

TÉCNICAS E METODOLOGIAS PARA A ANÁLISE DE CARBETOS NO AÇO FERRÍTICO 2,25Cr-1Mo

Inoel Bagueira Leal Neto

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico.

Orientadora: Adriana da Cunha Rocha

Rio de Janeiro Dezembro de 2019

TÉCNICAS E METODOLOGIAS PARA A ANÁLISE DE CARBETOS NO AÇO FERRÍTICO 2,25Cr-1Mo

Incel Bagueira Leal Neto

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinada por:

Prof. Adriana da Cunha Rocha, D.Sc.

enn

Prof. Gabriela Ribeiro Pereira, D.Sc

Pedroza da Rocha Santos 4 201020

Andrea Pedroza da Rocha Santos, M.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL DEZEMBRO DE 2019 Neto, Inoel Bagueira Leal

Técnicas e metodologias para a análise de carbetos no aço ferrítico 2,25Cr-1Mo / Inoel Bagueira Leal Neto. – Rio de Janeiro: UFRJ / Escola Politécnica, 2019.

VIII, 108 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Adriana da Cunha Rocha

Projeto de graduação – UFRJ / Escola Politécnica / Engenharia Metalúrgica, 2019.

Referências bibliográficas: p. 95 -101.

 Aços 2,25Cr-1Mo. 2. Caracterização de precipitados. 3. Evolução microestrutural. I. Rocha, Adriana da Cunha. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia Metalúrgica. III. Técnicas e metodologias para a análise de carbetos no aço ferrítico 2,25Cr-1Mo.

AGRADECIMENTOS

Á Frîa e Wodan, por todo o apoio e por terem me dado força e tenacidade para superar as adversidades.

Aos professores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, em especial a professora Adriana, por ter me aceitado como orientando e por todo apoio que recebi.

Ao Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem, em especial à Andrea e ao Gil, bem como ao Laboratório Multiusuário De Microscopia, em especial à Sonia, Adriana Lusquiños, Yuri, Taíssa e ao Manoel.

À engenheira Heloisa Cunha Furtado e ao CEPEL por terem cedido os corpos de prova e com isso permitido que este trabalho fosse possível.

Aos meus pais, Gladis e Renato, por todo o apoio, amor e compreensão. Aos meus avós por terem me apoiado e dado a chance de ter um ensino de boa qualidade. Ao meu tio Marcelo, pelo apoio e conselhos.

À Thais, minha namorada, por todo companheirismo, amor e carinho.

Agradeço a amigos, em especial Wallace e André, pela amizade, apoio e incentivo.

Ao Renato Wilson, por ter me auxiliado nos momentos difíceis e me inspirado a melhorar e me superar.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

ANÁLISE DE TÉCNICAS E METODOLOGIAS PARA A ANÁLISE DE CARBETOS NO AÇO FERRÍTICO 2,25CR-1MO

Inoel Bagueira Leal Neto

Dezembro / 2019

Orientador: Adriana da Cunha Rocha

Curso: Engenharia Metalúrgica

O aço ferrítico 2,25Cr-1Mo é muito utilizado em aplicações de altas temperaturas e pressões, como caldeiras de usinas termelétricas. Entretanto, o uso nessas condições leva a alterações na microestrutura, como o surgimento de carbetos que prejudicam as condições de serviço e levam ao fim da vida útil de componentes desses equipamentos. Este trabalho tem como objetivo contribuir para a melhoria do entendimento da degradação microestrutural do aço ferrítico 2,25Cr-1Mo e dessa forma, aumentar a vida útil de equipamentos de usinas termelétricas. Para tal, foram recebidos 2 corpos de prova que haviam sido submetidos a ensaio de tração para cada uma das temperaturas a seguir, temperatura ambiente, 500°C e 550°C, totalizando 6 corpos de prova. Os corpos de prova foram então analisados via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por difração por raios X (DRX). O DRX indicou a presença de carbeto tipo M₆C, que causa a dissolução de pequenos carbetos menos estáveis e, consequentemente, leva a redução da resistência a tração em altas temperaturas. O fato de esse carbeto ter sido identificado tanto na temperatura ambiente quanto em 500°C indica que a formação ocorreu, provavelmente, durante o envelhecimento em serviço (518°C).

Palavras-chave: aços ferríticos, carbetos, degradação estrutural, difração de raios X.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.

ANALYSIS OF TECHNIQUES AND METHODOLOGIES FOR A CARBON ANALYSIS IN THE 2.25CR-1MO FERRITIC STEEL

Inoel Bagueira Leal Neto

December / 2019

Advisor: Adriana da Cunha Rocha

Course: Metallurgical Engineering

The ferritic steel 2,25Cr-1Mo is widely used in high temperature and pressure applications such as power plants boilers. However, the use under these conditions leads to changes in the microstructure, such as the occurrence of carbides that affect the service conditions and might lead to the end of the useful life of these components. The objective of this study is to contribute to the improvement of the microstructural degradation understanding of 2.25Cr-1Mo ferritic steel and thus increase the useful life of thermoelectric power plant equipments. In this work, 2 specimens were received and submitted to each of the following temperatures, room temperature, 500 and 550°C, in a total of 6 specimens. The specimens were then analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The XRD indicated the presence of the M₆C carbide type, which causes the dissolution of less stable carbides and, consequently, reduces the tensile strength at high temperatures. The fact that this carbide was identified both at room temperature and at 500°C indicates that formation might have occurred during aging in service (518°C).

Keywords: ferritic steels, carbides, structural degradation, X Ray Diffraction.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA
2.1 Usinas termelétricas e metalurgia
2.2 Tração5
2.2.1. Informações obtidas por meio do ensaio de tração5
2.2.2. Limite de escoamento descontínuo8
2.2.3. Envelhecimento por deformação11
2.2.4. Efeito da temperatura na tração13
2.2.5. Variáveis metalúrgicas que afetam a propriedade de tração16
2.2.6. Falha mecânica em componentes estruturais18
2.3. Aço 2,25Cr-1Mo20
2.3.1. Aços ferríticos 2,25Cr-1Mo20
2.3.2. Efeito da adição de elementos de liga nos aços Cr-Mo21
2.3.3. Alterações microestruturais dos aços 2,25Cr-1Mo em altas temperaturas
2.3.4. Previsão de vida remanescente
3. MATERIAIS E MÉTODOS
3.1. Material como recebido37
3.2. Microscopia eletrônica de varredura
3.3. Ensaio de Difração de Raios X40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO41
4.1. Microscopia eletrônica de varredura41
4.2. Ensaio de difração de raios X84
4.3. Comparação dos dados do MEV e do DRX88
5. CONCLUSÕES93
6. TRABALHOS FUTUROS
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS95

1. INTRODUÇÃO

As demandas por sustentabilidade e por maior competitividade do parque industrial brasileiro, levaram, entre outras, à busca pelo aumento da eficiência das usinas geradoras de energias elétrica. Usinas termelétricas tem como pontos negativos o gasto de combustíveis não renováveis, a emissão de gases do efeito estufa e de cinzas, bem como a acidificação dos recursos hídricos. Uma forma de mitigar estas desvantagens é pelo aumento da eficiência energética destas usinas, o que é obtido por meio do aumento da temperatura e da pressão máxima de operação. Desta forma, os equipamentos são submetidos a um ambiente mais agressivo em relação a oxidação e fluência. As condições de operação dessas usinas, que alcançam temperaturas na faixa de 480 a 565ºC e pressão na faixa de 15 a 40 MPa, tornaram necessário o desenvolvimento de novos materiais, como os aços resistentes a altas temperaturas, entre eles os aços ferríticos com adição de cromo e molibdênio, como o aço 2,25Cr-1Mo. Esses materiais apresentam alta resistência à corrosão, baixa expansão térmica, alta tenacidade e boa soldabilidade.

Apesar das propriedades destas ligas, a alta difusão proporcionada pelas temperaturas as quais esses materiais estão submetidos leva ao coalescimento dos precipitados e alterações microestruturais, além do aumento da oxidação. TOFT e MARSDEN (1961) comprovaram que estágios mais avançados de degradação microestrutural apresentam menor resistência à ruptura por fluência, o que diminui a vida útil do equipamento.

O objetivo deste trabalho é melhorar a compreensão da degradação microestrutural em altas temperaturas, bem como a sua influência nas propriedades mecânicas. O presente trabalho é a continuação do trabalho feito por SANTOS (2017). No trabalho anterior, foi realizada a análise dos carbetos de um aço 2,25Cr-1Mo, especificado pela norma ASTM (2015) como P22, proveniente do coletor de saída do superaquecedor de vapor de uma caldeira de usina de geração termelétrica. O aço esteve em operação por 280.00 horas sob temperatura de 515°C e pressão interna de 12,26 MPa (tensão equivalente calculada: σ =57MPa), em condição controlada e sem falhas.

O presente trabalho foi realizado com as amostras recebidas do ensaio de tração, tendo sido então submetido a análise sob microscopia de varredura eletrônica (MEV) e ensaio de difração de raios X. A análise no MEV foi realizada com o mapeamento com base em 10 elementos (Fe, C, Cr, Mn, Mo, Cr, P, S, Si, Cu e O) e EDS de área em cinco pontos ao longo do corpo de prova e dois pontos na ponta, um em cada lateral.

O DRX indicou a presença de carbeto tipo M_6C , que causa a dissolução de pequenos carbetos menos estáveis e, consequentemente, leva a redução da resistência a tração em altas temperaturas. O fato desse carbeto ter sido identificado tanto na temperatura ambiente quanto em 500°C indica que a formação pode ter ocorrido durante o envelhecimento em serviço (518°C).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Usinas termelétricas e metalurgia

Até a década de 20, o uso de ligas aço-carbono limitou a temperatura e a pressão de vapor em 370°C e 4 MPa, respectivamente. A implementação de aços com molibdênio elevou temperatura e pressão para 480°C e 10 MPa. Na década de 50, o desenvolvimento dos aços Cr-Mo possibilitou que as usinas termelétricas alcançassem 566°C e 17 MPa (MASUYAMA, 2001).

Na década de 60, houve crescimento na demanda por energia elétrica, e os avanços tecnológicos possibilitaram alcançar 650°C e 34 Mpa. Entretanto o custo de construção das usinas cresceu e as temperaturas e pressões foram rebaixadas para 538°C e 24 Mpa (MASUYAMA, 2001).

Demandas ambientais levaram a busca por maior eficiência energética nas plantas termelétricas, isso é feito por meio da redução do calor de escape e das perdas na transferência de calor. Estas perdas são reduzidas por meio do aumento da temperatura e da pressão do vapor.

O desenvolvimento de usinas termelétricas com pressão ultra-supercrítica teve início na década de 80. A pressão ultra-supercrítica excede os 24 MPa da pressão supercrítica e temperaturas a partir de 565°C. Em 1989, já operava no Japão uma termelétrica que operava com 31 MPa e 566°C. Gradualmente obteve-se condições de operações de 593 até 610°C e estudos estão sendo feitos para alcançar temperaturas na faixa de 630 a 650°C por meio de aços ferríticos 9-12% Cr (MASUYAMA, 2001).

Outro avanço tecnológico foi o desenvolvimento das usinas com carga variável, o que permite ajustar a produção de forma a responder às variações na demanda por energia elétrica. As usinas passaram a contar com ciclos de partida e parada e por isso optou-se por aços ferríticos com menores coeficientes de expansão térmica em detrimento dos aços austeníticos utilizados anteriormente. Esta mudança possibilitou diminuir a espessura dos componentes e com isso diminuir problemas relacionados a gradiente de tensões térmicas e o peso total da estrutura.

Os problemas relacionados as condições de serviço sob pressão ultrasupercrítica são corrosão em alta temperatura, vapor oxidante, fadiga térmica e fluência.

A corrosão é diretamente proporcional a temperatura e nessas usinas se torna um dos principais fatores que afetam a vida útil dos tubos dos supercondutores. Combustíveis como o carvão favorecem a corrosão por possuírem SO₂, Na₂SO₄ e K₂SO₄ na sua composição, o que pode levar a formação de sulfatos de ferro nas superfícies dos tubos e a corrosão intensa em temperaturas abaixo de 750°C. Uma forma de combater a corrosão em altas temperaturas é por meio da adição de cromo, que pode ser de 2,25 até valores superiores a 20% (MASUYAMA, 2001) e no caso de usinas termelétricas movidas a carvão, utilizar carvão com menor quantidade de enxofre.

O vapor oxidante pode levar ao entupimento de tubos, o que ocasiona o sobreaquecimento e, desta forma, favorece a ruptura por fluência. Além disso, leva a erosão da superfície de componentes da turbina, devido a batedura esfoliada. Em aços austeníticos, as camadas externas da batedura, compostas basicamente por Fe₃O₄, são muito propensas à exfoliação, enquanto as camadas internas, compostas primariamente por cromo e níquel, não são esfoliadas. Em bateduras que obtiveram maior crescimento há ainda a esfoliação das camadas exteriores devido a diferença de coeficiente de dilatação térmica entra o material do tubo e a batedura. Uma forma de prevenir o vapor oxidante é por meio da adição de pelo menos 20% de cromo, que é eficaz em inibir o crescimento da batedura. Entre as outras medidas estão o revestimento de superfícies internas com cromo e no caso dos aços inoxidáveis, a diminuição do tamanho de grão, pois quanto menor o tamanho de grão, menor é a formação da batedura (MASUYAMA, 2001).

