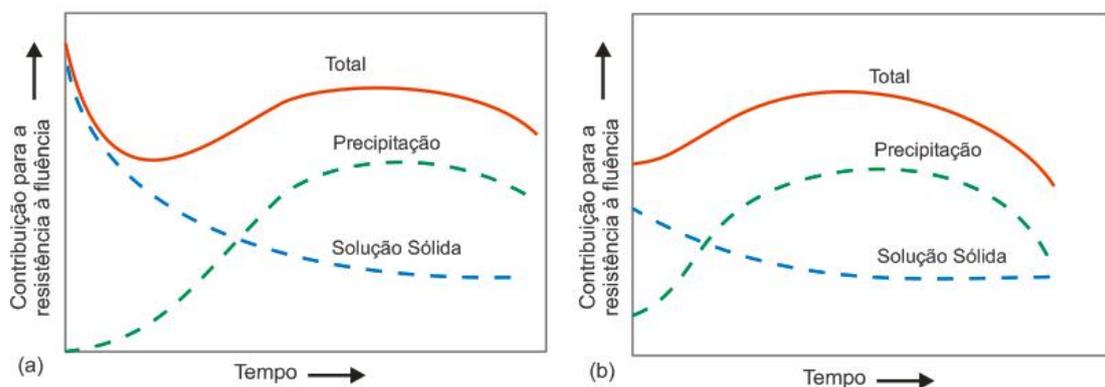


Figura 2.8. Esquema das mudanças na contribuição para resistência à fluência a 550°C , em (a) Aço Cr-Mo normalizado e em (b) Aço Cr-Mo normalizado e revenido. (Adaptado de [13]).

É importante acrescentar que para as duas rotas de processamento, o aumento da temperatura de trabalho terá um efeito nocivo para a resistência à fluência destes aços tornando os mecanismos de endurecimento instáveis. A redução do efeito da solução sólida deve ser atribuída principalmente à retirada do Mo e W, antes na matriz, em consequência da precipitação de carbeto, tais como os do tipo Mo_2C .

Na precipitação além do crescimento exagerado dos precipitados e seu coalescimento haverá também a solubilização dos mesmos a altas temperaturas. Somados à dissolução das atmosferas de discordâncias, presentes nos estágios iniciais, nos dois casos a movimentação das discordâncias será facilitada e a resistência à fluência irá diminuir [13,24].

2.2.2 – Elementos de liga

Como visto na seção anterior as propriedades mecânicas a altas temperaturas, característica principal dos aços da família Cr-Mo, são fruto de uma série de variáveis que devem ser bem controladas para se obter um melhor desempenho destes aços. Neste plano o papel de cada elemento de liga deve ser considerado individualmente bem como seu comportamento e seus efeitos mediante os tratamentos térmicos usualmente aplicados a estes aços.

Quando se trata de propriedades mecânicas a altas temperaturas a formação e distribuição dos carbeto devem sempre ser consideradas. Por consequência o teor de **carbono** exercerá papel fundamental principalmente na resistência à fluência ao controlar o endurecimento por precipitação e, como elemento austenitizante, reduzir a tendência à formação de ferrita- δ . A temperatura ambiente o carbono também promove aumento na resistência mecânica e o endurecimento dos aços, no entanto pode prejudicar sua soldabilidade e sua resistência ao impacto.

Nos aços Cr-Mo o teor ideal de carbono ainda é objeto de estudo de vários trabalhos [25,26,27,28]. Segundo Fujita [4], o teor de carbono nestes aços deve se encontrar em uma faixa entre 0,05% e 0,1% a fim de se obter melhor resistência a altas temperaturas, boa soldabilidade e conformabilidade, segundo ele teores abaixo dessa faixa podem prejudicar as propriedades a alta temperatura.

Contudo, outros autores defendem teores de carbono abaixo de 0,05%, o que pode parecer um contraditório quando se pensa apenas na relação entre o teor de carbono e as propriedades mecânicas a altas temperaturas [25,26,27,28]. Segundo Abe [28] valores teores de carbono iguais ou próximos a 0,002% permitem uma dispersão extremamente fina de nitretos e carbonitretos muito estáveis a altas temperaturas e por longos tempos de exposição altamente benéficos para a resistência à fluência.

Vale ressaltar que temperaturas elevadas podem limitar o efeito benéfico do carbono, quando próximas a 540°C observa-se que sua contribuição à resistência a fluência é reduzida, principalmente devido aos fenômenos de esferoidização e coalescimento dos carbetos que podem ser ativados neste patamar [7,13].

Como um dos principais elementos de liga dessa classe de aços com teores variando entre 0,5% até 12%, o **romo** sinaliza o quanto é complexo seu papel nas propriedades mecânicas destes materiais. No entanto sua principal função não é diferente daquela esperada na maioria das ligas que o contém, a resistência à oxidação e a corrosão. Neste caso teores mais elevados melhoram essa propriedade, mas em contrapartida promove a formação prematura de fases deletérias à resistência mecânica destes aços quando expostos a altas temperaturas [2,29,30].

O cromo exerce também papel endurecedor nestes aços por ser um excelente formador de carbetos, todavia esses carbetos são instáveis a altas temperaturas levando à formação de fases deletérias conforme anteriormente citado e contribuindo para a retirada do molibdênio contido em solução sólida [29,30,31]. Em relação à resistência à fluência o Cr, se considerado por seu papel individual tende a melhorar essa propriedade, mas quando ligado em aços contendo Mo vai reduzi-la em algumas faixas de composição conforme mostra a figura 2.9 [2,13].

Observa-se através da figura 2.9 que em composições contendo até 5% de Cr, o aumento no teor deste elemento de liga reduz a resistência à fluência, entretanto esse papel se inverte para teores mais elevados, segundo Shen *et al.* [29] o teor ideal de Cr gira em torno de 11,5%. Em parte esse comportamento pode ser explicado pela formação de carbetos instáveis mais comuns para teores maiores de cromo. Todavia quando presentes de maneira finamente dispersa e de forma acicular estes carbetos se comportarão de maneira a elevar a tensão de ruptura desses aços [7].

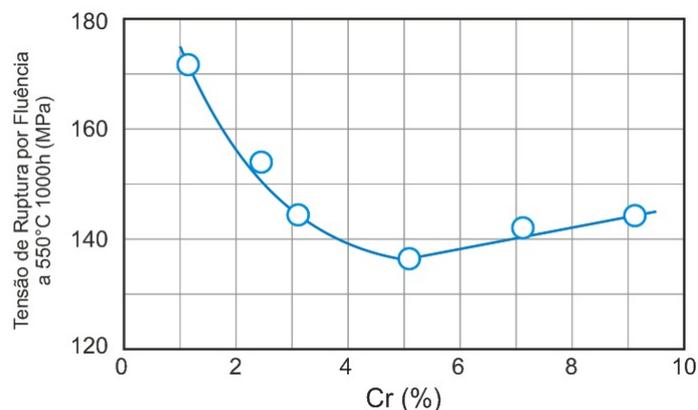


Figura 2.9. Efeito do teor de cromo sobre a resistência à fluência para aços Cr-1Mo (Adaptado de [32] apud [7]).

Em juntas soldadas a variação do teor de cromo em relação ao seu papel sobre a resistência à fluência não se altera, segundo Andrén *et al.* [33] neste caso, onde as propriedades mecânicas devem ser mantidas após o processo de solda, concentrações maiores de cromo levam a uma redução na tenacidade destes materiais tornando necessários tratamentos térmicos pós soldagem. A figura 2.10 sintetiza os efeitos o cromo sobre o limite de resistência a tração e sobre o limite de escoamento dos aços Cr-Mo.

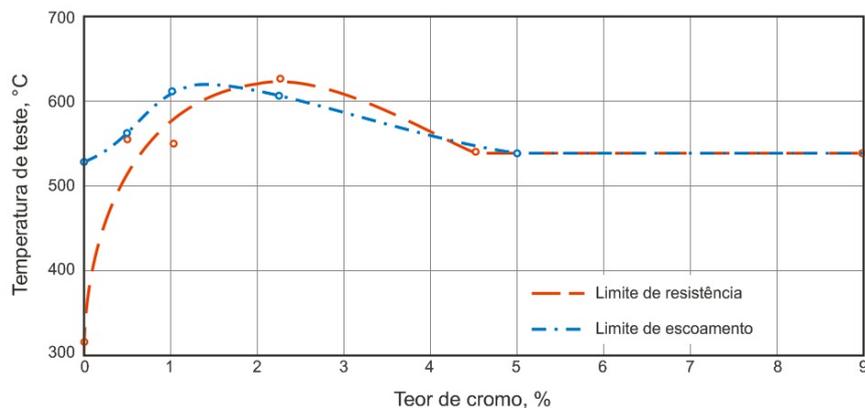


Figura 2.10. Efeito do teor de cromo sobre a resistência mecânica. Temperaturas de teste aplicadas para reduzir o limite de escoamento e o limite de resistência em 60% relativo a seus valores à temperatura ambiente para aços Cr-Mo contendo 0,5 a 1% de Mo e os valores indicados de cromo (Adaptado de [13]).

Conforme dito anteriormente alguns autores consideram o **molibdênio** como o principal elemento de liga que confere resistência mecânica a altas temperaturas para esta família de aços [3,4,13]. Este aumento será mais efetivo quando em solução sólida, mas com a exposição por longo tempo a altas temperaturas o Mo, como excelente formador de carbeto, tenderá a formar precipitados reduzindo seu efeito endurecedor por solução sólida.

Apesar do efeito endurecedor por precipitação estes carbeto devem ser evitados com a adição outros elementos mais ávidos por carbono para manter o Mo em solução sólida. No entanto enquanto presentes com morfologia acicular e em uma dispersão fina observa-se que a tensão de ruptura dos aços Cr-Mo é elevada. Esses precipitados, do tipo Mo_2C podem ser encontrados tanto em microestruturas ferríticas quanto em bainíticas [34].

Em relação à resistência a fluência o teor de molibdênio somente pode ser considerado para adições de até 1%, implicando para valores próximos deste limite em perdas consideráveis na ductilidade e formação de ferrita- δ , que podem ser balanceados pelas adições de cromo [3,4,13].

A figura 2.11 mostra como as adições de molibdênio influem sobre a resistência à ruptura por fluência após 100.000 h a 450°C partindo de um aço comum ao carbono contendo 0,15%C. Para este caso observa-se que com um teor de 0,5% de Mo a resistência à fluência se eleva para um patamar próximo a 260 MPa, este qual muito superior ao valor de resistência à fluência encontrado para o aço comum ao carbono, que não passa de aproximadamente 70 MPa [3].

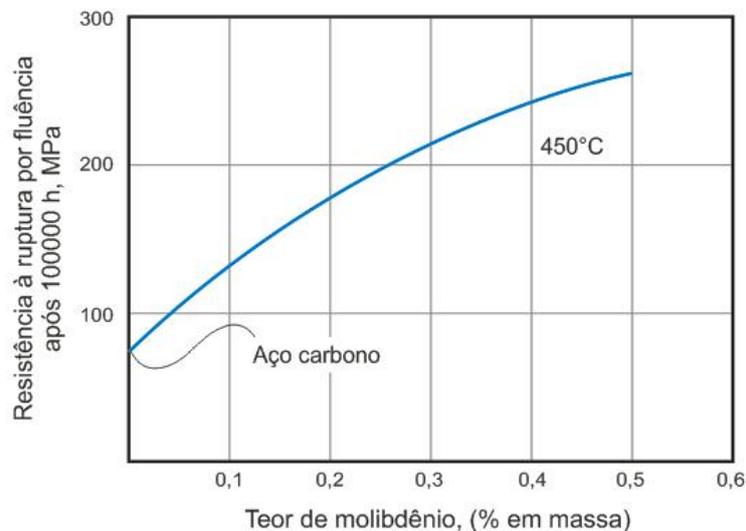


Figura 2.11. Resistência à ruptura por fluência após 100.000 h para um aço carbono em função do teor de molibdênio a 450°C. (Adaptado de [3])

O **nióbio**, quando adicionado em pequenas quantidades, aumenta a resistência à alta temperatura dos aços Cr-Mo, sobretudo por sua facilidade em formar carbeto, nitretos e carbonitretos finos e muito estáveis a altas temperaturas que, além de

estabilizar a microestrutura (evitando o crescimento exagerado dos grãos da austenita), terão papel fundamental no mecanismo de endurecimento por precipitação [7,10,12].

A literatura reporta que o teor ideal de nióbio não deve passar de 0,05% em massa, teores próximos a este valor permitem uma fina dispersão de carbeto de nióbio mesmo após o tratamento térmico de normalização, em contrapartida valores acima deste limite podem favorecer a formação de fases deletérias como fase Z (Cr(Nb,V)N) e ferrita- δ devido à sua natureza ferritizante [4,7,26,27].

O **vanádio** exerce um papel semelhante ao nióbio nos aços Cr-Mo no que diz respeito a aumentar a resistência desses materiais a altas temperaturas, a figura 2.12 mostra essa interdependência entre as adições destes dois elementos e seus efeitos sobre a resistência à fluência a 600°C após 10.000 horas para os aços Cr-Mo. Todavia os efeitos benéficos do vanádio se estendem a outras importantes propriedades dessa família de aços.

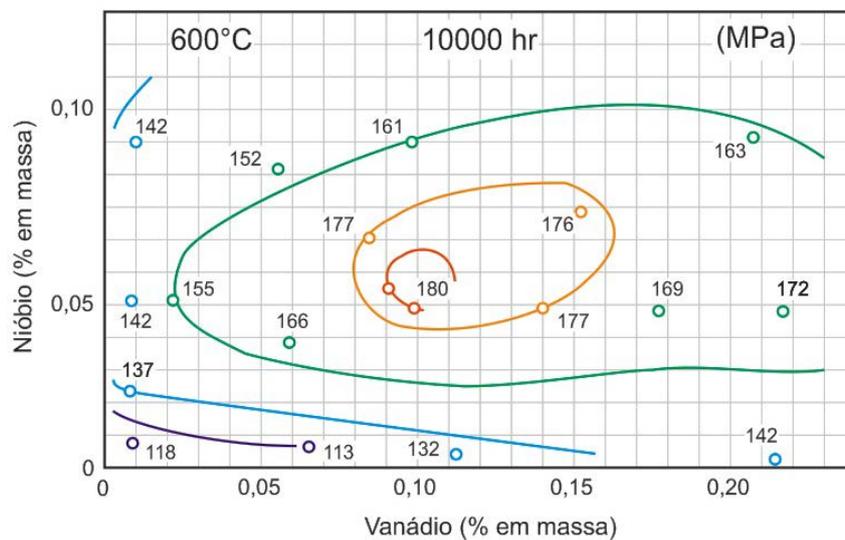


Figura 2.12. Efeitos do V e Nb sobre a resistência à ruptura por fluência após 10.000 horas a 600°C, diagrama de resistência equivalente. (Adaptado de [4])

Assim como o nióbio o vanádio é um elemento ferritizante e um forte formador de carbeto, nitretos e carbonitretos com elevada estabilidade a altas temperaturas, desta forma precipita preferencialmente frente ao Cr e ao Mo, consumindo o carbono e possibilitando que o molibdênio exerça seu papel no endurecimento por solução sólida [2,4,29,35].

Segundo Fujita [4] os efeitos benéficos do vanádio devem ser considerados para teores até 0,25% em aços contendo até 0,05% de C, teor que resulta em uma fina e estável dispersão de carbeto de vanádio (V_4C_3). Teores próximos a este patamar têm influência na soldabilidade e, assim como o nióbio, para longos tempos de exposição tendem a aumentar a quantidade de fases deletérias tais como fase-Z e ferrita- δ as quais causam efeitos deletérios consideráveis sobre a resistência mecânica a altas temperaturas [2,4,7,36].

Como ora dito, a estabilidade a alta temperatura é o principal atributo do efeito combinado dos precipitados de vanádio e nióbio, uma fina distribuição ao longo da matriz pode ser observada mesmo para longos tempos de exposição e a temperaturas de até 650°C. Esta propriedade dificulta a movimentação das discordâncias e reduz o efeito da recuperação e da recristalização a altas temperaturas elevando assim a resistência à fluência destes aços [2,9,25,29,37,38].

As adições de **tungstênio** representam o principal avanço dos aços Cr-Mo nas últimas duas décadas e são marcadas por um ganho expressivo na já destacada resistência à fluência desta classe de aços. Esse aumento na resistência a alta temperatura deve ser associado à difusão mais lenta do W na matriz ferrítica permitindo que, mesmo como um ótimo formador de carbeto, permaneça em solução sólida e contribua não somente para a resistência à fluência, mas também para retardar a migração dos contornos e a evolução microestrutural [2,7,18,28,29,38].

Observa-se que as adições de W vêm em paralelo com reduções nos teores de molibdênio, de forma que o teor de um sempre contrabalance o do outro [2,12,30,39,40]. A figura 2.13 mostra como essa substituição e adição de boro (que atua na estabilidade dos contornos de grão) interferem no comportamento sob fluência em uma aço 2,25CrMo(W).

Como supracitado o efeito do tungstênio sobre a resistência à ruptura por fluência está relacionado principalmente à sua presença em solução sólida e ao seu papel sobre a evolução microestrutural, de forma análoga, tanto o limite de escoamento quanto a tensão de ruptura também são amplificados com o aumento no teor de W [7,40]. Porém concentrações acima de 2% de tungstênio aumentam

consideravelmente a tendência de precipitação de fases deletérias como fase Laves, fase Z e ferrita- δ que, por sua vez levam a redução da tenacidade dos aços Cr-Mo a altas temperaturas e por longos tempos de exposição [7,26,28,29].

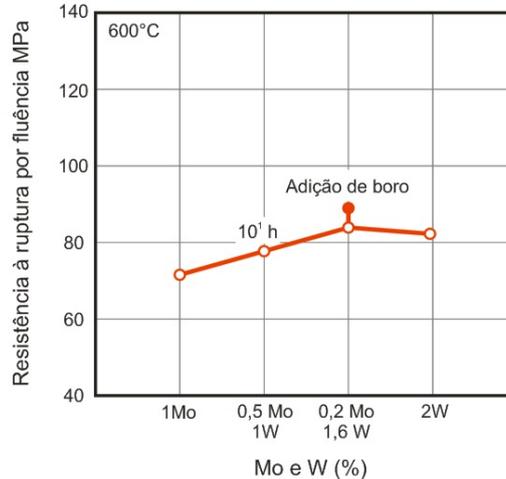


Figura 2.13. Resistência à ruptura por fluência a 600°C em função da composição combinada de tungstênio e molibdênio. (Adaptado de [7])

As adições de **titânio** promovem aumento na resistência, estabilização de carbeto, e desoxidação. Os finos carbeto e nitreto de titânio são formados na matriz e tem estabilidade elevada a altas temperaturas, o que reduz as perdas de resistência à fluência devido ao coalescimento dos precipitados e recuperação da matriz [2,12,19,26,41].

A ASTM [42], sugere que os teores de titânio não ultrapassem 0,1% para os aços Cr-Mo, segundo Pilling *et al.* [43], a adição de 0,04% de Ti no aço 2,25Cr-1Mo aumenta significativamente a resistência à fluência a temperatura de 565°C, no entanto a fração volumétrica está restrita pelo teor de carbono presente no aço. Para baixos teores de carbono a fração volumétrica de carbeto de titânio é maior, no entanto esse valor decresce para aumento nos teores de carbono reduzindo sua eficiência sobre a fluência.

O **níquel** é um elemento austenizante adicionado aos aços Cr-Mo para diminuir o Cr equivalente e assim contribuir para evitar a formação de ferrita- δ [2,33,35,39]. Outro importante efeito das adições de níquel diz respeito à considerável redução da temperatura A_{C1} que por um lado melhora a resposta da liga ao revenimento, mas por outro lado reduz a estabilidade da microestrutura quando este tratamento térmico é realizado a temperaturas mais altas [6,7,39,44].

Teores mais elevados de Ni produzem efeitos deletérios sobre a microestrutura, culminando em alterações na evolução dos precipitados e em suas frações volumétricas [7,28,45]. Portanto o teor de Ni deve ser retido a uma faixa entre 0,4%-1,0% para evitar esses efeitos além daqueles sobre a cinética da têmpera, tenacidade e resistência à fluência [7,12,45].

As adições de níquel devem ser cuidadosamente controladas devido aos seus efeitos deletérios, para tanto composições mais modernas dos aços Cr-Mo possuem teor reduzido de Ni pela adição de outros dois elementos austenitizantes: **cobre e cobalto**. As adições destes dois elementos permitem uma melhor eficiência na redução do cromo equivalente e por consequência da formação de ferrita- δ especialmente porque não possuem efeito marcante sobre a temperatura A_{C1} [2,44,46,47].

O cobre e o cobalto também devem ser considerados por seus papéis individuais sobre a microestrutura dos aços Cr-Mo. O Cu quando presente favorece a precipitação fina da fase de Laves sobre seus precipitados que neste caso atuam como sítios de nucleação, este fato implica em uma estabilização mais rápida da microestrutura durante o envelhecimento ou ao longo do regime em fluência [44,46,47]. A presença do cobalto tende a acelerar o coalescimento dos precipitados do tipo $M_{23}C_6$ e também contribui para a precipitação de fases deletérias, por isso e também devido ao alto custo seu teor geralmente é limitado a 1% nesta família de aços [8,44,48].

Outros elementos intersticiais além do carbono têm papel importante sobre as propriedades dos aços Cr-Mo, o **nitrogênio** forma juntamente com vanádio e nióbio, nitretos que se distribuem finamente na microestrutura desses aços contribuindo significativamente para a resistência mecânica e à fluência.

Mais além, seu efeito como elemento austenitizante e sua baixa solubilidade na ferrita devem ser considerados. No entanto sua concentração deve ser rigorosamente controlada, normalmente em uma faixa entre 0,05 e 0,1%, a fim de se evitar efeitos nocivos à tenacidade e soldabilidade, sobretudo por acelerar a formação de fases deletérias e o coalescimento dos precipitados [25,26,27,28,44].

O **boro**, tal como nitrogênio e carbono, também estabiliza a austenita contribuindo para reduzir a formação de ferrita- δ e para elevar a temperabilidade destes aços, sobretudo ao permitir uma têmpera com menores taxas de resfriamento mesmo em baixos teores. As adições de boro aumentam substancialmente a resistência à fluência dos aços Cr-Mo, sobretudo pelo efeito marcante na estabilidade dos contornos de grão ao evitar o crescimento exagerado e dos precipitados do tipo $M_{23}C_6$ ao evitar seu coalescimento, efeitos estes mais acentuados especialmente na região dos contornos da austenita prévia [2,8,20,28,49].

2.2.3 – Tratamentos térmicos e a evolução microestrutural

Como comentado anteriormente os aços Cr-Mo podem apresentar várias microestruturas em função da composição química e dos tratamentos térmicos aplicados, sendo mais relevantes e comercialmente encontradas as do tipo ferrita-bainita e martensita revenida. Mais além e não diferente de outros materiais, as propriedades mecânicas dos aços Cr-Mo serão sensivelmente alteradas em função da tensão e das temperaturas aplicadas ao longo da vida em trabalho, especialmente pelo comportamento dos mecanismos de endurecimento atuantes sobre a microestrutura.

O efeito dos tratamentos térmicos de normalização e revenimento, comumente utilizados tanto nos aços da classe 2,25%Cr-Mo como da classe 9-12%Cr, em relação aos mecanismos de endurecimento por solução sólida e por precipitação foi mostrado na figura 2.8, que revela ainda a complexa relação entre eles e suas implicações sobre a resistência à fluência. O papel destes dois mecanismos sobre as propriedades mecânicas a altas temperaturas é o mote de vários trabalhos encontrados na literatura e também de divergências sobre a contribuição dos mesmos tanto para curtos quanto para longos tempos de exposição [30,50,51].

Nos aços da família 9-12%Cr em especial, o efeito da normalização sobre a fração de ferrita- δ , sobre o crescimento do grão austenítico e a precipitação do $M_{23}C_6$ está relacionado principalmente com o tempo de permanência no campo austenítico, sendo mais evidente quanto maior o tempo e a temperatura do tratamento térmico [8,26,52]. O efeito da temperatura de normalização sobre o tamanho de grão da austenita prévia pode ser visto na figura 2.14.

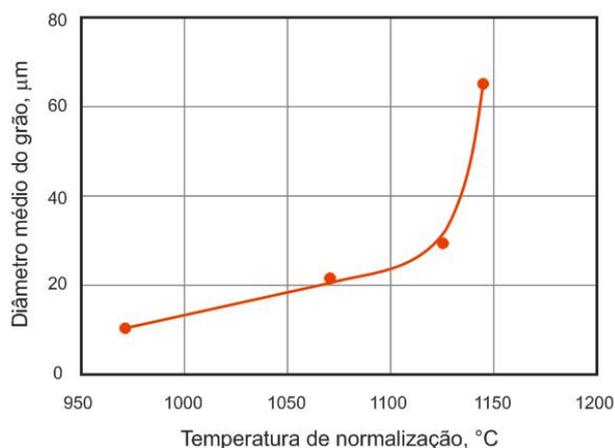


Figura 2.14. Tamanho de grão da austenita prévia para um aço 9CrMoW após tratamento térmico de normalização a diferentes temperaturas. (Adaptado de [53])

Ferreira [49], no intuito de melhor compreender o efeito da temperatura de normalização sobre a fração de ferrita- δ e sobre o tamanho de grão da austenita prévia em aços da classe 9-12%CrMoW investigou em seu trabalho três rotas de tratamento térmico que, além de usualmente descritas na literatura, também atendem as especificações recomendadas pela norma ASTM A182/A182M. A tabela 2.5 apresenta as rotas estudadas aplicadas ao mesmo material de partida do presente trabalho e a figura 4.15 relaciona os resultados obtidos em função dos seus efeitos sobre as variáveis acima descritas.

Tabela 2.5. Rotas de tratamento térmico investigadas por Ferreira [49]

Rota	Normalização			Revenimento		
	Temperatura, °C	Tempo, h	Resfriamento	Temperatura, °C	Tempo, h	Resfriamento
1	1050	1	Ao ar	770	2	Ao ar
2	1070	2	Ao ar	770	2	Ao ar
3	1050	4	Ao ar	770	2	Ao ar

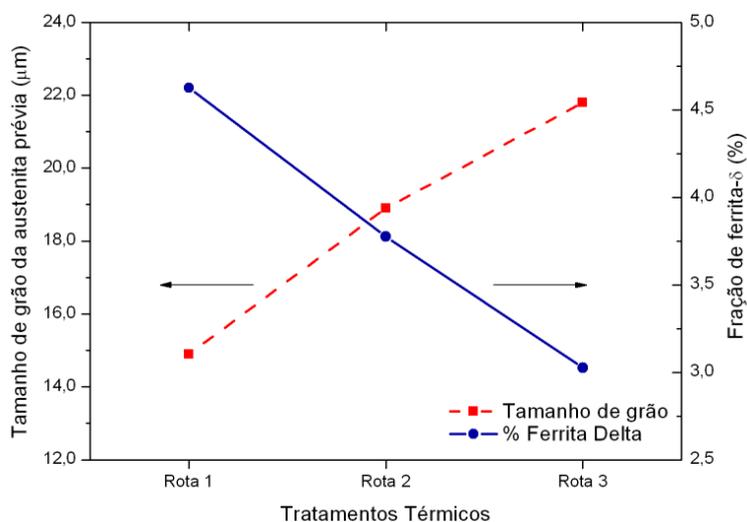


Figura 2.15. Comportamento antagônico entre fração volumétrica de ferrita- δ e o tamanho de grão da austenita prévia em função das rotas estudadas por Ferreira [49].

Os resultados deste estudo em relação à resistência mecânica mostraram que não houve alteração significativa nos limites de escoamento e ruptura, tampouco no alongamento total. No entanto, a figura 2.15, permite observar que a fração volumétrica de ferrita- δ é reduzida tanto pela elevação da temperatura de normalização (Rota 2) ou pela elevação do tempo de permanência no campo austenítico (Rota 3) quando se compara estes pontos à Rota 1.

Deve-se ressaltar que a ordem de comparação estabelecida entre as rotas de tratamento térmico aplicadas neste caso somente é possível levando-se em consideração a difusão dos elementos que governam os dois processos. Neste contexto o tratamento térmico com maior magnitude de difusão será a Rota 3 (1050°C/4h) devido ao maior número de pulos de difusão ao longo do tempo de tratamento, apesar da menor temperatura quando comparado à Rota 2 (1070°C/2h).

Do ponto de vista da resistência à fluência esta redução será sensivelmente benéfica e seus efeitos se sobrepõem ao crescimento do grão austenítico que apresenta um comportamento inverso em relação à fração de ferrita- δ . De certa forma neste caso o crescimento do grão da austenita prévia é até mais contundente, no entanto seus efeitos sobre a resistência à fluência são limitados [49].

O papel do revenimento nestes aços vai mais além do que somente aliviar as tensões provocadas pela transformação martensítica, a temperatura e o tempo de tratamento terão efeitos significativos sobre a estabilidade da microestrutura e também sobre a cinética de precipitação. Temperaturas mais baixas de revenimento tendem a manter alta a densidade de discordâncias favorecendo a recuperação e a recristalização da martensita revenida à ferrita equiaxial, este fato não é desejável para a resistência à fluência, em especial para longos tempos de exposição [2,8,17,18,25,51].

Sobre a cinética de precipitação, os estágios iniciais do revenimento são marcados pela fina precipitação de carbeto ao longo dos contornos de grão da austenita prévia e entre as ripas da martensita elevando a resistência à fluência [17,27,29,30].

Temperaturas de tratamento mais altas, entre 750 e 780°C, favorecem a precipitação fina de carbeto e carbonitretos de vanádio e nióbio, mais estáveis a altas temperaturas, além de reduzir o coalescimento dos precipitados ao longo do tempo de exposição em regime de fluência [29,51,53,54].

O impacto da temperatura de revenimento sobre a dureza desses aços pode ser visto na figura 2.16, onde se observa que a temperaturas abaixo de 750°C a dureza desses aços permanece muito alta, indesejável caso seja necessário algum processo de soldagem e temperaturas mais altas além de amolecerem demais o material, não desejável para resistência mecânica a alta temperatura, podem causar a reaustenitização da microestrutura [4,12,53].

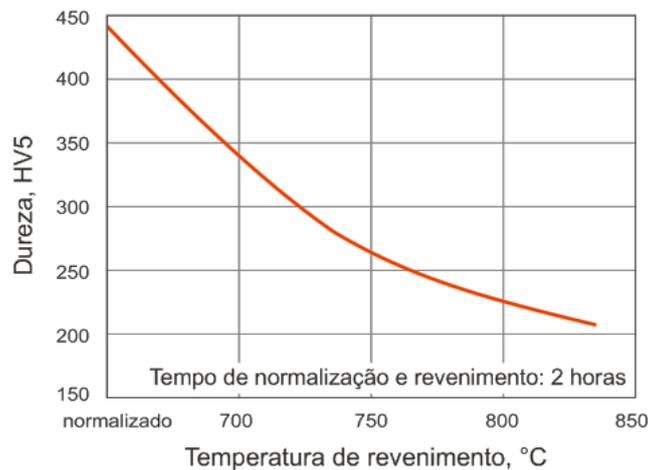


Figura 2.16. Tendência do perfil de dureza em relação a diferentes tratamentos térmicos de revenimento após normalização por 2 horas em um aço do tipo 9CrMoW. (Adaptado de [53])

Em relação ao tempo, ao serem submetidos a altas temperaturas estes precipitados mudam suas estruturas e composições químicas devido à metaestabilidade característica [31,55,56]. Estas mudanças são consequência do inevitável efeito do envelhecimento, seja ele quando ocorre em condições de serviço ou durante um tratamento térmico de revenimento mais longo. A figura 2.17 mostra o efeito do tempo e da temperatura sobre a sequência de precipitação ao longo do tempo de revenimento para um aço 2,25Cr-1Mo.

Alterações na microestrutura causadas pela exposição a altas temperaturas como vistas na figura 2.17 terão impacto relevante sobre o endurecimento por precipitação e, como ora visto sobre as propriedades mecânicas nas ligas metálicas.

Em especial nos aços Cr-Mo essas mudanças ocorrem, principalmente, no coalescimento e na estequiometria dos precipitados, exercendo influências deletérias sobre a resistência mecânica a altas temperaturas em especial sobre a fluência dessa família de aços [30,35,51,52,53].

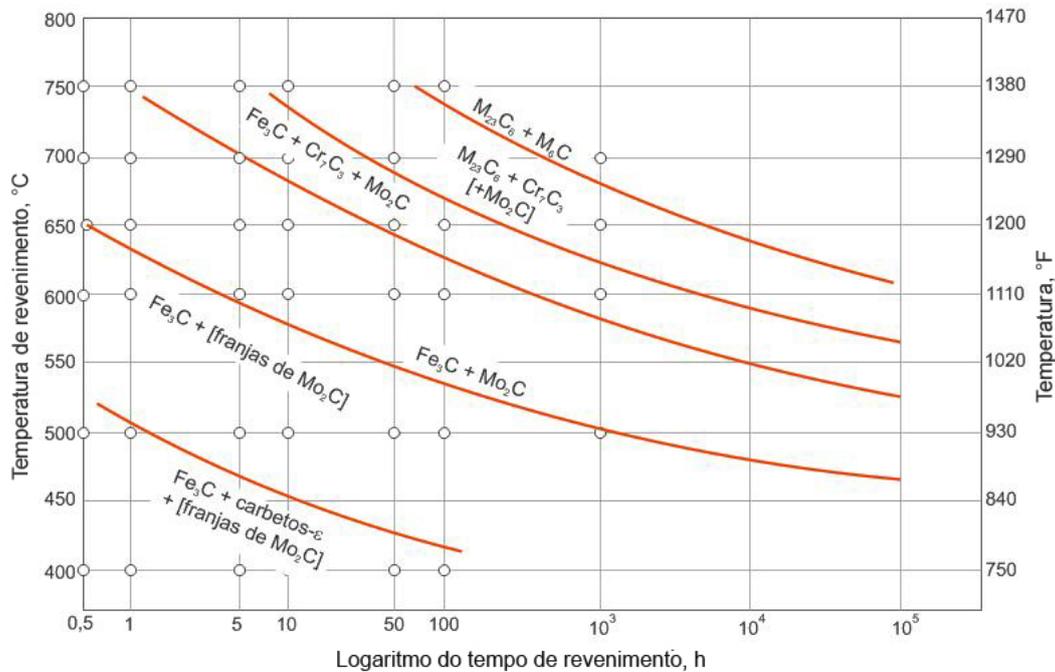


Figura 2.17. Diagrama isotérmico mostrando a seqüência de formação dos carbetos em função do tempo de revenimento em um aço 2,25Cr-1Mo. (Adaptado de [13])

Portanto a caracterização dos precipitados, bem como das fases secundárias tais como Fase Laves e Fase Z, presentes na microestrutura através das técnicas disponíveis surge como uma importante ferramenta para o acompanhamento da sua evolução ao longo da vida em fluência. Em relação ao estudo deste comportamento nos últimos anos, várias pesquisas vêm sendo empregadas no sentido de avaliar e caracterizar a evolução destes precipitados e seus efeitos sobre as propriedades mecânicas dos aços Cr-Mo [18,30,33,55,56,57].

A figura 2.18 traz um desenho esquemático das microestruturas encontradas nos aços ferríticos resistentes a altas temperaturas ao longo de sua evolução, da distribuição e da morfologia destes precipitados que, como citado anteriormente serão preferencialmente encontrados nos contornos de grão da austenita prévia e entre as ripas da martensita nas composições mais modernas do tipo 9-12%Cr.

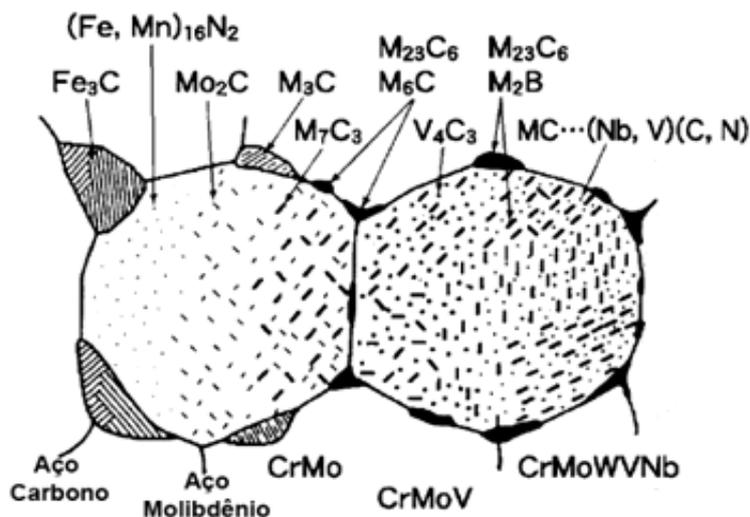


Figura 2.18. Desenho esquemático das microestruturas e da distribuição dos carbetois ao longo da evolução dos aços ferríticos para altas temperaturas. (Adaptado de [2])

Precipitados dos tipos MX, M_2X , M_3C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$, M_6C , como os vistos nas figuras 2.17 e 2.18, são relatados nas várias composições dos aços Cr-Mo e possuem diferenças significativas em suas composições químicas, morfologias e na distribuição. Algumas dessas características intrínsecas relacionadas a estes precipitados serão mais discutidas a seguir.

Carbetois- ϵ ou $Fe_{2,4}C$, possuem estrutura cristalina hexagonal compacta, são geralmente formados para teores de carbono maiores que 0,2% como produto de frações de carbetois não segregados durante o revenimento. Seu tamanho é bem reduzido uma vez que se formam a baixas temperaturas, a figura 2.17 representa bem este comportamento e sua ocorrência apenas nos estágios iniciais do revenimento. Apresenta-se normalmente na forma de agulhas e na maioria dos casos não serão encontrados nos aços Cr-Mo comerciais na condição normalizado e revenido [54,58].

Os carbetois e carbonitretos do tipo **MX** possuem supostamente uma estrutura do tipo CFC com posições bem definidas para o metal (principalmente vanádio e nióbio) e seu ligante (carbono ou nitrogênio). Precipitam finamente na matriz ao longo dos contornos de ripa da martensita e dos contornos de subgrão formando precipitados coerentes e com tamanho médio entre 20 e 40 nm [2,25,30,46,50,59].

Além de formarem precipitados finos estes carbonitretos são muito estáveis, estudos mostram que eles contribuem de maneira relevante na estabilização da martensita e na supressão da transição do regime transiente durante a fluência

elevando consideravelmente a resistência destes aços [25,52,60]. No entanto para longos tempos de exposição a altas temperaturas e em função do teor de nitrogênio estes precipitados podem dar origem a fases secundárias deletérias do tipo Fase-Z [25,26,28,30,52].

Com uma estrutura cristalina ortorrômbica e estequiometria semelhante à cementita os precipitados do tipo M_3X são ricos em ferro e as solubilidades do cromo e do molibdênio são limitadas antes do revenimento [54,58,63]. Precipitando ao longo das ripas e dos contornos de ripa da martensita, estudos apontam que estes precipitados são metaestáveis, sua evolução contribui para o endurecimento secundário e não se espera combinações estáveis para tal [54,59,61,63].

A figura 2.19 mostra diagramas experimentais tempo versus temperatura da estabilidade dos carbeto em aços com diferentes composições, mas similares à apresentada na figura 2.17. Estes diagramas mostram que os carbeto do tipo M_3C podem ser encontrados mesmo a temperaturas altas, mas apenas nos primeiros estágios do revenimento, prevalecendo a tendência de se dissolverem com o tempo e com a temperatura fornecendo o carbono para outros carbeto mais estáveis como os do tipo M_7C_3 [54,61,62].

Precipitados do tipo M_2X são ricos em Cr e Mo e podem preceder a formação de outros precipitados ricos em Cr e Mo, como o M_6C e o $M_{23}C_6$, conforme se pode ver na figura 2.19, exceto para o Aço 3. Devido a sua estequiometria e instabilidade ele pode ser considerado como o principal causador da perda de resistência por solução sólida produzida pelo molibdênio nos aços Cr-Mo. No entanto as adições de vanádio tendem a estabilizar estes precipitados permitindo sua presença mesmo a altas temperaturas [17,28,48,59,62].

Seja durante os tratamentos térmicos ou ao longo da vida térmica dos aços, esses precipitados são formados após um considerável tempo e podem ser encontrados tanto na matriz quanto ao longo dos contornos de grão. O M_2X possui uma estrutura hexagonal e inicialmente se apresentam como finas partículas coerentes com a matriz que evoluem com o tempo crescendo e se tornando incoerentes tomando uma morfologia acicular [31,33,58,59,62,63].

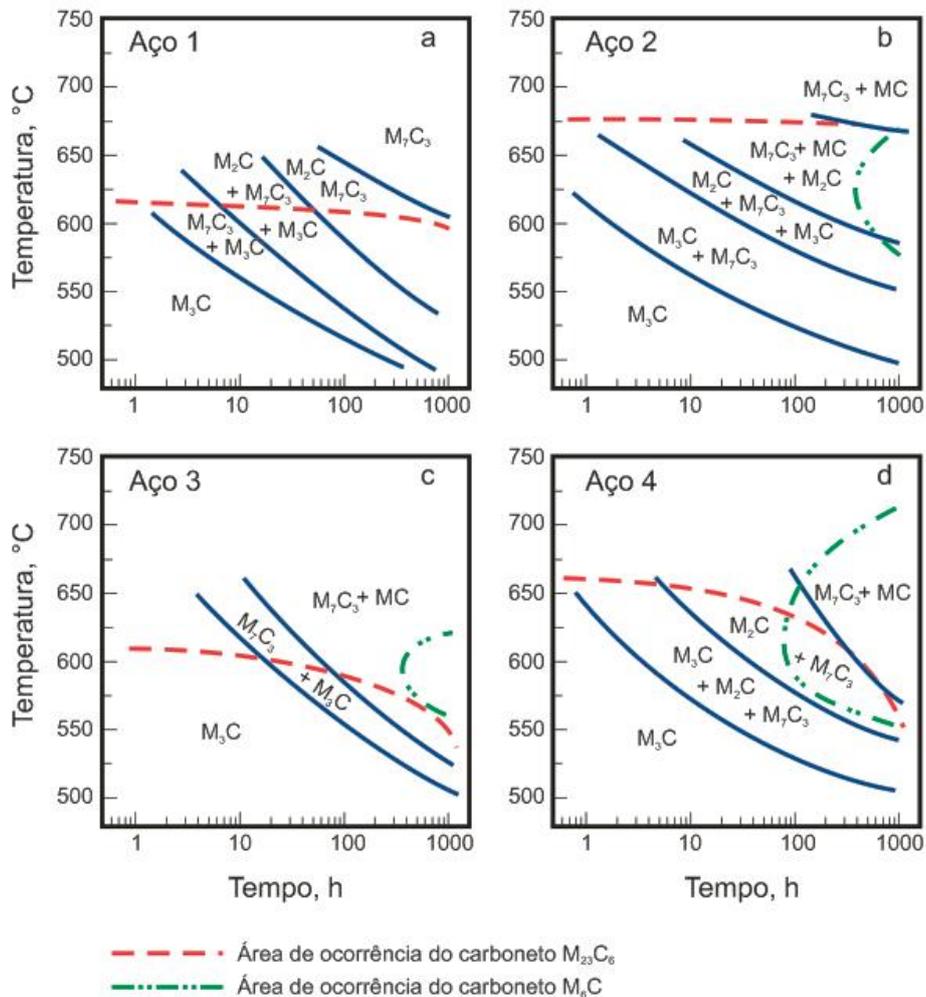


Figura 2.19. Diagramas experimentais tempo x temperatura para a estabilidade dos carbetos nos aços: 1 - 0,02%p V, 0,70%p Mo, 2 - 0,12%p V, 0,73%p Mo, 3 - 0,32%p V, 0,70%p Mo, 4 - 0,34%p V, 0,95%p Mo. (Adaptado de [59])

Assim como os precipitados do tipo M_2X os precipitados M_7C_3 são ricos em ferro e cromo. Possuem estrutura hexagonal ou ortorrômbica e podem ser incluídos na classe de carbetos secundários que ocorrem mediante a dissolução de outros carbetos, principalmente do M_3C [20,54,59,64,65]. Segundo Kroupa *et al.* [59], sua presença está condicionada a temperaturas mais altas (acima de 500°C), onde pode coexistir com outros precipitados tais como o $M_{23}C_6$, no entanto para temperaturas mais baixas o M_7C_3 se decompõe em carbetos mais estáveis.

O M_7C_3 precipita tanto nos contornos de grão da austenita prévia quanto nos contornos de ripa da martensita apresentando uma forma globular e quando presente na matriz precipita com forma acicular. Após longos tempos durante a sua ocorrência diminui e em contrapartida seu diâmetro médio aumenta devido ao coalescimento [54,55,62].

Formados durante o revenimento ou pela dissolução de outros precipitados, o $M_{23}C_6$ pode ser considerado como predominante para todas as composições dos aços da família Cr-Mo. Sua precipitação ocorre preferencialmente ao longo dos contornos de grão da austenita prévia independente dos tratamentos térmicos posteriores ou após longo tempo de exposição a altas temperaturas [9,26,33,44,52,57].

Possuem estrutura do tipo CFC, são geralmente equiaxiais e ricos em ferro, cromo, tungstênio e molibdênio como pode ser visto na tabela 2.6. Para temperaturas mais altas os carbeto do tipo $M_{23}C_6$ tendem a crescer à custa de carbeto vizinhos, como consequência o endurecimento por precipitação é reduzido no sentido inverso ao seu crescimento o qual, por sua vez, implica diretamente na interação com as discordâncias e por fim na degradação da resistência à fluência [26,29,40,46,54,66].

Tabela 2.6. Composição química para o carbeto $M_{23}C_6$ após tratamento térmico para quatro aços Cr-Mo. (Adaptado de [40])

	Cr	Fe	W	Mo
	(%p)	(%p)	(%p)	(%p)
9Cr-1Mo	67,21	29,03	0	3,76
9Cr-0,8Mo-1,2W	62,43	25,33	9,41	2,83
9Cr-0,5Mo-1,8W	59,97	26,83	11,32	1,88
9Cr-0,1Mo-2,7W	59,34	25,93	13,45	1,19

Tungstênio e molibdênio, somados às adições de boro, se solubilizam nestes precipitados e atuam de forma direta na redução do coalescimento ao conferir estabilidade térmica ao $M_{23}C_6$. Adições de vanádio e nióbio tendem a reter o crescimento de forma indireta, estabilizando-os pela precipitação dos carbonitretos do tipo MX. Assim a contribuição para o endurecimento por precipitação do $M_{23}C_6$ não é perdida mesmo para longos tempos de exposição [8,29,30,40,52,59].

Se não observadas algumas condições, o coalescimento e a evolução dos carbeto do tipo $M_{23}C_6$ é inevitável. Segundo a literatura após longos tempos de exposição a altas temperaturas o produto desta evolução serão os carbeto do tipo M_6C , que também podem ser oriundos da evolução direta dos carbeto do tipo M_2C como pode ser visto na figura 2.19. O M_6C precipita ao longo dos contornos de grão e sua estabilidade está diretamente ligada à composição química dos aços Cr-Mo em especial ao teor de molibdênio [7,19,38,55,59].

Com estrutura cristalina CFC eles são tomados como carbeto ternários com composição variando entre Fe_3M_3C e Fe_4M_2C , onde M pode ser Mo e W [19,31,59,64,65]. De acordo com os estudos de Furtado *et al.* [55] em ensaios de ruptura por fluência a carga constante e para temperatura de ensaio de 566°C estes precipitados tendem a se formar após 1700 h e sua presença seguirá aumentando continuamente ao longo do tempo de exposição nestas condições em aços 9Cr-1Mo.

A evolução e o coalescimento dos precipitados não devem ser considerados como os únicos fatores para a deterioração das propriedades mecânicas a altas temperaturas. Conforme citado anteriormente, os aços da família Cr-Mo são muito sensíveis à composição química e, para algumas delas, a formação de fases secundárias também vão exercer um papel considerável sobre a resistência destes materiais à fluência.

A **fase de Laves**, $(Fe,Cr)_2(Mo,W)$, é uma fase intermetálica formada nesta família de aços durante a exposição sobre regime de fluência e normalmente sua nucleação ocorre na interface entre a matriz e os precipitados do tipo $M_{23}C_6$. Possuem uma estrutura hexagonal com pequenos teores de Si, P e C dissolvidos e são comumente encontrados ao longo dos contornos de grão e subgrãos [7,8,18,26,30,44,53].

Seu papel sobre a resistência mecânica dos aços Cr-Mo é controverso. Alguns autores afirmam que sobre condições de fluência e a temperaturas próximas das de solubilização desta fase, poucas partículas são nucleadas. Estas por sua vez tendem a crescer e a coalescer a taxas mais altas ao longo do tempo, o que implica em um consumo significativo do molibdênio e do tungstênio, reduzindo o endurecimento por solução sólida e por consequência a resistência à fluência [7,8,26,28,30,35,50].

No entanto quando formada em temperaturas mais baixas que sua temperatura de solubilização, uma fina dispersão da fase de Laves pode ser encontrada nos aços Cr-Mo em especial naqueles que contêm W. Neste caso esses precipitados vão contribuir significativamente para o aumento da resistência à fluência ao estabilizar indiretamente os precipitados do tipo $M_{23}C_6$ e reduzir a deformação nos contornos de grão e subgrão [30,44,50,53].

Oriunda da dissolução dos precipitados do tipo MX e M₂X a **Fase-Z**, Cr(Nb,V)N, tende a se formar após a exposição por longo tempo a altas temperaturas durante o regime de fluência especialmente nos aços Cr-Mo que contêm nióbio, nitrogênio e teores mais elevados de cromo. Estes nitretos complexos de estrutura tetragonal são inicialmente formados como placas finas e podem ser encontrados ao longo dos contornos de grão da austenita prévia e no interior dos grãos. Sua formação contribui para a recuperação da martensita e tanto o crescimento quanto o coalescimento ocorrem a taxas muito altas, potencializando seu papel deletério sobre a resistência à fluência destes aços ferríticos [8,18,26,28,30,51].

Não menos importante que a caracterização individual dos precipitados, a determinação de uma sequência para a precipitação ao longo do tempo de exposição se tornou o mote de vários trabalhos desde as primeiras composições de aços Cr-Mo aplicadas em escala industrial sob condições de elevada temperatura e pressão [67,68,69].

2.2.3.1 – Sequências de precipitação

O intuito da avaliação das sequências propostas reside no fato que elas poderiam representar um importante fator para elucidar como todos os processos envolvidos na fabricação desses aços influem no processo evolutivo dos precipitados nos patamares de operação. Além disso, podem se constituir em uma importante informação para estimar a vida residual destes aços e conseqüentemente prolongar sua vida em serviço.

O trabalho de Furtado *et al.* [55] e Lima [70] apresentam resultados para evolução dos carbeto em aços Cr-Mo modernos que se aproximam da clássica sequência de precipitação, sugerida por Varin e Haftek ([67] *apud* [55]). Esta sequência prevê ao final da precipitação para longos tempos de exposição a presença tanto de carbeto estáveis do tipo M₆C e M₂₃C₆, quanto menos estáveis como os do tipo M₇C₃ nos aços da família Cr-Mo, conforme ilustrado na figura 2.20.

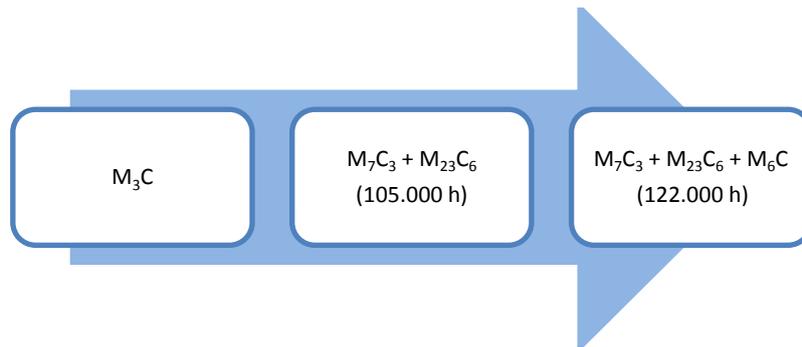


Figura 2.20. Sequência de evolução dos precipitados observada por Varin e Haftek em aços Cr-Mo. (Adaptado de [67] *apud* [55])

Os estudos de Varin e Haftek, ilustrados na figura 2.20, foram realizados em amostras do aço 1Cr-0,5Mo uma das primeiras composições dessa família de aços que foram expostas por longo tempo a temperatura de 520°C, neste caso foi observado que a precipitação ocorria preferencialmente nos contornos de grão da ferrita [7].

O surgimento dos carbeto M_6C , apontado por eles após 122.000 horas de exposição a altas temperaturas mostrou, de forma prática, a importância do estudo da sequência de precipitação destes aços como ferramenta para determinação da vida residual. Para alimentar sua nucleação e crescimento o M_6C encontrado ao final desta sequência necessita de grandes quantidades de molibdênio o que gera a dissolução de outros carbeto da matriz com consequente resultado sobre o endurecimento por precipitação [7,55].

Outras sequências de precipitação são sugeridas por diversos autores, estas evoluções apresentam variações consideráveis entre resultados obtidos, sejam eles durante ensaios acelerados de fluência ou mesmo pela análise de materiais envelhecidos durante sua vida útil e submetidos a altas temperaturas.

O próprio trabalho de Varin e Haftek ilustrado pela figura 2.20 remota a trabalhos anteriores tais como os de Andrews e Hughes ([68] *apud* [55]) e os de Baker e Nutting ([69] *apud* [7]). A figura 2.21 mostra uma rota de evolução partindo da matriz e passando por quatro caminhos, proposta por Andrews e Hughes nos anos 50, nos primórdios do desenvolvimento dos aços Cr-Mo, uma característica marcante desta sequência é a possibilidade de nucleação independente entre os precipitados.

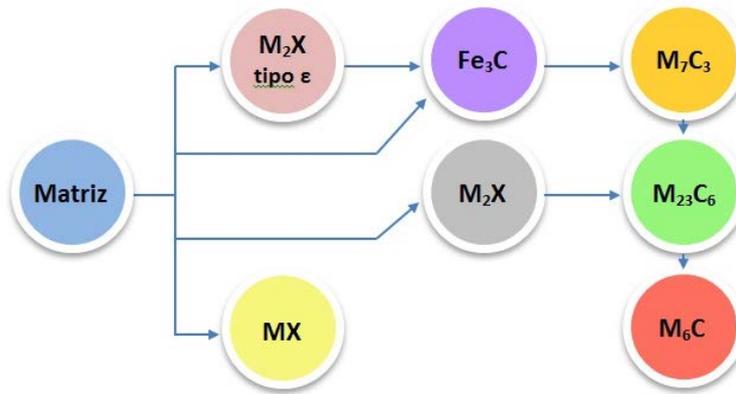


Figura 2.21. Sequência de evolução dos precipitados em aços Cr-Mo de acordo com Andrews e Hughes. (Adaptado de [68] apud [55])

Após os trabalhos Andrews e Hughes, as sequências de precipitação de carbeto foram sistematicamente estudadas por Baker e Nutting que aplicaram vários tratamentos térmicos em aços do tipo 2,25Cr-1Mo. Estes estudos permitiram propor rotas de precipitação características para cada tratamento térmico como pode ser visto nas figuras 2.22 e 2.23, que mostram a evolução dos precipitados para aços nas condições temperado e revenido e normalizado e revenido respectivamente.

De fato estas sequências clássicas e outras propostas por diferentes autores, não citados neste trabalho, apesar das diferenças entre si acabam por convergirem para a relevância do fato da superposição dos efeitos causados, sejam eles pelos elementos adicionados no balanço da composição química dos aços Cr-Mo, pela influência dos tratamentos térmicos que determinam as microestruturas iniciais ou pela vida térmica as quais estão submetidos estes materiais em operação. Portanto essas rotas de precipitação nada mais configuram que uma tendência e não devem ser aceitas como correlações exatas [7,59,70].

