

- [35] KLUEH,R.L.; MAZIASZ,P.J., “The Microstructure of Chromium-Tungsten Steels”, Metallurgical Transactions, vol.20A, pp.373-382, 1989.
- [36] TSUCHIDA, Y.; OKAMOTO, K.; TOKUNAGA, Y., “Improvement of Creep Rupture Strength of High Cr Ferritic Steel by Addition of W”, ISIJ International, vol.35 (1995), No.3, pp. 317-323.

- [26] NODA, T.; ABE, F.; ARAKI, H.; OKADA, M., “Development of Low Activation Ferritic Steels”, *Journal of Nuclear Materials*, 1986, 141-143, pp.1102-1106.
- [27] *Development of a New Class of Fe-3Cr-W(V) Ferritic Steels for Industrial Process Applications*, In: *Industrial Materials for the Future – Project Fact Sheet*, Department of Energy, USA, 2002, <http://www.oit.doe.gov/imf/factsheet/nooter.pdf>
- [28] BHADESHIA, H.K.D.H.; STRANG, A.; GOOCH, D.J. “Ferritic Power Plant Steels: Remanent Life Assessment and Approach to Equilibrium”, *International Materials Reviews*, 1998, vol.43, No.2, pp.45-68.
- [29] LI, DEJUN; SHINOZAKI, KENJI; HARADA, HIDEMASA; OHISHI, KENJI “Investigation of Precipitation Behavior in a Weld Deposit of 11Cr-2W Ferritic Steel”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005, vol.36A, pp.107-115.
- [30] FURTADO, H.C. “Avaliação de Danos em Aços Ferríticos Cr-Mo Operando em Regime de Fluência”, *Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Coppe*, 2003.
- [31] OAKEY, J.E.; PINDER, L.W.; VANSTONE, R., et al., “Review of Status of Advanced Materials for Power Generation – Annex A: Literature Review”, *Report No.COAL R224 DTI/Pub URN 02/1509*, p.1-43, London, 2003
- [32] MASUYAMA, F.; YOKOYAMA, T.; SAWARAGI, Y. *Materials for Advanced Power Engineering*, Eds D Coutsouradis et al, Kluwer Academic publishers 1994, pp.173-181.
- [33] KIMURA, K.; ABE, F.; YAGI, K. “Long-Term Creep and Creep Rupture Properties and Microstructural Evolution of Creep Resistant Steels”, In: *Asset Management of Aged Plant and Materials: Assessment Methods*, pp.221-234, Cape Town, April 2003.
- [34] NIPPON STEEL CORPORATION, “Data Package for NF 616 Ferritic Steel (9Cr-0,5Mo-1,8W-Nb-V)”, The Second Edition, Technical Report, March 1994.

- [17] MASUYAMA,F.; YOKOHAMA,T.; SAWARAGI,Y.; ISEDA,A., “Development of Tungsten Strengthened Low Alloy Steel with Improved Weldability”, *Technical Report*.
- [18] ANDREWS,K.W.; HUGHES,H., “Hexagonal Carbide and Nitride Phases and Their Occurrence in Some Alloy Steels”, *Journal of The Iron and Steel Institute*, vol.32, pp. 304-311 (1959).
- [19] BAKER,R.G.; NUTTING, J.; “The Tempering of 2,25Cr-1Mo Steel after Quenching and Normalizing”, *Journal of the Iron and Steel Institute*, vol.202, pp. 257-268 (1959).
- [20] KLUEH, R.L.; SWINDEMAN, R.W., “The Microstructure and Mechanical Properties of a Modified 2,25Cr-1Mo Steel”, *Metallurgical Transactions A*, 1986, vol.17A, pp.1027-1034.
- [21] HIPPSLEY,C.A.,”Precipitation Sequences in Heat-Affected Zone of 2,25Cr-1Mo Steel During Stress-Relief Heat Treatment”, *Metal Science*, vol.15(4), pp.137-147, 1981.
- [22] PILLING,J.; RIDLEY,N., “Tempering of 2,25Cr-1Mo Low Carbon Steels”, *Metallurgical Transactions*, vol.13A, pp.557-563, 1982.
- [23] LIU, X.Y.; FUJITA, T., “Development of High Strength Ferritic Heat Resistant Steels”, *Proceedings of the Fifth International Conference on Creep of Materials*, ASM, pp.441-445, Florida (May, 1992).
- [24] *Investigation of Advanced Alloys for Heat Recovery Systems*, <http://www.ornl.gov/sci/fossil/Publications/ANNUAL%20REPORTS/ornl2c.pdf>
- [25] VISWANATHAN, R.; BAKKER, W.T., “Materials for Boilers in Supercritical Power Plants”, In: *Proceedings of 2000 International Joint Power Generation Conference*, pp.1-22, Miami Beach, July 2000.

- [9] KLUEH, R.L.; ALEXANDER,D.J.; KENIK,E.A., “Development of Low-Chromium, Chromium-Tungsten Steels for Fusion”, Journal of Nuclear Materials, 1995, 227, pp.11-23.
- [10] HONEYCOMB, R.W.K., “Aços: Microestruturas e Propriedades”, edição traduzida
- [11] LUNDIN, C.D.; KELLEY, S.C.; MENON, R., “Stress Rupture Behavior of Postweld Heat Treated 2 ¼ - 1Mo Steel Weld Metal”, WRC Bulletin, n. 315, pp.1-66, June 1986.
- [12] JONES,W.B; AVYLE, V.D., “Substructure and Strengthening Mechanism in 2,25Cr-1Mo Steel at Elevated Temperatures”, Metallurgical Transactions A, 11A(8), 1980, pp.1275-1286.
- [13] NIPPON STEEL CORPORATION, “Data Package for NF 616 Ferritic Steel (9Cr-0,5Mo-1,8W-Nb-V)”, The Second Edition, Technical Report, March 1994.
- [14] KLUEH, R.L.; ALEXANDER, D.J.; “Effect of Vanadium and Titanium on Mechanical Properties of Chromium-Tungsten Steels”, Journal of Nuclear Materials, 1994, 212-215, pp.569-573.
- [15] KLUEH, R.L.; ALEXANDER, D.J.; SOKOLOV, M.A., “Effect of Chromium, Tungsten, Tantalum, and Boron on Mechanical Properties of 5-9Cr-WVTaB Steels”, Journal of Nuclear Materials, 2002, 304, pp.139-152.
- [16] GORYNIN, I.V.; RYBIN, V.V.; KURSEVICH, I.P.; LAPIN, E.V.; NESTEROVA, E.V.; KLEPIKOV, E.YU., “Effect of Heat Treatment and Irradiation Temperature on Mechanical Properties and Structure of Reduced-Activation Cr-W-V Steels of Bainitic, Martensitic, and Martensitic-Ferritic Classes”, Journal of Nuclear Materials, 2000, 283-287, pp.465-469.

VI. Referências Bibliográficas

- [1] LUNDIN, CARL D.; PENG LIU; YAN CUI, “A Literature Review on Characteristics of High Temperature Ferritic Cr-Mo Steels and Weldments”, *WRC Bulletin*, n. 454, pp.1-36, 2000
- [2] *Evolution of Ferritic/Martensitic Steels for Elevated-Temperature Service*, http://www.fusionmaterials.pnl.gov/strategic_planning_meeting/session_2/evol_fms_klueh.pdf, August 2002.
- [3] ASM,1990, *Properties and Selection: Irons, Steels and High Performance alloys*, Metals Handbook, v.1, Materials Park, Ohio.
- [4] PICKERING, F.B., “Physical metallurgy and the Design of Steels”, Applied Science, London, 1978.
- [5] DE ALMEIDA, L.H.; FURTADO, H.C.; LE MAY, I., “Aços Ferríticos Cr-Mo”, *Anais do I Simpósio nacional Sobre Aços: Perspectiva para os próximos 10 anos*, pp.1-10, Rio de Janeiro, Novembro 2002
- [6] KLUEH, R.L.; NASRELDIN, A.M., “Microstructure and Mechanical Properties of a 3Cr-1,5Mo Steel”, *Metallurgical Transactions A*, 1987, vol.18A, pp.1279-1290.
- [7] HABRAKEN, L.J., *Proc. 4th International Conference of Electron Microscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 1960, vol.1, pp.621-624.
- [8] HABRAKEN, L.J.; ECONOMOPOULOS, M, “Transformation and Hardenability in Steels”, Climax Molybdenium Company, Ann Arbor, MI, 1967, pp.69-107.

Sugestão de Trabalhos Futuros

Para o melhor entendimento dos fenômenos que ocorreram durante o envelhecimento neste aço sugere-se um trabalho complementar, que levasse em conta as seguintes etapas:

- Cálculo da fração volumétrica das fases na condição normalizada e revenida e na condição normalizada, revenida e envelhecida (réplica em MET) para análise da evolução dos precipitados;
- Análise em MET em amostras de réplicas das amostras temperadas e revenidas e nas amostras temperadas, revenidas e envelhecidas para determinação dos precipitados presentes;
- Caracterização da localização de precipitados de fase Laves em relação aos contornos;
- Análise em MET em amostras de área fina para determinação do W em solução na matriz;
- Ensaio de envelhecimento em temperaturas menores e tempos mais longos para delimitação do campo de precipitação da fase Laves;
- Associar ensaios de envelhecimento em diferentes temperaturas com ensaios de fluência em tensões mais baixas.

V. Conclusões

1. O aço Fe-3Cr-W(V) produzido para este trabalho apresentou propriedades mecânicas de resistência e comportamento em fluência superiores aos aços T22, T23 e T91 (para este último apenas foram comparadas as propriedades de fluência) para a condição normalizada e revenida;

2. O tratamento de têmpera e revenido não se mostrou adequado para uma rota de processamento para obtenção de propriedades compatíveis para a aplicação em altas temperaturas;

3. A degradação rápida do material na condição envelhecida é devido a perda de W de solução sólida da matriz para os precipitados do tipo $M_{23}C_6$ e ao aparecimento da fase intermetálica de Laves (Fe_2W).

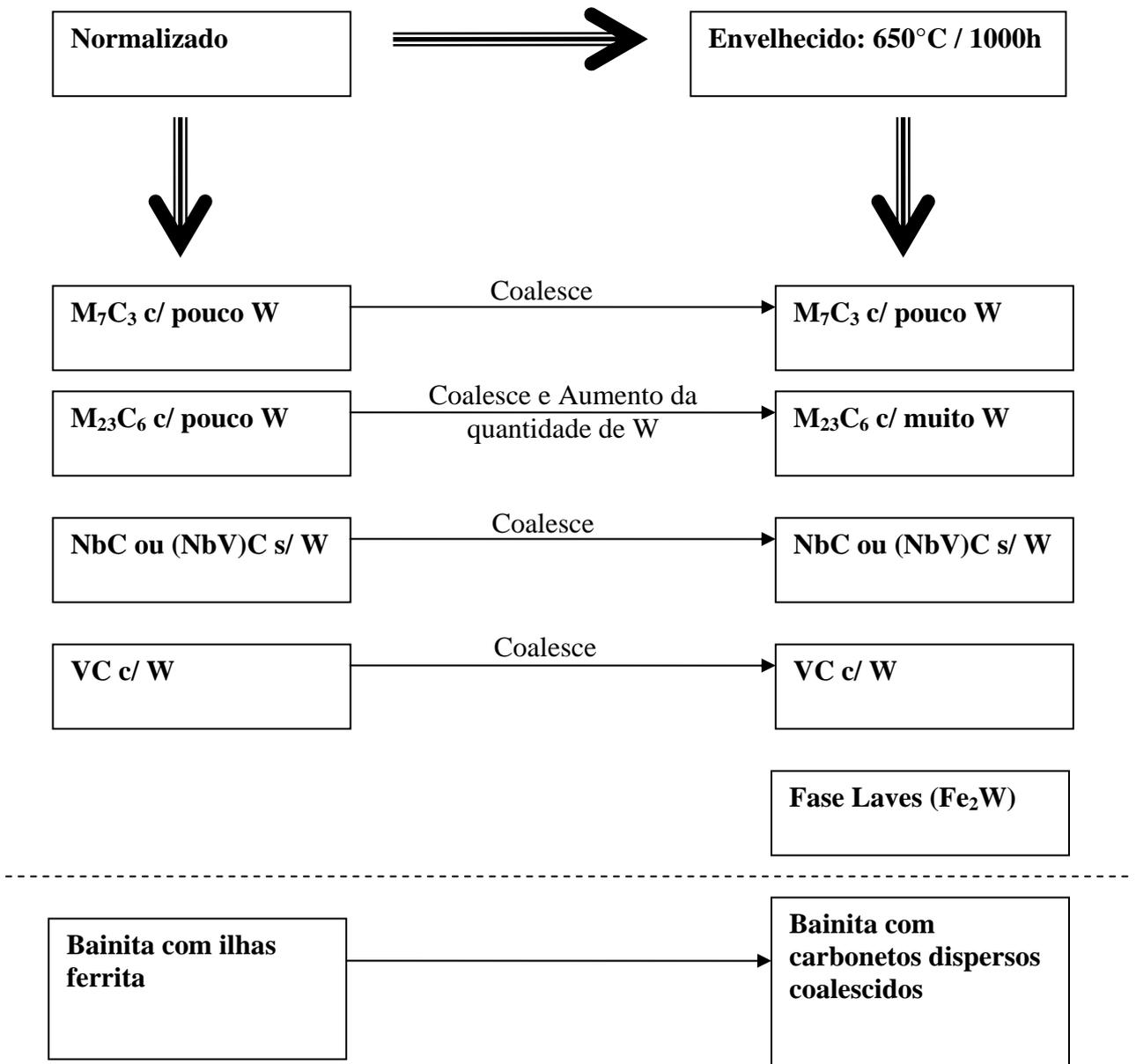


Figura IV.8 – Diagrama de evolução dos carbonetos após envelhecimento das amostras normalizadas e revenidas

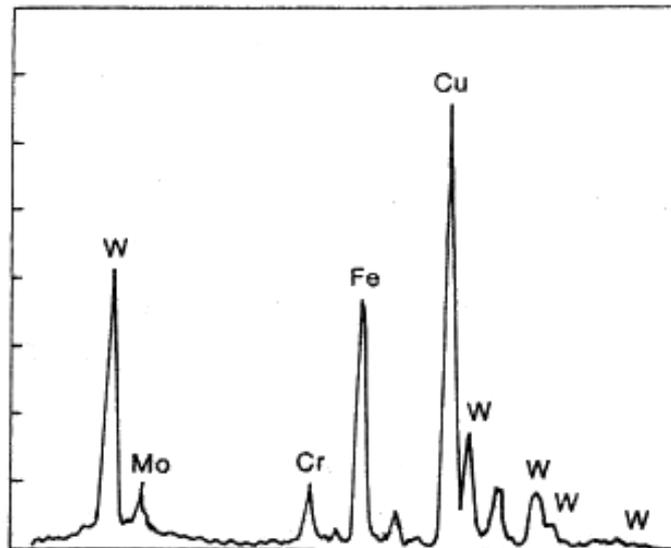


Figura IV.9 – Espectro EDS para a fase Laves[36]

Através destas observações, pode-se traçar um diagrama de evolução dos precipitados durante o tratamento de envelhecimento, conforme apresentado na figura IV.8.

quantidade de W e Mo, conforme mostrado pelo espectro EDS da figura III.30. Estes espectros estão de acordo com os espectros característicos apresentados em literatura[22].

Para as amostras envelhecidas, se observou um coalescimento dos precipitados e as diferenças marcantes encontradas foram: precipitação da fase intermetálica de Laves (Fe_2W), enriquecimento em W nos precipitados M_{23}C_6 . A figura II.19 mostra que a formação de fase Laves já foi prevista nesta classe de aços em envelhecimento à 600°C em tempos próximos de 1000h.

O precipitado intermetálico fase Laves neste trabalho apresenta espectros semelhantes àqueles apontados em trabalho de Tsuchida et al.[36] conforme a figura IV.8 e IV.9, e como evidenciado neste mesmo trabalho, esta fase apareceu junto aos precipitados M_{23}C_6 , conforme mostrado na figura III.32.

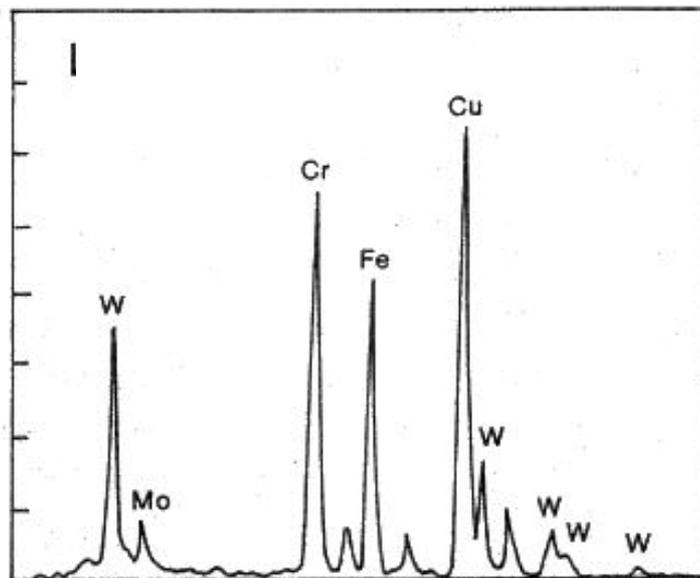


Figura IV.8 – Espectro EDS para a fase Laves[36]

contornos de grão, conforme visto nas figuras III.9 até III.12. Pode-se verificar pelas figuras, que à medida que o tempo de exposição da amostra à temperatura aumenta, os carbonetos se esferoidizam e passam a migrar da posição inicial da bainita para os contornos de grão, onde formam carbonetos coalescidos.

As amostras submetidas ao tratamento de envelhecimento foram testadas em fluência, segundo as condições de maior tensão, ou seja, 550°C/300MPa e 600°C/250MPa. Embora tenha ocorrido uma redução drástica no tempo de ruptura, as micrografias por si só não apresentaram uma variação muito significativa a menos de um coalescimento dos precipitados não muito marcante, que justificasse tal redução, conforme demonstrado na figura III.14 e III.15.

Através da observação em MEV, pode-se perceber que para a condição termicamente tratada sem envelhecimento, os precipitados resolvíveis nos aumentos utilizados apresentam uma maior concentração na região de contorno de grão, e após envelhecimento, notadamente para as amostras normalizadas e revenidas, os precipitados se apresentavam coalescidos e dispersos no interior do grão e nos contornos corroborando as observações da microscopia ótica. Importante destacar que segundo análise EDS apresentados nas figuras III.21 até III.24, os precipitados das amostras não envelhecidas dissolviam pouco W, e após o envelhecimento, o teor de W presente nos precipitados aumentou significativamente, o que sugere uma retirada deste elemento da solução sólida da matriz.

IV.4. – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Os resultados obtidos por MET para as réplicas de extração do aço normalizado e revenido, mostraram numerosos precipitados grandes, que eram ricos em Cr, e ricos em Fe, típico de precipitados do tipo M_7C_3 e do $M_{23}C_6$ que tinham presença de W como indicado na figura III.26, III.27 e III.28. Em aumentos maiores, existiam ainda dois outros tipos de partículas finas, que se mostraram após análise EDS como precipitados do tipo MC ricos em V e também em Nb. Os precipitados de V tinham pouca

IV.3. – Metalografia Convencional e MEV

De forma a discutir a eficiência dos tratamentos térmicos em melhorar as propriedades mecânicas e de fluência, é importante ter-se o perfeito conhecimento microestrutural do material. Após o forjamento, o material apresentou uma estrutura composta por ferrita e bainita, conforme as figura III.1 e III.2.

No presente trabalho foram realizados os tratamentos térmicos de normalização/revenido e de têmpera/revenido, utilizando para seleção das condições de tempo e temperatura, aquelas especificadas a partir dos diagramas de tratamento térmico do aço SA213-T23, conforme demonstrado na seção III.2. Estas condições foram de austenitização a 1060°C por 1h de encharque, com resfriamento ao ar (normalização) e resfriamento em água (têmpera) e o posterior revenido a 760°C com 1h de encharque e resfriamento ao ar.

Obteve-se após estes tratamentos estrutura bainítica com ilhas de ferrita para as amostras normalizadas/revenidas, e uma estrutura martensítica para as amostras temperadas/revenidas, como visto na figura III.5.

Klueh e Nasreldin[6] obtiveram para aço 3Cr-1,5Mo microestruturas muito similares para as mesmas condições de tratamentos térmicos. Em outro trabalho, porém agora com aço 2,25Cr-1Mo modificado com adição de V, Ti e B, Klueh e Swindeman[20] após tratamento de normalização e revenimento, obtiveram estrutura de bainita com ilhas de ferrita, estrutura também encontrada em aços Cr-W estudados por Klueh e Maziasz[35], o que corrobora os resultados encontrados neste trabalho.

Os aços da classe 9Cr, devido ao teor elevado de Cr, apresentam uma microestrutura martensítica mesmo para a condição normalizada e revenida, muito similares a estrutura da liga estudada na condição temperada e revenida.

Após ensaios de fluência, as microestruturas permaneceram muito parecidas, independentemente das condições temperatura-tensão de ensaio, com carbonetos relativamente pequenos dispersos na matriz, com certa tendência de aglomeração nos

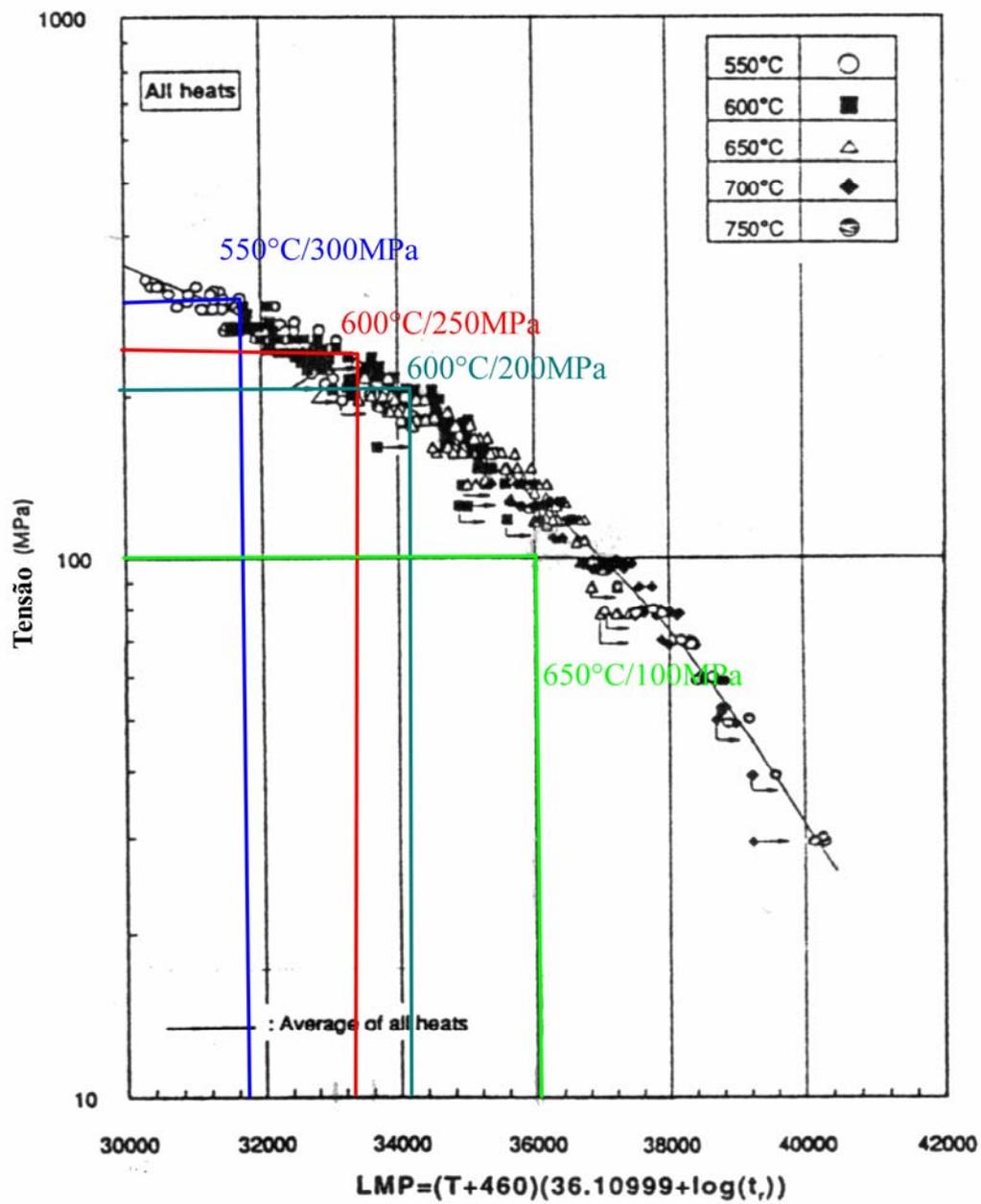


Figura IV.7 – Curva de Larson-Miller para o aço NF-616 (T92)[34]

Larson-Miller com parâmetro otimizado $C=38$. Esta curva é apresentada na figura IV.6. Lançando nesta os resultados do presente trabalho verifica-se que as propriedades são equivalentes ou superiores ao aço utilizado por Kimura.

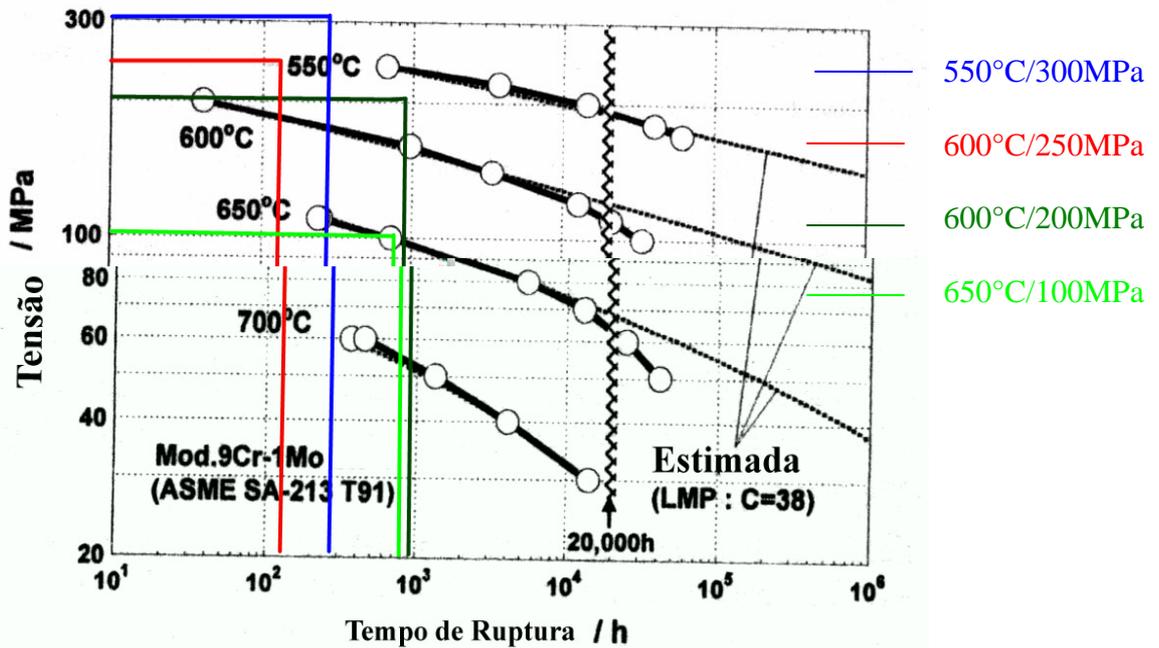


Figura IV.6 – Gráfico de Kimura para o aço T91[33]

Dada a disponibilidade da curva Larson-Miller versus tensão de ruptura para o aço NF616 (T92)[34], adequou-se os dados deste trabalho e inseriu-se os mesmos nesta curva o que demonstrou propriedades de fluência superiores em relação à curva média embora dentro da dispersão de resultados, exceto para a condição de 650°C/100MPa, que permaneceu abaixo da média dos valores apresentados para o T92, conforme pode ser visto na figura IV.7.

No trabalho de Masuyama et al.[32], apresentam-se curvas de fluência para os aços SA213-T22 (linhas pontilhadas) e SA213-T23 (linhas cheias). A figura IV.5 mostra os pontos referentes aos resultados obtidos marcados nestas curvas, e verifica-se que, embora as propriedades continuem superiores, houve uma condição de ensaio (650°C/100MPa) que foi superior apenas ao aço SA213-T22, mas não ultrapassou os valores do aço SA213-T23.