A fadiga térmica é um dos principais problemas das usinas termelétricas de produção ajustável. O aço austenítico TP316, que estava sendo submetido a operação flexível sob condições de trabalho de 649°C e 34 MPa, não suportou as elevadas tensões térmicas geradas pela baixa condutividade térmica. Por esse motivo, nas usinas mais recentes aços ferríticos passaram a ser usados no lugar dos austeníticos.

A resistência à fluência é a propriedade mais importante, pois além dos perigos associados à fluência, melhorias nessa propriedade levam à redução da espessura dos componentes, o que pode resultar em uma estrutura mais leve e facilitar a soldagem, além de diminuir o gradiente térmico entre as superfícies interna e externa.

2.2 Tração

2.2.1. Informações obtidas por meio do ensaio de tração

O ensaio de tração tem como objetivo obter dados como tensão limite de escoamento, limite de resistência à tração e parâmetros de ductilidade, como a elongação percentual e a redução da área, além de funcionar como um teste de controle de especificações. O ensaio é realizado com um corpo de prova de formato e medidas padronizadas. Esse corpo de prova (CP) é submetido a um carregamento trativo uniaxial crescente, até que ocorra a fratura. A carga e o elongamento do corpo de prova são registrados e plotados em um gráfico tensão-deformação. A tensão utilizada é a tensão longitudinal média (2.2.1.1) que corresponde a razão entre a carga e a área inicial. Já a deformação (2.2.1.2) é obtida pela razão entre o elongamento e o comprimento inicial (DIETER, 1981).

$$\sigma = \frac{P}{A_0} \tag{2.2.1.1}$$

$$\varepsilon = \frac{\delta}{L_0} = \frac{\Delta L}{L} = \frac{L - L_0}{L_0}$$
(2.2.1.2)

A curva tensão-deformação de metais irá depender tanto de variáveis que são específicas ao material, como a sua composição, tratamentos térmicos aos quais o metal foi submetido e histórico das tensões e deformações anteriores ao ensaio de tração, quanto de variáveis relacionadas ao ensaio, como à taxa de deformação e as tensões aplicadas durante o teste. A figura 2.2.1.1 é um exemplo de um gráfico tensão deformação, pode-se perceber 3 regiões nele.



Figura 2.2.1.1 - Curva tensão-deformação típica. Adaptado de DIETER, 1981, pp. 7.

$$\sigma_{m\acute{a}x} = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A_0} \tag{2.2.1.3}$$

$$\sigma_0 = \frac{P_{(deslocamento de deformação = 0,002)}}{A_0}$$
(2.2.1.3)

A região linear do gráfico, correspondente a reta AO, representa a zona de deformação elástica, a qual obedece a lei de Hook. Ela é dividida em OA' e AA'. O ponto A' representa o limite de proporcionalidade, ou seja, marca o limite onde a relação entre tensão e deformação é linear. O módulo de elasticidade (E), também conhecido como módulo de Young, é o coeficiente angular desta região. Variáveis como elementos intersticiais, microestrutura e consequentemente tratamentos térmicos e de deformação, possuem influência relativamente baixa sobre o módulo de elasticidade, que está intimamente relacionada às forças de ligação entre os átomos.

O ponto A marca o limite de escoamento, a partir desse ponto, qualquer incremento na tensão levará a deformação plástica. Em um material tido como completamente frágil a fratura ocorrerá próxima a esse ponto. Na prática, por motivo de praticidade, utiliza-se o limite de escoamento convencional, representado no gráfico pelo ponto B, ao invés do limite de escoamento. O limite de escoamento convencional (equação 2.2.1.3) corresponde a tensão necessária para produzir 0,2% de deformação plástica.

. A deformação plástica leva ao encruamento, o que faz com que a tensão necessária para que ocorra a deformação se torne cada vez maior. O valor máximo desta tensão corresponde ao limite de resistência à tração (equação 2.2.1.3). A partir deste ponto

a diminuição da seção reta transversal deixa de ser uniforme e se concentra em alguma região onde estejam presentes maiores quantidade de defeitos. Esse efeito leva à gradativa diminuição da tensão necessária para deformação, pois esse efeito se torna preponderante em relação ao encruamento. A diminuição da seção transversal deixa de ser uniforme durante todo o comprimento e passa a se localizar em apenas uma região, possivelmente uma região em que haja falhas no material. Esta concentração da diminuição da área transversal leva ao empescoçamento do corpo de prova (DIETER, 1981). Um exemplo do empescoçamento de tração pode ser visto na figura 2.2.1.2.



corpo de prova antes do ensaio de tração



corpo de prova depois do ensaio de tração

Figura 2.2.1.2 - Corpo de prova de tração, antes e depois do ensaio de tração. Adaptado de https://www.docsity.com/pt/ensaio-de-tracao-37/4792015/ Acessado em 04/09/2019.

Por meio do ensaio de tração é possível obter também informações sobre a ductilidade. As medidas convencionais de ductilidade são a elongação (e_f) (2.2.1.4), também chamada de deformação de engenharia na fratura e a redução na área de fratura (q) (2.2.1.5).

$$e_f = \frac{L_f - L_0}{L_0} \tag{2.2.1.4}$$

$$q = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \tag{2.2.1.5}$$

onde L_0 e L_f correspondem respectivamente ao comprimento inicial e final, enquanto A_0 e A_f correspondem respectivamente as áreas inicial e final.

A elongação tem uma limitação, devido ao fato de parte da deformação ser concentrado na região do pescoço do corpo de prova. Por isso, quando é importante citar o

comprimento inicial junto com a elongação, pois quanto maior for o comprimento inicial, menor será a contribuição da região do pescoço para a elongação total (DIETER, 1981).

A resiliência é uma medida associada ao regime elástico de deformação, corresponde ao quanto de energia um material é capaz de absorver nesse regime, por meio da deformação, e então liberá-la ao ser descarregado (DIETER, 1981). Essa medida (Ut) (2.2.1.6) é feita ao se carregar o material até a tensão de escoamento (σ_0) e então medir a energia por unidade de volume utilizada nesta operação.

$$U_t = \frac{1}{2} \sigma_0 e_0 = \frac{1}{2} \sigma_0 \frac{\sigma_0}{E} = \frac{\sigma_0^2}{2E}, \text{ onde } [U_t] = \text{kg/mm}^2$$
(2.2.1.6)

Pode-se concluir que, quanto maior for a tensão de escoamento (σ_0) e menor for o módulo de elasticidade, maior será a resiliência.

A tenacidade corresponde à resiliência, mas na região plástica da curva tensão deformação, ou seja, corresponde a quanta energia o material consegue absorver ao ser deformado de forma plástica.

2.2.2. Limite de escoamento descontínuo

Um fenômeno presente em muitos metais, mas especialmente em aços de baixo carbono é a presença de uma região de escoamento descontínuo na curva tensãodeformação na região de transição do regime elástico para o plástico (DIETER, 1981). Esta transição, ao invés de ocorrer de forma gradual, há uma queda brusca, seguida de uma constância e então uma ascensão. A figura 2.2.2.1 demonstra o comportamento típico do limite de escoamento descontínuo. Inicialmente a carga cresce à medida que a elongação aumenta. Então ao alcançar um valor máximo, o limite superior de escoamento, uma banda é formada em um concentrador de tensões, em seguida a carga decresce para o valor do limite inferior de escoamento, onde ela se propaga, causando a elongação do limite de escoamento descontínuo. É possível que os diversos concentradores de tensão originem diversas bandas. Isso pode ser observado no gráfico, pois cada irregularidade na região de elongação de escoamento corresponde a formação de uma banda. Estas bandas são chamadas de banda de Lüders, linhas de Hartmann ou nervuras de distensão e costumam fazer 45° com o eixo de tração. A região de escoamento descontínuo termina quando as bandas se propagam por todo o comprimento da seção útil do corpo de prova e então a carga volta a crescer com a elongação (DIETER, 1981).



Figura 2.2.2.1 - Comportamento típico do limite de escoamento descontínuo. Adaptado de DIETER, 1981, pp. 178.

Em aços baixo carbono é possível obter um pronunciado limite superior de escoamento e uma elongação de escoamento descontínuo de 10%, que é associado a pequenas quantidades de intersticiais ou impurezas substitucionais. Quantidades tão inferiores quanto 0,001% podem ser suficientes para favorecer a ocorrência desse fenômeno (DIETER, 1981).

Já a amplitude do limite superior está relacionada a parâmetros como concentradores de tensão, taxa de carregamento e temperatura de realização do ensaio. Por exemplo, se o material estiver isento de concentradores de tensão e se a temperatura do ensaio for inferior a ambiente, é possível que o limite superior seja o dobro do limite inferior de escoamento, porém o mais comum é que essa diferença esteja apenas entre 10 e 20% (DIETER, 1981).

A tensão necessária parar começar o escoamento é dada por:

$$\sigma_0 = \sigma_s + \sigma_i \tag{2.2.3.1}$$

Sendo σ_s é a tensão necessária para tornar-se uma fonte de discordâncias efetiva e σ_i é a tensão de atrito que representa o efeito combinado de todos os obstáculos para o movimento de discordâncias originadas das fontes. Dessa forma, quanto maior a tensão necessária para efetivar as fontes de discordâncias, maior será a tensão de escoamento inicial.

O escoamento descontínuo acontece devido ao bloqueio das discordâncias pelo soluto. No ferro, elementos como carbono e nitrogênio se difundem com facilidade para as posições de mais baixa energia. A interação elástica é de tal intensidade que a atmosfera de impurezas fica saturada e se condensa em uma fileira de átomos ao longo do núcleo das discordâncias, o que aumenta a tensão necessária para o deslizamento. O bloqueio das discordâncias pode ser tanto pela interação com átomos de soluto, quanto pela precipitação de carbetos ou nitretos ao longo destas (DIETER, 1981).

A tensão de escoamento (σ) é reduzida mediante a remoção da linha de discordância da influência do soluto, o que acontece com uma tensão dada por (2.2.2.2).

$$\sigma = \frac{A}{b^2 \cdot r_0^2}$$
(2.2.3.2)

onde $r_o = 2 \times 10^{-8}$ cm é a distância do núcleo da discordância para a linha de átomos do soluto, A é dado por $A = 4Gba^3\varepsilon$, onde G é o módulo de elasticidade em cisalhamento, b é o tamanho de vetor de Burgers da rede, a é o raio, ε é a taxa de deformação.

Outra forma da tensão de escoamento ser reduzida é por meio da criação de novas discordâncias, esse é o motivo para a redução da tensão de escoamento logo após o limite superior de escoamento. As discordâncias que ficam livres no plano de deslizamento se empilham nos contornos de grão, o que leva à concentração de tensão na ponta do empilhamento. A qual se combina com a tensão aplicada no grão vizinho, para liberar ou criar novas discordâncias, o que leva a propagação de uma banda de Lüders (DIETER, 1981).

2.2.3. Envelhecimento por deformação

Um fenômeno associado com o fenômeno de escoamento descontínuo é o de envelhecimento por deformação. O envelhecimento por deformação de um aço baixocarbono é exemplificado na figura 2.2.3.1. Nela o aço é deformado plasticamente através da elongação de escoamento descontínuo para uma deformação correspondente ao ponto X, então o material é totalmente descarregado e imediatamente recarregado, até o ponto Y. Não há o surgimento do escorregamento descontínuo, pois as discordâncias já foram liberadas das atmosferas de átomos de carbono e nitrogênio. O material é novamente descarregado e recarregado até o ponto Y. Se esse carregamento ocorrer imediatamente após ter sido descarregado, continuará sem apresentar o escorregamento descontínuo. Entretanto, caso ele figue em temperatura ambiente por alguns dias ou a 150°C por algumas horas, ele irá sofrer envelhecimento. O envelhecimento favorece a difusão de átomos de carbono e nitrogênio para as discordâncias, o que leva a criação de novas atmosferas intersticiais, com isso o escorregamento descontínuo volta a ocorrer e com tensão superior àquela do carregamento descontínuo anterior. Esse fenômeno pode levar a formação de marcas superficiais ou "nervuras de distensão" (linha de Lüders). Uma forma de evitar a formação dessas marcas é por meio da adição de elementos como alumínio, vanádio, titânio, nióbio ou boro, pois esses formam carbetos ou nitretos estáveis, removendo os átomos de carbono e nitrogênio da solução intersticial (DIETER, 1981).

De forma geral, os aços baixo-carbono estão sujeitos ao envelhecimento por deformação. O que geralmente é feito para lidar com isso é deformar o material até o ponto X por um aplainamento por rolos ou um passe de encruamento superficial no laminador, para que a deformação plástica localizada produza discordâncias livres e aumente o prazo antes do surgimento do escoamento descontínuo (DIETER, 1981).



Figura 2.2.3.1 - Curvas tensão-deformação para aços de baixo-carbono, mostrando envelhecimento. Adaptado de DIETER, 1981, pp. 181.