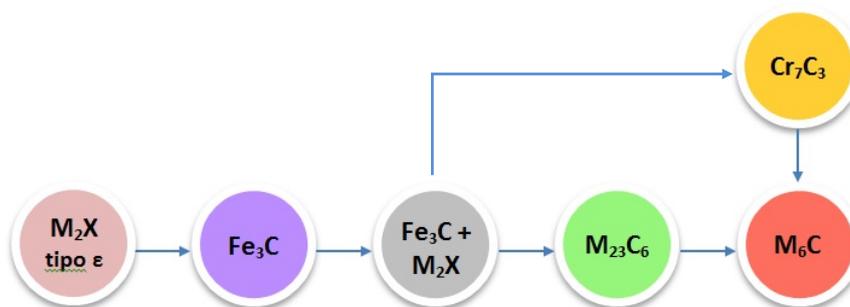


Figura 2.22. Sequência de precipitação em aços temperados e revenidos de acordo com Baker e Nutting. (Adaptado de [69] apud [62])

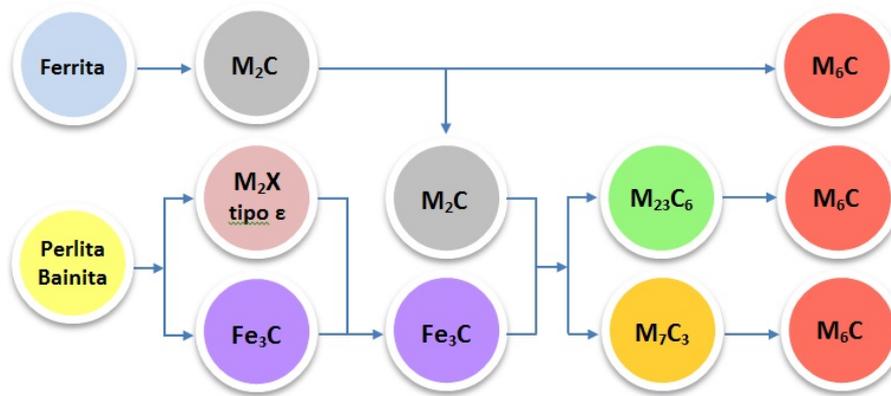


Figura 2.23. Sequência de precipitação em aços normalizados e revenidos de acordo com Baker e Nutting. (Adaptado de [69] apud [7])

2.3 – Os aços Cr-W

Como dito anteriormente a constante demanda pela melhoria da eficiência produtiva de plantas industriais em todos os setores é hoje fator preponderante para a sobrevivência econômica de empresas modernas, além disso, termos como sustentabilidade e eficiência energética se tornaram frequentes no nosso cotidiano, em especial este último além de contribuir financeiramente tornou-se item obrigatório devido às imposições ambientais as quais estas empresas estão submetidas.

Antevendo este cenário, plantas petroquímicas e termoelétricas se viram no final dos anos 80, sobretudo com eminência de outra crise do petróleo, obrigadas a melhorar a eficiência térmica de seus componentes para reduzir o consumo de combustíveis fósseis. Até então o emprego dos aços convencionais Cr-Mo já estava difundido, no entanto sua aplicação estava limitada ao uso em temperaturas de até 540°C sobre a custa de perdas relevantes na resistência à fluência e a ocorrência de falhas catastróficas [1,2,30,53].

Segundo Ennis *et al.* [53] em 1993 a meta para eficiência térmica das modernas usinas termoelétricas era passar dos usuais 42% para valores próximos a 45%. No entanto para o sucesso da proposta materiais que atendessem os novos patamares deveriam estar disponíveis, segundo o autor os ganhos seriam possíveis ao elevar os parâmetros de operação para níveis ultracríticos, com temperatura e pressão em valores de 600°C e 30 MPa respectivamente.

Dessa necessidade surgem então novas modificações no então recém-consolidado aço 9Cr-1Mo, que culminam no desenvolvimento de aços até 30% mais resistentes com composição marcada pelas adições de tungstênio e redução nos teores de molibdênio. Esta especificação foi proposta em 1993 sobre a grade T/P92 e F92 pelas normas ASTM A213, A335 e A182, revisadas em 1994 e aprovadas em 1995 [1,7,50,53,71,72].

O estudo sistemático desses aços continuou nos anos seguintes à aprovação, principalmente a fim de avaliar melhor seu desempenho em condições de fluência com a fabricação de componentes em escala real. Além disso, melhorias no desenvolvimento de consumíveis e no modelamento de juntas soldadas permitiram avanços em soldabilidade e redução na susceptibilidade desses novos aços a fraturas do tipo IV [1,39].

A tabela 2.7 mostra os últimos avanços obtidos nos aços Cr-W, sobretudo em função da composição química, temperaturas de operação e da resistência à fluência. Em relação ao seu antecessor direto, o aço 9Cr-1Mo, além da citada adição de W, outras alterações menores também merecem nota, tais como redução nos teores de carbono e adições de boro e cobalto que são observadas em algumas composições. Estas alterações, embora pequenas em relação à composição química, permitiram aumentar ainda mais a resistência mecânica destes aços a altas temperaturas.

Tabela 2.7. Evolução dos aços 9-12%Cr-Mo para os aços 9-12%Cr-W. (Adaptado de [73])

Geração	Modificações	Resistência à fluência com 10 ⁵ h	Ligas	Máxima temperatura de operação (°C)
1	Adição de Mo ou Nb, V aos aços 12Cr e 9Cr	60	EM12, HCM9M, HT9, Tempaloy, F9, HT91	565
2	Maior controle do C, Nb e V	100	HCM12, T-91 HCM2S	593
3	Substituição parcial do Mo pelo W	140	P-92, P-122 (HCM12A NF616)	620
4	Aumento do W e adição de Co	180	NF12, SAVE12	650

Como anteriormente descrito, molibdênio e tungstênio apresentam relevantes acréscimos à resistência mecânica, principalmente em materiais submetidos à fluência, quando presentes em solução sólida. Contudo, estes dois elementos de liga também vão exercer papel relevante sobre o endurecimento por precipitação, carbeto ricos em Mo e W como o M₂₃C₆ e fases intermetálicas como a Fase Laves (quando

finamente dispersa) serão encontrados tanto no F/P91 (9Cr-1Mo) quanto no F/P92 (9Cr-1,8W) com significativo efeito sobre a resistência à fluência destes materiais [44,50,53,75].

Os efeitos destes elementos de liga sobre o endurecimento por precipitação ainda são objeto de pesquisa de muitos trabalhos, por não serem ainda totalmente compreendidos [30,50,51,75,76]. Um exemplo pode ser encontrado no trabalho de Výrostková *et al.* [75] que apresentam o efeito quantitativo do efeito combinado das presenças de Mo e W em termo de teor de molibdênio equivalente, Mo_{eq} :

$$Mo_{eq} = \%p Mo + 0,5\%p W \quad (\text{Equação 2.1})$$

Existem opiniões variadas a respeito do valor de molibdênio equivalente para se atingir o máximo desempenho em relação à fluência, para tanto estes valores não devem ultrapassar o máximo de 1,5% [75,76]. As adições de outros elementos, tais como boro e cobalto, estão relacionadas à estabilização dos carbeto (inibindo o coalescimento) e na redução da tendência de formação da ferrita- δ [29,44,47].

De fato em relação à precipitação, as adições de tungstênio se sobressaem frente ao molibdênio. Sua presença, apesar de favorecer a precipitação da Fase Laves (considerada deletéria quando coalescida), permite uma distribuição finamente dispersa desta fase intermetálica mesmo após 100.000 h de exposição a temperaturas de até 625°C [12,44,47,74,77]. A figura 2.24 mostra o efeito das adições de W sobre a evolução da fase Laves com o tempo de exposição para os aços P91 e P92.

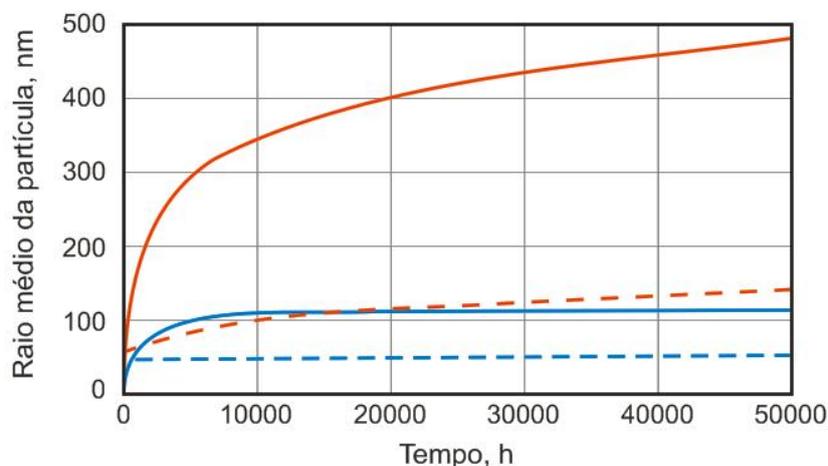


Figura 2.24. Variação do tamanho médio das partículas da fase Laves (linhas sólidas) e do $M_{23}C_6$ (linhas pontilhadas) para o P91 (em vermelho) e para o P92 (em azul) durante o envelhecimento a 600°C. (Adaptado de [30])

A figura 2.24 ainda mostra como a contribuição do tungstênio presente nos aços da grade P92, somada às adições de boro, se estende também à estabilização dos precipitados do tipo $M_{23}C_6$, reduzindo consideravelmente seu coalescimento durante sua aplicação a altas temperaturas com acréscimo significativo sobre a vida remanescente destes materiais quando submetidos à fluência [30,46,74].

Mesmo diante da evidente contribuição para o endurecimento por precipitação provocada pela fina distribuição da fase Laves nos aços contendo W, pode ser um erro atribuir somente a ela o aumento da resistência à fluência destes aços. Para temperaturas maiores que 625°C ou para teores de W maiores que 1,8%, sua precipitação tende a ocorrer com taxas muito altas e conseqüentemente seu coalescimento ocorrerá para tempos menores de exposição tornando seu papel deletério em relação à resistência a fluência [8,30,35,50,77].

Coalescidas as partículas da fase Laves tendem a se comportar como sítios de nucleação para cavidades de fluência que, por sua vez, vão contribuir de forma significativa para a perda de ductilidade mesmo nos aços Cr-W [30,50,60,75,77]. Hald [30] propõe que ao longo da exposição em regime de fluência a 650°C as partículas da fase Laves serão até 60% maiores do que quando expostas a 600°C como pode ser visto no modelo sugerido pela figura 2.25.

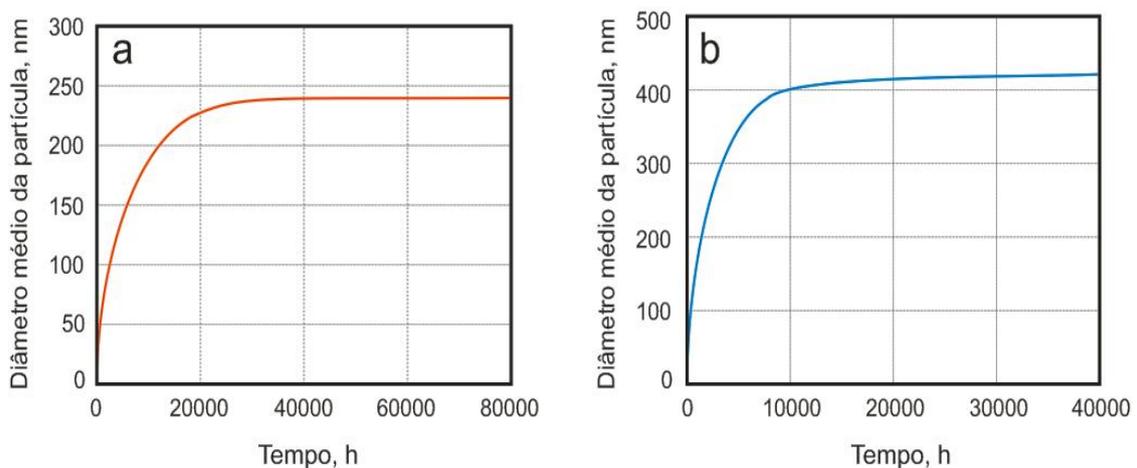


Figura 2.25. Modelo para o crescimento e coalescimento da fase Laves para o aço P92 em função do tempo de exposição e do diâmetro médio da partícula. Em (a) a 600°C e em (b) a 650°C . (Adaptado de [30])

Outros tipos de precipitados, tais como os carbonitreto de nióbio e de vanádio, como nos aços Cr-Mo, também terão papel relevante sobre a estabilização da microestrutura dos aços Cr-W e de forma direta sobre a resistência à fluência. Durante a exposição sob altas temperaturas a presença destes finos e estáveis precipitados seja ao longo dos contornos de grão da austenita prévia ou no interior dos grãos da ferrita- δ , vai retardar a recuperação da matriz martensítica através do efeito *pinning*, reduzindo a taxa de fluência e assim elevando a vida residual destes materiais [28,48,52,57].

A literatura frequentemente reporta que a evolução mais lenta dos precipitados causada pelas adições de tungstênio, em relação aos aços contendo somente molibdênio, pode ser atribuída por sua menor difusibilidade na ferrita. Alguns autores defendem que esse fato torna a contribuição do endurecimento precipitação, mesmo de carbeto e carbonitreto menos estáveis como o M_2X e o M_7C_3 , mais relevante do que o endurecimento por solução sólida nos aços Cr-W [30,38,40,74,78,79].

Um exemplo pode ser encontrado no trabalho de Hong *et al.* [78], que compara a evolução dos carbonitreto do tipo M_2X ($(Cr,Fe)_2(C,N)$) para os aços P91 e P92 em função da taxa de Cr e Fe dissolvidos nestes precipitados e da temperatura de revenimento. De acordo com os autores, para altas temperaturas a concentração de carbonitreto do tipo M_2X no aço P91 cai drasticamente, indicando seu processo de dissolução em temperaturas próximas a 650°C. Para o P92 por sua vez, além da menor solubilidade aparente do Fe no M_2X , sua dissolução somente ocorrerá para temperaturas de 700°C ou superiores como mostra a figura 2.26.

De fato o grande avanço dos aços Cr-W frente aos seus antecessores foi retardar a evolução e o coalescimento dos precipitados, como mostrado nas figuras 2.24 e 2.26. No entanto vale ressaltar que pode ser um erro sobrepor, devido à maior estabilidade aparente, os efeitos do endurecimento por precipitação ao efeito do endurecimento por solução sólida causado pelo tungstênio [30,35,38,50,51,80].

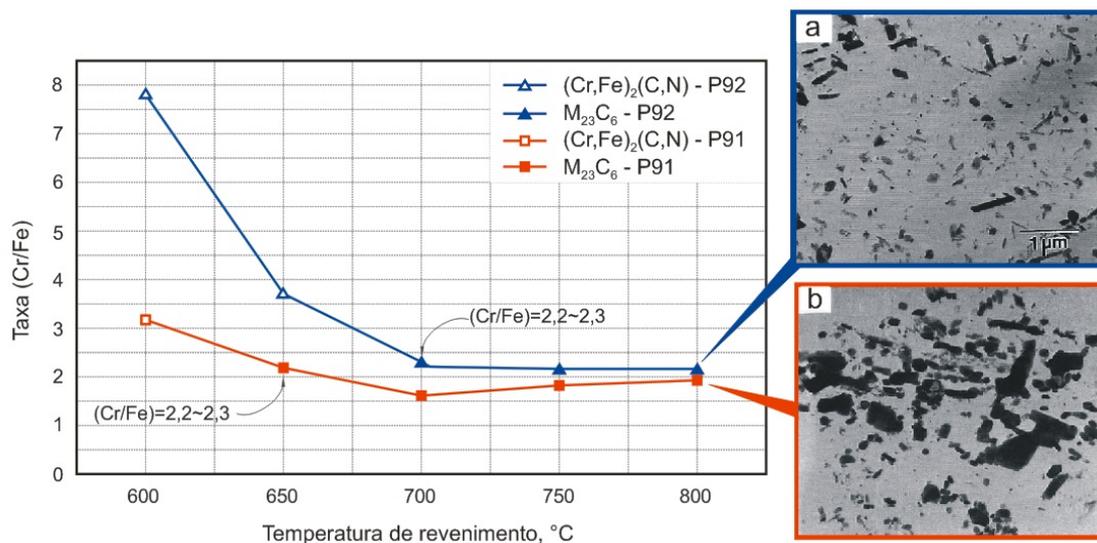


Figura 2.26. Taxa (Cr/Fe) no $(Cr,Fe)_2(C,N)$ e $M_{23}C_6$ nos aços P91 e P92. Em destaque, micrografias obtidas em MET através de réplicas mostrando o tamanho e a distribuição dos precipitados do tipo $M_{23}C_6$ após tratamento térmico de revenimento a 800°C, em (a) no P92 e em (b) no P91. (Adaptado de [78])

No entanto o sucesso dos mecanismos de endurecimento, como ora citado, não dependerá somente do balanço químico desta família de aços, mas sim do efeito combinado da composição junto aos tratamentos térmicos aplicados, sejam eles após o processo fabril ou após processos de soldagem. Não diferente de seus antecessores diretos os aços Cr-W são geralmente comercializados na condição normalizado e revenido com microestrutura predominantemente martensítica.

As possíveis composições químicas e os tratamentos térmicos a serem aplicados nestes novos aços foram intensamente pesquisados com o intuito de se atingir os patamares de operação esperados. Neste contexto a atenção dada a estas duas variáveis não se relaciona somente aos mecanismos de endurecimento esperados, mas também ao teor de ferrita- δ e à soldabilidade. As normas aprovadas sugerem temperaturas mínimas de normalização e revenimento devem ser 1040°C e 730°C respectivamente não diferindo neste ponto aos tratamentos aplicados ao P91 [4,7,26,44,71,81,82].

Tomando como referência as normas aplicadas a estes aços, sejam elas para tubos ou para forjados, a presença da ferrita- δ não é esperada após os tratamentos térmicos. Porém em teores de até 10% acredita-se que a presença desta fase aumenta a resistência destes aços a altas temperaturas sem comprometimento da ductilidade

[2,4,40,60]. A tendência de formação da ferrita- δ é frequentemente reportada pela literatura em termos de “Cromo-equivalente” (Cr_{eq}), como mostra a equação 2.2 proposta por Tanaka [81].

$$Cr_{eq} = Cr + 6Si + 4Mo + 1,5W + 11V + 5Nb - 40C - 30N - 4Ni - 2Mn - 2Co \text{ (\%p)} \quad \text{(Equação 2.2)}$$

Neste caso valores iguais ou maiores que 10 para o Cr_{eq} apontam uma maior tendência de formação da ferrita- δ . Quando em teores maiores que 10% a presença de ferrita- δ vai se revelar em significativas perdas na ductilidade e na tenacidade, com consequente redução da resistência a altas temperaturas além de tornar mais restritiva a soldabilidade dos aços Cr-W, em especial quando aplicados em componentes com menor espessura [2,6,29,81].

Segundo Hasegawa *et al.* [77] antes da aprovação, ao longo de nove anos, estes aços foram aplicados em uma planta industrial ultracrítica experimental instalada na Dinamarca. O intuito era compreender melhor como o processo fabril e os tratamentos térmicos posteriores influenciariam estes materiais durante sua exposição em condições plenas de operação.

Neste período foi sugerido um diagrama de fases calculado através do software Thermo-Calc que relaciona o teor de W e sua influência na formação das fases, este qual apresentado na figura 2.27 que ainda destaca a faixa de operação destes materiais. Este diagrama mostra que, para a composição clássica do P92 (que contém 1,8% de W) a normalização entre 1000°C e 1100°C transforma toda a ferrita em austenita e durante o envelhecimento a temperaturas de até 770°C a presença da fase Laves será observada.

Em paralelo, baseado nas informações coletadas, também foi construído um diagrama de resfriamento contínuo para o aço NF616 (P92), ilustrado na figura 2.28. Cabe ressaltar a faixa em que se encontra a temperatura A_{c1} , entre 830°C e 870°C, e é influenciada pela composição química. E que as transformações martensíticas vão ocorrer mesmo para taxas de resfriamento muito lentas com início por volta dos 400°C.

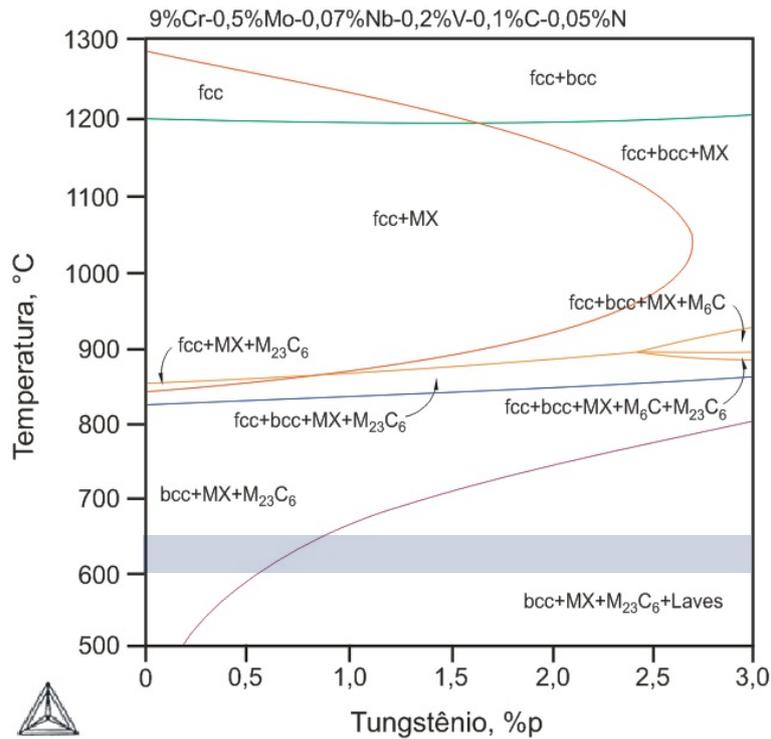


Figura 2.27. Diagrama de fase para o aço NF616 (P92) calculado pelo Thermo-Calc[®]. (Adaptado de [77])

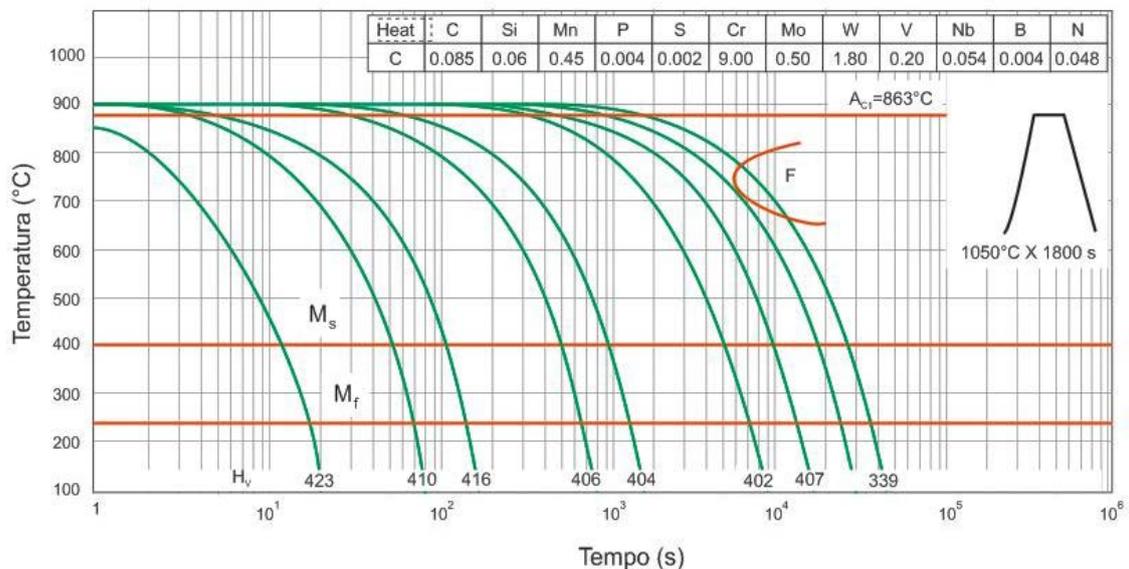


Figura 2.28. Diagrama CCT para o aço NF616 (P92). (Adaptado de [32] apud [7])

Como a transformação martensítica nestes aços ocorrerá mesmo a taxas de resfriamento muito lentas resfriá-los ao ar já é suficiente para se obter uma microestrutura totalmente martensítica. No entanto para componentes mais espessos a têmpera em óleo ou água pode ser mais eficiente para esta transformação [4,74,77].

É intuitivo esperar que as alterações citadas na composição química, somadas aos tratamentos térmicos se reflitam em um aço com melhores propriedades mecânicas não somente a altas temperaturas como em relação à fluência. As normas vigentes estipulam valores mínimos para os limites de escoamento, de resistência e alongamento para o P92 sendo 440 MPa, 620 MPa e 20% respectivamente, em relação aos aços da grade P91 estes valores são cerca de 6% superiores [42].

Um bom paralelo entre os efeitos da composição química e tratamentos térmicos sobre o limite de resistência e sobre a ductilidade dos aços Cr-W pode ser encontrado no trabalho de Hong *et al.* [78], que estabelece um comparativo entre uma liga experimental com teor maior de W (9Cr-0,1Mo-2,7WVNb) e os aços P91 e P92 em função da temperatura de revenimento como mostra a figura 2.29.

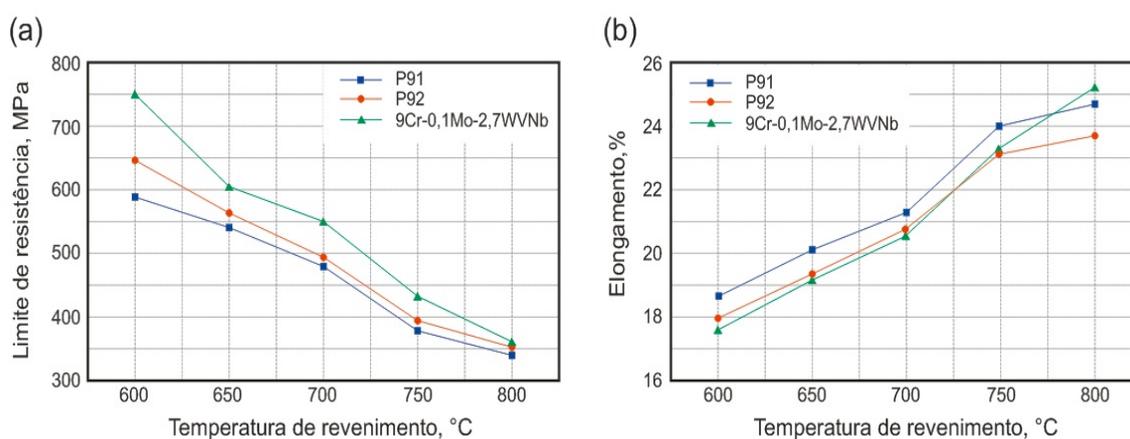


Figura 2.29. Propriedades mecânicas dos aços Cr-Mo e Cr-W em função da temperatura de revenimento: em (a) Limite de resistência e (b) Elongamento. (Adaptado de [78])

A figura destaca a superioridade dos aços Cr-W frente aos aços Cr-Mo. Neste caso as adições de tungstênio elevaram o limite de resistência sem grandes perdas na ductilidade, fato qual deve ser considerado como um indicativo de aumento nas propriedades mecânicas a altas temperaturas. Em relação à temperatura de revenimento observa-se que a perda de resistência com o aumento da temperatura é ligeiramente menor para o P92 quando comparado ao P91.

Mas o grande atributo destes aços está relacionado à resistência a fluência, neste ponto as modificações permitiram ganhos de 10 a 20% em relação aos seus antecessores quando submetidos a temperaturas de 600°C e após 100.000 h. Este

avanço além do benefício mecânico propriamente dito possui indiretamente um efeito econômico, ao permitir a utilização de componentes com menor espessura como mostra a figura 2.30 [2,8,12,51,72,83].

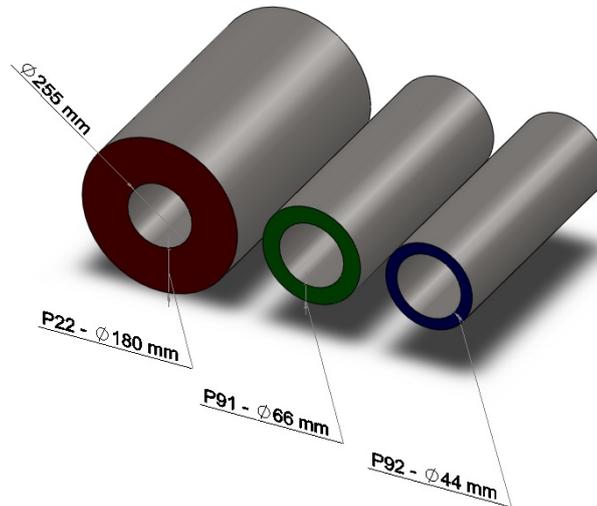


Figura 2.30. Comparativo entre tubos dos aços P22, P91 e P92, com 255 mm de diâmetro especificados para operação a 30 MPa e 580°C, evidenciando a espessura da parede dos tubos. (Adaptado de [84])

A figura 2.31 (a) ilustra o efeito das modificações já citadas e seus resultados sobre a resistência à fluência medida pelo tempo de ruptura ao comparar P92 com o P91 em diferentes condições a 650°C, cabe ressaltar que para uma mesma tensão o tempo de ruptura para o P92 será cerca de 15 vezes maior que para o P91. Já a figura 2.31 (b) explicita o efeito das adições de Nb e V e conseqüentemente dos precipitados do tipo MX, fica evidente que a presença destes carbonitretos eleva consideravelmente a resistência à fluência destes aços.

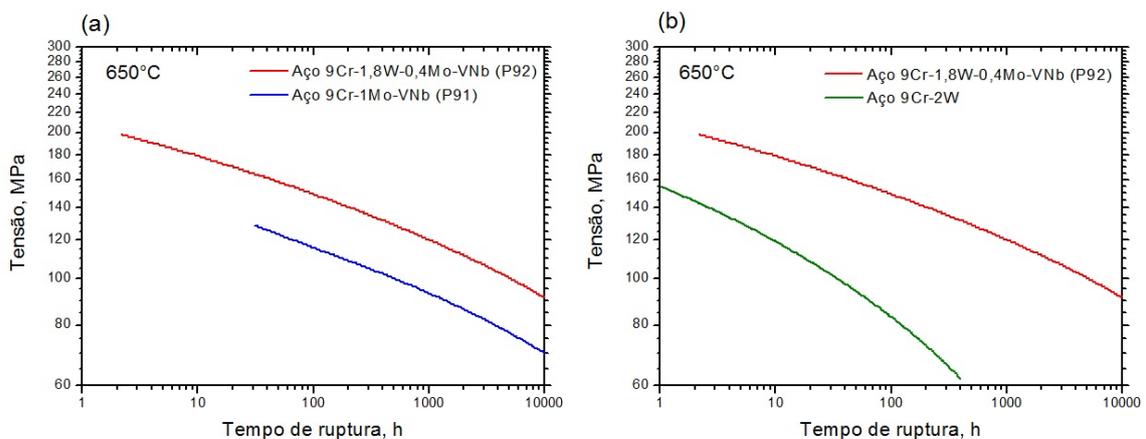


Figura 2.31. Tempo de ruptura em função da tensão aplicada em ensaios de fluência a 650°C. Em (a) comparativo entre os aços P91 e P92, em (b) efeito das adições de nióbio e vanádio sobre o tempo de ruptura em fluência. (Adaptado de [85])

O comportamento superior em relação à resistência a fluência do aço P92 frente ao P91 pode ser avaliado de forma mais contundente quando dispostos os dados através de diagramas tensão versus tempo de ruptura ou tensão versus temperatura, desenvolvidos durante a aplicação destes materiais nas plantas termoelétricas experimentais e eventualmente atualizados pelo ECCC (*European Creep Collaborative Committee*) e pelo NIMS (*National Institute for Materials Science*), como apresentado nas figuras 2.32 e 2.33.

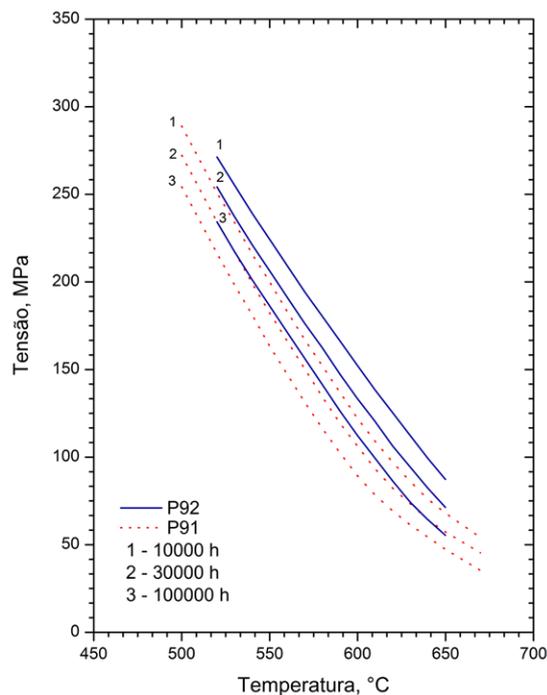


Figura 2.32. Comparativo entre os diagramas tensão versus temperatura para longos tempos sob fluência para os aços P91 e P92. (Adaptado de [86])

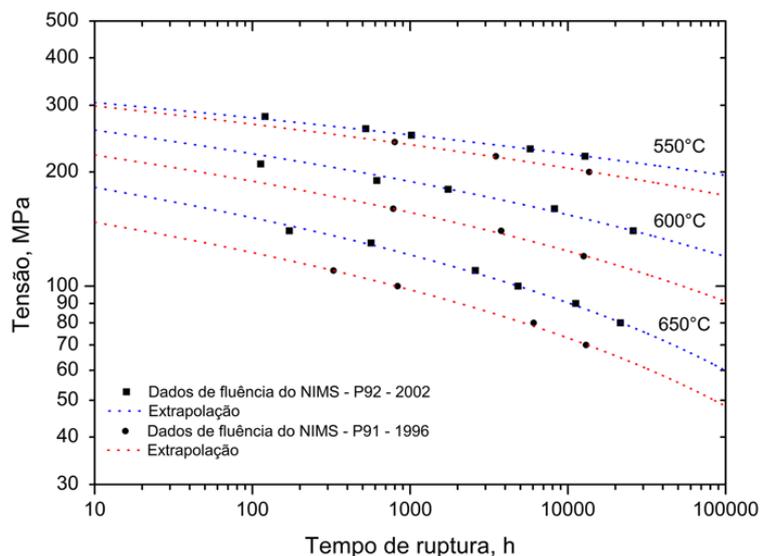


Figura 2.33. Comparativo entre os diagramas isotérmicos tensão versus tempo de ruptura em fluência para os aços P91 e P92 (Adaptado de [87] e [88])

Não menos importante, o parâmetro de Larson-Miller é outra importante ferramenta para avaliar o comportamento de materiais quando submetidos à fluência. Sua utilização permite avaliar a partir de dados obtidos em ensaios de curta duração a resistência à fluência para longos tempos de exposição, pode ser empregado também para determinar a vida residual de materiais quando em condições de operação.

De forma análoga às outras curvas ora citadas, foi desenvolvida uma curva de referência para o P92 empregando o parâmetro de Larson-Miller usando uma constante $C = 36$ e apresentada pela figura 2.34, que leva em consideração dados de tempo e temperatura conforme mostra a equação 2.3.

(Equação 2.3)

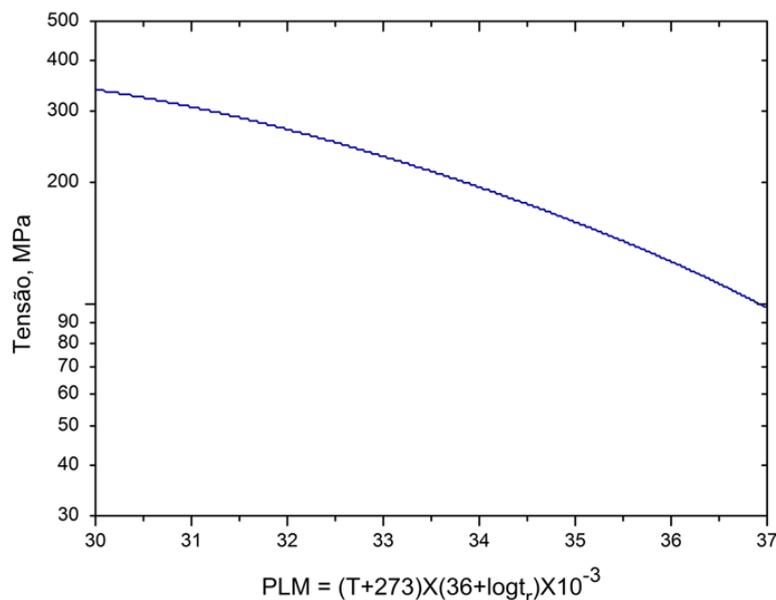


Figura 2.34. Curva mestre obtida pelo parâmetro de Larson-Miller a partir de dados de ruptura em fluência para o aço P92 (Adaptado de [71])

Em seu trabalho Auerkari *et al.* [89] vão mais além ao comparar o aço da grau 92 com outros aços resistentes a altas temperaturas já consolidados no mercado. Para tanto os autores submeteram estes aços a ensaios de fluência de longa duração (200.000 h), cabe aqui destacar a superior resistência à fluência dos aços Cr-W frente aos aços alto cromo como pode ser visto, em destaque pelas setas, na figura 2.35.

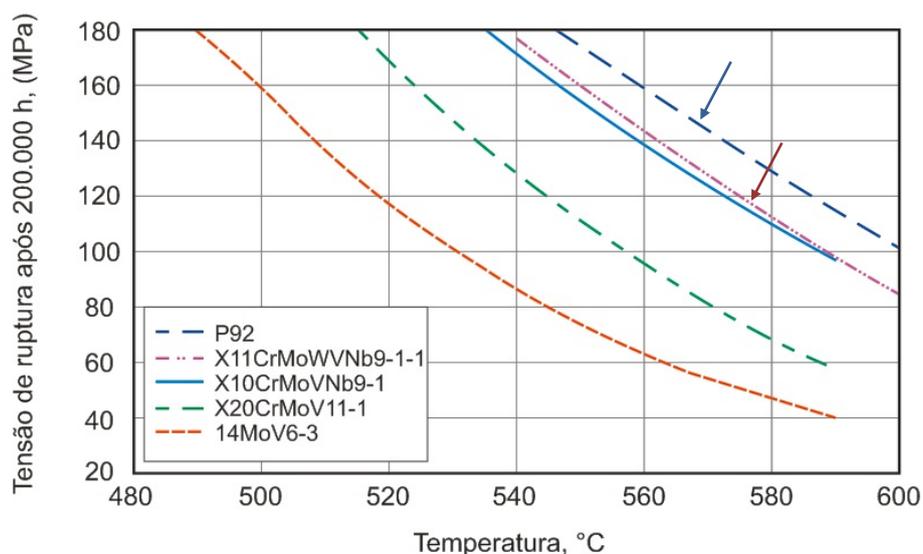


Figura 2.35. Comparativo da tensão de ruptura por fluência após 200.000 h em aços 9-11% Cr segundo dados das normas EM 10216-2 e ECCO, ademais correspondem a valores de resistência para aços de baixa liga. (Adaptado de [89])

2.4 – Soldabilidade dos aços Cr-Mo e Cr-W

Como muitas vezes destacado, os principais requisitos dos materiais para a fabricação de componentes submetidos a altas temperaturas, em especial para aços Cr-Mo e Cr-W, são a resistência à fluência e à oxidação. Mas, para a viabilidade comercial destes aços apresentar boa soldabilidade se torna essencial uma vez que precisam ser empregados para a fabricação e montagem de componentes de grande escala como, por exemplo, vasos de pressão, turbinas, reatores e evaporadores.

Uma vez soldados uma atenção especial deverá ser dispensada, pois soldas são pontos críticos não somente pelas tensões residuais geradas pelo aporte térmico, mas também pelas alterações microestruturais que impactam na resistência final do conjunto particularmente em fluência. É bem verdade que todos os processos fabris levam a alguma tensão residual, mas durante a soldagem o aquecimento localizado a altas temperaturas promove uma plastificação da região no entorno da solda que, por sua vez, pode levar a tensões residuais equivalentes ao limite de escoamento do material [12,61,90,91,92,93].

Mais além, as complexas tensões térmicas produzidas durante os ciclos de aquecimento e resfriamento na região da solda e no seu entorno podem agravar os efeitos das tensões residuais. Essas tensões térmicas vão promover, além dos

fenômenos de contração e expansão no material, mudanças de volume associadas principalmente a transformações de fase. Um bom exemplo do efeito das tensões está no fato de que durante as etapas de solidificação e resfriamento o metal de solda sofrerá contração e deformação afetando toda a adjacência da junta soldada [91,92,93].

De maneira análoga às tensões residuais, as alterações na microestrutura serão inerentes ao processo de soldagem. No entanto, no caso dos aços da classe Cr-Mo e Cr-W, a atenção deverá ser redobrada quando submetidos às altas temperaturas dos processos de soldagem, pois conforme discutido na seção 2.2, estes materiais possuem uma microestrutura consideravelmente sensível em relação à composição química (neste caso dos consumíveis), e aos tratamentos e/ou aportes térmicos aplicados [11,56].

Esse fato torna necessário um rígido controle dos parâmetros de soldagem, bem como dos materiais selecionados e da equipe envolvida, pois serão fator determinante para redução da degradação das propriedades mecânicas destes aços quando soldados. A figura 2.36 mostra o quão restritivo se tornam estes parâmetros para garantir os requisitos mínimos de qualidade das juntas, quando aplicadas sob altas temperaturas em condições de operação [14].

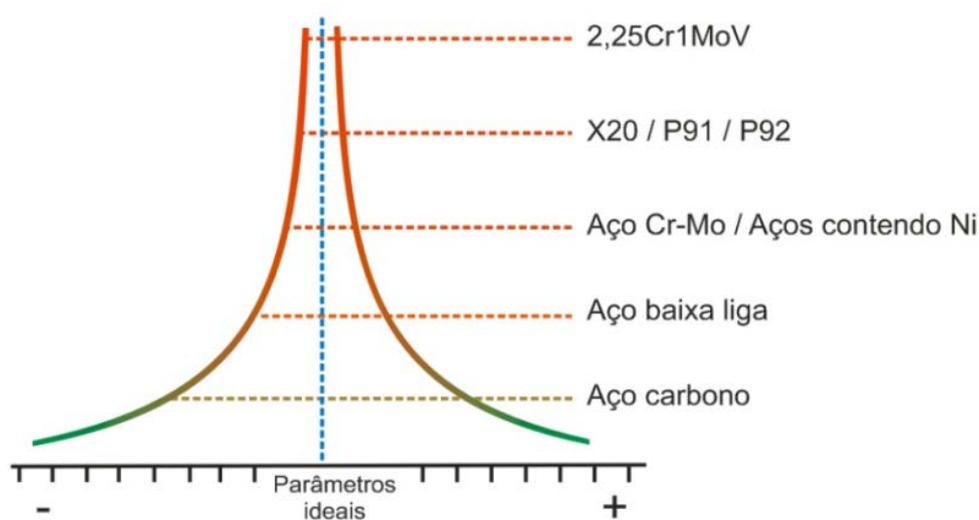


Figura 2.36. Desenho esquemático da restrição dos parâmetros de soldagem para vários aços comerciais. (Adaptado de [14])

Partindo deste princípio, parte do desafio durante o desenvolvimento dos aços Cr-Mo e Cr-W desde o acerto da composição química e dos tratamentos térmicos aplicados foi obter, além das propriedades mecânicas e de oxidação citadas, boa soldabilidade ou ao menos uma soldabilidade que permitisse a aplicação comercial dessas ligas sem elevar consideravelmente os custos de fabricação.

Neste contexto, a aplicação de juntas soldadas dos aços grau P92 nas plantas termoelétricas experimentais permitiu, além de avaliá-lo em relação ao P91, desenvolver consumíveis adequados à composição química, melhores técnicas e rotas para a soldagem destes aços até então recentes. No entanto, ainda hoje, a busca por melhores consumíveis, parâmetros e técnicas de soldagem para os aços Cr-W é o mote de vários trabalhos encontrados na literatura [6,12,14,33,39,94].

Pode-se dizer que estes estudos buscam melhor compreender as transformações microestruturais na região do metal de solda e suas adjacências, sobretudo a fim de evitar a formação de ferrita- δ , reduzir o impacto das tensões residuais e a tendência destes materiais à fratura do tipo IV, quando expostos a altas temperaturas em condições de operação sob regime de fluência [5,56,62,74,75,94,96].

Para melhorar o rendimento em relação à dureza após a soldagem e minimizar as perdas na resistência mecânica a altas temperaturas, na composição química dos consumíveis mais modernos observa-se uma redução dos teores de nióbio, nitrogênio e silício. Teores de elementos austenitizantes, tais como Mn e Ni também devem ser controlados, apesar do papel fundamental para garantir a recuperação da austenita para as altas temperaturas de TTPS. O balanço do teor de Cr e de outros ferritizantes também será relevante para o controle da oxidação e principalmente da formação de ferrita- δ nessas juntas soldadas [6,12,14,39,56].

A literatura reporta que a soldagem desta família de aços é normalmente executada utilizando soldas do tipo TIG (arco elétrico com eletrodo de tungstênio), SMAW (arco elétrico com eletrodo revestido) e solda por arco submerso (SAW), sendo que o processo SMAW permite valores de dureza menores após a soldagem quando comparado ao processo TIG [6,12,14,39,94,95]. A tabela 2.8 apresenta os valores típicos de resistência mecânica para estes materiais após a soldagem utilizando cada um dos métodos acima relacionados.

Tabela 2.8. Propriedades mecânicas do metal de solda após a soldagem com consumíveis e TTPS adequados. (Adaptado de [94])

Método	Limite de Escoamento	Limite de Resistência	Alongamento	Energia de Impacto
TIG	Mín. 420 MPa	Mín. 580 MPa	Mín.17 %	50 J T _{amb.}
SMAW	Mín. 420 MPa	Mín. 760 MPa	Mín. 20 %	70 J T _{amb.}
SAW	Mín. 440 MPa	Mín. 620 MPa	Mín. 16 %	Mín. 27 J T _{amb.}

O processo de soldagem desta família de aços geralmente segue um roteiro bem definido, este qual deve ser rigorosamente cumprido a fim de se atender os requisitos mínimos de resistência mecânica. Segundo Hilkes *et al.* [14], os tratamentos térmicos aplicados são de certa forma complexos, pois necessitam de várias horas de aquecimento, muitas vezes a temperaturas diferentes e com controle das taxas de aquecimento e resfriamento.

Basicamente este roteiro deverá seguir as etapas de pré-aquecimento antes da solda, que por sua vez deverá ser executada em multipasses, onde é permitido e até desejável que haja uma redução na temperatura do conjunto entre os passes e por fim aplicação de um tratamento térmico pós-solda (TTPS) [12,14,33,39,94]. A figura 2.37 mostra um esquema típico do ciclo térmico envolvido no processo de soldagem dos aços Cr-Mo e Cr-W.

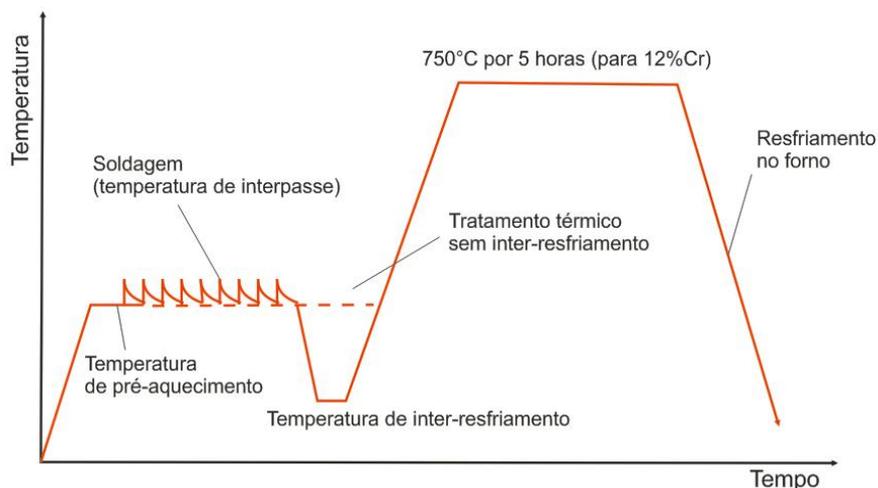


Figura 2.37. Diagrama esquemático tempo x temperatura de tratamentos térmicos a partir do metal de base até a junta soldada. (Adaptado de [33]).

Em cada uma das etapas sugeridas como procedimento adequado para a soldagem desta família de aços pode-se observar algum fator restritivo, seja ele de relação operacional ou de custo. No caso dos aços P91 e P92 por exemplo, a

temperatura de interpasse deve estar contida na faixa de transformação martensítica e o resfriamento deve ocorrer até temperaturas abaixo de 100°C para promover a total transformação antes do TTPS. Com a sequência contínua de interpasses as tensões residuais serão compensadas pela expansão volumétrica provocada pela martensita, assume-se desta forma que o efeito global das tensões será nulo [12,14,39].

A execução do TTPS por sua vez, apesar do seu papel no alívio das tensões residuais e na melhora das propriedades mecânicas da zona termicamente afetada (ZTA), muitas vezes é evitada em alguns procedimentos. Em geral, a não execução dessa etapa é atribuída principalmente ao aumento considerável dos custos de soldagem devido a complexidade relacionada ao controle das temperaturas de tratamento, da oxidação e da disponibilidade de fornos em função da geometria dos componentes [12,56,72].

Desta forma o TTPS é muitas vezes descartado, como no caso dos aços 2,25Cr-Mo, pois os baixos teores de carbono previnem que a dureza exceda valores superiores a 350 HV, tanto no metal de base quanto na ZTA. No entanto, nos aços 9Cr este procedimento passa a ser obrigatório para garantir que a transformação martensítica seja completa e deverá ser executado em uma faixa entre 750 e 780°C para que se atinjam valores mínimos de tensão residual e níveis de dureza aceitáveis [12,18,33,39,56,75].

As juntas soldadas podem ser divididas em três partes bem definidas: metal de base (MB), metal de solda (MS) e zona termicamente afetada (ZTA). Esta última se caracteriza pela presença de outras três sub-zonas: com grãos grosseiros, grãos finos e zona inter-crítica, as quais dependerão das condições e dos parâmetros de soldagem, com influência direta sobre as propriedades mecânicas da junta [11,72,73,74,96].

A figura 2.38 apresenta estas regiões, associadas às temperaturas atingidas durante a soldagem e relacionando-as com um diagrama de fases calculado para o aço P91, onde é possível observar que as diferentes regiões e sub-regiões da ZTA serão função do pico de temperatura atingido durante a soldagem, seja ela em passe único ou em multipasses e suas respectivas microestruturas terão ainda relação direta com o tempo de permanência nestas temperaturas que, quanto mais próximas da linha de

fusão poderão ultrapassar a linha A_{C3} . Nos aços Cr-Mo e Cr-W estas variáveis terão influência significativa sobre o crescimento do grão da austenita prévia, formação de ferrita- δ (oriunda da austenita) e na dissolução dos precipitados [11,54,74,96,97].

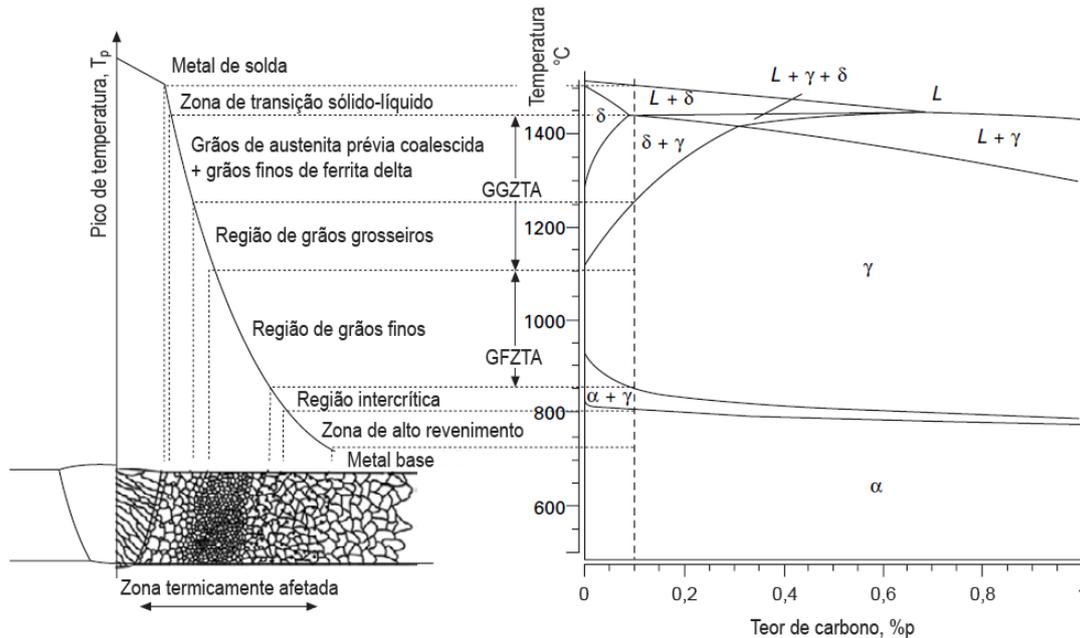


Figura 2.38. Desenho esquemático das zonas presentes na ZTA relacionadas com as temperaturas atingidas no processo de soldagem e com o diagrama de fases calculado para o aço P91. (Adaptado de [11])

Como anteriormente citado, a falhas em serviço de juntas soldadas destes aços são associadas a fraturas do tipo IV, que ocorrem na região de interface entre o metal base não afetado e a ZTA, partindo desse princípio detalhar as sub-regiões da ZTA se torna fundamental para compreender melhor como se formam e com será seu comportamento quando submetidas às condições de operação.

A região de grãos grosseiros (ZTAGG) como pode ser visto na figura 2.38 está posicionada logo após a linha de fusão e irá atingir temperaturas bem acima de A_{C3} . Nestas temperaturas é de se esperar que os precipitados, que antes limitavam o crescimento da austenita, se dissolvam. Logo, se espera nesta região grãos coalescidos ou grosseiros de austenita. A microestrutura após o resfriamento será, nos aços 9-12%Cr, composta de martensita com presença de ferrita- δ . É nesta região onde se encontram os valores mais elevados de dureza e mais baixos de tenacidade tornando-a vulnerável a trincas de reaquecimento durante o regime de fluência [11,54,72,96].

Em seguida temos a região de grãos finos (ZTAGF) com picos de temperatura da mesma ordem da temperatura A_{C3} , apresentando uma microestrutura martensítica após o resfriamento. Neste ponto a austenita não se desenvolve completamente dando origem a grãos pequenos ou finos, devido também a não dissolução dos precipitados, que limitam o crescimento da austenita por efeito *pinning*. A esta região é atribuída a menor resistência à fluência da junta soldada devido a presença de grãos mais finos e precipitação mais coalescida que, em condições de serviço, a torna mais vulnerável às trincas do tipo IV [11,72,74,75,96,97].

Picos de temperatura entre A_{C3} e A_{C1} podem ser associados à região intercrítica (ZTAIC), que é marcada pela transformação parcial da ferrita- α em austenita durante o aquecimento. Os grãos da austenita recém-transformada nuclearão em posições preferenciais tais como contornos de grãos da austenita prévia. Espera-se que alguns precipitados sejam dissolvidos, do contrário haverá o coalescimento daqueles presentes, principalmente durante o TTPS e a microestrutura é caracterizada pela coexistência da martensita revenida original com pacotes de martensita retransformada. Entre as adjacências da ZTAIC e a ZTAGF encontra-se a região mais vulnerável das juntas soldadas dos aços dessa família, com os menores valores de dureza e alta susceptibilidade às trincas do tipo IV [11,18,74,75,96].

Ao detalhar as regiões da ZTA fica evidente que o mecanismo de endurecimento por precipitação será afetado de forma significativa durante o processo de soldagem, desta forma uma série de associações entre as variáveis presentes devem ser consideradas a fim de se obter uma sequência correta da evolução dos precipitados em cada região. Este contexto realça a importância do TTPS para a precipitação nas juntas soldadas de aços 9-12%, uma vez que durante esta etapa, na ZTAGC haverá uma nova precipitação e na ZTAGF tenderá o coalescimento dos precipitados não dissolvidos [6,11,75,77,95,98].