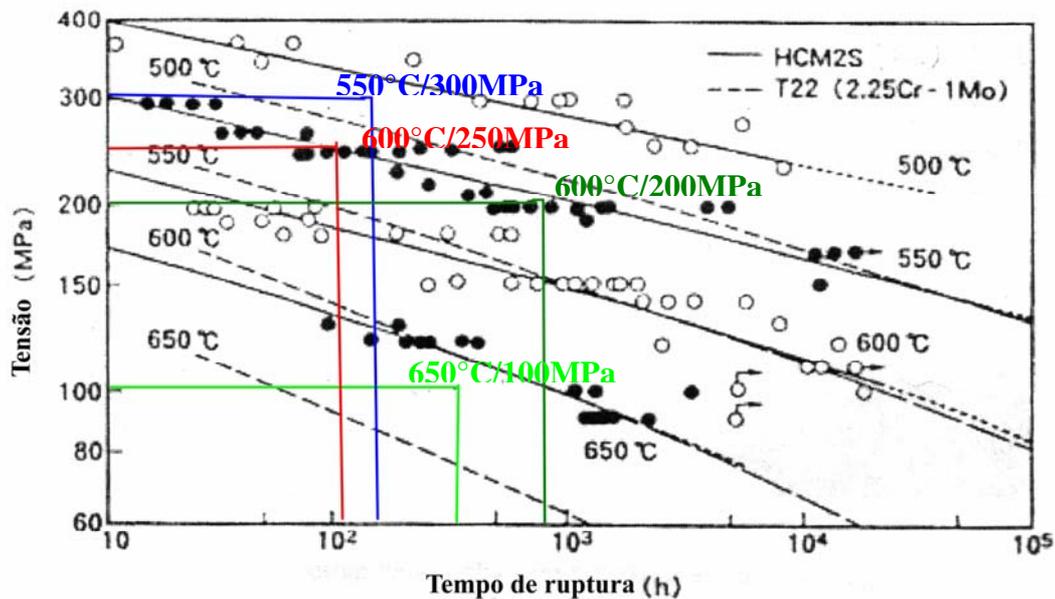


Figura IV.5 – Gráfico comparativo entre propriedades de fluência para os aços T22 e T23 [31,32]

IV.2.2. – Aços T-91 e T-92

Como a motivação deste trabalho é determinar também se esta nova liga tem propriedades de fluência compatíveis com os aços da classe 9Cr, em especial ao aço T91, buscou-se em literatura resultados que pudessem ser confrontados com os aqui obtidos.

No trabalho de Kimura[33] é apresentado para o aço 9Cr-1MoVN curva de tensão versus tempo de ruptura com extrapolação da vida em fluência através de

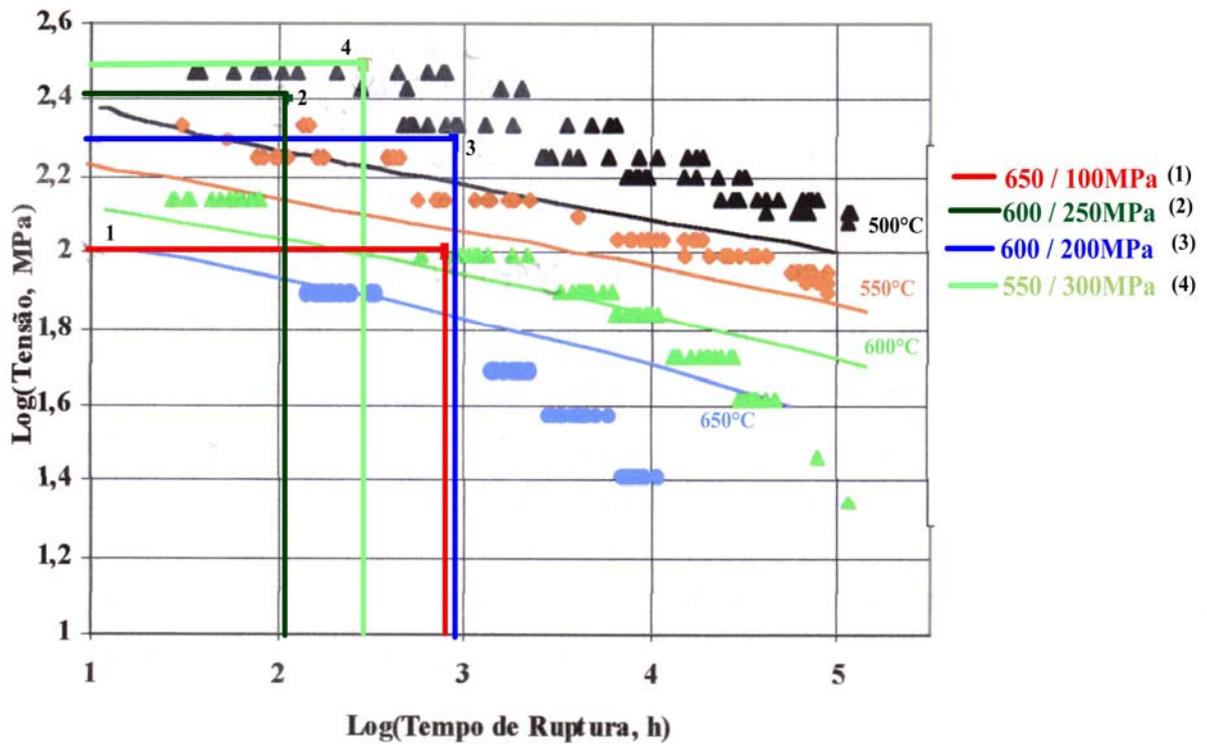


Figura IV.3 – Curva de Orr-Sherby-Dorn com os valores confrontados[30]

Utilizando-se também do gráfico de fluência à 550°C para o aço DIN 10CrMo 910, da classe 2,25Cr-1Mo, da Mannesmann[30] verifica-se também que as propriedades para o novo aço testado são superiores, conforme demonstrado na figura IV.4.

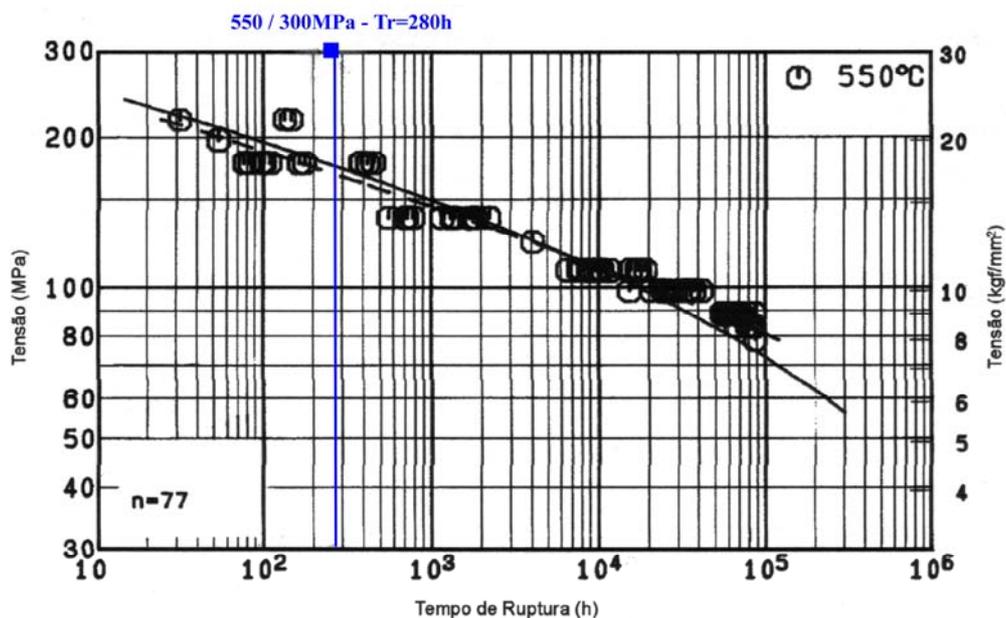


Figura IV.4 – Gráfico tensão x Log tempo ruptura com parâmetro para o aço DIN 10CrMo 910 para a temperatura de 550°C[30]

IV.2. – Ensaio de Fluência

IV.2.1. – Aços T-22 e T-23

No trabalho de Furtado, H. C. [30] foi realizada uma análise da adequabilidade aos métodos de extrapolação para os ensaios de curta duração dos aços 2,25Cr-1Mo. Concluiu que o método de extrapolação de Larson-Miller (LM) utilizando o parâmetro $C=18,78$ e o método Orr-Sherby-Dorn foram os que tiveram melhor ajuste. A partir destes resultados foram construídos os gráficos de variação do logaritmo das tensões versus o logaritmo do tempo de ruptura como apresentado nas figuras IV.2 e IV.3. Utilizando os resultados do presente trabalho para a condição normalizada/revenida foram lançados nestes gráficos para efeito de comparação, sendo as condições de ensaio utilizadas aqui numeradas na legenda do gráfico, e nas linhas de comparação traçadas no mesmo. Os resultados mostram nesta condição um desempenho superior. Demonstra-se tal com o exemplo: para a condição de 650°C e 100MPa nota-se que para o aço estudado no trabalho de Furtado [30], o tempo de ruptura em fluência foi de 10h enquanto para o material usado neste trabalho apresentou um tempo de aproximadamente 1000h verificado pelo traçado em verde escuro no gráfico Larson-Miller e em vermelho no gráfico de Orr-Sherby-Dorn.

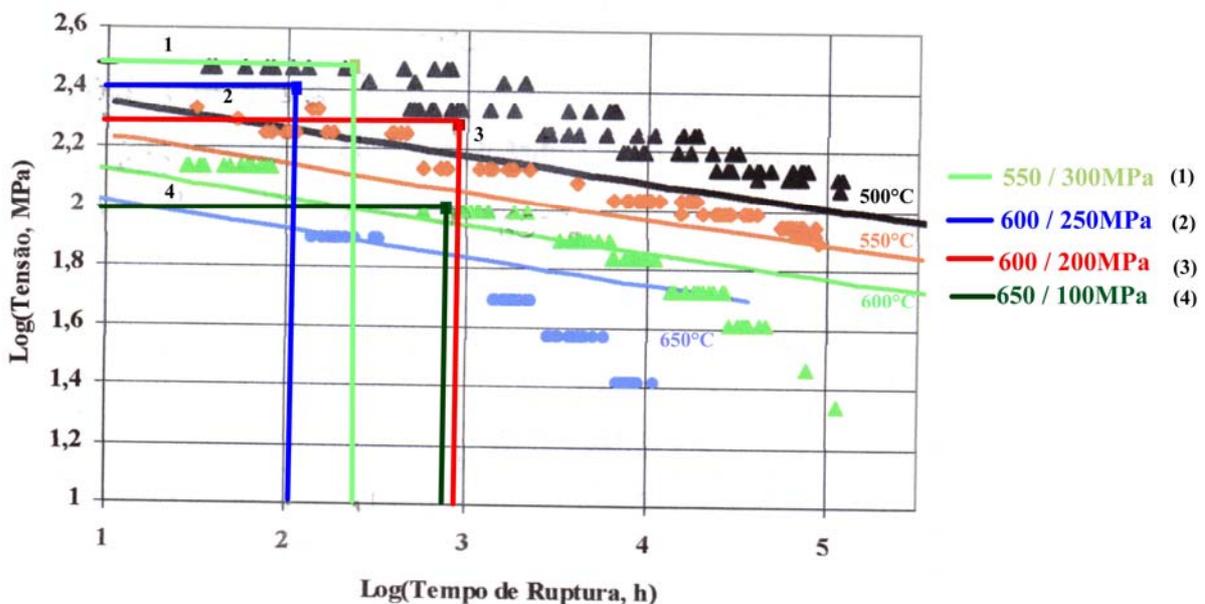
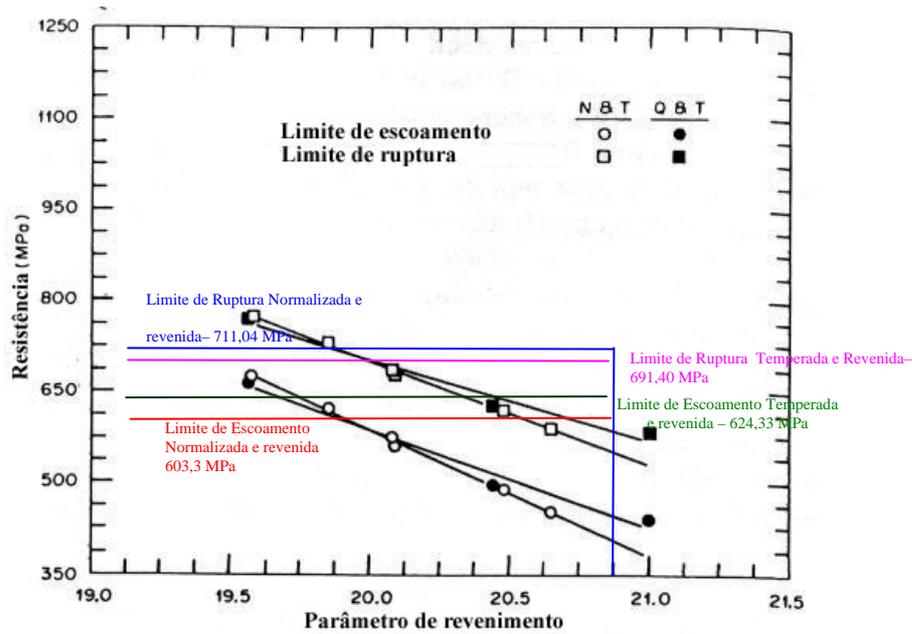
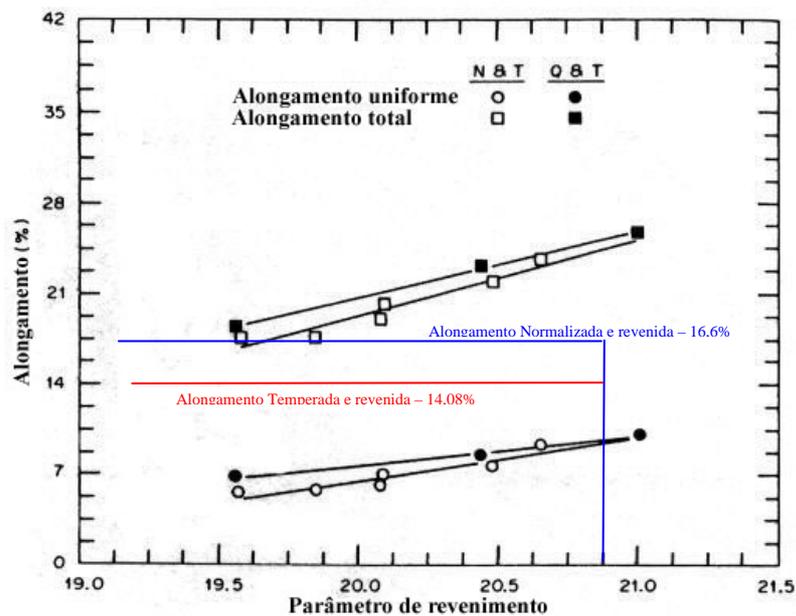


Figura IV.2 – Gráfico Log tensão x Log tempo ruptura com parâmetro LM otimizado com $C=18,78$. [30]



(a)



(b)

Figura IV.1 – Gráficos comparativos entre aço 3Cr-1,5Mo nas condições temperado e revenido (Q&T) e normalizado e revenido (N&T) para (a) limites de escoamento e ruptura e (b) alongamento %.[6]

Tabela IV.1 – Tabela de comparação entre as propriedades mecânicas do material analisado e do aço T-22, T-23.

Material	Propriedades Mecânicas		
	Limite de Ruptura (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)
Fe-3Cr-W(V) (Normalizado Revenido)	711,04	603,3	16,6
Fe-3Cr-W(V) (Temperado Revenido)	691,40	624,33	14,08
SA213-T22	415,0	205,0	30,0
SA213-T23	510,0	400,0	20,0

Klueh e Nasreldin[6] em seu trabalho, consideraram aços 3Cr-1,5Mo normalizados e revenidos e temperados e revenidos em várias condições de tempo e temperatura para estes tratamentos térmicos e desta forma, apresentaram os resultados dos seus ensaios em função do parâmetro de revenimento (variação do parâmetro de Hollomon-Jaffe) de acordo com a fórmula: $PR = T(20 + \log t) \times 10^{-3}$, onde T é a temperatura em Kelvins e t o tempo de tratamento em horas. Ao confrontar estes resultados com os obtidos no presente trabalho, tendo para tal calculado o parâmetro de revenimento, verifica-se que as propriedades em tração (limite de ruptura e de escoamento) são superiores aos valores encontrados para o aço 3Cr-1,5Mo conforme apresentado na figura IV.1. Cabe salientar que embora tenha ocorrido ganho em termos de tensão, houve uma redução significativa na ductilidade, de 24% para 16,6%.

IV. – Discussão

IV.1 – Propriedades Mecânicas

Os ensaios de tração a temperatura ambiente e de dureza foram realizados com o objetivo de caracterizar o material após os tratamentos térmicos. Os resultados para os ensaios de tração realizados na amostra normalizada/revenida e na amostra temperada/revenida foram muito parecidos nos valores de limite de ruptura, e no limite de escoamento, sendo ligeiramente superiores para as amostras normalizadas/revenidas, assim como os valores de ductilidade. Já os valores de dureza foram maiores para as amostras normalizadas/revenidas.

No presente trabalho não foram identificadas as razões para tal comportamento, pois seriam necessários ensaios em MET com amostras de áreas finas, que não foram realizados aqui.

Os resultados de tração apresentam propriedades de resistência superiores em relação ao aço SA213-T22 convencional ou modificados e em relação aos aços SA213-T23, conforme pode ser observado pela tabela IV.1, que confronta os valores obtidos neste trabalho com outros apresentados em literatura[31].

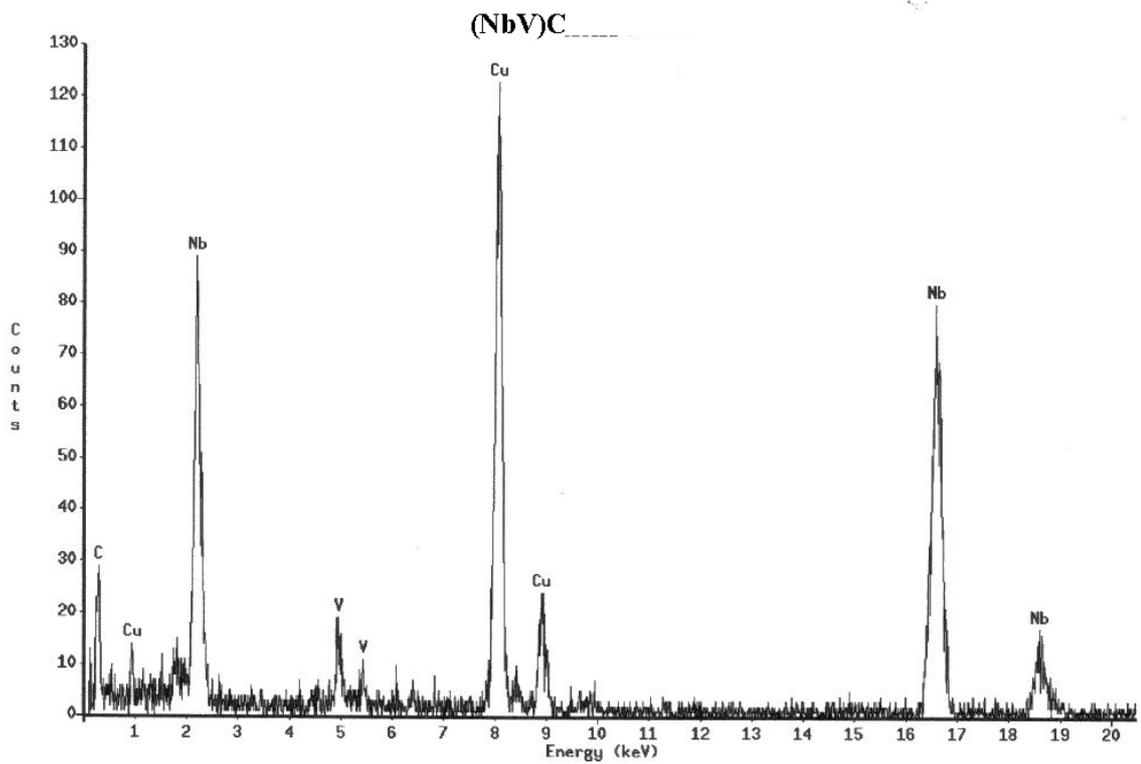


Figura III.39 – Espectro EDS para o precipitado (NbV)C na amostra envelhecida

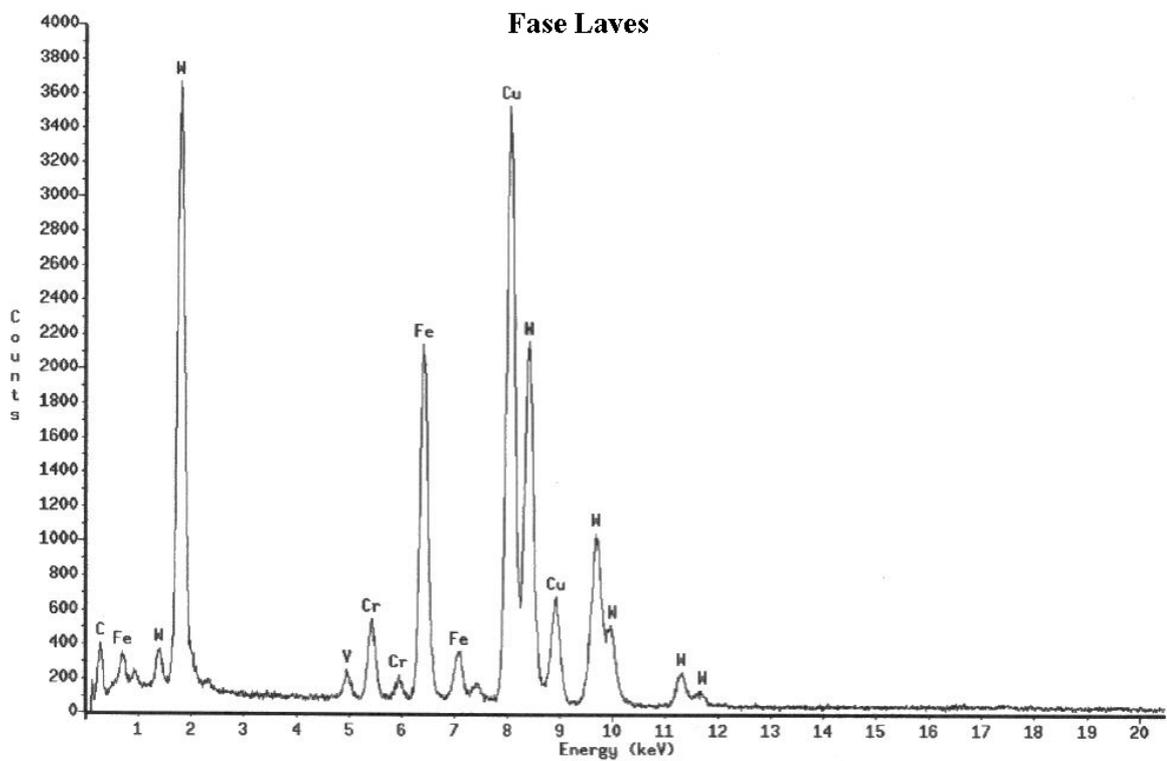


Figura III.40 – Espectro EDS para a fase Laves na amostra envelhecida

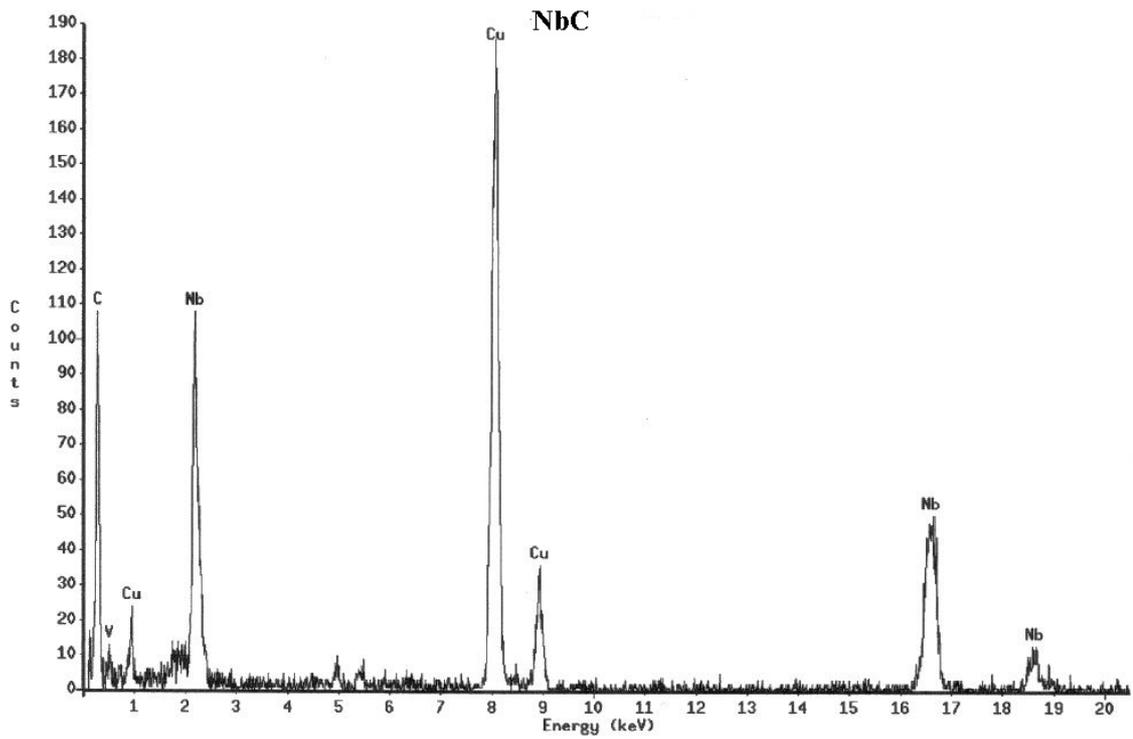


Figura III.37 – Espectro EDS para o precipitado NbC na amostra envelhecida

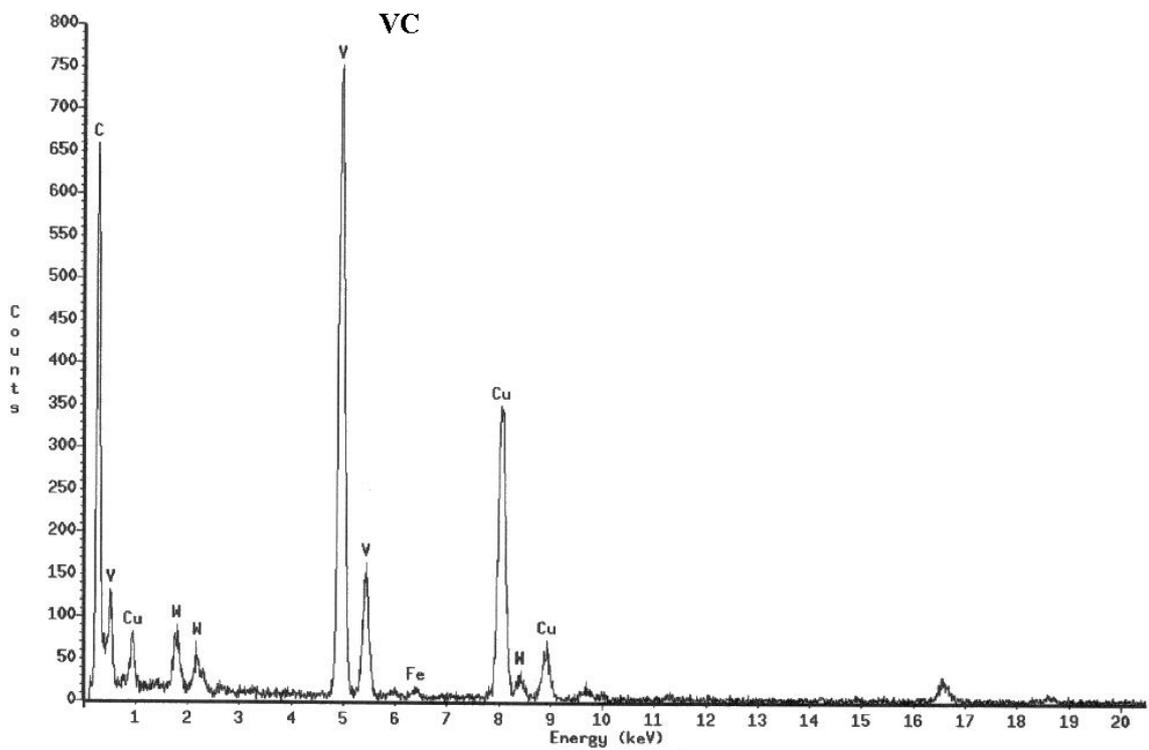


Figura III.38 – Espectro EDS para o precipitado $M_{23}C_6$ na amostra envelhecida