De acordo com Cottrell, a linha de discordância pode arrastar sua atmosfera de impurezas, mas para que isto ocorra a velocidade da linha de discordância não pode ser superior a (2.2.3.1):

$$v = \frac{DA}{kTr^2} \tag{2.2.3.1}$$

Onde D é o coeficiente de difusão, k é um fator próximo a unidade e T a temperatura, A é dado por $A = \frac{rU_i}{\sin \theta}$, no qual U_i energia de interação elástica entre a discordância e o defeito pontual, enquanto r e θ estão associados à tensão hidrostática de uma discordância aresta positiva.

Um efeito semelhante ao que ocorre no ponto de escoamento ocorre na região de encruamento. O efeito Portevin-Le Chatelier, também conhecido como escoamento serrilhado ou envelhecimento dinâmico, corresponde a velocidades maiores que a dada pela equação (2.2.3.1), o que faz com que as discordâncias saiam da atmosfera de impurezas e com isso a tensão é diminuída, entretanto como a velocidade da difusão é equiparável à velocidade das discordâncias, acontece o envelhecimento e o efeito se repete. Os sucessivos escoamentos e envelhecimentos levam ao surgimento de serrilhações.



Figura 2.2.4.2 - Efeito Portevin-Le Chatelier no ferro. Adaptado de DIETER, 1981, pp. 182.

O revenimento leva a decréscimos nas propriedades de dureza e resistência ao choque. Em alguns casos, essa queda é conhecida como fragilização por revenido e diferentes casos ocorrem na faixa de temperatura entre 230 e 570°C. Uma delas, que ocorre na faixa de 230 a 370°C (DIETER, 1981), é conhecida como fragilização ao azul. Esse fenômeno ocorre em aços-carbono comuns (DIETER, 1981) e o nome é justificado pela cor azul devido à precipitação de filmes de cementita nas agulhas de martensita durante o revenido (Collins, 1996). A adição de alumínio e de titânio contribui para evitar esse efeito, pois contribuem para o aprisionamento do nitrogênio no aço.

2.2.4. Efeito da temperatura na tração

A temperatura tem grande efeito nas propriedades de escoamento. Processos termicamente ativados favorecem a deformação e reduzem a resistência mecânica. A difusão pode levar a mudanças estruturais, favorecendo ou dificultando o escoamento e, em altas temperaturas, contribui para o fenômeno da fluência, diminuindo a tensão necessária para o escoamento (σ_0).

Metais com estrutura cúbica de corpo centrado, como o ferro e o molibdênio, tântalo e o tungstênio, apresentam um rápido aumento da tensão de escoamento quando a temperatura é diminuída (DIETER, 1981), o mesmo não acontece com metais de estrutura

de face centrada, como o níquel, conforme demonstra a figura 2.2.4.1.



Figura 2.2.4.1 - Efeito da temperatura na tensão limite de escoamento dos metais cúbicos de corpo centrado (Ta, W, Mo, Fe) e de um metal de face centrada (Ni). Adaptado de DIETER, 1981, pp. 303. (BECHTOLD, H. De J., Acta Metall., vol.3, 1955, pp. 252.)

Por meio da temperatura homóloga (T_H) (2.2.4.1), que corresponde a razão entre uma dada temperatura e a temperatura de fusão deste metal (ambas em Kelvin), é possível comparar os efeitos da temperatura em diferentes metais.

Temperatura homóloga (T_H):

$$T_H = \frac{T}{TF} \tag{2.2.4.1}$$

sendo T a temperatura em que o material está e T_F a temperatura de fusão.

Como por exemplo, calcular a dependência da temperatura sobre a tensão de escoamento sob deformação e taxa de deformação constantes, como pode ser visto na equação (2.2.4.2).

$$\sigma = C_2 \left. e^{\frac{Q}{RT_H}} \right|_{\varepsilon,\dot{\varepsilon}} \tag{2.2.4.2}$$

Sendo,

Q = energia de ativação para o escoamento plástico, [cal/g mol]

R = constante universal dos gases = 1,987 cal/grau mol

T = temperatura de teste, [°K].

Caso seja feita um gráfico de ln σ versus 1/T, esse será uma linha reta com inclinação dada por Q/R.

Além do calor fornecido no aumento da temperatura, há de se considerar também o calor proveniente da própria deformação plástica, já que 90% da energia gasta na deformação plástica é convertida em calor. Esse efeito possui especial importância na deformação localizada, pois a concentração da deformação em uma zona específica, leva ao aumento da temperatura nesta região, o que contribui para a diminuição da tensão de escoamento. Isto torna esta região cada vez mais favorável a deformação, até a ocorrência da fratura. Um caso específico ocorre em testes feitos sob baixas temperaturas e altas taxas de deformação, pois estas não impossibilitam a fuga do calor, o que torna o processo adiabático e leva a uma acentuada queda na tensão de escoamento e a fratura adiabática de cisalhamento (DIETER, 1981).

Além da influência da temperatura sobre a tensão limite de escoamento, a temperatura também influencia na superação de obstáculos à passagem das discordâncias. Existem dois tipos de barreiras, as térmicas e as atérmicas.

As barreiras atérmicas são barreiras de longo alcance. O tamanho dessas barreiras, superior a 10 diâmetros atômicos, o que impossibilita que meras flutuações térmicas consigam fornecer a energia necessária para superá-las. Os campos de tensões internas gerados por estas barreiras não são afetados pela taxa de deformação e nem diretamente pela temperatura, mas são afetados pela variação da tensão de escoamento, que por ser dependente do módulo de cisalhamento, diminui com o aumento da temperatura. Entre as contribuições mais importantes para o campo de tensões internas dos obstáculos de longo alcance estão as tensões geradas por outras discordâncias, de grandes precipitados incoerentes e de partículas amorfas de segunda fase (DIETER, 1981).

As barreiras térmicas são barreiras de curto alcance, estas por serem menores que 10 diâmetros, conseguem ser vencidas por flutuações de temperatura. As barreiras térmicas são muito dependentes da temperatura e da taxa de deformação. Entre as contribuições mais importantes para o campo de tensões internas dos obstáculos de curto alcance estão as forças de Peierls-Nabarro, o campo de força dos precipitados coerentes, escalagem de discordâncias, interseções de discordâncias, deslizamento cruzado e átomos de soluto (DIETER, 1981).

A tensão cisalhante efetiva é dada por (2.2.4.3).

$$\tau - \tau_i$$
 (2.2.4.3)

Onde τ corresponde a uma tensão aplicada e a tensão interna (τ_i) corresponde a soma das componentes térmica (τ_u) e atérmica (τ^*), sendo dadas por (2.2.4.4)

$$\tau_i = \tau_u + \tau^* \tag{2.2.4.4}$$

O valor da tensão interna (τ_i) pode ser positivo ou negativo, um valor negativo favorece o movimento das discordâncias. Nesse caso, quanto maior for a temperatura, menor será a tensão aplicada necessária para que ocorra o escoamento, chegando até o ponto em que $\tau = \tau_u$, nesse caso, a tensão necessária para o superar o campo de tensões de curto alcance é fornecido pela própria componente térmica (DIETER, 1981).

2.2.5. Variáveis metalúrgicas que afetam a propriedade de tração

Nos aços, as propriedades de tração estão relacionadas mais à microestrutura do que à composição. Em relação a composição, o que possui maior influência é o carbono, pois junto com o tratamento térmico, é o responsável por determinar a microestrutura. Já em relação a microestrutura, a forma, tamanho de grão, distribuição, resistência e escoamento são os parâmetros mais importantes (DIETER, 1981).

Passando a um exemplo prático, um aço recozido ou normalizado, que basicamente possui ferrita e cementita. Em relação a composição química, a porcentagem de carbono presente no material irá indicar quanto de cementita estará presente, seja na perlita ou na esferoidita, enquanto a resistência da ferrita irá depender, dentre outras coisas, da quantidade de elementos de liga presentes em solução sólida. A cementita irá aumentar a resistência mecânica e com isso irá aumentar o limite de escoamento, a resistência mecânica e diminuir a ductilidade, o que leva à diminuição da tenacidade. A diminuição do espaçamento entre as lamelas da perlita pode ser obtido por meio do aumento da velocidade de resfriamento. Desta forma, um aço normalizado terá maior resistência à tração do que um mesmo aço que tenha sido recozido (DIETER, 1981). As diferenças das propriedades de tração da perlita e da esferoidita em aço eutetóide podem ser vistas no gráfico (2.2.5.1).



Figura 2.2.5.1 - Propriedades de tração da perlita e da esferoidita em um aço eutetóide. Adaptado de DIETER, 1981, pp. 314. (BAIN, De E.C., PAXTON, H.W., Allloying Elements in Steel, 2^a e., p.38, American Society of Metals, Metals Park, Ohio, Copirraite de American Society for Metals, 1961.)

Na região entre 704 e 538°C há a formação de perlita, entre 426 e 538°C há uma zona intermediária entre perlita lamelar e bainita acicular, já entre 426 e 260°C há a formação de bainita acicular. A perlita se torna mais fina à medida que a temperatura é reduzida e a diminuição da distância entre as placas de cementita aumenta a resistência à tração. A bainita também se torna mais fina à medida que a temperatura é reduzida, o que também leva ao aumento na resistência mecânica, sendo que entre 510 e 540°C (ASM INTERNACINAL, 1991) esse aumento na resistência é conciliado com uma boa tenacidade. Entretanto, a melhor combinação entre resistência e ductilidade é obtida em um aço revenido (DIETER, 1981).

A temperabilidade pode ser aumentada por meio da adição de elementos de liga, como o carbono. O carbono retarda a formação de ferrita e perlita, o que favorece a formação de martensita. Porém, em teores altos, leva a diminuição da temperatura de início de formação da martensita (M_s) o que leva a formação de austenita retida após a têmpera. Os outros elementos que afetam a temperabilidade são manganês (Mn), níquel (Ni), silício (Si), cromo (Cr), molibdênio (Mo), vanádio (Vn) e boro (B) (CRUZ, 2005). O Mn e o Ni são elementos estabilizantes da austenita, pois ao se redistribuírem por difusão durante a transformação de austenita para ferrita e perlita, atrasam a formação da perlita e com isso o nariz da curva de transformação a resfriamento contínuo (curva CCT) é deslocado para a direita. O Cr, Mo e V estabilizam a ferrita ao evitar a precipitação da cementita, por meio das distorções que esses três elementos provocam em solução sólida. O V aumenta a temperabilidade até 0,05%, para maiores teores, passa a refinar o grão austenítico, o que

contribui para a diminuição da temperabilidade. O B é altamente efetivo no aumento da temperabilidade. Adições de 20 a 30 partes por milhão (ppm) tem efeito equivalente a adição de 0,50% de Mo, mas para que esse elemento possa ser realmente efetivo, é necessário adicionar titânio (Ti), em uma proporção 3,42 superior a do nitrogênio (N), pois dessa forma o Ti se liga a todo o N, formando TiN e com isso impede que o B se ligue ao N, deixando-0 livre para atuar na temperabilidade.

2.2.6. Falha mecânica em componentes estruturais

Segundo DIETER (1981) a falha mecânica de um componente estrutural pode acontecer das seguintes formas:

- Excesso de deformação elástica;
- Escoamento ou excesso de deformação plástica;
- Fratura;
- Falhas devido à deformação elástica excessiva são controladas pelo seu método de elasticidade e não pela resistência do material, o que limita o controle metalúrgico sobre esse parâmetro. Em um projeto, o método mais prático e efetivo de aumentar a rigidez do componente é aumentar as dimensões da sua seção reta (DIETER, 1981).

Como visto anteriormente, a deformação plástica ocorre quando a tensão aplicada supera o limite de escoamento. É raro que o escoamento de um metal dúctil sob carregamento estático à temperatura ambiente provoque fratura, entretanto, deformação plástica em excesso pode levar o equipamento a ficar inutilizável. Já em temperaturas elevadas a difusão pode provocar o rebaixamento da tensão necessária para a fratura (DIETER, 1981).

A fratura pode ser frágil repentina, fadiga ou progressiva ou retardada. A transição dúctil-frágil em aços é um dos parâmetros importantes na avaliação da integridade estrutural dos aços utilizados em oleodutos, gasodutos, vaso de pressão e reatores nucleares (LU; FAULKNER; FLEWITT, 2006; HAUSILD et al., 2002). Os metais que apresentam estrutura cristalina de corpo centrado, como é o caso da ferrita nos aços, apresentam uma brusca transição entre o modo de fratura dúctil, no qual prevalece a nucleação de microvazios, e o modo de fratura frágil, no qual prevalece a clivagem. Esta

transição ocorre em função da temperatura, como pode ser visto na figura 2.2.6.1 e a composição química é um dos fatores que determinam esta temperatura. Elementos como o carbono e molibdênio aumentam a temperatura de transição dúctil-frágil, aumentando a faixa em que a clivagem prevalece, enquanto elementos como níquel, silício, manganês e cobre diminuem a temperatura de transição. Outras variáveis metalúrgicas que influenciam esta transição são a presença de discordâncias, tensões residuais e concentradores de tensões.