Não menos importante que as demais regiões, o metal de solda apresentará após o TTPS uma microestrutura martensítica marcada pela presença de grãos colunares e grandes pacotes de ripas. Estes grãos por sua vez estarão intercalados por regiões que foram afetadas pelo calor durante os passes que apresentarão finos grãos

poliédricos de martensita. O metal de solda apresenta valores de dureza por volta de 300 HV e a ocorrência de ferrita- δ dependerá, sobretudo da composição do consumível utilizado [6,14,18,63,72,75].

A associação das regiões da junta soldada à valores de dureza é comumente reportada pela literatura por ser um indicativo direto das mudanças na microestrutura, principalmente associadas ao tamanho de grão. Desta forma cada junta soldada apresentará um perfil de dureza característico que também oferece informações preliminares a respeito do sucesso dos tratamentos térmicos posteriores ao processo de soldagem. A figura 2.39 traça um comparativo entre os perfis de dureza de juntas soldadas de diferentes aços da família Cr-Mo destacando as diferentes regiões.

Ao observar a figura 2.39 nota-se que o perfil de dureza do aço P92 não difere significativamente daquele encontrado para o aço P91, essa tendência vai ao encontro com o comportamento sugerido por Marshall *et al.* [39], de que os aços da classe Cr-W não apresentaram ganhos consideráveis sobre a soldagem quando comparados aos aços Cr-Mo, esta observação tem por base o uso das mesmas condições de soldagem para as duas composições, inclusive a exigência do TTPS. No entanto as propriedades mecânicas a altas temperaturas para as juntas soldadas dos aços Cr-W apresentaram valores superiores àquelas dos aços Cr-Mo, como pode ser visto na figura 2.40 que traça um comparativo em função do tempo de ruptura em fluência a 600°C para as ligas P92 e P91 [12,73,77].

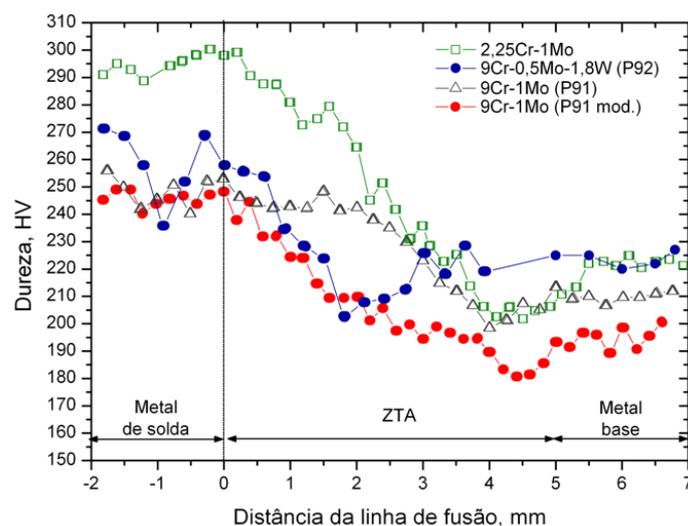


Figura 2.39. Comparativo entre os perfis de dureza para juntas soldadas do aço P92 e outros aços da família Cr-Mo. (Adaptado de [99] e [100])

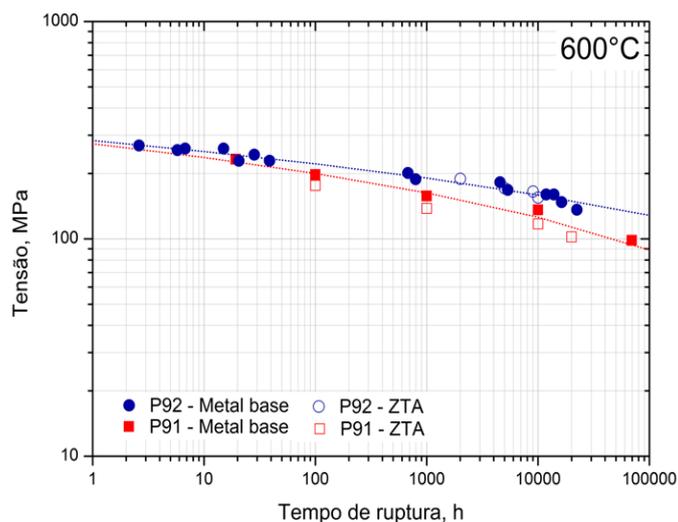


Figura 2.40. Comparativo entre os tempos de ruptura em fluência do metal base com resultados de ruptura em fluência para a ZTA entre os aços P92 e P91. (Adaptado de [77])

A figura 2.40 mostra ainda que a perda de resistência à fluência da ZTA em relação ao metal base é bem menor para aço P92 quando comparado ao aço P91. A associação da perda de resistência à fluência de juntas soldadas devido a alterações na microestrutura oriundas do processo de soldagem, tal como a formação da ZTA, é frequentemente reportada pela literatura. Apesar deste fato, a existência de outros fatores, como o nível das tensões aplicadas, devem ser considerados ao submeter juntas soldadas destes materiais em condições de fluência [11,75,77,96,99].

No caso da tensão aplicada, durante o regime de fluência seu papel será determinante, pois ao submeter juntas soldadas destes aços a tensões mais altas e tempos mais curtos de exposição a posição da falha por fluência assume um caráter randômico e poderá ocorrer tanto na ZTA quanto no metal de solda ou no de metal de base, mesmo apresentando uma ductilidade considerável nas duas últimas posições [5,11,71,96,101]. A figura 2.41 ilustra este comportamento ao relacionar a posição de fratura à tensão aplicada no ensaio de fluência em juntas soldadas do aço P92.

Em contrapartida, à medida que a tensão aplicada é reduzida e a temperatura de operação é elevada na figura 2.41, observa-se que a posição da falha por fluência tende a ocorrer de forma mais frequente na ZTA, sobretudo na região de grãos finos, ponto mais susceptível a falhas do tipo IV. Este contexto permite inferir que a perda de resistência à fluência da ZTA e as conseqüentes falhas do tipo IV não devem ser atribuídas somente às mudanças na microestrutura, mas também ao nível das tensões as quais estão submetidas estas regiões [5,96,99,100,102].

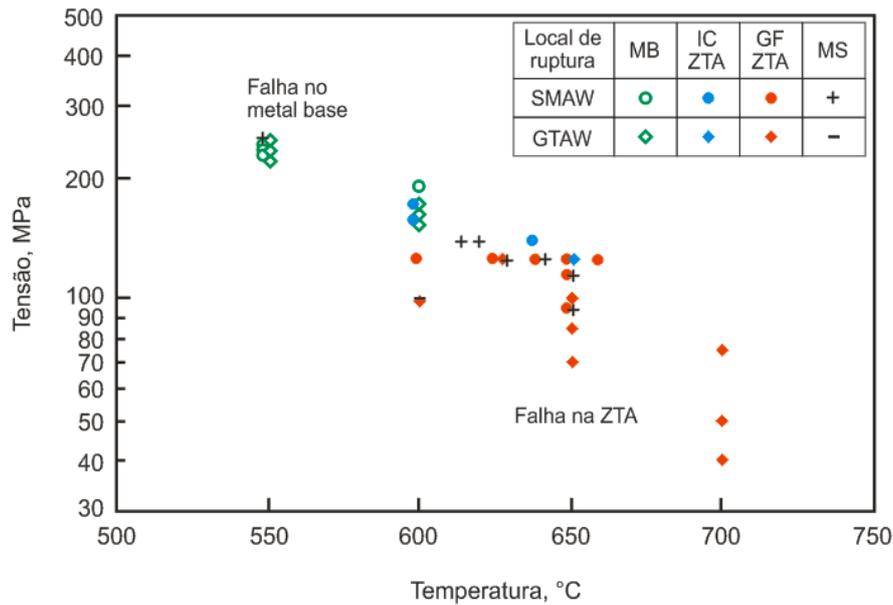


Figura 2.41. Posição da ruptura por fluência para uma junta soldada do aço P92. (Adaptado de [71])

De fato os mecanismos que contribuem para a perda de resistência à fluência da ZTA em condições de operação ainda não foram totalmente compreendidos e devem ser melhor esclarecidos. Sobre as mudanças na microestrutura, relacionadas à formação da ZTA e alterações na precipitação, a literatura reporta que elas decorrem principalmente das temperaturas elevadas atingidas durante o processo de soldagem, mais especificamente às temperaturas A_{C1} e A_{C3} (800 a 835°C e 900 a 920°C respectivamente, para o aço P92) como pode ser visto na figura 2.42 [11,96,97,100,102].

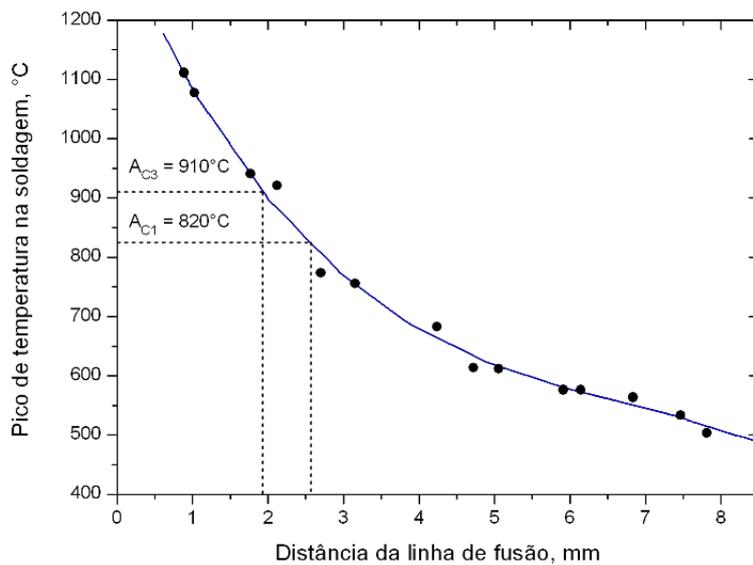


Figura 2.42. Variação do pico de temperatura durante a soldagem em função da distância da linha de fusão. (Adaptado de [96])

Após o aquecimento à temperaturas da ordem de A_{C3} a região afetada apresentará uma alta densidade de discordâncias e grandes precipitados do tipo $M_{23}C_6$ ao longo dos contornos de grão da austenita prévia. Esta região corresponde à ZTAGF e durante o regime de fluência, a exposição a altas temperaturas vai, além de promover o coalescimento e a evolução dos precipitados, iniciar o processo de recuperação das discordâncias [11,77,99,100,102].

Tomando a fluência como um processo de deformação a quente, a recuperação das discordâncias e a consequente formação de subgrãos se torna um efeito esperado. No entanto é desejável que seu início seja retardado devido ao amolecimento da microestrutura causado pela formação dessa subestrutura. No caso dos aços ferríticos o grau de desorientação destes subgrãos permite que eles se comportem como núcleos de recristalização dando origem a outro mecanismo de amolecimento como a recristalização dinâmica.

Este fenômeno, por sua vez, não ocorre de forma homogênea na martensita, produzindo regiões mais fracas nas adjacências dos contornos de grão da austenita prévia. A figura 2.43 ilustra este comportamento ao relacionar o tempo de ruptura em fluência e os valores de dureza encontrados nas zonas macias em função do pico de temperatura atingido nas juntas soldadas do aço P92 [11,77,99,100,102].

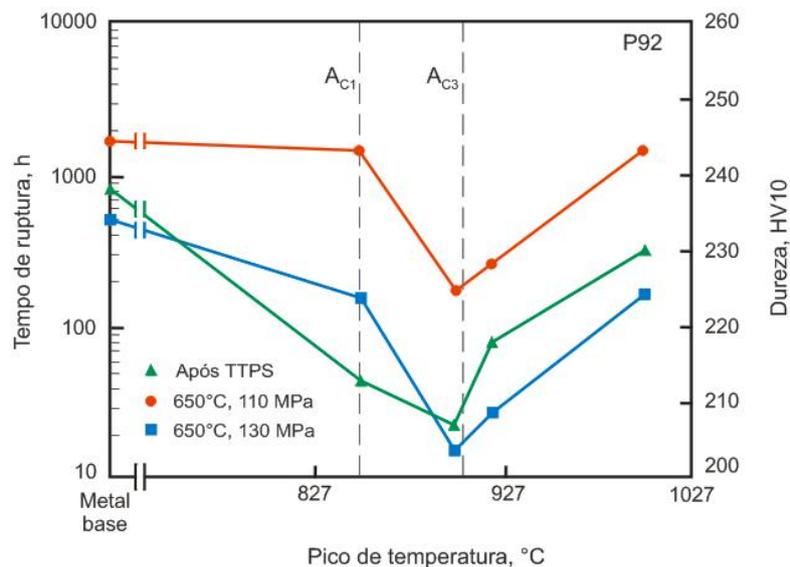


Figura 2.43. Alterações no tempo de ruptura por fluência e nos valores de dureza na ZTA em função do pico de temperatura. (Adaptado de [100])

Além disso, tensões mais baixas favorecem a criação de um estado multiaxial de tensões na ZTAGF devido ao fato de estar cercada por regiões mais resistentes (ZTAGG e MB), essa condição cria uma restrição mecânica neste ponto que, somada à presença dos carbeto do tipo $M_{23}C_6$ coalescidos, vão favorecer a formação de cavidades de fluência. A fratura frágil do tipo IV estará sempre ligada à nucleação e ao crescimento destes vazios nestes sítios preferenciais, que formam o ambiente ideal para a propagação de micro trincas na junta soldada [11,77,96,99,102].

Matsui *et al.* [100], ao avaliar juntas soldadas do aço P92 em diferentes condições de carregamento descreve a mesma dependência da posição de fratura em função da tensão aplicada no regime de fluência. Mais além compara a resistência à fluência do aço P92 na condição comercial com dados de tempo de ruptura por fluência de juntas soldadas do mesmo material a 650°C, conforme ilustra a figura 2.44.

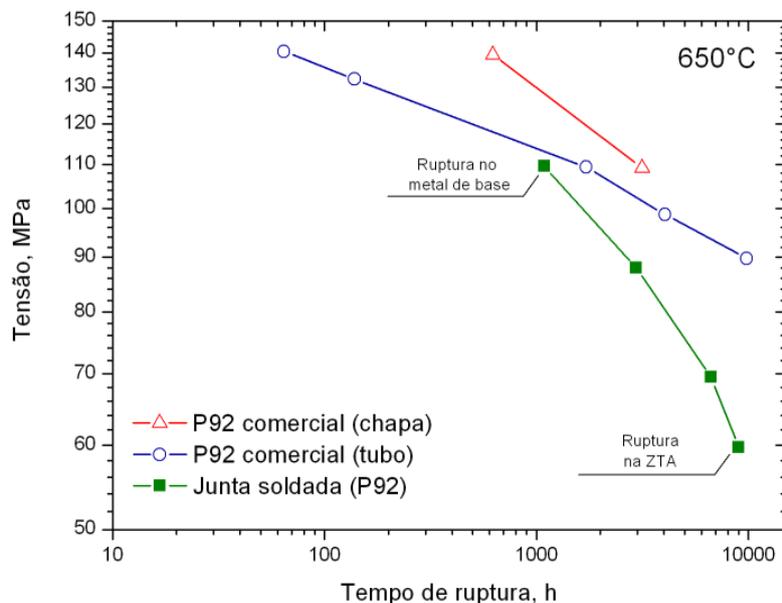


Figura 2.44. Tempo de ruptura por fluência para o aço P92 comercial e para juntas soldadas do mesmo material. (Adaptado de [100])

A figura 2.44 permite observar que quando submetidas a altas tensões e em curtos tempos de exposição em regime de fluência a posição mais susceptível à fratura foi o metal de base e as juntas soldadas apresentaram uma resistência bem próxima ao metal base na condição comercial. Em contrapartida a medida que se reduz a tensão e eleva-se o tempo de exposição a resistência à fluência decresce significativamente e a posição de fratura passa a prevalecer na ZTA.

Por sua vez Masuyama *et al.* [103], usando o parâmetro de Larson-Miller argumenta que as juntas soldadas dos aços 9-12%Cr apresentarão valores de resistência à fluência aproximadamente 15% menores do que aqueles esperados para o metal sem solda. De forma análoga a outros trabalhos da literatura, os autores reportam que o alongamento na ruptura tenderá a reduzir a medida que aumenta o tempo de exposição e conseqüentemente a ruptura passa a ocorrer de forma mais frequente na ZTA. A figura 2.45 plota dados de ruptura por fluência de juntas soldadas e explicita este comportamento em função do parâmetro de Larson Miller para o aço P92.

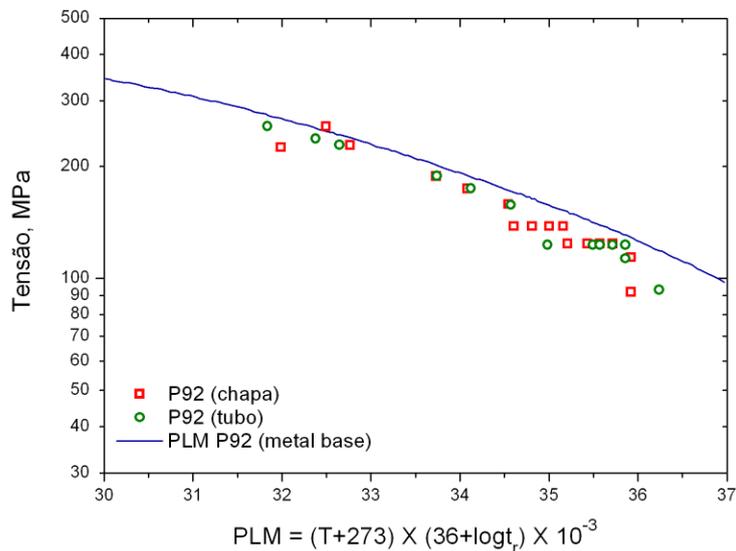


Figura 2.45. Dados de ruptura por fluência de juntas soldadas do aço P92 plotados em função do parâmetro de Larson-Miller. (Adaptado de [103])

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1. Materiais

No desenvolvimento deste trabalho foi utilizada uma barra de aço, com composição experimental, da classe 9-12%CrMo modificados pelas adições de W, V e Nb. O processo de fabricação foi realizado pela empresa ENGEMASA e contemplou as etapas de fundição em forno de indução, com posterior forjamento a quente, para uma barra de secção retangular como ilustra a figura 3.1.

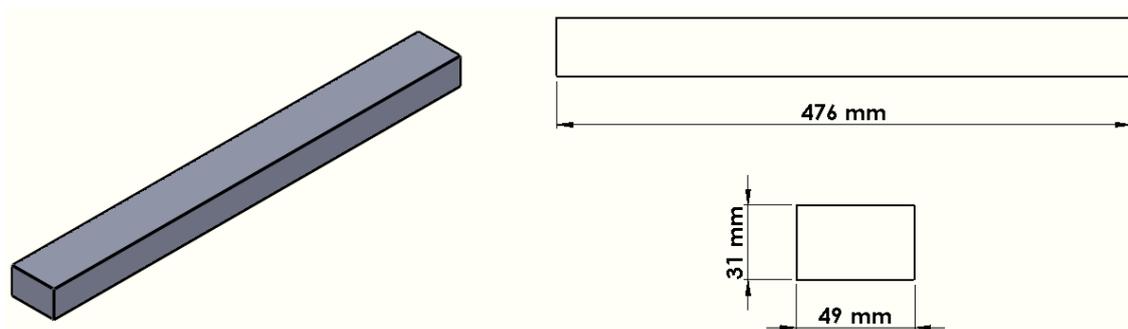


Figura 3.1. Dimensões da barra forjada disponível.

A tabela 3.1 traz o resultado da composição química realizada no IPT², junto estão apresentadas as composições químicas dos aços grades F91 e F92, conforme especificados na norma ASTM A182/A182M.

Tabela 3.1. Composição química do aço em estudo fornecida pelo IPT (% em peso).

Grade		C (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Si (%)	Cr (%)	W (%)	Mo (%)	V (%)	Nb (%)	N (%)	B (%)	Al (%)	Ni (%)
F/P91	mín	0,08	0,30	-	-	0,20	8,00	-	0,85	0,18	0,06	0,030	-	-	-
	máx	0,12	0,60	0,020	0,010	0,50	9,50	-	1,05	0,25	0,10	0,070	-	0,04	0,04
F/P92	mín	0,07	0,30	-	-	-	8,50	1,50	0,30	0,15	0,04	0,030	0,001	-	-
	máx	0,13	0,60	0,020	0,010	0,50	9,50	2,00	0,60	0,25	0,09	0,070	0,006	0,04	0,04
9CrMoWV		0,060	0,51	0,018	0,006	0,20	9,80	1,56	0,71	0,23	0,052	0,035	0,0005	-	0,19

² IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A, Av. prof. Almeida Prado, 532, CEP 05508-901, Cidade Universitária, São Paulo-SP.

A composição química do aço em estudo é marcada pelo reduzido teor de carbono, inicialmente idealizado com o objetivo de melhorar a soldabilidade sem prejudicar a resistência mecânica a altas temperaturas e também permitir tratamentos térmicos pós-soldagem mais simples. Em contrapartida teores muito baixos de carbono podem influenciar na transformação martensítica devido ao seu efeito sobre a temperatura de transformação.

A microestrutura após o processo de forjamento é apresentada pela figura 3.2, onde foi observar, após o processo de forja, uma distribuição uniforme da microestrutura nas três direções. Destaca-se a presença de grãos de martensita e uma uniforme distribuição de grãos de ferrita- δ . A presença desta fase se deve muito provavelmente ao baixo teor de elementos austenitizantes e é frequentemente reportada pela literatura nos aços F91 e F92 [2,33,40,44,48].

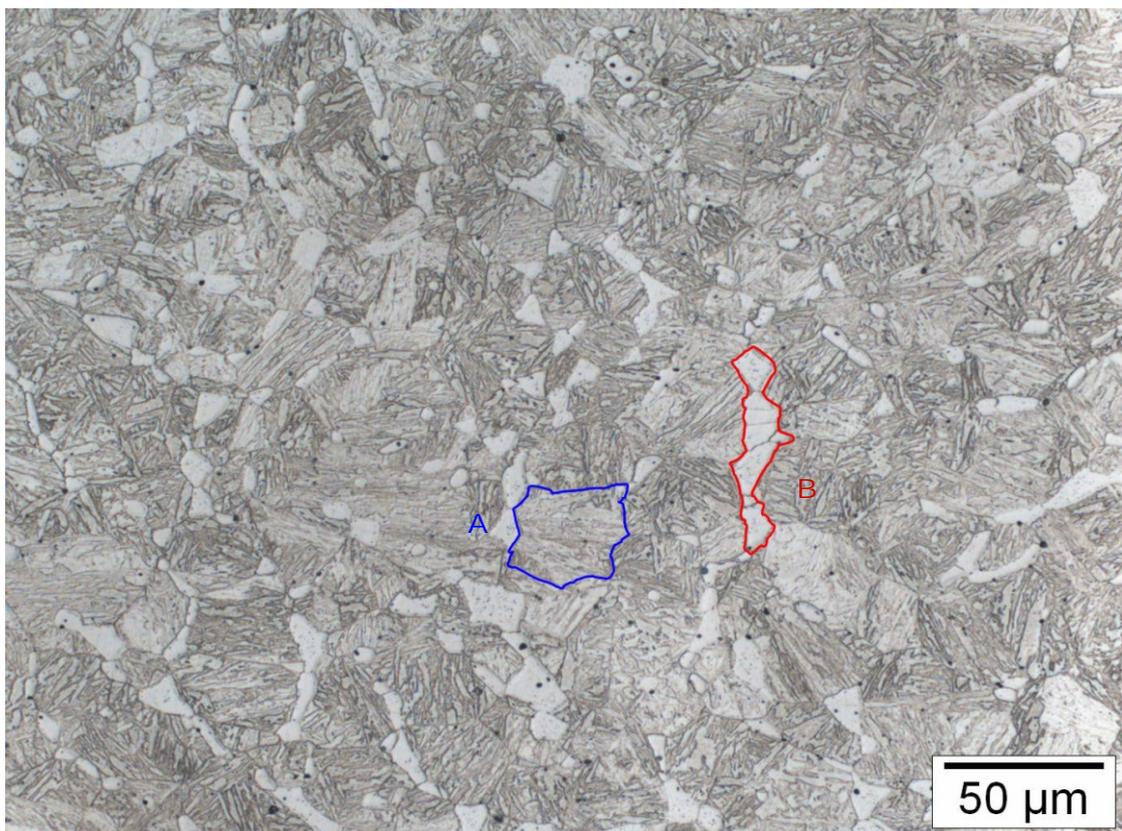


Figura 3.2. Micrografia por microscopia de luz visível do material em estudo na condição como recebido, em (A) pacote de martensita e em (B) grão de ferrita- δ , aumento 500X. Ataques: Villela.

3.2. Preparação de amostras para metalografia

Nas diversas etapas que se sucedem neste trabalho foram utilizadas amostras para avaliação macroestrutural, caracterização microestrutural e análises quantitativas de fases que passaram por processos de preparação nos laboratórios do PEMM podendo ou não serem embutidas em resina epoxy para facilitar este processo.

Para a preparação, as amostras passaram pelas etapas de lixamento em granulometrias de 100, 200, 320, 400, 600, 1200 mesh, polimento em panos com pasta de diamante de 6 μm , 3 μm , 1 μm e 0,25 μm e por fim passaram por ataque metalográfico em Reagente Vilella (95 mL álcool etílico P.A + 1,8 g ácido pícrico P.A. + 5 mL ácido clorídrico P.A.) pelo método de imersão por 30 segundos.

3.3. Análises quantitativas

Neste trabalho foram realizadas análises gráficas quantitativas para a determinação da fração de ferrita- δ e do tamanho médio do grão de austenita prévia nas condições como recebido (apenas para determinação da ferrita- δ) e após os tratamentos térmicos.

A análise quantitativa da fração de ferrita- δ foi realizada conforme orienta a norma ASTM E562 [104] que estabelece um procedimento de contagem de interceptos manual com uso de uma grade sobreposta sobre a micrografia. As interseções da grade que interceptam o grão de ferrita- δ são tomadas como 1 e aquelas que interceptam os contornos de grão são tomadas com 0,5. A média é tirada como somatório dos valores encontrados na micrografia (campos) sobre o número de campos (n) conforme mostra a equação 3.1.

$$\text{---} \quad \text{(Equação 3.1)}$$

O desvio padrão é dado pela equação 3.2.

$$\text{---} \quad \text{(Equação 3.2)}$$

O intervalo de confiança é dado pela equação 3.3, onde t é um valor tabelado em função do número de campos.

Por fim a precisão relativa é dada pela equação 3.4.

O número de campos necessários será função da precisão relativa que se deseja obter, de uma estimativa da fração volumétrica da fase e do número de pontos na grade utilizada conforme orienta a norma supracitada. Neste caso foi utilizada uma grade contendo 100 pontos, estimando 5% de fração volumétrica e com objetivo de obter uma precisão relativa de 20% portanto 20 campos.

A norma estabelece que o aumento usado deva ser tal que um grão da fase a ser contada ocupe aproximadamente metade do espaçamento entre os pontos da grade. Certamente, o tamanho de grão da ferrita- δ varia consideravelmente, foi escolhido o aumento de 500X, que, comparado ao de 1000X, garante maior representatividade para um mesmo número de campos. Uma vez determinado o aumento de 500X a grade a ser usada foi definida como de 25 μm x 25 μm . A figura 3.3 mostra a grade sobreposta à micrografia, com a região demarcada para contagem.

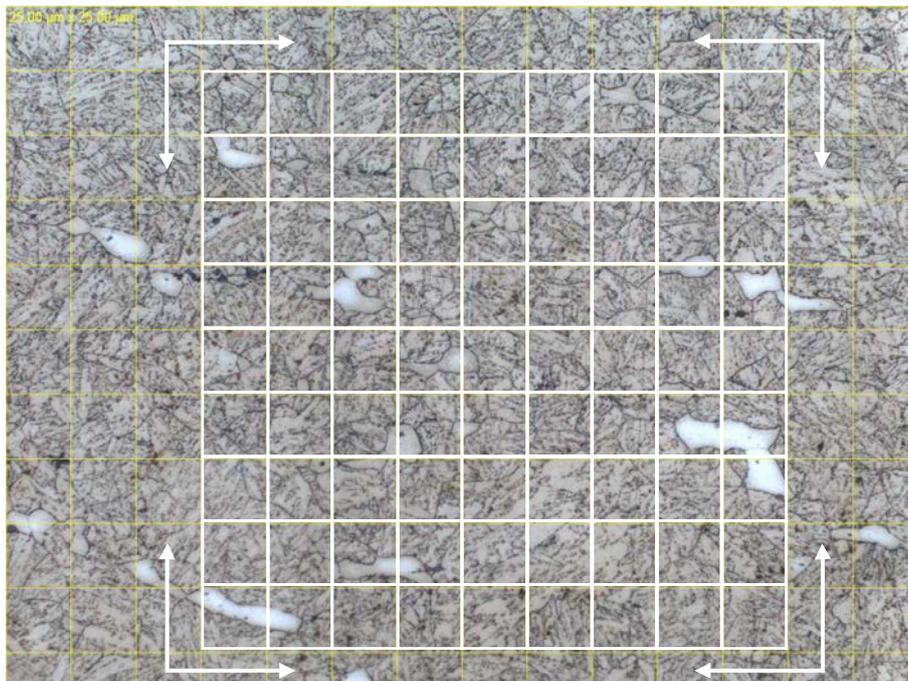


Figura 3.3. Exemplo de micrografia com grade sobreposta. As setas brancas delimitam o quadrado 10 x 10 que define os 100 pontos da grade de contagem, aumento 500X.

O tamanho médio do grão da austenita prévia foi determinado conforme orienta a norma ASTM E112 [105] por contagem de interceptos. Neste caso foram utilizadas micrografias de 1000X para permitir uma melhor definição dos contornos de grão da austenita prévia.

O padrão para contagem de interceptos foi o *Cross and Circles* que deve ser sobreposto sobre a micrografia. A figura 3.4 traz o padrão a ser utilizado, como o aumento das micrografias utilizadas foi de 1000X, o tamanho do padrão utilizado foi de 100 μm . Os cálculos estatísticos para o tamanho de grão médio, desvio padrão e IC 95% são similares àqueles discutidos para a fração volumétrica de ferrita- δ .

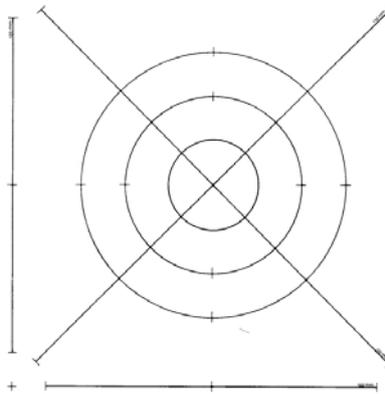


Figura 3.4. Padrão de contagem *Cross and Circles* [105].

3.4. Tratamentos térmicos

Nessa etapa foram feitos cortes transversais de 15 mm ao longo eixo longitudinal da barra forjada disponível conforme mostra figura 3.5. A espessura destes cortes foi determinada não somente pelas dimensões limitadas do material de estudo, mas também se levando em consideração a futura usinagem dos corpos de prova após o processo de soldagem.

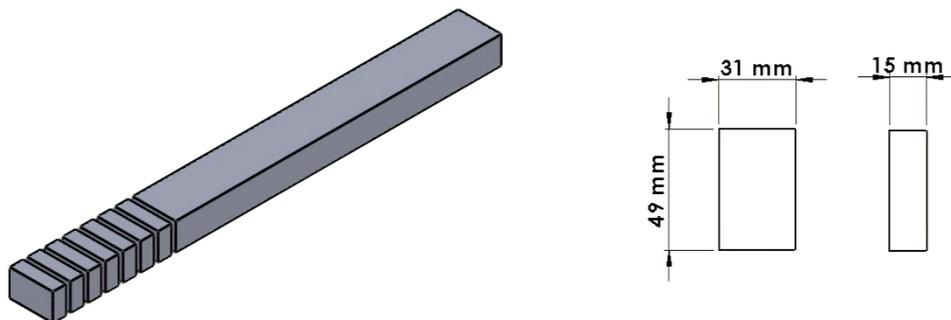


Figura 3.5. Dimensões das peças para tratamento térmico após o corte.

A rota de tratamento térmico utilizada é mostrada pela figura 3.6 e segue a orientação para tratamentos térmicos indicado pela norma ASTM A182/A182M além de ser frequentemente reportada pela literatura como um rota de tratamento clássica para este material, inibindo o crescimento exagerado do grão da austenita e a dissolução dos carbonitretos do tipo MX durante a normalização e a formação da fase Laves após o revenimento [46,47,51,53,82,91].

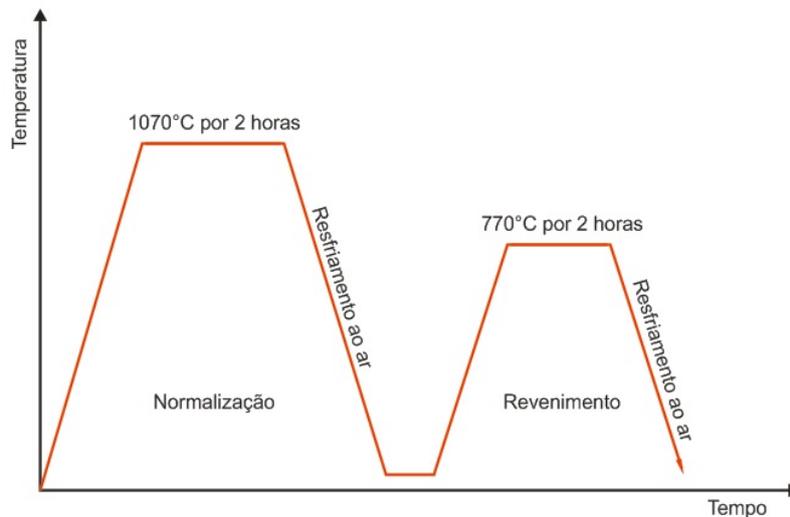


Figura 3.6. Rota proposta para tratamento térmico das amostras.

Os tratamentos térmicos foram realizados nas dependências do laboratório TERMIC-PEMM, em fornos mufla modelo Carbolite 201. As peças obtidas após o corte foram posicionadas ao centro dos fornos, passando pelas etapas de normalização a 1070°C por 2 horas e revenimento a 770°C por duas horas, em ambos os casos o resfriamento foi realizado ao ar como mostrado na figura 3.6.

3.5. Soldagem

A soldagem das amostras após o tratamento térmico foi realizada utilizando o processo TIG (*Tungsten Inert Gas*). A opção por esta técnica foi baseada a partir do consumível utilizado para este trabalho e também por ser um processo recomendado para peças de pequena espessura por sua alta precisão e qualidade [39].

Levando-se em consideração a limitação dimensional das peças para o processo de soldagem optou-se por utilizar chanfros do tipo V com inclinação de 30° e nariz com 1 mm de espessura. As peças foram então montadas aos pares para a soldagem,

alinhando-se face a face os chanfros usinados conforme ilustra a figura 3.7, que mostra também as dimensões das peças após a usinagem. Para rastreamento da posição dos pares após a soldagem foi estabelecida uma numeração conforme ilustra a figura 3.8.

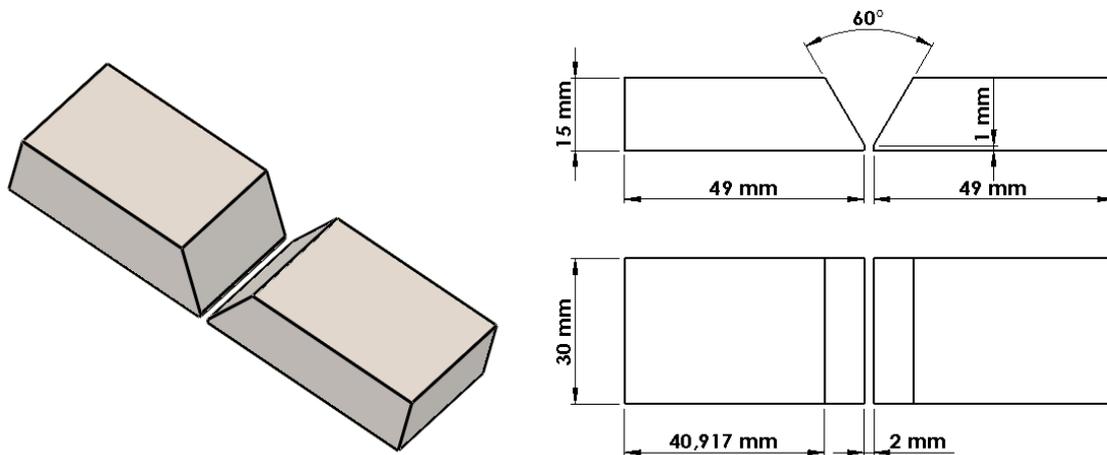


Figura 3.7. Dimensões das peças e do chanfro após a usinagem.

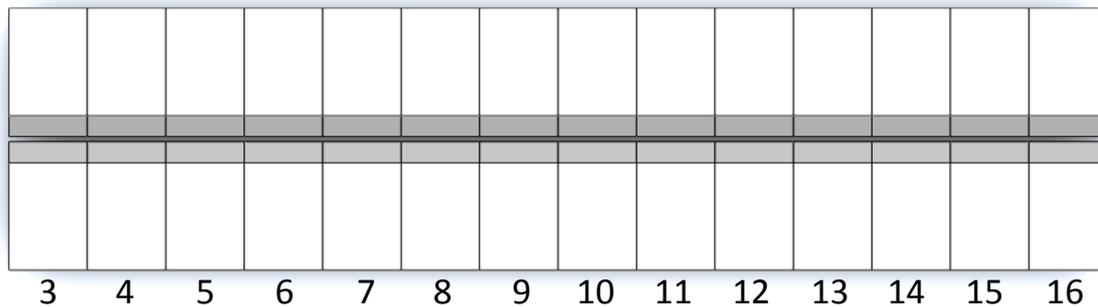


Figura 3.8. Numeração de rastreamento dos pares de amostras para soldagem.

O consumível utilizado foi cedido pela empresa Bohler Welding, e é constituído de varetas do tipo Thermanit MTS 616 com 2 mm de diâmetro e composição química disposta na tabela 3.2 atendendo a especificação SFA 5.28 e classificados pela norma AWS pelo código ER90S-G .

Tabela 3.2. Composição química do consumível utilizado conforme AWS ER90S-G.

Consumível	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	W	V	N	Nb
MTS 616 ER90S-G	0,1	0,38	0,45	8,8	0,4	0,6	1,6	0,2	0,06	0,04

Ao comparar a composição química apresentada na tabela 3.2 com a composição do aço em estudo apresentada na tabela 3.1 observa-se o teor de carbono ligeiramente maior em relação à composição experimental do metal base por se tratar de um consumível comercial. O teor elevado de níquel está relacionado a redução da tendência de formação da ferrita- δ e da transformação martensítica.

Os parâmetros de soldagem utilizados estão listados da tabela 3.3 e foram determinados a partir da norma ASME Seção IX Ed. 1998/N133J e do procedimento para soldagem N-133-J da Petrobras, adequados a fim de se obter uma menor ZTA e um menor aporte de calor durante o processo devido às dimensões reduzidas das peças.

Tabela 3.3. Parâmetros de soldagem TIG utilizados.

Parâmetro	Raiz	Enchimento	Acabamento
Corrente	Contínua	Contínua	Contínua
Polaridade	Direta	Direta	Direta
Voltagem	11 – 12 V	10 – 12 V	10 – 12 V
Amperagem	150 A	150 A	150 A
Velocidade de soldagem	71 a 114 mm/min	56 a 129 mm/min	56 a 129 mm/min
<i>Heat Input</i>	9,5 a 15 KJ/cm	8 a 16 KJ/cm	8 a 16 KJ/cm
Gás de proteção		Argônio	

A soldagem das peças foi realizada nas instalações da NUCLEP³, no setor de Engenharia Especial de Soldagem, que cedeu o espaço e o maquinário necessário. Os pares foram montados lado a lado sobre uma peça de aço carbono contendo um canal usinado a fim de manter o fluxo de argônio na raiz (cadinho).

Ao início e ao fim dos pares de amostras foi adicionado outro par usinado para descarte do início e do fim do cordão de solda. Estes pares de descarte possuem dimensões e usinagem semelhante aos pares de amostras diferindo apenas na largura que, neste caso, é de 15 mm. Foram montados também restritores de em ambos os lados do chanfro sobre os pares a fim de evitar danos à junta soldada, tal montagem está ilustrada na figura 3.9.

³ NUCLEP - Nuclebrás Equipamentos Pesados S.A., Setor I-EES - Engenharia Especial de Soldagem. Av. Gal. Euclides de Oliveira Figueiredo, n.º 200 - Brisamar - Itaguaí - RJ - CEP: 23825-410.

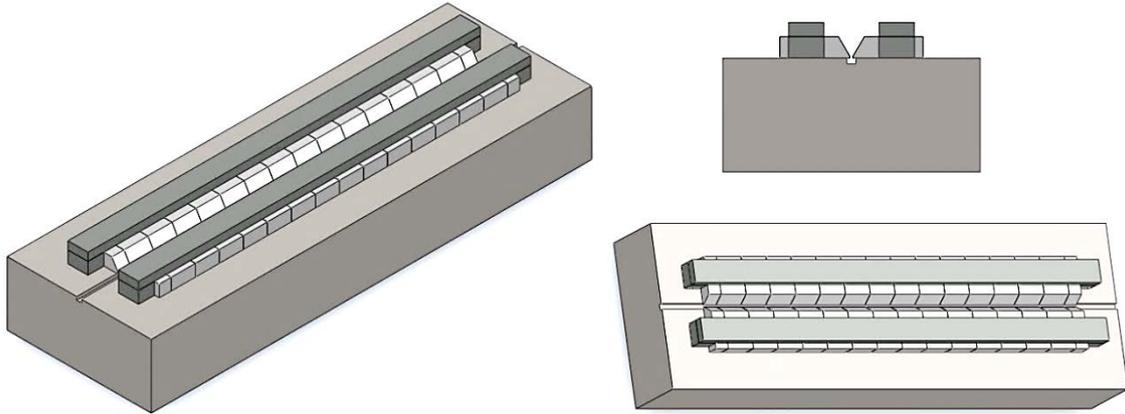


Figura 3.9. Desenho esquemático da montagem das peças para a soldagem.

Conforme orientam as normas e procedimentos de soldagem, bem como as recomendações do fabricante do consumível, estes aços devem ser soldados em múltiplos passes com controle rígido da temperatura de pré-aquecimento e da temperatura interpasses. Após o processo de soldagem as juntas também devem ser aquecidas para tratamento de pós-aquecimento. Os parâmetros de controle da temperatura utilizados neste trabalho estão dispostos na tabela 3.4

Tabela 3.4. Controle da temperatura durante a soldagem.

Controle da Temperatura	Raiz – Enchimento - Acabamento
Pré-aquecimento	220°C – 250°C
Temperatura interpasses	200°C – 300°C
Pós-aquecimento / Tempo	350°C / 15 min
Aplicação da temperatura	Maçarico tipo chuva (indireta)
Medição da temperatura	Pirômetro de contato
Proteção resfriamento	Manta de amianto

Para garantir a ausência de defeitos de soldagem na raiz das juntas foi realizada a extração da mesma por esmerilhamento e em seguida foram realizados novos passes subsequentes para preenchimento, nas mesmas condições de soldagem ora citadas.

A figura 3.10 apresenta um desenho esquemático do número de passes e das camadas, ao todo foram realizados 29 passes em um total de 12 camadas com dois passes subsequentes na raiz. A figura 3.11 mostra as juntas soldadas após o tratamento pós-soldagem.

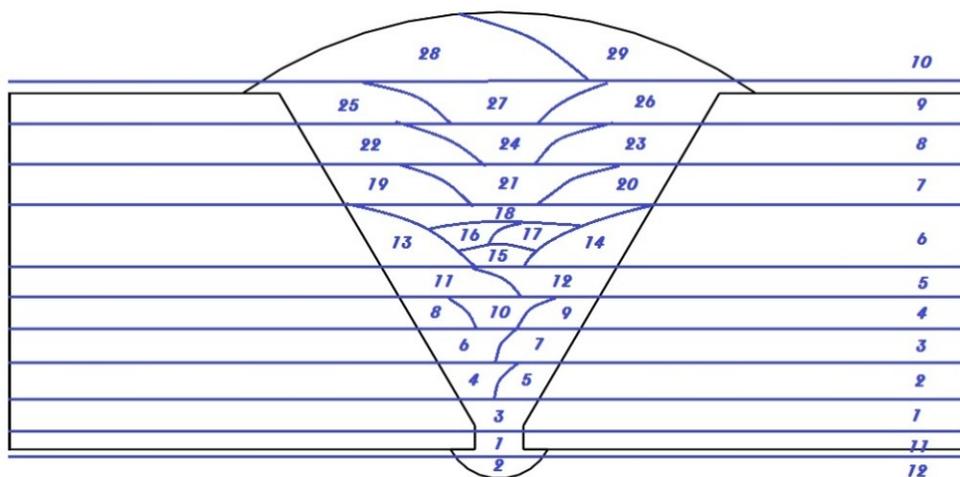


Figura 3.10. Desenho esquemático do número de passes e camadas após a soldagem.



Figura 3.11. Macrografia das amostras após o aquecimento pós-soldagem.

Após a soldagem as peças foram levadas ao corte por eletro-erosão. Desta etapa foram obtidas 14 juntas soldadas de 27 mm de largura que darão origem aos corpos de prova para tração e fluência e 13 tiras de 3 mm que serão utilizadas para caracterização microestrutural e ensaios de microdureza, a figura 3.12 traz um desenho esquemático das amostras após o corte.

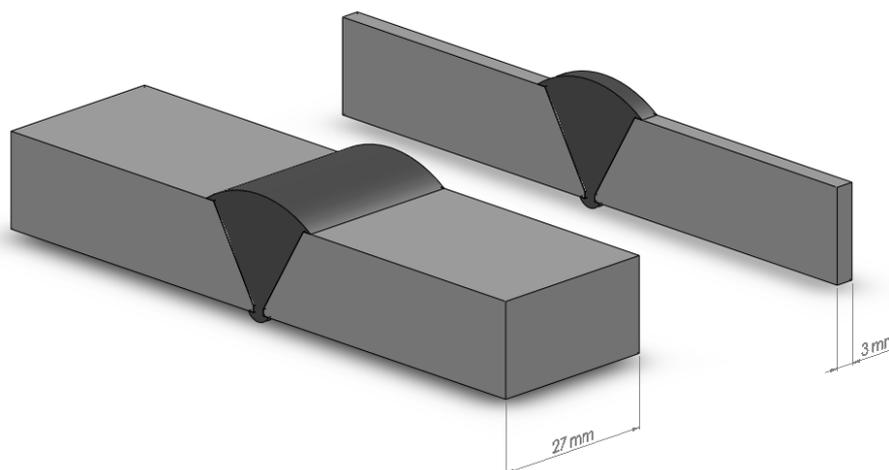


Figura 3.12. Desenho esquemático das amostras após o corte.

Seguido ao corte, as amostras foram levadas novamente ao forno para tratamento térmico pós-soldagem (TTPS). Os patamares utilizados descritos na tabela 3.5, foram determinados conforme recomendado pelo fabricante do consumível, que estabelece revenimento a 760°C entre 2 a 10 horas com taxas de aquecimento e resfriamento máxima de 150°C/h até 550°C e 80°C/h acima de 550°C.

Tabela 3.5. Parâmetros utilizados no TTPS

Parâmetros	
Taxa de aquecimento	100°C / h
Temperatura de tratamento	760°C
Tempo de tratamento	4 horas
Taxa de resfriamento	100°C / h

3.6. Confeção dos corpos de prova

Para cada junta soldada apresentada na figura 3.12 foram usinados dois corpos de prova conforme norma ASTM E8 [106] num total de 28 unidades. A figura 3.13 indica as dimensões destes corpos de provas que serão utilizados nos ensaios de tração e fluência, com a junta centralizada à metade do comprimento útil do corpo de prova.

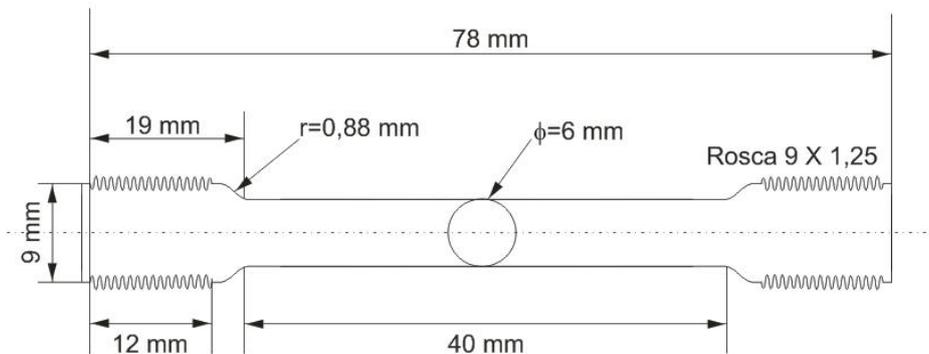
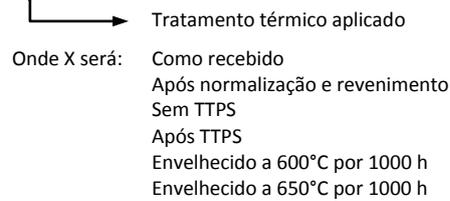


Figura 3.13. Desenho do corpo de prova utilizado nos ensaios de tração e fluência baseado na norma ASTM E8 (2009).

3.7. Codificação das amostras

Os corpos de prova de tração e fluência, usinados a partir da junta soldada mostrada na figura 3.12, foram codificados a partir das etapas de tratamento térmico que passaram, recebendo identificação conforme o exemplo abaixo.

Amostra X



3.8. Tratamento térmico de envelhecimento

O tratamento térmico de envelhecimento foi realizado a temperaturas de 600 e 650°C ao longo de 1000 horas para ambos os casos. Para tanto as amostras foram separadas em dois grupos contendo 14 corpos de prova e 2 tiras. Os corpos de prova, em especial, foram encapsulados em quartzo sob vácuo para evitar a oxidação e decarbonetação durante esta etapa.

O primeiro grupo contempla os corpos de prova de 3 a 9 mais 2 tiras, conforme a numeração de rastreamento estabelecida e foram envelhecidos em forno mufla a 600°C por 1000 horas. O segundo grupo contempla os corpos de prova de 10 a 16 mais 2 tiras e foram envelhecidos por 650°C.

3.9. Caracterização mecânica

3.9.1. Ensaio de dureza

Para uma primeira avaliação do comportamento mecânico ao longo da junta soldada e com indicativo dos danos sofridos após a exposição sob condições de fluência, foram realizados ensaios de microdureza Vickers com carga de 100 gf utilizando microdurômetro marca Zwick/Roell, modelo Indentec ZH μ -MkII-M em corpos de prova preparados de acordo com a norma ASTM E384.

Este ensaio foi realizado nas condições após soldagem, após TTPS, após envelhecimento a 600°C e após envelhecimento por 650°C, estabelecendo um perfil de dureza a partir de 15 indentações espaçadas em 0,5 e 1 mm dependendo da região ao longo da junta soldada, conforme indicado na Figura 3.14.

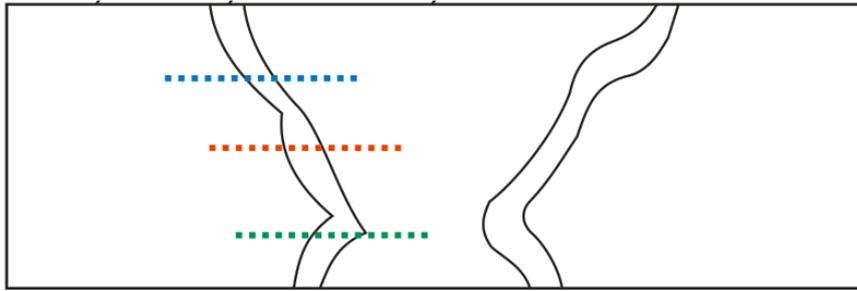


Figura 3.14. Perfil de dureza utilizado neste trabalho.

3.9.2. Ensaio de tração

Ensaio de tração uniaxial a temperatura ambiente foram executados com o objetivo de caracterizar mecanicamente o material após o tratamento térmico de normalização e revenimento. Foram realizados também ensaios de tração a quente com intuito de avaliar o comportamento mecânico sob tração das juntas soldadas após o envelhecimento.

Os ensaios foram realizados na máquina universal de ensaios mecânicos EMIC do Laboratório de Propriedades Mecânicas do PEMM (PROPMEC) de acordo com a norma ASTM E8/E8M-08 [106] com dimensões dos corpos de prova conforme indicado na figura 3.13.

Nos ensaios executados à temperatura ambiente foi aplicada uma taxa de deformação $10^{-3}s^{-1}$ para assim identificar a tensão de escoamento, o limite de resistência e o alongamento total. Nos ensaios de tração a quente a taxa de deformação utilizada foi $2 \cdot 10^{-5}s^{-1}$, com temperaturas de ensaio de 550°C e 600°C. Deverão ainda, em ambos os casos, ser selecionados alguns corpos de prova para posterior análise fractográfica das superfícies de fratura.

3.9.3. Ensaio de fluência

Foram realizados ensaios de fluência a tensão constante conforme orientação da norma ASTM E139-06 [107]. Os ensaios de fluência foram executados com o objetivo de determinar o limite de ruptura por fluência das juntas soldadas e comparar os valores obtidos com aqueles reportados pela literatura para o mesmo tipo de material como mostra o exemplo da figura 3.15 [88].

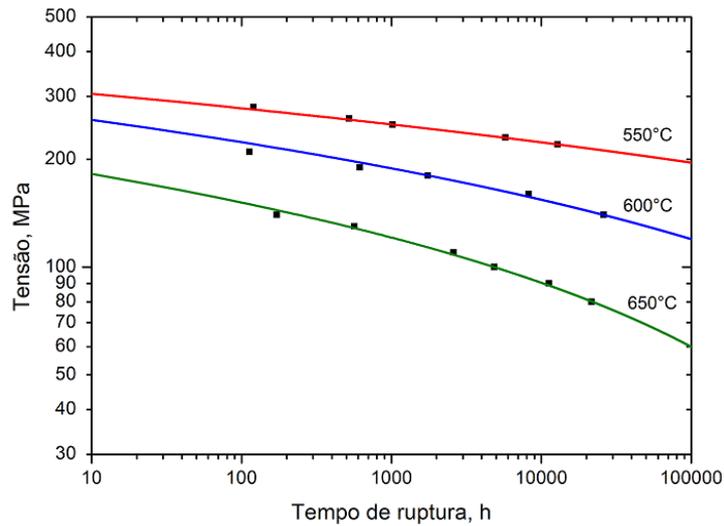


Figura 3.15. Diagrama isotérmico tensão versus tempo de ruptura por fluência para juntas soldadas do aço P92. (Adaptado de [88])

Os resultados também foram plotados e comparados com aqueles esperados em curvas de referência, como apresenta a figura 3.16 [103], calculadas pelo parâmetro de Larson-Miller para o aço P92. O uso desta curva está relacionado à comprovação da correlação entre a extrapolação dos valores de tempo de ruptura em função das temperaturas e tensões utilizadas neste trabalho.

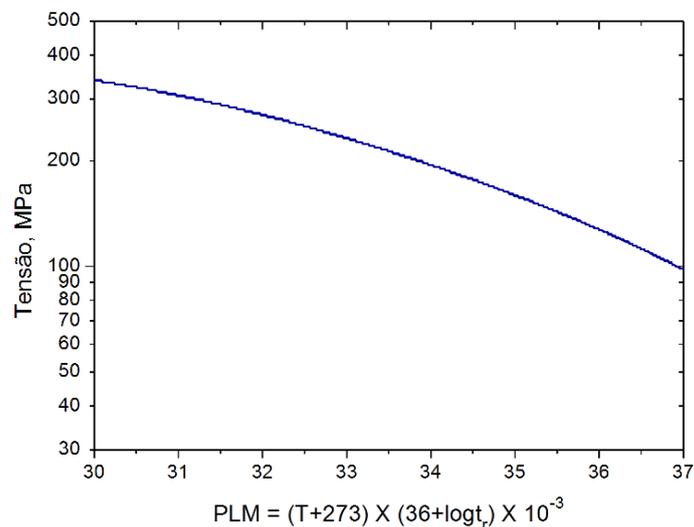


Figura 3.16. Curva obtida através do parâmetro de Larson-Miller para juntas soldadas do aço P92 comercial. (Adaptado de [103])

Neste caso foram realizados ensaios a temperaturas de 550°C e 600°C variando a tensão utilizada visando preliminarmente a ruptura após 1000 horas. A tabela 3.6 lista as condições de ensaio aplicadas neste trabalho.