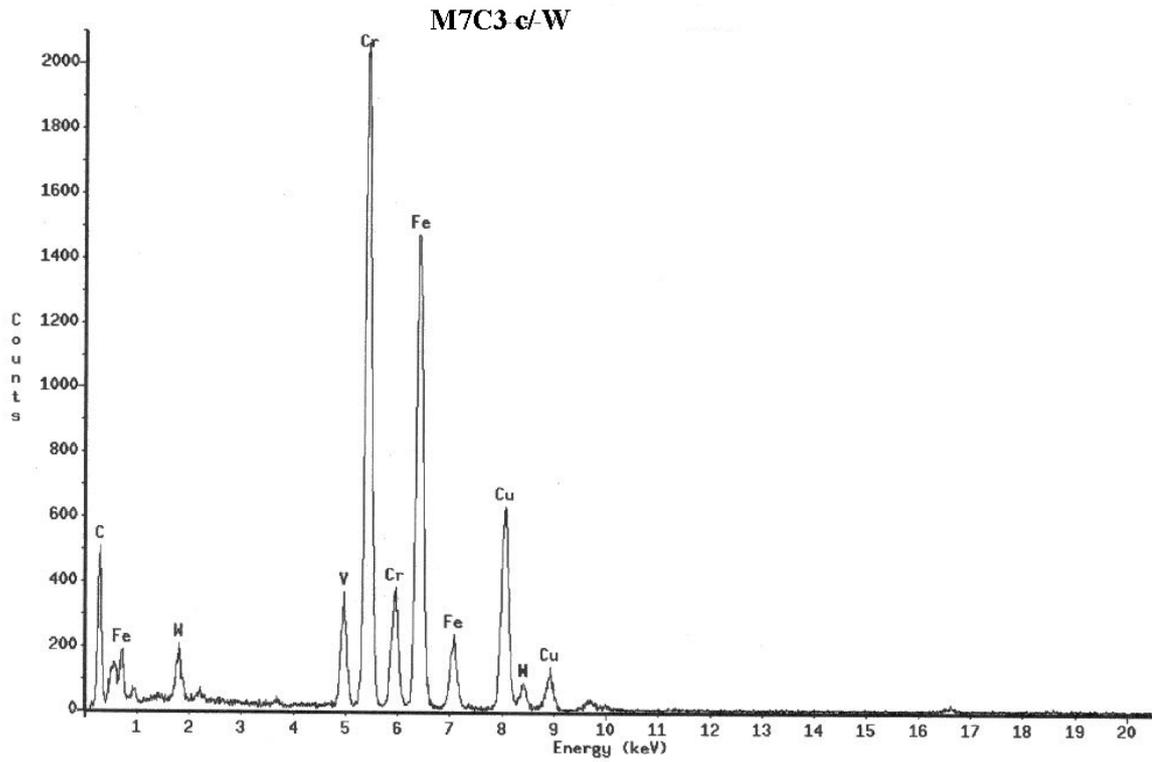


Figura III.35 – Espectro EDS para o precipitado M_7C_3 na amostra envelhecida

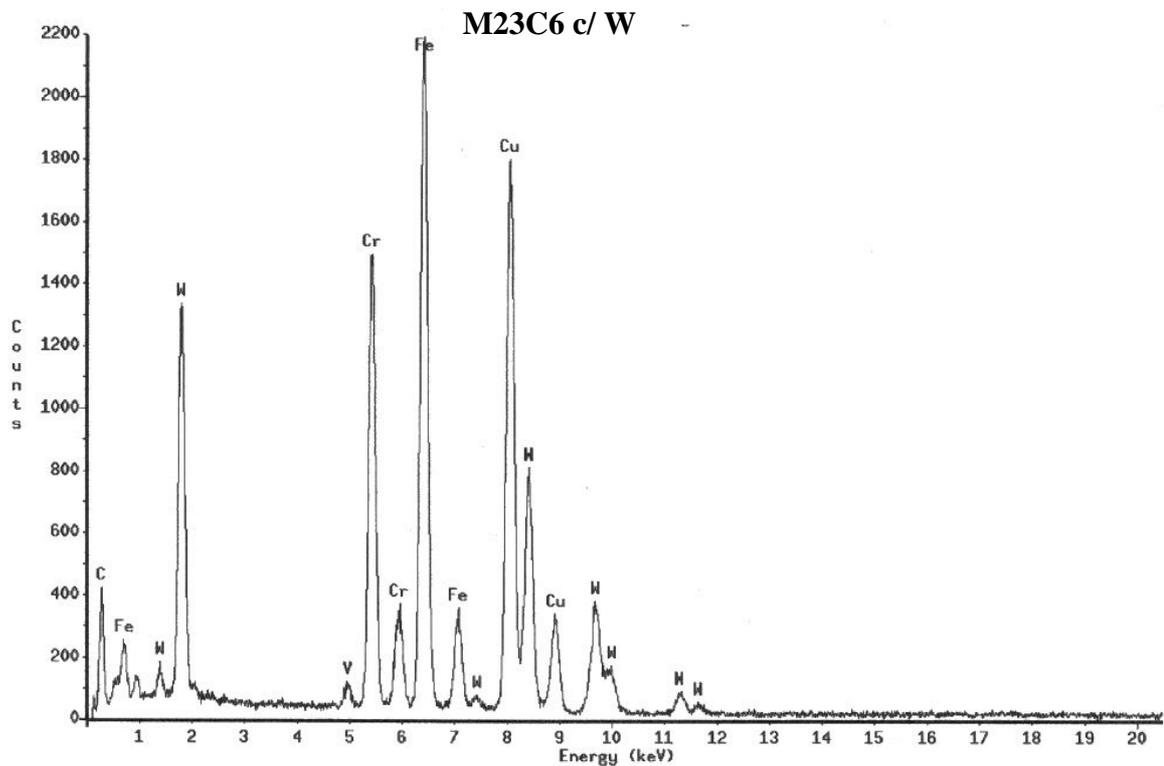


Figura III.36 – Espectro EDS para o precipitado $M_{23}C_6$ na amostra envelhecida

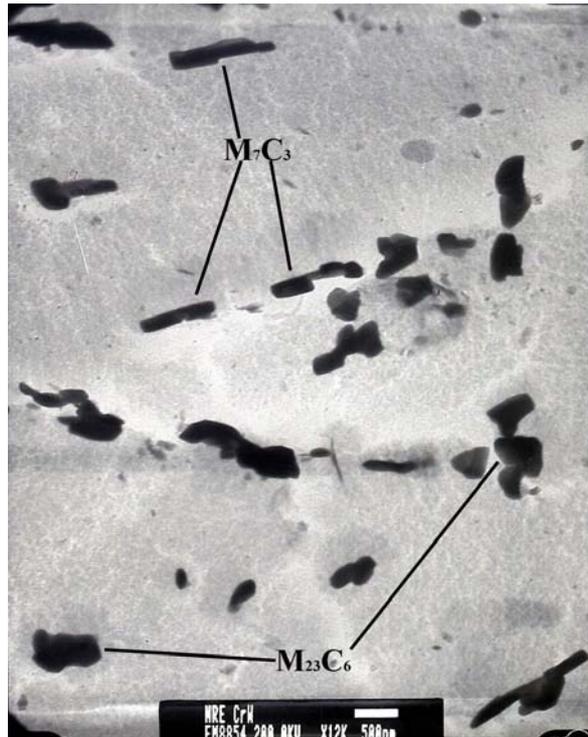


Figura III.33 – Micrografia obtida por MET para a amostra normalizada envelhecida Aumento: 12000x

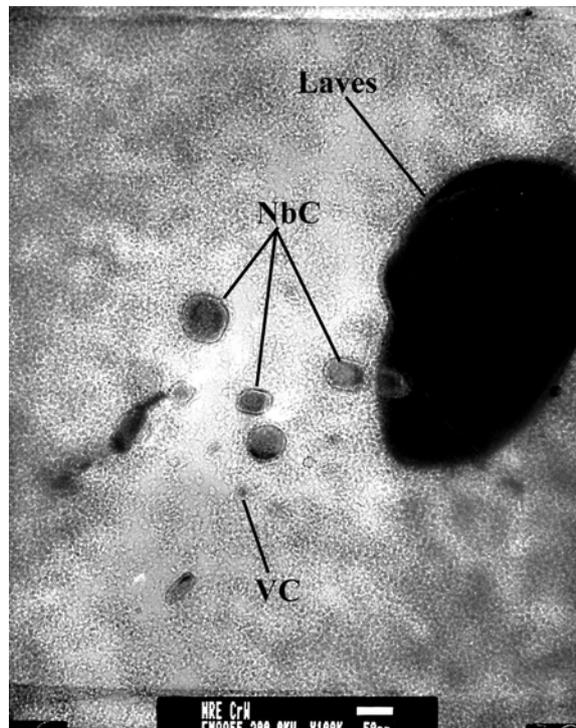


Figura III.34 – Micrografia obtida por MET para a amostra normalizada envelhecida Aumento: 100000x

Após o envelhecimento ocorreram algumas mudanças no aspecto geral, conforme evidenciado pelas figuras III.32, III.33 e III.34, além dos espectros EDS nas figuras III.35 até III.40.

Tanto os precipitados do tipo M_7C_3 quanto os do tipo $M_{23}C_6$ apresentaram um coalescimento devido ao tratamento de envelhecimento, com partículas atingindo tamanho em torno de $1\mu m$, como visto nas figuras III.32 e III.33. O carboneto $M_{23}C_6$ mostra também um enriquecimento de W, figura III.36. Os demais carbonetos precipitados (carbonetos de Nb, carbonetos de NbV e carbonetos MC com V e W) coalesceram, figura III.34. Importante ressaltar a precipitação da fase intermetálica Laves (Fe_2W), cujo espectro possui dois picos destacados, de W e de Fe, sendo o maior correspondente ao W, e estas partículas correspondem às fases mais escuras das figuras III.32 e III.33. No presente estudo não foi possível quantificar a distribuição de partículas $M_{23}C_6$ e M_7C_3 .

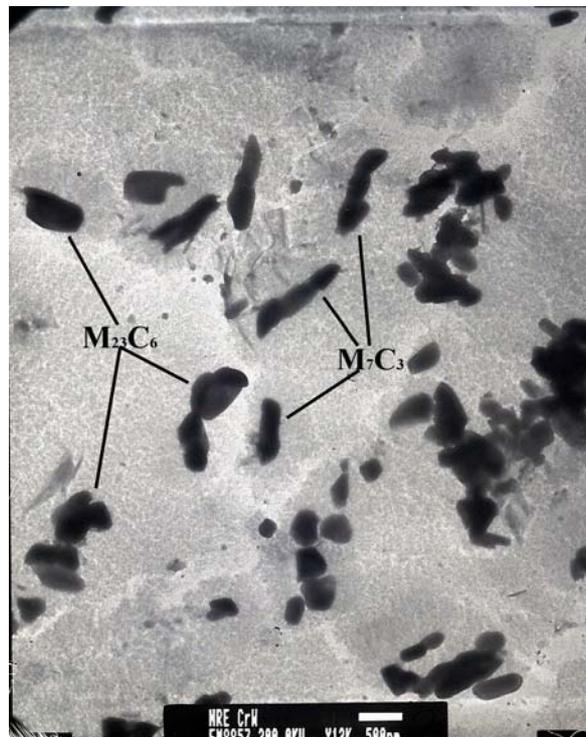


Figura III.32 – Micrografia obtida por MET para a amostra normalizada envelhecida Aumento: 12000x

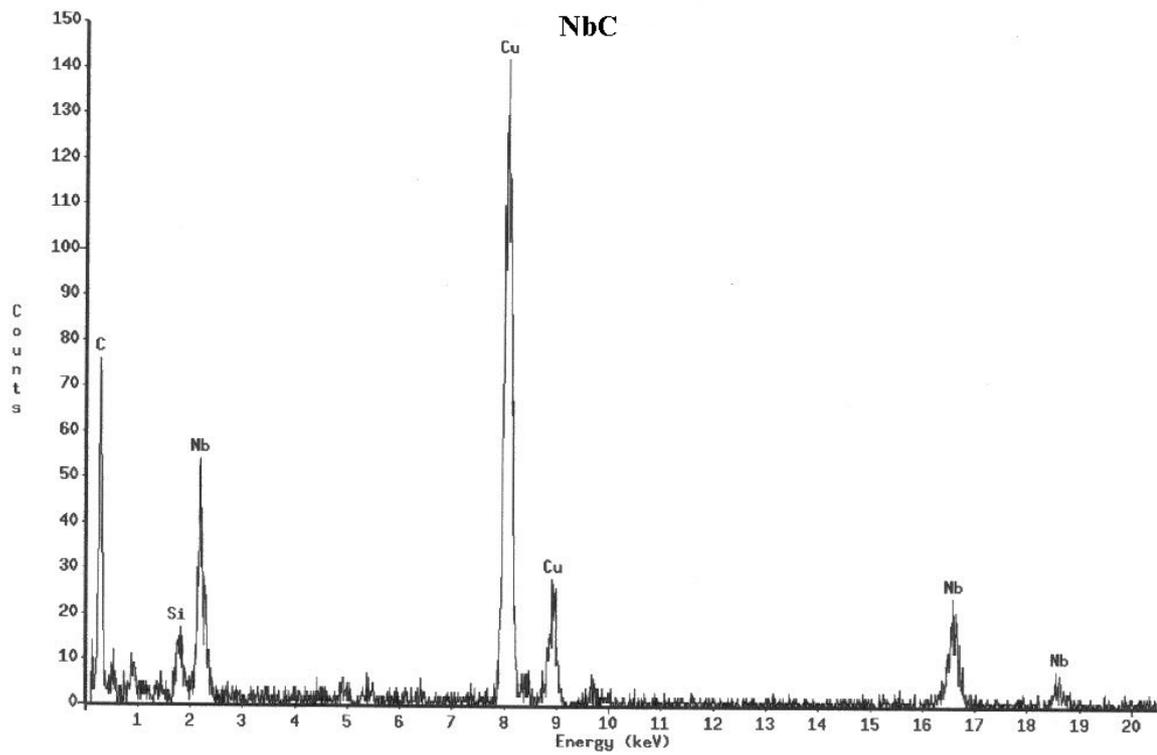


Figura III.30 – Espectro EDS para o precipitado NbC.

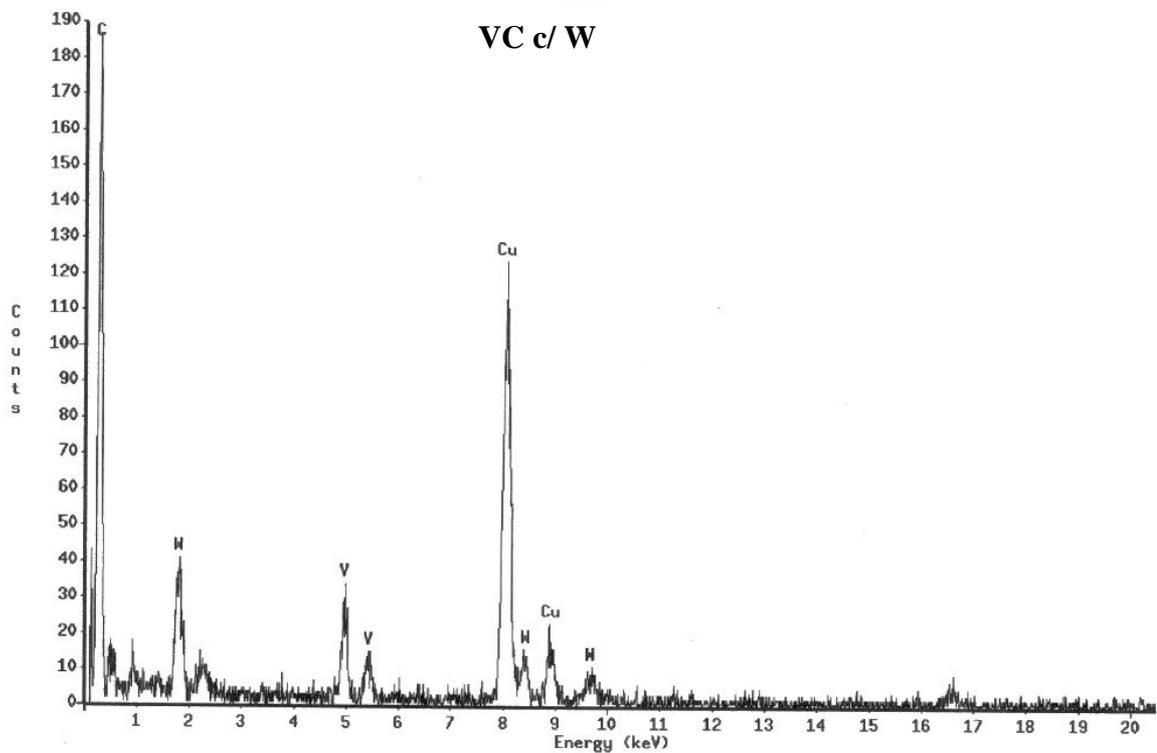


Figura III.31 – Espectro EDS para o precipitado VC com a presença de W.

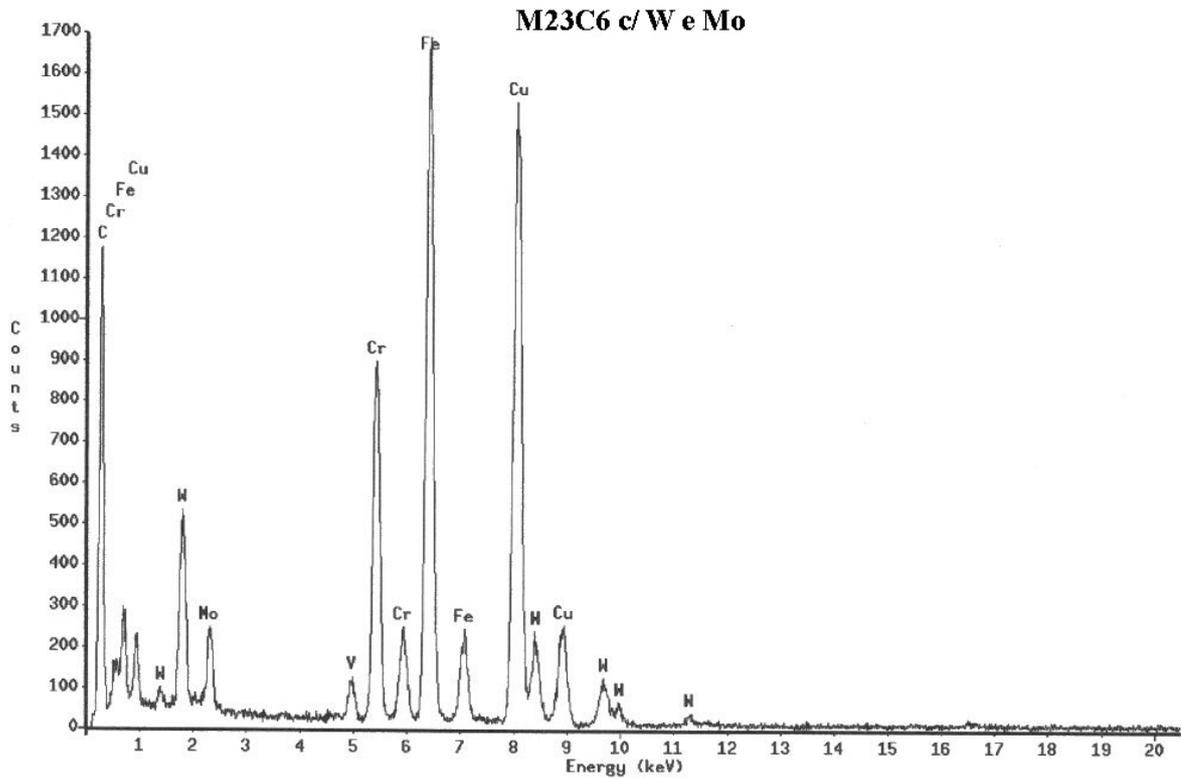


Figura III.28 – Espectro EDS para o precipitado $M_{23}C_6$ com a presença de Mo e W.

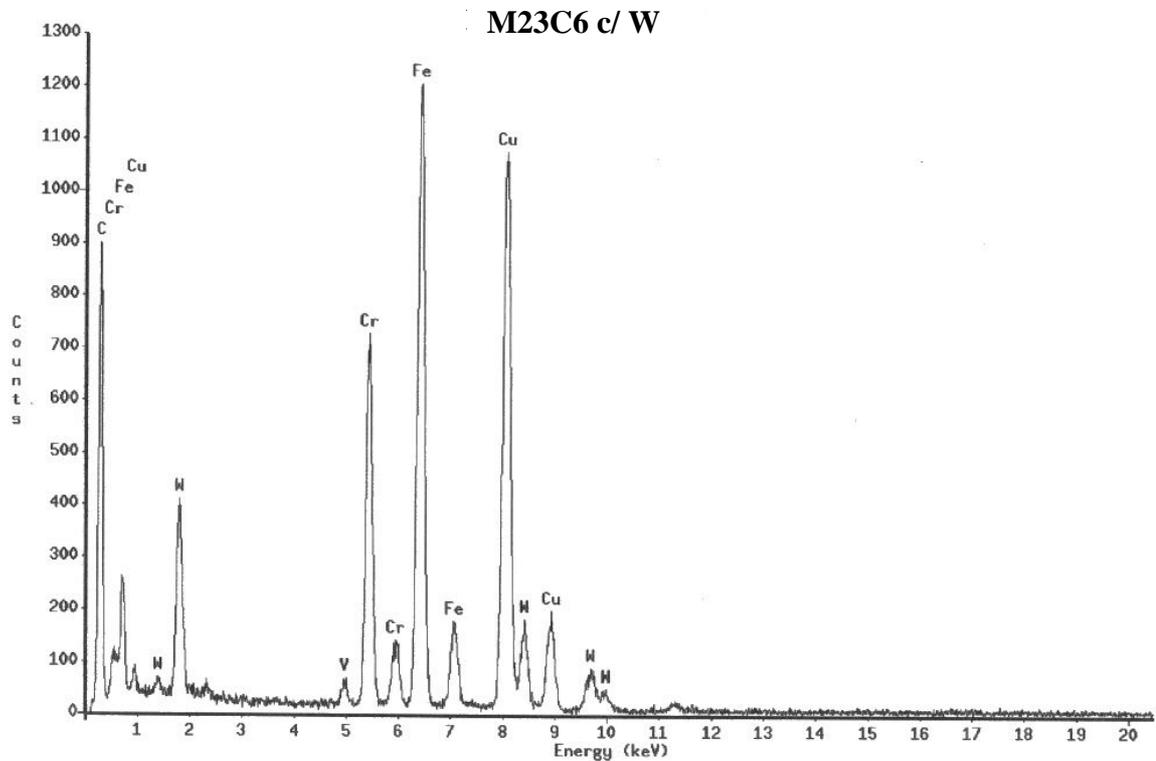


Figura III.29 – Espectro EDS para o precipitado $M_{23}C_6$ com a presença de W.

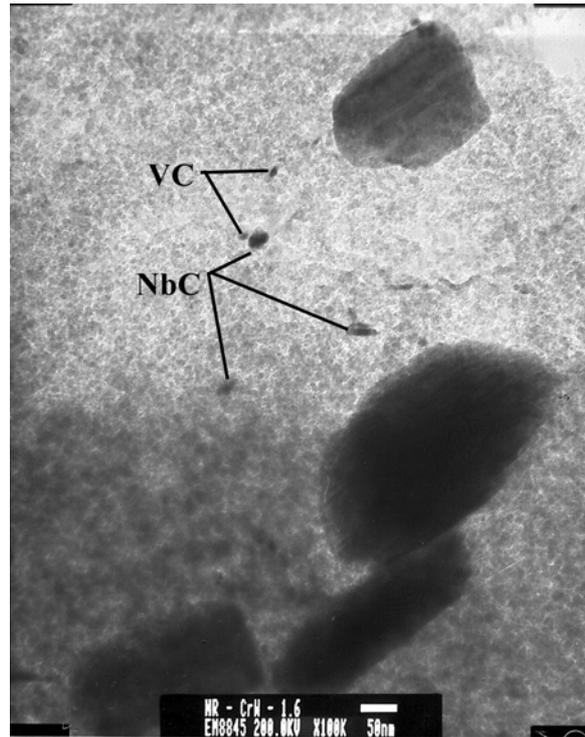


Figura III.26 – Micrografia obtida por MET para a amostra normalizada e revenida Aumento: 100000x

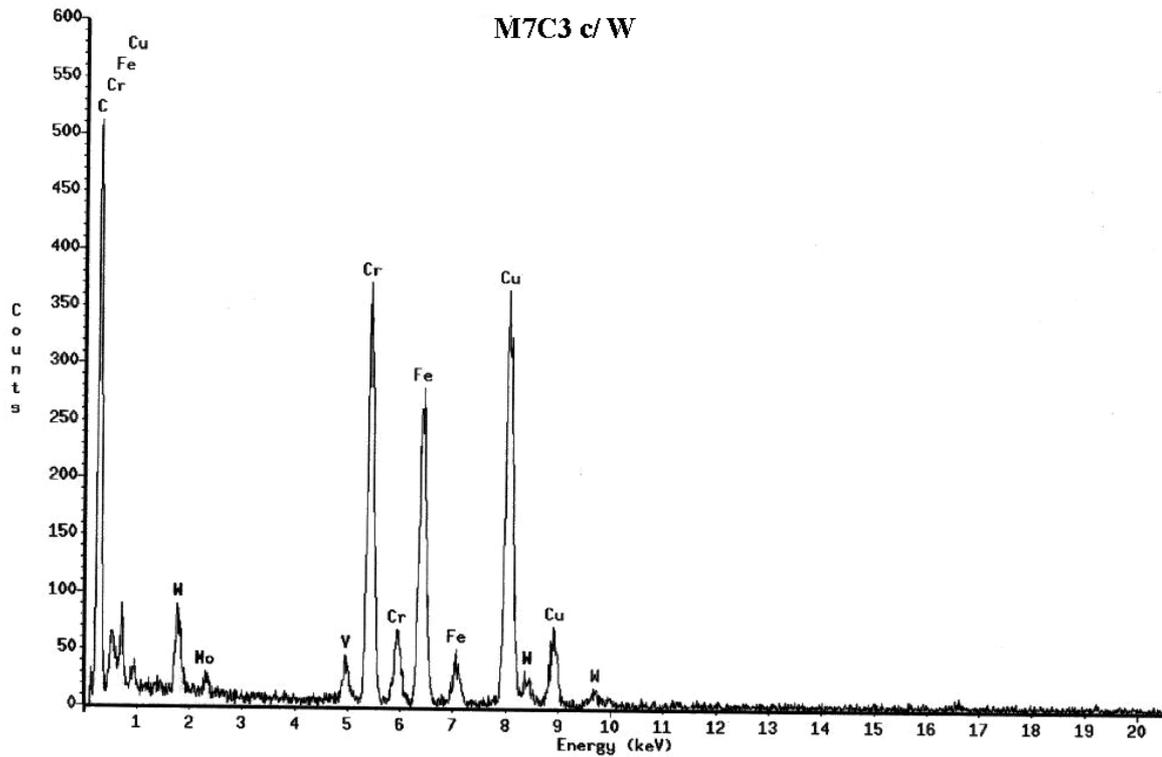


Figura III.27 – Espectro EDS para o precipitado M_7C_3 com a presença de W.

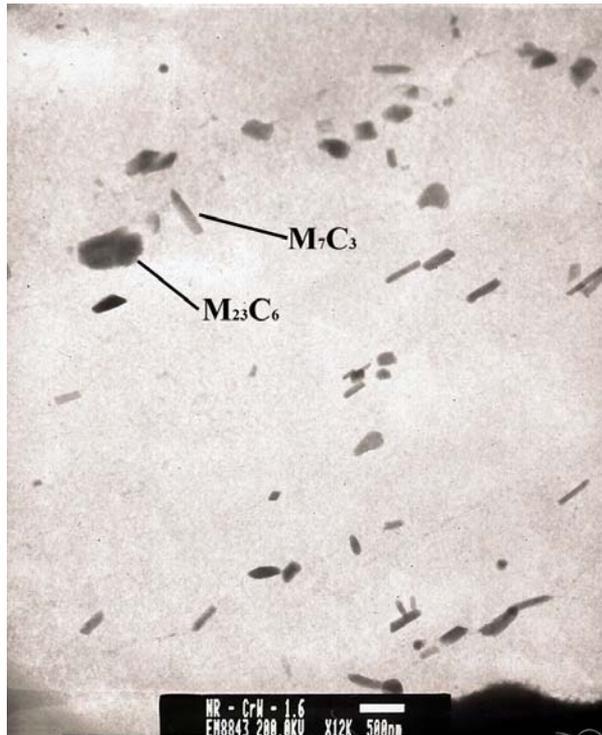


Figura III.24 – Micrografia obtida por MET para a amostra normalizada e revenida Aumento: 12000x

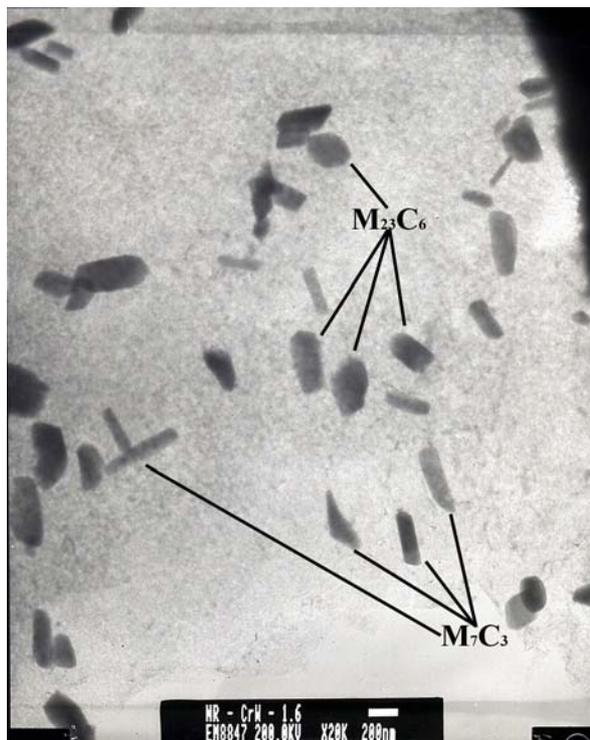


Figura III.25 – Micrografia obtida por MET para a amostra normalizada e revenida Aumento: 20000x

III.3.7. – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As figuras III.24, III.25, III.26 mostram a distribuição dos precipitados pela matriz da amostra normalizada/revenida obtidas em amostra de réplica, e as figuras III.27 até a III.31 mostram os espectros EDS para os precipitados presentes. A identificação dos precipitados foi feita em comparação aos espectros de EDS característicos como apresentado por Pilling e Ridley[22] e por Furtado[30].