A fratura por fadiga corresponde a maior parte dos casos de fratura em equipamentos mecânicos. Consiste na gradual redução da capacidade de carga do componente devido à ação de cargas variáveis, cíclicas ou não, que levam a deformações plásticas também variáveis com o tempo (DIETER, 1981).

Os defeitos, que podem ser oriundos dos processos de fabricação ou nucleados durante o próprio processo de fadiga em facilitadores, como contornos de grão ou planos de deslizamento, e crescem até que passam a se propagar de forma perpendicular às tensões de tração atuantes no material. São característicos desse processo a formação de estrias microscópicas, que marcam o crescimento da fissura a cada ciclo de carregamento, surgem as linhas de praia ou de linhas de parada tão peculiares a esta fase do processo. Estas linhas são formadas por paradas no crescimento da trinca, devido as variações ou ciclos no carregamento. Na ausência de variação no carregamento praticamente não aparecem (ROSA, 2002). A trinca cresce até alcançar um tamanho crítico e então ocorre a ruptura catastrófica.

A fratura retardada, pode ocorrer devido ao hidrogênio presente na atmosfera, como a fragilização por hidrogênio, corrosão sob tensão (pitting) e a fragilização sob tensão. Na fragilização por hidrogênio, este elemento penetra no material durante o processamento e migra para regiões concentradoras de tensão, auxiliando na nucleação de microtrincas. A corrosão sob tensão (pitting) ocorre quando o material está em serviço, o hidrogênio proveniente da atmosfera leva a corrosão do material, ocasionando cavidades que funcionam como concentradores de tensão para a nucleação de trincas. A fragilização sob tensão, se diferencia das anteriores pela fonte do hidrogênio não ser o processo de fabricação ou uma atmosfera potencialmente corrosiva, mas sim o contato do fixador de alta resistência a agentes como detergentes, sabão e soda cáustica, que em contato com silicatos e nitratos, reagem quimicamente liberando hidrogênio que se difunde para o metal.

Outro tipo de fratura retardada é a falha de ruptura sob tensão. Ocorre quando um metal é submetido a carregamento estático e alta temperatura por um longo tempo. Em determinadas temperaturas e tensões é possível que ocorra escoamento antes da fratura (DIETER, 1981).



Figura 2.2.6.1: Curva da transição dúctil-frágil em aços ferríticos. A curva mostra as mudanças de mecanismo desde clivagem à coalescência de microvazios com o incremento da temperatura (SAXENA,1998). Adaptado de https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/105347/espezua_svp_dr_guara.pdf;jsessionid=2A_5110F5F9A1C2D9584A4CF372AA544C?sequence=1 Acessado em 25/01/2019.

2.3. Aço 2,25Cr-1Mo

2.3.1. Aços ferríticos 2,25Cr-1Mo

Entre as ligas indicadas para uso em altas temperaturas estão as de baixo carbono e baixo elemento de liga. Os principais elementos de liga para esta finalidade são cromo, molibdênio, tungstênio e vanádio. Um exemplo de baixo elemento de liga é a ASTM AS-213Gt.T22, um aço Cr-Mo, com 2,25% de cromo e 1% de molibdênio.

Esta liga é empregada em refinarias de petróleo, indústrias químicas e em usinas geradoras de energia elétrica (Metals Handbook, Vol 1,1990). Nas termelétricas, é utilizada em vasos de pressão, tubos de transporte de vapor, tubos de superaquecedores e rotor de turbinas, e pode ser empregada em ambientes com certo teor de hidrogênio e enxofre.

As principais características da AS-213Gt.T22 são a boa resistência à fluência, resistência à oxidação e à corrosão a quente e boa soldabilidade.

Segundo CHIAVERENI (1955), em temperaturas acima de 400°C, a corrosão e oxidação começam a se agravar, além de ocorrer a fluência, um fenômeno de deformação lenta em tensões constantes inferiores à de escoamento. Outras características importantes são a expansão térmica, estabilidade estrutural e a fadiga.

As características de resistência à fluência são fortalecidas ao se manter o carbono baixo, entre 0,05 e 0,15%, e adicionar cromo e molibdênio, o que leva a formação de carbetos ligados, que apresentam Cr e Mo em sua composição. O Cr também melhora a resistência à corrosão.

A liga 2,25Cr-1Mo apresenta microestrutura composta por bainita e ferrita para a condição de normalizada a 990º, para a condição de normalizada a 920ºC, seguida por um revenido a 730º C, apresenta microestrutura completamente bainítica (CHAUDHURI, 2006). O uso em altas temperaturas leva a alterações na sua microestrutura como formação e coalescimento de carbetos.

2.3.2. Efeito da adição de elementos de liga nos aços Cr-Mo

O aço 2,25Cr1Mo tem como elementos de liga preponderantes cromo, molibdênio e carbono. O carbono tem como função aumentar a resistência mecânica, tanto por solução sólida, quanto por precipitação. Por esses dois métodos, o carbono aumenta a resistência à fluência, uma das características mais importantes em aços empregados em altas temperaturas. A adição de carbono entre 0,15% e 0,20% é efetiva para a melhora da resistência à fluência, sem que haja ônus na soldabilidade (LUNDUN, 2000). Por outro lado, o carbono retira elementos de liga para formar carbetos, logo a adição desse elemento deve ser controlada. Uma forma de evitar a retirada de elementos de liga é por meio da adição de elementos que se liguem preferencialmente ao carbono, evitando que o elemento mais importante para as propriedades do aço saia da solução sólida.

A figura 2.3.2.1 apresenta um gráfico da tensão de ruptura por fluência em função do teor de carbono para um aço 2,25Cr-1Mo. Por meio desse gráfico, é possível observar o efeito do aumento da temperatura na redução do efeito endurecedor do carbono. Isso pode ocorrer devido a formação e crescimento de carbetos, bem como pelo

empobrecimento da matriz, devido à perda de elementos de liga que deixaram a solução sólida para formar carbetos e outros compostos.



Figura 2.3.2.1 - Efeito do teor de carbono na resistência à ruptura por fluência do aço 2,25Cr-1Mo. Adaptado de COPELAND, J.F., LICINA, G.J., "A Review of 2 ¼ Cr-1Mo Steels for Steam Generator Application", Symposium on Structural Materials for Service at Elevated Temperatures in Nuclear Power Generation, ASME, Houston, 1975.

Em uma liga Cr-Mo, o cromo é o elemento que apresenta maior contribuição na resistência à corrosão. Apresenta também, contribuição na resistência a fluência, o que ocorre tanto por solução sólida, quanto pela formação de carbetos. Em solução sólida, associa-se aos interstícios na rede para formar clusters, que ao elevar a dureza, ajudam a impedir o movimento das discordâncias. O cromo tem grande tendência a formar carbetos, mas a contribuição desses carbetos no aumento da resistência é bastante limitada. Logo, como forma de manter o cromo em solução em sólida, o carbono é mantido baixo. Outro papel que desempenha é o de neutralizar a tendência que esse elemento possui de formar carbetos, o que retira carbono da solução sólida. A figura 2.3.2.2 apresenta o efeito do cromo na tensão de ruptura dos aços Cr-Mo, onde é possível perceber que para teores até 5% de cromo há um decréscimo na resistência à fluência e que o crescimento posterior não chega a compensar o decréscimo. Já a figura 2.3.2.3, demonstra o decréscimo da tensão limite de resistência com o aumento da temperatura.



Figura 2.3.2.2 - Efeito dos teores de cromo na resistência à fluência do aço Cr-1Mo a 550°C. Adaptado de LUNDIN, C.D., KELLEY, S.C., MENON, R., "Stress rupture behavior of post weld heat treated 2 ¼-1Mo steel weld metal", WRC Bulletin, n. 315, pp. 1-66, June. 1986.



Figura 2.3.2.3 - Efeito do cromo na tensão limite de resistência de aços Cr-Mo. Adaptado de LUNDIN, C. D., LIU, P. AND CUI, Y., "A Literature review on characteristics of high temperature ferritic Cr-Mo steels and weldments", WRC Bulletin, no 454, pp. 1-36, 2000.

Nos aços Cr-Mo, o principal elemento responsável pelo aumento da resistência à fluência é o molibdênio. Esse elemento, assim como o cromo, atua em relação a resistência à fluência tanto pelo mecanismo de solução sólida quanto pelo de precipitação. Entretanto, o molibdênio por possuir maior raio atômico que os outros elementos de liga, possui menor difusibilidade, o que o favorece a ficar em solução sólida por mais tempo.

A figura 2.3.2.4 demonstra o efeito da concentração de molibdênio no tempo de ruptura (em horas) para um aço Cr-Mo com 2,25% de cromo, para tensões de 165, 207 e 248 MPa. É possível perceber que variações de 0,8 a 1,6% de Mo levam ao aumento do tempo de ruptura. Em aços ferríticos, 1% de molibdênio é o suficiente para bloquear o movimento das discordâncias, mas para que isso aconteça, é necessário que esse elemento esteja em solução sólida. Entretanto, o fósforo (P) e o arsênio (As) promovem a segregação do molibdênio (Mo) para o contorno de grão, o que diminui o seu efeito na resistência à fluência (LUNDIN,200). Dado isto, a liga ASTM A335 P22 apresenta cerca de 1% de Mo e a quantidade de P limitada a 0,03.

Outro elemento que retira o Mo da solução sólida é o C. Como forma de neutralizar esse efeito, pode-se limitar o teor de C ou adicionar elementos que possuam maior propensão a formar carbetos, como o Ti, Nb e o V (LUNDIN,200). Entretanto, a formação do carbeto de molibdênio (Mo₂C), que geralmente apresenta dispersão fina de precipitados aciculares, leva ao aumento da tensão de ruptura o que é desejável. Esta morfologia é observada tanto em aços ferríticos quanto nos bainíticos (JONES & AVYLE, 1980).



Figura 2.3.2.4 - Efeito do teor de molibdênio no tempo de ruptura do aço 2,25Cr-1Mo para a temperatura de 538°C e uma tensão fixa. Adaptado de LUNDIN, C. D., LIU, P. AND CUI, Y., "A Literature review on characteristics of high temperature ferritic Cr-Mo steels and weldments", WRC Bulletin, no 454, pp. 1-36, 2000.

O Si possui grande solubilidade no ferro alfa, 18,5% (INFOMET, 2018) e tem como principais funções a desoxidação e a resistência a oxidação em altas temperaturas, além de melhorar a resistência à tração e a temperabilidade.

Como citado anteriormente, o Nb possui forte tendência a formar carbetos. A estabilidade térmica desses carbetos permite que esse elemento seja utilizado para refinar o tamanho do grão, estabilizar a microestrutura e aumentar a resistência a altas temperaturas de aços ferríticos. Em aços 2,25Cr-1Mo, o Nb é adicionado em um teor de aproximadamente 0,05%, com a finalidade de criar uma fina dispersão de precipitados do tipo NbC, que são eficazes em impedir a movimentação de discordâncias, desacelerar a degradação microestrutural e aumentar a resistência em altas temperaturas (NIPPON, 1994).

O V apresenta forte tendência a formar carbetos, o que permite que o Mo possa permanecer em solução sólida por mais tempo. Outra contribuição desse elemento é no aumento da tensão de ruptura por fluência (HASHIMOTO & colaboradores, 1992).

O Ti favorece a estabilização de carbetos e a desoxidação, além de promover o aumento da resistência mecânica, em altas temperaturas, por meio da formação de finos precipitados de carbeto de titânio (TiC). Na liga 2,25Cr-1Mo, a adição de 0,04% de Ti eleva de forma considerável a resistência à fluência em 565°C.

O B promove a temperabilidade, ao rebaixar a taxa de resfriamento necessária para a formação da martensita. Em ligas Cr-Mo, a concentração de B costuma estar entre 0,01 e 0,03% (LUNDIN, 2000). Segundo LIMA (2008) a adição de B em aços 2,25Cr-1Mo estabiliza a fase M₂₃C₆, o que contribui para o aumento da vida útil em fluência.

O W contribui para o endurecimento, embora esse elemento apresente forte tendência a formar carbetos, entretanto a sua baixa difusibilidade em relação ao Mo e V contribui para que esse elemento permaneça em solução sólida, onde ocorre o seu mecanismo de endurecimento primário. O endurecimento secundário ocorre pela precipitação de carbeto de tungstênio (WC). Em aços 2,25Cr-1Mo, o W em excesso tende a favorecer o surgimento de fases do tipo M_6C (LISBOA, 2007).

O N possui baixa solubilidade na ferrita, o que a leva a formar nitretos e carbonitretos que por serem finamente dispersos elevam a tensão de ruptura por fluência. O teor de N deve ser controlado para que a dispersão desses precipitados não comprometa a tenacidade.

2.3.3. Alterações microestruturais dos aços 2,25Cr-1Mo em altas temperaturas

2.3.3.1 Os precipitados dos aços 2,25Cr-1Mo

A microestrutura desta liga originalmente varia entre ferrita e perlita à ferrita e bainita, com estados intermediários que podem conter os três componentes. Carbetos possuem a função de aumentar a resistência à fluência e é desejável que esses fiquem finamente dispersos na matriz e que possuam estabilidade química e dimensional durante a vida útil do equipamento, entretanto não é isso o que acontece. Uma característica desses carbetos é que não costuma haver a formação de carbetos binários puros. Por esse motivo, é comum designá-los com uma fórmula geral, onde M indica uma mescla de átomos metálicos substitucionais. É possível também que o nitrogênio se dissolva nesses carbetos. Como exemplos desta designação temos o MC e o XC, onde o C designa o carbono e o X representa uma mescla de átomos intersticiais. Entre os carbetos ligados estão o MC, M₂C, M₃C, M₇C₃, M₂₃C₆ e M₆C (ANDREWS, 1959).