Tabela 3.6. Variáveis utilizadas nos ensaios de fluência deste trabalho

Temperatura	Tensão
550°C	250 MPa
	230 MPa
	210 MPa
600°C	180 MPa
	160 MPa
	140 MPa

Os ensaios foram realizados em máquina de fluência Amsler ilustrada pela figura 3.17, o equipamento utilizado está localizado no laboratório de propriedades mecânicas (PROPMEC) e é composto por sistemas de alavanca para aplicação de cargas e fornos. Os dados de temperatura e tempo são coletados a partir de termopares e sistemas lógicos de aquisição acoplados a um computador.



Figura 3.17. Vista geral da máquina de ensaios de fluência Amsler.

3.10. Caracterização microestrutural

Para esta etapa foram utilizadas técnicas de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e réplica em transmissão. Na execução dos referidos procedimentos serão utilizados as tiras ilustradas na figura 3.12 bem como os corpos de prova após os ensaios mecânicos de forma a caracterizar as três zonas principais da junta soldada: metal de solda, zona termicamente afetada e metal de base.

3.10.1. Microscopia ótica

A primeira técnica aplicada para avaliar a microestrutura nas diversas condições estabelecidas neste trabalho tais como: “como recebido”, após tratamentos térmicos, após soldagem, após TTPS, após envelhecimento artificial e após ensaios mecânicos. A microscopia ótica permitiu uma avaliação geral da microestrutura e da sua evolução ao longo dos ciclos térmicos aplicados nas amostras, além de permitir caracterizar as regiões afetadas pelo procedimento de soldagem. As análises foram executadas nas dependências do laboratório de microscopia ótica do PEMM utilizando microscópio ótico marca Olympus modelo BX 60M.

3.10.2. Microscopia eletrônica de varredura

Com o intuito principal de caracterizar e avaliar a distribuição dos carbeto ao longo da junta soldada nas condições TTPS e envelhecida, a microscopia eletrônica de varredura também foi utilizada para avaliar as superfícies de fratura após os ensaios de tração. Os procedimentos foram executados nas dependências do laboratório de microscopia eletrônica do PEMM. As amostras foram analisadas pelo MEV JEOL JSM-6460LV com aumentos de 500, 1000, 2000, 3000, 5000X, e por EDS o equipamento utilizado será o NORAN System Six Model 200.

3.10.3. Microscopia eletrônica de transmissão

Ensaio em microscopia eletrônica de transmissão foram realizados para uma análise mais criteriosa que permita a identificação, a evolução e a morfologia dos precipitados presentes na microestrutura após as várias condições de tratamento térmico e envelhecimento, as amostras foram preparadas pelo método de réplica de estágio simples.

Para cada região da junta soldada foi preparada uma amostra com acabamento metalográfico e em seguida atacada com reagente Villela por 30 segundos. Em seguida um filme de carbono é depositado na região específica e devidamente isolada com auxílio de um evaporador a vácuo. Após o recobrimento um segundo ataque é efetuado para retirada do filme de carbono, neste caso foi realizado ataque eletrolítico com voltagem 2 V em solução de HCl 10% em metanol.

Após alguns minutos as amostras são retiradas e imergidas cuidadosamente em álcool etílico P.A. para quebra e limpeza do filme de carbono. Em seguida a suspensão é aderida a uma malha de cobre com 300 mesh e 3 mm de diâmetro, o excesso de álcool é retirado delicadamente com um filtro de papel. As amostras devem então ser conservadas em dessecador até a data da análise. O equipamento utilizado nessa etapa será o MET JEOL 2100 com aumentos de 12000X, 25000X e 50000X, e o equipamento EDS usado foi NORAN Voyager 4.

3.11. Fluxograma das atividades desenvolvidas

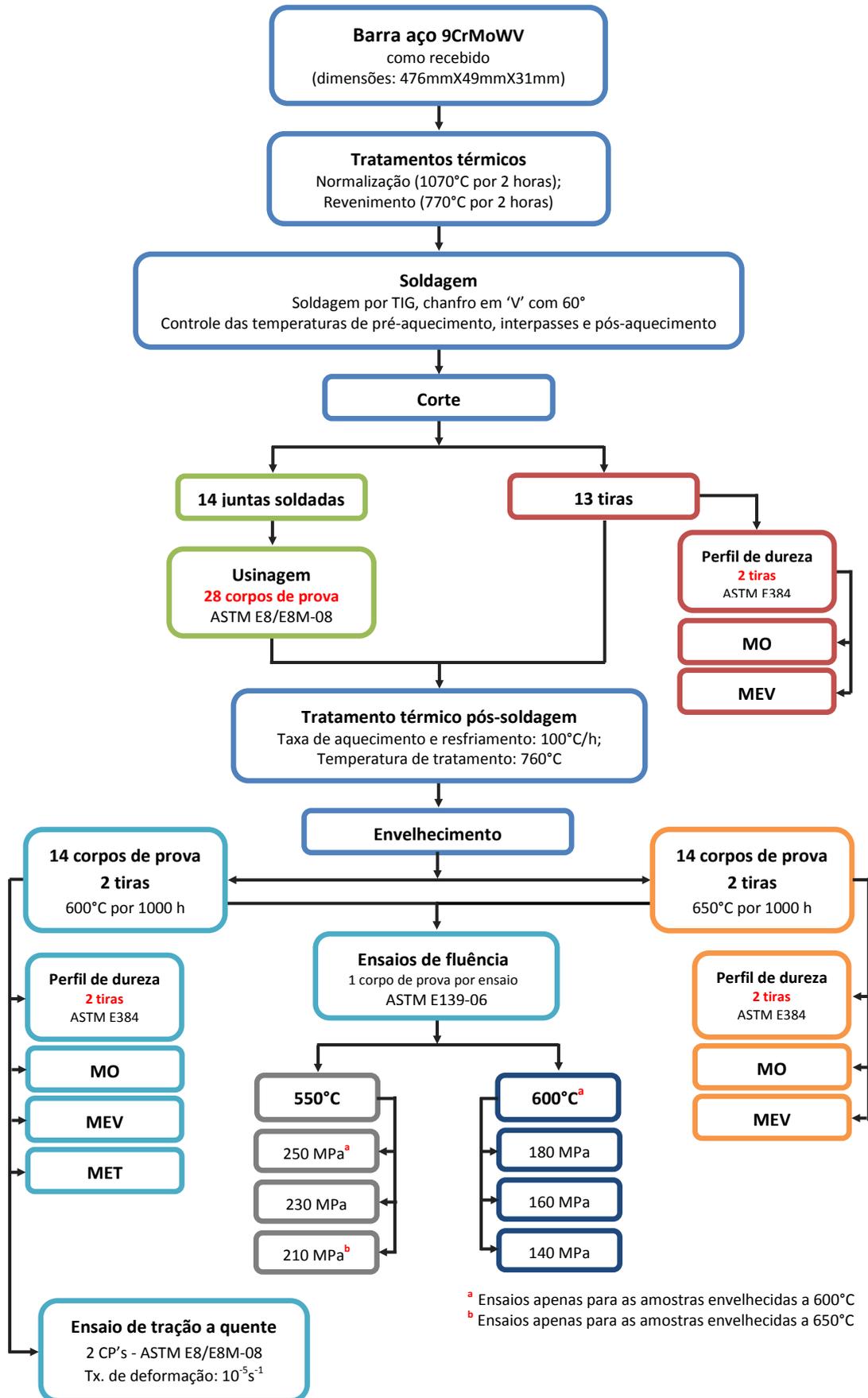


Figura 3.18. Fluxograma das etapas deste estudo

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1. Caracterização das amostras antes da soldagem

4.1.1. Projeto de composição da liga em estudo

O aço ferrítico experimental do tipo 9CrMoWV utilizado neste trabalho foi projetado a partir de modificações na composição química da liga comercial grau F/P92 (ASTM A182). O objetivo dessas modificações foi avaliar seus efeitos sobre a soldabilidade, aplicação de tratamentos térmicos pós-soldagem e propriedades mecânicas a altas temperaturas.

A análise química do aço em questão foi executada no IPT em uma amostra na condição como recebido e o resultado está disposto na tabela 4.1. Nessa tabela estão apresentados também a composição química dos aços F/P91 e F/P92 e do consumível Thermanit MTS 616 ER90S-G utilizado na fabricação das juntas soldadas.

Tabela 4.1. Composição química do aço em estudo fornecida pelo IPT (% em peso).

Grade		C (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Si (%)	Cr (%)	W (%)	Mo (%)	V (%)	Nb (%)	N (%)	B (%)	Al (%)	Ni (%)
F/P91	mín	0,08	0,30	-	-	0,20	8,00	-	0,85	0,18	0,06	0,030	-	-	-
	máx	0,12	0,60	0,020	0,010	0,50	9,50	-	1,05	0,25	0,10	0,070	-	0,04	0,04
F/P92	mín	0,07	0,30	-	-	-	8,50	1,50	0,30	0,15	0,04	0,030	0,001	-	-
	máx	0,13	0,60	0,020	0,010	0,50	9,50	2,00	0,60	0,25	0,09	0,070	0,006	0,04	0,04
MTS 616 ER90S-G		0,10	0,45	-	-	0,38	8,80	1,60	0,40	0,20	0,04	0,060	-	-	0,60
9CrMoWV		0,060	0,51	0,018	0,006	0,20	9,80	1,56	0,71	0,23	0,052	0,035	0,0005	-	0,19

No projeto de composição química optou-se por utilizar teores de carbono e nitrogênio nos limites inferiores de concentração desses elementos nos aços F/P91 e F/P92, embora no caso do C este tenha ficado abaixo do indicado pela norma com o objetivo de garantir melhor soldabilidade e tratamentos térmicos pós-soldagem mais simples.

A tendência de redução nos teores de carbono nos aços da família Cr-Mo é frequentemente reportada pela literatura. Em alguns trabalhos é possível encontrar teores de carbono tão baixos quanto 0,002% [25,26,27,28,29]. Teores dessa ordem, considerados ultrabaixos, permitem uma fina dispersão de carbeto e carbonitretos muito estáveis a altas temperaturas com papel relevante sobre o aumento da resistência à fluência.

Em contrapartida, alguns autores defendem que apesar de favorecer uma dispersão fina das partículas, teores muito baixos de carbono podem limitar a densidade de precipitados e assim acelerar a recuperação e a recristalização da microestrutura [25,29,62]. Este fato pode ser atribuído provavelmente à maior mobilidade das discordâncias e culminará na redução considerável da resistência à fluência destas ligas para longos tempos de exposição.

Por outro lado, visando maior endurecimento por solução sólida, foi projetado manter uma relação elevada dos teores de Mo + W. Considerando os teores da liga em termos de Mo_{eq} (Equação 2.1), o valor encontrado de 1,49% é muito próximo ao valor considerado ideal pela literatura de 1,5% [2,29,75,76]. Particularmente em relação ao teor de molibdênio ficou estabelecido, neste caso, mantê-lo entre o limite inferior e o limite superior, indicados pela norma, para os aços F/P91 e F/P92 respectivamente.

Outro ajuste na composição em função da redução no teor de carbono foi o aumento do teor de níquel, tendo em vista do seu papel austenitizante e assim melhorar a resposta deste material ao revenimento. No entanto, seu teor ainda permanece abaixo daquele de 0,4%, tido como excessivo pela literatura [7,28,45]. Teores mais altos deste elemento de liga tendem a ser deletérios sobre a microestrutura, sobretudo na evolução dos precipitados e em suas frações volumétricas. O balanço entre ferritizantes e austenitizantes, conforme discutido na seção 3 deste trabalho é parte fundamental no desenvolvimento da composição química destes aços, principalmente devido ao seu papel sobre a formação de ferrita- δ . Em composições mais recentes outros elementos austenitizantes, como cobre e cobalto, são adicionados em pequenas concentrações a fim de compor este balanço sem a necessidade de elevar demasiadamente o teor de níquel e permitir a redução dos teores de carbono.

4.1.2. Ferrita- δ

Como dito o balanço entre os elementos austenitizantes e ferritizantes exerce grande efeito sobre a tendência de formação da ferrita- δ nos aços da família Cr-Mo. No caso da liga em estudo uma concentração menor de elementos austenitizantes está presente, quando comparada à composição típica do aço F/P92, contudo a microestrutura de partida, composta por grãos de martensita e por uma uniforme distribuição de grãos de ferrita- δ , está de acordo com a expectativa em função da composição química projetada.

A tendência de formação da ferrita- δ para o aço em estudo e para a liga F/P92 com os limites máximos e mínimos pode ser determinada, em termos de Cr equivalente, a partir da equação 2.2 proposta por Tanaka [81]. Os valores encontrados para a liga em questão estão dispostos na tabela 4.2.

Tabela 4.2. Valores de Cr_{eq} ¹ para a liga em estudo e para o aço F/P92

	Cr_{eq}
F/P92 mín	9,5
F/P92 máx	12,44
9CrMoWV	13,74

¹ $Cr_{eq} = Cr + 6Si + 4Mo + 1,5W + 11V + 5Nb - 40C - 30N - 4Ni - 2Mn - 2Co$ (%p)

A literatura sugere que valores de Cr_{eq} maiores que 10 vão garantir a presença de ferrita- δ na microestrutura e que para frações volumétricas maiores que 10% seu papel deletério em relação à ductilidade e a tenacidade torna-se mais acentuado. Neste caso tanto as propriedades mecânicas a altas temperaturas quanto a soldabilidade desses aços serão prejudicados [6,29,81,90].

Tendo em vista a considerável tendência de formação da ferrita- δ , foram realizadas medidas de fração volumétrica desta fase nas condições como recebido e após tratamento térmico, cujos resultados estão dispostos na tabela 4.3. O método utilizado para obtenção da fração volumétrica, como destacado no capítulo 3, foi o de contagem de interceptos conforme ilustram as figuras 4.1 e 4.2 para as duas condições de medida.

Tabela 4.3. Frações volumétricas de ferrita- δ

Condição	Fração de ferrita- δ (%)
Como recebido	14,13 \pm 1,05
Após tratamentos térmicos Normalização: 1070°C/2h Revenimento: 770°C/2h	3,80 \pm 0,68

A redução da fração volumétrica de ferrita- δ de 14,13% para aproximadamente 3,80%, mostra a sensibilidade destes aços aos tratamentos térmicos, sobretudo à temperatura e ao tempo de permanência no campo austenítico (normalização), após o processo de forja. Essa redução pode ser considerada extremamente benéfica do ponto de vista da resistência à fluência. Segundo Fujita [4], frações volumétricas de ferrita- δ abaixo de 10% não comprometem a resistência mecânica a altas temperaturas dos aços da família Cr-Mo e podem até apresentar efeitos benéficos.

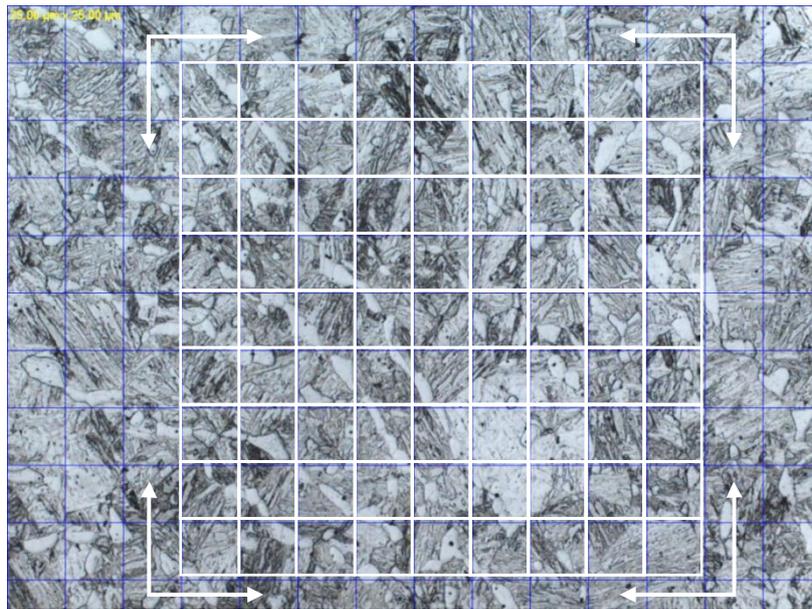


Figura 4.1. Grade com as interseções para determinação de ferrita- δ sobre a micrografia da amostra na condição como recebido, aumento 50X.

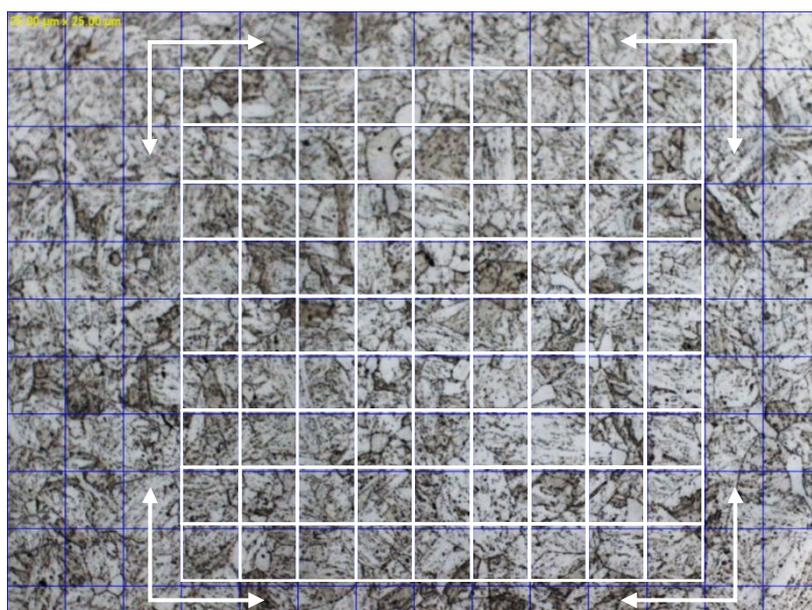


Figura 4.2. Grade com as interseções para determinação de ferrita- δ sobre a micrografia da amostra na condição após tratamento térmico de normalização e revenimento, aumento 50X.

4.1.3. Austenita prévia

Não menos importante que a fração volumétrica de ferrita- δ em relação à resistência a fluência dos aços da família 9-12%Cr, o tamanho de grão da austenita prévia também se mostra sensível às temperaturas de tratamento térmico, sobretudo a de normalização. Seu efeito sobre a distribuição dos precipitados e conseqüentemente sobre o endurecimento por precipitação, deve ser sempre considerado quando se expõe estes aços a temperaturas acima de A_{c1} , sejam elas durante a normalização ou após possíveis procedimentos de soldagem.

Neste contexto, após o tratamento térmico de normalização e revenimento foi determinado o tamanho de grão de austenita prévia pelo método *cross and circles*, recomendado pela norma ASTM E-112 [105]. O tamanho médio do grão encontrado foi de $18,9 \pm 1,9 \mu\text{m}$, valor ligeiramente menor em relação ao reportado pela literatura de $20 \mu\text{m}$ para o aço F/P92 submetido à mesma rota de tratamento térmico [53,100]. Esse resultado pode ser atribuído, muito provavelmente, ao controle do crescimento de grão austenítico provocado pela presença de ferrita- δ na microestrutura [18,48,49].

Yoshizawa *et al.* [109] ao estudar a relação entre o tamanho de grão da austenita prévia e a presença ou não de ferrita- δ na microestrutura de aços da família Cr-Mo em função dos seus efeitos sobre as propriedades mecânicas a altas temperaturas, sugere que a influência do tamanho de grão da austenita prévia sobre a resistência à fluência é reduzido pela presença de ferrita- δ na microestrutura, sobretudo pelo aumento considerável das heterogeneidades em relação à distribuição dos precipitados causadas pela presença desta fase.

De fato, o papel do tamanho de grão da austenita prévia frente à resistência a altas temperaturas ainda não foi totalmente esclarecido. Tradicionalmente considera-se que para aplicações em regime de fluência, uma microestrutura com maior tamanho de grão reduz os efeitos do mecanismo de fluência por difusão, sobretudo pela tendência dos contornos em atuarem como curtos-circuitos para a difusão, além disso, uma microestrutura com maior tamanho de grão oferece menos sítios para a nucleação de vazios durante a exposição em regime de fluência [23,108,111].

4.1.4. Caracterização microestrutural

Na seção 3.1 foi apresentada uma micrografia do material na condição “como recebido” onde foi ressaltada a uniformidade da microestrutura e sua morfologia típica, composta por pacotes bem definidos de martensita e grãos de ferrita- δ . Nesta seção será possível observar de forma direta o efeito do tratamento térmico sobre a fração volumétrica de ferrita- δ supracitados os resultados. As figuras 4.3 e 4.4 apresentam a microestrutura das amostras nas condições como recebido na condição após tratamentos térmicos de normalização e revenimento respectivamente.

As micrografias permitem observar a clara redução na fração de ferrita- δ quando se compara as amostras nas duas condições analisadas. Na figura 4.4 em especial, é possível observar a precipitação nos contornos de grão da austenita prévia e da ferrita- δ e nos contornos de ripa da martensita após o tratamento térmico. Como discutido no capítulo 2, essa distribuição preferencial e a morfologia dos precipitados após os tratamentos térmicos, terão impacto relevante sobre as propriedades mecânicas a altas temperaturas após longos tempos de exposição [17,27,29,30].

De fato, a garantia da estabilidade destes precipitados tem relação direta com a composição química e com os tratamentos térmicos aplicados. Neste cenário, a distribuição fina e uniforme dos carbetos e carbonitreto ao longo dos contornos de grão da austenita prévia, da ferrita- δ e entre as ripas da martensita vai, como consequência direta do seu papel sobre a movimentação das discordâncias, dificultar a deformação plástica por este mecanismo e consequentemente prolongar a vida destes aços quando expostos ao regime de fluência.

Maruyama *et al.* [85] ao avaliar o efeito dos mecanismos de endurecimento sobre as propriedades mecânicas a altas temperaturas de aços Cr-Mo, sugere que a transformação das ripas de martensita em uma subestrutura fina de subgrãos após a têmpera, favorece uma precipitação uniforme tanto no interior (precipitados do tipo MX) quanto nos contornos de subgrão (precipitados do tipo $M_{23}C_6$ e Fe_2W). Este fato se soma ao relatado por Hald *et al.* [114 *apud* 85], de que essas partículas, quando ao longo da subestrutura formada, vão atuar de forma significativa como obstáculos ao processo de escalagem das discordâncias, retardando o processo de recuperação e reduzindo a degradação da microestrutura ao longo do tempo em regime de fluência.

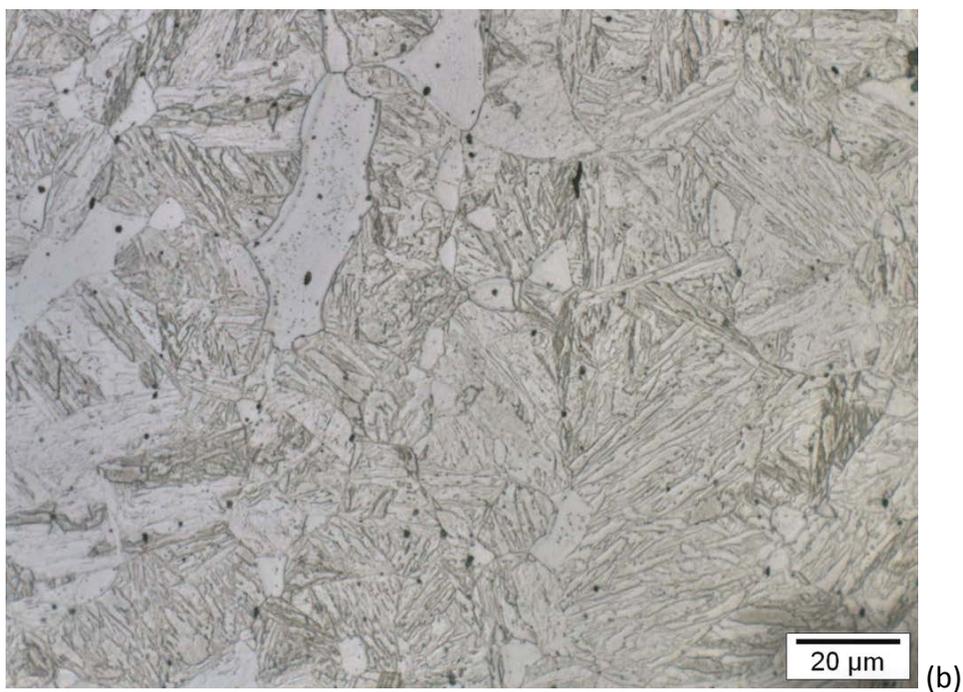
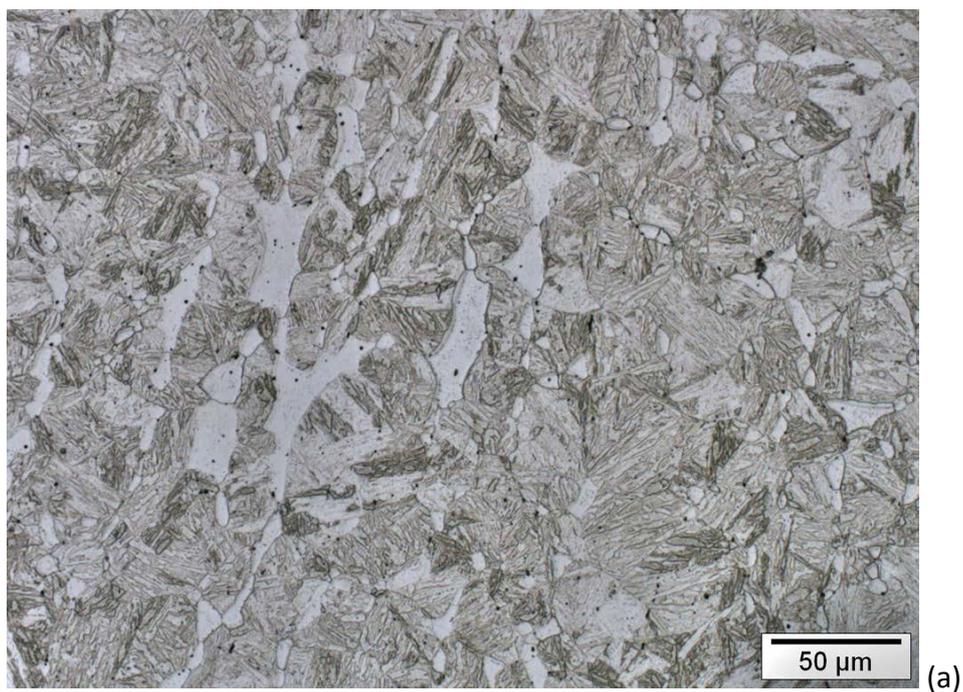


Figura 4.3. Micrografias obtidas em microscópio de luz visível da amostra na condição como recebido, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Observa-se uma microestrutura com morfologia característica do processo após forjamento, com grãos grandes de austenita e ripas de martensita bem definidas. Grãos coalescidos e alta fração volumétrica de ferrita- δ .

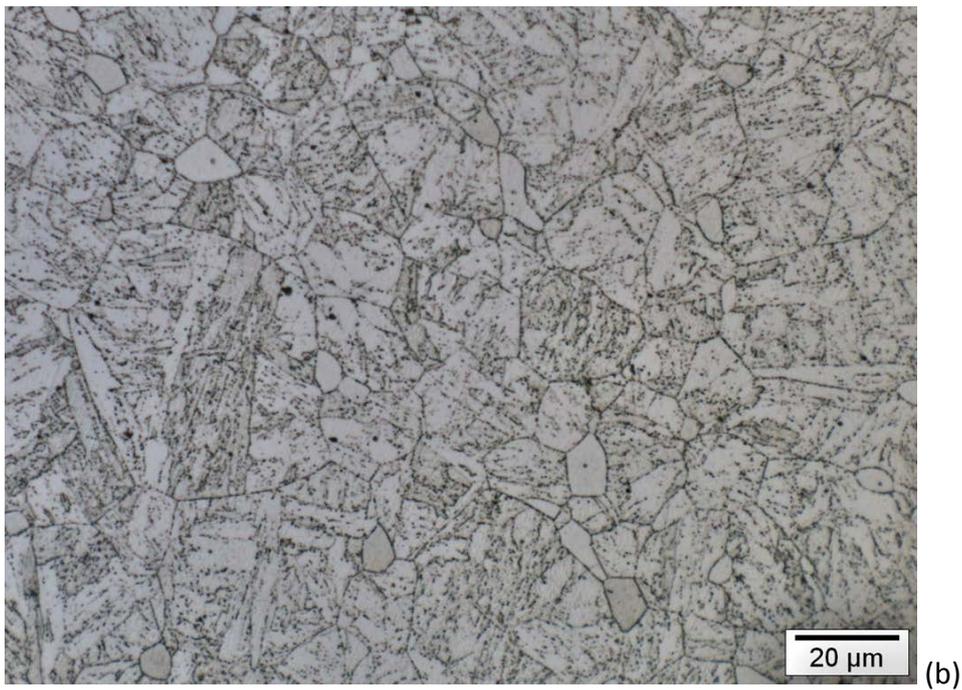
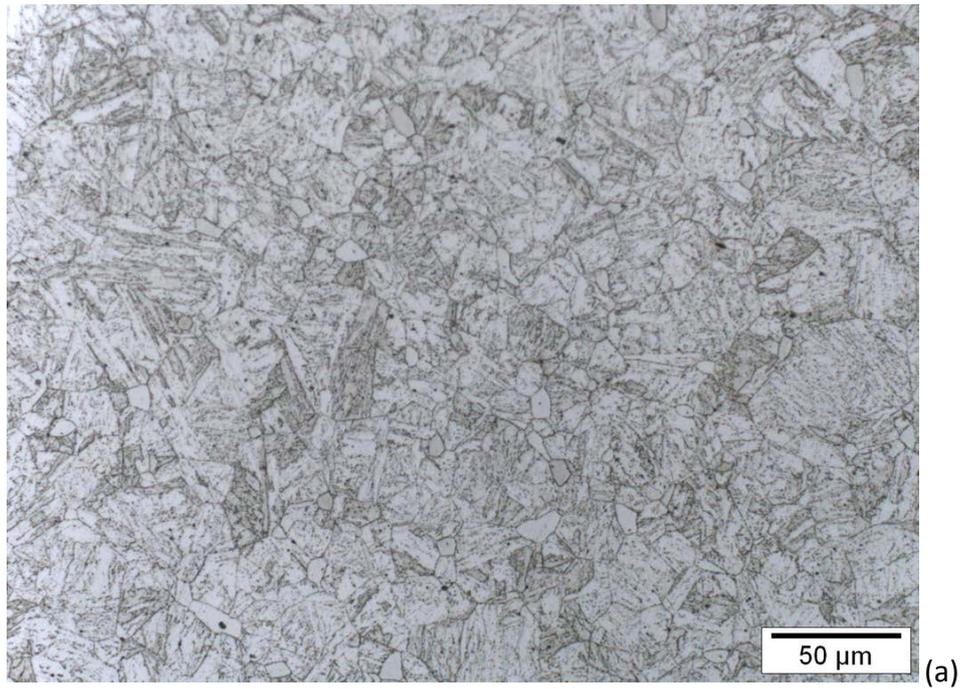


Figura 4.4. Micrografias obtidas em microscópio de luz visível da amostra na condição após normalização e revenimento, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. É possível observar por esta análise a precipitação ao longo dos contornos de grão da austenita prévia e da ferrita- δ , bem como ao longo dos contornos de ripa da martensita. Observa-se também uma clara redução tanto no tamanho de grão quanto na fração volumétrica da fase ferrita- δ .

4.1.5. Caracterização mecânica

Para a caracterização mecânica das amostras após os tratamentos térmicos de normalização e revenimento foram realizados ensaios de microdureza Vickers e de tração a temperatura ambiente com taxa de deformação de $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. A tabela 4.4 e a figura 4.5 relacionam os resultados obtidos em função daqueles indicados pela norma ASTM A182 [42] para os aços F/P91 e F/P92 na condição comercial, submetidos aos mesmos tratamentos térmicos. Em relação ao valor de dureza, sua comparação foi realizada em relação aos valores máximos que a norma estipula e não deve ser interpretado como menor que o esperado.

Tabela 4.4. Propriedades mecânicas da liga em estudo após o tratamento térmico de normalização e revenimento.

	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Alongamento total (%)	Dureza (HV)
9CrMoWV	459,7 ± 2,7	646,4 ± 21,5	19,3 ± 0,9	231 ± 7,9
ASTM A182 F/P91	415 (mín)	585 (mín)	20 (mín)	≈261 (máx)
ASTM A182 F/P92	440 (mín)	620 (mín)	20 (mín)	≈284 (máx)

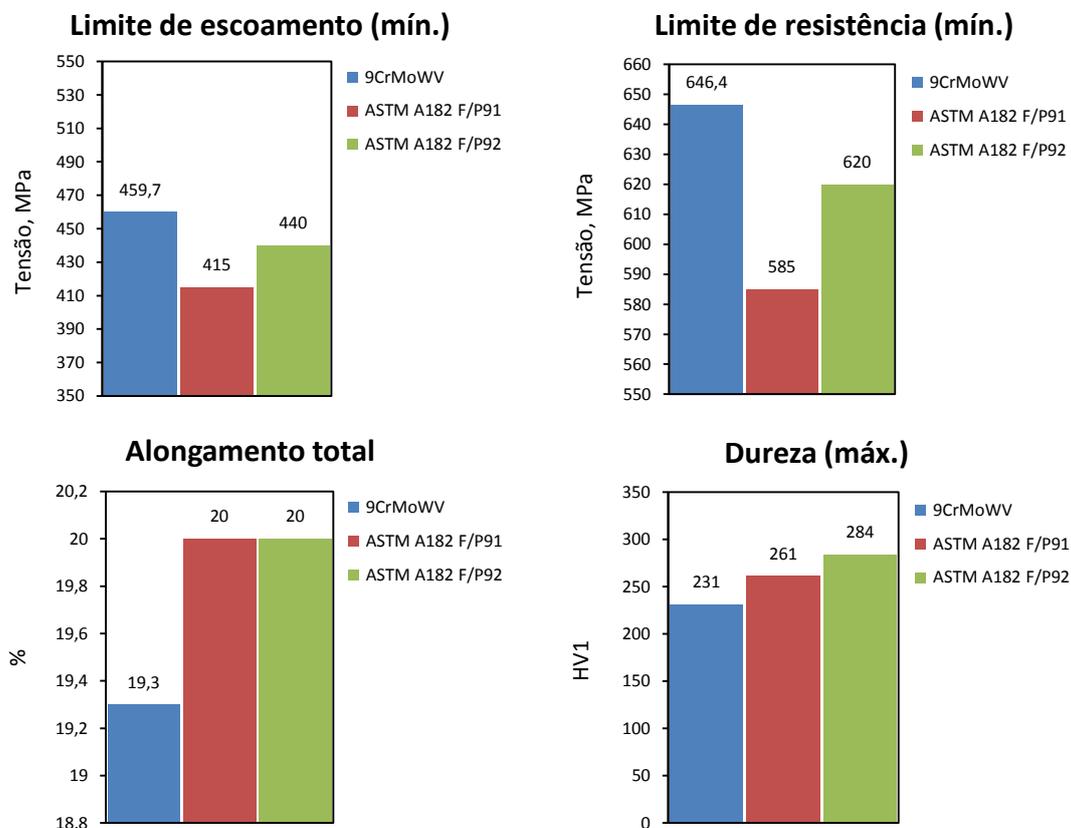


Figura 4.5. Gráficos comparativos dos resultados obtidos com os valores limites recomendados pela norma ASTM A182 [42].

Esse comparativo se justifica pela possibilidade de se avaliar o comportamento mecânico da liga projetada frente aos tratamentos térmicos clássicos sugeridos. Neste contexto os resultados obtidos mostram que a liga projetada superou os requisitos mínimos de resistência mecânica indicados pela norma para aços da mesma família. Porém, o alongamento obtido na ruptura se mostrou cerca de 4% inferior quando se compara aos requisitos indicados pela norma.

No entanto, os resultados obtidos se mostraram consideravelmente inferiores quando comparados a alguns trabalhos da literatura. A tabela 4.5 relaciona alguns valores de propriedades mecânicas para o aço F/P92 reportados pela literatura após tratamentos térmicos semelhantes. Por sua vez a figura 4.6 estabelece um comparativo entre os limites de escoamento e de resistência encontrados nestes trabalhos com os resultados obtidos para o presente trabalho.

Tabela 4.5. Propriedades mecânicas reportadas pela literatura para o aço F/P92 a temperatura ambiente.

	Composição química resumida (%p)							MO _{eq}	Trat. Térmicos		0,2% LE MPa	LR MPa	Along. %
	C	Cr	Mo	W	Ni	V	Nb		Norm.	Revnto.			
9CrMoWV	0,06	9,80	0,71	1,56	0,19	0,23	0,05	1,49	1070°C 2 horas	770°C 2 horas	460	646	19,3
[77]	0,11	8,96	0,47	1,84	0,06	0,20	0,07	1,39	1065°C 2 horas	770°C 2 horas	528	690	24
[112]	0,13	9,5	0,60	2,00	0,04	0,25	0,09	1,60	1150°C 30 min	720°C 10 horas	534	704	9,2
[40]	0,10	9,0	0,50	1,8	-	0,20	0,06	1,40	1050°C 1 hora	750°C 1 hora	755	908	16,4
[88]	0,11	9,26	0,42	1,67	0,17	0,16	0,06	1,26	1070°C 2 horas	780°C 2 horas	477	662	25

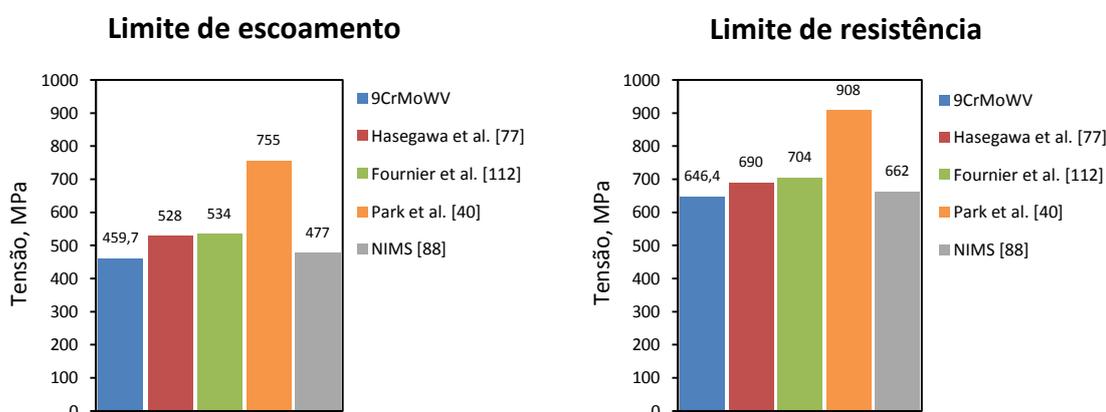


Figura 4.6. Comparativo dos resultados reportados pela literatura para o limite de escoamento e de resistência do aço F/P92 com os resultados obtidos nas amostras ensaiadas.

Como discutido anteriormente, durante o projeto da liga em estudo foi idealizado manter o molibdênio equivalente bem próximo àquele dito como ideal para resistência mecânica, para contrabalancear uma possível redução dessas propriedades em virtude do menor teor de carbono. No entanto, os resultados dispostos na tabela 4.5 para os limites de escoamento e de ruptura, apontam que o balanço na composição química deste trabalho não foi suficiente em relação ao reportado pela literatura, apesar de atenderem aos requisitos estabelecidos pela norma vigente.

Cabe destacar também que, nesta comparação, a ductilidade da amostra em estudo se mostra na média dos valores apresentados na tabela 4.5, este fato revela que o valor obtido não deve ser desprezado apesar de abaixo do recomendado pela norma. Neste caso, mais uma vez, o efeito da composição química experimental da amostra em estudo não pode ser descartado, sobretudo em relação ao seu papel sobre a movimentação das discordâncias.

Em seu trabalho, Ferreira [49] avaliou a resistência mecânica de amostras com a mesma composição química do aço em estudo, submetidas a diferentes tratamentos térmicos de normalização e não observou alterações significativas nas propriedades mecânicas como pode ser visto na figura 4.7. Por sua vez Park *et al.* [40], mostra o papel da composição química ao avaliar o efeito das adições de W em substituição aos teores de Mo nos aços da família 9Cr-Mo, ao relatar que a medida que o teor de tungstênio é elevado os limites de escoamento e de ruptura também seguem a mesma tendência, em contrapartida a ductilidade decresce.

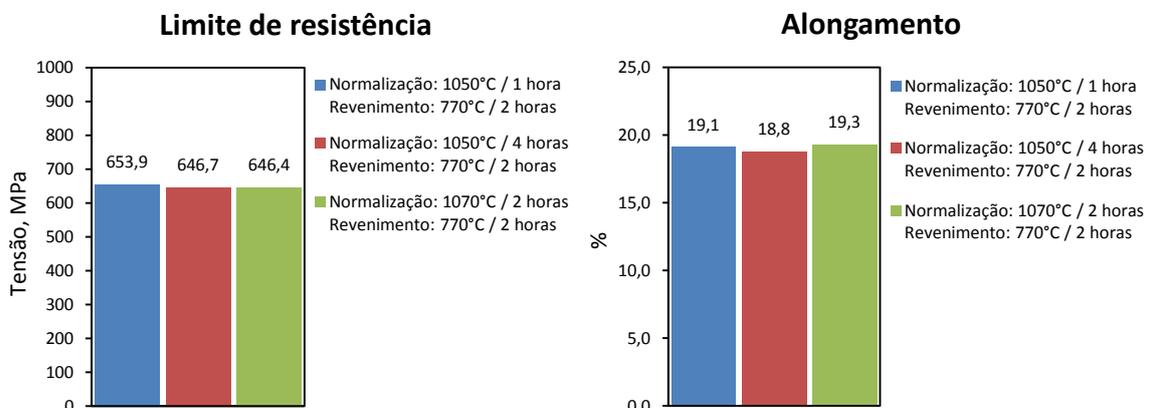


Figura 4.7. Efeito dos tratamentos térmicos aplicados sobre o limite de resistência e sobre o alongamento total em amostras de um aço 9CrMoWV. (Adaptado de [43])

Ao considerar os resultados acima citados, pode-se inferir que o efeito da composição química sobre as propriedades mecânicas a temperatura ambiente em aços da família Cr-Mo será mais evidente quando comparado ao efeito dos tratamentos térmicos. De fato, o presente trabalho envolve uma liga com composição química experimental submetida a tratamentos térmicos clássicos e era de se esperar tal comportamento.

Neste contexto, ao comparar as propriedades mecânicas obtidas para a liga em estudo em relação àquelas reportadas para outras composições da mesma classe de aços, deve-se sempre considerar, além do efeito do baixo carbono e do Mo_{eq} ora discutidos, o efeito do Cr_{eq} , que neste trabalho se encontra acima daquele reportado pela literatura para obtenção de uma microestrutura com ausência de ferrita- δ .

4.2. Caracterização das juntas soldadas sem TTPS

4.2.1. Análise macrográfica

Após a soldagem e corte das amostras, foi realizada uma avaliação das juntas soldadas através de macrografias óticas a fim de verificar possíveis defeitos de soldagem. Em algumas amostras foram observados defeitos como vazios de pequeno diâmetro, muito provavelmente decorrente de inclusões oriundas do processo manual de soldagem. No entanto, de acordo com o indicado pela norma ASME Seção VIII [113] estes defeitos não configuram risco em potencial para as juntas soldadas.

Para a avaliação macrográfica foram selecionadas duas amostras constituídas de cortes transversais ao cordão de solda, conforme indicado na seção 3 pela figura 3.12. Uma vez lixadas e polidas, as amostras foram atacadas com reagente Villela. Após esta etapa foi possível identificar as três principais regiões da junta soldada, metal base (MB), zona termicamente afetada (ZTA) e metal de solda (MS), bem como a presença de defeitos ao longo de algumas amostras como mostram as figuras 4.8 e 4.9. Mais além, a análise macrográfica também permitiu realizar medidas do tamanho da ZTA, como apresentado na figura 4.10.



Figura 4.8. Macrografia da seção transversal da amostra JST3-1. Nota-se a ausência de defeitos na junta soldada.

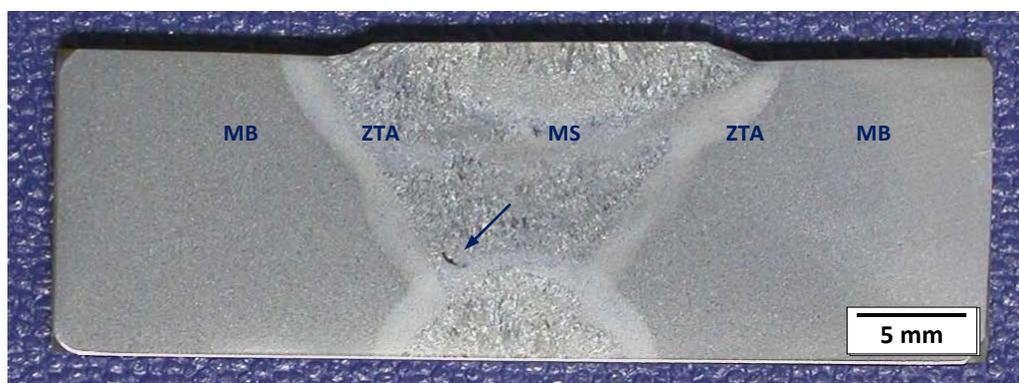


Figura 4.9. Macrografia da seção transversal da amostra JST3-2, onde além das regiões da junta soldada observa-se um pequeno defeito (indicado pela seta).

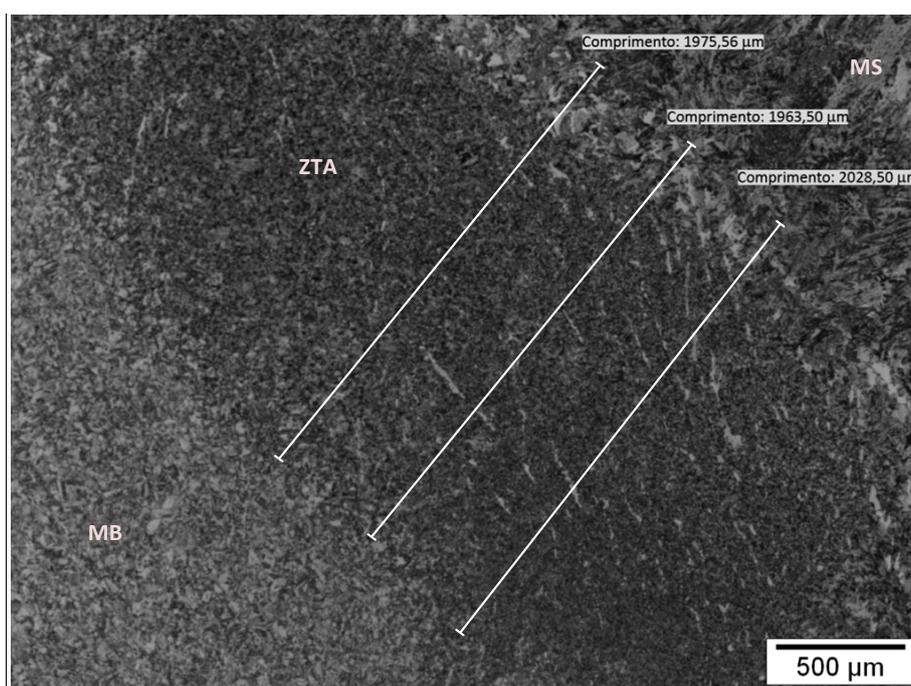


Figura 4.10. Macrografia da ZTA indicando um tamanho médio aproximado de 2 mm para esta região. Essa medida se justifica pela dimensão restrita dos corpos de prova para a soldagem.

4.2.2. Análise por microscopia de luz visível

A análise por microscopia de luz visível permitiu, de forma sistêmica, identificar e analisar as alterações sofridas pela microestrutura durante a soldagem após o aquecimento a temperaturas da ordem de A_{C1} e A_{C3} , sobretudo em relação à perda da microestrutura original nas adjacências do cordão de solda e a formação do gradiente microestrutural que se estende do metal de solda em direção ao metal base. As figuras 4.11 a 4.14 apresentam as micrografias das regiões e das principais sub-regiões das juntas soldadas na condição sem TTPS. A partir da análise das imagens foi possível verificar a distribuição dos precipitados no metal base, as alterações na microestrutura (sobretudo na ZTA) e a presença da fase ferrita- δ também no metal de solda.

O comportamento do metal base, figura 4.11, frente ao processo de soldagem não foi diferente do esperado, tanto em relação à precipitação nos contornos de ripa da martensita quanto nos contornos de grão da austenita prévia e da ferrita- δ não houve nenhuma alteração aparente. A literatura reporta que esta precipitação é composta principalmente por finos carbeto do tipo $M_{23}C_6$ e deve ser atribuída a ela a estabilidade dessa região mesmo após longo tempo de exposição às temperaturas de operação [100,110].

O metal de solda, figura 4.14, apresentou uma microestrutura bruta de fusão típica de juntas após a soldagem, marcada pela presença de grãos colunares e grandes pacotes de martensita. Por esta análise não se pode afirmar que houve precipitação nessa região, mas foi observada a presença de ferrita- δ , que deve ser associada à composição química do consumível utilizado como reporta a literatura para aços desta família [6,18,33,63].

Na região de grãos finos, figura 4.12, foi observada uma microestrutura composta de grãos finos de austenita e menor presença de ferrita- δ , finos pacotes de martensita sem a presença de ripas e precipitação uniforme ao longo dos contornos de grão da austenita e da ferrita- δ . Por sua vez, a região de grãos grosseiros, figura 4.13, é marcada por microestrutura composta por grãos coalescidos de austenita e grosseiros de ferrita- δ . De uma forma geral, não se pode inferir claramente, nessa análise por microscopia de luz visível, sobre o tamanho dos precipitados, contudo sua distribuição permanece aparentemente uniforme ao longo das regiões da junta soldada.

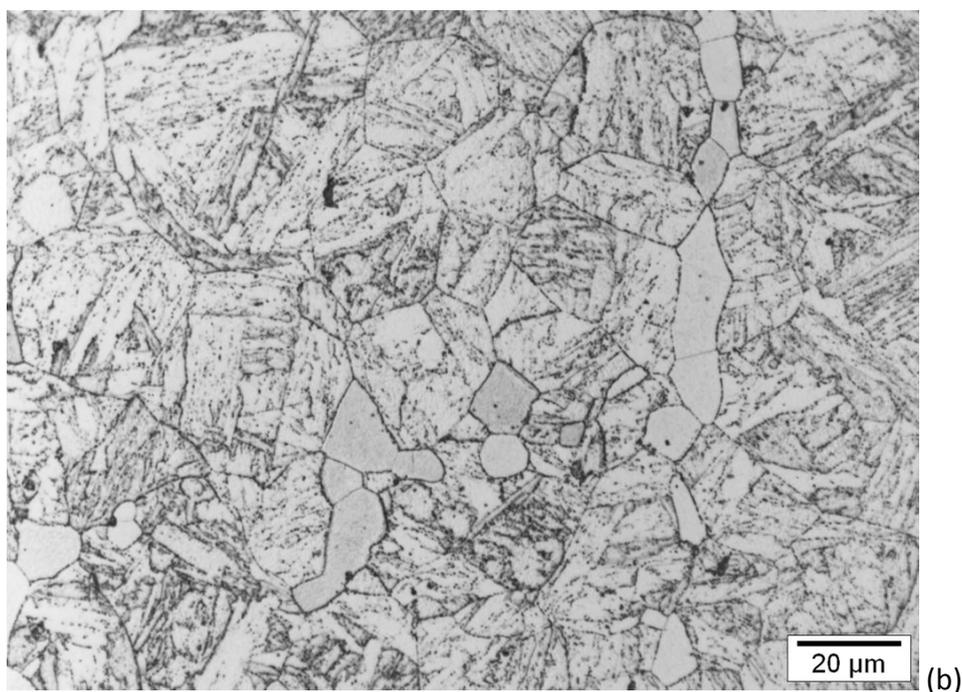
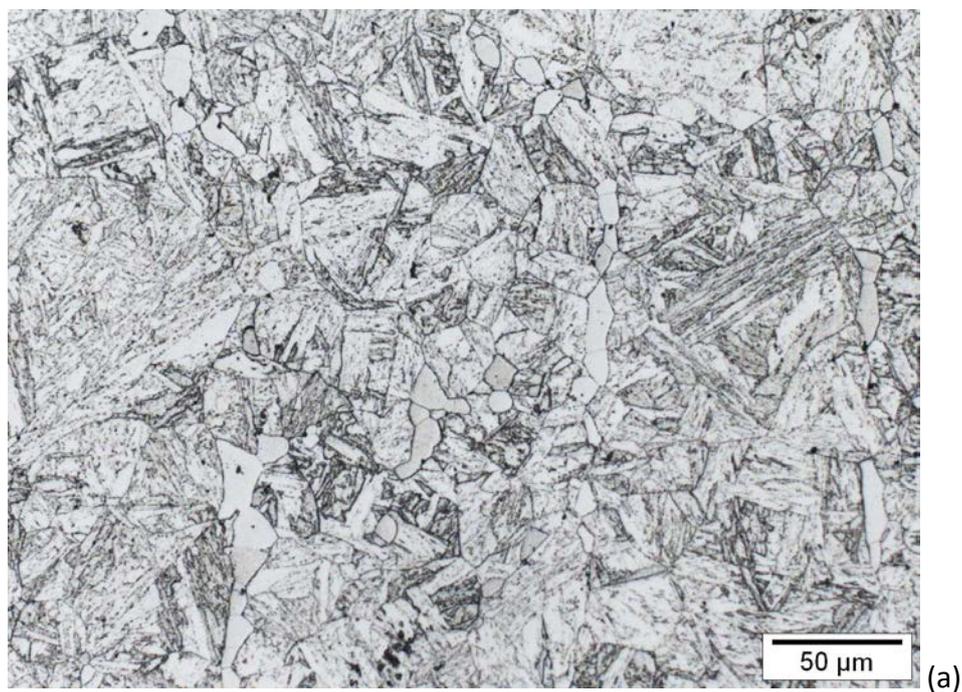
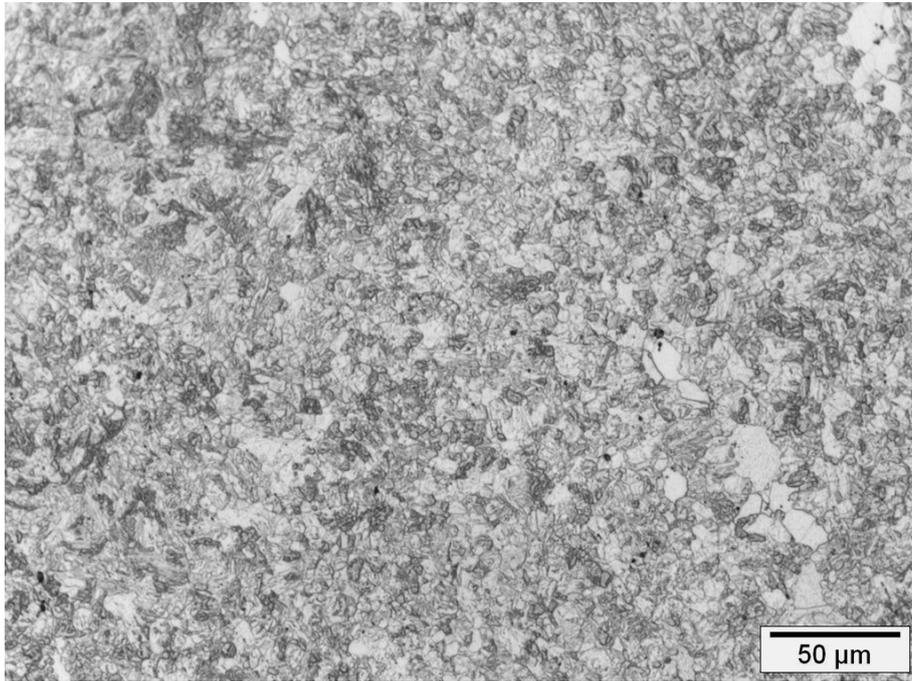
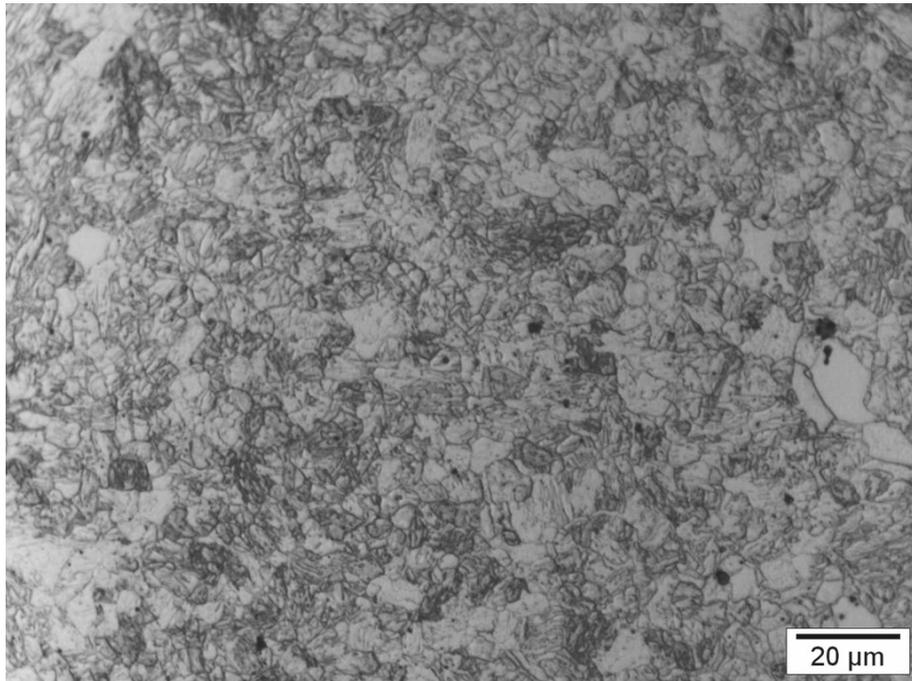


Figura 4.11. Micrografias obtidas em microscópio de luz visível do metal de base, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Observa-se a presença de ferrita- δ e a precipitação preferencial ao longo dos contornos de ripa da martensita e ao longo dos contornos de grão da austenita prévia e ferrita- δ .