Nas micrografias de menor aumento, figuras III.24 e III.25, observa-se a presença de precipitados de tamanho entre 500 e 200 nm cujos espectros de EDS estão apresentados nas figuras de III.27, III.28 e III.29. Esses precipitados são identificados como M_7C_3 e $M_{23}C_6$. No caso do precipitado M_7C_3 observa-se que estão presentes também em pequena quantidade o W e o Mo como visto na figura III.27. O precipitado $M_{23}C_6$ se apresentou tanto dissolvendo W e Mo, figura III.28, ou apenas W, figura III.29, em ambos os casos em maior quantidade comparado ao M_7C_3 . Destaca-se que todas as análises EDS realizadas nas amostras de réplica, apresentam um teor elevado de Cu referente a grade na qual a amostra é depositada.

Na microscopia de maior aumento, figura III.26, observa-se também a presença de precipitados pequenos cujos espectros EDS encontram-se nas figuras III.30 e III.31, tratando-se de carbonetos de Nb e carbonetos do tipo MC com a presença de V e W.

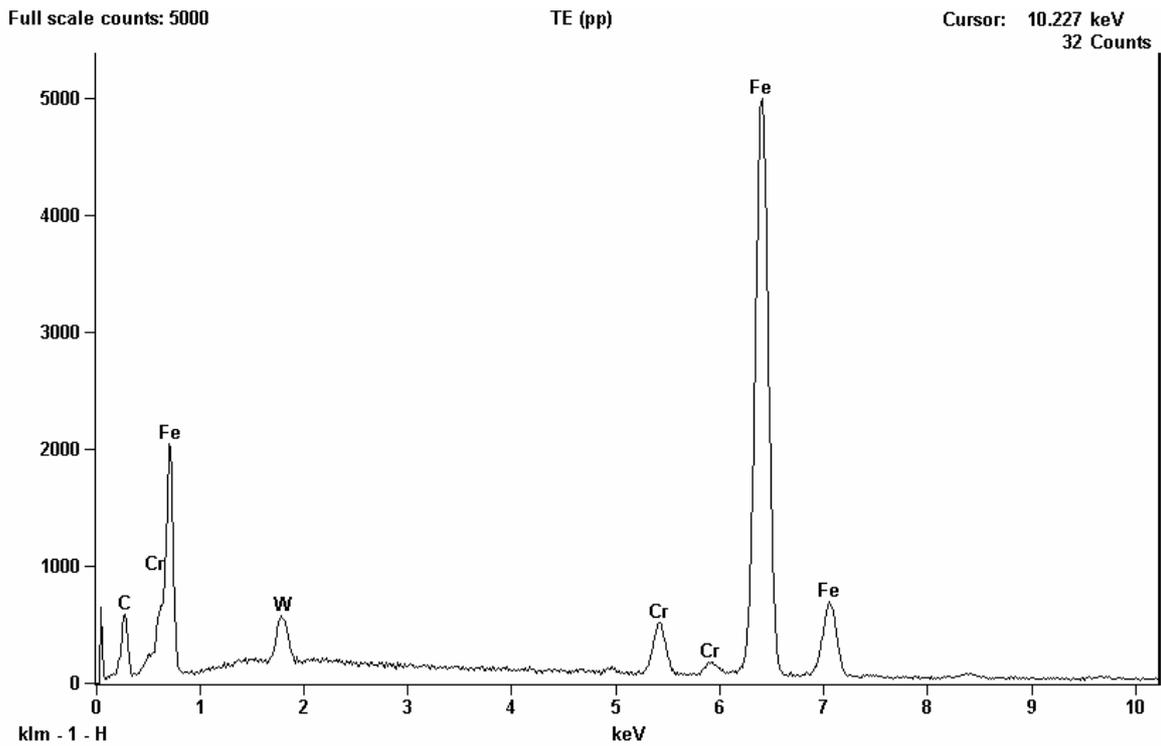


Figura III.22 – Análise EDS para o precipitado da amostra temperada e revenida.

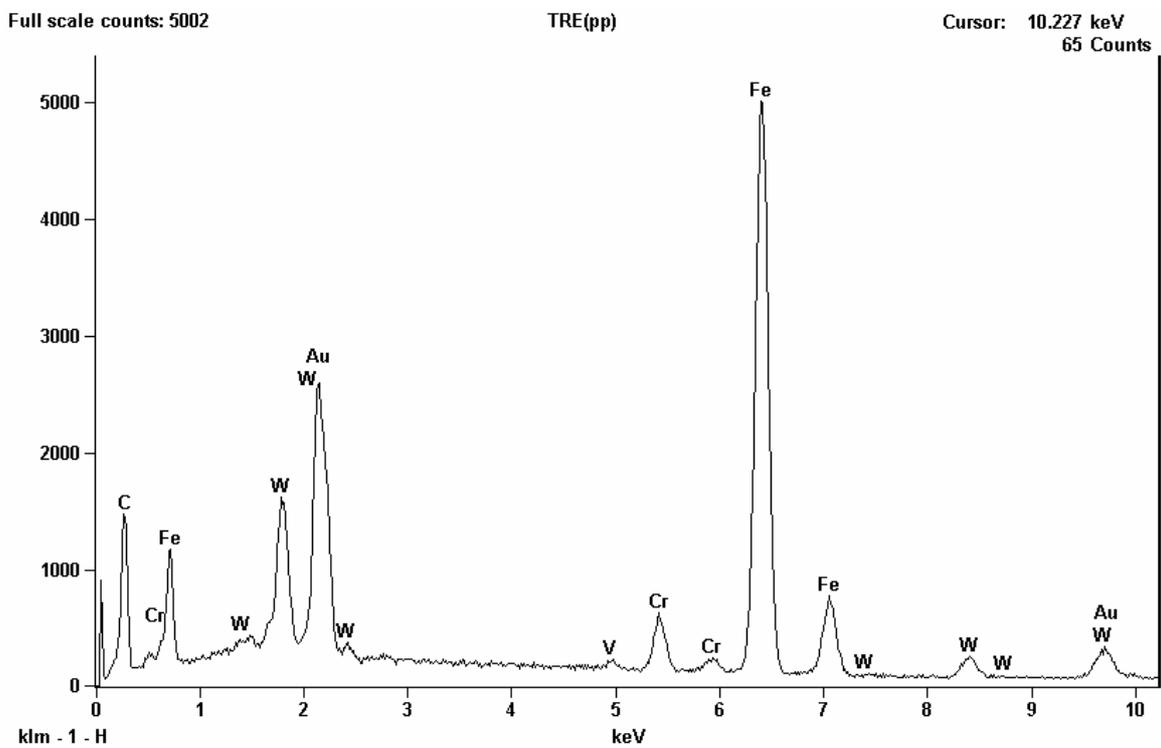


Figura III.23 – Análise EDS para o precipitado da amostra temperada, revenida e envelhecida.

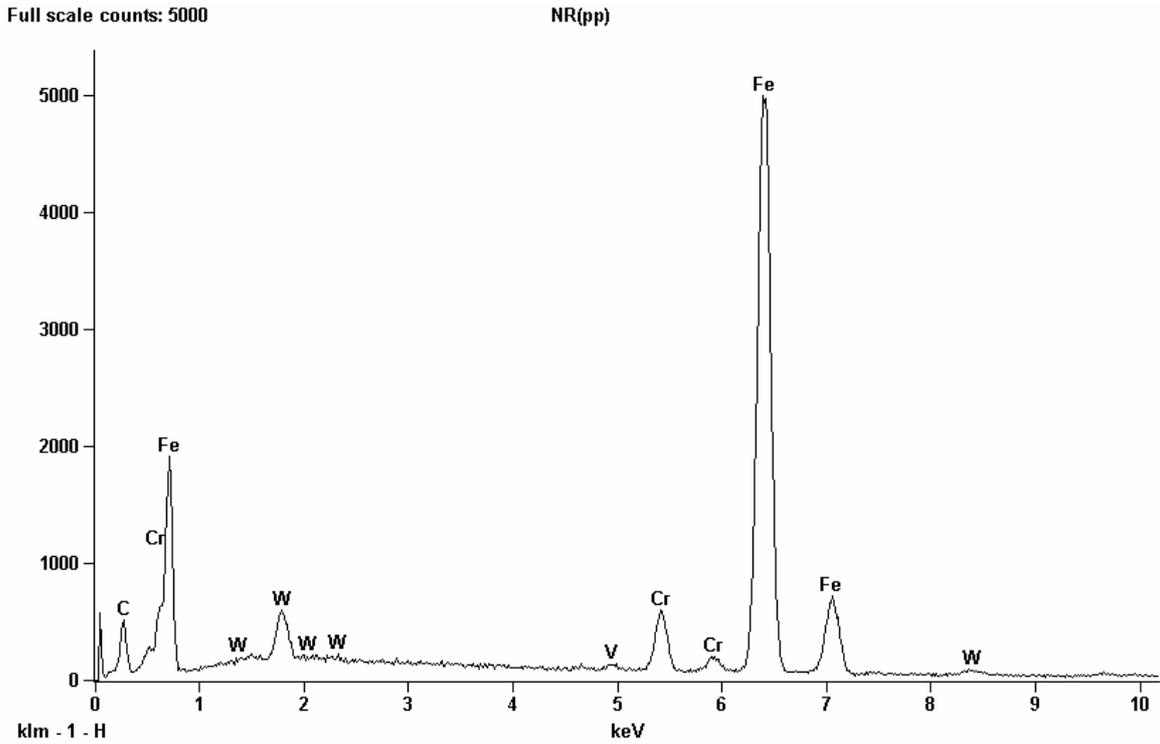


Figura III.20 – Análise EDS para o precipitado da amostra normalizada e revenida.

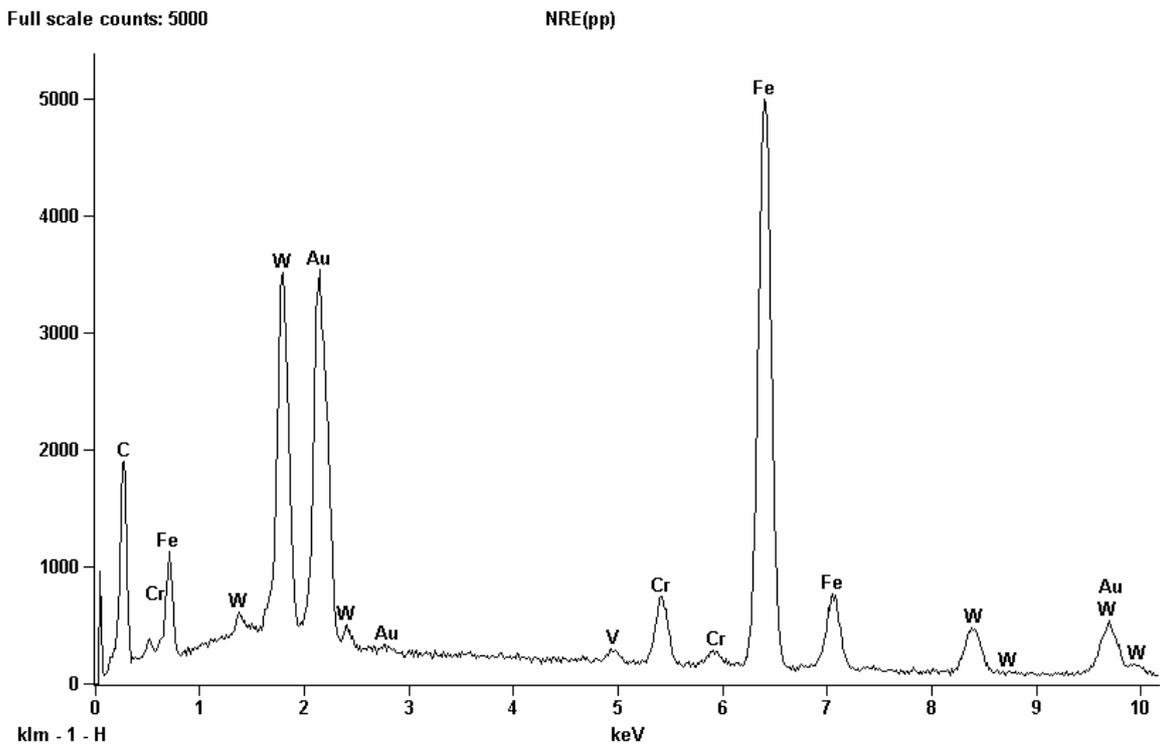
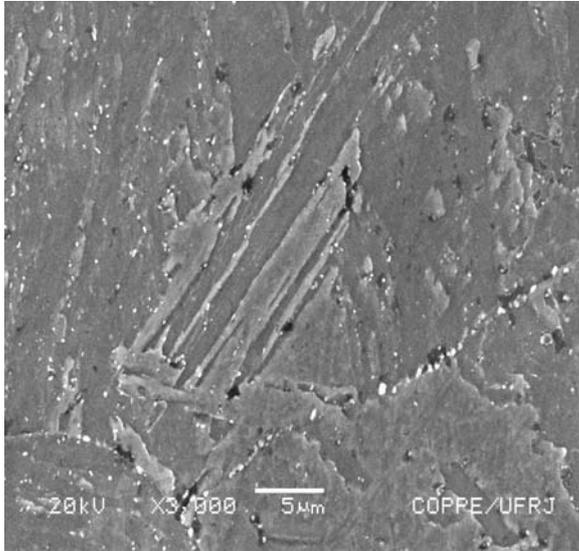
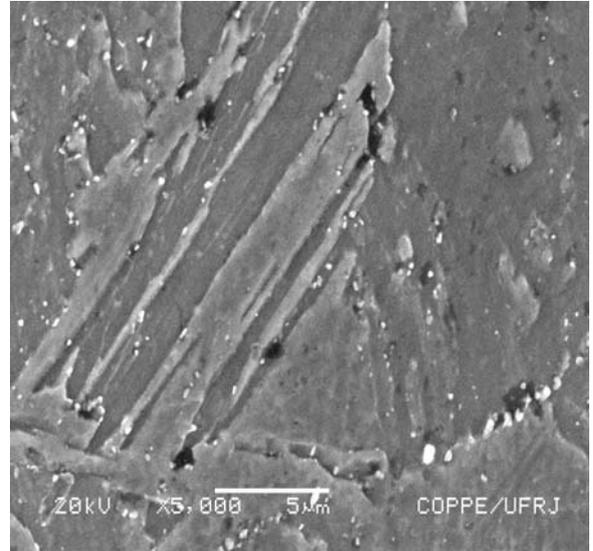


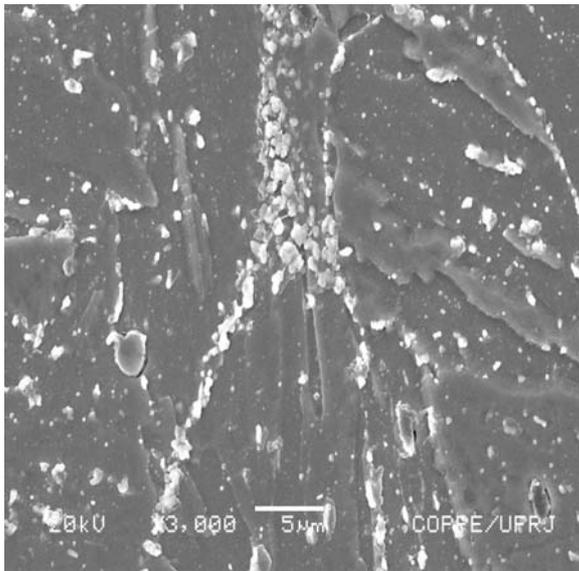
Figura III.21 – Análise EDS para o precipitado da amostra normalizada, revenida e envelhecida.



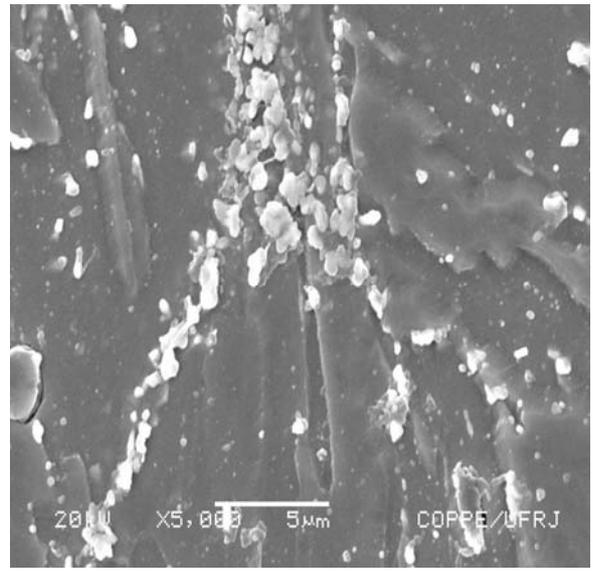
(a)



(b)

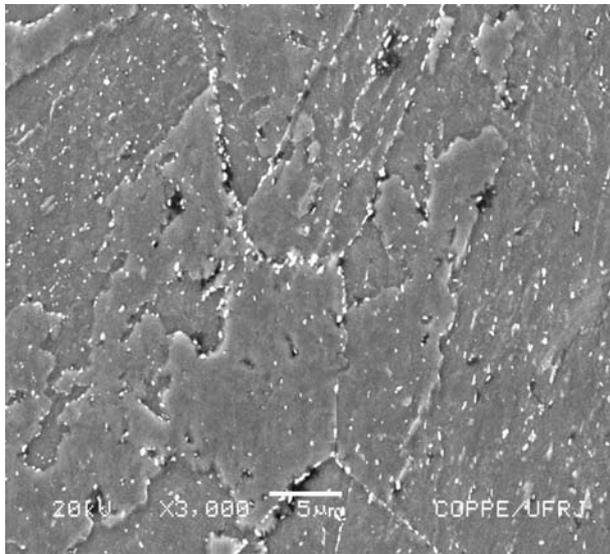


(c)

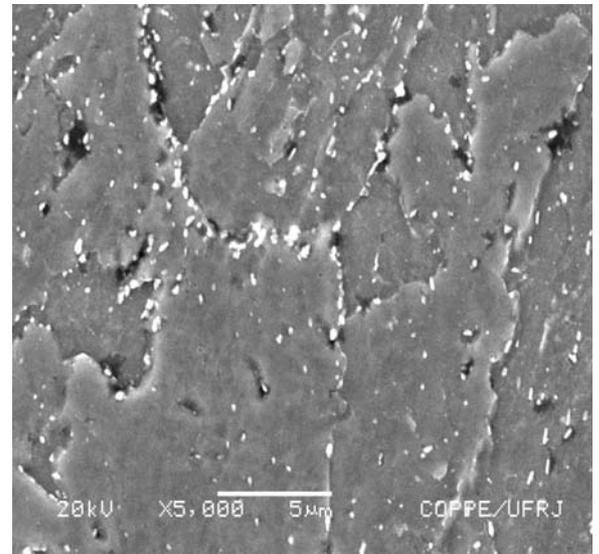


(d)

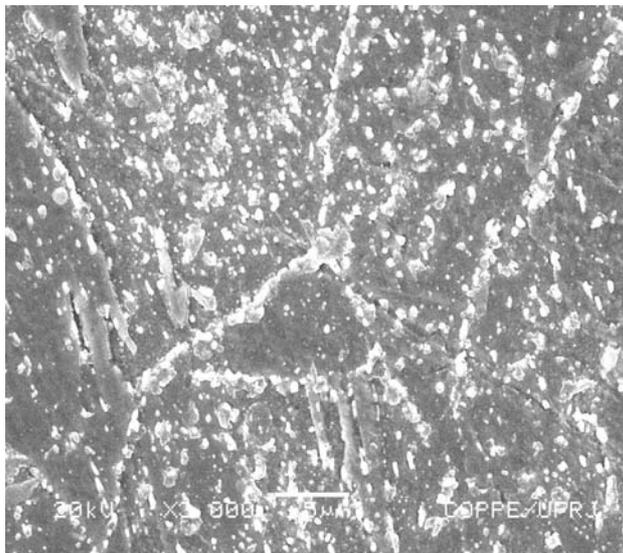
Figura III.19 – Resultado MEV para as amostras temperadas e revenidas: (a) temperada e revenida, aumento 3000X; (b) temperada e revenida, aumento 5000X; (c) temperada e revenida envelhecida, aumento 3000X; (d) temperada e revenida envelhecida, aumento 5000X.



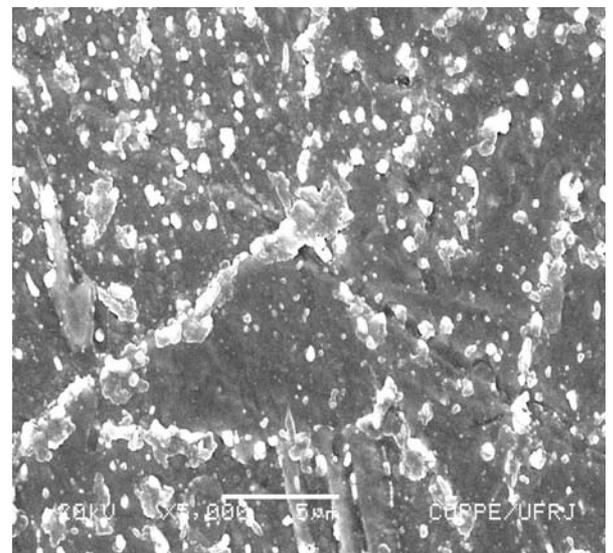
(a)



(b)



(c)



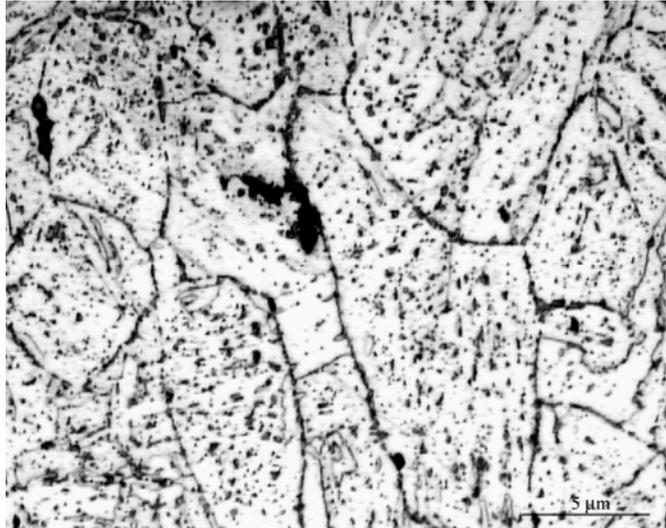
(d)

Figura III.18 – Resultado MEV para as amostras normalizadas e revenidas: (a) normalizada e revenida, aumento 3000X; (b) normalizada e revenida, aumento 5000X; (c) normalizada e revenida envelhecida, aumento 3000X; (d) normalizada e revenida envelhecida, aumento 5000X.

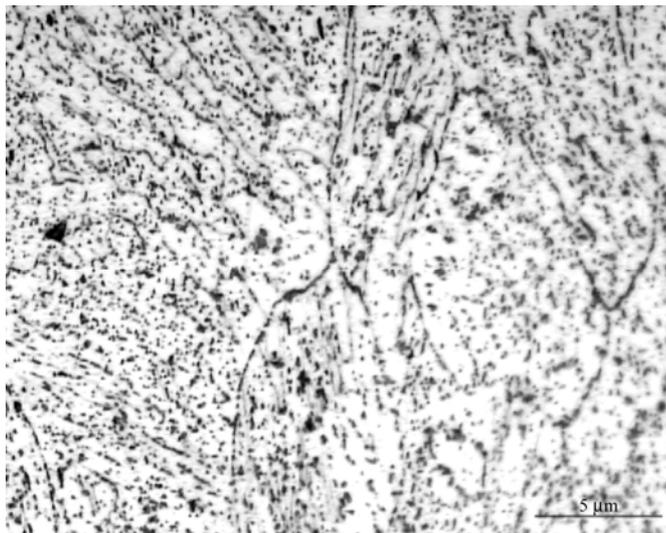
III.3.6. – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As figuras III.18 e III.19 representam os resultados da observação das amostras em MEV. As amostras foram separadas em dois conjuntos para comparação das estruturas. Na figura III.18 visualiza-se o resultado para o primeiro conjunto, que contém as amostras normalizada/revenida (NR), e normalizada/revenida/envelhecida (NRE). Na figura III.19 visualiza-se o resultado para o segundo conjunto, que contém as amostras temperada/revenida (TR), e temperada/revenida/envelhecida (TRE). Nas imagens feitas no MEV verifica-se que para as amostras envelhecidas, os precipitados encontram-se coalescidos e concentrados na região de contorno de grão o que corrobora as observações da microscopia ótica.

Nas figuras III.20 até a figura III.23 são mostrados os espectros EDS para os precipitados das amostras analisadas. O EDS da matriz em função da população de precipitados não foi possível de se obter sem a influência desses. Para os EDS realizados nos precipitados das amostras não envelhecidas destaca-se a pouca presença de W, enquanto nota-se um marcante enriquecimento em W nos precipitados das amostras envelhecidas.



**Figura III.16 – Microestrutura da amostra temperada, revenida e envelhecida.
Aumento: 500X. Ataque: Nital 2%.**



**Figura III.17 – Microestrutura da amostra normalizada, revenida e envelhecida.
Aumento: 500X. Ataque: Nital 2%.**

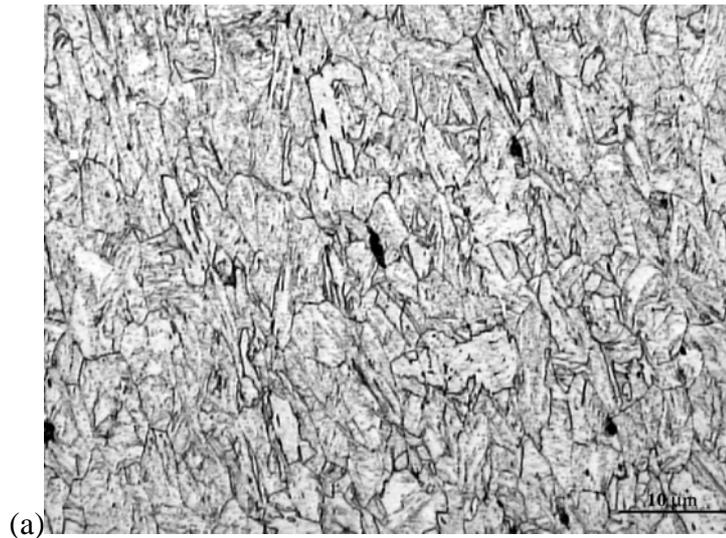


Figura III.15 – Microestrutura da amostra temperada e revenida, submetida a fluência a 600°C / 250MPa. (a) Aumento: 200X; (b) Aumento: 500X; Ataque: Nital 2%.

As figuras III.16 e III.17 apresentam as microestruturas para as amostras envelhecidas de acordo com a tabela III.4. As microestruturas após envelhecimento se constituíram de carbonetos coalescidos com concentração na região dos contornos de grão.

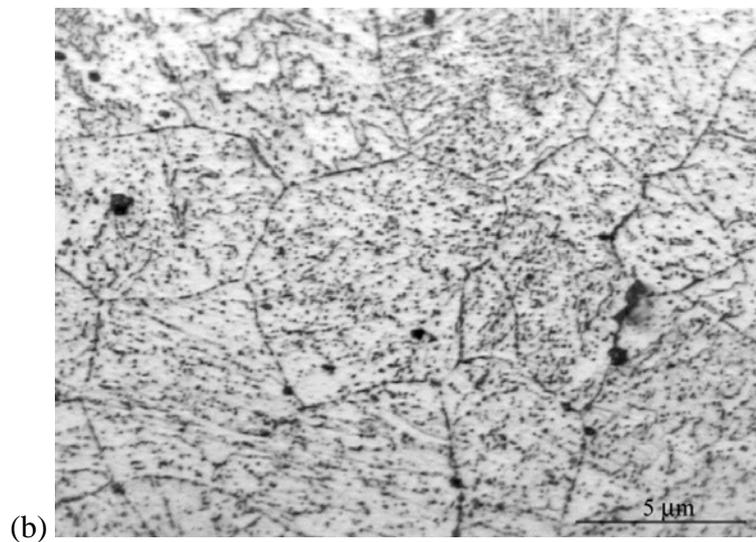
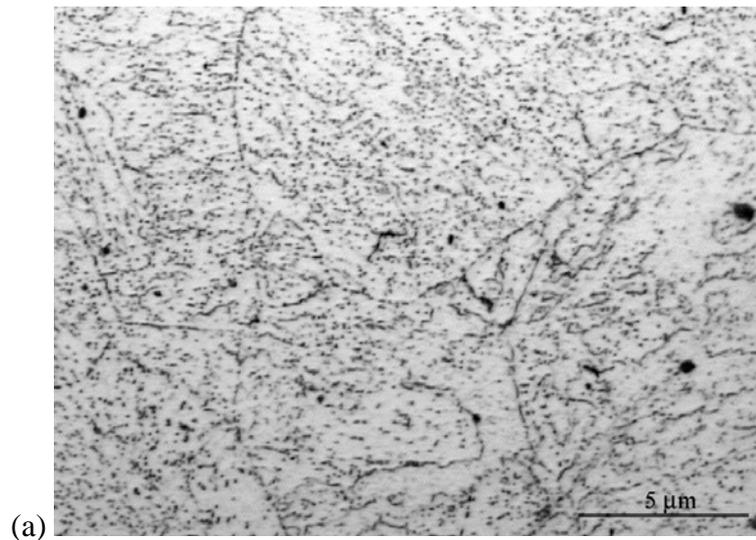


Figura III.14 – Microestrutura dos corpos de prova ensaiados à 600°C e submetidas à 200MPa: Aumento: 500X. Ataque: Nital 2%.