O MC apresenta estrutura cúbica. Esse precipitado se forma na presença de Nb, Ti e V.

O M₂C é um carbeto hexagonal rico em Mo, mas que também pode contar o Fe, Cr e V dissolvidos em sua estrutura. Segundo WOODHEAD & QUARRELL (1965) e MANN (1992), a presença desse carbeto ajuda a controlar a resistência à fluência, quando presente na forma de agulhas, o que ocorre quando esse é precipitado dentro da matriz de ferrita. A outra possibilidade é quando esta ocorre nos contornos de grão, o que leva a formação de precipitado levemente globulares (SIQUEIRA, 1997).

O M₃C apresenta estrutura ortorrômbica e corresponde a cementita em aços ao carbono, já em aços ligados outros elementos podem estar dissolvidos, em especial o Mn e o Cr, mas também o Mo, Ni, W e V. A concentração de cementita aumenta durante o revenido, já foi detectado mais de 20% de Cr em um aço 2,25Cr-1Mo (WOODHEAD & QUARRELL, 1965). É um carbeto primário, pois não ocorre precipitação adicional de cementita após a sua formação na matriz e nem mudanças na sua forma, com exceção do coalescimento.

O M_7C_3 é um carbeto com estrutura cristalina trigonal que costuma nuclear-se nos entornos da cementita ou na interface cementita-ferrita (BAKER & NUTTING, 1959). Esse carbeto é rico em Cr e segundo WOODHEAD & QUARRELL (1965) seria observado

apenas em concentrações suficientemente altas de Cr. Pode dissolver Mo, Mn, V e principalmente o Fe.

 $O M_{23}C_6$ é um carbeto com estrutura cúbica de face centrada, rico em Cr e com boa capacidade de dissolver o Fe, Mo e W.

O M₆C é um carbeto com estrutura cúbica de face centrada, rico em Mo.

2.3.3.2 Sequência de precipitação

Em temperaturas da ordem de 500°C, a cementita não é mais estável, o que leva esse carbeto a se dissolver (FUJITA, 2000). Os elementos formadores de carbetos possuem uma difusibilidade razoável nessa faixa de temperaturas, o que propicia a nucleação de carbetos ligados, que por serem instáveis, leva uma sequência de precipitação, que pode ou não ser às custas dos carbetos anteriores, até que seja alcançado equilíbrio termodinâmico. Esta sequência de precipitação irá definir as propriedades e consequentemente a vida útil do equipamento. Um detalhe importante é que dois ou mais carbetos podem estar presentes ao mesmo tempo.

O primeiro carbeto a precipitar é a cementita (Fe₃C), o que ocorre em temperaturas da ordem de 200°C. Inicialmente a resistência mecânica diminui pela retirada do carbono da solução sólida e pelos carbetos ainda estarem coerentes com a matriz, mas logo a resistência mecânica volta a subir pois os precipitados se tornam incoerentes com a matriz, o que dificulta o movimento das discordâncias.

O M_7C_3 é nucleado a partir do M_3C . A nucleação do M_7C_3 está relacionada ao aumento do teor de cromo na cementita (SIQUEIRA, 1997) e pode ocorrer dentro da própria cementita ou na interface ferrita-carbeto.

Assim como acontece com o M_7C_3 , o $M_{23}C_6$ é formado a partir do M_3C , tanto dentro quanto na interface ferrita-cementita. No caso dos aços 2,25Cr-1Mo, o $M_{23}C_6$ se forma na matriz martensítica, caso a liga tenha sido temperada e revenida ou se forma nas regiões bainíticas, caso a liga tenha sido normalizada e revenida (SIQUEIRA, 1997). Segundo KOZESCHNIK & HOLZER (2008) a mais clara indicação da degradação microestrutural em amostras sob fluência a 650°C é o coalescimento dos carbetos $M_{23}C_6$.

O M_6C é um carbeto estável. A sua nucleação não ocorre por meio da transformação dos carbetos previamente existentes (NUTTING, 1999), mas esta causa a dissolução de pequenos carbetos menos estáveis. A dissolução dos carbetos leva a uma redução da resistência à fluência.

Nem todos os carbetos irão aparecer durante a vida útil do equipamento. FURTADO (2004) observou que no aço 2,25Cr-1Mo perlítico com Nb e V, há a formação de M_6C , mas não de $M_{23}C_6$.

A sequência da evolução dos precipitados pode ser vista na figura 2.4.3.2.1.



Figura 2.3.3.2.1 - Sequência da evolução dos precipitados. Adaptado de ANDREWS & HUGHES (1959).

YANG et Al. (1993) estudaram as mudanças microestruturais do aço 2,25Cr-1Mo nas condições: tubo novo (sem serviço), tubo envelhecido em serviço a 542°C por 5 e 18 anos, propuseram a seguinte sequência de precipitação nas regiões ferrita e perlita:

Ferrita: $M_2C \rightarrow M_{23}C_6$

Perlita: $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_7C_3 + M_2C \rightarrow M_2C + M_{23}C_6 \rightarrow M_{23}C_6$

Onde foi concluído que não houve formação de M_6C devido à falta de Si na composição da liga e que nesta situação o carbeto mais estável é o $M_{23}C_6$.

Essa sequência pode ser comparada com a obtida por estudo de RIGUEIRA et al (2011) que realizaram um estudo da evolução microestrutural do aço 2,25Cr-1Mo com aço ferrítico-perlítico e um aço ferrítico-bainítico, para temperaturas de 550°C e 600°C, ambas por 2000 horas: $\begin{array}{l} \mbox{Ferrita-perlita: } MC + M_3C \rightarrow M_2C + M_3C + M_7C_3 + M_{23}C_6 \rightarrow M_2C + M_7C_3 + M_{23}C_6 + M_6C \\ \mbox{Ferrita-bainita: } M_2C + M_7C_3 + M_{23}C_6 \rightarrow M_2C + M_7C_3 + M_{23}C_6 + M_6C \end{array}$

Em estudo realizado por MITCHELL e BALL (2001) em um aço 2,25Cr-1Mo retirados de coletores de saída de superaquecedores de diversas termelétricas foi constatado que para tempos de envelhecimentos superiores a 190.000 horas não há estabilidade microestrutural pois ocorre intensa precipitação de M₂C na região da ferrita, enquanto na região da bainita e nos contornos de grãos ocorreu a transformação dos carbetos do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$ em carbetos do tipo M_6C e alguma esferoidização.

GOPE et al. (1993) em um estudo sobre um aço 2,25Cr-1Mo submetido a testes de resistência à ruptura em temperaturas de 540°C e 580°C. O aço apresentou bainita revenida e carbetos do tipo M_2C , M_3C e $M_{23}C_6$, na condição normalizado e revenido. O envelhecimento, por um tempo superior a 7000 horas, resultou em um considerável coalescimento do M_2C e na precipitação do M_6C , que se tornou mais preponderante a 580°C.

2.3.4. Previsão de vida remanescente

TOFT e MARSDEN (1961) pesquisaram a degradação microestrutural em aços 1Cr-0,5Mo, com microestruturas ferrita-perlita, utilizados em tubos de caldeira e submetidos a condições de fluência. Classificaram seis estágios de degradação microestrutural e então realizaram ensaios de fluência para comparar os resultados desses testes com o estágio de degradação microestrutural. A classificação dos estágios e as respectivas micrografias (na figura 2.4.4.1) podem ser conferidas a seguir:

Estágio A: Ferrita e perlita muito fina;

Estágio B: Primeiros sinais de esferoidização de carbetos, geralmente acompanhada por precipitação nos contornos de grão;

Estágio C: Apreciável esferoidização da perlita, mas ainda com algumas placas em evidência;
Estágio D: Esferoidização completa, mas ainda com carbetos agrupados nas lamelas de perlita;

Estágio E: Carbetos dispersos, mas ainda podem ser identificadas as áreas da perlita original;

Estágio F: O tamanho dos carbetos aumenta devido ao coalescimento.



Figura 2.3.4.1 - Classificação dos estágios de degradação microestrutural. Adaptado de TOFT e MARSDEN (1961).

O resultado dos testes de fluência, apresentado na figura 2.3.4.2, indicou que os estágios mais avançados de degradação microestrutural apresentam menor resistência à ruptura por fluência, devido ao grau de esferoidização da cementita na perlita.



Figura 2.3.4.2 - Resultados dos ensaios de fluência a 510ºC, para os diferentes estágios de degradação microestrutural. Adaptado de TOFT e MARSDEN (1961).

TOFT e MARSDEN (1961) também sugeriram que a evolução dos precipitados e surgimento de novas fases também altera a resistência a fluência. Nas regiões ferríticas ocorre a precipitação e crescimento de Cr_7C_3 e Mo_2C , enquanto nas regiões perlíticas ocorre a esferoidização da cementita, mudanças na composição de Cr_7C_3 e Mo_2C , sendo que em ambas as regiões ocorre a formação de M_6C , o que leva ao fim da vida útil do equipamento.

RIGUEIRA (2010), estudou o envelhecimento de aços 2,25Cr-1Mo com estrutura ferrita-perlita e ferrita-bainita a partir da quantificação de carbetos. Ao analisar a microestrutura bainítica, concluiu que o observado por TOFT e MARSDEN (1961) para estruturas ferríticas e perlíticas, não se aplica a bainita, pois não houve variações microestruturais significativas no aço submetido a 600°C por 2000 horas, assim como não houve variações nos valores de dureza.

Uma forma de prever a vida remanescente de um aço Cr-Mo sob serviço em altas temperaturas é por meio da medida da sua dureza, pois por meio desta é possível ter uma ideia da degradação microestrutural. MASUYAMA (2009) ao estudar o tempo de vida remanescente de um aço martensítico Cr-Mo (com teores entre 9 e 12%) sob fluência concluiu a estabilidade microestrutural está relacionada com a resistência à fluência e com a vida remanescente. MASUYAMA (2009) percebeu que o crescimento e coalescimento do M₂₃C₆ era afetado pela recuperação e crescimento das estruturas de ripas devido a ação da tensão, que levava a diminuição da densidade de discordâncias, a diminuição da dureza e consequentemente da resistência à fluência. FURTADO (2004) chegou à conclusão semelhante ao estudar aços ferríticos Cr-Mo operando sob regime de fluência.

31

Não há uma unanimidade sobre a relação entre dureza e vida remanescente, um exemplo é o estudo de RIGUEIRA (2010), no qual avaliou o envelhecimento de uma liga 2,25Cr-1Mo com estrutura ferrita-perlita e ferrita-bainita a partir da quantificação de carbetos, no qual o autor concluiu que o valor da dureza não varia de forma significativa conforme o tempo de exposição à temperaturas elevadas. O mesmo serve TOFT & MARSDEN (1961), no qual estudaram o comportamento em fluência em aços 1Cr-0,5Mo.

Como não há unanimidade sobre a relação entre dureza e vida remanescente sob fluência, resta analisar a dependência que a resistência à fluência possui em relação a microestrutura e composição, CHADHURI e GHOSH (2009), bem como AGHAJANI e colaboradores (2009), analisaram a relação com a microestrutura, enquanto WATANABE (2004), a relação com a composição química.

CHAUDHURI e GHOSH (2009) analisaram a fluência para três microestruturas do aço 2,25Cr-1Mo, a dizer: ferrita, ferrita-bainita e ferrita-carbetos. Foi verificado que a microestrutura constituída por bainita possui a maior resistência à fluência, como pode ser visto no diagrama CCT, presente na figura 2.4.4.3.



Figura 2.3.4.3 - Ensaios de fluência do trabalho de aços 2,25Cr-1Mo considerando as microestruturas bainita, ferrita-bainita e ferrita-carbetos. Adaptado de CHAUDHURI e GHOSH (2009).

AGHAJANI e colaboradores (2009) realizaram ensaios de fluência em aços 2,25Cr-1Mo modificados pela adição de Ti, V, B e N, com as microestruturas bainita e martensita revenida. A microestrutura martensítica apresentou maior tempo de ensaio para altos níveis de tensão, enquanto a bainítica teve melhor resultado para baixas tensões. Essa

diferença nos resultados pode ser explicada pelo mapa de mecanismos propostos por MARUYAMA e colaboradores (1997):

Para tensões altas e temperaturas baixas, o mecanismo predominante para a deformação é a movimentação de discordâncias. Isso faz com que a martensita, que possui maior resistência mecânica, proporcione maior resistência à fluência.

Para tensões baixas e temperaturas altas, o mecanismo predominante é a fusão, por isso a bainita, por possuir uma maior estabilidade microestrutural, proporciona maior resistência à fluência.