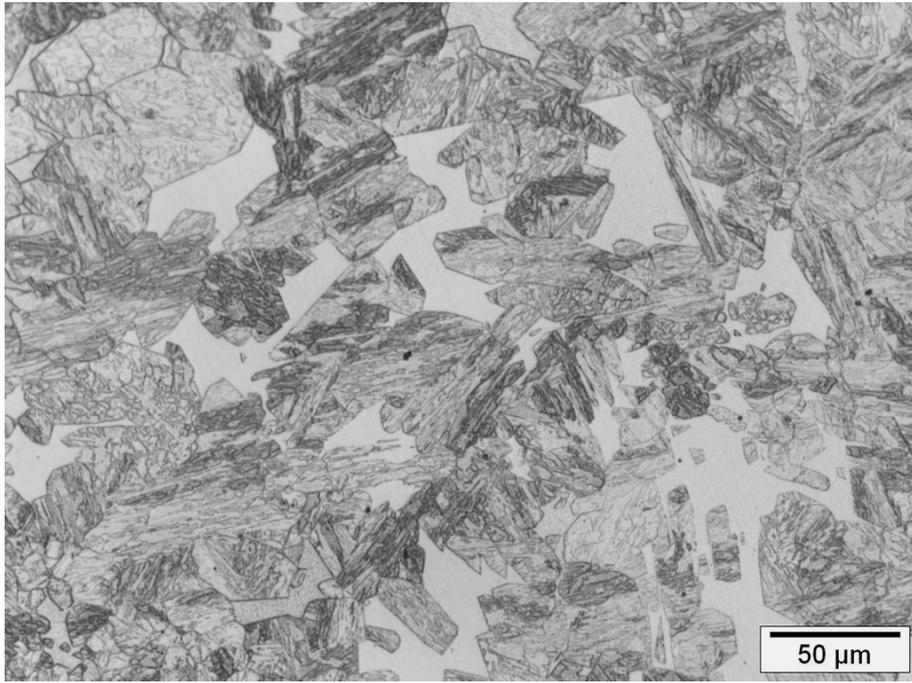


(a)

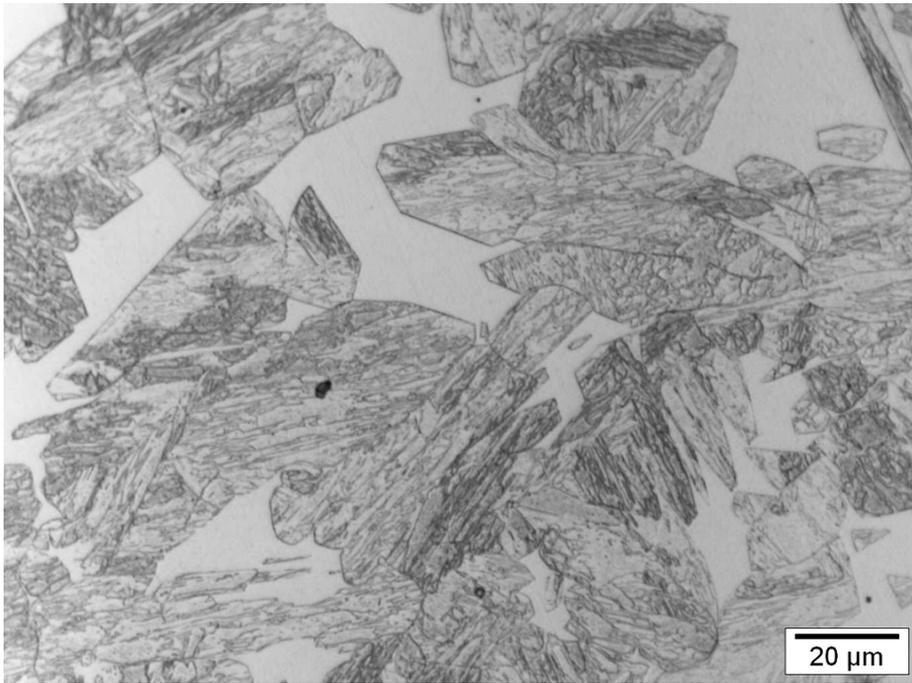


(b)

Figura 4.12. Micrografias obtidas em microscópio de luz visível da região de grãos finos da ZTA, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Observa-se o efeito do aquecimento a temperaturas da ordem de A_{C3} durante a soldagem, dando origem a uma microestrutura martensítica composta de grãos finos de austenita e menor presença de ferrita- δ .

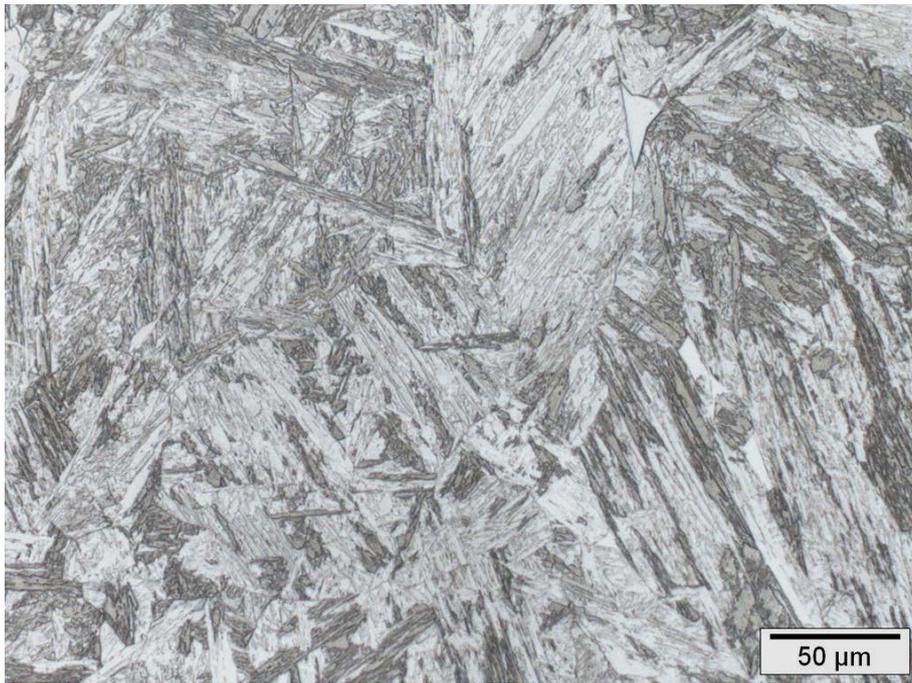


(a)



(b)

Figura 4.13. Micrografias obtidas em microscópio de luz visível da região de grãos grosseiros da ZTA, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Observa-se o efeito do aquecimento a temperaturas acima de A_{C3} durante a soldagem, dando origem a uma microestrutura martensítica composta por grãos coalescidos de austenita e presença de grandes blocos de ferrita- δ .



(a)



(b)

Figura 4.14. Micrografias obtidas em microscópio de luz visível do metal de solda, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Microestrutura composta por grandes grãos colunares de martensita e alguma fração volumétrica de ferrita- δ .

4.2.3. Análise por microscopia eletrônica de varredura

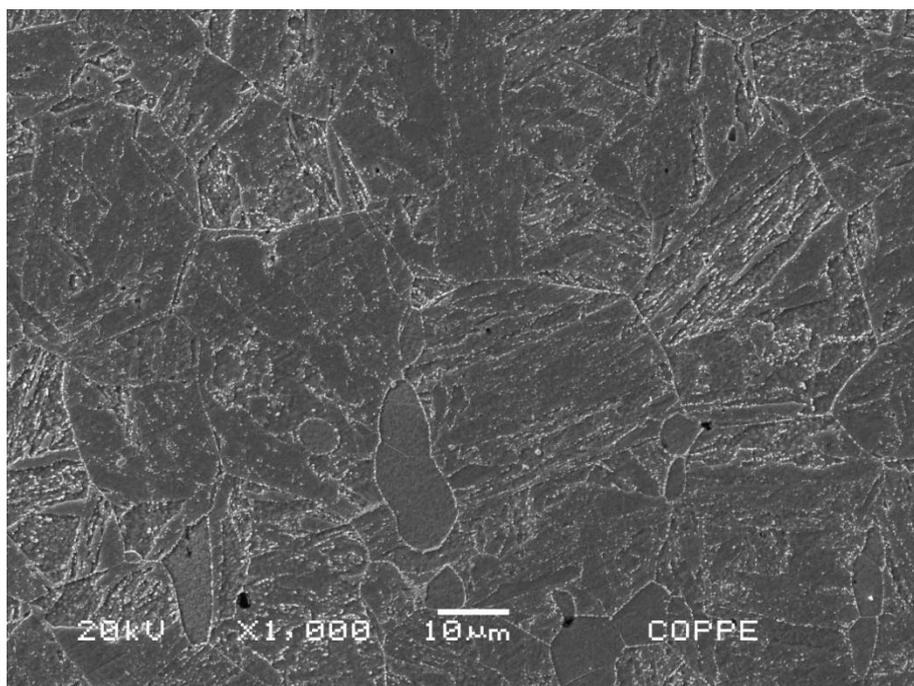
A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu uma avaliação mais clara das alterações sofridas pela microestrutura durante o processo de soldagem, sobretudo em relação à distribuição e tamanho dos precipitados presentes. Esse comportamento é apresentado pelas figuras 4.15 a 4.18 que trazem micrografias das regiões e sub-regiões das juntas soldadas na condição sem TTPS.

No metal base, figura 4.15, em relação à análise por luz visível, é possível observar mais claramente a precipitação fina e bem distribuída ao longo dos contornos de ripa da martensita e dos contornos de grão da austenita prévia e da ferrita- δ . Contudo, não foi possível por esta análise, verificar a presença de precipitados no interior dos grãos de ferrita- δ , tampouco no interior das ripas de martensita, apesar dessa precipitação ser reportada pela literatura para aços dessa família [54,74,95,109].

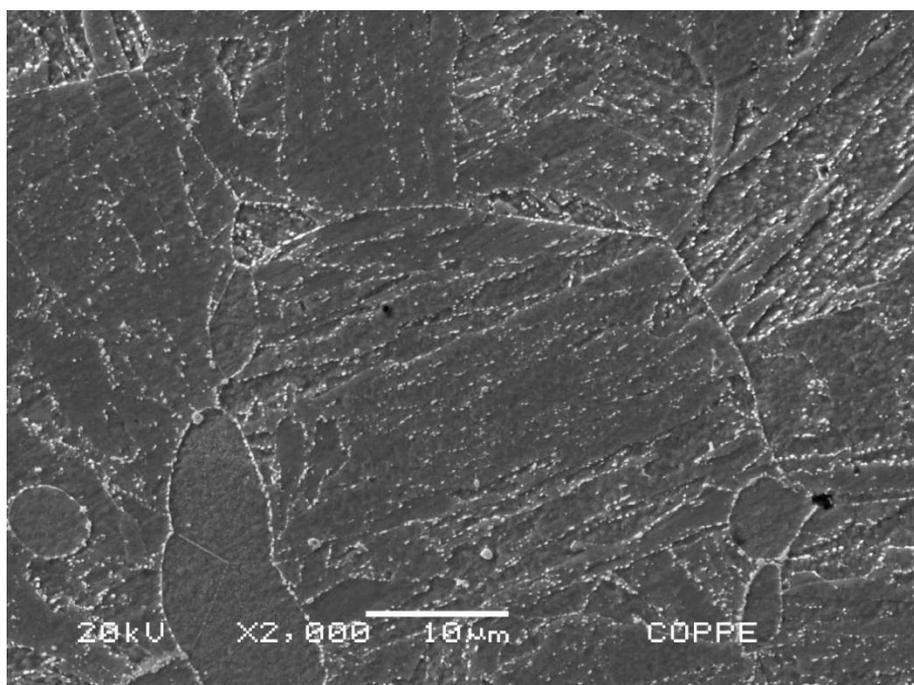
Na região da ZTA, figuras 4.16 e 4.17, as micrografias revelam que houve algum coalescimento dos precipitados, principalmente os do tipo $M_{23}C_6$, na região de grãos finos da ZTA e que a presença destes precipitados coalescidos está mais concentrada nos contornos de grão. Nota-se também a ausência de ferrita- δ e a perda parcial da morfologia de ripas da martensita nessa região.

Abe *et al.* [102], utilizando tratamentos térmicos e condições de soldagem semelhantes às deste trabalho, relata que a região de grãos finos, devido ao aquecimento a temperaturas da ordem de A_{C3} , sofre alterações mais acentuadas relacionadas à recuperação das discordâncias (não ocorrendo de forma homogênea) e ao coalescimento dos precipitados do tipo $M_{23}C_6$. Este cenário favorece a alta susceptibilidade dessa região a trincas do tipo IV em juntas soldadas dos aços 9-12% Cr-Mo quando em regime de fluência, sobretudo a baixas tensões de carregamento.

Ademais na região de grãos grosseiros, figura 4.17, mesmo sendo submetida a temperaturas elevadas durante a soldagem, após o resfriamento é possível observar uma fina precipitação oriunda provavelmente do revenimento provocado pela soldagem em multipasses [96,110]. O mesmo não pode ser dito com tanta clareza, por esta análise, sobre o metal de solda, figura 4.18, que mostra aparentemente uma ausência de precipitação após o processo de soldagem.

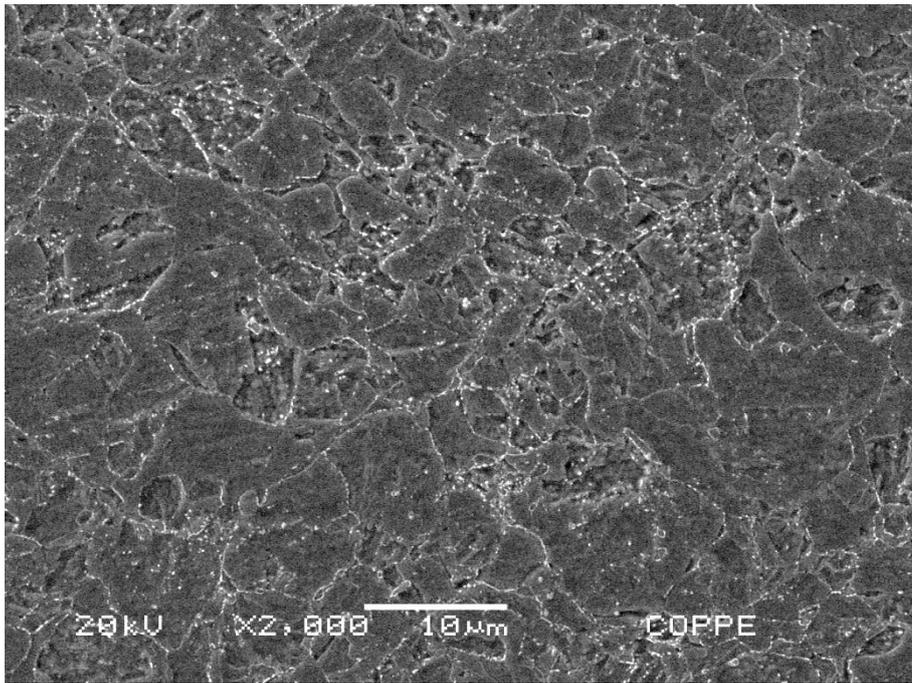


(a)

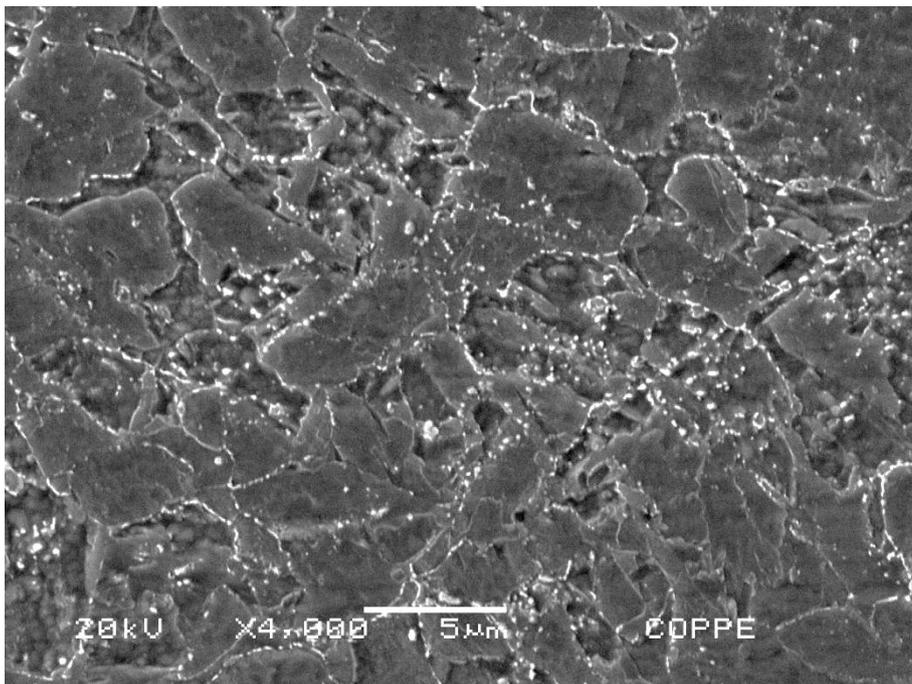


(b)

Figura 4.15. Micrografias obtidas por MEV do metal base. Aumento em (a), 1000X e em (b) 2000X. Não foi observada nenhuma alteração na precipitação, que se apresenta finamente dispersa ao longo dos contornos de ripa da martensita e dos contornos de grão da austenita prévia e ferrita- δ .

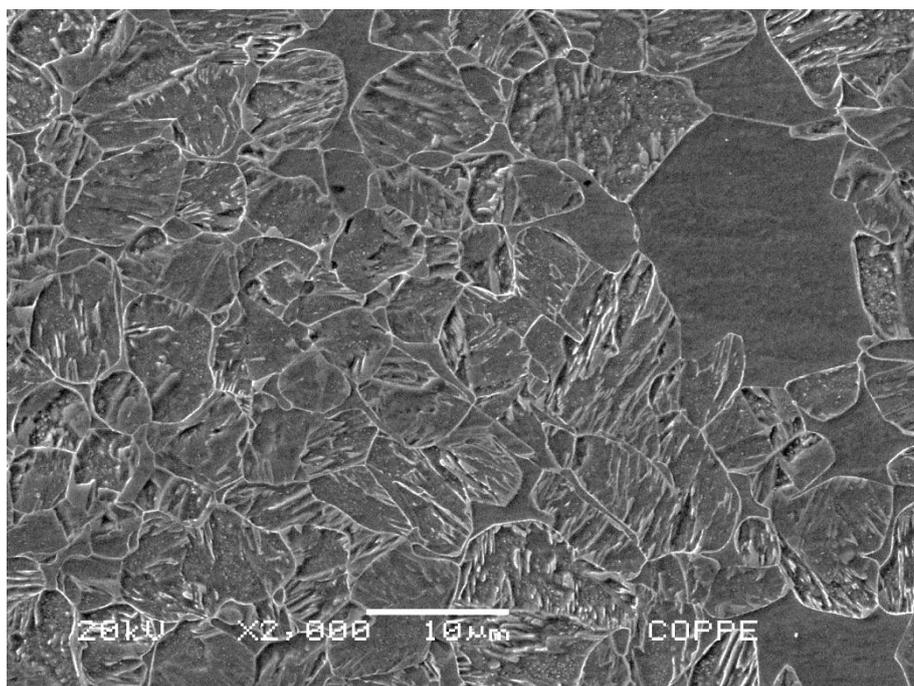


(a)

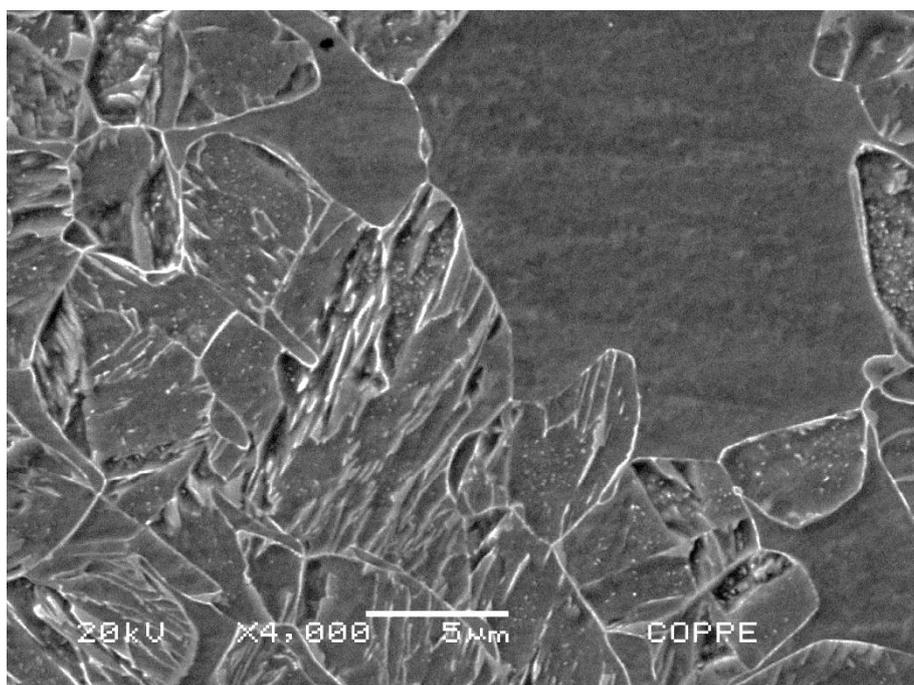


(b)

Figura 4.16. Micrografias obtidas por MEV da região de grãos finos da ZTA. Aumento em (a), 2000X e em (b) 4000X. Pode-se observar além da notória redução do tamanho de grão, uma mudança na morfologia da martensita, sem a estrutura de ripas. É notável também a presença de carbeto coalescidos, sobretudo nos contornos de grão da austenita.

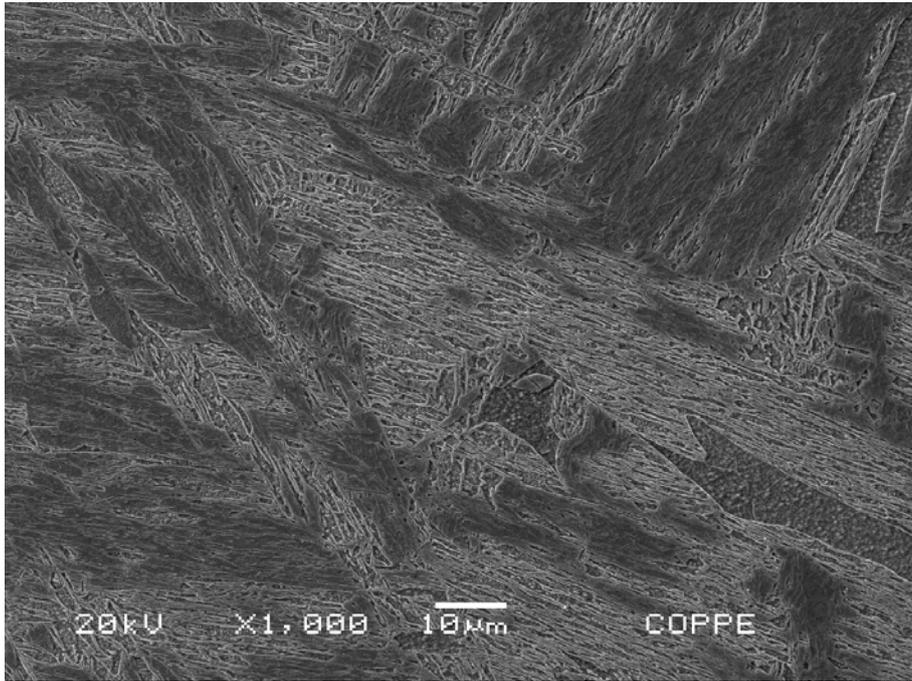


(a)

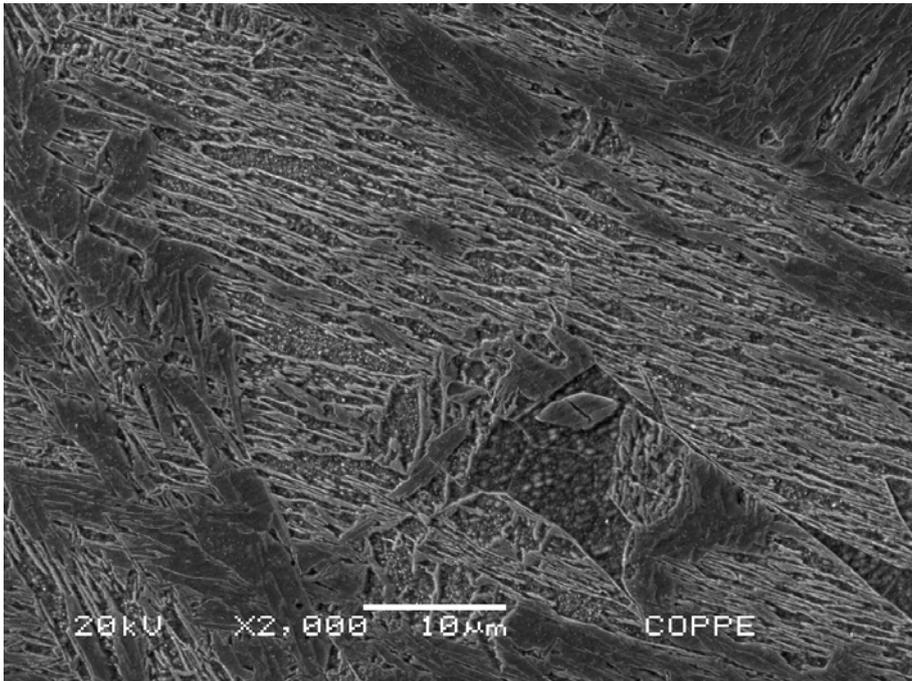


(b)

Figura 4.17. Micrografias obtidas por MEV da região de grãos grosseiros da ZTA. Aumento em (a), 2000X e em (b) 4000X. Observam-se grãos coalescidos de austenita e a dissolução dos precipitados e grandes blocos de ferrita- δ .



(a)



(b)

Figura 4.18. Micrografias obtidas por MEV metal de solda. Aumento em (a), 1000X e em (b) 2000X. Microestrutura composta por grandes grãos colunares de martensita, presença mínima de precipitação e alguma fração volumétrica de ferrita- δ .

4.2.4. Perfil de dureza

A associação das regiões e sub-regiões de juntas soldadas a perfis de dureza têm sido reportada pela literatura como um indicativo simples e direto das mudanças microestruturais que ocorrem durante o processo de soldagem. Neste contexto foi determinado o perfil de dureza da junta soldada na condição sem TTPS cujos resultados estão dispostos na tabela 4.6 ilustrados pela figura 4.19.

Tabela 4.6. Ensaios de microdureza Vickers da junta soldada na condição sem TTPS, com carga de 0,1 kgf e tempo de indentação de 15 s

Indentação	Topo			Meio			Raiz		
	Posição em relação à linha de fusão (mm)	Dureza HV 0,1		Posição em relação à linha de fusão (mm)	Dureza		Posição em relação à linha de fusão (mm)	Dureza	
1	-7,5	227,9		-8,1	225,3		-8,1	220,5	
2	-6,5	238,5	MB	-7,1	242,3	MB	-7,1	242,9	MB
3	-5,5	248,7		-6,1	237,7		-6,1	245,1	
4	-4,5	231,9		-5,1	235,9		-5,1	233,8	
5	-3,5	238,5	ZTA	-4,1	233,9	ZTA	-4,1	239,5	ZTA
6	-2,5	231,0		-3,1	223,6		-3,1	230,3	
7	-2,0	304,8		-2,1	199,4		-2,1	202,2	
8	-1,5	407,2	MS	-1,6	242,5	MS	-1,6	245,8	MS
9	-1,0	422,1		-1,1	294,2		-1,1	331,1	
10	-0,5	416,8		-0,6	323,1		-0,6	367,0	
11	0,0	454,4		-0,1	322,6		-0,1	412,1	
12	0,5	443,3		0,4	352,2		0,4	473,2	
13	1,5	487,3		1,4	364,4		1,4	478,4	
14	2,5	448,7		2,4	360,0		2,4	493,0	
15	3,5	436,7		3,4	364,7		3,4	443,6	

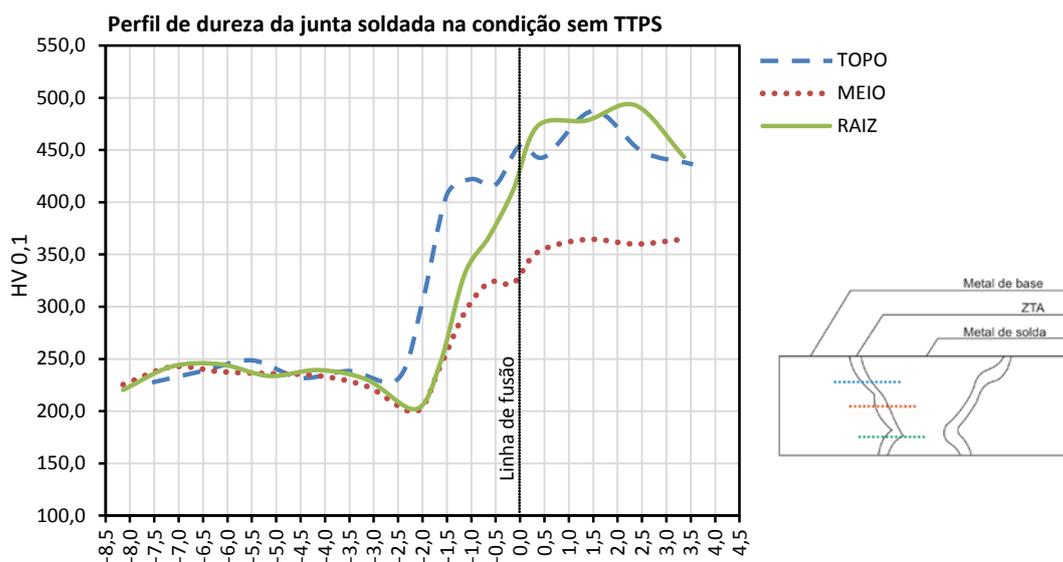


Figura 4.19. Perfil de dureza junta soldada na condição sem TTPS, nas regiões de topo, meio e raiz.

A partir do perfil de dureza obtido, pode inferir que a dureza do metal base não sofreu alterações, corroborando a caracterização microestrutural. No entanto a medida que se avança na direção da linha de fusão verifica-se que o perfil de dureza das amostras sofre alterações consideráveis.

A aproximadamente 2 mm da linha de fusão observa-se, quando comparado ao metal base, um ligeiro decréscimo no valor da dureza o qual deve ser associado à formação da zona de amolecimento. Vários autores relatam que essa região é formada na região submetida ao pico de temperatura em A_{C1} durante a soldagem, ou seja, entre a ZTAIC e ZTAGF [18,96,100,115]. Segundo Raj *et al.* [18], apesar da redução do grão da austenita prévia, a menor resistência mecânica dessa região deve ser associada principalmente ao coalescimento dos precipitados e da dissolução da subestrutura de discordâncias antes presente na martensita.

Ao contrário na região de grãos grosseiros, a medida que se aproxima mais da linha de fusão, observa-se um aumento significativo da dureza que, conforme relata Laha *et al.* [115] pode ser associado à fina reprecipitação dos carbeto, até então dissolvidos durante a soldagem, que vão estabilizar as ripas da martensita recém transformada. Cerjak *et al.* [11], relata que essa região, adjacente à linha de fusão, experimenta temperaturas relativamente altas a ponto de solubilizar todos aqueles precipitados que antes poderiam limitar o crescimento de grão da austenita. Como consequência apresentará valores de dureza elevados e baixa tenacidade o que pode favorecer a formação de trincas de reaquecimento em juntas soldadas quando submetidas ao regime de fluência.

De fato o comportamento acima descrito mostra que, apesar da composição química experimental das amostras em estudo, os valores de dureza obtidos no metal base e na ZTA na condição sem TTPS, não se apresentaram diferentes daqueles reportados pela literatura para juntas soldadas de aços comerciais da mesma família [18,96,97,103,115].

A mesma interpretação pode ser estendida ao metal de solda, que apresentou valores consideravelmente elevados (acima de 420 HV 0,1 em algumas regiões), esse fato ressalta a necessidade do TTPS para redução da dureza das juntas soldadas deste trabalho, mesmo com projeto de liga contendo menor teor de carbono.

Em relação a influência da sequência de soldagem em multipasses não foi verificada diferença significativa entre os perfis de dureza do topo, meio e raiz. Pode-se inferir somente que o efeito de revenimento dos passes subsequentes do topo e da raiz resultou em uma dureza ligeiramente menor no centro das juntas soldadas.

4.3. Caracterização das juntas soldadas após TTPS

4.3.1. Análise por microscopia de luz visível

Tanto a caracterização microestrutural quanto a determinação do perfil de dureza, das juntas soldadas na condição sem TTPS apontaram que a redução do teor de carbono projetada não foi suficiente a ponto de eliminar a necessidade de submeter as amostras deste trabalho ao tratamento térmico pós soldagem. Para tanto foram utilizadas as recomendações do fabricante do consumível, com taxas de aquecimento e resfriamento controladas e patamar a 760°C por 4 horas.

O aquecimento a esta temperatura garantiria a transformação completa da austenita e a reprecipitação dos carbeto dissolvidos durante a soldagem além de elevar a tenacidade das juntas soldadas, sobretudo na região de grãos grosseiros e no metal de solda. No entanto deve-se considerar que toda a junta está sendo aquecida a uma temperatura significativa e os efeitos deste tratamento poderão ser sentidos no metal base em relação à evolução dos carbeto até então presentes.

Cerjak *et al.* [11], ao avaliar o efeito do TTPS sobre a região de grãos grosseiros em aços da família Cr-Mo relata que durante essa etapa a reprecipitação ocorre tanto nos contornos de grão quanto no interior dos grãos. Porém, enquanto no interior dos grãos ocorre uma dispersão bem fina dos precipitados, aumentando a resistência, nos contornos de grão, devido a alta difusividade, tem início o processo de coalescimento dos precipitados que conseqüentemente levará à redução do endurecimento por solução sólida.

As figuras 4.20 a 4.23 apresentam as micrografias do metal base e das demais regiões e sub-regiões da junta soldada na condição com TTPS. Nessa análise por microscopia de luz visível será possível observar as alterações provocadas pelo TTPS sobre a microestrutura, sobretudo em relação a precipitação na ZTA e no metal de solda.

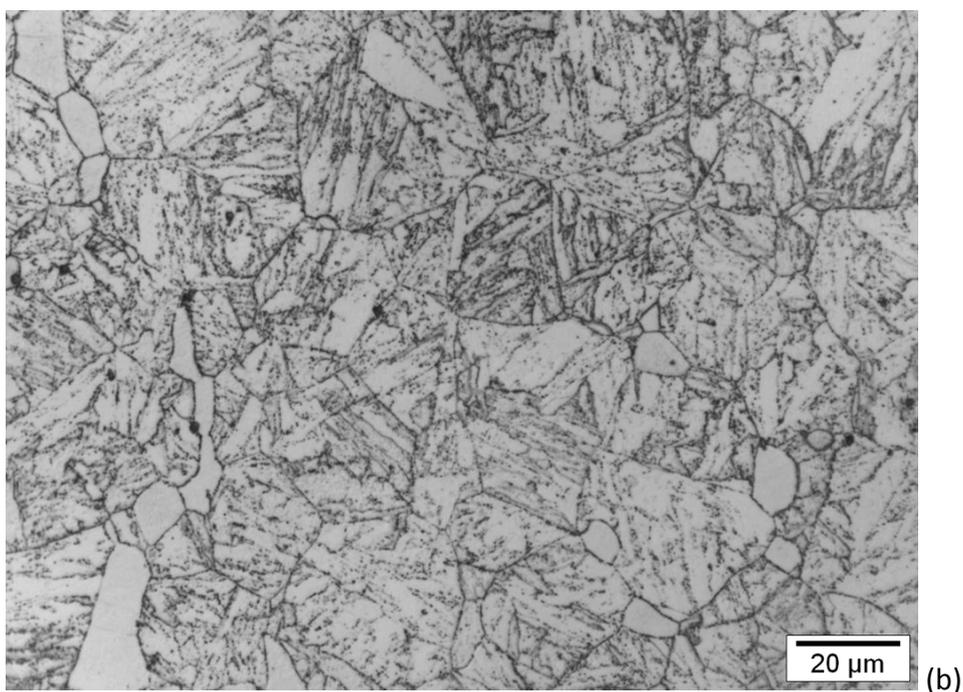
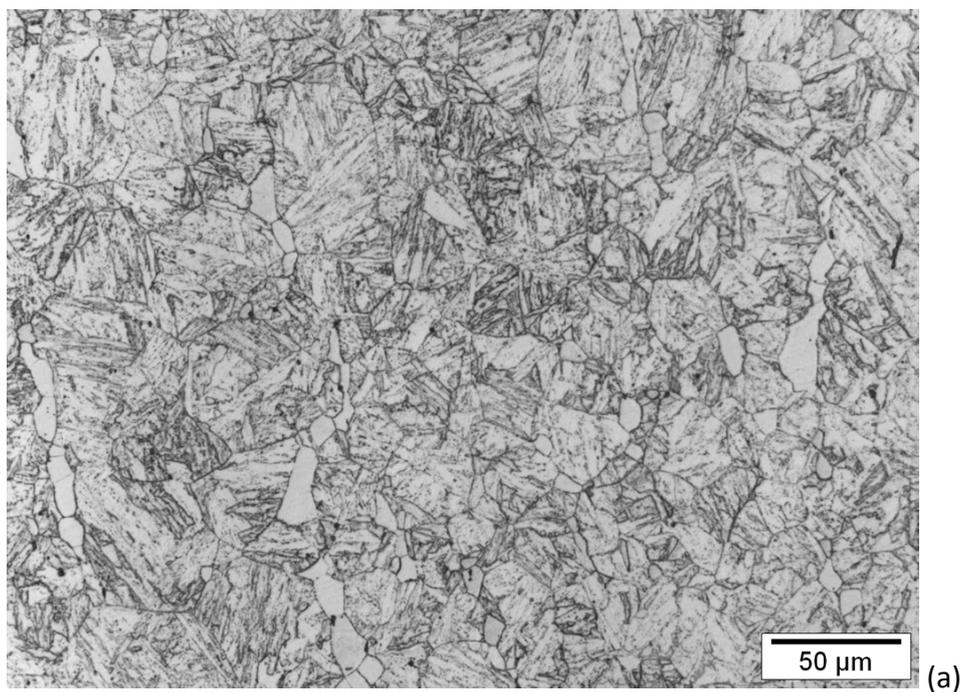


Figura 4.20. Micrografias obtidas em microscópio de luz visível do metal de base em amostra na condição após TTPS, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Observa-se no metal de base uma maior precipitação no interior dos grãos quando comparado ao material na condição sem TTPS. Não se pode, porém, inferir claramente sobre o tamanho dos precipitados por esta análise por luz visível.

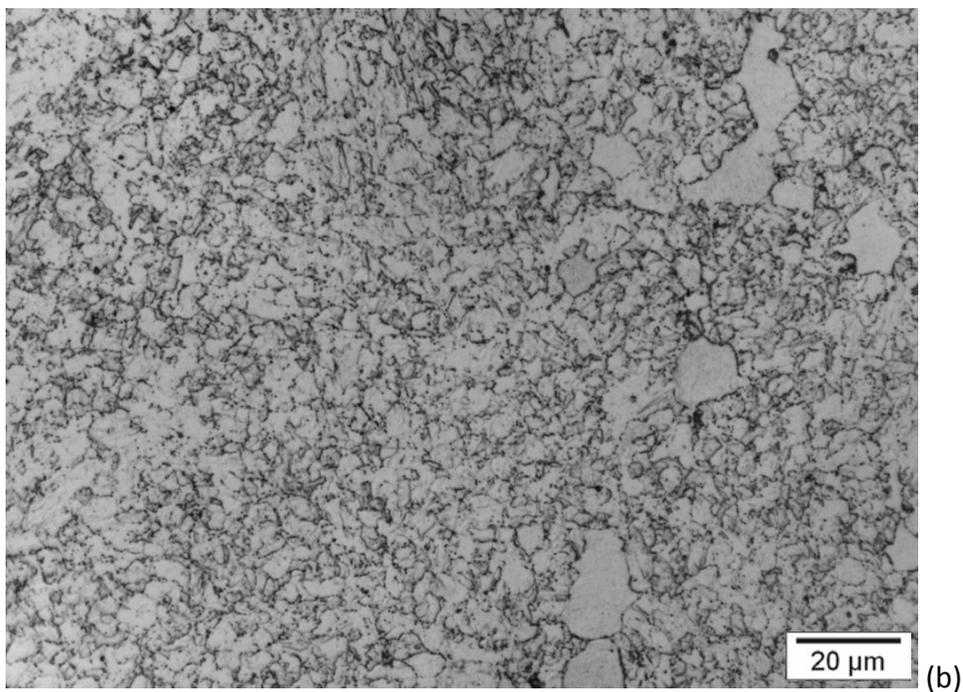
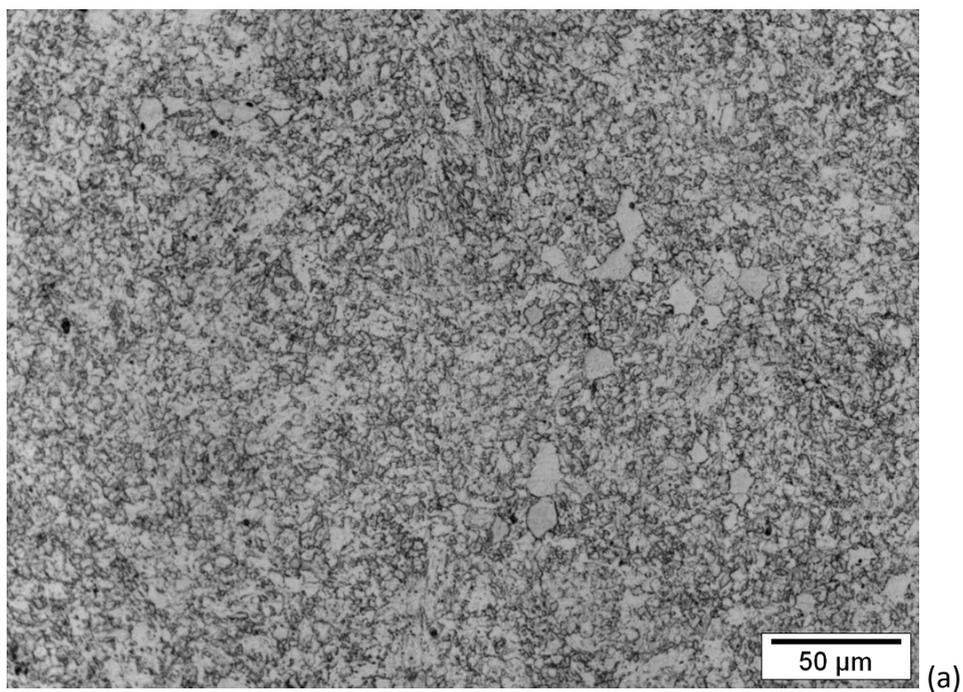


Figura 4.21. Micrografias obtidas em microscópio de luz visível da região de grãos finos da ZTA em amostra na condição após TTPS, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Observa-se um aumento considerável na precipitação e a presença de ferrita- δ , quando se compara à condição sem TTPS. No entanto, não se pode inferir claramente sobre o coalescimento dos precipitados por esta análise por microscopia de luz visível.

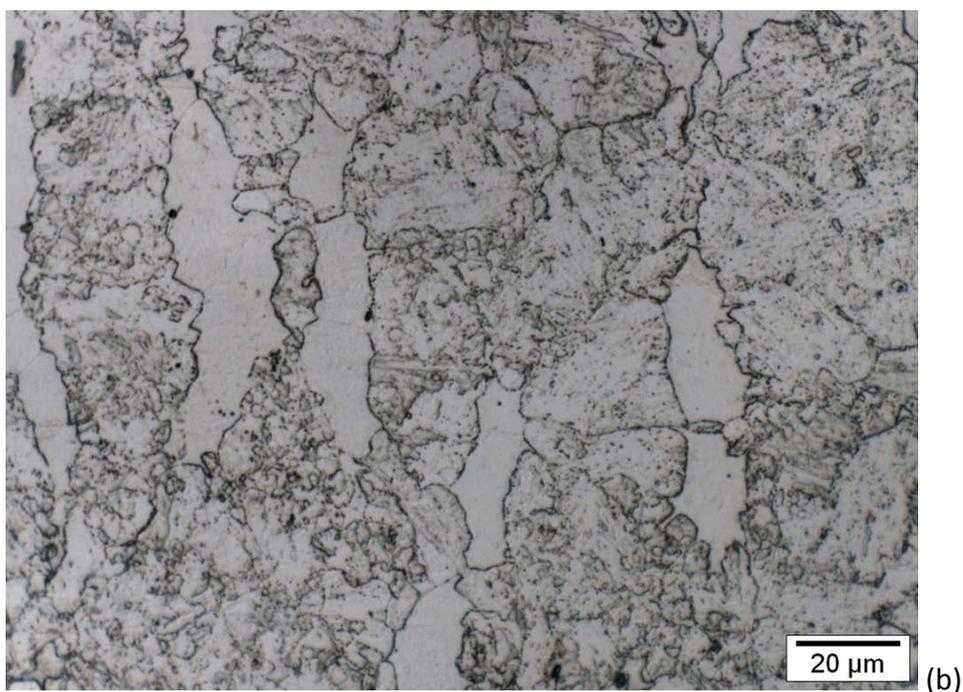
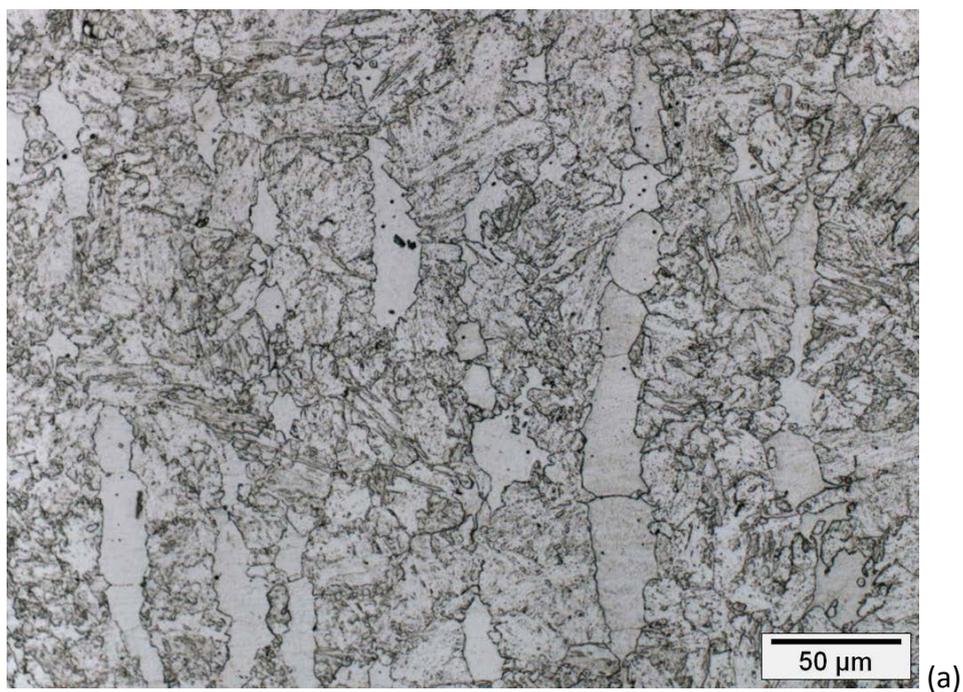


Figura 4.22. Micrografias obtidas em microscópio de luz visível da região de grãos grosseiros da ZTA em amostra na condição após TTPS, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Observa-se uma microestrutura mais uniforme e claramente revenida quando se compara à condição sem TTPS, pode-se dizer também que houve um aumento na precipitação ao longo dos contornos de grão. No entanto por esta análise, não se pode inferir claramente sobre a precipitação no interior dos grãos tampouco sobre o coalescimento destes precipitados.

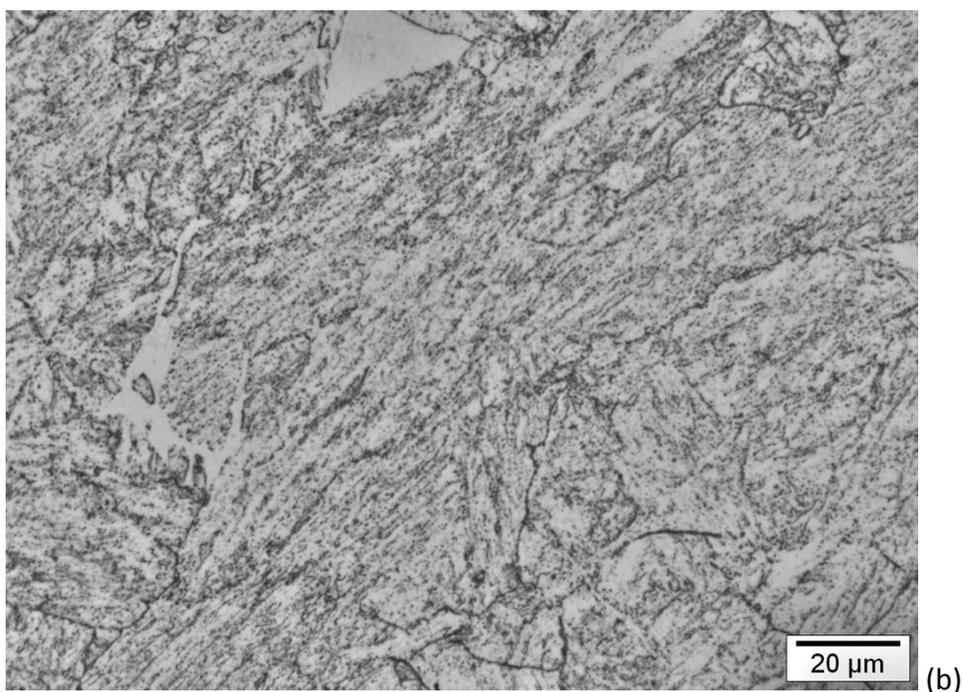
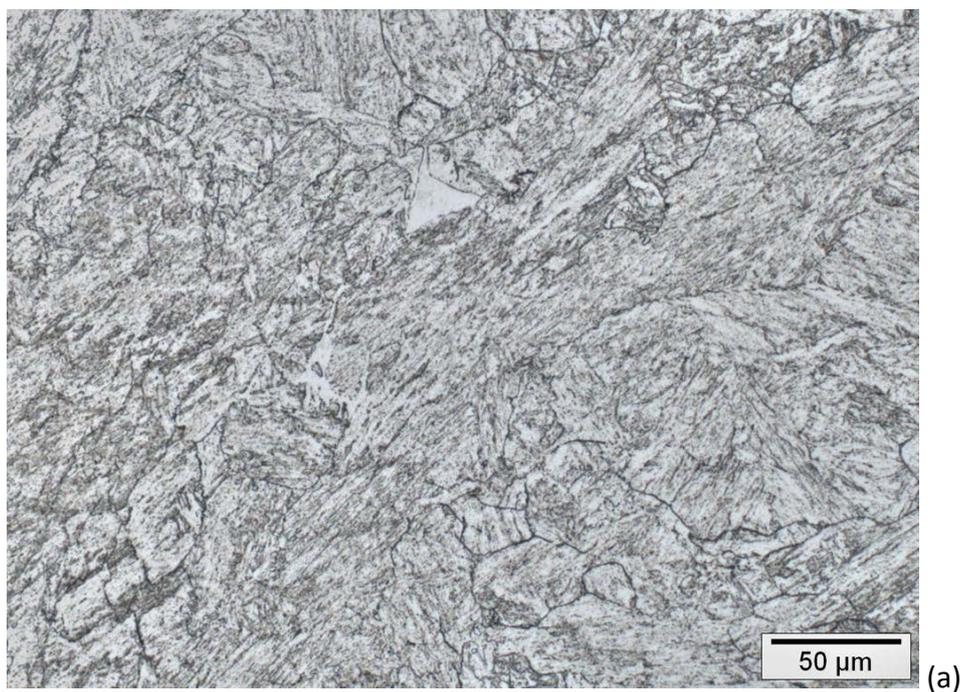


Figura 4.23. Micrografias obtidas em microscópio de luz visível do metal de solda em amostra na condição após TTPS, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Observa-se um aumento significativo na precipitação e uma microestrutura claramente revenida. Em relação à presença de ferrita- δ não houve nenhuma alteração quando se compra à condição sem TTPS.

A partir da análise por luz visível é possível dizer que após o TTPS não foi observada a presença de trincas que poderiam ser provocadas durante o tratamento térmico. Acerca da microestrutura, não foi possível observar, nesta análise, alterações significativas no coalescimento dos precipitados presentes ao longo das regiões e sub-regiões, contudo é possível observar que houve certa homogeneização da precipitação ao longo da junta soldada.