Na figura III.15 é mostrada a microestrutura das amostras temperadas e revenidas submetidas ao ensaio de fluência para temperatura de 600°C e tensão de 250 MPa. Esta microestrutura é constituída por pacotes de martensita com os carbonetos coalescidos e dispersos na matriz.

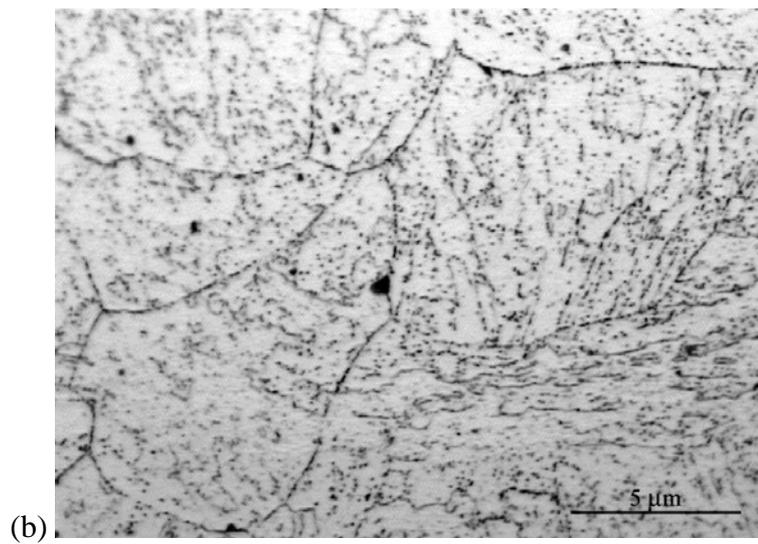
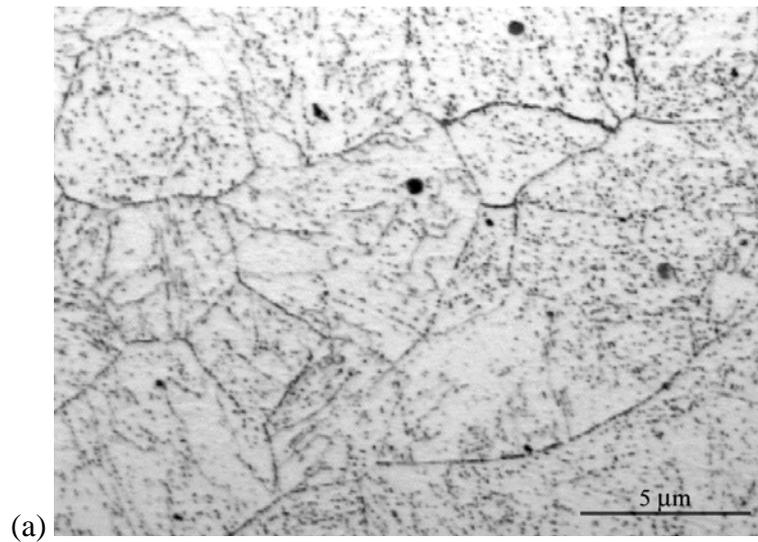


Figura III.13 – Microestrutura dos corpos de prova ensaiados à 550°C e submetidas à 300MPa. Aumento: 500X. Ataque: Nital 2%.

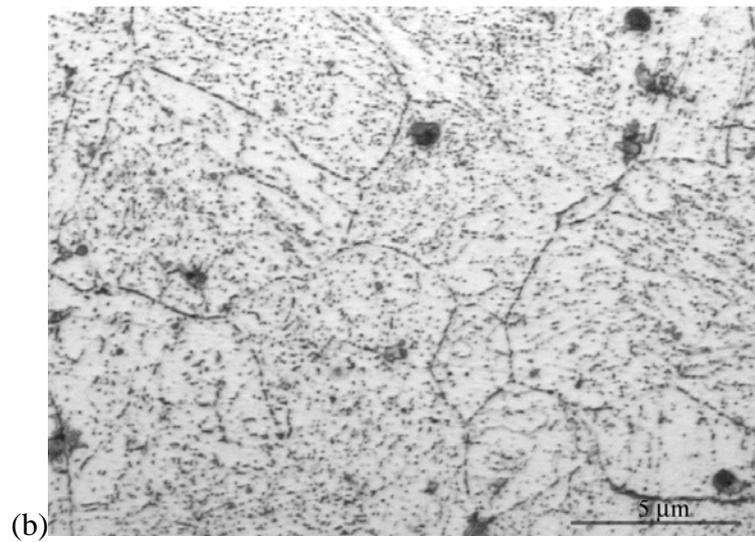
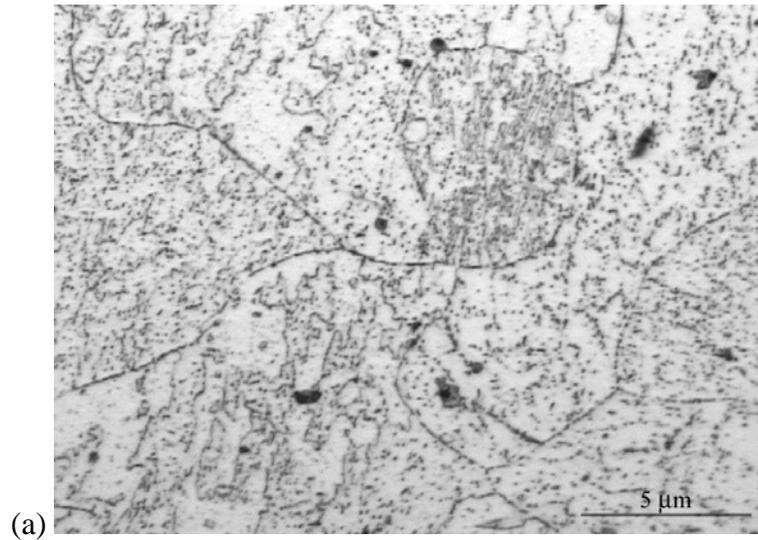


Figura III.12 – Microestrutura dos corpos de prova ensaiados à 600°C e submetidas à 250MPa: Aumento: 500X. Ataque: Nital 2%.

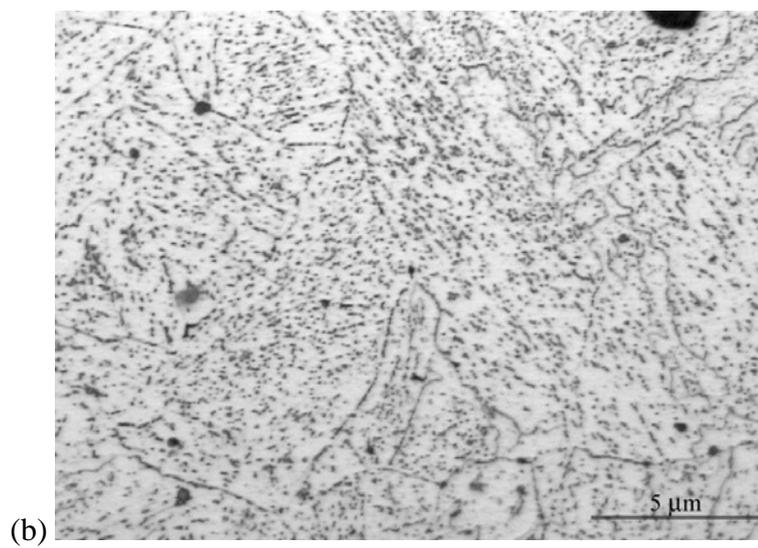
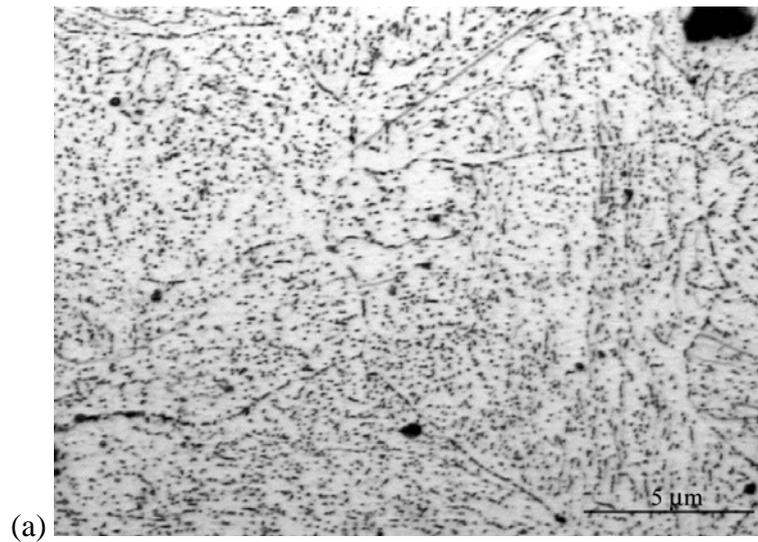


Figura III.11 – Microestrutura dos corpos de prova ensaiados à 650°C e submetidas à 100MPa. Aumento: 500X. Ataque: Nital 2%.

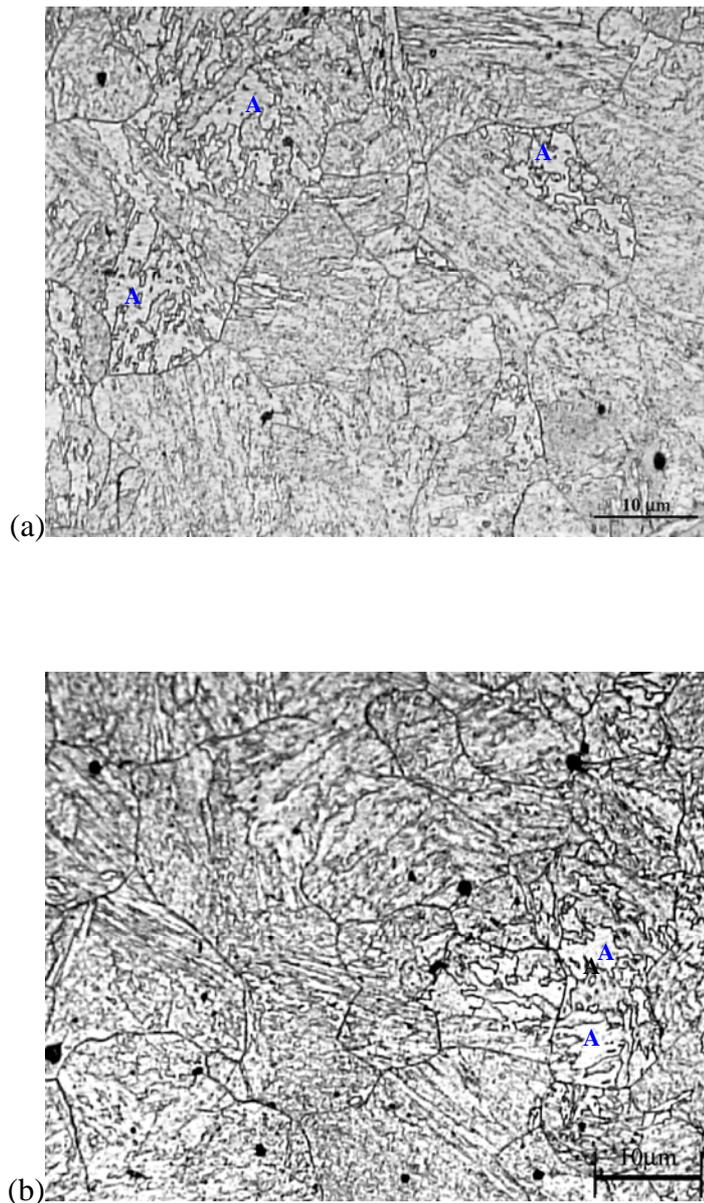
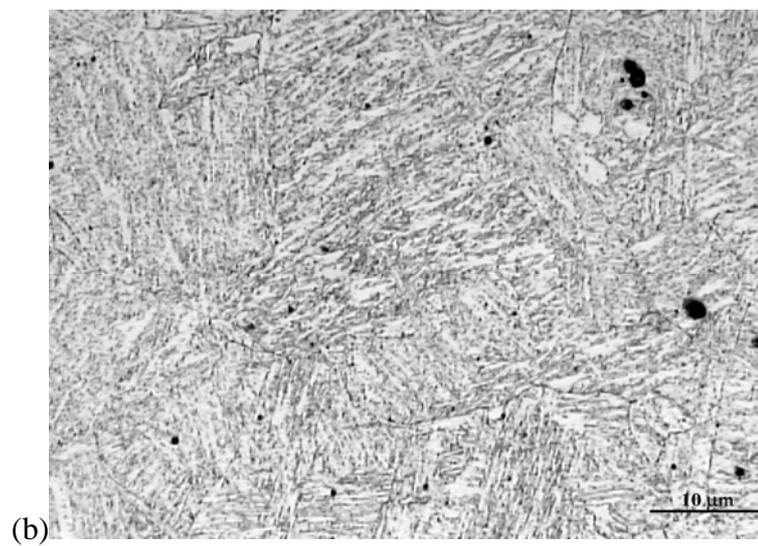
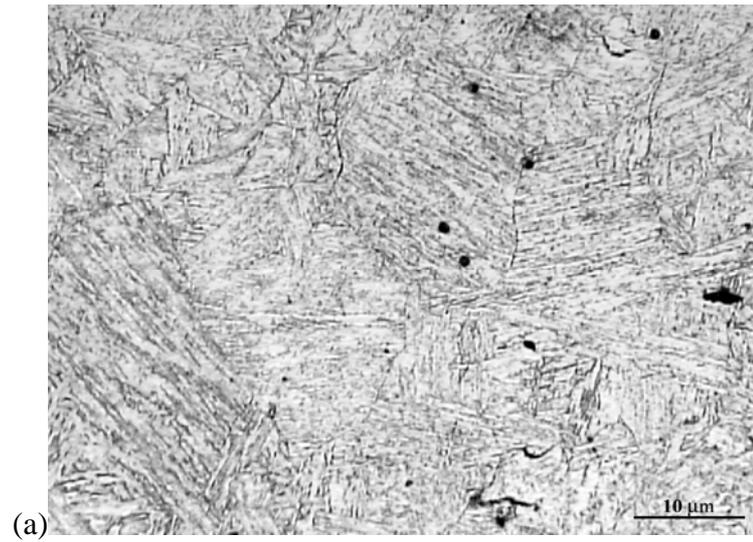


Figura III.10 – Microestrutura da amostra normalizada e revenida - Aumento: 200X. Ataque: Nital 2%.

Algumas amostras normalizadas e revenidas foram submetidas ao ensaio de fluência em condições de temperatura e tensão diferenciadas conforme exposto na tabela III.6. As figuras III.11, III.12, III.13 e III.14 mostram as microestruturas presentes após ruptura nos ensaios de fluência, que se mostraram como bainita com carbonetos pouco coalescidos dispersos na matriz com tendência a aglomeração nos contornos de grão. **Notam-se também algumas inclusões nas amostras.**



**Figura III.9 – Microestrutura da amostra temperada e revenida – Aumento: 200x
– Ataque: Nital 2%**

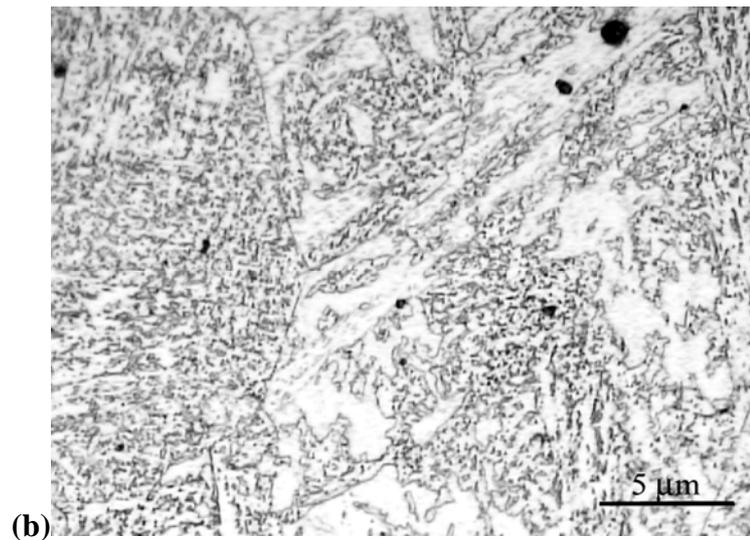
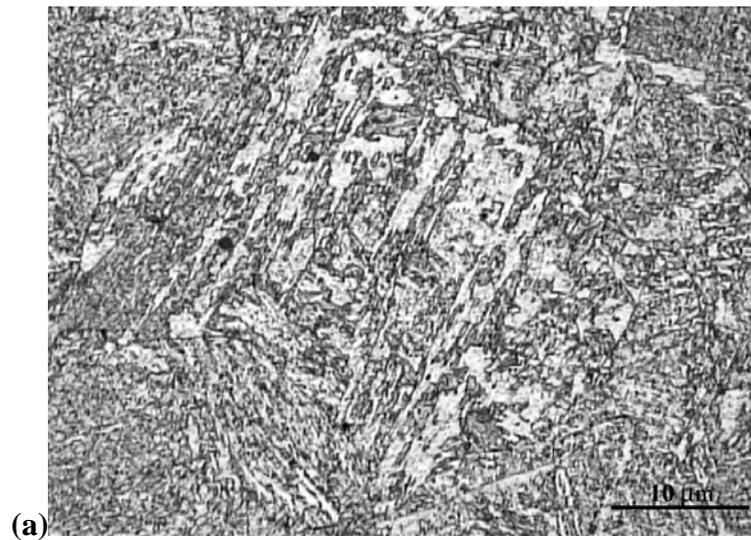


Figura III.8 – Microestrutura da amostra 5: (a) 200X; (b) 500X – Ataque: Nital 2%.

As figuras III.9 e III.10 apresentam as estruturas metalográficas da barra de aço após tratamentos térmicos de têmpera/revenimento e normalização/revenimento respectivamente. A estrutura da amostra temperada e revenida constituiu-se de martensita, enquanto a estrutura da amostra normalizada e revenida era formada por bainita e ilhas de ferrita (indicadas pela letra “A” nas figuras) resultando em um tamanho médio de grão de 15 μ m.

III.3.4. – Microscopia Ótica

Para evidenciar se a estrutura da barra recebida, após o forjamento estava homogênea ao longo do comprimento da mesma, foi realizado um exame metalográfico. Foram retiradas duas amostras, sendo uma da extremidade (amostra1) e outra do meio da barra (amostra5).

As figuras III.7 e III.8 abaixo apresentam os aspectos micrográficos obtidos ao microscópio ótico, para as amostras 1 e 5 respectivamente, em corte de seção transversal, e mostram que o material como recebido era constituído por uma estrutura de ferrita e bainita, homogeneamente distribuída pelo comprimento.

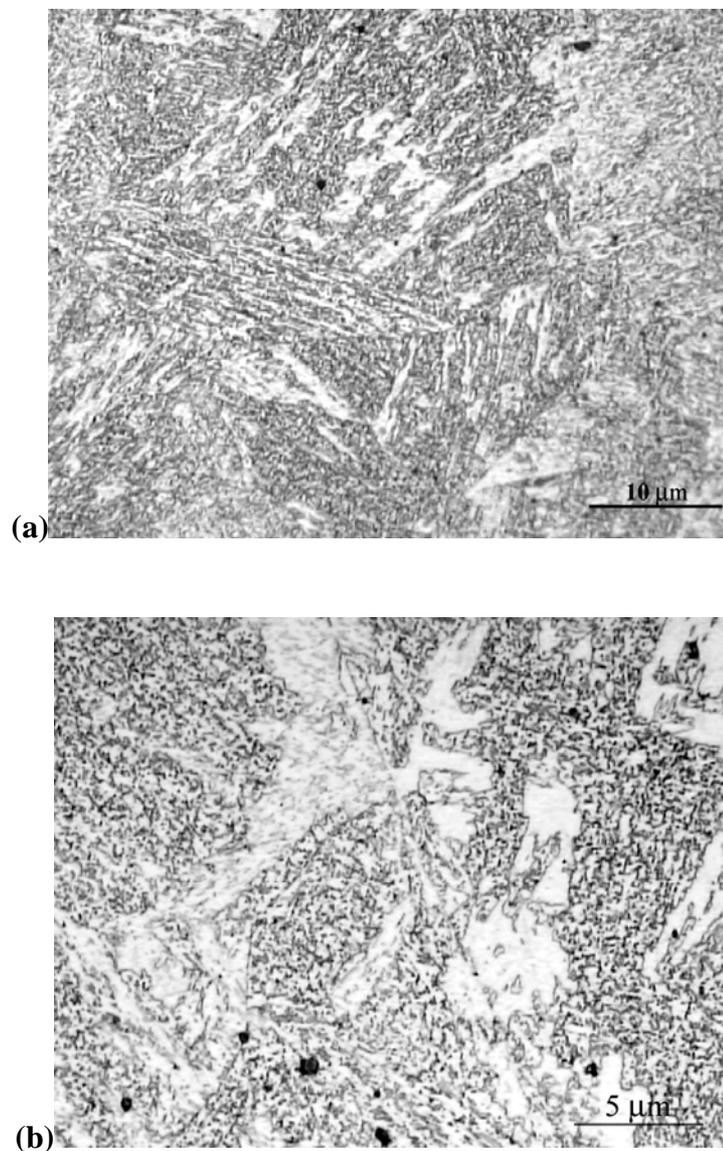


Figura III.7 Microestrutura da amostra 1: (a) 200X; (b) 500X – Ataque: Nital 2%.

III.3.3. – Ensaio de Fluência

A tabela III.7 apresenta os resultados dos ensaios de fluência realizados nas amostras com diferentes níveis de tensões e temperaturas para as condições de tratamentos térmicos sem envelhecimento, enquanto que a tabela III.8 apresenta o resultado para aquelas amostras tratadas e envelhecidas.

Tabela III.7 – Resultados dos ensaios de fluência para as amostras não envelhecidas

Tratamento Térmico das amostras	Condições do Ensaio de Fluência		Tempo de Ruptura (h)	
	Temperatura (°C)	Tensão (MPa)	Amostra 1	Amostra 2
Normalizada e Revenida	650	100	815	821
	600	200	968	958
	600	250	120	136
	550	300	282	278
Temperada e Revenida	600	250	9	9

Tabela III.8 – Resultados dos ensaios de fluência para as amostras envelhecidas

Tratamento Térmico das amostras	Condições do Ensaio de Fluência		Tempo de Ruptura (h)
	Temperatura (°C)	Tensão (MPa)	
Normalizada, Revenida e envelhecida	600	250	1,5
	550	300	1,0
Temperada, Revenida e envelhecida	600	250	0,75
	550	300	0,5

III.3. – Resultados

III.3.1. – Propriedades Mecânicas

Os valores de dureza encontrados para as amostras tratadas termicamente antes e após o envelhecimento, encontram-se na tabela III.5, e os resultados dos ensaios de tração realizados em temperatura ambiente para os corpos de prova nas duas condições de tratamentos térmicos antes e após envelhecimento, estão mostrados na tabela III.6. Os valores se mostraram compatíveis com os esperados para o material estudado neste trabalho, sendo também superiores aos encontrados em literatura para materiais similares.

Tabela III.5 – Resultados de dureza para as amostras tratadas termicamente

Tratamento Térmico	Dureza Vickers (HV)
	HV _{10/15}
Têmpera e Revenimento	198
Normalização e Revenimento	220
Normalização Envelhecimento	187,3
Têmpera Envelhecimento	181,6

Tabela III.6 – Resultado dos ensaios de tração a temperatura ambiente para as amostras tratadas.

Tratamentos Térmicos	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento %
Têmpera/Revenimento	691,40	624,33	14,08
Normalização/Revenimento	711,04	603,30	16,60
Normalização/Envelhecimento	546,29	494,26	10,30

normalizada e revenida, temperada e revenida, normalizada e revenida e envelhecida e temperada e revenida e envelhecida, foram lixadas, polidas mecanicamente e atacadas quimicamente com Nital 2%, sendo algumas delas metalizadas com ouro.

Esta análise foi realizada em MEV Jeol JSM-6460LV com aumentos de 1000, 3000 e 5000X, e o equipamento EDS usado foi NORAN System Six Model 200.

III.2.6.3 – Ensaio de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Foi realizado ensaio em Microscópio Eletrônico de Transmissão para caracterização e identificação dos precipitados existentes no material estudado em função dos tratamentos térmicos realizados e ensaios de fluência.

As amostras foram preparadas através da técnica de réplica de extração, que consiste das seguintes etapas: lixamento, polimento mecânico, ataque químico com Nital 10% para evidenciar a microestrutura. Após estes procedimentos, é realizado um recobrimento da amostra atacada com filme fino de C seguido de corte deste com estilete livre de contaminantes. A amostra é então mergulhada em reagente de Vilella para liberação do filme, e após o tempo necessário deste ataque, imersa em álcool etílico PA para que se desprendam os filmes que contêm os carbonetos que serão observados. Estes filmes serão pinçados através de redes de Cu de 300 mash com 3mm de diâmetro.

O equipamento utilizado para esta finalidade foi o MET Jeol 2100 com aumentos de 12000, 15000, 50000 e 120000X, e o equipamento EDS usado foi NORAN Voyager 4.

III.2.5. – Ensaio de Envelhecimento

Foram realizados ensaios de envelhecimento nas amostras temperadas e revenidas e normalizadas e revenidas. A tabela III.4 apresenta as condições de ensaio para as amostras.

Tabela III.4 – Condições de realização para o ensaio de envelhecimento

Tratamentos Térmicos	Condições de Envelhecimento	
	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Temperada e Revenida	650	1000
Normalizada e Revenida	650	1000

III.2.6. – Metalografia

III.2.6.1 – Ensaio de Microscopia Ótica

Os corpos de prova foram retirados em corte transversal e longitudinal dos corpos de prova submetidos à fluência, próximos do rompimento, sendo submetidos as sucessivas etapas de lixamento, polimento mecânico e ataque químico com Nital 2%, para todas as condições estudadas.

As micrografias foram realizadas em microscópio ótico Olympus BX-60M com aumentos de 100, 200 e 500X.

III.2.6.2 – Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura foi utilizado de maneira complementar ao microscópio ótico para observar os carbonetos. As amostras para as condições

Tabela III.3 – Temperaturas e tensões de ensaios adotadas para os ensaios de fluência

Tratamento térmico da amostra	Temperatura de Ensaio (°C) / Tensão de Ensaio			
	650°C	600°C		550°C
	100MPa	200MPa	250MPa	300MPa
Normalizada e Revenida	2	2	2	2
Temperada e Revenida			2	
Normalizada, Revenida e Envelhecida			1	1
Temperada, Revenida e Envelhecida			1	1

A máquina utilizada para estes ensaios foi AMSLER, e o padrão de montagem dos corpos de prova seguiu conforme mostrado na figura III.6.



Figura III.6 – Esquema de montagem dos corpos de prova na máquina de fluência

III.2.2. – Ensaio de Tração

Realizou-se ensaios de tração a temperatura ambiente em dois conjuntos de corpos de prova, dois para a condição normalizada/revenida e dois para a condição temperada/revenida, para caracterização das propriedades mecânicas do material em função da sua microestrutura inicial.

Para tal, foi utilizada máquina de ensaios de tração Instron modelo 1125, com taxa de deformação de $4,17 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

III.2.3. – Condições dos Ensaio de Fluência

Baseado em resultados experimentais com aços SA 213-T22 e SA 213-T23, foram escolhidas as condições de ensaios utilizadas aqui, de forma que se tornassem possíveis comparações entre esta nova variação da liga e o convencional em uso.

As quantidades de corpos de prova pelas condições adotadas estão mostradas na tabela III.3.

III.2.4. – Ensaio de Dureza

Foram realizados ensaios de dureza Vickers com carga de 10 kgf para a caracterização mecânica do material como recebido, e após todos os tratamentos térmicos e ensaios de fluência.

III.2.1. – Corpos de Prova para os Ensaio de Tração e Fluência

Neste trabalho utilizaram-se apenas corpos de prova convencionais para os ensaios de tração e fluência, de acordo com as dimensões mostradas na figura III.4.

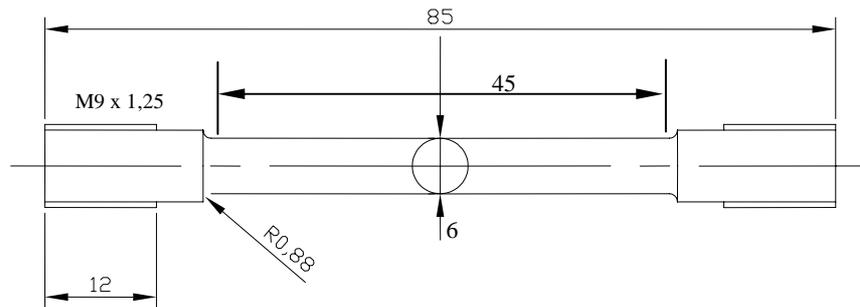


Figura III.4 – Desenho do corpo de prova utilizado para os ensaios de tração e fluência

Para a realização dos ensaios de envelhecimento, os corpos de prova foram encapsulados em ampolas de vidro a vácuo, conforme mostrado na figura III.5, de forma a protegê-los de descarbonetação superficial e oxidação.