WATANABE e colaboradores (2004) analisaram a fluência em uma junta soldada de aços da família 2,25Cr-1Mo, com microestrutura bainítica. Foram retirados corpos de prova da metal base e da junta soldada para a realização dos ensaios de fluência. A figura 2.3.4.4 apresenta a curva da tensão por tempo de ruptura desses corpos de prova, onde pode ser constatado que o metal base possui maior resistência a fluência. Foi realizado então a análise química dos corpos de prova, por meio do qual constatou-se que eles possuem a mesma composição química. Conclui-se então que a resistência à fluência é dependente da microestrutura do material.



Figura 2.3.4.4 - Curva de tensão por tempo de ruptura para o metal de base e uma junta soldada de aço 2,25Cr-1Mo. Adaptado de WATANABE e colaboradores (2004).

Tabela 2.3.4.1 - Composição química da junta soldada de aço 2,25Cr-1Mo. Adaptado de WATANABE e colaboradores (2004).

Região	С	Si	Mn	Р	S	Cu	Ni	Cr	Мо	Al
Metal base	0,12	0,21	0,51	0,004	0,002	0,15	0,19	2,26	0,98	0,006
Metal solda	0,11	0,19	0,75	0,005	0,005	0,13	0,17	2,22	1,03	0,015

HUMPRIES e colaboradores (2011) realizaram ensaios de fluência em aços 2,25Cr-1Mo utilizados em vasos de pressão, comparando os corpos de prova nas condições novo e 23 ciclos a 550°C, obtidas em um estudo anterior feito por HUMPRIES e colaboradores (2010). A comparação das duas condições permitiu observar que apenas no CP que submetido à fluência houve a formação e coalescimento de precipitados, além de ter ocorrido esferoidização. Foi observado também que a tensão residual reduz em 90% o tempo necessário para a ruptura por fluência, que ocorreu antes do segundo estágio de fluência.

NYUGEN e colaboradores (2014) estudaram o processo de precipitação e coalescimento de carbetos em aços com 2,25Cr-1Mo submetidos às condições de fluência em temperaturas de 450 a 650°C. Nesse estudo, que utilizou o parâmetro de Larson-Miller, foram feitas medições da zona livre de precipitados (ZLP) e foi constado que quanto maior for a temperatura, maior é o crescimento dos precipitados, o que leva ao aumento da ZLP, aumentando o caminho livre médio, o que aumenta a mobilidade das discordâncias e consequentemente diminui a resistência à fluência.

PANAIT e colaboradores (2010) estudaram a degradação microestrutural do aço P91 expostos a condições de fluência. Na figura 2.3.4.5 observa-se que os corpos de prova apresentaram redução da dureza na região próxima à ruptura, enquanto não houve alterações no valor da dureza na região próxima a garra, o que levou a hipótese de que a distribuição da tensão no comprimento do CP possa influenciar a degradação microestrutural.

PANAIT e colaboradores (2010) constataram e quantificaram a presença de cavidades a partir da superfície de fratura. Próximas a estas cavidades, há a presença de fases deletérias, como precipitados do tipo M₂₃C₆, fase de Laves e baixa quantidade de fase z, como pode ser visto na figura 2.3.4.6. Como pode ser vista na figura 2.3.4.7, não foi constada grande diferença no diâmetro e nem na quantidade das cavidades, desde a região da garra até a superfície da fratura, o que aparentemente as isenta de serem responsáveis pela falha prematura de fluência. A fase Z foi considerada escassa para influenciar o comportamento da liga. O coalescimento da fase M₂₃C₆, a precipitação da fase de Laves e a

recuperação da matriz foram indicadas como sendo as responsáveis pela falha prematura por fluência.



Figura 2.3.4.5 - Comparação do perfil de dureza ao longo do comprimento do corpo de prova de fluência entre o material como recebido e após ruptura por fluência. Adaptado de PANAIT e colaboradores (2010).



Figura 2.3.4.6 - Dano por fluência na microestrutura do aço P91 após ensaios de fluência. Adaptado de PANAIT e colaboradores (2010).



b)

Figura 2.3.4.7: a) Diâmetro médio e b) quantificação das cavidades em relação a distância a partir da superfície de fratura nos corpos de prova do aço P91 rompidos por fluência. Adaptado de PANAIT e colaboradores (2010).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Material como recebido

O material estudado consistiu em 6 corpos de prova (CPs) de ensaio de tração, de um aço 2,25Cr-1Mo, especificado pela norma ASTM A335 (2015) como P22, de classe ferrítica, cuja composição química pode ser vista na tabela 3.1.1. Todo o material foi proveniente do coletor de saída do superaquecedor de vapor de uma caldeira de usina de geração termelétrica (figura 3.1.1). O aço esteve em operação por 280.000 horas, na temperatura de 515°C e pressão interna de 12,26 MPa (tensão equivalente calculada: σ =57MPa), em condição controlada e sem falhas.



Figura 3.1.1 - Foto do coletor de saída do superaquecedor de vapor recebido com a marcação da posição de retirada dos corpos de prova. Adaptado de SANTOS (2017).

Composição	С	Мо	Cr	Mn	S (máx)	P (máx)	Si (máx)
química em							
% peso							
ASTM A335	0,15	0,87-1,13	1,90-2,60	0,3-0,6	0,03	0,03	0,5
P22							
Analisada	0,13	0,87	1,90	0,47	0,02	0,01	0,43

Tabela 3.1.1 - Composição química em peso especificada pela norma ASTM A335 para o aço 2,25Cr-1Mo e a composição analisada do aço em estudo (SANTOS, 2017). O ensaio de tração foi realizado nas seguintes temperaturas, temperatura ambiente (25°C), 500 e 550°C. Foram utilizados 2 CPs para cada temperatura e estes foram nomeados como T_{amb} CP1, T_{amb} CP2, T_{500} CP1, T_{500} CP2, T_{550} CP1 eT₅₅₀ CP2. As tabelas 3.1.2 e 3.1.3 apresentam respectivamente as informações sobre o ensaio de tração e sobre o ensaio de dureza.

Tabela 3.1.2 -	Valores	relativos	ao ensaic	de tração	especificados	pela i	norma	ASTM	E21-05	(2005)
para o aço 2,2	25Cr-1Mo	e os valo	res analis	ados para	o aço em estu	do.				

Especificação	Tempo	Limite de	Limite de	Alongamento
	(°C)	escoamento	resistência	(%)
		(MPa)	(MPa)	
	25	≥ 205	≥ 415	≥ 22
ASTM A335	500	≥ 173	≥ 382	-
P22	550	≥ 167	≥ 334	-
	25	234,0 ± 3	534 ± 3	28,90 ± 0,60
Experimental	500	168,8 ± 10,3	313,4 ± 6,4	30,98 ± 1,93
	550	172,5 ± 18,9	252,6 ± 6,4	35,25 ± 2,99

Tabela 3.1.3 - Dureza Rockwell escala b especificada pela norma ASTM E 92-82 (2003) para o aço 2,25Cr-1Mo e a dureza analisada do aço em estudo.

Especificação	Dureza HRB (para 25⁰C)
ASTM A335 P22	≥ 69
Experimental	73,6 ± 3,6

3.2. Microscopia eletrônica de varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no equipamento MEV TESCAN VEGA3 no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica, vinculado ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da COPPE/UFRJ.

A análise foi realizada na parte interna dos CPs, que podem ser vistos na figura 3.2.1. Foram analisados um total de 7 pontos. O primeiro, na base do corpo de prova e os 4 pontos seguintes, espaçados 4 mm entre si. Na ponta do CP, próximo a região da fratura, foram realizados dois pontos, um em cada lateral. A tabela 3.2.1 apresenta a localização dos pontos nos CPs e a figura 3.2.2 apresenta um exemplo desta notação.



Figura 3.2.1 - Foto dos corpos de prova.

PONTO	CÓDIGO NA
	FIGURA
BASE	1
4 MM	2
8 MM	3
12 MM	4
16 MM	5
PLE	6
PLD	7

Tabela 3.2.1 - Legenda dos pontos.





A análise foi realizada com elétrons secundários e aumentos de 500 e 2.000 vezes. Também foi realizada a análise por EDS de área, por meio de elétrons secundários, e o mapeamento de 10 elementos escolhidos, sendo eles ferro, carbono, cromo, molibdênio, manganês, oxigênio, fósforo, enxofre, silício e cobre.

3.3. Ensaio de Difração de Raios X

A difração de raios x foi realizada em um Difratômetro modelo D8 Discover da marca Bruker no Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC), utilizando uma radiação de Co (com comprimento de onda de 1,78Å) e detector do tipo Point Scanning Detector, modelo Lynx Eye PSD. A corrente e a voltagem utilizadas foram 40 mA e 35 kV. A faixa de varredura angular foi de 10° a 110°, com incremento de 0,001° e velocidade de varredura 0,5 s/step.



Figura 3.3.1 - Foto do difratômetro da marca Bruker do tipo D8 Discover utilizado nos experimentos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentadas as micrografias obtidas por meio do microscópio eletrônico de varredura e as análises de difração de raios X. Por meio destas, foi possível analisar a influência da temperatura na degradação microestrutural e entender como esta afetou as propriedades mecânicas desse aço.

4.1. Microscopia eletrônica de varredura

O enxofre e o molibdênio estão praticamente concomitantes em quase todos pontos averiguados. O cobre também apresenta alta concomitância com esses elementos. Silício e oxigênio apresentam alta concomitância, o que sugere a formação de inclusões de SiO₂.

O EDS indicou alto teor de cobre, o valor variou de 1,67% no T_{500} CP1 16mm até 42,11% no T_{500} CP1 8mm, o teor médio 8,0%. O T_{500} CP2 apresentou maiores teores de cobre, indo de 8 a 42,11%. É possível que o espectro EDS tenha confundido o cobre com outro elemento próximo ou que tenha ocorrido contaminação devido a um possível ataque que tenha sido realizado. De acordo com a tabela de energia para análise de EDS (JEOL), o K_a do cobre é 8,040 keV, os valores encontrados experimentalmente foram um valor próximo ao 8 keV e um valor ligeiramente inferior ao 9 keV. Um candidato para a hipótese do equipamento ter confundido os elementos é o zinco (com 8,630 keV), para o valor próximo de 9 keV.

Em 4 e 8 mm, o T₅₀₀ CP1 apresentou precipitados na forma de agulhas, enquanto em 12mm, apresentou de porosidade típica do ensaio de tração.

Em 4 mm, o T_{500} CP2 apresentou precipitados na forma de agulhas. Presença de manganês em quase todos os pontos (4, 8 e 16mm, na ponta lateral esquerda). Além de apresentar 2,0% de cálcio na ponta lateral esquerda do CP. A presença inesperada e pontual do Ca sugere que tenha havido contaminação.

No T_{550} CP2 foi constatada a presença de precipitados em forma de agulha, tanto na base quanto em 4 mm, além de pequenos agrupados que dão a impressão de rugosidade, que foram observadas do ponto em 4 mm até a ponta lateral esquerda. Além de haver especificamente, em 8 e 12 mm, a presença de pequenas áreas com rugosidade e de pequenas e estreitas regiões mais escuras e de pequenos precipitados que se assemelham a pontos brancos, nas pontas do CP. Não foi possível realizar o mapeamento dos elementos do T₅₅₀ CP2 PLD.

Na parte central da micrografia do ponto localizado a 8mm da base, houve presença de regiões planas acinzentadas, que de acordo com o mapeamento dos elementos estão ricas em ferro.

Pela comparação dos dados obtidos por meio da microscopia eletrônica de varredura com os diagramas dos espectros obtidos do estudo realizado por BAKER & NUTTING (1959), presente na figura 4.1.1, pode-se pressupor as seguintes afirmações:

- Presença de carbeto do tipo M₃C em todos os corpos de prova.
- A presença de carbeto do tipo M₆C nos pontos 4 a 16 mm do T₅₀₀ CP2. Além da presença de manganês em quase todos os pontos (4, 8 e 16mm, na ponta lateral esquerda), e da presença de cálcio na ponta lateral esquerda.
- Enquanto no T_{amb} CP2 foi observada um carbeto do tipo M₆C, no ponto 8 a 16 mm.





A seguir, são apresentadas as micrografias da microscopia eletrônica de varredura:



Tamb CP1 Base

(C)

Figura 4.1.2 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o Tamb CP1 base.

T_{amb} CP1 4 mm



Figura 4.1.3 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o Tamb CP1 4 mm

Tamb CP1 8 mm



Figura 4.1.4 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o Tamb CP1 8 mm.

T_{amb} CP1 12 mm



Figura 4.1.5 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o Tamb CP1 12 mm.

T_{amb} CP1 16 mm



Figura 4.1.6 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o Tamb CP1 16 mm.

Tamb CP1 Ponta LE





Figura 4.1.7 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o Tamb CP1 ponta LE.

Tamb CP1 Ponta LD



Figura 4.1.8 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o Tamb CP1 ponta LD.

Tamb CP2 Base



Figura 4.1.9 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o Tamb CP2.

Tamb CP2 4 mm



Figura 4.1.10 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o Tamb CP2 4 mm.

Tamb CP2 8 mm



Figura 4.1.11 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o Tamb CP2 8 mm.

Tamb CP2 12 mm



Figura 4.1.12 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o Tamb CP2 12mm. Obs.: A informação correta é 12 mm, ao invés de 8 mm.