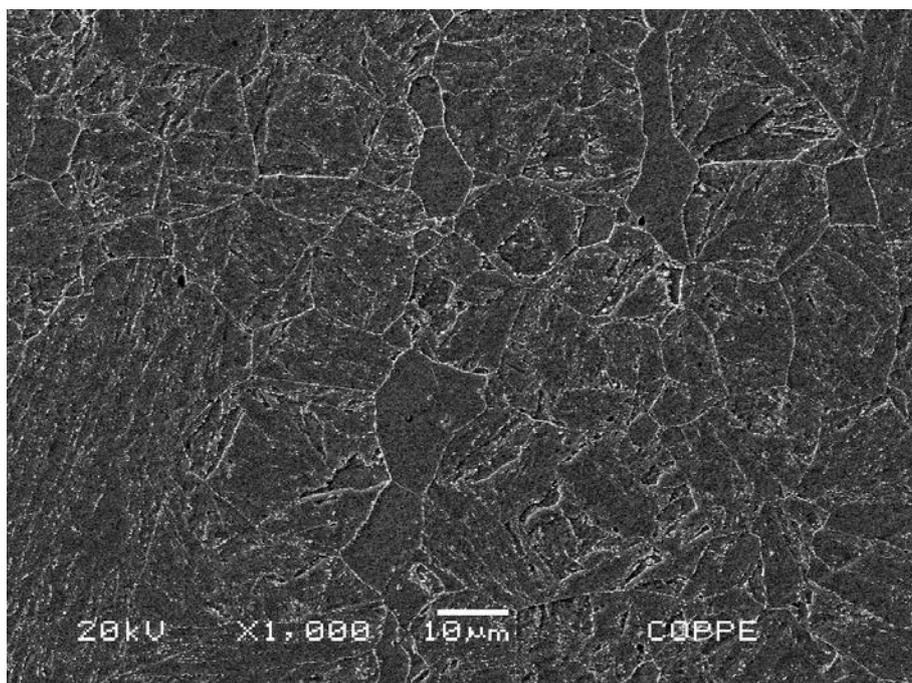
Foi identificado que as maiores alterações se concentraram nas regiões de grãos grosseiros e no metal de solda, sobretudo em relação ao revenimento e a reprecipitação após o TTPS. Essas regiões, antes deste tratamento térmico apresentavam microestruturas típicas após o processo de soldagem, com morfologia composta por grãos grandes e baixa precipitação no primeiro caso e de grandes grãos colunares e mínima presença de precipitação no segundo caso.

No entanto, Albert *et al.* [96] ao variar o tempo do TTPS em juntas soldadas de um aço dessa família relata que essas modificações na microestrutura promovidas por esta etapa não alteraram de forma significativa a suscetibilidade à trincas do tipo IV, tampouco elevaram o tempo de ruptura em fluência destes materiais.

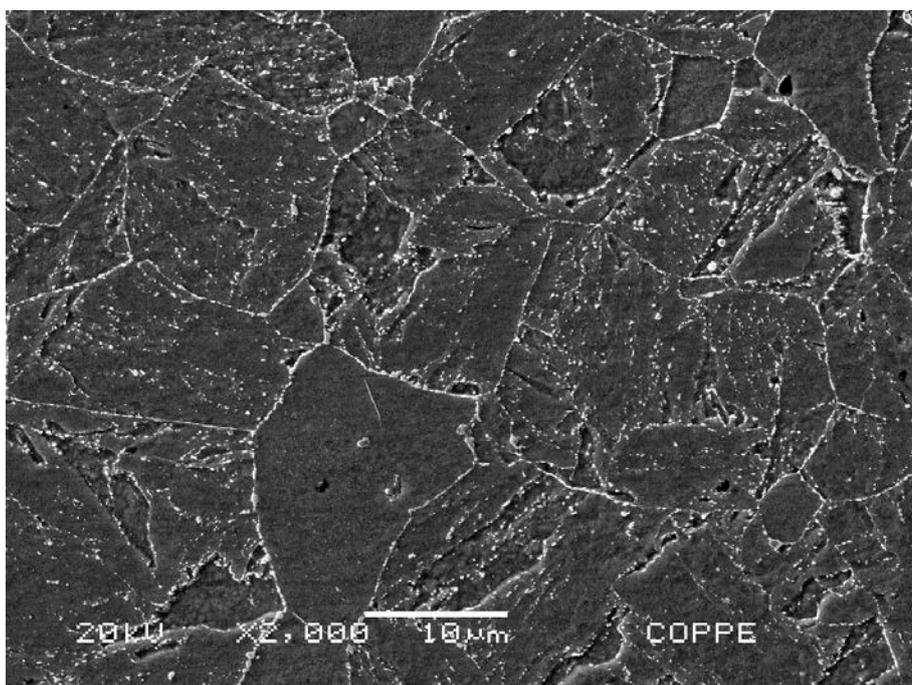
4.3.2. Análise por microscopia eletrônica de varredura

A análise por MEV permitiu, além de uma melhor avaliação em relação à distribuição e ao coalescimento dos precipitados após o TTPS, estabelecer uma comparação entre essas alterações na microestrutura com a amostra na condição sem TTPS. Essas alterações são apresentadas pelas figuras 4.24 a 4.27 que trazem micrografias das regiões e sub-regiões das juntas soldadas na condição após TTPS.

No metal base (figura 4.24) é possível observar, tanto ao longo dos contornos de grão da austenita e da ferrita- δ quanto nos contornos de ripa da martensita, não somente um aumento relevante na densidade, mas também no coalescimento dos precipitados após o TTPS, sobretudo quando comparado ao mesmo material na condição sem TTPS. Esse comportamento vai ao encontro com o relatado por Arivazhagan *et al.* [6] de que após o TTPS os aços dessa família sofrem um aumento considerável na precipitação e no coalescimento dos precipitados em decorrência tanto do tempo quanto da temperatura utilizados neste tratamento.

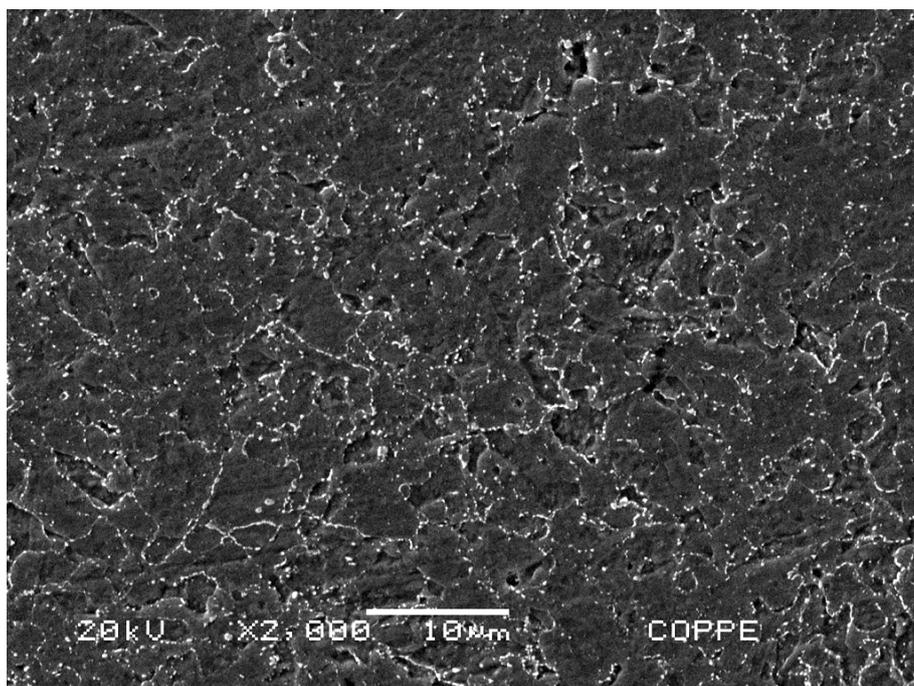


(a)

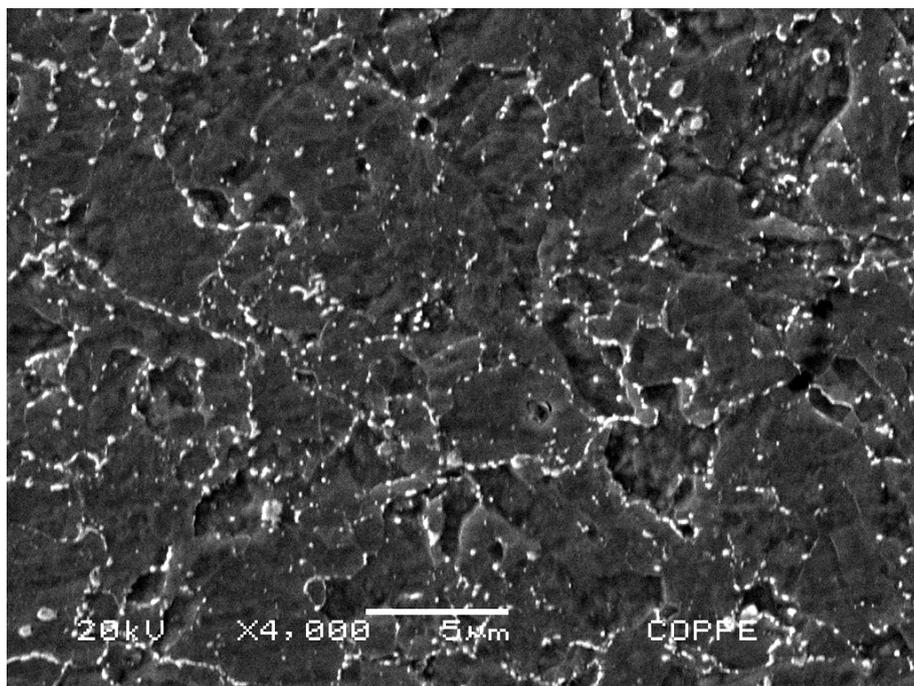


(b)

Figura 4.24. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do metal de base em amostra na condição após TTPS, (a) aumento de 1000X e (b) aumento de 2000X. Observa-se no metal de base um aumento na densidade dos precipitados tanto nos contornos de grão da austenita e da ferrita- δ quanto nos contornos de ripa da martensita. Quando se compara as imagens às da amostra na condição sem TTPS é visível o coalescimento dos precipitados presentes.

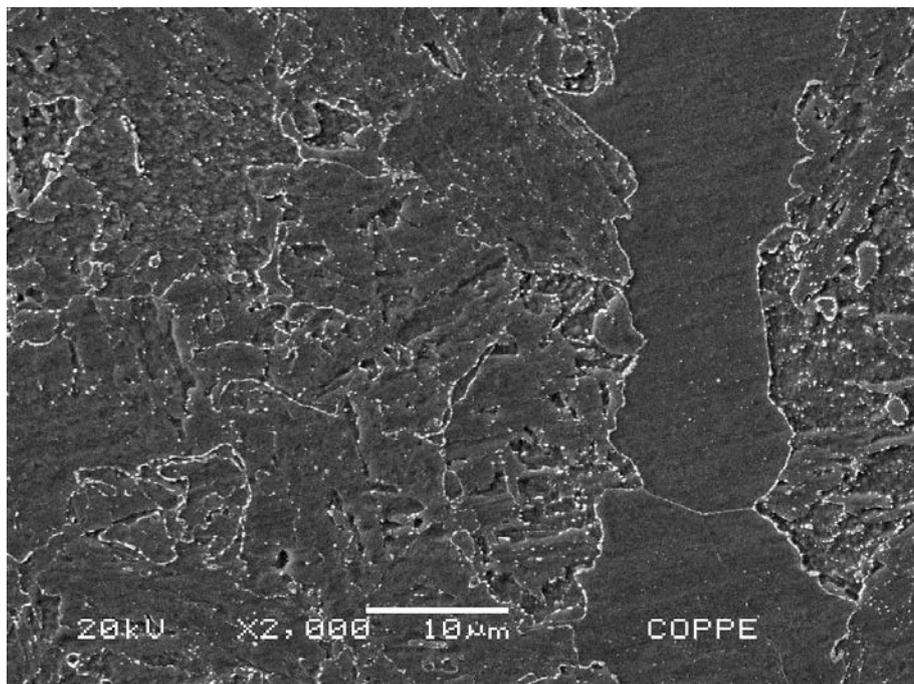


(a)

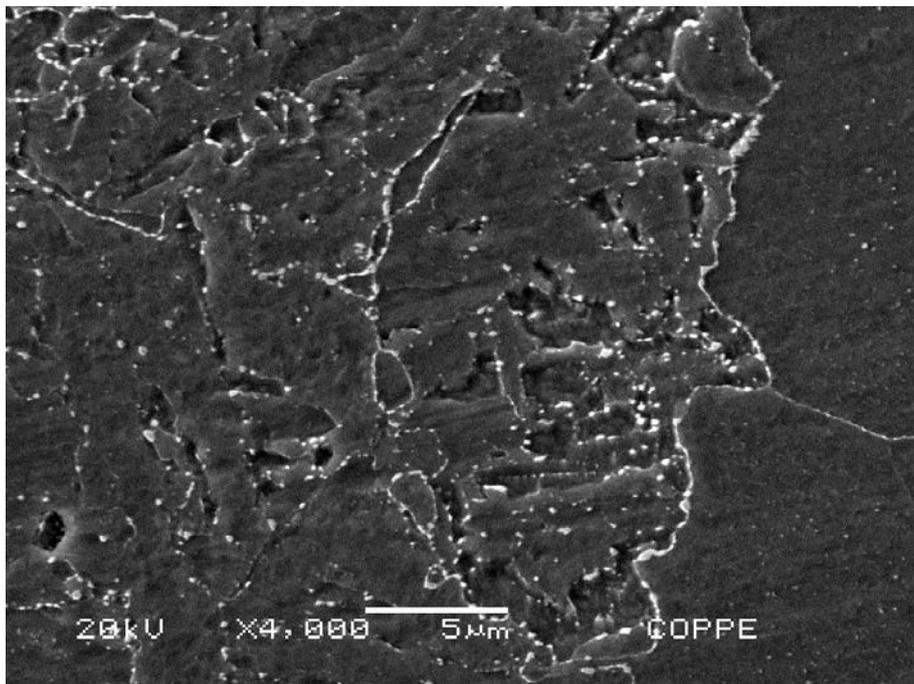


(b)

Figura 4.25. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da região de grãos finos da ZTA em amostra na condição após TTPS, (a) aumento de 2000X e (b) aumento de 4000X. Observa-se um aumento considerável na precipitação no interior dos grãos e um certo coalescimento dos precipitados quando se compara esta região com a mesma na condição sem TTPS.

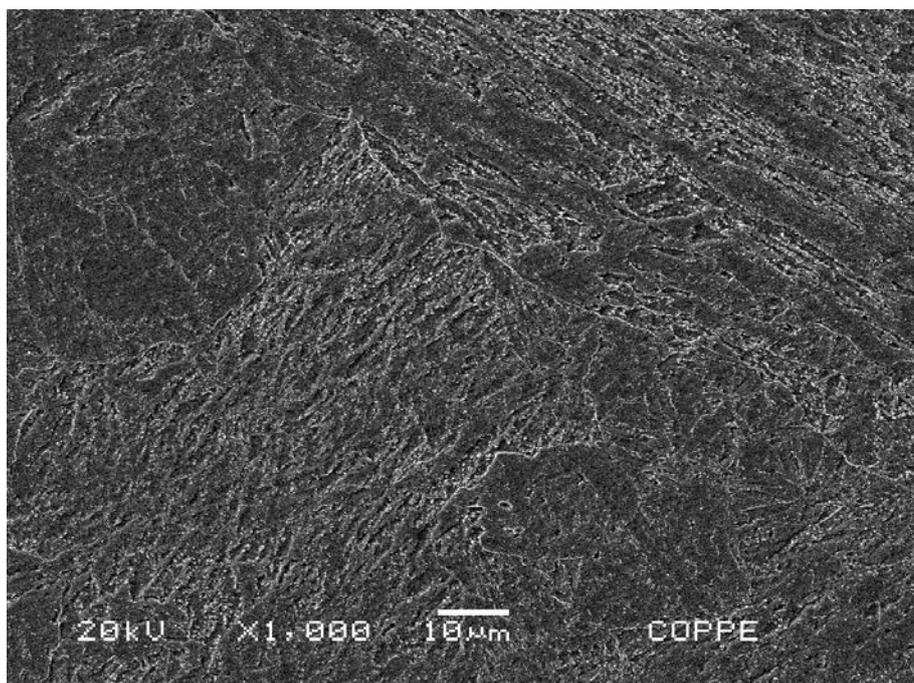


(a)

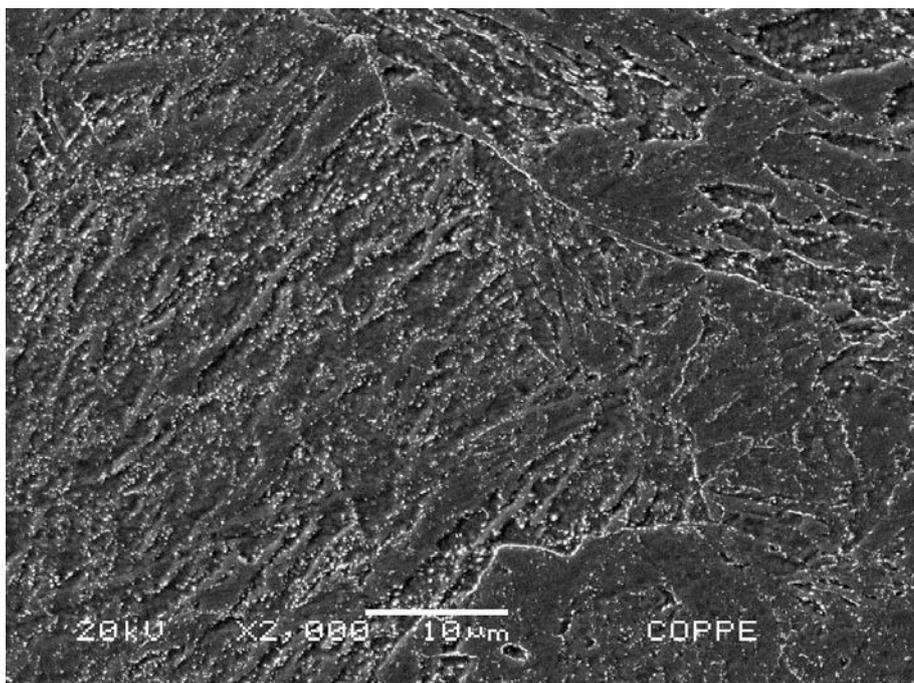


(b)

Figura 4.26. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da região de grãos grosseiros da ZTA em amostra na condição após TTPS, (a) aumento de 2000X e (b) aumento de 4000X. Esta análise permitiu observar que o TTPS promoveu a recuperação das discordâncias nesta região que pode ser observada pela menor definição das ripas da martensita. Quando se compara com a amostra na condição sem TTPS, observa-se um aumento tanto na precipitação quanto no coalescimento dos precipitados presentes. Sobre a distribuição dos precipitados observa-se um aumento na precipitação ao longo dos contornos de ripa da martensita e dos contornos de grão da austenita prévia e da ferrita- δ , bem como no interior das fases presentes.



(a)



(b)

Figura 4.27. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do metal de solda em amostra na condição após TTPS, (a) aumento de 1000X e (b) aumento de 2000X. Observa-se um aumento significativo na precipitação em toda a microestrutura, seja nos contornos de grão da austenita e da ferrita- δ ou no interior dos grãos e das ripas de martensita.

O efeito do TTPS sobre a região de grãos finos, figura 4.25, pode ser observado pelo aumento da distância entre os precipitados em decorrência do coalescimento provocado pelas temperaturas atingidas durante essa etapa. É possível também observar um aumento da densidade de precipitados no interior dos grãos quando se compara essa amostra com aquela na condição sem TTPS na mesma região.

No entanto, como já observado na análise por microscopia ótica, as maiores alterações provocadas pelo TTPS se concentram nas regiões de grãos grosseiros e no metal de solda. No primeiro caso, figura 4.26, a análise por MEV permitiu melhor observar as alterações na morfologia da martensita provocadas por este tratamento térmico, caracterizada pela ausência daquela subestrutura de ripas bem definida oriunda da martensita recém-transformada na amostra sem TTPS, indicando que houve recuperação das discordâncias nessa região.

Pode-se observar também um aumento significativo no coalescimento dos precipitados quando se estabelece a mesma comparação em relação à amostra sem TTPS, sobretudo daqueles localizados no interior dos grãos. Essas alterações se estendem também à ferrita- δ onde é possível observar uma fina precipitação no interior dos grãos além de uma visível modificação da morfologia desta fase em decorrência provavelmente da temperatura atingida durante o TTPS.

No metal de solda, figura 4.27, fica evidente a importância do TTPS para garantir a precipitação nessa região após a soldagem. Onde é possível observar a presença marcante de uma fina precipitação tanto no interior dos grãos e das ripas da martensita recém-formada quanto nos contornos de grão da austenita. Este comportamento também é descrito por Arivazhagan *et al.* [95] que ao avaliar juntas soldadas do aço F/P91, sugere que após o TTPS há um aumento significativo da precipitação nesta região, em especial ao longo dos contornos de ripa da martensita.

De fato, não somente a precipitação no metal de solda, mas todas as alterações provocadas pelo TTPS em relação à precipitação nas demais regiões da junta soldada terão relação direta com as propriedades mecânicas a altas temperaturas, sobretudo quando se toma o papel fundamental da precipitação para a estabilização da microestrutura e conseqüentemente para o aumento da vida útil destes materiais quando submetidos à condições de fluência por longo tempo de exposição [25,52,60].

4.3.3. Perfil de dureza

Pela análise anterior, o TTPS se mostrou fundamental para garantir a reprecipitação dos carbeto nas regiões e sub-regiões da junta soldada, no entanto seu papel se torna mais abrangente quando relacionado às propriedades mecânicas. Neste aspecto, o controle do tempo e da temperatura desta etapa será essencial para garantir o balanço entre a necessidade de redução da dureza após a soldagem, de se evitar o coalescimento dos precipitados e o início da degradação da microestrutura do metal base em juntas soldadas destes aços. Para avaliar o efeito desta etapa foi determinado o perfil de dureza da junta soldada na condição após TTPS, cujos resultados estão dispostos na tabela 4.7 ilustrados pela figura 4.28.

Tabela 4.7. Ensaio de microdureza Vickers da junta soldada na condição após TTPS, com carga de 0,1 kgf e tempo de indentação de 15 s

Identação	Topo			Meio			Raiz	
	Posição em relação à linha de fusão (mm)	Dureza HV 0,1		Posição em relação à linha de fusão (mm)	Dureza		Posição em relação à linha de fusão (mm)	Dureza
1	-7,9	248,9	MB	-8,0	240,3	MB	-8,0	232,0
2	-6,9	244,9		-7,0	229,3		-7,0	235,0
3	-5,9	210,1		-6,0	225,6		-6,0	230,0
4	-4,9	225,5		-5,0	231,1		-5,0	227,0
5	-3,9	223,6		-4,0	243,5		-4,0	222,0
6	-2,9	221,3		-3,0	217,3		-3,0	225,0
7	-1,9	225,4		-2,0	204,9		-2,0	228,0
8	-1,4	215,9	-1,5	229,7	-1,5	203,0		
9	-0,9	240,4	ZTA	-1,0	241,6	ZTA	-1,0	233,0
10	-0,4	227,6		-0,5	244,1		-0,5	242,0
11	-0,3	240,3		0,0	279,8		0,0	262,0
12	0,2	268,8	MS	0,5	282,7	MS	0,5	262,0
13	1,2	239,7		1,5	276,9		1,0	272,0
14	2,2	235,2		2,5	268,4		2,0	290,0
15	3,2	231,6		3,5	276,7		3,0	274,0

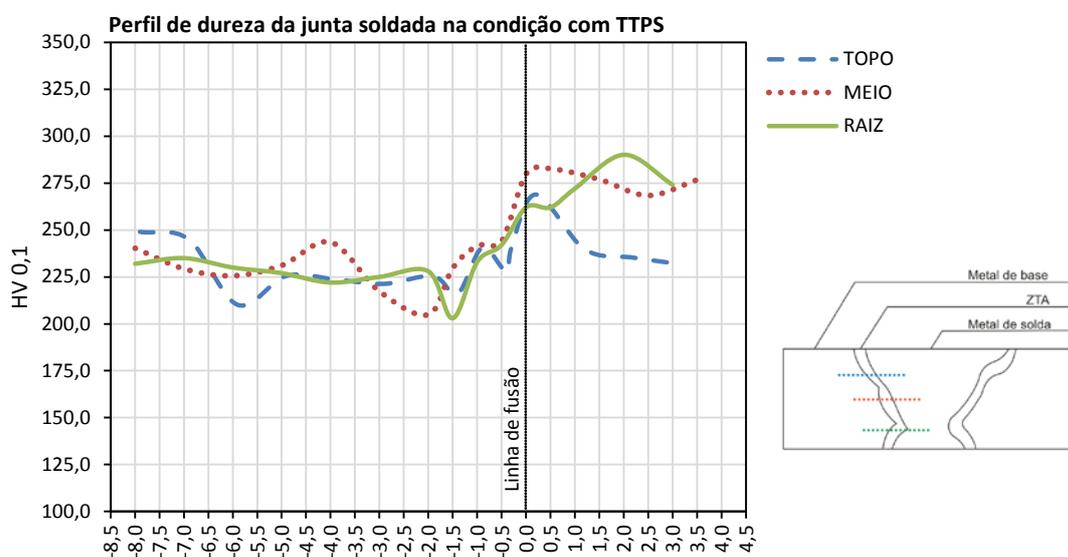


Figura 4.28. Perfil de dureza junta soldada na condição após TTPS, nas regiões de topo, meio e raiz.

No perfil de dureza encontrado observa-se o mesmo padrão encontrado para a amostra sem TTPS, os valores encontrados se mantêm aproximadamente constantes no metal base com alterações somente a medida que se aproximam do metal de solda. Avançando em direção ao metal de solda observa-se também a formação de uma zona amolecida, que indica o início da ZTA, seguida de um aumento, neste caso menos abrupto, dos valores de dureza na região de grãos grosseiros e no metal de solda.

De forma análoga ao perfil da amostra sem TTPS, não foi observada nenhuma alteração significativa do perfil de dureza na direção de espessura da amostra, mas considerando que a região do meio da junta soldada sofreu maior influência dos passes subsequentes durante a soldagem, tanto no topo quanto na raiz, essa região será tomada como referência para as comparações entre as amostras e valores de dureza reportados pela literatura para juntas soldadas de aços da mesma família.

Apesar do perfil de dureza da junta soldada após o TTPS apresentar ao mesmo padrão em relação à amostra sem TTPS, quando se compara as duas amostras fica evidente a redução, da ordem de 75 HV0,1, nos valores de dureza nas regiões de grãos grosseiros e no metal de solda, como ilustrado pela figura 4.29. Esse fato mostra a importância deste tratamento para elevar a ductilidade da junta soldada, sobretudo nas regiões citadas, uma vez que nenhuma alteração significativa nos valores de dureza foi observada nas regiões do metal base e na região de grãos finos.

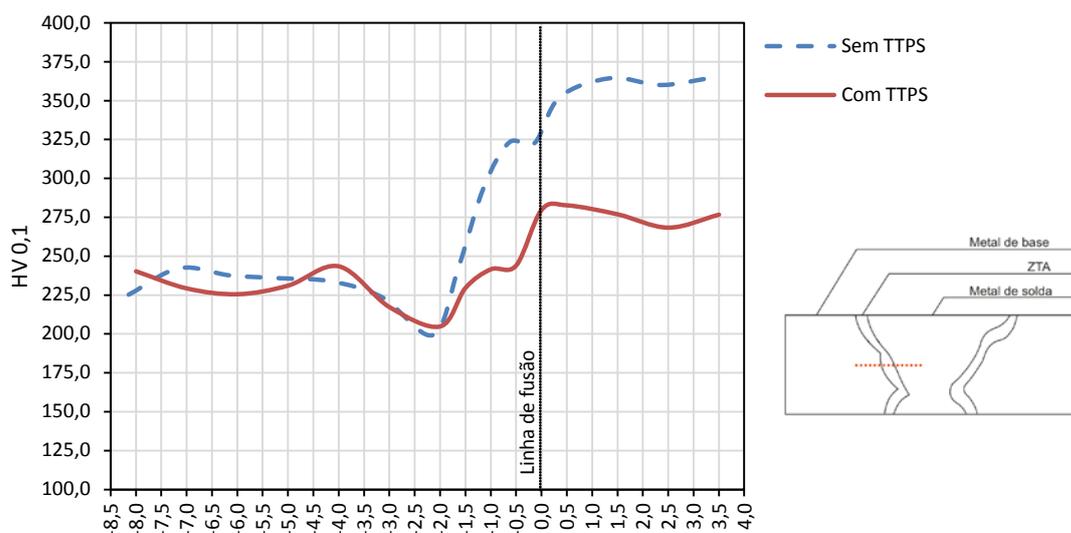


Figura 4.29. Perfil de dureza das juntas soldadas na condição sem TTPS (azul) e com TTPS (vermelho).

A significativa redução da dureza nas regiões de grãos grosseiros e no metal de solda após o TTPS, bem como a manutenção dos valores no metal base e na região de grãos finos, também é reportada pela literatura em juntas soldadas do aço F/P91 [18,96,115,116,117]. De fato o perfil de dureza obtido indica que o TTPS aplicado foi conduzido da forma correta reduzindo a dureza das regiões de grãos grosseiros e do metal de solda, obtendo assim níveis aceitáveis de ductilidade.

Tal comportamento pode ser atribuído principalmente ao revenimento provocado pelo TTPS nestas regiões. Segundo Siresha *et al.* [117], o revenimento vai provocar, além da redução da densidade de discordâncias, a perda parcial da subestrutura de ripas na martensita e a redução no endurecimento por solução sólida devido à precipitação e ao coalescimento dos precipitados presentes, reduzindo assim a dureza nessas regiões.

Por sua vez, Zhao *et al.* [118] ao avaliar a susceptibilidade de juntas soldadas do aço F/P92 a trincas do tipo IV, apresenta um perfil de dureza após o TTPS semelhante ao encontrado neste trabalho, destacado pela figura 4.30. Segundo o autor a região de grãos finos irá apresentar uma cinética mais acelerada de degradação das propriedades mecânicas destes aços e esse comportamento não é alterado como o TTPS, tornando-se mais evidente com a exposição a longo tempo em altas temperaturas.

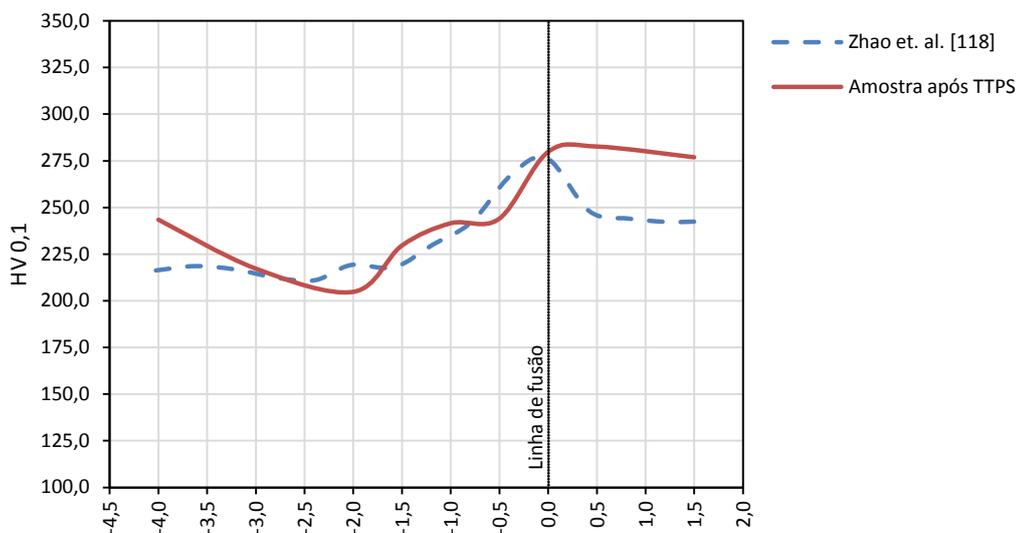


Figura 4.30. Comparativo entre o perfil de dureza da amostra em estudo com TTPS com o perfil obtido por Zhao *et al.* [118] para juntas soldadas com TTPS do aço F/P92 comercial.

4.4. Caracterização das amostras envelhecidas

Como citado no capítulo 2, as propriedades mecânicas a altas temperaturas dos aços da família Cr-Mo se devem, em grande parte, ao endurecimento por solução sólida provocado pelas adições de W e Mo. No entanto, ao longo de toda história térmica desses aços irá existir uma complexa relação entre as contribuições do endurecimento por solução sólida e do endurecimento por precipitação em relação à resistência a fluência.

Se para curtos tempos de exposição o papel do endurecimento por solução sólida exerce papel preponderante, para longos tempos de exposição a altas temperaturas o papel do endurecimento por precipitação se sobrepõe e passa a exercer um papel mais efetivo em relação à vida residual em regime de fluência. Partindo deste princípio, as juntas soldadas foram submetidas a um tratamento térmico de envelhecimento em duas condições de temperatura, 600°C e 650°C por 1000 horas, a fim de acelerar essa transição de papéis entre estes mecanismos de endurecimento simulando assim condições de longo tempo de serviço.

4.4.1. Análise por microscopia de luz visível

A exemplo das demais condições ora avaliadas neste trabalho, procura-se com a análise por luz visível avaliar possíveis alterações na microestrutura que possam dar indícios ou serem relacionadas à degradação das propriedades mecânicas a altas temperaturas. Neste contexto a análise das amostras envelhecidas permitiu observar que aparentemente todas as regiões das juntas soldadas apresentaram algum coalescimento dos precipitados presentes quando comparadas às demais condições já apresentadas. No entanto, quando se compara as duas condições de envelhecimento não são observadas alterações tanto na microestrutura quanto na distribuição e na morfologia dos precipitados por esta análise.

Para tanto nessa seção, serão apresentadas pela figuras 4.31 a 4.34, apenas as micrografias do metal base e das demais regiões da junta soldada na condição envelhecida a 600°C. Segundo Ennis [119 *apud* 51], durante as primeiras 3000 h de exposição a estas temperaturas são marcadas por uma rápida redução da densidade de discordâncias e um aumento no tamanho dos carbeto, sobretudo os do tipo $M_{23}C_6$.

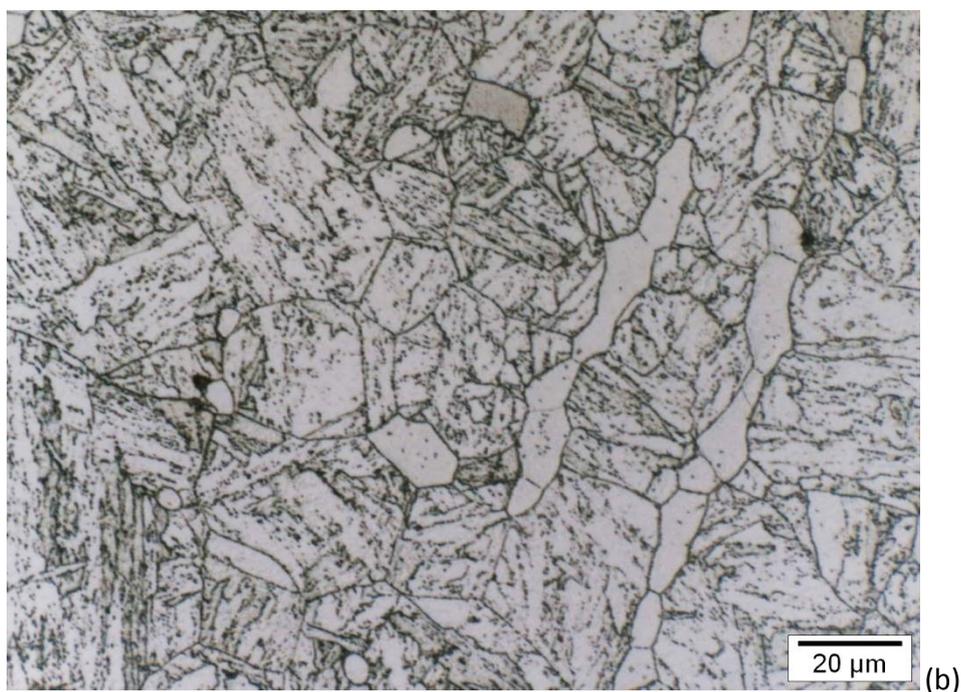
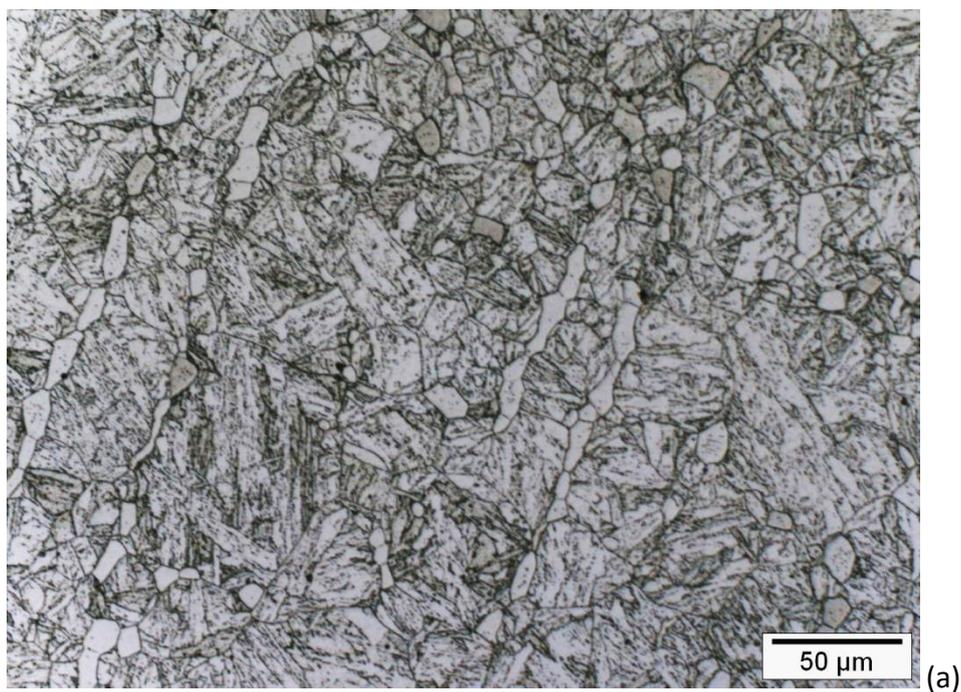


Figura 4.31. Micrografias obtidas em microscópio de luz visível do metal de base em amostra na condição envelhecido a 600°C, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Não se observam alterações na morfologia da microestrutura do metal base. Em relação aos precipitados observa-se que a distribuição permanece uniforme ao longo da microestrutura, com aparente coalescimento dos mesmos, sobretudo nos contornos de ripa da martensita. No entanto, não se pode afirmar, por esta análise, a ocorrência de coalescimento dos precipitados ao longo dos contornos de grão da austenita prévia e da ferrita- δ .

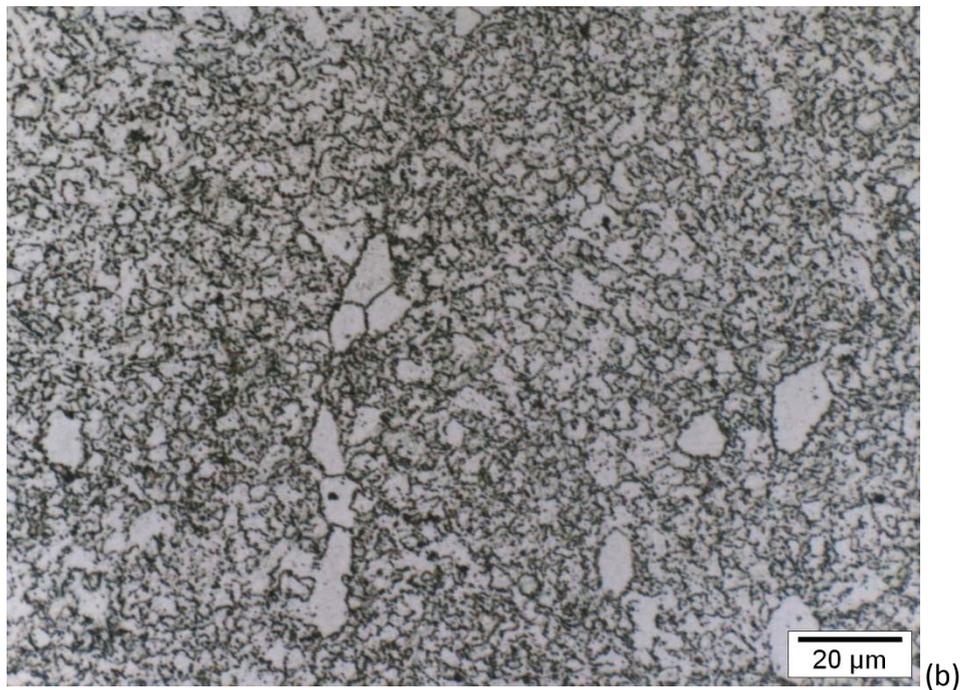
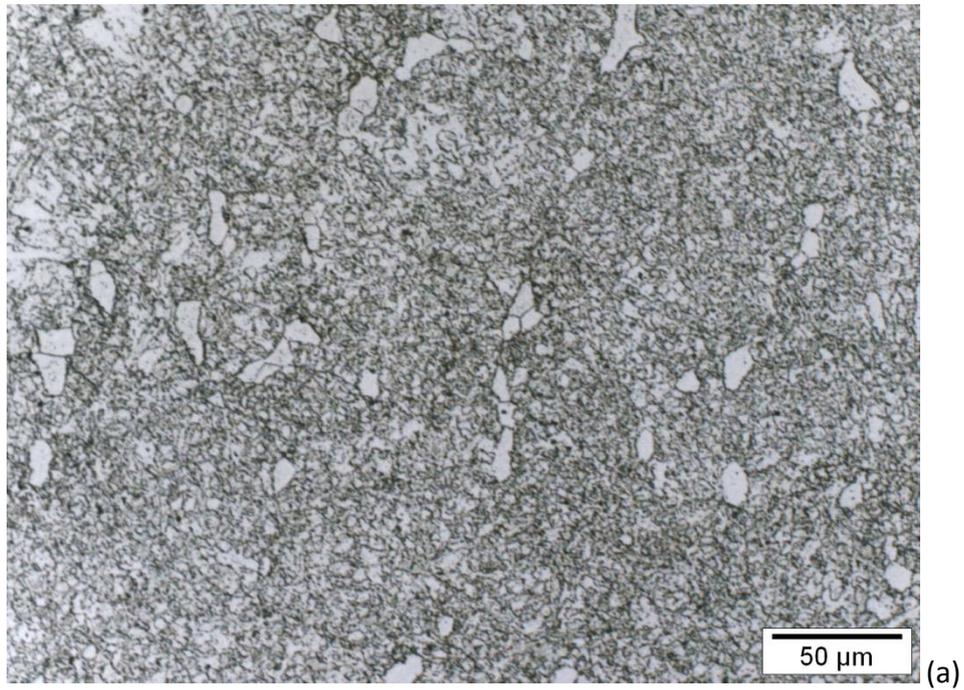
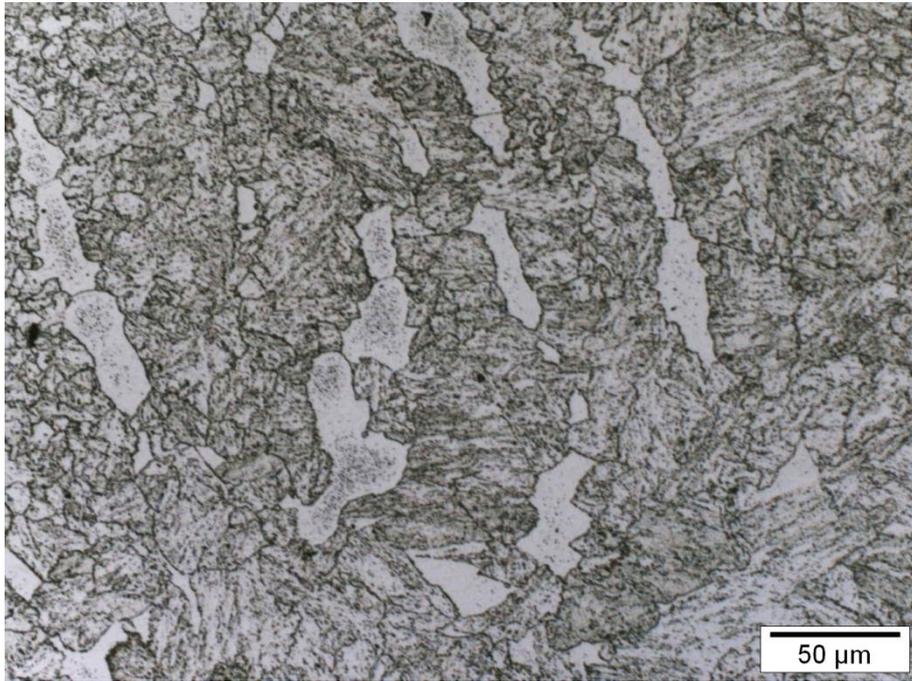
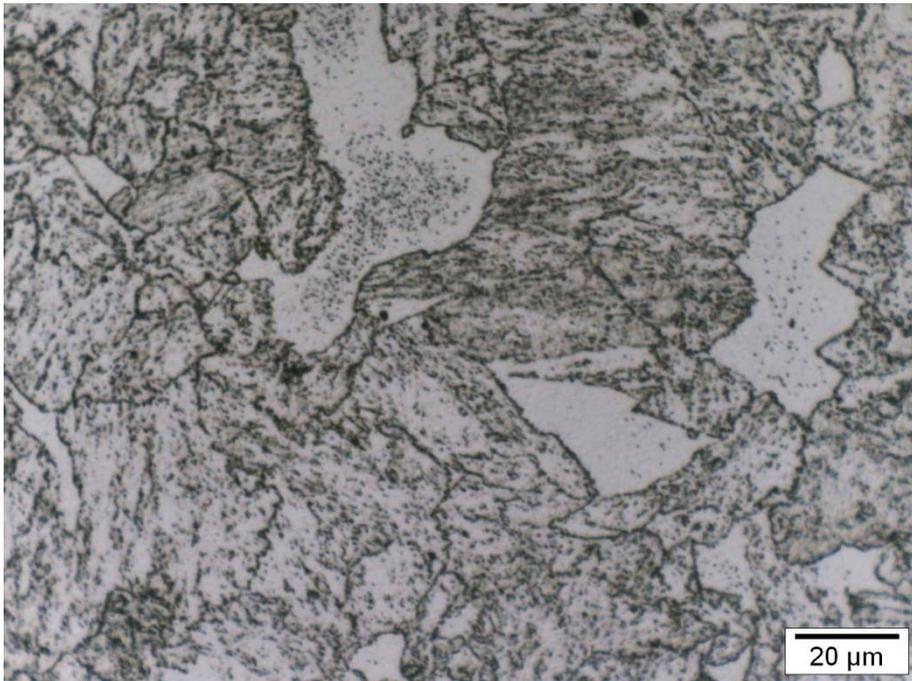


Figura 4.32. Micrografias obtidas em microscópio de luz visível da região de grãos finos da ZTA em amostra na condição envelhecida a 600°C, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Por esta análise é possível observar uma maior definição dos grãos da austenita, sobretudo quando se compara com a amostra na condição após TTPS, tal fato pode ser um indicativo de um aumento na fração volumétrica dos precipitados nessa região. No entanto, não é possível observar alterações significativas em relação ao coalescimento dos precipitados no interior dos grãos tampouco ao longo dos contornos de grãos.



(a)



(b)

Figura 4.33. Micrografias obtidas em microscópio de luz visível da região de grãos grosseiros da ZTA em amostra na condição envelhecida a 600°C, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. Observa-se que a morfologia dos grãos da austenita prévia passa a se assemelhar muito com a do metal base, no entanto a ferrita- δ continua com uma estrutura aparentemente poligonal. Em relação à precipitação observa-se além do coalescimento dos precipitados, um claro aumento na fração volumétrica, tanto nos contornos de grãos quanto nos contornos de ripa da martensita.

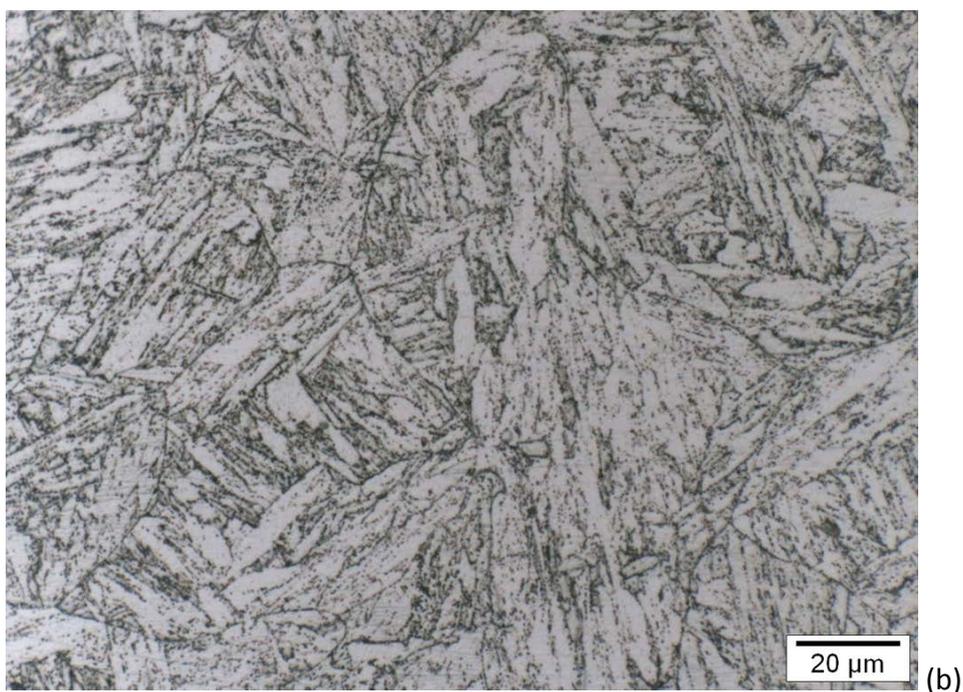
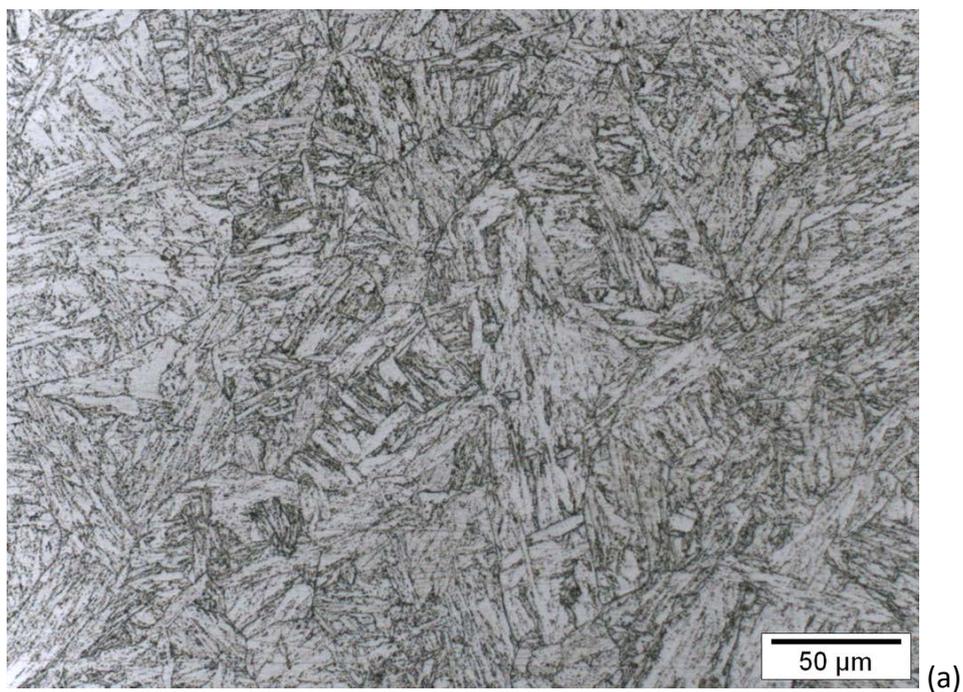


Figura 4.34. Micrografias obtidas em microscópio de luz visível do metal de solda em amostra na condição envelhecido a 600°C, (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X. As imagens permitem observar uma microestrutura mais semelhante ao metal base e que houve certo coalescimento dos precipitados, principalmente quando se compara à amostra na condição com TTPS. No entanto, não se observam, por esta análise, alterações significativas na distribuição dos carbeto presentes.

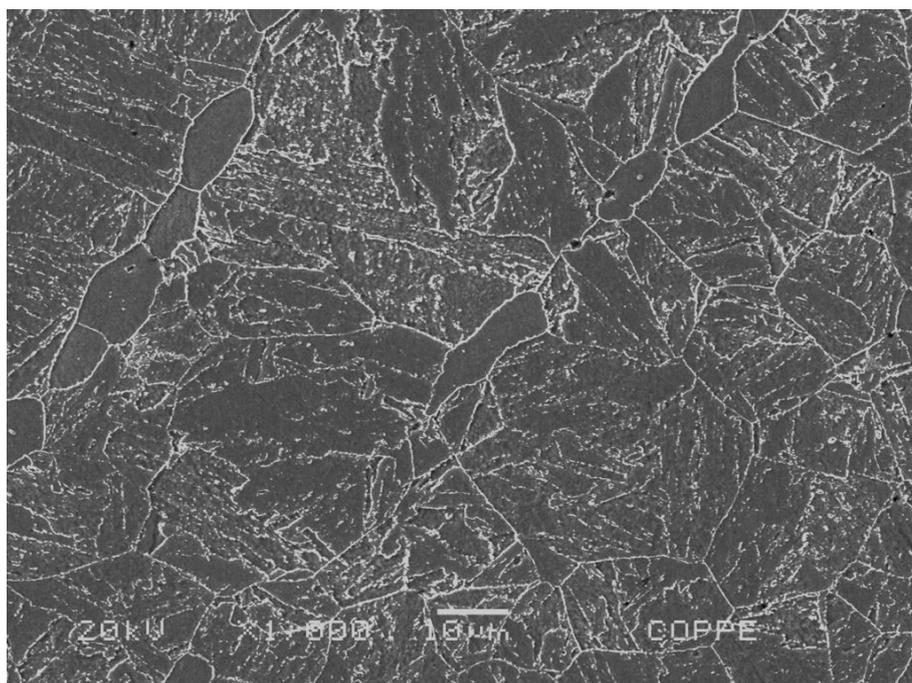
Jeong *et al.* [120], ao avaliar os efeitos do envelhecimento sobre a resistência à fluência de aços do tipo F/P92, relata que não haverá somente coalescimento, mas também um aumento na fração volumétrica dos precipitados em função do tempo de exposição à temperatura de envelhecimento. Segundo Sawada *et al.* [121], mesmo partículas mais estáveis, como os carbonitretos do tipo MX vão experimentar algum coalescimento com o envelhecimento a temperaturas semelhantes às utilizadas neste trabalho.

De fato, é de se esperar que, assim como nas demais condições apresentadas, os efeitos do envelhecimento em relação à degradação da microestrutura das juntas soldadas sejam mais sensíveis na região de grãos finos, no entanto não foram encontradas evidências claras a partir dessa análise. Ademais, assim como na análise das amostras após o TTPS, as alterações mais evidentes, aparentemente, se concentraram nas regiões de grãos grosseiros e no metal de solda, que apresentam pacotes de martensita com uma morfologia mais semelhante ao metal base.