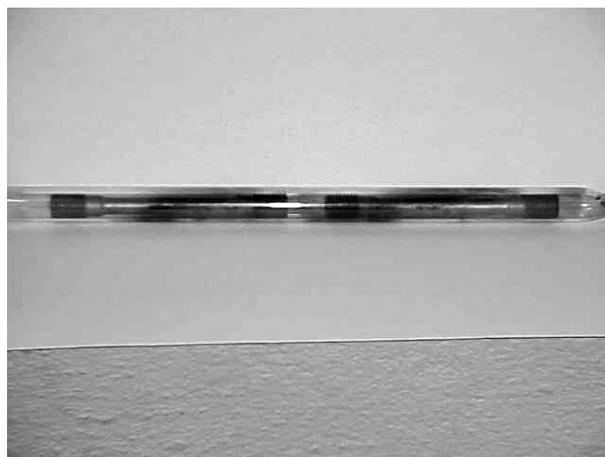


Figura III.5 – Corpos de prova encapsulados a vácuo

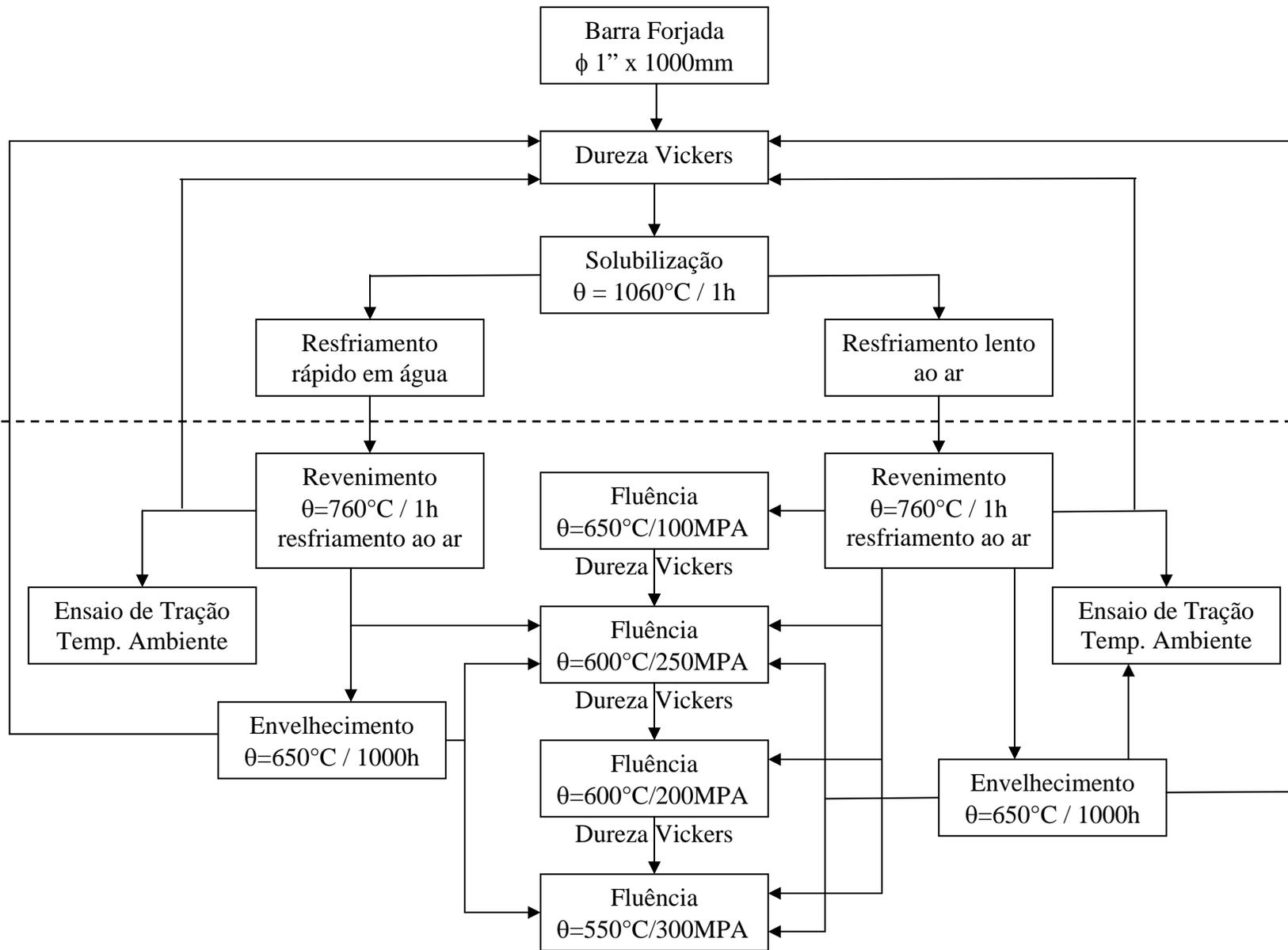


Figura III.3 – Fluxograma dos tratamentos térmicos e ensaios mecânicos propostos.

- Caracterização mecânica e metalúrgica das amostras após tratamentos térmicos, usando metalografia convencional, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), ensaios de tração em temperatura ambiente e dureza;
- Ensaios de envelhecimento a 650°C por 1000h, para simular comportamento em serviço com avaliação microestrutural e mecânica;
- Ensaios de fluência com posterior caracterização microestrutural;
- Caracterização e identificação de fases através da observação de amostras de réplica de extração em MET e análise EDS.

O fluxograma apresentado na figura III.3 abaixo mostra o programa experimental.

neste trabalho em consonância da tradição da designação deste na literatura científica desta classe de aço.

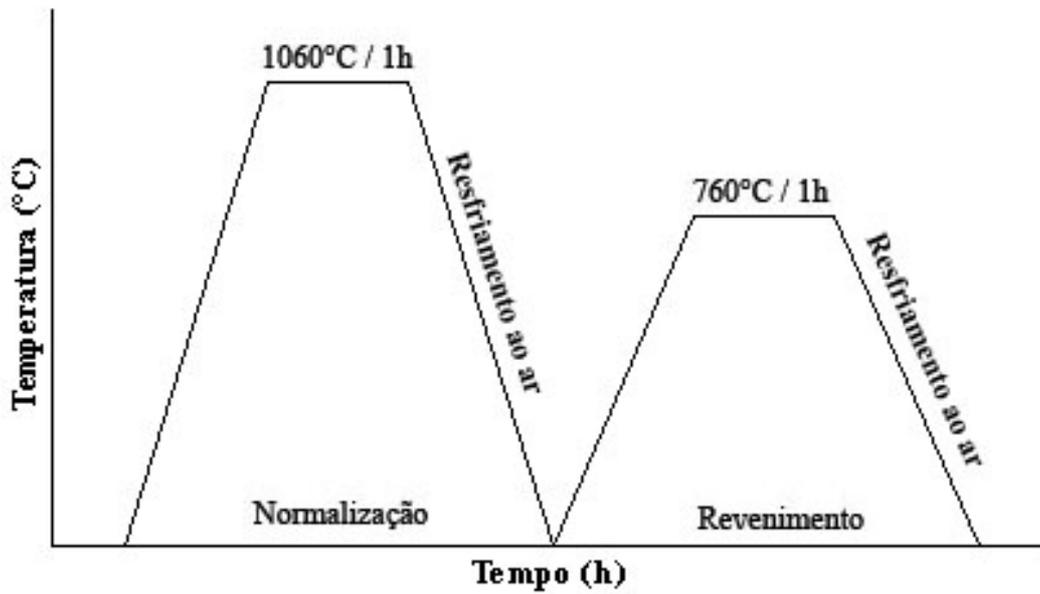


Figura III.1 – Curva de tratamento térmico de normalização e revenimento.

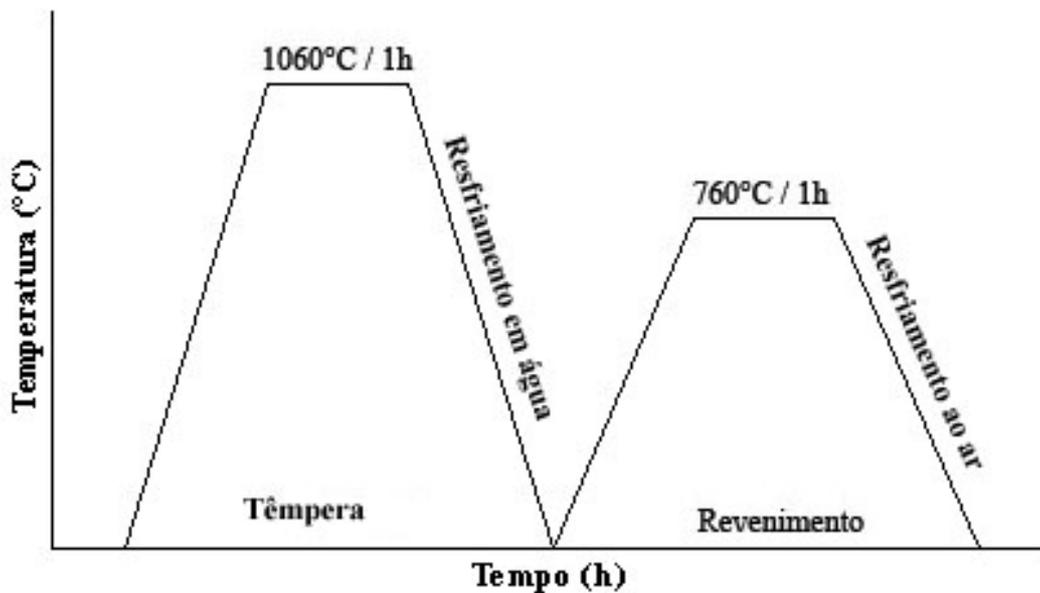


Figura III.2 – Curva de tratamento térmico de têmpera e revenimento.

Inicialmente foram realizados ensaios de dureza e metalografia convencional para caracterizar mecânica e metalurgicamente o material para a condição de como recebido.

Os valores encontrados no ensaio de dureza Rockwell C, para a barra forjada estão na tabela III.2.

Tabela III.2 – Resultados do ensaio de dureza preliminar

Amostra	Dureza Rockwell C
	HRC _{150/15}
1	32,4
2	31,6
3	31,8
4	31,0
5	32,6
6	32,6
7	31,4
8	32,7
9	30,8
10	31,1

III.2. – Planejamento Experimental

Com o intuito de se estudar o efeito de tratamentos térmicos na microestrutura e propriedades do material, foram propostos os ensaios segundo a seqüência descrita abaixo. Cabe ressaltar que de acordo com as faixas ideais de temperatura e tempo de tratamento, demonstradas nos diagramas de tratamentos térmicos para o aço SA213T-23 apresentados por Lundin et al.[1], foram selecionadas as condições de tratamentos térmicos mostradas nas figuras III.1 e III.2. Salienta-se também que o termo “revenimento” utilizado para seqüência de tratamento de normalização será utilizado

III. Materiais e Métodos

III.1. – Aço Fe-3Cr-W(V)

Para o estudo realizado neste trabalho foi fabricado um aço Fe-3Cr-W(V), que é um aço da classe dos ferríticos de baixa liga para trabalhos em altas temperaturas. Foi produzido um lingote de 40 kg, através de fundição em forno elétrico com injeção de argônio. Este lingote foi seccionado e forjado na forma de barras redondas com diâmetro de 1” e comprimento de 1000mm pela ENGEMASA.

Este material foi projetado para ser equivalente ao aço ferrítico 2,25Cr-Mo de classificação SA213-T23 ou JIS STBA24J1, onde a diferença principal reside na substituição parcial do elemento Mo pelo W e seu reduzido teor de C. As composições químicas do material de estudo e do aço SA213-T23 estão apresentadas na tabela III.1.

Tabela III.1 – Composições químicas da liga de trabalho e do aço SA213-T23 (% em peso)

	C	Mn	Si	P	S	Cr	V	Mo	W	B	Nb	Al	N
Aço 1	0,06	0,45	0,2	0,03	0,01	2,5	0,25	0,1	2,6	30ppm	0,05	0,03	0,03
T-23	0,1	0,6	0,5	0,03	0,01	2,6	0,3	0,3	1,75	6ppm	0,08	0,03	0,03

Como já apresentado anteriormente, um teor tido como ótimo de W para as ligas Cr-Mo seria de 2%. Para esta liga optou-se por um valor superior, para compensar a redução no teor de Mo e tentar manter o mesmo efeito em relação à resistência à fluência, limite de ruptura em tração e tenacidade. Como todos estes elementos são fortes formadores de carbonetos, reduziu-se o teor de C, para limitar a quantidade deste além do equilíbrio e evitar retirada do W de solução sólida da matriz com a formação de carbonetos.

A barra foi seccionada em 10 (dez) tarugos iguais com comprimento de 100mm, dos quais foram retirados 02 (dois) corpos de prova convencionais, fazendo um total de 20 (vinte) corpos de prova.

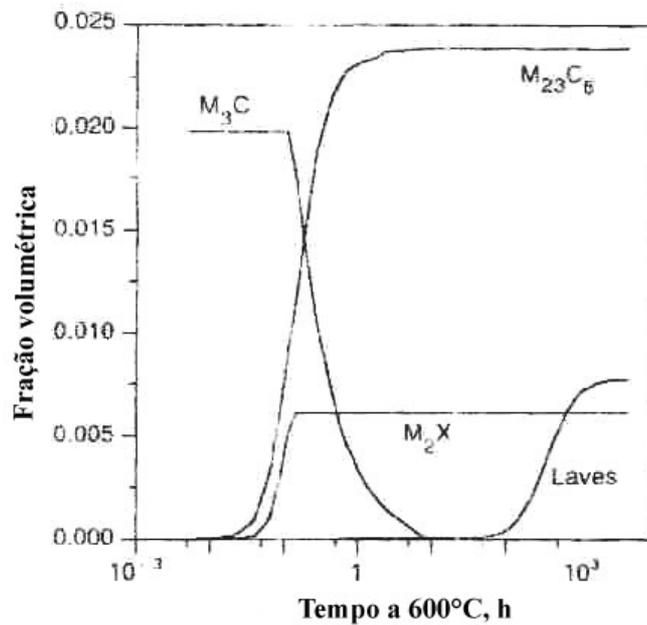


Figura II.19 – Gráfico da evolução dos precipitados em aço NF616 durante envelhecimento a 600°C [28]

As adições de W ou substituição do Mo pelo W aumenta a resistência à fluência em aços 2,25Cr-Mo-W-V-Nb e 9Cr-1Mo-V-Nb-N através de mudanças mínimas nos mecanismos e morfologias de precipitação[5].

Dejun Li et al.[29] investigaram a influência dos mecanismos de endurecimento, principalmente o endurecimento por precipitação nas regiões FGHAZ e CGHAZ de juntas soldadas em aço ferrítico 11Cr-2W. Foi demonstrado, que os ciclos térmicos do processo de soldagem podem acarretar rápida degradação em condições de fluência em períodos de 0 até 2500h. Isto ocorre em função do rápido crescimento do precipitado $M_{23}C_6$ após os tratamentos térmicos pós-soldagem e o seu coalescimento durante o envelhecimento, e também do crescimento da fase Laves, que para o referido período de tempo reduz tanto o endurecimento por solução sólida quanto por precipitação.

A análise das informações disponíveis na literatura científica sobre o efeito do W na evolução da microestrutura e no comportamento mecânico desta classe de aços mostra que são ainda necessários estudos sistemáticos no sentido de uma melhor caracterização da evolução dos precipitados sob condição de serviço e a influência nas propriedades em temperaturas elevadas.

É sabido que a adição de tungstênio em aços ferríticos baixa liga, induz um endurecimento secundário com a precipitação do carboneto de W. Entretanto como a difusão de W em ferro- α , é um processo lento, na presença de Mo e V, os carbonetos de Mo e V precipitam preferencialmente. Desta forma, o W permanece em solução promovendo o endurecimento por solução sólida. Tanto o limite de escoamento quanto à tensão de ruptura aumentam com a adição de W. Entretanto este aumento do teor de W nos aços reduz a tenacidade, nas condições revenida e envelhecida[1]. Considerando a tensão de ruptura em fluência, resistência à tensão e tenacidade, o teor ótimo de W é de aproximadamente 2%[1].

Quando o teor de Cr é elevado (9-12%), a quantidade de precipitados aumenta durante o ensaio de fluência. Os precipitados são principalmente do tipo $M_{23}C_6$ e fase Laves (Fe_2W). O precipitado $M_{23}C_6$ dissolve W e é normalmente disperso no interior do grão. A fase Laves se precipita tanto no interior como no contorno de grão[5].

A precipitação da fase intermetálica de Laves ocorre durante exposição à fluência ou envelhecimento isotérmico a $600^{\circ}C$. O efeito da presença de fase Laves na estabilidade microestrutural destes aços não é totalmente compreendida[5].

Estudos anteriores mostraram que as partículas da fase Laves nucleiam e crescem relativamente rápido durante as primeiras 10.000h para 600 e $650^{\circ}C$. A precipitação da fase Laves promove a diminuição do W em solução sólida, reduzindo o endurecimento por solução sólida promovido pela presença deste elemento. Por outro lado, as partículas da fase Laves contribuem para o endurecimento por precipitação. Logo o efeito da precipitação desta fase na resistência à fluência dos aços 9-12% Cr-W depende da competição entre os dois mecanismos de endurecimento.

Em seu estudo Badeshia et al.[28], traçou gráfico evolutivo dos precipitados em um aço 9Cr-0,5Mo-2W-V-Nb (NF616), durante condição de envelhecimento a $600^{\circ}C$, conforme visto na figura II.19 a seguir, onde se verifica o rápido crescimento na fração volumétrica do precipitado do tipo $M_{23}C_6$, a rápida estabilização do precipitado do tipo M_2X , e a precipitação da fase Laves para períodos de até 1000h, no qual ocorre o desaparecimento dos precipitados do tipo M_3C .

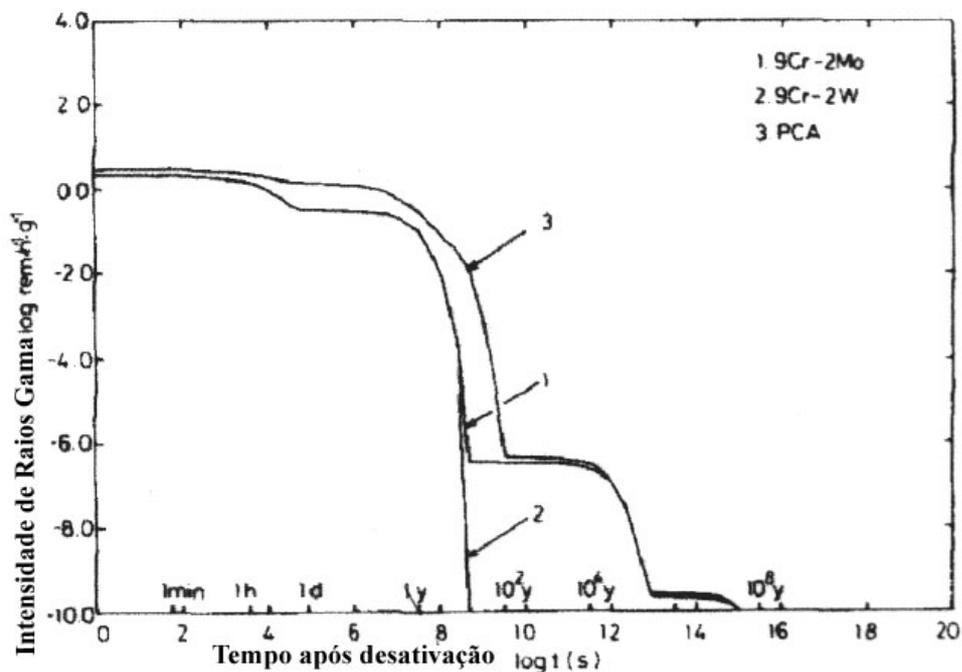


Figura II.18 – Comparação da redução da carga radioativa residual entre aços ferríticos comerciais e um aço ferrítico modificado (FIRD) [26]

Devido ao fato das propriedades do W serem similares às do Mo, novos aços ferríticos do tipo Fe-3Cr-W(V), têm sido desenvolvidos em substituição aos aços comerciais 2,25Cr-Mo (SA213-T22).

Acredita-se que este novo aço, tenha um limite de ruptura e uma resistência à fluência cerca de 50% maior do que os atuais valores dos aços SA213-T22, além de menor temperatura de transição dúctil-frágil com maior patamar de energia absorvida por impacto, grande facilidade de tratamento térmico, com fortes possibilidades de não se necessitar de tratamentos pré e pós-soldagem.

As novas ligas Fe-3Cr-W(V), possibilitarão uma redução da ordem de 30 a 50% na espessura de componentes; desenvolvimento de processos de fabricação mais econômicos, e menos etapas de soldagem. Se houver necessidade de tratamento térmico pós-soldagem, os ciclos de tratamentos serão mais rápidos. Por tais motivos, o Departamento de Energia dos EUA espera uma economia de energia de aproximadamente 20 trilhões BTU/ano e uma economia de custos da ordem de U\$237 milhões/ano para a perfeita implementação destas novas ligas em componentes de reatores químicos [27].

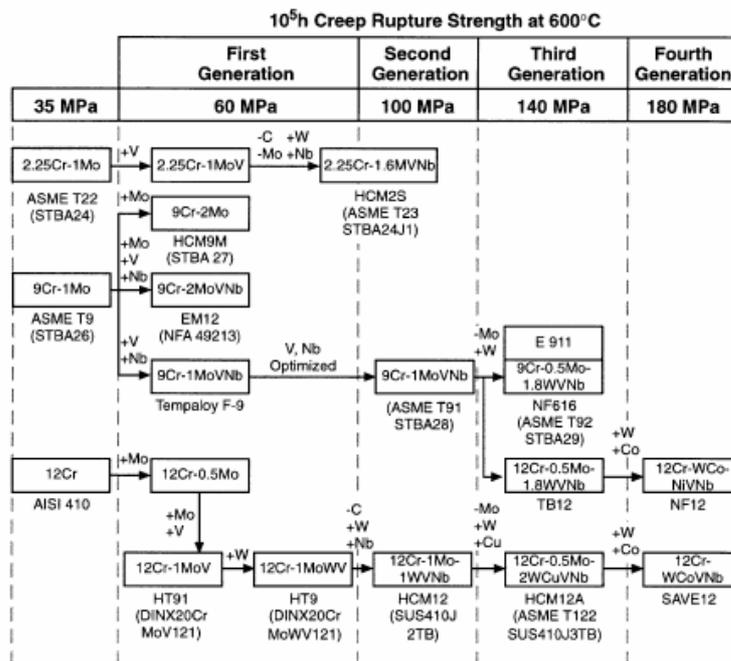


Figura II.17 – Quadro evolutivo dos aços ferríticos Cr-Mo-W[25]

A primeira categoria de aços (FIRD) encontra aplicações nas usinas nucleares, já que um dos grandes problemas ambientais que estas encontram é o despejo de rejeitos. Os componentes dos reatores, quando extinguem sua vida útil, não podem ser descartados de princípio, devido ao tempo que a carga radioativa permanece ativa neles. A simples substituição de elementos de liga pode reduzir este tempo, dado que determinados elementos têm baixa ativação, ou seja, perdem de forma mais rápida esta carga radioativa [26].

Os elementos mais indicados para estas ligas, segundo estudos, são: W, V, Ti entre outros, a fim de substituir os comercialmente utilizados Mo, Nb, Co. Abaixo, a figura II.18 apresenta um gráfico comparativo da redução da carga radioativa em função do tempo entre os aços comerciais indicados neste gráfico pelos números 1 e 3 e um aço 9Cr-2W proposto indicado pelo número 2. Vê-se que o aço FIRD proposto tem uma redução de carga radioativa mais acentuada do que os comerciais.

detrimento dos carbonetos $M_{23}C_6$. A adição de W estabiliza o carboneto $M_{23}C_6$, devido a sua fraca tendência à formação do precipitado do tipo M_6C .

II.2. – Desenvolvimento de Aços Cr-W

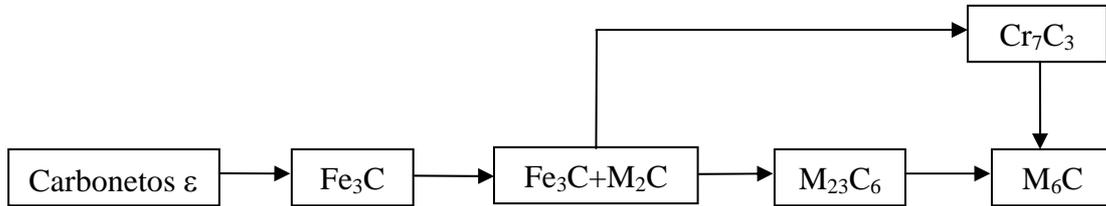
As pesquisas realizadas em vários países em parcerias entre o setor público e as indústrias de geração de energia com combustível fóssil e petroquímicas, estão focalizadas na determinação da vida remanescente de componentes em utilização por tempos prolongados, ou seja, inspeção, determinação de danos, reparos e em uma escala não menos prioritária, na substituição do material destes componentes por outros mais avançados[24].

Como exemplo, pode-se citar o desenvolvimento de materiais avançados no Japão sob supervisão do Instituto de Pesquisa em Energia Elétrica. Ligas como os aços modificados (adições de W, V): 2,25 Cr denominado SA213-T23, 9 Cr denominado T92 e 12 Cr denominado T122, já receberam codificação da ASME e por isto estão sendo utilizados para substituir os até então usados T11, T22 e aços inoxidáveis austeníticos como 304H e 321H. Pode-se verificar pela figura II.17, um diagrama da evolução dos aços ferríticos em função da resistência à fluência de 35 a 180 MPa.

Estes aços ferríticos avançados são baseados na substituição parcial ou total do Mo pelo W e são candidatos para a construção de sistemas de tubulações e coletores para serviços em temperaturas superiores a 600°C. Porém, estudos mais rigorosos são necessários para promover completo entendimento e domínio da complexa constituição metalúrgica, antes que a sua aplicação em serviços sujeitos à condições de fluência de longa duração possa ser garantida. Os estudos têm se concentrado nos novos aços FIRD (Fast Induced Radioactive Decay) e nos novos aços ferríticos Fe-3Cr-W(V)[24].

seguir. Neste caso os autores consideram que o M_2C pode evoluir diretamente para o M_6C na fase ferrita.

Bainita ou perlita:



Ferrita (formada da solução sólida):

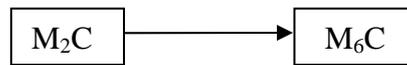


Figura II.16 – Esquema de precipitação proposto por Baker e Nutting[19]

Ainda para este aço, Klueh e Swindeman [20] observaram por difração de raios-X que os precipitados finais eram do tipo M_7C_3 , embora estudos de EDS tenham indicado a presença de Mo_2C . O precipitado M_7C_3 é comum nas estruturas bainíticas conforme demonstrado por Baker e Nutting [19], figura II.16, e mais recentemente por Hipsley[21], e Pilling e Ridley[22]. De acordo com estes autores, os precipitados M_7C_3 geralmente são precedidos por Mo_2C , e no caso de aços revenidos, por Mo_2C e provavelmente M_3C . embora isso não seja consenso da literatura.

Klueh e Swindeman[20] ainda observaram que, adicionando V, Ti e B, os precipitados eram mais finos, e constituídos por V com presença significativa quantidade de Mo e em alguns casos também Ti. O precipitado poderia ser carboneto de V ou um carboneto do tipo MC. Foi constatada ainda a presença em maior quantidade do precipitado do tipo $M_{23}C_6$, e também do tipo M_7C_3 . A existência do carboneto tipo MC pode afetar a resistência à fluência em longo tempo de exposição deste aço. Como o Ti também forma este tipo de carboneto, e a quantidade deste elemento era reduzida, ele pode ter estabilizado esta forma.

Segundo Liu e Fujita [23], a perda de resistência à fluência em longa duração nos aços Cr-Mo, deve-se à rápida formação e coalescimento do carboneto M_6C , em

II.1.4 – Precipitados nos aços Cr-Mo

Segundo Andrews[18], de acordo com a composição química dos aços, determinados carbonetos e nitretos podem se formar na matriz durante os tratamentos térmicos de normalização e revenimento ou têmpera, ou podem se formar durante sua utilização em temperaturas elevadas, podendo ser desta forma em um determinado momento de sua vida útil em operação, produtos finais estáveis ou estágios intermediários em evolução. Possíveis precipitações e seqüências de reações para tipos particulares de aços têm sido descritas na literatura. Andrews, em 1959, sugeriu um esquema geral que envolve quatro caminhos principais, como mostrado na figura II.15 abaixo.

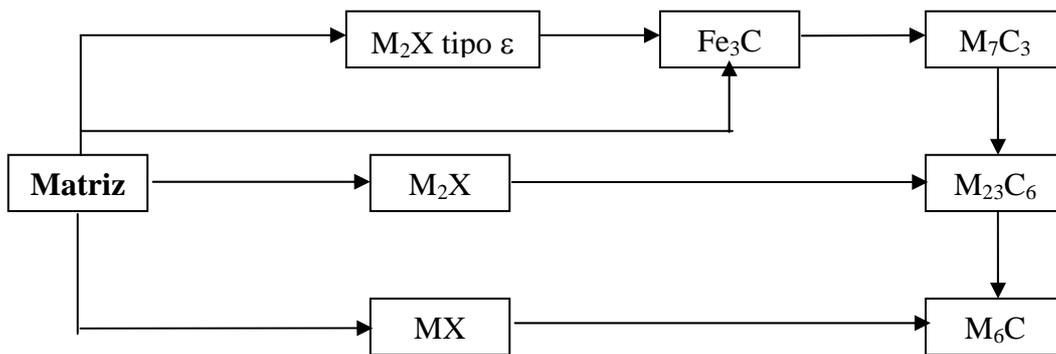


Figura II.15 – Esquema de precipitação proposto por Andrews[18]

Nota-se que a formação inicial é de carbonetos do tipo M_2X tipo ϵ ou M_2X ou MX ou ainda Fe_3C . A partir daí, com o tempo de exposição a temperaturas elevadas, ocorre a evolução de outros tipos de precipitados tendo como estágio final a formação de precipitados do tipo M_6C . Deve-se destacar o fato de que uma fase não necessariamente precisa ser nucleada a partir da fase anterior; as fases podem coexistir durante um período de tempo ou pode haver uma nucleação independente. Pesquisas vêm indicando que tempos de exposição longos a temperaturas e pressões elevadas, levam a precipitação de carbonetos do tipo M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e M_6C .