Tamb CP2 16 mm



Figura 4.1.13 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o Tamb CP2 16mm. Obs.: A informação correta é 16 mm, ao invés de 8 mm.

Tamb CP2 Ponta LE



Figura 4.1.14 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o Tamb CP2 Ponta LE

Tamb CP2 Ponta LD



Figura 4.1.15 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o Tamb CP2 Ponta LE.

T₅₀₀ CP1 Base



Figura 4.1.16 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T500 CP1 Base.

T₅₀₀ CP1 4 mm





Figura 4.1.17 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T500 CP1 4 mm.

T₅₀₀ CP1 8 mm



Figura 4.1.18 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T500 CP1 8 mm.

T₅₀₀ CP1 12 mm





Figura 4.1.19 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T500 CP1 12 mm.

T₅₀₀ CP1 16 mm



Figura 4.1.20 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T500 CP1 16 mm.

T₅₀₀ CP1 Ponta LE



Figura 4.1.21 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T500 CP1 Ponta LE.

T₅₀₀ CP1 Ponta LD



Figura 4.1.22 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T500 CP1 Ponta LD.

.

T₅₀₀ CP2 Base



Figura 4.1.23 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T500 CP2 Base.

T₅₀₀ CP2 4 mm



Figura 4.1.24 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T500 CP2 4 mm.
T₅₀₀ CP2 8 mm



Figura 4.1.25 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T500 CP2 8 mm.

T₅₀₀ CP2 12 mm



Figura 4.1.26 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T500 CP2 12 mm.

T₅₀₀ CP2 16 mm



Figura 4.1.27 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T500 CP2 16 mm.

T₅₀₀ CP2 Ponta LE



Figura 4.1.28 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T500 CP2 ponta LE.

T₅₀₀ CP2 Ponta LD





Figura 4.1.29 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T500 CP2 ponta LD.

T₅₅₀ CP1 Base



Figura 4.1.30 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T550 CP1 base.

T₅₅₀ CP1 4 mm



Figura 4.1.31 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T550 CP1 4 mm.

T₅₅₀ CP1 8 mm



Figura 4.1.32 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T550 CP1 8 mm.

T₅₅₀ CP1 12 mm



Figura 4.1.33 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T550 CP1 12 mm.

T₅₅₀ CP1 16 mm



Figura 4.1.34 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T550 CP1 16 mm.

T₅₅₀ CP1 Ponta LE



Figura 4.1.35 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T550 CP1 ponta LE.

T₅₅₀ CP1 Ponta LD



Figura 4.1.36 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T550 CP1 ponta LD.

T₅₅₀ CP2 Base



Figura 4.1.37 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T550 CP2 Base.

T₅₅₀ CP2 4 mm



Figura 4.1.38 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T550 CP2 4 mm.

T₅₅₀ CP2 8 mm



Figura 4.1.39 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T550 CP2 8 mm.

T₅₅₀ CP2 12 mm



 1
 2
 3
 4
 5
 6
 7
 8

 1
 2
 3
 4
 5
 6
 7
 8

 Energy [keV]

 Spectrum
 C
 O
 Si
 P
 S
 Or
 Mn
 Fe
 Cu
 Mo

 T500 CP2_2000x ponto 1 202
 7.50
 1.86
 0.48
 0.00
 0.15
 1.89
 0.26
 82.14
 4.86
 0.86
 (C)

ģ

10

Figura 4.1.40 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T550 CP2 12 mm.

T₅₅₀ CP2 16 mm



Figura 4.1.41 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T550 CP2 16 mm.

T₅₅₀ CP2 Ponta LE



Figura 4.1.42 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área para o T550 CP2 ponta LE.

T₅₅₀ CP2 Ponta LD



Figura 4.1.43 - (a) Micrografia com 2000x, (b) mapeamento dos elementos.

4.2. Ensaio de difração de raios X

O ensaio de difração de raios X (DRX) indicou, em todos os CPs analisados, (com exceção do T_{500} CP2, que não pode ser analisado pelo DRX) a presença de carbetos do tipo MC (carbeto de ferro, FeC e carbeto de cromo, CrC), além de um carbeto do tipo $M_{23}C_6$, indexado como carbeto de molibdênio e cromo (Cr_{18.4}Mo_{4.6}C₆).

No T₅₀₀ CP1 foi observada a formação de dois carbetos diferentes do tipo M₇C₃, o carbeto de cromo e ferro (Cr_{1.75}Fe_{5.25}C₃) e o carbeto de cromo e ferro (Cr_{1.54}Fe_{5.46}C₃). Além disso, foi constatada a presença de um carbeto do tipo M₆C, o carbeto de molibdênio e ferro (Fe₃Mo₃C e η-Fe₃Mo₃C). A presença de carbetos do tipo M₆C é deletéria para as propriedades de resistência mecânica em altas temperaturas, conforme apresentado por (NUTTING, 1999). Segundo LUNDIN e colaboradores (2000), os carbonetos formados com cromo, como o M₇C₃ e M₂₃C₆, não são estáveis a altas temperaturas, o que favorece a esferoidização e coalescimento desses precipitados. O coalescimento leva ao aumento do caminho livre médio, o que diminui o quanto o carbono consegue endurecer a matriz.

Esse processo leva a redução da resistência à fluência, como pode ser visto na equação de Hall-Petch, que demonstra que grãos maiores levam a diminuição do limite de escoamento (DIETER, 1981):

$$\sigma_{LE} = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}}$$
(Equação 4.2.1)

Sendo,

 σ_{LE} : Tensão limite de escoamento;

 σ_0 : Tensão de atrito que que se opõe ao movimento das discordâncias;

k: Constante que representa uma medida da extensão do empilhamento das discordâncias nas barreiras;

d: diâmetro médio dos grãos;

A equação de Hall-Petch gera um gráfico como o que foi feito para um aço microligado ao Nb-Ti, presente na figura 4.2.6, onde pode ser visto que a dureza Vickers também é dependente do tamanho de grão.



Figura 4.2.6 - Relação entre diâmetro de grão ferrítico (d^{-0,5}), tensão limite de escoamento e dureza (HV^{0,1}) de aços microligados ao Nb-Ti. (Hou et al., 2003).

Tipo de carbeto	Carbeto	Estrutura	Corpo de Prova	
MC	Carbeto de cromo (CrC)	Cúbica	Todas as peças	
M7C3	Carbeto de cromo e ferro (Cr1.75Fe5.25C3)	Tetragonal	T _{amb} CP1, T ₅₀₀ CP2	

Tabela 4.2.1 - Carbetos encontrados no difratograma.

	Carbeto de cromo e ferro (Cr1.54Fe5.46C3)		
M ₂₃ C ₆	Carbeto de molibdênio e cromo (Cr18.4Mo4.6C6)	Cúbica de face centrada	Todas as peças
M ₆ C	Carbeto de molibdênio e ferro (Fe3Mo3C e η-Fe3Mo3C)	Cúbica de face centrada	Tamb CP2, T500 CP1

Abaixo os difratogramas do ensaio de difração de raios X:



Tamb CP1

Figura 4.2.1 - Difratograma para o Tamb CP1.

T_{amb} CP2



Figura 4.2.2 - Difratograma para o Tamb CP2.

T₅₀₀ CP1



Figura 4.2.3 - Difratograma para o T500 CP1.



Figura 4.2.4 - Difratograma para o T550 CP1.

T₅₅₀ CP2



Figura 4.2.5 - Difratograma para o T550 CP2.

4.3. Comparação dos dados do MEV e do DRX

De acordo com a ordem de formação de carbetos (apresentada na figura 2.4.3.2.1), com a análise da temperatura de serviço (515°C) e as temperaturas nas quais os ensaios de tração foram feitos (temperatura ambiente, 500°C e 550°C), e com os resultados apresentados pelo MEV e pelo DRX e dos resultados do ensaio de tração recebidos de SANTOS (2017) pode-se inferir que:

Comparando-se as informações do MEV e da DRX, os carbetos identificados nos CPs foram o FeC, MC, M₇C₃, M₂₃C₆, M₆C. Os carbetos observados foram principalmente os de estágios mais avançados, inclusive o carbeto M₂C, um dos primeiros carbetos a serem formados, não foi identificado.

O carbeto do tipo M_7C_3 encontrado pelo DRX foi o $Cr_{1,54}Fe_{5,46}C_3$, carbeto de cromo e ferro, presente apenas em T_{amb} CP1, T_{500} CP1, o que indica que outro carbeto, no caso o $M_{23}C_6$, tenha crescido a custas deste.

O carbeto do tipo $M_{23}C_6$ encontrado pelo DRX foi o $Cr_{18,4}Mo_{4,6}C_6$, carbeto de cromo e molibdênio, presente em todos os CPs.

O carbeto do tipo M_6C encontrado pelo DRX foi o carbeto de molibdênio e ferro (Fe₃Mo₃C e η -Fe₃Mo₃C). O M₆C foi identificado em CPs diferentes pelo MEV e pelo DRX. O fato de não ter sido possível realizar a DRX do T₅₀₀ CP2 pode ter contribuído para essa diferença nos resultados e o fato deste não ter sido identificado no T_{amb} CP2 e T₅₀₀ CP1 pela MEV não implica que esse carbeto não seria encontrado, caso outros pontos dos CPs fossem analisados.

A presença de M₆C na temperatura ambiente e em 500°C sugere que esse carbeto não foi formado durante os ensaios de tração, mas sim durante o tempo de serviço do equipamento. Segundo LIU e FUJITA (1992), o tempo prolongado (como 20-30 anos) em temperaturas na faixa de 520°C a 560°C, leva a formação do carbeto M₆C. Estas condições estão próximas às condições de serviço, 515°C, durante cerca de 30 anos, dessa forma é possível supor que M₆C foi formado durante o envelhecimento em serviço.

Não ter encontrado M_6C nos CPs T_{550} pode sugerir que os CPs sofreram envelhecimento durante o ensaio de tração. Outra suposição é que o M_6C não tenha aparecido nos CPs T_{550} simplesmente por não haver originalmente nesses CPs, portanto seria algo relacionado ao corpo de prova e não ao ensaio de tração.

Os CPs do ensaio de tração à temperatura ambiente apresentaram os carbetos MC, M₇C₃, M₂₃C₆ e M₆C, com valores de limite ao escoamento de 234 MPa (superior aos 205 MPa especificados para esta liga) e limite de resistência de 534 Mpa (superior aos 415 MPa especificados). Os CPs do ensaio de tração realizado a 500°C apresentaram MC, M₇C₃, M₂₃C₆, M₆C com valores de limite ao escoamento de 168,8 MPa (inferior aos 173 MPa especificados para esta liga) e limite de resistência de 313,4 Mpa (inferior aos 382 MPa especificados). Os CPs do ensaio de tração realizado a 550°C apresentaram MC e M₂₃C₆, com valores de limite ao escoamento de 172,5 MPa (superior aos 167 MPa especificados) para esta liga) e limite de resistência de 252,6 Mpa (inferior aos 334 MPa especificados).

89

Pode-se concluir que a presença dos carbetos MC, M₇C₃, M₂₃C₆ e M₆C, melhora as propriedades mecânicas na temperatura ambiente, mas prejudica as propriedades de fluência (500°C). Em 550°C há menor variedade de carbetos e não há mais o carbeto deletério M₆C, consequentemente houve melhora no limite de escoamento e decréscimo no limite de resistência. A ausência do carbeto M₆C aumentou a resistência mecânica, pela diminuição do livre caminho médio, mas a menor quantidade de carbetos levou a diminuição do limite de resistência. A tabela 4.3.1 apresenta os resultados do ensaio de tração para os CPs do presente trabalho, conforme obtido no trabalho de SANTOS (2017).

Especificação	Temperatura (°C)	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Alongamento (%)	Dureza HRB
ASTM A335 P22	25	≥ 205	≥ 415	≥ 22	≥ 60
	500	≥ 173	≥ 382	-	-
	525	≥ 167	≥ 334	-	-
Experimental	25	234,0 ± 3,0	534,0 ± 3,0	28,90 ± 0,60	73,6 ± 3,6
	500	168,8 ± 10,3	313,4 ± 6,4	30,98 ± 1,93	-
	550	172,5 ± 18,9	252,6 ± 6,4	35,25 ± 2,99	-

Tabela 4.3.1 - Resultados do ensaio de tração para os CPs do presente trabalho. Adaptado de SANTOS (2017)

A comparação dos resultados da microscopia eletrônica de varredura e da difração de raios X com os resultados dos ensaios de tração obtidos por SANTOS (2017), sugere que o surgimento do carbeto M₆C é deletério para a vida útil do componente (NUTTING, 1999), por diminuir a resistência mecânica em altas temperaturas, devido ao aumento do livre caminho médio para a propagação de discordâncias e que esse carbeto se formou durante o tempo em serviço do equipamento.



Figura 4.3.1 - Imagens do difratômetro e do EDS para o Tamb CP1 16mm.



Figura 4.3.2 - Imagens do difratômetro e do EDS para o Tamb CP2 8 mm.



4.3.3 - Imagens do difratômetro e do EDS para o T500 CP1 Ponta LD.