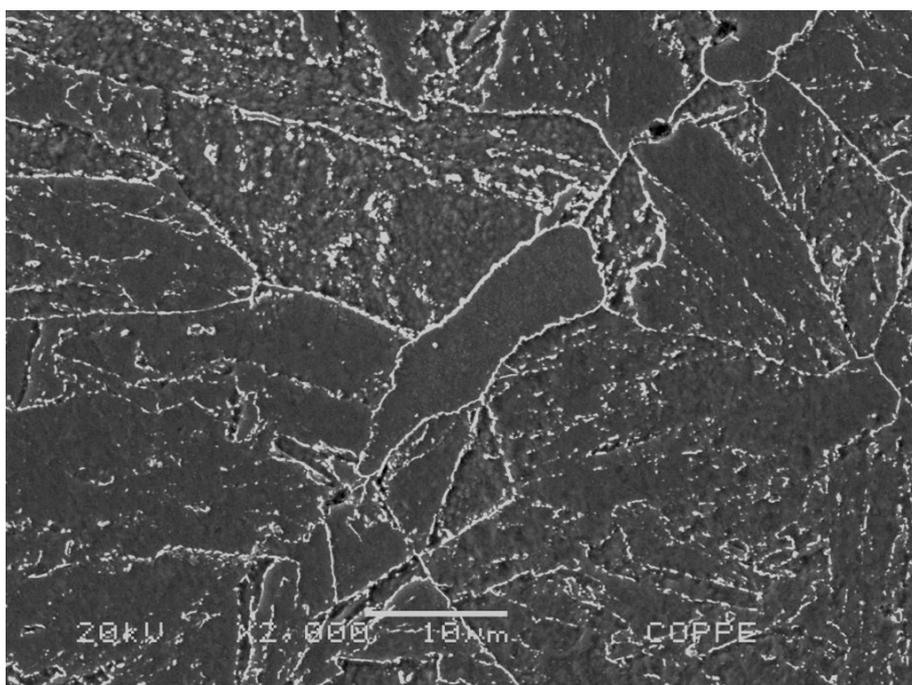
4.4.2. Análise por microscopia eletrônica de varredura

O efeito do envelhecimento sobre o coalescimento dos precipitados nas regiões e sub-regiões da junta soldada se mostra bem mais resolvido nesta análise por microscopia eletrônica de varredura. Comprova-se que todas as regiões apresentaram coalescimento dos precipitados presentes principalmente quando se compara à amostra após o TTPS, contudo este efeito é mais evidente ao longo dos contornos de ripa da martensita onde é possível visualizar um claro aumento na distância entre as partículas sinal marcante do coalescimento.

Outro ponto relevante nesta análise, embora não tenha sido verificado pela análise por microscopia de luz visível, está relacionado à observação de forma mais consistente dos efeitos sobre a degradação da microestrutura nas amostras envelhecidas a 650°C, que apresentaram maior coalescimento dos precipitados quando se compara às amostras envelhecidas a 600°C. Este comportamento é ilustrado pelas figuras de 4.35 a 4.38 e 4.39 a 4.42 que apresentam as imagens das regiões e sub-regiões das amostras nas condições, envelhecida a 600°C e envelhecida a 650°C respectivamente.

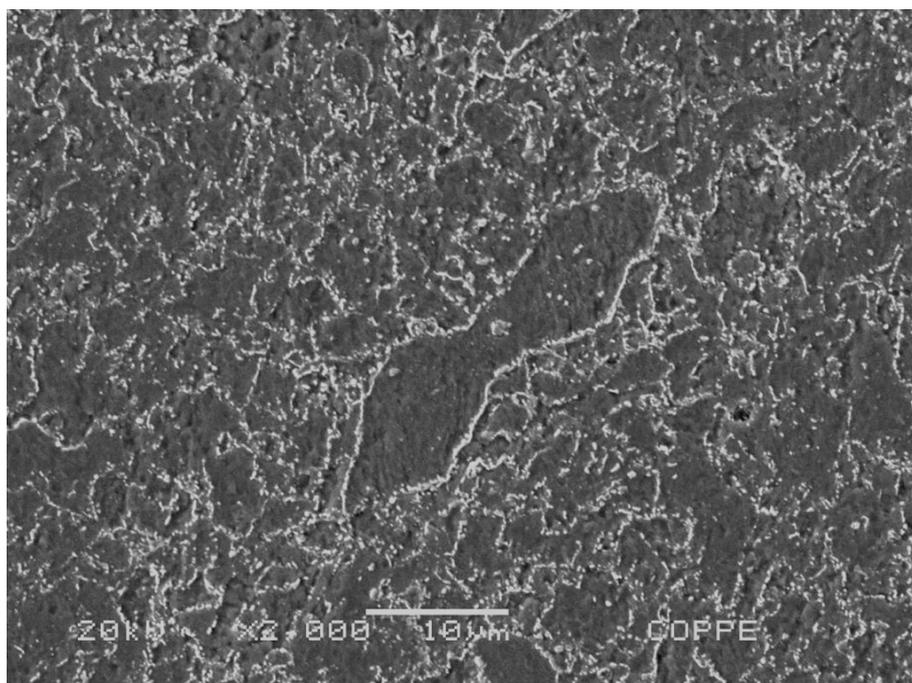


(a)

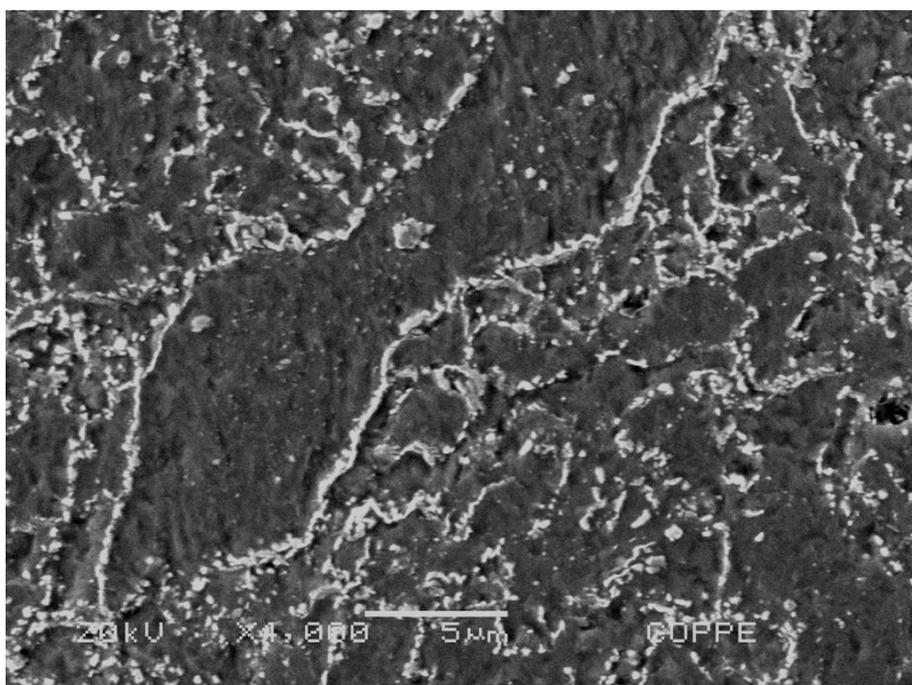


(b)

Figura 4.35. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do metal de base em amostra na condição envelhecido a 600°C, (a) aumento de 1000X e (b) aumento de 2000X. Não se observam alterações na morfologia da microestrutura do metal base. Em relação aos precipitados observa-se que a distribuição permanece uniforme ao longo da microestrutura, com aparente coalescimento dos mesmos, sobretudo nos contornos de ripa da martensita e nos contornos de grão da ferrita- δ .

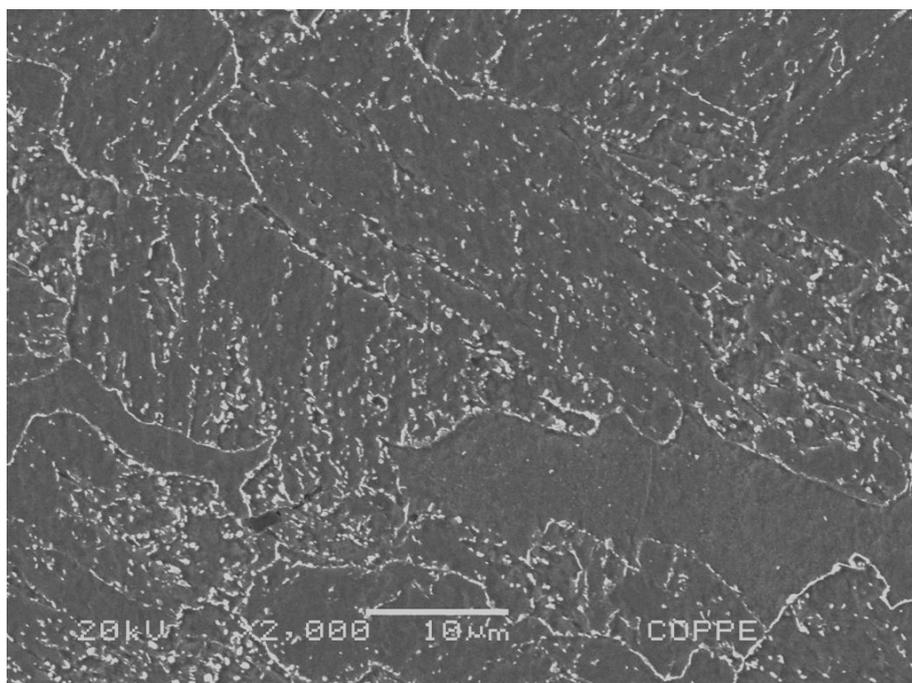


(a)

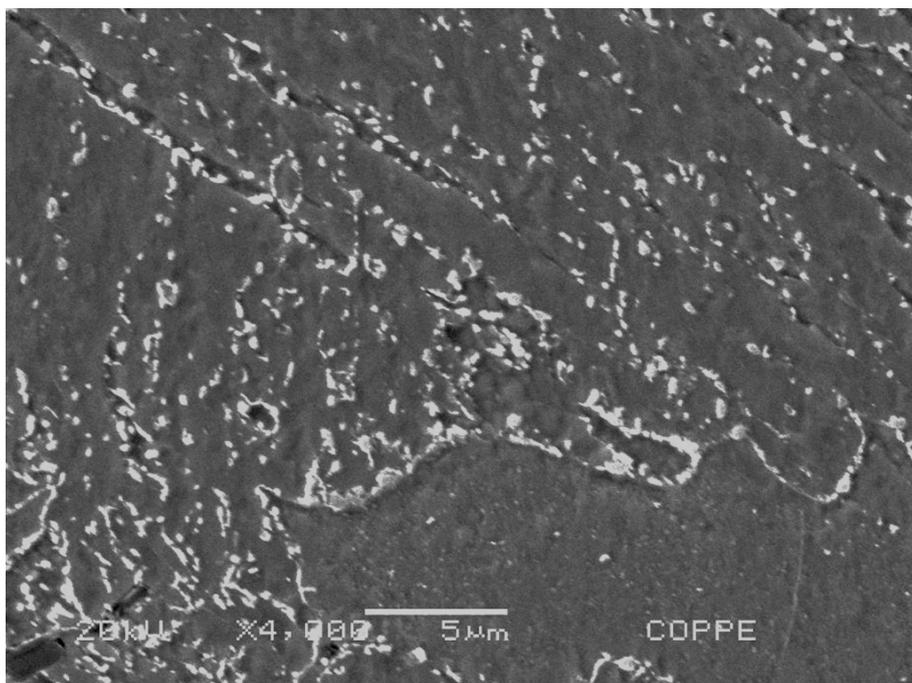


(b)

Figura 4.36. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da região de grãos finos da ZTA em amostra na condição envelhecida a 600°C, (a) aumento de 2000X e (b) aumento de 4000X. As imagens permitem observar o coalescimento dos precipitados nessa região, marcado pelo aumento na distância entre as partículas, sobretudo quando se compara com a amostra na condição após TTPS. Em relação à morfologia da microestrutura não são observadas alterações significativas.

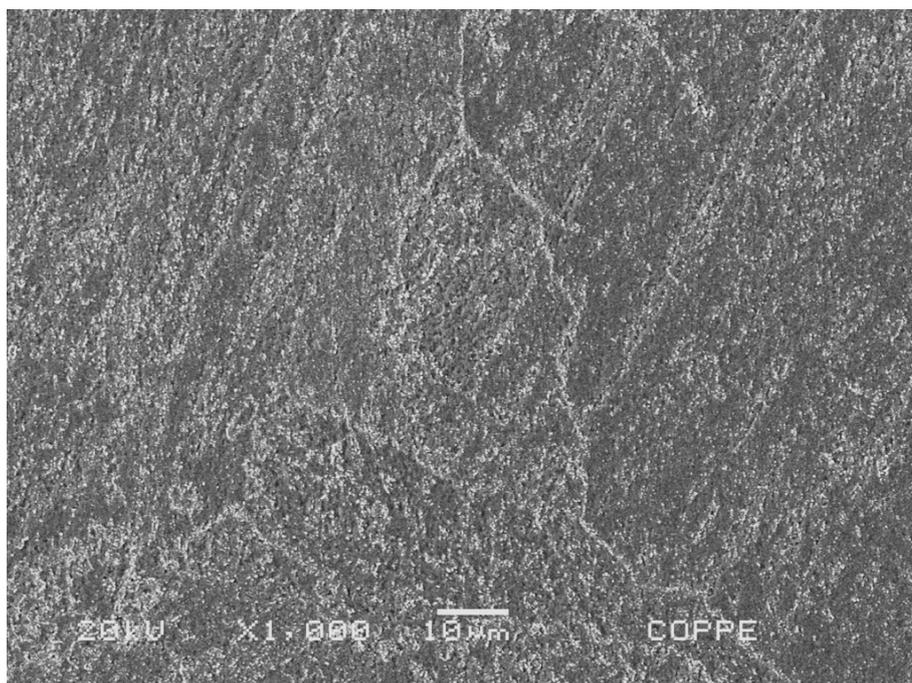


(a)

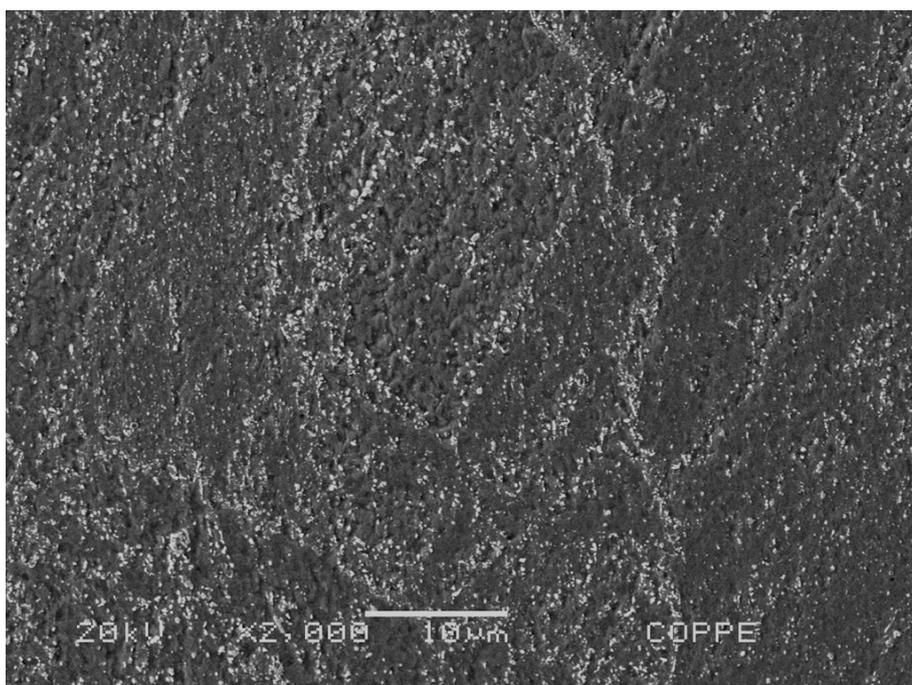


(b)

Figura 4.37. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da região de grãos grosseiros da ZTA em amostra na condição envelhecida a 600°C, (a) aumento de 1000X e (b) aumento de 2000X. Observa-se que a morfologia dos grãos da austenita prévia passa a se assemelhar muito com a do metal base, no entanto a ferrita- δ continua com uma estrutura aparentemente poligonal onde, nesta análise, é possível observar a precipitação no interior dos grãos dessa fase. Ademais se observa além do coalescimento dos precipitados, um aumento aparente na fração volumétrica, tanto nos contornos de grãos quanto nos contornos de ripa da martensita.

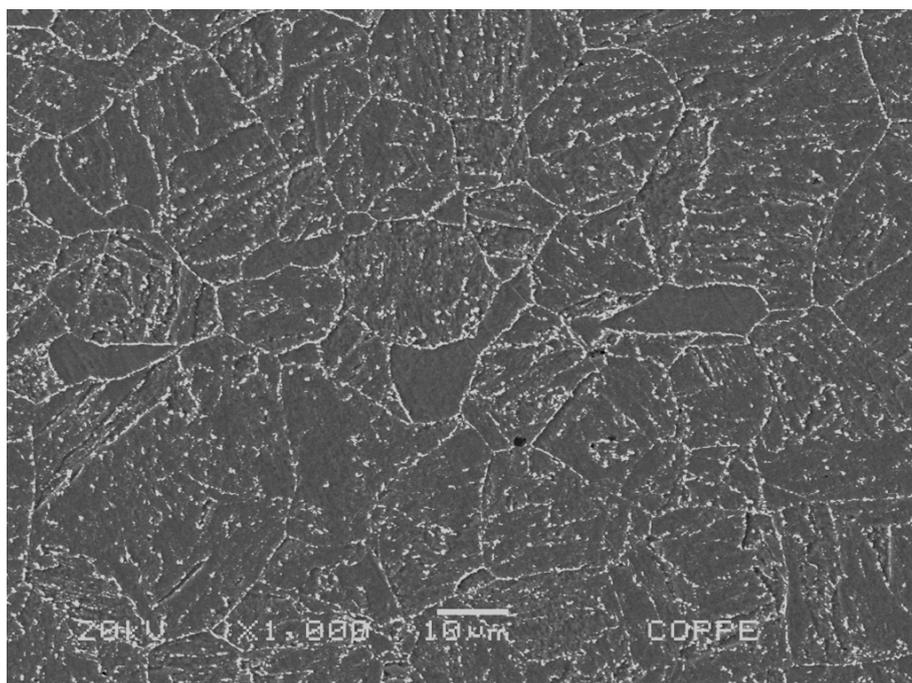


(a)

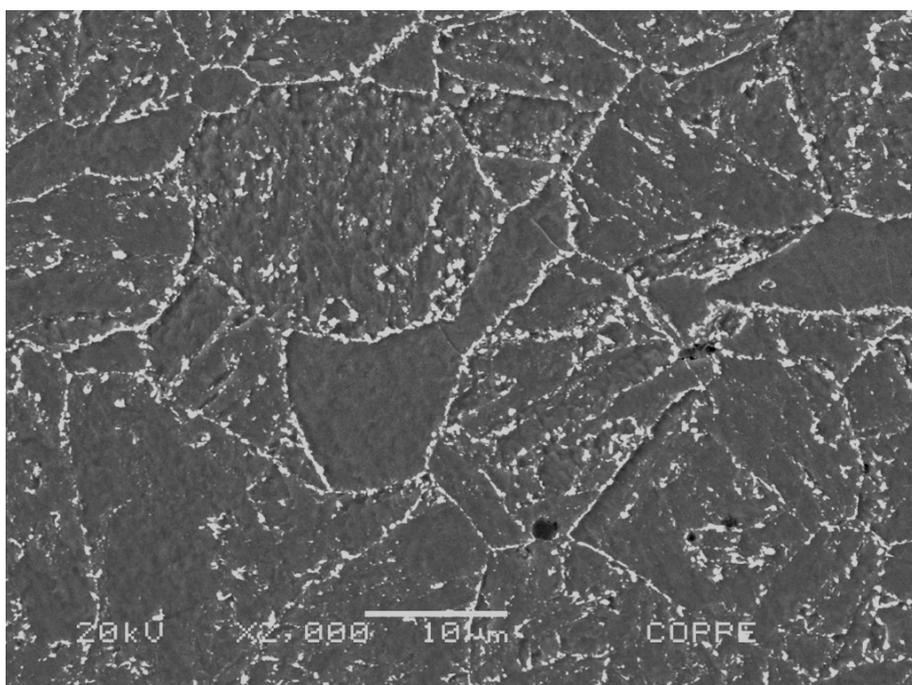


(b)

Figura 4.38. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do metal de solda em amostra na condição envelhecido a 600°C, (a) aumento de 1000X e (b) aumento de 2000X. As imagens permitem observar uma microestrutura mais semelhante ao metal base, com precipitação bem distribuída e aparentemente mais densa e coalescida, principalmente quando se compara à amostra na condição com TTPS.

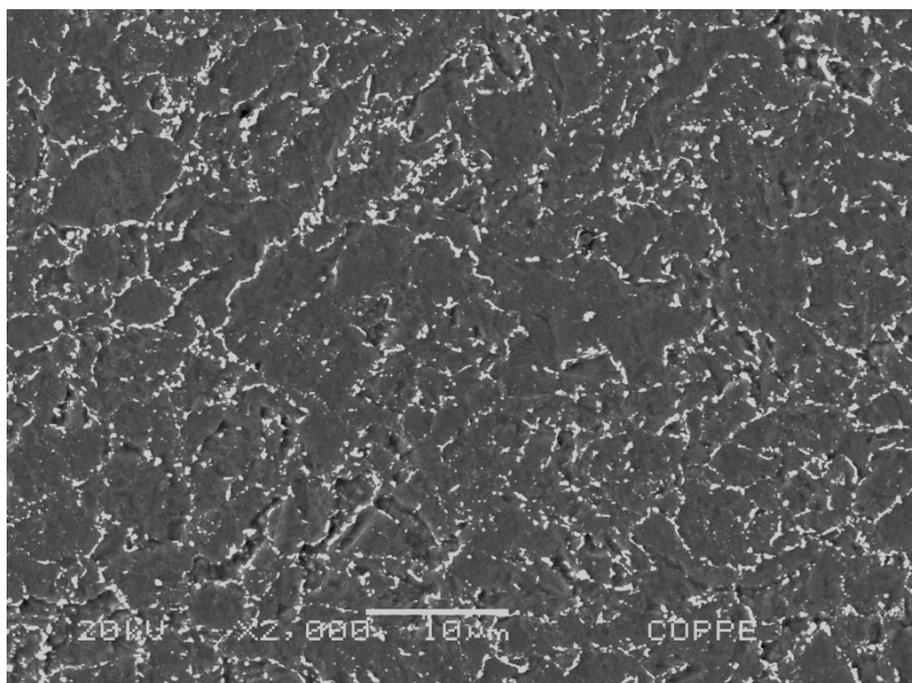


(a)

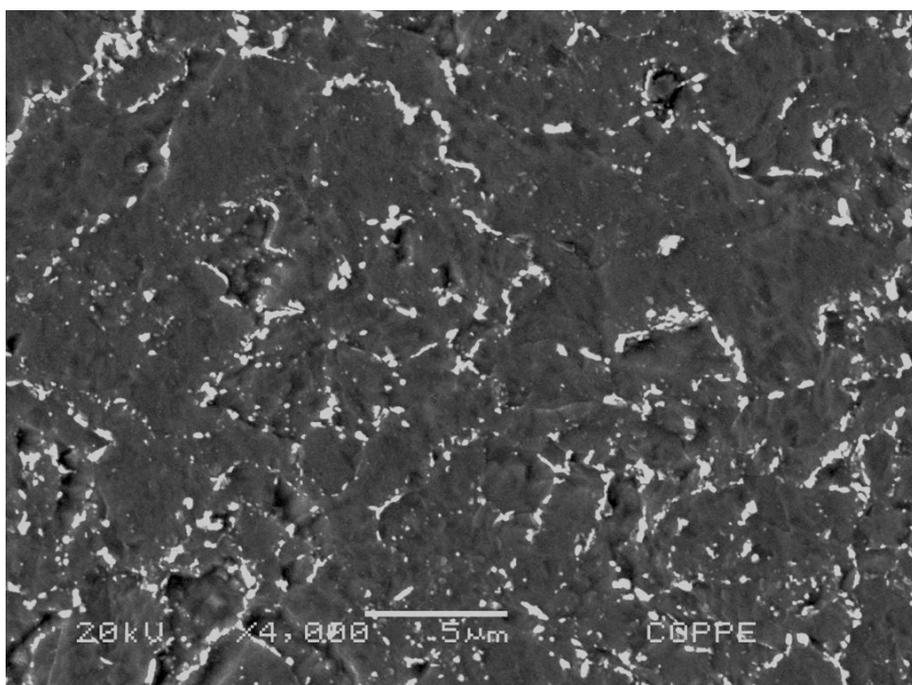


(b)

Figura 4.39. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do metal de base em amostra na condição envelhecido a 650°C, (a) aumento de 1000X e (b) aumento de 2000X. Não se observam alterações na morfologia da microestrutura do metal base. Em relação aos precipitados observa-se uma distribuição uniforme, porém mais espaçada ao longo da microestrutura, evidencia do coalescimento, sobretudo nos contornos de ripa da martensita e nos contornos de grão da ferrita- δ .

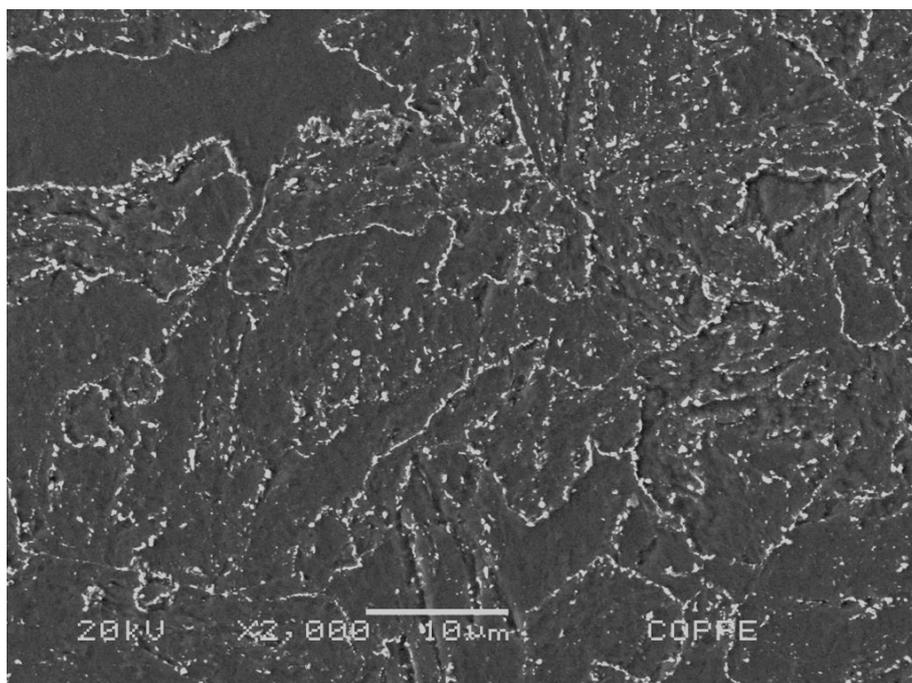


(a)

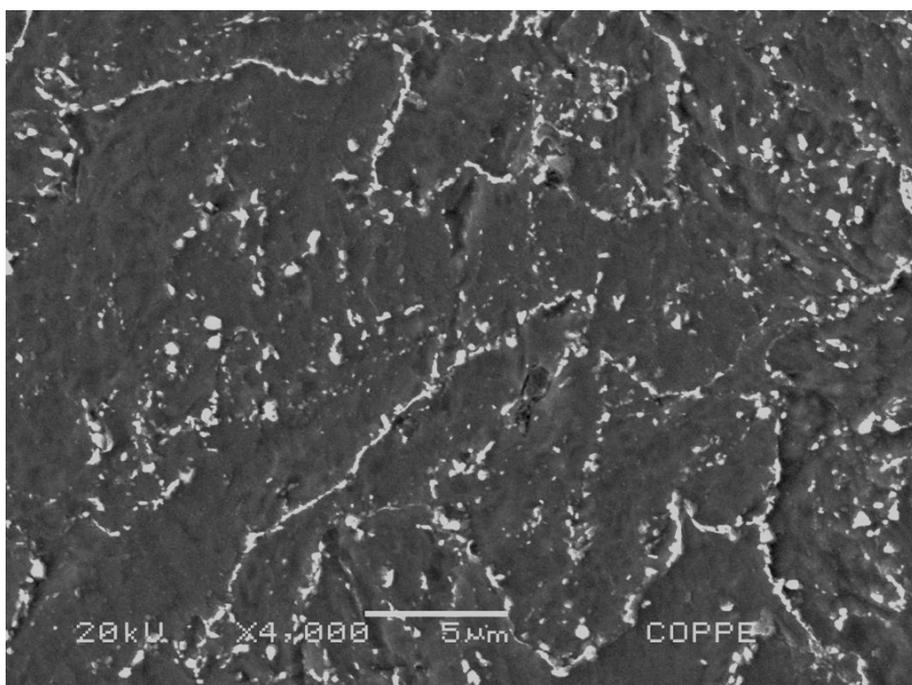


(b)

Figura 4.40. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da região de grãos finos da ZTA em amostra na condição envelhecida a 650°C, (a) aumento de 2000X e (b) aumento de 4000X. As imagens permitem observar um coalescimento mais evidente dos precipitados nessa região, marcado pelo aumento na distância entre as partículas, sobretudo quando se compara com a amostra na condição envelhecida a 600°C. Em relação à morfologia da microestrutura não são observadas alterações significativas.



(a)



(b)

Figura 4.41. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da região de grãos grosseiros da ZTA em amostra na condição envelhecida a 650°C, (a) aumento de 1000X e (b) aumento de 2000X. As imagens permitem observar o maior efeito da temperatura nesta condição, com a presença de precipitados nitidamente mais coalescidos quando se compara às amostras na condição envelhecida a 600°C. Também é possível observar a formação de aglomerados de precipitados nos contornos de grão da ferrita- δ .

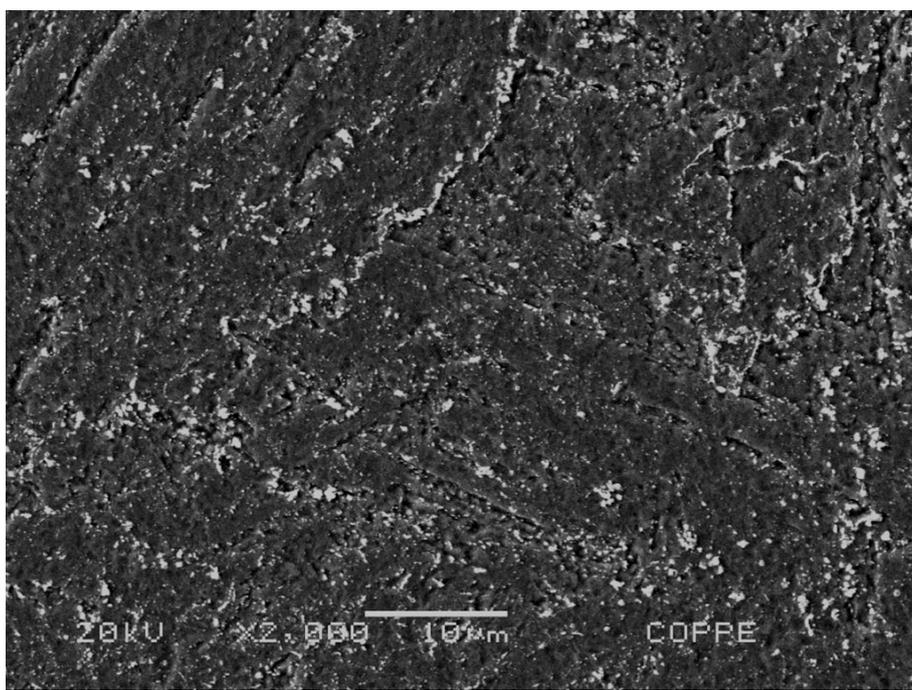
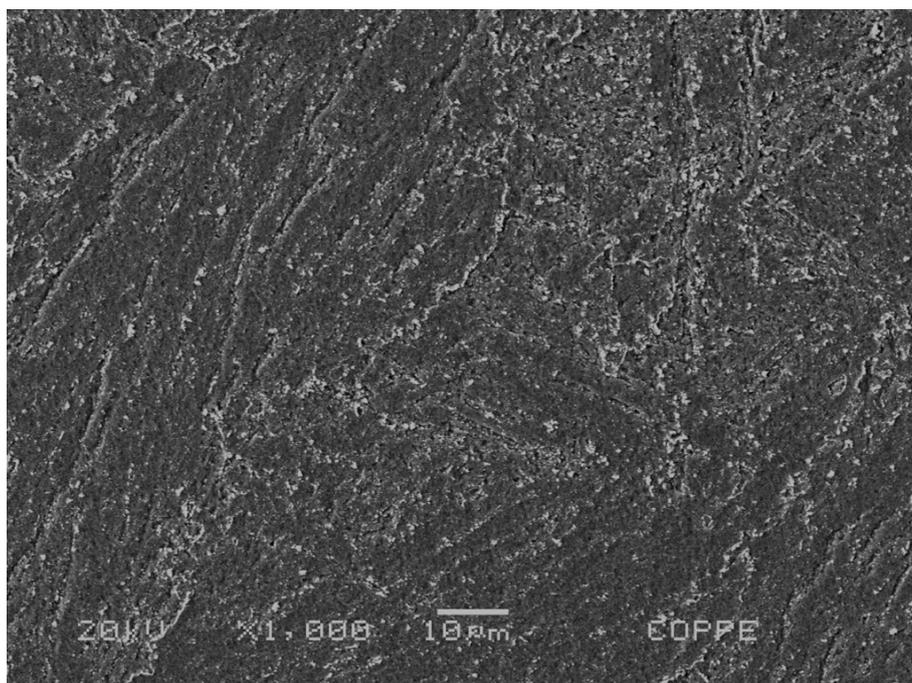


Figura 4.42. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do metal de solda em amostra na condição envelhecido a 600°C, (a) aumento de 1000X e (b) aumento de 2000X. As imagens permitem observar uma microestrutura mais semelhante ao metal base, com precipitação mais coalescida, principalmente quando se compara à amostra na condição envelhecida a 600°C.

Apesar da impossibilidade de se determinar a estequiometria dos carbeto presentes nas duas condições de envelhecimento e conseqüentemente sobre a evolução dos mesmos, a análise das juntas soldadas por MEV reúne evidências de que as amostras envelhecidas a 650°C, no caso particular do metal base, deverão assumir um desempenho inferior às envelhecidas a 600°C em relação à resistência à fluência, devido à aparente presença de precipitados mais coalescidos.

De fato, essa simples análise é reportada pela literatura como efeito marcante da degradação da microestrutura em aços dessa família, marcados pela presença de precipitados estáveis mesmo após longos tempos de exposição a altas temperaturas [30,38,40,74,78]. No entanto, ao fazer esse tipo de associação deve-se considerar no caso das juntas soldadas o efeito das temperaturas atingidas durante o processo de soldagem e das modificações da composição química no metal base.

Vyrostkova *et al.* [75], ao avaliar o efeito do envelhecimento sobre a evolução da microestrutura do metal de solda em juntas soldadas do aço F/P92 relata, além do gradiente microestrutural formado, uma aparente heterogeneidade da precipitação, com a presença de zonas com maior densidade de precipitados e principalmente a presença de fase Laves no metal de solda após 1000 horas de envelhecimento a 625°C.

4.4.3. Perfil de dureza

A análise anterior da microestrutura por MEV permitiu observar as alterações nas regiões e sub-regiões das juntas soldadas submetidas ao envelhecimento artificial, sobretudo ao reunir indícios de degradação da microestrutura. Neste contexto, a determinação do perfil de dureza das juntas soldadas nas duas condições permitiria mensurar, de certa forma, o efeito dessas mudanças como mais um indicativo da degradação da microestrutura ao longo do tempo.

Ao avaliar os perfis de forma individual observa-se que as duas condições de envelhecimento seguem a mesma tendência da amostra na condição após TTPS, com a presença de uma zona amolecida marcando o início da ZTA e um aumento gradual da dureza à medida que se aproxima da linha de fusão. As tabelas 4.8 e 4.9 e as figuras 4.43 e 4.44 apresentam os resultados da análise para as amostras nas condições envelhecida a 600°C e a 650°C respectivamente.

Tabela 4.8. Ensaios de microdureza Vickers da junta soldada na condição envelhecida a 600°C, com carga de 0,1 kgf e tempo de indentação de 15 s

Indentação	Topo			Meio			Raiz		
	Posição em relação à linha de fusão (mm)	Dureza HV 0,1		Posição em relação à linha de fusão (mm)	Dureza		Posição em relação à linha de fusão (mm)	Dureza	
1	-7,4	230,0		-7,3	233,0		-7,3	228,0	
2	-6,4	236,0		-6,3	224,0		-6,3	228,0	
3	-5,4	235,0		-5,3	237,0		-5,3	240,0	
4	-4,4	230,0	MB	-4,3	224,0	MB	-4,3	242,0	MB
5	-3,4	217,0		-3,3	237,0		-3,3	235,0	
6	-2,4	207,0		-2,3	220,0		-2,3	227,0	
7	-1,9	213,0		-1,8	202,0		-1,8	212,0	
8	-1,4	237,0		-1,3	237,0		-1,3	224,0	
9	-0,9	266,0	ZTA	-0,8	268,0	ZTA	-0,8	251,0	ZTA
10	-0,35	270,0		-0,3	299,0		-0,3	274,0	
11	0,15	252,0		0,2	317,0		0,2	292,0	
12	1,15	304,0	MS	1,2	285,0	MS	1,2	274,0	MS
13	2,15	283,0		2,2	302,0		2,2	276,0	
14	3,15	292,0		3,2	294,0		3,2	311,0	
15	4,15	270,0		4,2	299,0		4,2	294,0	

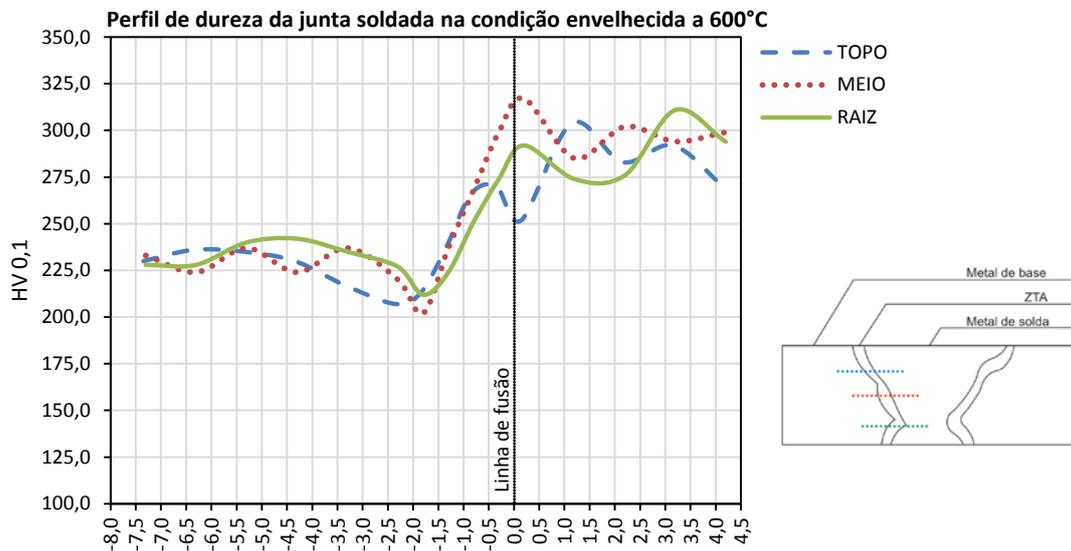


Figura 4.43. Perfil de dureza da junta soldada na condição envelhecida a 600°C, nas regiões de topo, meio e raiz.

Tabela 4.9. Ensaios de microdureza Vickers da junta soldada na condição envelhecida a 650°C, com carga de 0,1 kgf e tempo de indentação de 15 s

Indentação	Topo			Meio			Raiz		
	Posição em relação à linha de fusão (mm)	Dureza HV 0,1		Posição em relação à linha de fusão (mm)	Dureza		Posição em relação à linha de fusão (mm)	Dureza	
1	-6,9	245,0		-7,4	247,0		-7,4	245,0	
2	-5,9	247,0		-6,4	238,0		-6,4	242,0	
3	-4,9	233,0		-5,4	237,0		-5,4	237,0	
4	-3,9	245,0	MB	-4,4	242,0	MB	-4,4	235,0	MB
5	-2,9	227,0		-3,4	237,0		-3,4	247,0	
6	-2,4	213,0		-2,4	240,0		-2,4	228,0	
7	-1,9	217,0		-1,9	212,0		-1,9	215,0	
8	-1,4	237,0		-1,4	220,0		-1,4	213,0	
9	-0,9	264,0	ZTA	-0,9	242,0	ZTA	-0,9	254,0	ZTA
10	-0,4	266,0		-0,4	268,0		-0,4	247,0	
11	0,1	299,0		0,1	258,0		0,1	262,0	
12	1,1	279,0	MS	1,1	302,0	MS	1,1	256,0	MS
13	2,1	302,0		2,1	285,0		2,1	283,0	
14	3,1	276,0		3,1	306,0		3,1	306,0	
15	4,1	285,0		4,1	285,0		4,1	302,0	

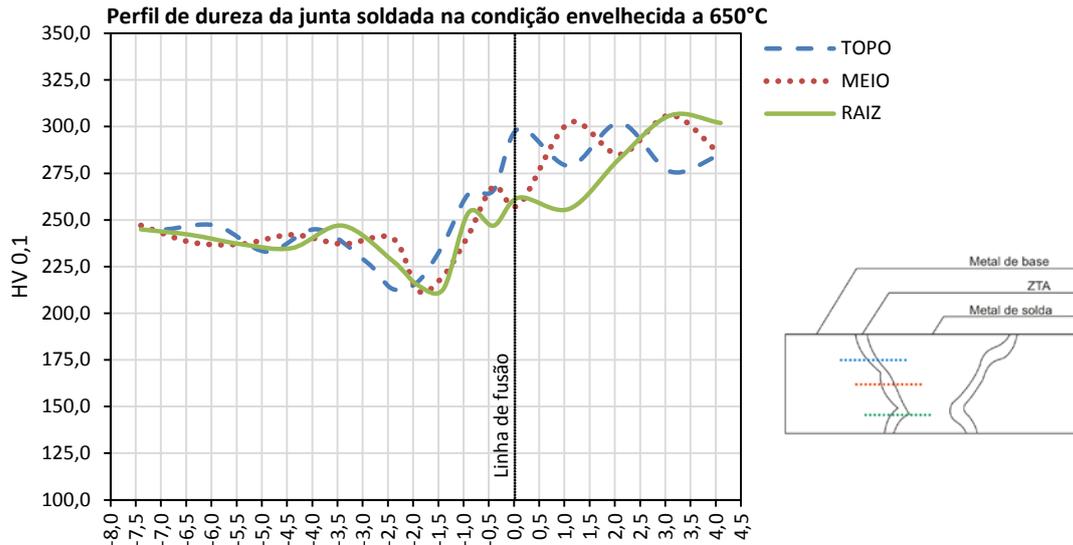


Figura 4.44. Perfil de dureza da junta soldada na condição envelhecida a 650°C, nas regiões de topo, meio e raiz.

A ausência de alterações significativas no perfil de dureza nas duas condições de envelhecimento, quando comparadas àquela na condição após TTPS, pode ser considerada um resultado esperado, quando se trata do gradiente microestrutural formado pelo processo de soldagem. No entanto a comparação direta dos valores de dureza obtidos nas três condições, como mostra a figura 4.45, também não permitiu observar diferenças significativas nos valores de dureza das regiões e sub-regiões da junta soldada, enquanto se poderia esperar uma redução considerável dos valores de dureza após o envelhecimento por 1000 h a estas temperaturas.

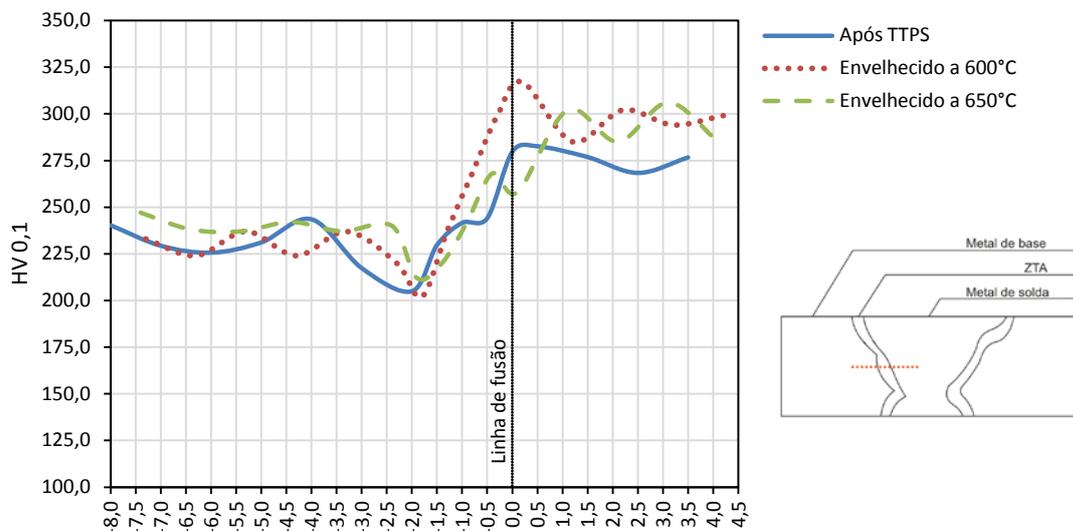


Figura 4.45. Comparativo do perfil de dureza das juntas soldadas nas condições: com TTPS, envelhecida a 600°C e envelhecida a 650°C.

Este fato sugere que o coalescimento dos precipitados provocado pelo envelhecimento nas duas condições, não ocorreu a ponto de influenciar de forma contundente a ductilidade das juntas soldadas. Mais além se pode inferir que, aparentemente, o efeito da composição química projetada, sobretudo pela presença do W e do Mo em seus limites máximos, garantiu o endurecimento por solução sólida mesmo após o envelhecimento artificial.

A figura 4.46 busca evidenciar este comportamento ao comparar o perfil de dureza das amostras envelhecidas com outros perfis de dureza, reportados pela literatura, para juntas soldadas dos aços F/P91 e F/P92 na condição após TTPS, neste cenário é possível observar mesmo após o envelhecimento as amostras mantiveram níveis de dureza semelhantes à perfis de dureza de juntas soldadas comerciais não envelhecidas.

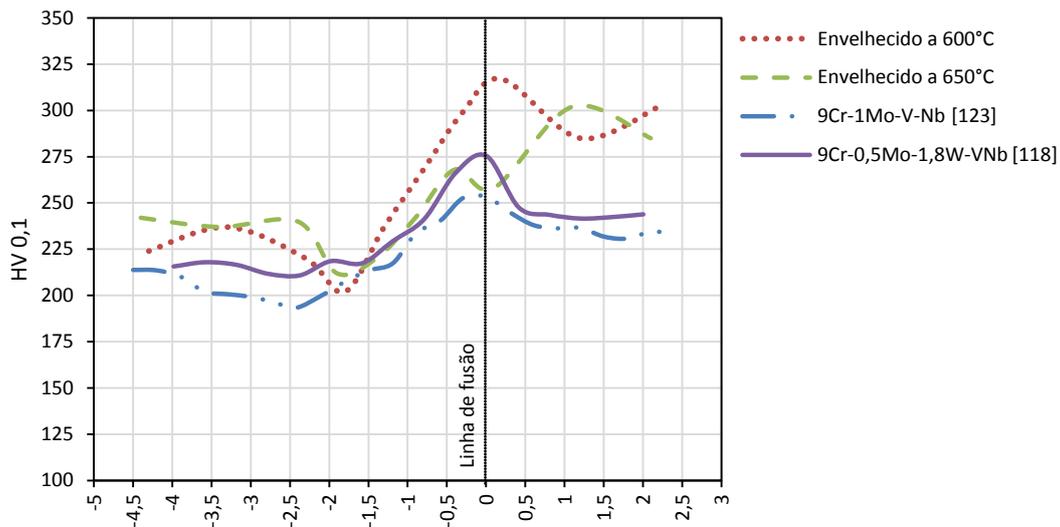


Figura 4.46. Comparativo entre o perfil de dureza das amostras envelhecidas, obtidos neste trabalho, com perfis de dureza reportados pela literatura de juntas soldadas dos aços F/P91 [123], e F/P92 [118] na condição após TTPS.

Vyrostkova *et al.* [75], ao contrário do comportamento observado nas amostras deste trabalho, relata uma redução significativa da dureza em juntas soldadas do aço F/P92 envelhecidos por 1000 h a 625°C quando comparadas a amostras após o TTPS que, segundo o autor, deve ser atribuída principalmente à perda do endurecimento por solução sólida e a formação da fase Laves.

4.4.4. Ensaio de tração a quente

A avaliação do comportamento das juntas soldadas submetidas ao ensaio de tração a quente, a 600°C com uma taxa de deformação de $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, permitiu mensurar em um tempo relativamente curto e de uma forma mais geral os efeitos do envelhecimento sobre o comportamento mecânico a altas temperaturas das juntas soldadas na condição envelhecida a 600°C. Os resultados obtidos nestes ensaios, bem como o valor médio para as amostras em questão estão dispostos na tabela 4.10.

Tabela 4.10. Propriedades mecânicas da junta soldada envelhecida a 600°C, em ensaio de tração a 600°C e taxa de deformação de $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Alongamento total (%)	Local de ruptura
CP 1	259,0	275,0	14,8	Metal base
CP 2	250,0	274,0	16,5	Metal base
Média	254,5 ± 6,4	274,5 ± 0,7	15,6 ± 1,3	-

Apesar da determinação do perfil de dureza das amostras envelhecidas ter revelado a presença de uma zona de amolecimento no início da ZTA, as amostras submetidas ao ensaio de tração a quente apresentaram posição de ruptura no metal base em uma região próxima à ZTA. Nas duas amostras a região de ruptura apresentava características típicas de uma fratura dúctil e foi observado, em ambas amostras, a formação de um leve empescoçamento na região equivalente à de ruptura no outro lado do cordão de solda.

Tal comportamento vai ao encontro ao descrito por Das *et al.* [122], que ao avaliar o comportamento mecânico de juntas soldadas do aço F/P91 não envelhecidas em ensaios de tração a 550°C, reporta a fratura na mesma região, inclusive com a formação de um empescoçamento em ambos os lados do cordão de solda.

Por sua vez, Cunha [73], também descreve este comportamento em juntas soldadas do aço F/P92 envelhecidas a 550°C por 1150 h e ensaiadas a temperatura ambiente, em seu trabalho o autor relata além do mesmo ponto de ruptura, um decréscimo nos limites de escoamento e de resistência das juntas soldadas em relação ao metal base, devido provavelmente à formação do gradiente microestrutural durante o processo de soldagem.

De fato a tabela 4.11 mostra que, quando se compara os valores obtidos com aqueles reportados pela literatura para ensaios de tração a quente, em aços da mesma família submetidos a rotas equivalentes de tratamento térmico, as juntas soldadas apresentaram uma sensível redução das propriedades mecânicas após o envelhecimento. Esta análise permite inferir que não existe portanto, relação direta entre os resultados obtidos neste ensaio com o perfil de dureza obtido para as amostras envelhecidas que não indicava alterações nessas propriedades quando comparadas às amostras não envelhecidas.

Tabela 4.11. Propriedades mecânicas a altas temperaturas para aços da família 9-12% Cr-Mo.

	Histórico térmico			Temperatura de ensaio	Propriedades mecânicas			Posição de ruptura
	Norm.	Revnto.	TTPS		0,2% LE (MPa)	LR (MPa)	Along. (%)	
Metal base F/P91 [87]	Conforme ASTM	Conforme ASTM	-	600°C	280	355	30,0	-
Metal base F/P92 [88]	Conforme ASTM	Conforme ASTM	-	600°C	280	347	35,0	-
Junta soldada F/P91 [122]	1150°C 1 hora	760°C 3 horas	760°C 3 horas	550°C	450	-	-	Metal base
Metal base F/P92 [124]	1060°C 30 min	770°C 1 hora	-	600°C	358	390	27,2	-

A ausência de mais dados na literatura relacionados às propriedades mecânicas de juntas soldadas destes aços a altas temperaturas e em condições semelhantes de ensaio não permite estabelecer uma comparação direta, mas apenas um indicativo quando se compara os resultados obtidos com aqueles reportados para o metal base à mesma temperatura. Ainda sim este cenário permite, de certa forma, avaliar a redução das propriedades mecânicas da amostra em estudo após o envelhecimento.

Em relação aos valores mais baixos dos limites de escoamento e resistência devem ser associados os efeitos das alterações microestruturais e do papel do endurecimento por precipitação, provocadas tanto pelo processo de soldagem quanto pelo envelhecimento artificial, marcadas pela presença de heterogeneidades ao longo da microestrutura e uma precipitação mais coalescida.

Contudo, essa associação não deve ser estendida à baixa ductilidade apresentada pelas amostras, que pode ser ligada principalmente às restrições impostas pela geometria dos corpos de prova em relação a deformação. A presença do cordão de solda com dureza elevada ao centro do corpo de prova pode ter induzido tanto a baixa deformação quanto a posição de ruptura das amostras ensaiadas.

4.4.5. Ensaio de fluência

Como parte central deste trabalho, a avaliação do comportamento mecânico a altas temperaturas através de ensaios de fluência permitiu, de forma mais contundente, observar os efeitos das modificações na composição química e do histórico térmico sobre a vida residual destas juntas soldadas em condições severas de operação. As tabelas 4.12 e 4.13 apresentam os resultados obtidos em cinco condições para as amostras envelhecidas a 600°C e em duas condições para as amostras envelhecidas a 650°C.

Tabela 4.12. Resultados dos ensaios de fluência das juntas soldadas na condição envelhecida a 600°C

Temperatura	Amostra	Tensão	Tempo de ruptura	Posição de ruptura
550°C	1	250 MPa	76 horas	Metal base
	2	230 MPa	290 horas	Metal base
	3	180 MPa	162 horas	Metal base
600°C	4	160 MPa	480 horas	Metal base
	5	140 MPa	4200 horas	ZTA

Tabela 4.13. Resultados dos ensaios de fluência das juntas soldadas na condição envelhecida a 650°C

Temperatura	Amostra	Tensão	Tempo de ruptura	Posição de ruptura
550°C	1	230 MPa	140 horas	Metal base
	2	210 MPa	5871 horas	Ensaio em andamento

Em uma primeira análise a comparação direta dos resultados obtidos para as duas condições de envelhecimento, sobretudo entre os ensaios executados a 550°C e 230 MPa, aponta uma maior degradação da microestrutura e conseqüentemente da resistência à fluência na junta soldada envelhecida a 650°C. A fim de analisar esse resultado, a região do metal base próxima a fratura das juntas soldadas ensaiadas, foi observada por MEV e as imagens obtidas para esta comparação são apresentadas pela figura 4.47.

É possível observar por esta análise que a microestrutura da amostra envelhecida a 650°C apresenta uma precipitação mais coalescida quando comparada à amostra na condição envelhecida a 600°C. A presença de precipitados mais coalescidos nessa amostra vai ao encontro com o observado nas análises anteriores que sugeriam um comportamento inferior às amostras envelhecidas a 600°C durante o ensaio de fluência devido a maior degradação microestrutural, o que torna esse resultado esperado.