Baker e Nutting[19] mapearam a seqüência de mudanças em carbonetos no aço 2,25Cr-1Mo normalizado e revenido conforme mostram os esquemas da Figura II.16 a

O aumento da tensão de ruptura em fluência do aço ao W está relacionada principalmente ao endurecimento por solução sólida. Embora os limites de escoamento e de ruptura aumentem com o teor de W, a tenacidade é reduzida para as condições revenida e envelhecida[1]. A figura II.14 mostra que um teor de aproximadamente 2% de W nos aços Cr-Mo, otimiza a tensão de ruptura em fluência.

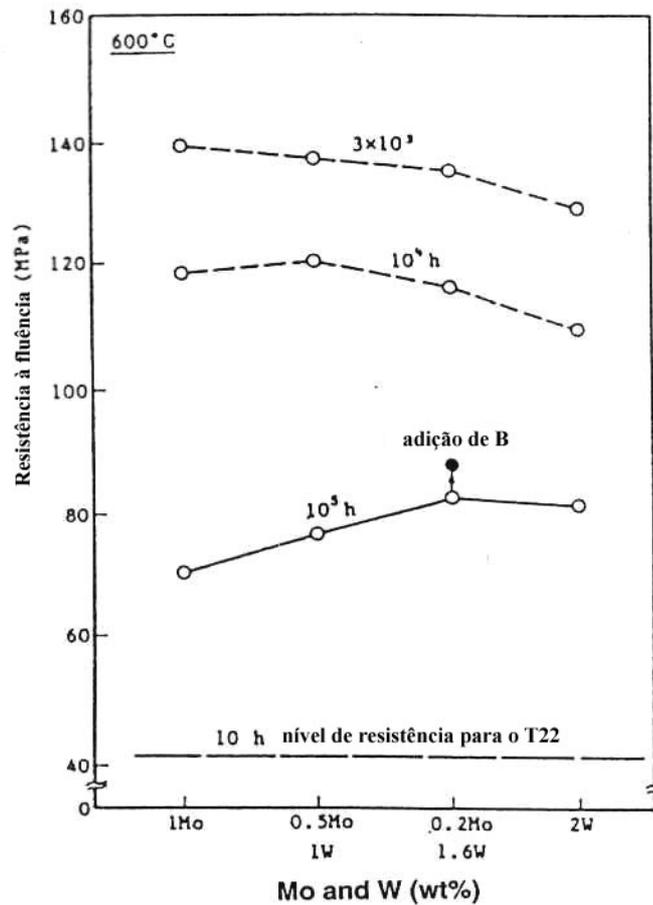


Figura II.14 – Resistência à ruptura em fluência a 600°C extrapolada, em termos da combinação Mo-W[17]

A quantidade de precipitados aumenta durante os ensaios de fluência. Os precipitados são principalmente $M_{23}C_6$ e fase Laves. O precipitado $M_{23}C_6$ é rico em W e disperso nos grãos da matriz, enquanto que a fase Laves precipita nos contornos de grão e dentro dos grãos da matriz[1].

O titânio é adicionado com o intuito de estabilizar carbonetos, além da desoxidação e do aumento da resistência, este último promovido pelos precipitados finos e estáveis o que dificulta o processo de coalescimento com a respectiva perda de resistência à fluência.

O boro aumenta a temperabilidade dos aços, mas deve ser utilizado junto à adição de Ti para que não haja formação do nitreto de boro. O boro também aumenta a estabilidade dos contornos de grão devido a sua influência nos carbonetos $M_{23}C_6$, impedindo seu coalescimento[15]. Um percentual de 0,002% deste elemento retarda a transformação da ferrita poligonal que foi nucleada nos contornos de grão da austenita, o que permite a formação de martensita, bainita ou uma mistura das duas fases com menores taxas de resfriamento, da ordem de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Este efeito está mostrado na figura II.13 onde verifica-se que o cotovelo de formação ferrítica é deslocado para a direita do gráfico[4]. A influência do boro na resistência à fluência é indireta e depende do tipo e quantidade dos outros elementos de liga no aço[1].

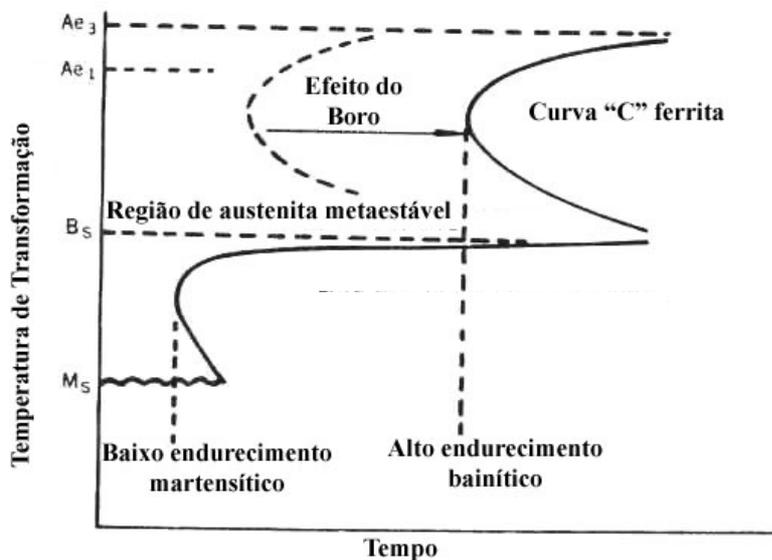


Figura II.13 – Esquema mostrando efeito do B na transformação isotérmica de aço com 0,5%Mo.[4]

O W é um forte formador e estabilizador de carbonetos, que demonstra grande potencial para a substituição do Mo. Em aplicações nucleares foi demonstrado que a referida substituição, aumenta a resistência à radiação, reduzindo a energia de ativação dos componentes confeccionados em aços Cr-W[15].

escoamento 0,2% e resistência à tração para tempos de 8h, 26h e 36h de tratamento térmico pós-soldagem à 690°C, como função dos teores de V para um aço 3Cr-1Mo-V-Ti-B. As concentrações de V variaram de 0,07 até 0,31%, e o gráfico mostra que os valores de escoamento e resistência em temperatura ambiente cresceram continuamente com os teores de V. O maior efeito de endurecimento do V está no intervalo de 0,24 até 0,31% deste elemento[1].

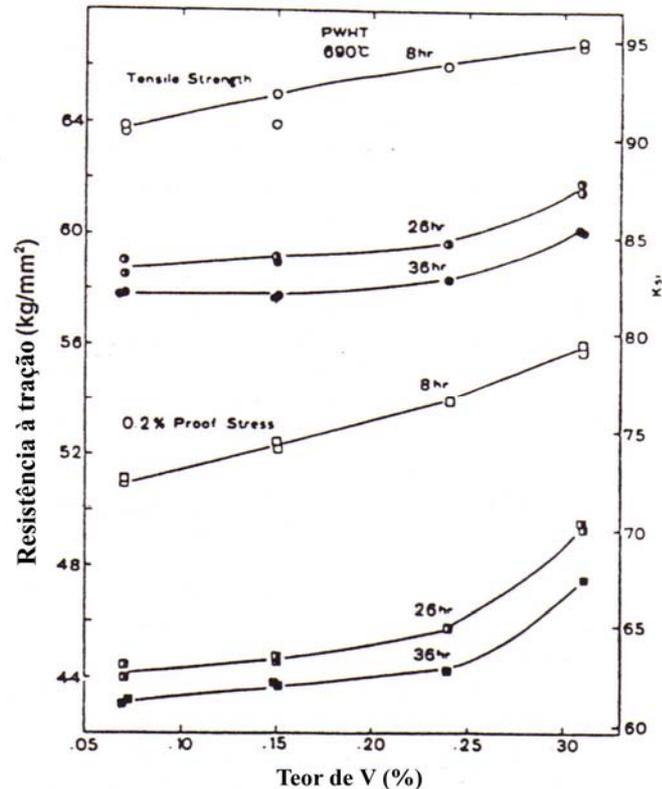


Figura II.12 – Efeito de teor de V no limite de ruptura e no limite de escoamento de aço 3Cr-1Mo-V-Ti-B[1]

Nos aços Cr-W, o aumento na concentração de V afeta a microestrutura dos aços, pois reduz o tamanho de grão primário de austenita e aumenta o número de precipitados diminuindo seu tamanho. As maiores variações ocorrem entre valores de 0,1 até 0,25% V. Os precipitados são principalmente V_4C_3 , mas também aparecem os precipitados dos tipos M_3C e M_7C_3 . [14]

O V e o Nb têm um efeito combinado na resistência à fluência em aços 12Cr-1Mo-1W- V-Nb. Nitretos de V finamente dispersos foram observados e contribuíram para a melhora da resistência à fluência em longa duração, sendo os teores ótimos de V e Nb de 0,25% e 0,05 à 0,10% respectivamente[1].

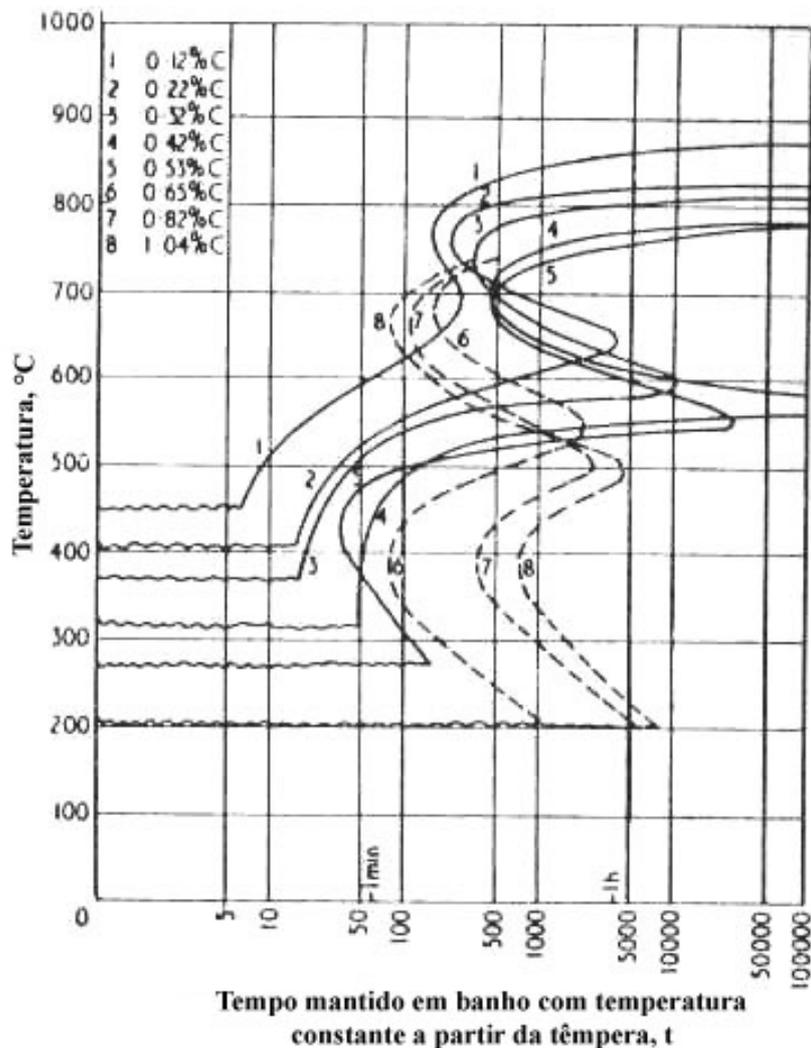


Figura II.11 – Efeito do C no diagrama de transformação isotérmica do aço 1Cr-0,5Mo-B [4]

Resultados de pesquisa mostra que a adição de uma pequena quantidade de Nb pode elevar a resistência à alta temperatura dos aços ferríticos já que o NbC necessita de temperaturas muito elevadas para dissolver[13], como a 1050°C. Se durante um tratamento de normalização nesta temperatura todos os NbC dissolverem, ocorre o crescimento de grãos, causando uma redução na tenacidade.

O V é adicionado com o intuito de reter o C prevenindo a precipitação do Mo na forma de Mo₂C, e além disto, o carboneto de V (V₄C₃) aumenta a resistência em aços ferríticos resistentes ao calor. A figura II.12 apresenta um gráfico do limite de

Embora tenha efeito negativo no endurecimento por solução sólida, a precipitação dos carbonetos de Mo pode compensar essa diminuição do elemento em solução e aumentar a resistência à tração[1].

O carbono tem efeito importante na resistência à fluência, já que as propriedades mecânicas em altas temperaturas dependem da relação endurecimento por solução sólida e endurecimento por precipitação, e como nos aços Cr-Mo, tanto Cr quanto Mo tem grande afinidade com o C, formam-se carbonetos. Isso é verdade também para outros elementos de liga como V, W, Ti e Nb.

Aumentar a quantidade de C pode trazer prejuízos em termos do endurecimento dos aços, já que elevando a temperatura leva-se a aceleração do crescimento dos carbonetos, e ao empobrecimento da matriz que perde elementos de liga que alimentam este crescimento, bem como prejuízos em termos de soldabilidade. Outra limitação para um alto do teor de C nos aços bainíticos, é que este em conjunto com o aumento dos elementos de liga, retarda a reação bainítica. Conseqüentemente, forma-se martensita com taxas de resfriamento mais lentas. Além disto, com a elevação do teor de carbono, os aços tornam-se hipereutetóides e junto com o efeito da adição de B, aceleram a reação perlítica, ou seja, com o aumento do teor de C o cotovelo da reação perlítica é deslocado para a esquerda do gráfico enquanto o cotovelo da reação bainítica é deslocado para a direita do gráfico conforme é demonstrado na figura II.11[4].

A adição de nióbio é realizada para refinar o tamanho de grão, estabilizar a microestrutura e aumentar a resistência em temperaturas elevadas. Devido à estabilidade dos carbonetos de Nb em temperaturas elevadas, a degradação microestrutural durante a fluência é lenta.

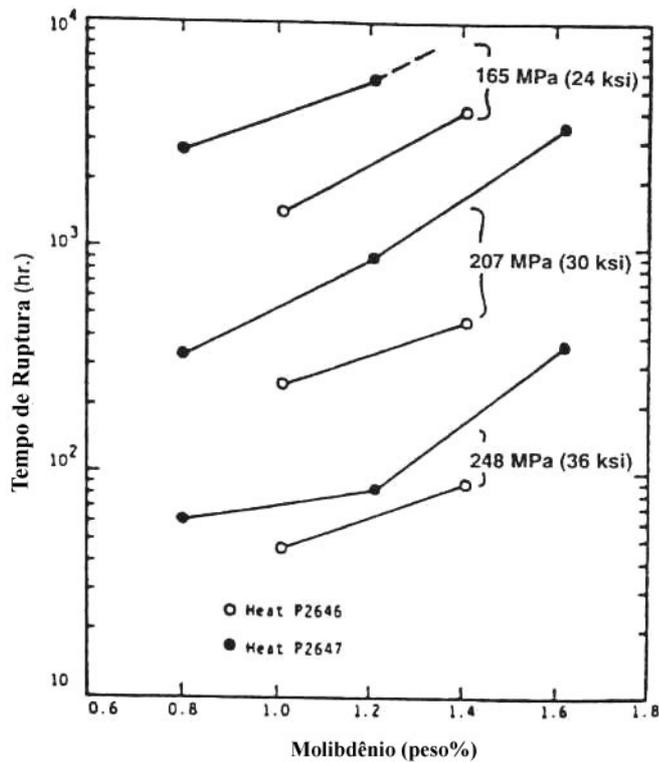


Figura II.10 – Efeito do Mo na resistência à fluência para tensões fixas e temperatura de 538°C para aço 3Cr-Mo[1]

Em solução sólida, os átomos de Mo têm uma afinidade por elementos de liga intersticiais superior à do Cr e por tal motivo seu papel no mecanismo de endurecimento por solução sólida é muito maior[12]. Em aços ferríticos a presença de 1% de Mo é efetivo para saturar a atmosfera de discordâncias[2]. Dois efeitos que reduzem o endurecimento por solução sólida podem ocorrer. Primeiro, em presença de quantidade significativa de P e/ou arsênico, o Mo segrega com estes elementos ao longo dos contornos de grão, reduzindo a concentração do Mo da matriz e conseqüentemente reduzindo seu efeito no endurecimento por solução sólida. Pode ocorrer também a precipitação de Mo, já que este é um forte formador de carbonetos. Esta precipitação seria limitada apenas pela quantidade de C presente no aço acima do limite de solubilidade. Isto sugere que a precipitação de carbonetos poderia ser controlada limitando-se a concentração de C no aço. Outra alternativa é adicionar outros elementos com afinidade ao C maior do que o Mo tais como Ti, Nb ou V[1].

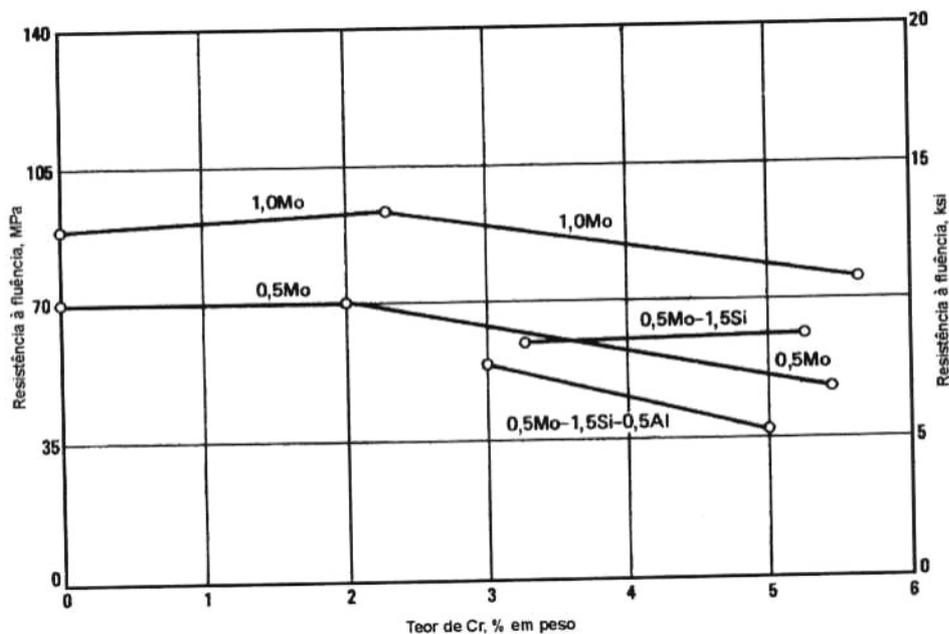


Figura II.9 – Efeito do teor de Cr na resistência à fluência (tensão para produzir uma taxa mínima de fluência de 0,0001% por h) em série de aços contendo quantidades de Mo, Si e Al à 540°C.[3]

Se presente em aços ao Mo (0,5 até 1,0% Mo), o Cr é efetivo no endurecimento se permanecer em quantidades que variam de 1,0 até 2,5%[3]. Mesmo com a redução na tensão de ruptura e resistência à fluência, o aumento no percentual de cromo (5 a 12%) é interessante para algumas aplicações, já que traz uma considerável melhora na resistência à corrosão.

O molibdênio é um elemento estabilizador de carbonetos e previne a grafitização. O Mo aumenta a resistência à fluência tanto quando está presente em solução sólida quanto na forma de precipitados. A figura II.10 mostra o tempo de ruptura em fluência para valores de tensão constantes, como função dos teores crescentes de Mo. O aumento da concentração de Mo de 0,8 até 1,6% em peso eleva a resistência à tração destes[1].

Tabela II.3 – Composição química dos aços Cr-Mo usados para construção de caldeiras.[11]

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

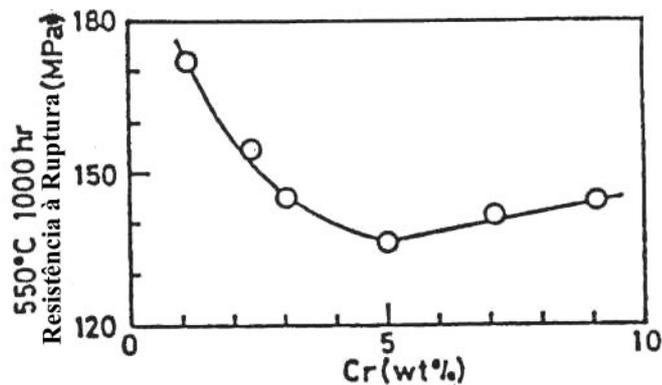


Figura II.8 – Efeito do teor de Cr na resistência à fluência em aço Cr-1Mo a 550°C[11]

Quando adicionado em grandes quantidades nos aços Cr-Mo, o Cr geralmente reduz a resistência à fluência conforme apresentado na figura II.9, tanto para teores de Mo de 0,5 ou 1%. Esse resultado mostra um comportamento diverso daquele apresentado na figura II.8.

A maioria dos elementos de liga usados nos aços cai na segunda categoria uma vez que formam carbonetos e podem em pequenas concentrações, entrar em solução sólida na cementita e também na ferrita. Em concentrações mais elevadas, a maioria formará carbonetos de liga que são termodinamicamente mais estáveis do que a cementita. O manganês, o cromo, molibdênio, vanádio, titânio, tungstênio e nióbio são exemplos típicos[10]. A quantidade de carbonetos é fundamentalmente determinada pelo teor de carbono no aço. Alguns elementos, em especial o titânio, o tungstênio e o molibdênio, produzem um substancial endurecimento por solução sólida da ferrita.

Na terceira categoria há um pequeno número de elementos que entram predominantemente na fase carboneto. O nitrogênio é o mais importante destes elementos e forma carbonitretos com o ferro e com outros elementos de liga. Contudo, na presença de certos elementos fortes na formação de nitretos, caso do titânio e alumínio, podem ocorrer separadamente nitretos[10].

Para o caso dos aços ferríticos em questão, os elementos de liga principais são: C, Cr, Mo, W, V, B, Nb, Ti, Si e Mn[3].

A tabela II.3 mostra a composição química dos aços ferríticos utilizados atualmente para a construção de caldeiras, dos quais pode-se destacar os aços SA213-T22 e o T91, por serem largamente usados no Brasil.

O efeito do cromo no aumento da resistência à fluência dessa classe de aço é complexo. O aumento da resistência à fluência se dá em consequência da interferência na movimentação das discordâncias pela formação de solução sólida. Por outro lado o cromo é um forte formador e estabilizador de carbonetos e é facilmente retirado da solução sólida, o que gera uma perda na resistência à fluência conforme é mostrado na figura II.8 apresenta[3,5]. O cromo também influencia a temperabilidade.

Tabela II.2 – Resultados das análises dos carbonetos precipitados em aço 3Cr-1,5Mo-0,1V [6]

Tratamento Térmico	Parâmetro de Revenimento ^a $T(20+\log t)(10^{-3})$	Precipitado (% peso)	Identificação por Raios-X ^b
Normalizado (N) ^c	17,0	0,10	d
N + 8h 663°C	19,6	1,60	M ₇ C ₃ + M ₂₃ C ₆ +U ^{e,f}
N + 8h 688°C	20,1	1,86	M ₂₃ C ₆
N + 16h 663°C	19,9	1,74	M ₂₃ C ₆ + M ₆ C
N + 16h 674°C	20,1	1,79	M ₂₃ C ₆ + M ₆ C
N + 16h 693°C	20,5	2,00	M ₂₃ C ₆ + M ₆ C +U
N + 16h 701°C	20,7	2,25	M ₂₃ C ₆ + M ₆ C +U
Temperado (Q) ^g	17,0	0,45	d
Q+ 8h 663°C	19,6	1,57	M ₇ C ₃ +U ^e
Q+ 16h 691°C	20,4	1,82	M ₂₃ C ₆ + M ₆ C
Q+ 30h 704°C	21,0	2,17	M ₂₃ C ₆ + M ₆ C +U

a: T – temperatura (K); t - tempo(h)

b: difração de raios-X dos precipitados extraídos

c: Normalizado – resfriado ao ar de 955°C, revenido 565°C por 2h

d: Nenhuma fase pode ser identificada a partir da limitada extração de precipitados

e: Fase ou fases presentes não identificadas

f: Fase não identificada poderia ser possivelmente Mo₂C

g: Temperado – Resfriado em água de 955°C, revenido 565°C por 2h

II.1.3. – Influência dos elementos de liga

Considerando apenas os aços em que a austenita se transforma em ferrita e carboneto durante resfriamento lento, os elementos de liga podem dividir-se em três categorias[10]:

- elementos que aparecem apenas na ferrita;
- elementos que formam carbonetos estáveis e que também aparecem na ferrita;
- elementos que aparecem predominantemente na fase carboneto.

À primeira categoria pertencem elementos como o níquel, o cobre, o fósforo e o silício, que nos aços, se encontram normalmente em solução sólida na ferrita, sendo a sua solubilidade na cementita ou em carbonetos muito baixa.

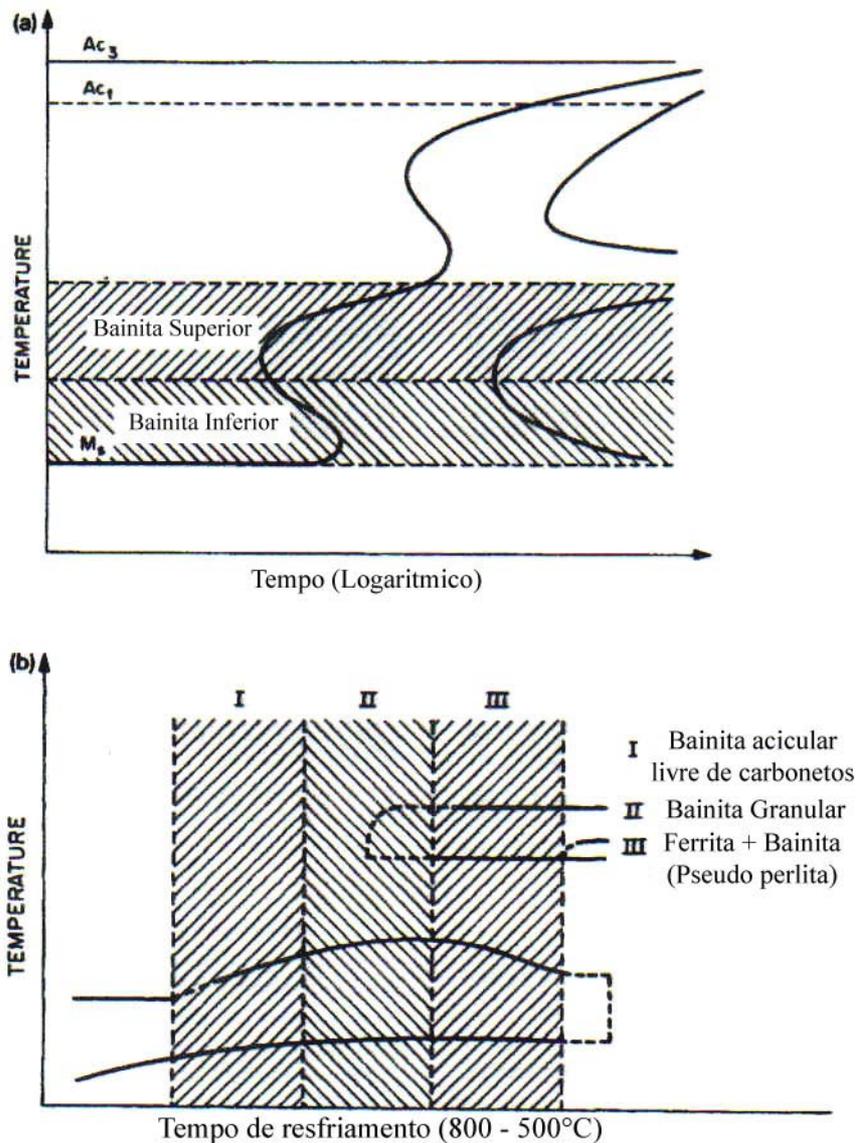


Figura II.7 – Representação esquemática de (a) transformação isotérmica que ilustra as zonas de transformação para bainita superior e inferior e (b) curva de resfriamento contínuo que mostra zonas para a formação das três variações morfológicas da bainita.[8,9]

Resultados de pesquisas recentes realizadas por Klueh e Nasreldin[6] demonstram que as propriedades mecânicas das estruturas formadas pela zona I, bainita acicular, e pela zona II, bainita granular, podem ser melhoradas através do tratamento térmico de revenimento. Embora o revenimento de aços normalizados e temperados forme os mesmos carbonetos, conforme visto na tabela II.2 abaixo, existem diferenças morfológicas nestes, mas que na pesquisa de Klueh e Nasreldin [6] não se determinou se estas seriam as causas para as diferenças nas propriedades mecânicas.

reduzido. Entretanto, quando em exposição a temperaturas elevadas degradam-se mais rapidamente que os aços com estruturas perlíticas. Conseqüentemente os aços ferrito-perlíticos têm melhor resistência à fluência sob baixa tensão com tempos e temperaturas intermediárias de exposição[5].