Figura 4.3.4 - Imagem do EDS para o T500 CP2 12mm.



Figura 4.3.5 - Imagens do difratômetro e do EDS para o T550 CP1 16mm.



Figura 4.3.6. - Imagens do difratômetro e do EDS para o T550 CP2.

5. CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho é compreender como a degradação microestrutural altera as propriedades mecânicas de aço ferrítico Cr-Mo. Para tal finalidade, em trabalho anterior (SANTOS, 2017), CPs de um aço 2,25Cr-1Mo, proveniente do coletor de saída do superaquecedor de vapor de uma caldeira de usina de geração termelétrica, envelhecido 280 mil horas em temperatura de trabalho de 515°C, foram submetidos a ensaio de tração em três temperaturas diferentes (temperatura ambiente, 500°C e 550°C) e então a ensaio de dureza. Coube ao presente trabalho realizar a análise microestrutural em microscopia eletrônica de varredura e na difração de raios X, bem como correlacionar esses dados com encontrados por SANTOS (2017). Isso possibilitou que se chegasse as seguintes conclusões:

 Houve formação dos carbetos MC, M₇C₃, M₂₃C₆, M₆C. Os carbetos observados foram principalmente os de estágios mais avançados. O carbeto M₂C, um dos primeiros carbetos a serem formados, não foi identificado.

• O carbeto do tipo M_7C_3 encontrado pelo DRX foi o $Cr_{1,54}Fe_{5,46}C_3$, carbeto de cromo e ferro, presente apenas em T_{amb} CP1, T_{500} CP1, o que indica que outro carbeto, no caso o $M_{23}C_6$, tenha crescido a custas deste.

• O carbeto do tipo M₂₃C₆ encontrado pelo DRX foi o Cr_{18,4}Mo_{4,6}C₆, carbeto de cromo e molibdênio, presente em todos os CPs.

 O carbeto do tipo M₆C encontrado pelo DRX foi o carbeto de molibdênio e ferro (Fe₃Mo₃C e η-Fe₃Mo₃C).

 A presença de M₆C na temperatura ambiente e em 500°C sugere que esse carbeto não foi formado durante os ensaios de tração, mas sim durante o tempo de serviço do equipamento.

• O ensaio de tração realizado em 550°C levou a reversão dos carbetos M₆C.

 A formação de M₆C apesar de não diminuir a resistência mecânica à temperatura ambiente, levou a diminuição da resistência mecânica em altas temperaturas.

6. TRABALHOS FUTUROS

Como forma de contribuir para o entendimento da degradação microestrutural da liga 2,25Cr-1Mo sugiro:

- Fazer a quantificação das fases presentes, para corpos de prova de tração realizados nas mesmas temperaturas utilizadas neste trabalho (temperatura ambiente, 500 e 550°C).
- Estudar a cinética de precipitação para os carbonetos presentes neste material, sobretudo para o M₆C, como sugerido por LIMA (2016).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGHAJANI, A., SOMSEN, Ch., PESICKA, J., BENDICK, W., HAHN, B., EGGELER, G., "Microstructural evolution in T24, a modified 2(1/4)Cr–1Mo steel during creep after different heat treatments", Materials Science and Engineering, A 510–511, pp. 130–135, 2009.

ANDREWS, K.W., HUGHES, H., "Hexagonal carbide and nitride phases and their occurrence in some alloy steels", Journal of the Iron and Steel Institute, pp. 304-311, November 1959.

ASM INTERNATIONAL, Heat Treatment of Steel, Vol. 4, pp 317-413, 1991.

ASTM E21-05 – "Standard Test Methods for Elevated Temperature Tension Tests of Metallic Materials". ASTM, USA, 2005.

ASTM E92-82 – "Test Methods for Vickers Hardness of Metallic Materials". ASTM, USA, 2006.

BAKER, R.G. and NUTTING, J., The tempering of 21/4Cr-1Mo steel after quenching and normalizing, Journal of the Iron and Steel Institute, Vol 192, 1959.

BHADESHIA, H.K.D.H., "Bainite in steels", The University Press, Cambridge, Londres, 2001.

CHAUDHURI, S., "Some aspects of metallurgical assessment of boiler tubes – Basic principles and case studies", Materials Science and Engineering A 432, pp. 90-99, 2006.

CHAUDHURI, S., GHOSH, R.N., "Creep behavior of 2.25Cr1Mo steel—Effects of thermal ageing and pre-strain", Materials Science and Engineering A 510–511, pp. 136–141, 2009.

COLLINS, D. N., Deep cryogenic treatment of tool steels: a review. Heat Treatment of Metals, v. 23, n. 2, pp. 40-42, 1996.

COPELAND, J.F., LICINA, G.J., "A Review of 2 ¼ Cr-1Mo Steels for Steam Generator Application", Symposium on Structural Materials for Service at Elevated Temperatures in Nuclear Power Generation, ASME, Houston, 1975.

CRUZ, L. C. Da., Avaliação da capacidade do processo de fabricação em atender especificação de temperabilidade para o aço SAE 1548M. 2005. 93f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2005.

DIETER, G.E., "*Metalurgia Mecânica*". Segunda Edição. Ed. Guanabara Koogan S.A. pp. 385 a 415, 1981.

DIN 50125:2009-07 – "Testing of metallic materials – Tensile test pieces". DIN, Berlin, Germany, July, 2009.

https://www.docsity.com/pt/ensaio-de-tracao-37/4792015/. Acessado em 04/09/2019.

FUJITA, N., Modelling Carbide Precipitation in Alloy Steels, Ph.D. Thesis, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, U.K., 2000.

FURTADO, H. C., Avaliação de danos em aços ferríticos Cr-Mo operando em regime de fluência, Tese de D.Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.

GOLDHOFF, R. M., GILL, R. F., Trans. ASME. Ser. D: J. Basic Eng., vol. 94, pp. 1-6, março de 1972.

GOPE, N. CHATTERJEE, A., MUKHERJEE, T., SARMA, D. S., "Influence of long-term aging and superimposed creep stress on the microstructure of 2.25 Cr-1Mo steel". Metallurgical Transactions A, v. 24, n. 2, pp. 315-326, 1993.

GRANT, N.J., BUCKLIN, A. G., Trans. Am. Soe. Mel., vol. 42, pp. 720-761,1950.

HASHIMOTO, K., TOKUNO, K., HAMADA, K., TSUCHIDA, "Creep embrittlement of Vmodified 2.25Cr-1Mo steels", The 1992 Pressure Vessels and Piping Conference, PVP, v. 239, pp. 81-87, New Orleans, Louisiana, June 21-25, 1992.

HAUSILD, P., NEDBAL, I., BERDIN, C., PRIOUL, C., The influence of ductile tearing on fracture energy in the ductile-to-brittle transition temperature range. Materials Science and Engineering, v.A335, pp. 164-174, 2002.

http://www.infomet.com.br/site/acos-e-ligas-conteudo-ler.php?codConteudo=12. Acessado em 28/03/2018.

HOU, H.; CHEN, Q.; LIU, Q.; DONG, H. Grain refinement of a Nb–Ti microalloyed steel through heavy deformation controlled cooling. Journal of Materials Processing Technology 137, 2003, p. 173–176.

HUMPHRIES, S.R., YEUNG, W.Y., CALLAGHAN, M.D., "The effect of stress relaxation loading cycles on the creep behaviour of 2.25Cr–1Mo pressure vessel steel", Materials Science and Engineering A 528, pp. 1216–1220, 2011.

HUMPHRIES, S.R., SNOWDEN, K.U., YEUNG, W., "The effect of repeated loadings on the stress relaxation properties of 2.25Cr–1Mo steel at 550 °C and the influence on the Feltham 'a' and 'b' parameters", Materials Science and Engineering A 527, pp. 3240–3244, 2010.

JEOL, Energy table for EDS analysis. <u>https://www.unamur.be/services/microscopie/sme-</u> documents/Energy-20table-20for-20EDS-20analysis-1.pdf. Acessado em 14/11/2019.

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.

KOZESCHNIK, E., HOLZER, I., "Precipitation during heat treatment and service: characterization, simulation and strength contribution", In: Creep resistant steels, CRC Press, chapter 10, 2008.

LARSON, F. R., MILLER, J., Trans. ASME, vol. 74, pp. 765-771, 1952.

LIMA, W.F., "Efeito do Boro na Evolução Microestrutural e Comportamento Mecânico sob Condições de Fluência da Nova Geração de Aços Fe-Cr-W(V)". COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2008

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

LISBOA, M.B., "Nova Geração de Aços Ferríticos Fe-Cr-W(V) – Análise da Evolução Microestrutural e Comportamento Mecânico Sob Condições de Fluência", COPPE/UFRJ, 2007.

LU, Z.; FAULKNER, R. G.; FLEWITT, P. E. J., The role of irradiation-induced phosphorus segregation in the ductile-to-brittle transition temperature in ferritic steels. Materials Science and Engineering, v.A437, pp. 306-312, 2006.

LUNDIN, C. D., LIU, P. AND CUI, Y., "A Literature Review on Characteristics of High Temperature Ferritic Cr-Mo steels and weldments", WRC Bulletin, n. 454, pp. 1-36, 2000.

LUNDIN, C.D., KELLEY, S.C., MENON, R., "Stress rupture behavior of post weld heat treated 2 ¼-1Mo steel weld metal", WRC Bulletin, n. 315, pp. 1-66, June 1986.

LUNDIN, C. D., LIU, P. AND CUI, Y., "A Literature Review on Characteristics of High Temperature Ferritic Cr-Mo steels and weldments", WRC Bulletin, n. 454, pp. 1-36, 2000.

MANN, S.D., MCCULLOCH, D.G. and MUDDLE, B.C.; Metallurgical and Materials Transactions A, Vol 26A, 1995.

MARUYAMA, K., SAWADA, K.,KOIKE, J., SATO,H. YAGI, K., "Examination of deformation mechanism maps in 2.25Cr-1Mo steel by creep tests at strain rates of 10⁻¹¹ to 10⁻⁶ S⁻¹", Materials Science and Engineering, A224, pp. 166- 172, 1997.

MASUYAMA, F., "Hardness model for creep-life assessment of high-strength

martensitic steels", Materials Science and Engineering, A 510–511, pp. 154–157, 2009.

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.

MITCHELL, D. R. G., BALL, C. J., "A quantitative X-ray diffraction and analytical electron microscopy study of service-exposed 2.25 Cr–1Mo steels. Materials characterization, v. 47, n. 1, pp. 17-26, 2001.

MONKMAN, F. C., GRANT, N. J., Am. Soe, Test. Mater. Prac., val. 56, pp. 593-620, 1956.

Nippon Steel Corporation, "Data Package for NF 616 Ferritic Steel (9Cr-0,5Mo-1,8W-Nb-V)" The Second Edition, Technical Report, March, 1994.

NUTTING, J., Advanced Heat Resistant Steel for Power Generation, Eds. R. Viswanathan and J. Nutting, Institute of Materials, London, 1999.

NGUYEN, T.D., SAWADA, K., KUSHIMA, H., TABUCHI, M., KIMURA, K., "Change of precipitate free zone during long-term creep in 2.25Cr–1Mo steel", Materials Science & Engineering A59, pp. 130–135, 2014.

PANAIT, C.G., BENDICK, W., FUCHSMANN, A., GOURGUES-LORENZON, A.- F., BESSON, J., "Study of the microstructure of the Grade 91 steel after more than 100,000h of creep exposure at 600 °C", International Journal of Pressure Vessels and Piping V.87, pp. 326-335, 2010.

RIGUEIRA, G., "Estudo do ENVELHECIMENTO de aços 2,25Cr-1Mo com estrutura ferritaperlita e ferrita-bainita a partir da quantificação de carbetos", UFRJ/COPPE, 2010.

ROSA, Edison da, Análise de Resistência Mecânica: Mecânica da Fratura e Fadiga. UFSC, pp. 221-246, 2002.

SANTOS, Tamirys Rodrigues dos, Previsão de Vida Remanescente de Aço Ferrítico 2,25Cr-1Mo Envelhecido em Serviço. Dissertação de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2017.

SIQUEIRA, M.H.S., Caracterização de juntas soldadas de tubos de aço 5Cr-0,5Mo novas e envelhecidas em serviço. Tese de Msc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, R.J., Brasil, 1997. TOFT, L.H, MARSDEN, R.A., "Structural processes in creep: special report no. 70", Iron & Steel Institute, pp. 238-244, London, 1961.

WATANABE, T., YAMAZAKI, M., HONGO, H., TABUCHI, M., TANABE, T., "Effect of stress on microstructural change due to aging at 823 K in multi-layer welded joint of 2.25Cr–1Mo steel" International Journal of Pressure Vessels and Piping

8, pp. 279–284, 2004.

WOODHEAD, J.H. and QUARRELL, A.G., Role of carbides in low-alloy creep resisting steels, Journal of the Iron and Steel Institute, Vol. 203, 1965.

YANG, J. R., HUANG, C. Y., YANG, C. N., HORNG, J. L., "Microstructural examination of 2.25 Cr 1Mo Steel Steam pipes after extended service". Materials Characterization, v. 30, n. 2, pp. 75-88, 1993.