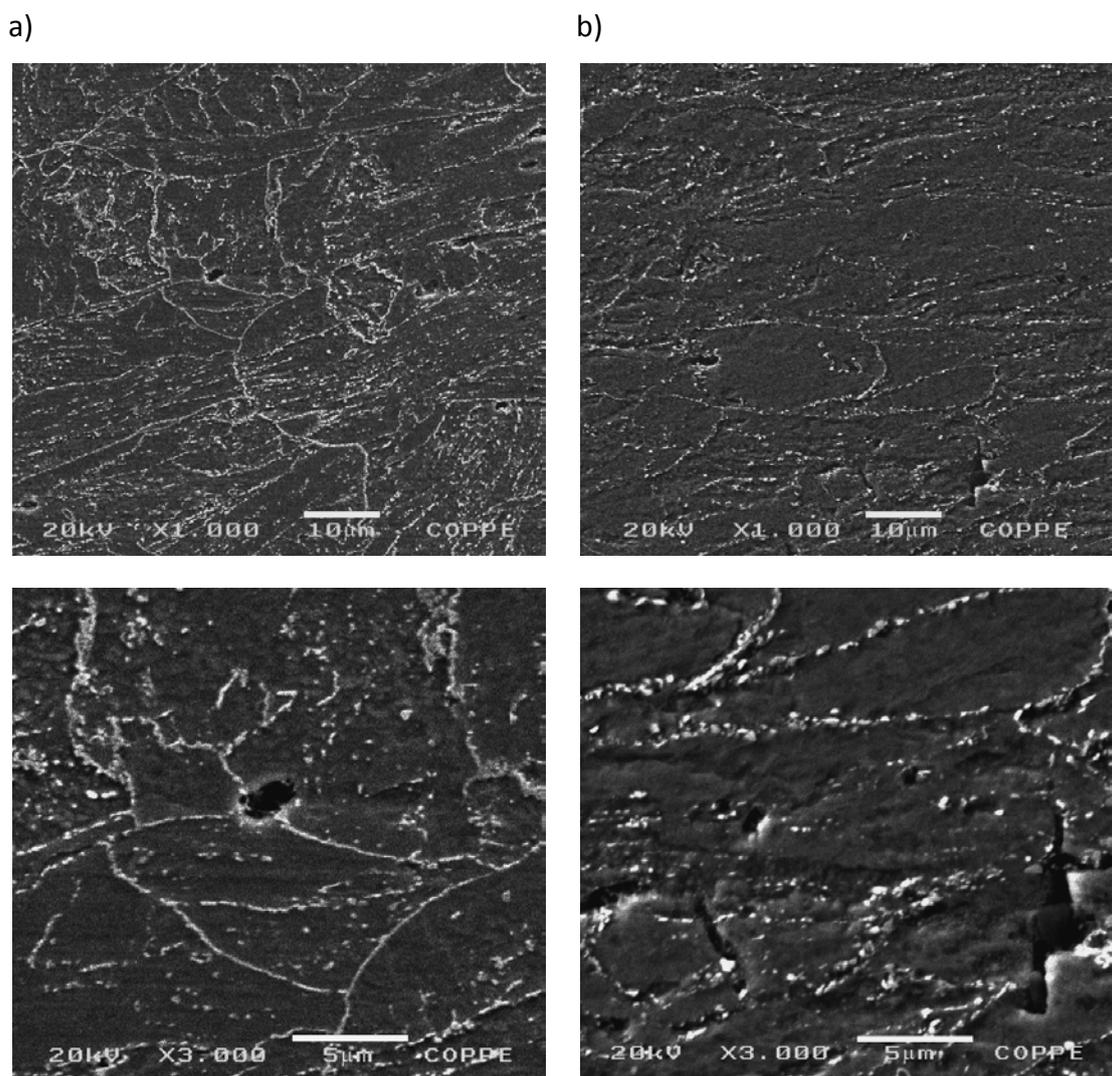


Figura 4.47. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da região do metal base das amostras envelhecidas, após a ruptura por fluência nas mesmas condições de ensaio. Observa-se que em (b), a amostra envelhecida a 650°C apresenta precipitação sensivelmente mais coalescida quando comparada à amostra envelhecida a 600°C, em (a).

Destaca-se também por esta análise, a presença de vazios provocados pela deformação por fluência na região próxima à fratura no metal base, sem diferenças significativas no volume desses defeitos em ambas as condições de envelhecimento. Esse comportamento, associado deterioração da resistência à fluência, nos aços desta família é frequentemente reportado pela literatura e a formação destes vazios está geralmente ligada à evolução, ao coalescimento e a perda de coerência em relação a matriz dos precipitados presentes, que passam a agir como sítios para a nucleação destes defeitos [30,80,100,102,110,118,120].

No entanto, vários autores relatam que a região mais favorável para a formação destes defeitos em juntas soldadas dos aços da família 9-12% Cr-Mo, não se encontra no metal base e sim na região de grãos finos da ZTA, sobretudo associados à falha de juntas soldadas pela formação e propagação de trincas do tipo IV em regime de fluência, conforme discutido no capítulo 2 [74,75,96,97,102,110,118].

Esse tipo particular de falha foi observado em apenas uma das amostras analisadas neste trabalho, na condição envelhecida a 600°C e ensaiada a uma tensão de 140 MPa a 600°C, conforme destacado pela tabela 4.12. A figura 4.48 apresenta uma macrografia do corpo de prova após a ruptura pela propagação de trincas do tipo IV, onde é possível observar que este tipo de falha apresenta características típicas para ensaio de fluência com pouca deformação acumulada. Em contrapartida pela macrografia apresentada pela figura 4.49, é possível observar características típicas de uma fratura dúctil para as demais amostras aqui analisadas, sobretudo pela presença de uma sensível deformação, caracterizada pelo empescoçamento na região de ruptura no metal de base.



Figura 4.48. Macrografia da amostra rompida em fluência por fratura do tipo IV.

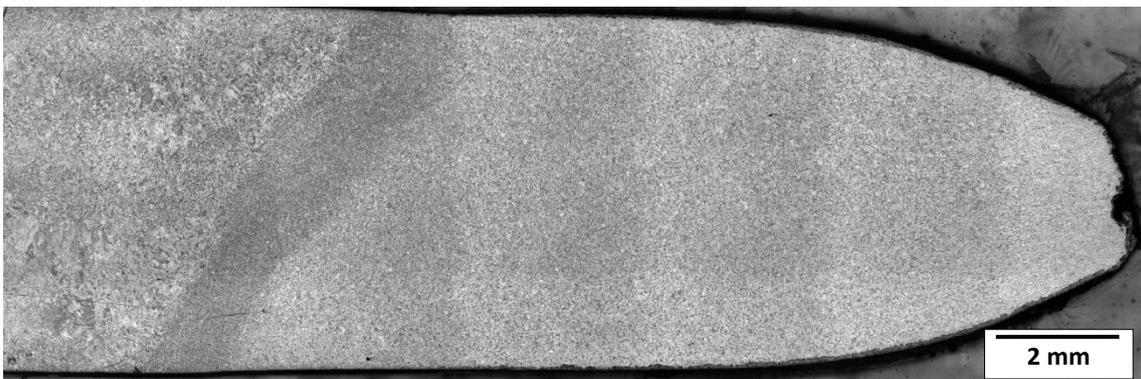


Figura 4.49. Macrografia da região de ruptura no metal base, comum às demais amostras aqui analisadas.

A análise por microscopia eletrônica de transmissão e por dispersão de energia de raios-X (EDS) das amostras nas respectivas regiões de ruptura, representadas pela figura 4.50 e 4.51, revelou nos dois casos a presença de precipitados do tipo $M_{23}C_6$, M_7C_3 , MX e fase Laves ao longo dos contornos de grão da austenita e uma maior densidade de precipitados do tipo MX no interior dos grãos da austenita e da ferrita- δ tanto na amostra fraturada na ZTA quanto nas amostras fraturadas no metal base.

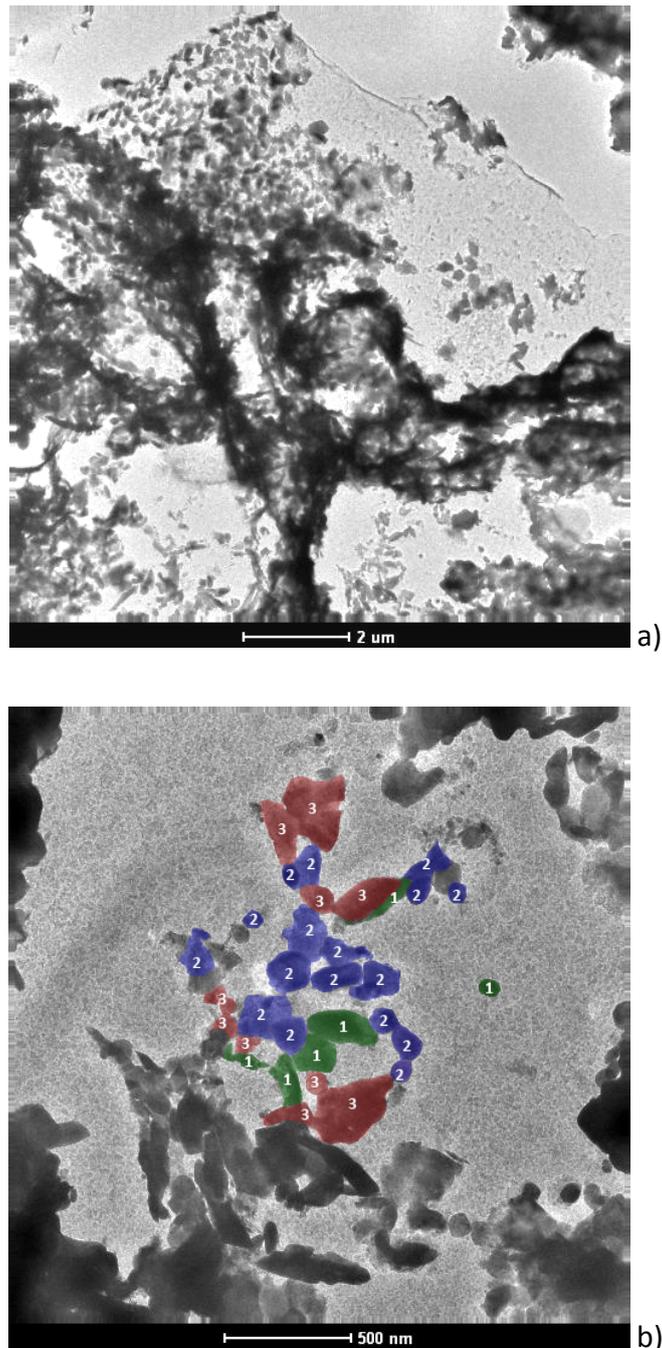


Figura 4.50. Micrografias obtidas por MET apresentando os carbeto extraídos por réplicas de carbono na região de fratura das juntas soldadas. Pode-se observar a presença de carbeto do tipo $M_{23}C_6$ (1), M_7C_3 (2) e fase Laves (3). Em (a) 4000X e em (b) 19500X.

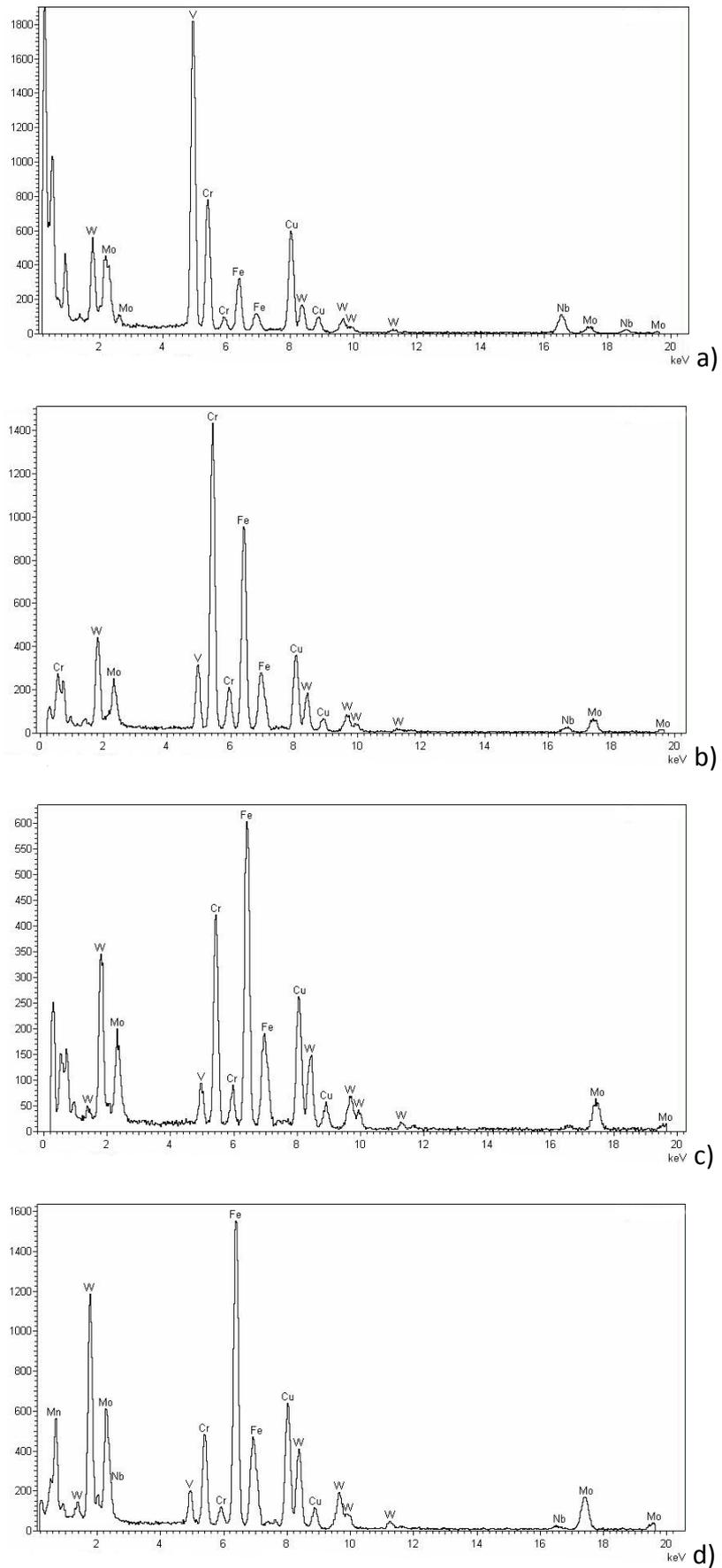


Figura 4.51. Espectros de EDS dos precipitados encontrados pela análise de microscopia eletrônica de transmissão.
Em (a): MX, (b): M_7C_3 , (c): $M_{23}C_6$, (d) fase Laves

A identificação de precipitados do tipo $M_{23}C_6$ e da fase Laves com diâmetro aproximado de 200 a 250 nm nas amostras rompidas, corrobora a suposições feitas acerca da degradação da microestrutura após o envelhecimento e vai ao encontro com o reportado pela literatura para esses aços dessa família após a exposição a altas temperaturas, sobretudo pelo teor de tungstênio que favorece este comportamento [8,50,53,57,75,125].

Embora os teores mais elevados de W e Mo e do menor teor de carbono, relacionados às modificações na composição química da liga em estudo, favorecer a precipitação do $M_{23}C_6$ devido à estequiometria destes carbeto, a análise por MET como visto na figura 4.50, também revelou a presença de precipitados do tipo M_7C_3 . Esse comportamento, apesar de não frequente na literatura e supostamente menos favorável devido à sua estequiometria, é reportado por outros autores em aços desta família [55,56,59].

De fato, a maior susceptibilidade de formação de trincas do tipo IV na região de grãos finos está atrelada a uma série de fatores específicos inseridos nesta região durante a soldagem, tais como a ausência da subestrutura de ripas na martensita, menor tamanho de grão, presença de uma precipitação mais evoluída que favorece a maior nucleação de vazios de fluência. Neste cenário, considera-se que a tendência dos aços desta família a este tipo de fratura configura o grande desafio para a aplicação de juntas soldadas destes materiais em condições críticas de operação.

Este resultado mostra sobretudo, que embora a posição de ruptura dos demais ensaios tenha ocorrido no metal base não se pode afirmar que devido às modificações na composição química do metal base, as juntas soldadas deste trabalho estão livres deste tipo de falha. Segundo Albert *et al.* [96], outros fatores além das mudanças na microestrutura derivadas do ciclo térmico, tais como o método de soldagem empregado e o estado multiaxial de tensões inserido pela heterogeneidade da junta soldada, afetarão diretamente a susceptibilidade destes materiais às trincas do tipo IV.

Masuyama [71] descreve um comportamento muito semelhante em relação à posição de ruptura das amostras ensaiadas neste trabalho, o autor sugere que a fratura por trincas do tipo IV nos aços grau F/P92 tenderá a ocorrer mais facilmente quando submetidos a condições de fluência em maior temperatura, menor tensão e

tempos mais longos de exposição, conforme apresentado pela figura 2.41. No entanto, para ensaios acelerados de fluência como os deste trabalho, a tensões mais altas e tempos mais curtos de exposição, a posição de ruptura não assume qualquer tendência e poderá ocorrer tanto no metal de solda quando no metal base, neste último caso devido, provavelmente, a pequena diferença entre a dureza dessa região e a da zona amolecida na ZTA em juntas soldadas do aço grau F/P92.

Além das comparações entre as duas condições de envelhecimento e da análise da amostra que apresentou a falha do tipo IV, os resultados dos ensaios de ruptura por fluência das juntas soldadas deste trabalho também foram confrontados, conforme ilustra a figura 4.52, com as curvas de referência para resistência a fluência da liga comercial ASTM A335 grau 92 reportadas pelo *National Institute for Materials Science* [88] e com os resultados experimentais obtidos por Masuyama [71] para juntas soldadas do aço grau F/P92 após o TTPS.

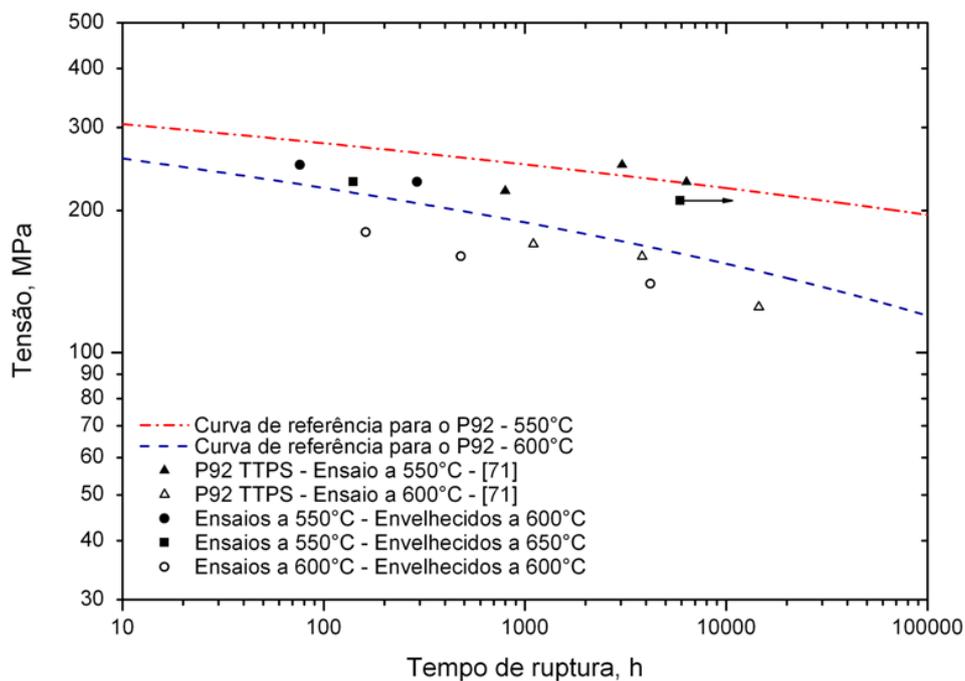


Figura 4.52. Comparativo dos resultados de fluência das juntas soldadas em relação às curvas de referência para o aço P92 [88] e aos resultados encontrados por Masuyama [71] para juntas soldadas do aço P92 após o TTPS.

Esta análise através das curvas de referência para o aço P92 revela um comportamento, até certo ponto esperado, onde as juntas soldadas vão, normalmente, apresentar uma resistência à fluência inferior ao metal base. Mais uma vez, os efeitos do ciclo térmico imposto pelo processo de soldagem terão papel

fundamental neste comportamento. A literatura reporta que, devido a estes efeitos, juntas soldadas dos aços da família 9-12% Cr-Mo, vão apresentar tempos de ruptura por fluência aproximadamente 20% inferiores ao metal base [96,103,118].

Através deste comportamento descrito pode-se inferir que o desempenho das juntas soldadas envelhecidas e ensaiadas neste trabalho, não difere, mesmo possuindo uma composição química modificada, significativamente do reportado pela literatura em relação às curvas de referência. No entanto, quando se compara o tempo de ruptura das amostras envelhecidas com aqueles encontrados por Masuyama [71] para as mesmas condições de ensaio, observa-se um desempenho claramente inferior das juntas soldadas estudadas neste trabalho.

Este fato sugere que o efeito do envelhecimento sobre a degradação da microestrutura das juntas soldadas pode ter se estendido além do simples coalescimento dos precipitados e contribuído para a formação de fases deletérias, tal como a fase Laves, levando assim a uma redução considerável do papel dos mecanismos de endurecimento sobre a resistência à fluência.

A simples sugestão do efeito do envelhecimento sobre a resistência a fluência das juntas soldadas dos aços desta classe, deriva da ausência de dados na literatura acerca de ensaios de fluência nas mesmas condições e que permitissem uma comparação direta entre os resultados obtidos. Contudo, Onizawa *et al.* [57], ao avaliar os efeitos da precipitação sobre as propriedades mecânicas dos aços 9-12%Cr-Mo sugere uma extrapolação dos efeitos do envelhecimento sobre a evolução da microestrutura através do parâmetro de Larson-Miller, assumindo a constante $C=20$.

Neste cenário, o uso desta aproximação permite correlacionar os efeitos do envelhecimento artificial a altas temperaturas para possíveis condições reais de operação. Por esta análise a exposição das juntas soldadas deste trabalho à temperatura de 650°C por 1000 horas, equivaleria a aproximadamente 623200 horas de exposição a 550°C e para as amostras envelhecidas a 600°C por 1000 horas, este tratamento equivaleria a aproximadamente 25000 horas de exposição a 550°C.

Estes resultados, apesar de configurarem apenas uma extrapolação, além de corroborarem com as demais análises realizadas neste trabalho, ao mostrar uma maior degradação da microestrutura envelhecida a 650°C frente à envelhecida a 600°C,

permitem de certa forma, uma justificativa mais contundente em relação ao menor tempo de ruptura em fluência observado para as amostras envelhecidas frente à comparação estabelecida pela figura 4.52.

Mais além, os resultados de ruptura por fluência das juntas soldadas analisadas neste trabalho também foram confrontados em relação ao metal base através do parâmetro de Larson-Miller, como mostra a figura 4.53. Por esta análise é possível observar que as amostras do presente trabalho, mesmo após o envelhecimento, apresentaram um comportamento aproximadamente 20% inferior ao metal base, indo ao encontro ao reportado pela literatura para juntas soldadas de aços da família 9-12% Cr-Mo [71,103].

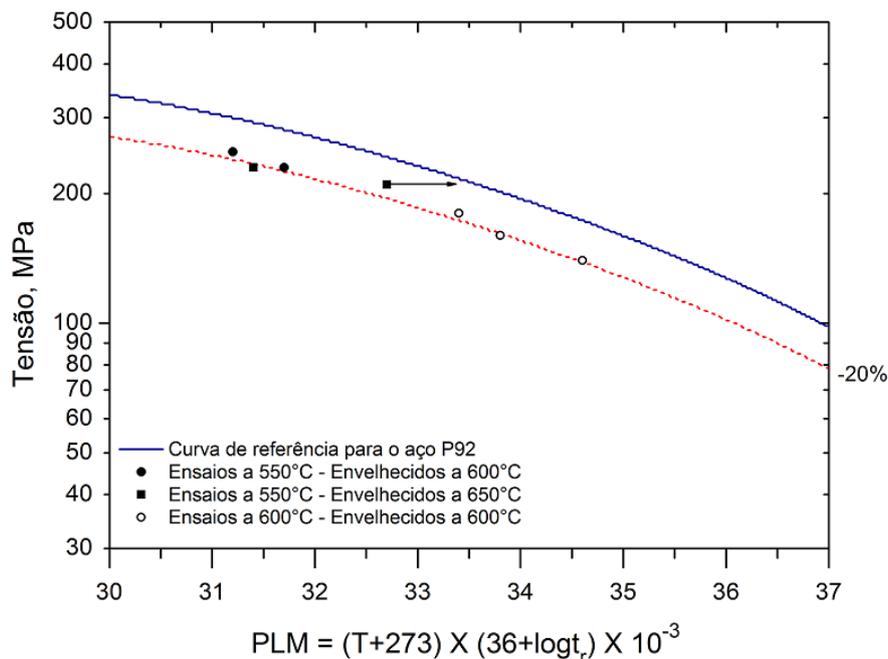


Figura 4.53. Resultados dos ensaios de fluência das juntas soldadas em ambas condições de envelhecimento, plotados em função do parâmetro de Larson-Miller (C=36) e comparados ao comportamento do metal base.

De fato nas duas comparações estabelecidas, figuras 4.52 e 4.53, esperava-se um comportamento bem inferior das juntas soldadas estudadas neste trabalho em relação à sua resistência a fluência devido ao envelhecimento. No entanto, não foi observada tal discrepância que pode ser atribuída, de certa forma, aos teores elevados de W e Mo no metal base, que contribuíram significativamente para a manutenção das propriedades mecânicas dessas juntas soldadas mesmo após o envelhecimento, apesar de observada uma sensível degradação da microestrutura marcada pela presença da fase Laves.

Capítulo 5

Conclusões

Foi discutido neste trabalho, que o principal atributo das ligas ferríticas para altas temperaturas, em especial às da família 9-12% Cr-Mo, está relacionado à sua resistência a fluência. Contudo, a necessidade de tratamentos térmicos complexos e a susceptibilidade dessas ligas a falhas por trincas do tipo IV em fluência ainda permanecem como um grande desafio à sua aplicação.

Neste cenário a busca pelo aumento da resistência mecânica, pela redução da tendência a trincas do tipo IV e pela possibilidade de tratamentos térmicos pós-soldagem mais simples nos aços desta família têm se tornado o mote de vários trabalhos encontrados na literatura. Modificações na composição química, como por exemplo, as propostas neste trabalho têm ao longo dos anos, se mostrado o caminho mais aceito para atender a essas expectativas.

Os resultados obtidos permitiram concluir que a redução do teor de carbono não teve efeito direto sobre a redução dos níveis de dureza das amostras após o processo de soldagem e tal comportamento pode ter sido influenciado pela presença da relação elevada dos teores de Mo + W, na liga em estudo. Portanto, não excluiu a necessidade do tratamento térmico pós-soldagem para as juntas soldadas produzidas a partir da liga em estudo. Além do seu papel sobre a redução da dureza após o processo de soldagem, também foi observada a importância desta etapa para a garantia da reprecipitação nas regiões de grãos grosseiros e no metal de solda, dissolvidos durante a soldagem pela exposição a temperaturas da ordem de A_{C3} .

Em relação às modificações na composição química da liga em estudo, a redução do teor de carbono e o aumento dos teores de Mo e W demandou a necessidade da adição de outros elementos de liga a fim de manter o balanço entre ferritizantes e austenitizantes, entretanto essas modificações não foram suficientes a ponto de inibir a formação de ferrita- δ , prejudicial sobre a resistência mecânica a altas temperaturas.

Nas juntas soldadas submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento a temperaturas de 600 e 650°C por 1000 h, foram observados os efeitos desta etapa sobre a degradação da microestrutura, sensivelmente maior para as amostras envelhecidas a 650°C, marcadas pela presença de coalescimento e evolução dos precipitados presentes. Neste caso foram identificados, em ambas as condições, precipitados do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$ coalescidos, além da presença de fase Laves $((Fe,Cr)_2(Mo,W))$ em todas regiões e sub-regiões ao longo da junta soldada.

Apesar de uma microestrutura visivelmente degradada, as juntas soldadas estudadas neste trabalho não apresentaram redução considerável da resistência à fluência quando se comparam os resultados obtidos com outros reportados pela literatura para aços da mesma família. Este comportamento pode ser relacionado à manutenção do efeito do tungstênio em solução sólida e também pela presença de precipitados do tipo MX estáveis mesmo após a exposição destas ligas a altas temperaturas.

Foi observada a forte dependência entre as tensões aplicadas durante o regime de fluência e a posição de ruptura das juntas soldadas. Os resultados obtidos permitiram observar que as amostras ensaiadas a tensões mais elevadas apresentaram uma tendência de ruptura na região do metal base e em apenas um caso, para uma tensão mais baixa, foi observada a ruptura na região de grãos finos na ZTA. Este comportamento, portanto permite concluir que as modificações na composição química da liga em estudo não excluíram, tampouco reduziram, a suscetibilidade destes materiais à trincas do tipo IV quando submetidas ao regime de fluência.

Referências Bibliográficas

- [1] BAKKER, W. T., NATH, B., **Development and testing of ferritic steels for advanced power plants**. In: *New Steels for Advanced Power Plants II: Phase 2: Development of Advanced 9-12 Cr Steels for Thick Section Boiler Applications*, EPRI, Palo Alto, CA, 2001.
- [2] MASUYAMA, F., “History of power plants and progress in heat resistant steels”, **The Iron and Steel Institute of Japan**, v.41, n. 6, pp. 612-625, 2001.
- [3] MAYER, K.-H., MASUYAMA, F., “The development of creep-resistant steels”. In: **Creep-resistant steels**, 1 ed., chapter 2, Cambridge, England: Woodhead and Maney Publishing, 2008.
- [4] FUJITA, T., **Advances in 9-12% Cr heat resistant steels for power plants**. In: *New Steels for Advanced Power Plants II: Phase 2: Development of Advanced 9-12 Cr Steels for Thick Section Boiler Applications*, EPRI, Palo Alto, CA, 2001.
- [5] SHIBLI, A., STARR, F., “Some aspects of plant and research experience in the use of new high strength martensitic steel P91”, **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, n. 84, pp. 114-122, 2007.
- [6] ARIVAZHAGAN, B., SUNDARESAN, S., KAMARAJ, M., “A study on influence of shielding gas composition on toughness of flux-cored arc weld of modified 9Cr–1Mo (P91) steel”, **Journal of Materials Processing Technology**, n. 209, pp. 5245-5253, 2009.
- [7] LISBOA, M. B., 2007, **Nova geração de aços ferríticos Fe-Cr-W(V) - Análise da evolução microestrutural e comportamento mecânico sob fluência.**, Ph.D. Thesis, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [8] MAILE, K., “Evaluation of microstructural parameters in 9–12% Cr-steels”, **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, n. 84, pp. 62-68, 2007.
- [9] MITCHELL, D.R.G., SULAIMAN, S., “Advanced TEM specimen preparation methods for replication of P91 steel”, **Materials Characterization**, n. 56, pp. 49-58, 2006.

- [10] CALVILLO, P., ATXAGA, G., IRISARRI, A.M., “Estudio del comportamiento a fluencia de un acero tipo P91”, **Anales de Mecánica de La Fractura**, v. 18, pp. 130-136, 2001.
- [11] CERJAK, H., MAYR, P., “Creep strength of welded joints of ferritic steels”. In: **Creep-resistant steels**, 1 ed., chapter 17, Cambridge, England: Woodhead and Maney Publishing, 2008.
- [12] VAILLANT, J.C., VANDENBERGHE, B., Hahn, B., HEUSERD, H., JOCHUMD, C., “T/P23, 24, 911 and 92: New grades for advanced coal-fired power plants - Properties and experience”, **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, n. 85, pp. 38-46, 2008.
- [13] DAVIS, Joseph R., **ASM Specialty Handbook Heat-Resistant Material**. ASM International, 1997.
- [14] HILKES, J., GROSS, V., **Welding Cr-Mo steels for power generation and petrochemical applications**. In: IIW Conference, Singapore, pp. 12-18, 2009.
- [15] YIN, Y., FAULKNER, R. G., “Physical and elastic behaviour of creep-resistant steels”. In: **Creep-resistant steels**, 1 ed., chapter 6, Cambridge, England: Woodhead and Maney Publishing, 2008.
- [16] FURTADO, H. C., LE MAY, I., “High temperature degradation in power plants and refineries”, **Materials Research**, v. 7, n. 1,1, pp. 103-110, 2004.
- [17] PARVATHAVARTHINI, N., SAROJA, S., DAYAL, R. K., “Influence of microstructure on the hydrogen permeability of 9%Cr-1%Mo ferritic steel”, **Journal of Nuclear Materials**, n. 264, pp. 35-47, 1999.
- [18] RAJ, B., CHOUDHARY, B.K., SINGH RAMAN, R.K., “Mechanical properties and non-destructive evaluation of chromium - molybdenum ferritic steels for steam generator application”, **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, n. 81, pp. 521-534, 2004.
- [19] AGHAJANI, A., SOMSEN, Ch., PESICKA, J., BENDICK, W., HAHN, B., EGGELER, G., “Microstructural evolution in T24, a modified 2(1/4)Cr-1Mo steel during creep after different heat treatments”, **Materials Science and Engineering A**, n. 510-511, pp. 130-135, 2009.

- [20] KLUEH, R. L., ALEXANDER, D. J., SOKOLOV, M. A., “Effect of chromium, tungsten, tantalum, and boron on mechanical properties of 5–9Cr–WVTaB steels”, **Journal of Nuclear Materials**, n. 304, pp. 139-152, 2002.
- [21] PARAMESWARAN, P., SAROJA, S., VIJAYALAKSHMI, M., RAGHUNATHAN, V. S., “Decomposition modes of austenite in Cr-Mo ferritic steels”, **Journal of Nuclear Materials**, n. 232, pp. 226-232, 1996.
- [22] SIKKA, V. K., **Substitution of modified 9Cr-1Mo steel for austenitic stainless steels**. In: Workshop on conservation and substitution technology for critical materials, Nashville, TN, USA, 1982.
- [23] KASSNER, M. E., **Fundamentals of creep in metals and alloys**. 2 ed., Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [24] BLUM, W., “Mechanisms of creep deformation in steel”. In: **Creep-resistant steels**, 1 ed., chapter 13, Cambridge, England: Woodhead and Maney Publishing, 2008.
- [25] YIN, F.-S., JUNG, W.-S., CHUNG, S.-H., “Microstructure and creep rupture characteristics of an ultra-low carbon ferritic/martensitic heat-resistant steel”, **Scripta Materialia**, n. 57, pp. 469-472, 2007.
- [26] ABE, F., TANEIKE, M., SAWADA, K., “Alloy design of creep resistant 9Cr steel using a dispersion of nano-sized carbonitrides”, **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, n. 84, pp. 3-12, 2007.
- [27] SAWADA, K., TANEIKE, M., KIMURA, K., ABE, F., “Effect of nitrogen content on microstructural aspects and creep behavior in extremely low carbon 9Cr heat-resistant steel”, **The Iron and Steel Institute of Japan**, v.44, n. 7, pp. 1243-1249, 2004.
- [28] ABE, F., **Bainitic and martensitic creep-resistant steels**. In: Current Opinion in Solid State and Materials Science, n. 8, pp. 305-311, 2004.
- [29] SHEN, Y. Z., KIM, S. H., CHO, H.D., HAN, C. H., RYU, W. S., “Precipitate phases of a ferritic/martensitic 9% Cr steel for nuclear power reactors”, **Nuclear Engineering and Design**, n. 239, pp. 648-654, 2009.

- [30] HALD, J., "Microstructure and long-term creep properties of 9–12% Cr steels", **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, n. 85, pp. 30-37, 2008.
- [31] SAROJA, S., PARAMESWARAN, P., VIJAYALAKSHMI, M., RAGHUNATHAN, V.S., "Prediction of microstructural states in Cr-Mo steels using phase evolution diagrams", **Acta Materialia**, v.43, n. 8, pp. 2985-3000, 1995.
- [32] LUNDIN, C.D., KELLEY, S.C., MENON, R., "Stress rupture behaviour of postweld heat treated 2 ¼-Mo steel weld metal", **WRC Bulletin**, n. 315, pp. 1-66, 1986.
- [33] ANDRÉN, H-O., CAI, G., SVENSSON, L-E., "Microstructure of heat resistant chromium steel weld metals", **Applied Surface Science**, v. 87-88, pp. 200-206, 1995.
- [34] 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.
- [35] KLOTZ, U. E., SOLENTHALER, C., UGGOWITZER, P. J., "Martensitic-austenitic 9-12% Cr steels - Alloy design, microstructural stability and mechanical properties", **Materials Science and Engineering A**, n. 476, pp. 186-194, 2008.
- [36] ABE, F., "Strengthening mechanisms in steel for creep and creep rupture". In: **Creep-resistant steels**, 1 ed., chapter 9, Cambridge, England: Woodhead and Maney Publishing, 2008.
- [37] SHEN, Y.Z., KIM, S.H., HAN, C.H., CHO, H.D., RYU, W.S., LEE, C.B., "Vanadium nitride precipitate phase in a 9% chromium steel for nuclear power plant applications", **Journal of Nuclear Materials**, n. 374, pp. 403-412, 2008.
- [38] MIYATA, K., SAWARAGI, Y., "Effect of Mo and W on the phase stability of precipitates in low Cr heat resistant steels", **The Iron and Steel Institute of Japan**, v.41, n. 3, pp. 281-289, 2001.
- [39] 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, 2002.

- [40] PARK, J. S., KIM, S. J., LEE, C. S., "Effect of W addition on the low cycle fatigue behavior of high Cr ferritic steels", **Materials Science and Engineering A**, n. 298, pp. 127-136, 2001.
- [41] ZHANG, Y., SUN, Y., GUAN, S., DENG, X., YAN, X., "Effect of titanium and tungsten on the structure and properties of heat-abrasion resistant steel", **Materials Science and Engineering A**, n. 478, pp. 214-220, 2008.
- [42] ASTM, **ASTM A 335/A 335M - 06**, Standard Specification for Seamless Ferritic Alloy-Steel Pipe for High-Temperature Service, 2006.
- [43] PILLING, J., RIDLWY, N., AND GOOCH, D.J., "The Effect of Titanium on Creep Strength in 2,25%Cr-1Mo Steels", **Metallurgical Transactions A**, v. 14A, n. 7, pp. 1443-1449, 1983.
- [44] KNEŽEVIĆ, V., BALUN, J., SAUTHOFF, G., INDEN, G., SCHNEIDER., A., "Design of martensitic/ferritic heat-resistant steels for application at 650°C with supporting thermodynamic modelling", **Materials Science and Engineering A**, v. 447, pp. 334-343, 2008.
- [45] YIN, Y.F., FAULKNER R.G., "Modelling the effects of alloying elements on precipitation in ferritic steels", **Materials Science and Engineering A**, v. 344, pp. 92-102, 2003.
- [46] HÄTTESTRAND, M., SCHWIND, M., ANDRÉN, H-O., "Microanalysis of two creep resistant 9-12% chromium steels", **Materials Science and Engineering A**, v. 250, pp. 27-36, 1998.
- [47] WANG, Y., MAYER, K-H., SCHOLZ, A., BERGER, C., CHILUKURU, H., DURST, K., BLUM, W., "Development of new 11%Cr heat resistant ferritic steels with enhanced creep resistance for steam power plants with operating steam temperatures up to 650°C", **Materials Science and Engineering A**, v. 510-511, pp. 180-184, 2009.
- [48] HELIS, L., TODA, Y., HARA, T., MIYAZAKI, H., ABE, F., "Effect of cobalt on the microstructure of tempered martensitic 9Cr steel for ultra-supercritical power plants", **Materials Science and Engineering A**, v. 510-511, pp. 88-94, 2009.

- [49] FERREIRA, D.C.F., 2010, **Efeitos de diferentes tratamentos térmicos na microestrutura e nas propriedades mecânicas de um aço 9CrMoWVNb**, Projeto de graduação, Escola Politécnica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [50] KORCAKOVA, L., HALD, J., SOMERS, M.A.J., “Quantification of Laves phase particle size in 9CrW steel”, **Materials Characterization**, n. 47, pp. 111-117, 2001.
- [51] SKLENIČKA, V., KUCHAROVA, K., SVOBODA, M., KLOC, L., BURŠÍK, J., KROUPA A., “Long-term creep behavior of 9-12%Cr power plant steels”, **Materials Characterization**, n. 51, pp. 35-48, 2003.
- [52] ABE, F., HORIUCHI, T., TANEIKE, M., SAWADA, K., “Stabilization of martensitic microstructure in advanced 9Cr steel during creep at high temperature”, **Materials Science and Engineering A**, v. 378, pp. 299-303, 2004.
- [53] ENNIS, P.J., ZIELINSKA-LIPIEC, A., WACHTER, O., CZYRSKA-FILEMONOWICZ, A., “Microstructural stability and creep rupture strength of the martensitic steel P92 for advanced power plant”, **Acta Materialia**, v. 45, n. 12, pp. 4901-4907, 1997.
- [54] TSAI, M.C., YANG, J.R., “Microstructural degeneration of simulated heat-affected zone in 2.25Cr-1Mo steel during high-temperature exposure”, **Materials Science and Engineering A**, v. 340, pp. 15-32, 2003.
- [55] FURTADO, H.C., DE ALMEIDA, L.H., LE MAY, I., “Precipitation in 9Cr-1Mo steel after creep deformation”, **Materials Characterization**, n. 58, pp. 72-77, 2007.
- [56] AL-MAZROUEE, A., SINGH RAMAN, R.K., IBRAHIM, R.N., “Effect of post weld heat treatment on the oxide scaling of Cr-Mo steel weldments”, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 164-165, pp. 964-970, 2005.
- [57] ONIZAWA, T., WAKAI, T., ANDO, M., AOTO, K., “Effect of V and Nb on precipitation behavior and mechanical properties of high Cr steel”, **Nuclear Engineering and Design**, n. 238, pp. 408-416, 2008.
- [58] NOREÑA, C.H., BRUZZONI, P., “Effect of microstructure on hydrogen diffusion and trapping in a modified 9%Cr-1%Mo steel”, **Materials Science and Engineering A**, v. 340, pp. 15-32, 2009.

- [59] KROUPA, A., VÝROSTKOVÁ, A., SVOBODA, M., JANOVEC, J., "Carbide reactions and phase equilibria in low alloy Cr-Mo-V steels tempered at 773-993 K. Part II: theoretical calculations", **Acta Materialia**, v. 46, n. 1, pp. 39-49, 1998.
- [60] ABE, F., "Creep rates and strengthening mechanisms in tungsten-strengthened 9Cr steels", **Materials Science and Engineering A**, v. 319-321, pp. 770-773, 2001.
- [61] BHADESHIA, H.K.D.H., "Design of Ferritic Creep-resistant Steels", **The Iron and Steel Institute of Japan**, v.41, n. 6, pp. 626-640, 2001.
- [62] CAI, G-J., ANDRÉN, H-O., SVENSSON, L-E., "Microstructural change of a 5% Cr steel weld metal during tempering", **Materials Science and Engineering A**, v. 242, pp. 202-209, 1998.
- [63] THOMSON, R.C., "Characterization of Carbides in Steels Using Atom Probe Field-Ion Microscopy", **Materials Characterization**, n. 44, pp. 219-233, 2000.
- [64] MICHAUD, P., DELAGNES, D., LAMESLE, P., MATHON, M.H., LEVAILLANT, C., "The effect of the addition of alloying elements on carbide precipitation and mechanical properties in 5% chromium martensitic steels", **Acta Materialia**, v. 55, pp. 4877-4889, 2007.
- [65] HETZNER, D.W., VAN GEERTRUYDEN, W., "Crystallography and metallography of carbides in high alloy steels", **Materials Characterization**, n. 59, pp. 825-841, 2008.
- [66] HÄTTESTRAND, M., ANDRÉN, H-O., "Boron distribution in 9-12% chromium steels", **Materials Science and Engineering A**, v. 270, pp. 33-37, 1999.
- [67] VARIN, R.A., HAFTECK, J., "Structural changes in a ferritic heat-resistant steel after long-term service", **Materials Science Engineering**, v. 62, pp. 129-136.
- [68] 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, 1959.

- [69] BAKER, R.G., NUTTING, J., “The tempering of 2¼-1Mo steel after quenching and normalizing”, **Journal of the Iron and Steel Institute**, v. 192, pp. 257-268, 1959.
- [70] DE LIMA, C.R., 2007, **Evolução microestrutural do aço ferrítico 2,25Cr-1Mo em longos tempos de exposição a altas temperaturas**, M.Sc. Thesis, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [71] MASUYAMA, F., “Effect of specimen size and shape on creep rupture behavior of creep strength enhanced ferritic steel welds”, **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, n. 87, pp. 617-623, 2010.
- [72] CAO, J., GONG, Y., ZHU, K., YANG, Z-G., LUO, X-M., GU, F-M., “Microstructure and mechanical properties of dissimilar materials joints between T92 martensitic and S304H austenitic steels”, **Materials and Design**, n. 32, pp. 2763-2770, 2011.
- [73] DA CUNHA, B.R.M., 2006, **Soldabilidade da nova geração de aços ferríticos Cr-W resistentes a altas temperaturas**, M.Sc. Thesis, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [74] FALAT, L., VÝROSTKOVÁ, A., HOMOLOVÁ, V., SVOBODA, M., “Creep deformation and failure of E911/E911 and P92/P92 similar weld-joints”, **Engineering Failure Analysis**, n. 16, pp. 2114-2120, 2009.
- [75] VÝROSTKOVÁ, A., HOMOLOVÁ, V., PECHA, J., SVOBODA, M., “Phase evolution in P92 and E911 weld metals during ageing”, **Materials Science and Engineering A**, v. 480, pp. 289-298, 2008.
- [76] FOLDYNA, V., PURMENSKÝ, J., KUBON, Z., “Development of advanced chromium microstructure and structural stability”, **The Iron and Steel Institute of Japan**, v.41, n. 6, pp. S81-S85, 2001.
- [77] HASEGAWA, Y., MURAKI, T., OHAGAMI, M., MIMURA, H., **Optimization of tungsten content of ASME Gr.92 for high creep rupture strength**. In: *New Steels for Advanced Power Plants II: Phase 2: Development of Advanced 9-12 Cr Steels for Thick Section Boiler Applications*, EPRI, Palo Alto, CA, 2001.

- [78] HONG, S.G., LEE, W.B., PARK, C.G., “The effects of tungsten addition on the microstructural stability of 9Cr-Mo steels”, **Journal of Nuclear Materials**, v. 288, pp. 202-207, 2001.
- [79] AGAMENNONE, R., BLUM, W., GUPTA, C., CHAKRAVARTTY, J.K., “Evolution of microstructure and deformation resistance in creep of tempered martensitic 9-12%Cr-2%W-5%Co steels”, **Acta Materialia**, v. 54, pp. 3003-3014, 2006.
- [80] LEE, J.S., ARMAKI, H.G., MARUYAMA, K., MURAKI, T., ASAHI H., “Causes of breakdown of creep strength in 9Cr-1.8W-0.5Mo-VNb steel”, **Materials Science and Engineering A**, v. 428, pp. 270-275, 2006.
- [81] TANAKA, Y., “Production of creep-resistant steels for turbines”. In: **Creep-resistant steels**, 1 ed., chapter 5, Cambridge, England: Woodhead and Maney Publishing, 2008.
- [82] HALD, J., **Microstructure stability of steels P92 and P122**. In: **New Steels for Advanced Power Plants II: Phase 2: Development of Advanced 9-12 Cr Steels for Thick Section Boiler Applications**, EPRI, Palo Alto, CA, 2001.
- [83] KANNAN, R., SRINIVASAN, V.S., VALSAN, M., RAO K.B.S., “High temperature low cycle fatigue behaviour of P92 tungsten added 9Cr steel”, **Transactions of The Indian Institute of Metals**, v. 63, n. 2-3, pp. 571-574, 2010.
- [84] COUSSEMENT, I.C., **New ferritic/martensitic creep resistant steels: Promises and challenges in the new century**. In: **EPRI Conference on 9Cr Materials Fabrication and Joining Technologies**, EPRI, Palo Alto, CA, 2001.
- [85] MARUYAMA, K., SAWADA, K., KOIKE, J-I., “Strengthening mechanisms of creep resistant tempered martensitic steel”, **The Iron and Steel Institute of Japan**, v.41, n. 6, pp. 641-653, 2001.
- [86] ECCC, **Data sheets, steel ASTM grade 91 and 92**. In: **European Creep Collaborative Committee**, Surrey, UK, 2005.
- [87] NIMS, **Data sheets on the elevated-temperature properties of 9Cr-1Mo-V-Nb steel tubes for boilers and heat exchangers (ASME SA-213/SA-231M grade T91) and 9Cr-1Mo-V-Nb steel plates for boilers and pressure vessels (ASME SA-387/SA-387M grade 91)**. In: **NRIM Creep Data Sheet N° 43**, Japan, 1996.

- [88] NIMS, **Data sheets on the elevated-temperature properties of 9Cr-1.8W-0.5Mo-V-Nb steel tubes for power boilers (ASME SA-213/SA-231M grade T92) and 9Cr-1.8W-0.5Mo-V-Nb steel pipe for high temperatures service (ASME SA-387/SA-387M grade P92)**. In: NIMS Creep Data Sheet N° 48, Japan, 2002.
- [89] AUERKARI, P., HOLMSTRÖM, S., VEIVO, J., SALONEN, J., “Creep damage and expected creep life for welded 9-11% Cr steels”, **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, n. 84, pp. 69-74, 2007.
- [90] GOLD, M., HAINSWORTH, J., TANZOSH, J.M., **Service experience with design and manufacturing approaches with T/P91 material**. In: EPRI Conference on 9Cr Materials Fabrication and Joining Technologies, EPRI, Palo Alto, CA, 2001.
- [91] SUGIURA, R., YOKOBORI JR., A.T, TABUCHI, M., YOKOBORI, T., “Comparison of creep crack growth rate in heat affected zone of welded joint for 9%Cr ferritic heat resistant steel based on C^* , $d\delta/dt$, K and Q^* parameters”, **Engineering Fracture Mechanics**, n. 74, pp. 868-881, 2007.
- [92] XIMENES, R.L., 2009, **Influência do tratamento térmico pós-soldagem em aços estruturais de alta resistência 9Cr-1.8W**, Projeto de graduação, Escola Politécnica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [93] ASM, Welding, brazing, and soldering. In: **Metals Handbook**, v. 6, ASM International, 1993.
- [94] ARBAB, A., VAILLANT, J.C., VANDENBERGHE, B., **T/P92 (9%Cr-2%W steel): An ideal candidate for advanced boiler tubes, headers and main steam pipes**. In: EPRI Conference on 9Cr Materials Fabrication and Joining Technologies, EPRI, Palo Alto, CA, 2001.
- [95] ARIVAZHAGAN, B., SUNDARESAN, S., KAMARAJ, M., “Effect of TIG arc surface melting process on weld metal toughness of modified 9Cr-1Mo (P91) steel”, **Materials Letters**, n. 62, pp. 2817-2820, 2008.
- [96] ALBERT, S.K., MATSUI, M., WATANABE, T., HONGO, H., KUBO, K., TABUCHI, M., “Variation in the Type IV cracking behaviour of a high Cr steel weld with post weld heat treatment”, **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, n. 80, pp. 405-413, 2003.

- [97] LAHA, K., CHANDRAVATHI, K.S., SANKARA RAO, K., MANNAN, S.L., **Microstructure and creep behaviour of 9Cr-1Mo steels similar and dissimilar weld joints**. In: EPRI Conference on 9Cr Materials Fabrication and Joining Technologies, EPRI, Palo Alto, CA, 2001.
- [98] SPIGARELLI, S., QUADRINI, E., “Analysis of the creep behaviour of modified P91 (9Cr-1Mo-NbV) welds”, **Materials and Design**, n. 23, pp. 547-552, 2002.
- [99] LAHA, K., CHANDRAVATHI, K.S., PARAMESWARAN, P., SANKARA RAO, K.B., “Type IV cracking susceptibility in weld joints of different grades of Cr-Mo ferritic steel”, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 40A, pp. 386-397, 2009.
- [100] MATSUI, M., TABUCHI, M., WATANABE, T., KUBO, K., KINUGAWA, J., ABE, F., “Degradation of creep strength in welded joint of 9%Cr steel”, **The Iron and Steel Institute of Japan**, v.41, pp. S126-S130, 2001.
- [101] FUCHS, R., HEUSER, H., JOCHUM, C., **Properties of matching filler metals for P91, E911, and P92**. In: EPRI Conference on 9Cr Materials Fabrication and Joining Technologies, EPRI, Palo Alto, CA, 2001.
- [102] ABE, F., TABUCHI, M., KONDO, M., TSUKAMOTO, S., “Suppression of Type IV fracture and improvement of creep strength of 9Cr steel welded joints by boron addition”, **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, n. 84, pp. 44-52, 2007.
- [103] MASUYAMA, F., MATSUI, M., KOMAI, N., **Creep Rupture Behavior of Advanced 9-12%Cr Steel Weldment**. In: New Steels for Advanced Power Plants II: Phase 2: Development of Advanced 9-12 Cr Steels for Thick Section Boiler Applications, EPRI, Palo Alto, CA, 2001.
- [104] ASTM, **ASTM E562-08**, Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count, 2008.
- [105] ASTM, **ASTM E112-09**, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, 2009.
- [106] ASTM, **ASTM E8/E8M**, Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, 2009.

- [107] ASTM, **ASTM E139-06**, Standard Test Methods for Conducting Creep, Creep-Rupture, and Stress-Rupture Tests of Metallic Materials, 2006.
- [108] YAMADA, K., IGARASHI, M., MUNEKI, S., ABE, F., “Effect of Co addition on microstructure in high Cr ferritic steels”, **The Iron and Steel Institute of Japan**, v.43, n. 9, pp. 1438-1443, 2003.
- [109] YOSHIKAWA, M., IGARASHI, M., “Long-term creep deformation characteristics of advanced ferritic steels for USC power plants”, **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, n. 84, pp. 37-43, 2007.
- [110] KIM, B., LIM, B., “Local creep evaluation of P92 steel weldment by small punch creep test”, **Acta Mechanica Solida Sinica**, v.21, n. 4, pp. 312-317, 2008.
- [111] DIETER, G.E., **Mechanical metallurgy**. SI Metric ed., McGraw-Hill, UK, 1988.
- [112] FOURNIER, B., SALVI, M., DALLE, F., DE CARLAN, Y., CAËS, C., SAUZAY, M., PINEAU, A., “Lifetime prediction of 9-12%Cr martensitic steels subjected to creep-fatigue at high temperature”, **International Journal of Fatigue**, n. 32, pp. 971-978, 2010.
- [113] ASME, **Rules for construction of pressure vessels**, Section VIII, Division 1, The American Society of Mechanical Engineers, 2007.
- [114] HALD, J., STRAUB, S., **Materials for Advanced Power Engineering**, Ed. by J. Lecomte-Beckers *et al.*, Forschungszentrum Julich GmbH, 1998.
- [115] LAHA, K., CHANDRAVATHI, K.S., PARAMESWARAN, P., SANKARA RAO, K.B., MANNAN, S.L., “Characterization of Microstructures across the heat-affected zone of the modified 9Cr-1Mo weld joint to understand its role in promoting type IV cracking”, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38A, pp. 58-68, 2007.
- [116] COLEMAN, K., **Guideline for Welding Creep Strength-Enhanced Ferritic Alloys**. In: Guideline for Welding Creep Strength-Enhanced Ferritic Alloys. EPRI, Palo Alto, CA, 2007.
- [117] SIREESHA, M., ALBERT, S.K., SUNDARESAN, S., “Microstructure and mechanical properties of weld fusion zones in modified 9Cr-1Mo steel”, **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 10, pp. 320-330, 2001.

- [118] ZHAO, L., JING, H., XU, L., HAN, Y., XIU, J., "Experimental study on creep damage evolution process of Type IV cracking in 9Cr-0.5Mo-1.8W-VNb steel welded joint", **Journal of Engineering Failure Analysis**, v. 19, pp. 22-31, 2012.
- [119] ENNIS J.P., **Creep strengthening mechanisms in high chromium steels**. In: Bakker WT, Parker JD, editors. Proceedings of the 3rd Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants. London, UK, The Institute of Materials, pp. 187-194, 2001.
- [120] JEONG, C-S., BAE S-Y., KI, D-H., WATANABE, K., LIM, B-S., "Creep rupture life and variation of micro-structure according to aging time and creep test methods", **Materials Science and Engineering A**, v. 449-551, pp. 155-158, 2007.
- [121] SAWADA, K., KUBO, K., ABE, F., "Creep behavior and stability of MX precipitates at high temperature in 9Cr-0.5Mo-1.8W-VNb steel", **Materials Science and Engineering A**, v. 319-321, pp. 784-787, 2001.
- [122] DAS, C.R., ALBERT, S.K., BHADURI, A.K., SRINIVASAN, G., MURTY, B.S., "Effect of prior microstructure on microstructure and mechanical properties of modified 9Cr-1Mo steel weld joints", **Materials Science and Engineering A**, v. 477, pp. 185-192, 2008.
- [123] WATANABE, T., TABUCHI, M., YAMAZAKI, M., HONGO, H., TANABE, T., "Creep damage evaluation of 9Cr-1Mo-V-Nb steel welded joints showing Type IV fracture", **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 83, pp. 63-71, 2006.
- [124] GIROUX, P.F., DALLE, F., SAUZAY, M., MALAPLATE, J., FOURNIER, B., GOURGUES-LORENZON, A.F., "Mechanical and microstructural stability of P92 steel under uniaxial tension at high temperature", **Materials Science and Engineering A**, v. 527, pp. 3984-3993, 2010.
- [125] DIMMLER, G., WEINERT, P., KOZESCHNIK, E., CERJAK, H., "Quantification of the Laves phase in advanced 9–12% Cr steels using a standard SEM", **Materials Characterization**, n. 51, pp. 341-352, 2003.