A causa para esta diferença de propriedades em função das microestruturas pode ser explicada através da diferença no tamanho de grão da austenita prévia nos aços temperados e normalizados[6]. De acordo com os diagramas CCT, as taxas de resfriamento utilizadas nestes tratamentos térmicos resultam em uma transformação bainítica. A bainita em sua forma clássica é dividida em bainita superior e inferior, sendo que as duas classificações correspondem a uma estrutura de carbonetos distribuídos em matriz ferrítica, apenas diferindo da forma destes carbonetos (na superior são ripas de carbonetos, enquanto na inferior são carbonetos aciculares dispersos).

Porém, Habraken[7] encontrou produtos de transformação que foram produzidos na região de transformação bainítica, mas com estruturas diferentes. A formação destas estruturas ocorre mais rapidamente em condições de resfriamento contínuo do que através de transformação isotérmica.

Mais tarde, Habraken e Economopoulos[8] em estudo mais detalhado sobre a formação destas fases apresentaram os diagramas esquemáticos como visto na figura II.7, considerando transformação isotérmica e contínua. Para aços resfriados através da zona I, a estrutura final era bainita acicular livre de carbonetos. Para resfriados através da zona II era bainita granular e pela região III era ferrita–bainita, esta fase neste caso é também denominada pseudo-perlita devido à forma lamelar.

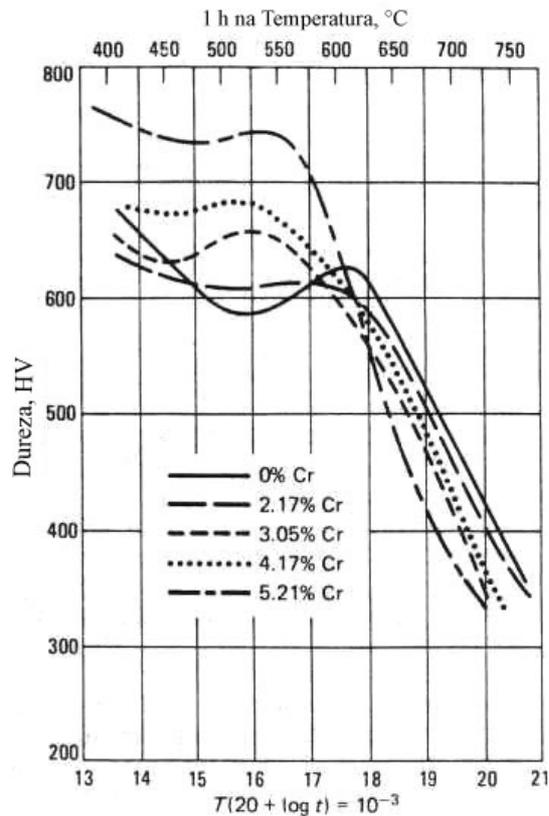


Figura II.6 – Efeito do Cr nas características de revenimento do aço 0,45C-1,75Mo-0,75V. [4]

II.1.2. – Influência das microestruturas e dos tratamentos térmicos

Uma maneira de aumentar a resistência dos aços Cr-Mo, é através do controle da composição química com a adição de outros elementos (B, V, W entre outros), e também do controle do tratamento térmico apropriado como têmpera, normalização e revenido, que irão governar a formação das microestruturas.

No caso dos aços ferríticos Cr-Mo, variando a velocidade de resfriamento utilizada, a microestrutura gerada pode ser: ferrita-perlita, ferrita-bainita ou martensita [5].

Os aços com estruturas totalmente bainíticas apresentam melhores resistência mecânica e ao impacto, além de melhor resistência à fluência em condições de tempo

Os critérios usados para a escolha dos elementos formadores de carbonetos para os aços que contêm Cr, Mo e V são[4]:

- Maior tendência à formação de carbonetos: $\text{Cr} < \text{Mo} < \text{V}$;
- Maior estabilidade do carboneto: $\text{Cr}_7\text{C}_3 < \text{Mo}_2\text{C} < \text{V}_4\text{C}_3$;
- Temperatura na qual o endurecimento secundário ocorre: Cr_7C_3 (500°C), Mo_2C (575°C), V_4C_3 (600-625°C).

Certos princípios que governam a intensidade do endurecimento secundário podem ser empregados para melhorar as propriedades ainda mais. Maior resistência em uma dada temperatura de revenimento pode ser produzida pelo aumento da intensidade do endurecimento secundário, pela redução da taxa de superenvelhecimento dos carbonetos precipitados, ou pelo aumento da temperatura do endurecimento secundário[3]. Entretanto, a intensidade do endurecimento secundário pode ser elevada pelo aumento na diferença entre os carbonetos e a matriz. Apesar de causar um superenvelhecimento mais rápido, o efeito geral é benéfico, de forma que uma maior resistência após o revenimento é alcançada. Estas diferenças podem ser produzidas por:

- Aumento do parâmetro do reticulado do precipitado;
- Redução do parâmetro da matriz.

O carboneto Mo_2C pode dissolver átomos de Cr e V. Sendo o Cr um átomo menor do que o Mo, este reduz o parâmetro do reticulado do precipitado, porém o V aumenta este parâmetro. Conseqüentemente, o Cr tende a reduzir a intensidade do endurecimento secundário além de causar a perda de estabilidade do Mo_2C , isto é, gera um endurecimento secundário máximo em temperaturas de revenimento mais baixas, em torno de 550°C, além de acelerar o superenvelhecimento, conforme a figura II.6. Por outro lado o V aumenta o parâmetro do reticulado do precipitado e estabiliza o mesmo. O resultado é uma maior intensidade do endurecimento secundário, que ocorre em temperaturas de revenimento mais elevadas quando este elemento é adicionado[3,4].

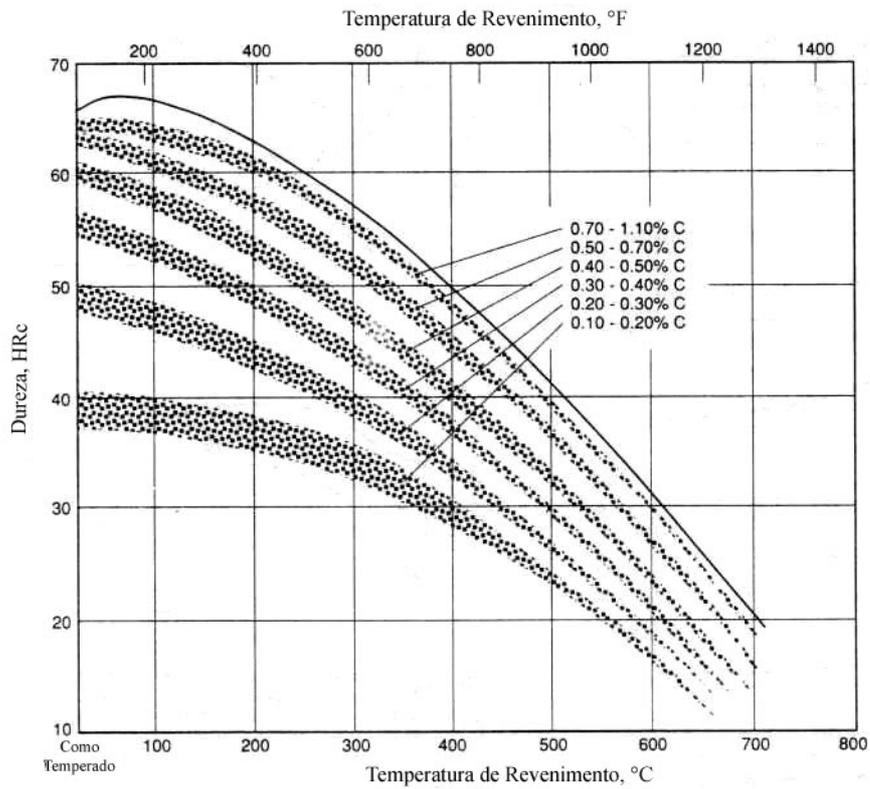


Figura II.4 - Redução na dureza com o aumento na temperatura de revenimento para aços sem elementos de liga. [3]

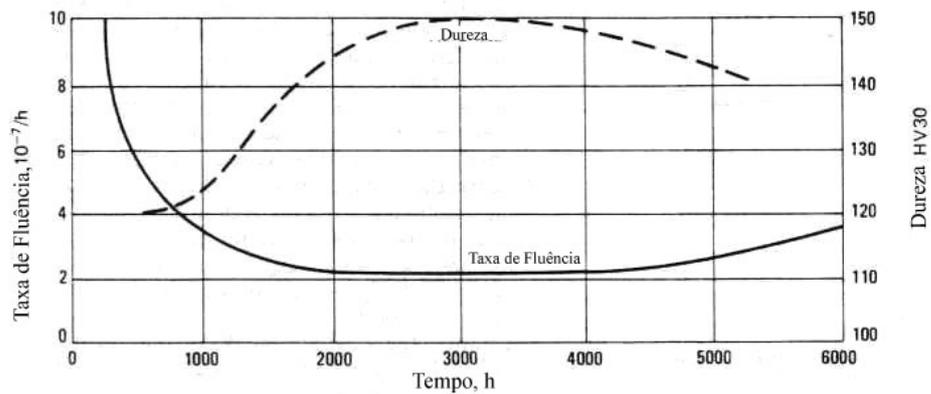


Figura II.5 – Relação entre a variação na taxa de fluência e a variação em temperatura ambiente da dureza durante ensaio de fluência de aço 1% Mo normalizado (123MPa/550°C). [3]

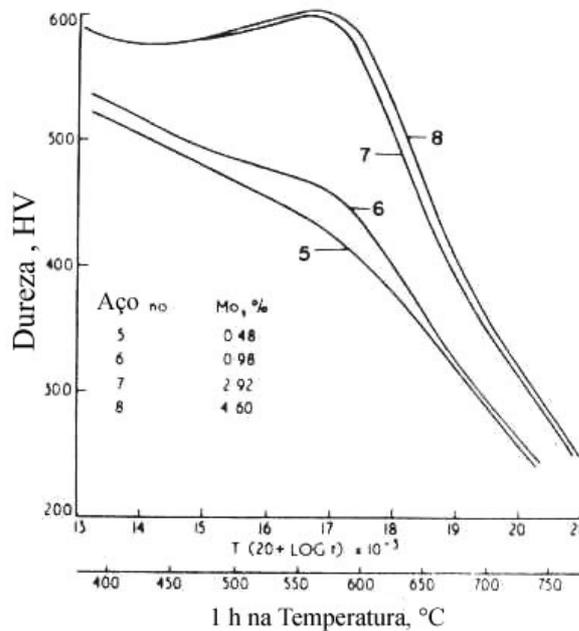


Figura II.3 – Efeito do teor de Mo nas características de revenimento do aço 0,4%C-1%Mn-1%Cr [4]

O uso de 0,5%V também produz endurecimento secundário pela formação de finas partículas do carboneto V_4C_3 , dispersos na matriz.

Sem a presença do Cr, Mo e do V, ocorre rápido coalescimento da cementita com a temperatura de revenimento, conforme demonstrado na figura II.4, o que gera a perda na resistência. Porém, se houver a presença dos elementos citados em quantidades suficientes, ocorre a formação de carbonetos finos, que retardam o processo de coalescimento, o que aumenta dureza para maiores tempos de exposição a temperaturas elevadas e reduz a taxa de fluência, conforme figura II.5.

No mecanismo de endurecimento por solução sólida, um aumento de temperatura promove o crescimento da taxa de difusão dos átomos do soluto no ambiente das discordâncias promovendo a dissolução de atmosferas de solutos, tornando o movimento das discordâncias mais fácil[3]. No mecanismo de endurecimento por precipitação, aquecer a liga a uma temperatura muito elevada pode causar a solubilização dos precipitados. Em temperaturas moderadas, os precipitados podem coalescer, provocando o superenvelhecimento, e tornarem-se menos efetivos em impedir o movimento das discordâncias.

Se as propriedades mecânicas de aços revenidos necessitam ser mantidas sob temperaturas elevadas, deve-se reduzir a perda de resistência durante o revenimento, e, uma das formas para contornar este problema é a adição de elementos formadores de carbonetos mais estáveis como o Cr, Mo e V, que induzem um efeito chamado de endurecimento secundário, que é a precipitação de carbonetos durante o revenimento. Porém, isoladamente, estes elementos não geram resultados satisfatórios.

No caso de um aço ao Cr, seria necessário um percentual de 6% deste elemento para trazer algum resultado [4]. Porém com o aumento da temperatura de revenimento, o carboneto formado (Cr_7C_3) coalesce rapidamente. Sua atuação é efetiva até uma temperatura de 500°C.

A adição de Mo melhora em muito a característica do endurecimento secundário [4]. Um teor ótimo em termos econômicos e funcionais seria cerca de 2,5%Mo, sendo o carboneto Mo_2C responsável pelo endurecimento secundário em aço com 5%Cr, já que o Mo é um formador de carbonetos mais estável do que o cromo.

A figura II.3, mostra o endurecimento secundário para uma série de aços com teores crescentes de Mo, com picos de dureza desenvolvidos em temperaturas de revenimento elevadas, já que a formação de carbonetos é um processo dependente da difusão dos seus elementos formadores, que é um processo lento. Como resultado, não apenas tem-se uma dispersão mais fina das partículas produzidas mas também os carbonetos assim que formados, são resistentes ao coalescimento.

Os fatores que afetam as propriedades mecânicas dos aços Cr-Mo, incluem a natureza dos mecanismos de endurecimento, a microestrutura, o tratamento térmico e a composição química da liga, além das condições ambientais que podem gerar mudanças metalúrgicas como grafitização, esferoidização entre outras alterações microestruturais.

II.1.1. – Influência dos mecanismos de endurecimento.

A resistência à fluência dos aços Cr-Mo provém principalmente, de uma combinação entre o endurecimento por precipitação de carbonetos e com a perda de resistência por solução sólida acarretada pela precipitação de seus elementos durante a exposição à altas temperaturas[3]. A figura II.2 ilustra essa dependência.

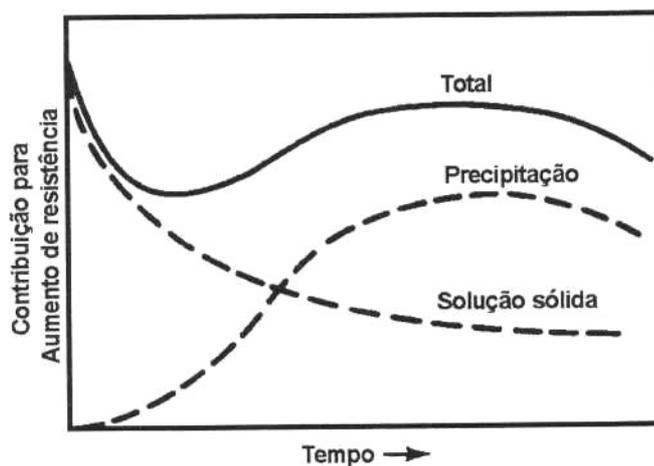


Figura II.2 – Variações esquemáticas na resistência à fluência a 550°C em aço Cr-Mo normalizado [3]

Nos primeiros estágios da fluência, os efeitos de solução sólida são a maior contribuição para a resistência à fluência. Com o passar do tempo, a precipitação de carbonetos contribui mais predominantemente para a resistência à fluência. O efeito dos carbonetos diminui com o seu coalescimento, formando estruturas mais estáveis, apesar de menos resistentes. Ambos os mecanismos de endurecimento tornam-se portanto instáveis em temperaturas elevadas.

Tabela II.1 – Quadro da evolução dos aços ferríticos Cr-Mo [2]

Gerações	Ano	Modificações realizadas	10 ⁵ h Creep Rupture Strength (MPa)	Aços	Temperatura Máxima de Utilização (°C)
0	1940-60		40	T22, T9	520-538
1	1960-70	Adição de Mo, Nb, V nos aços Cr-Mo	60	EM12, HCM9M, HT9, HT91	565
2	1970-85	Otimização dos teores de C, Nb, V	100	HCM12, T91, HCM2S	593
3	1985-95	Substituição parcial de Mo pelo W	140	NF616, E911, HCM12A	620
4	Futuro	Aumento no teor de W e adição de Co e Cu	180	NF12, SAVE12	650

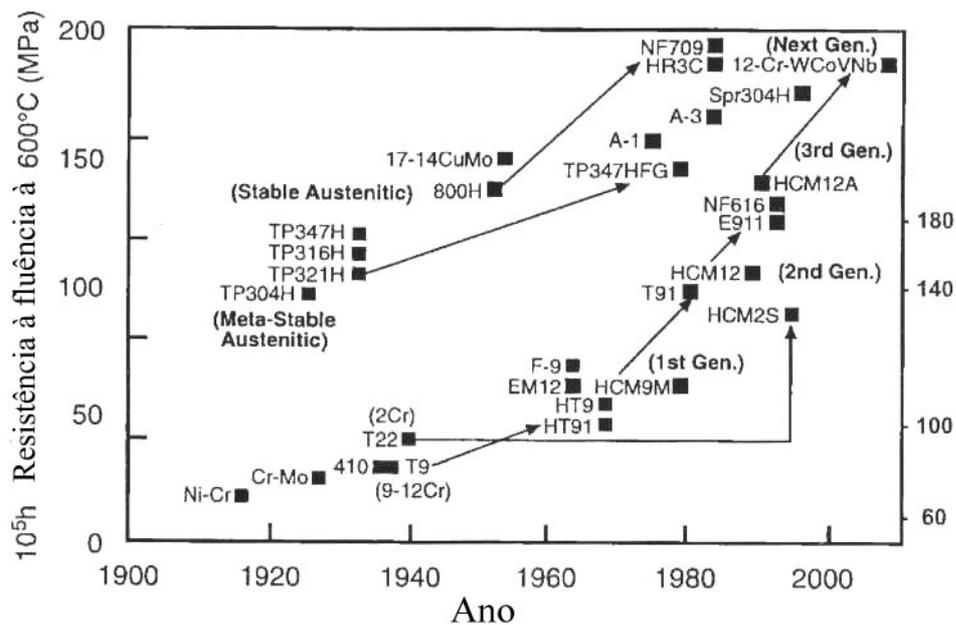


Figura II.1 – Quadro do aumento da resistência à fluência em função da evolução cronológica dos aços ferríticos Cr-Mo.[2]

Inicialmente, estes aços foram constituídos pela adição de elementos de liga fortes formadores de carbonetos. Os elementos base são o Cr (0,5 a 12%) e o Mo (0,5 a 1%), além de outros como V, W, Ti, Nb.

A maior vantagem desta categoria de aços é a sua melhor resistência à fluência em função da adição do Cr e do Mo, e à corrosão devido ao Cr.

Resumidamente, pode-se classificar o histórico de evolução destes aços ferríticos em quatro gerações distintas em função da resistência à ruptura em fluência, que se verificam a seguir[1]:

- Geração 1 – desenvolvida entre os anos de 1940 e 1970, continham aços de até 60MPa (8,7ksi);
- Geração 2 – desenvolvida na década de 80, continham aços de até 100MPa (15 ksi) – início da otimização da composição química;
- Geração 3 – desenvolvida na década de 90, continham aços de até 140 MPa (20 ksi) – baixo teor de C; adição de W; estruturas martensíticas com precipitados MX, que melhoraram soldabilidade e performance;
- Geração 4 – atualmente em desenvolvimento, contém aços de até 180MPa (26ksi)

Pode-se explicitar este histórico de evolução dessa classe de aços de acordo com a tabela II.1.

O panorama acima citado mostra que a partir da segunda geração, foi dada grande importância à adição de elementos de liga, para elevar a resistência à fluência, mantendo as exigências de limite de escoamento e tenacidade, com a formação de precipitados. A figura II.1 mostra o aumento nos níveis de resistência à fluência em função da evolução dos aços ferríticos

II. Revisão Bibliográfica

Plantas petroquímicas, usinas de geração de energia, entre outras plantas industriais, utilizam processos que envolvem temperaturas e pressões elevadas e, por tal motivo, necessitam de materiais que mantenham as propriedades mecânicas sob tais condições por períodos de tempo consideráveis.

Atualmente, têm sido utilizadas com esta finalidade, duas classes de aços: os aços inoxidáveis austeníticos e os aços ferríticos Cr-Mo.

Os aços inoxidáveis austeníticos são utilizados em ambientes de serviço onde a temperatura é superior a 550°C e as condições de agressividade do meio são muito severas, porém são de custo elevado o que os torna pouco atrativos, além dos problemas de soldagem e pelo seu elevado coeficiente de expansão térmica.

Já os aços ferríticos Cr-Mo, vêm sendo utilizados para serviços com temperaturas até 550°C e têm um custo mais baixo de produção, além de apresentarem expansão térmica baixa, e condutividade térmica alta, propriedades atrativas quando em aplicações com ciclagem térmica.

II.1. Aços Cr-Mo

Os aços ferríticos Cr-Mo são aplicados em serviços sob temperaturas elevadas desde o início da década de 40, quando se desenvolveram as primeiras ligas. Após isto, vários países como Estados Unidos, França, Inglaterra, entre outros, iniciaram grupos de pesquisa financiados pelos governos e por indústrias, principalmente de setor de geração de energia, com o intuito de aprimorar os aços Cr-Mo[1].

Este trabalho tem por objetivo estudar a variação das propriedades mecânicas dos aços Cr-W, modificados pela adição de V e pequenas quantidades de B sob a influência de diferentes tratamentos térmicos em comparação com as propriedades mecânicas dos aços 2,25Cr-Mo (SA213-T22), 2,25Cr-W (SA213-T23) e 9Cr-Mo (T91) comerciais, pois almeja-se um material que tenha propriedades compatíveis com as de um aço com 9%Cr com custo similar aos aços de baixo Cr – no caso o T22 e T23.

Para tal, foi fabricada na ENGEMASA uma liga Fe-3Cr-W(V) fundida em forno de indução na forma de lingotes que foram submetidos a uma etapa de forjamento para obtenção de barras com secção circular, e estrutura bainítica. Foram usinados corpos de prova cilíndricos que sofreram posteriormente tratamentos térmicos diferentes, de têmpera/revenido e de normalização/revenido, seguido de um ciclo de envelhecimento artificial em intervalo de temperatura e tempo de permanência controlado. A seguir foram submetidos, então, a uma caracterização microestrutural e mecânica incluindo os ensaios de tração, dureza e fluência.

Os resultados mostraram que o aço normalizado estudado tem propriedades mecânicas e de fluência superiores aos aços comerciais utilizados atualmente, porém após o envelhecimento artificial em temperaturas elevadas, 650°C, foi constatada drástica degradação destas propriedades em função da retirada de W de solução na matriz para o enriquecimento dos precipitados, bem como o aparecimento da fase intermetálica de Laves.

I. Introdução

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

As plantas termoelétricas atualmente em operação trabalham em temperaturas da ordem de 565°C o que garante uma eficiência de 40%. Um aumento da eficiência em 10% iria gerar benefícios tanto ambientais quanto econômicos, porém, isto significaria ter que elevar a temperatura de operação nas turbinas para cerca de 650°C. Essas usinas com eficiência de 50% são identificadas como “supercríticas”.

Em função desta tendência, gerou-se a necessidade de se desenvolver materiais cada vez mais adequados a solicitações críticas, ou seja, aços com melhor resistência mecânica, à fluência e à corrosão. Estes novos materiais viriam a substituir os aços ferríticos de baixa liga como os aços Cr-Mo atualmente utilizados.

Os aços ferríticos Cromo-Molibdênio são utilizados particularmente em situações de ciclagem térmica, já que apresentam melhor resistência à fluência, menor coeficiente de expansão térmica, e têm um custo mais baixo que os inoxidáveis. Com o intuito de melhorar as propriedades dos tradicionais aços Cr-Mo, vêm sendo pesquisada, em escala de laboratório, a substituição do Mo por W que somado à adição de boro e redução do teor de C, tem apresentado melhores propriedades mecânicas, surgindo assim potencialmente a nova classe de aços Cr-W. Nesta linha estão sendo publicados estudos, por exemplo, sobre o efeito da concentração crescente de W na liga, substituindo parcialmente ou integralmente o Mo, nas alterações microestruturais e sua influência nas propriedades mecânicas. Entretanto ainda são poucos os resultados disponíveis para determinar o comportamento deste novo material quanto a evolução microestrutural sob diferentes tratamentos térmicos e as conseqüências no comportamento em fluência.

Índice

I. Introdução	1
II. Revisão Bibliográfica	3
II.1. Aços Cr-Mo	3
II.1.1. – Influência dos mecanismos de endurecimento.	6
II.1.2. – Influência das microestruturas e dos tratamentos térmicos	11
II.1.3. – Influência dos elementos de liga.....	14
II.1.4 – Precipitados nos aços Cr-Mo	24
II.2. – Desenvolvimento de Aços Cr-W	26
III. Materiais e Métodos.....	31
III.1. – Aço Fe-3Cr-W(V)	31
III.2. – Planejamento Experimental.....	32
III.2.1. – Corpos de Prova para os Ensaios de Tração e Fluência	36
III.2.2. – Ensaios de Tração.....	37
III.2.3. – Condições dos Ensaios de Fluência.....	37
III.2.4. – Ensaios de Dureza	37
III.2.5. – Ensaios de Envelhecimento	39
III.2.6. – Metalografia.....	39
III.2.6.1 – Ensaio de Microscopia Ótica.....	39
III.2.6.2 – Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
III.2.6.3 – Ensaio de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	40
III.3. – Resultados.....	41
III.3.1. – Propriedades Mecânicas	41
III.3.3. – Ensaios de Fluência	42
III.3.4. – Microscopia Ótica.....	43
III.3.6. – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	53
III.3.7. – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	58
IV. – Discussão	68
IV.1 – Propriedades Mecânicas	68
IV.2. – Ensaios de Fluência	71
IV.2.1. – Aços T-22 e T-23	71
IV.2.2. – Aços T-91 e T-92	73
IV.3. – Metalografia Convencional e MEV	76
IV.4. – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	77
V. Conclusões	81
VI. Referências Bibliográficas.....	83

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

PHYSICAL METALLURGY AND HEAT TREATMENTS OF THE NEW GENERATION
OF FERRITIC STEELS Fe-3Cr-W(V)

André Luiz de Vasconcelos Siciliano

March/2005

Advisor: Luiz Henrique de Almeida

Department: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Cr-Mo steels have been used, with success, at thermo-eletric generation plants for many years. However the recent need to reduce fuel costs and CO₂ emissions has made it necessary to raise the operating temperature and pressure at the plants. The increased operating temperature and pressure call for materials with higher mechanical strength, corrosion and creep resistance than Cr-Mo steels posses. One way to create such an alloy is by partially or completely substituting the element “Mo” with the element “W”, as well as adding other alloying elements. This method has proved reliable and has been extensively studied in both the United States of America and Japan.

The objective of this work is to further evaluate the mechanical and metallurgical properties of Fe-3Cr-W(V) steels, specifically regarding the addition of “B” element while utilizing different heat treatments. Further this work will compare its findings against similar steels such as SA213-T22 and SA213-T23, wich exhibit similar metallurgical characteristics.

For this study the Fe-3Cr-W(V) stell alloy was manufactured by ENGEMASA using an electric furnace with argon injection and forged after the initial casting. During the study the measurements for hardness, tensile at room-temperature, creep resistance and metallography (optical microscopy, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy) were made on specimens obtained from normalized-and-tempered, quenched-and-tempered, and aged conditions.

The results indicated that the normalized-and-tempered steel displayed superior mechanical properties than the commercial Cr-Mo steels. It was also observed that artificial aging the steel for 1000h at 650°C cause a significant reduction in the creep as a function of the precipitation of the intermetallic Laves phase.

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

METALURGIA FÍSICA E TRATAMENTOS TÉRMICOS DA NOVA GERAÇÃO
DE AÇOS FERRÍTICOS Fe-3Cr-W(V)

André Luiz de Vasconcelos Siciliano

Março/2005

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Os aços Cr-Mo têm sido utilizados em usinas de geração térmica com sucesso há muito tempo. Porém dada a necessidade de reduzir custos com combustíveis e a emissão de CO₂ nas plantas termoeletricas, torna-se necessária a elevação da temperatura e pressão de operação das mesmas, o que requer materiais com alta resistência mecânica, à corrosão e à fluência. Estes materiais estão sendo concebidos pela substituição parcial ou total do elemento Mo pelo W além da adição de outros elementos de liga, e vêm sendo pesquisados de maneira extensiva nos EUA e Japão.

A presente tese tem por objetivo avaliar as características mecânicas e metalúrgicas dos novos aços Fe-3Cr-W(V) com a adição de B em função de tratamentos térmicos diferentes, comparando-as com as características similares dos aços atualmente utilizados como o T-22 e o T-23. Para isso foi fabricada pela ENGEMASA uma liga, em forno elétrico com injeção de argônio, e que após fundição foi levada a uma etapa de forjamento, sendo então realizados tratamentos térmicos de normalização, têmpera, revenimento e envelhecimento artificial. Foram também realizados os ensaios mecânicos de dureza, de tração a temperatura ambiente e de fluência, além dos ensaios metalográficos com a utilização de microscopia ótica, eletrônica de varredura e de transmissão.

Os resultados apontaram que o aço normalizado e revenido possui propriedades mecânicas superiores e que após envelhecimento artificial a 650°C por 1000h, houve degradação das propriedades em função do aparecimento da fase intermetálica de Laves.

AGRADECIMENTOS

A meu orientador Professor Luiz Henrique de Almeida pelo apoio e paciência.

Ao colega Maurício Barreto Lisboa por toda a ajuda dispensada na elaboração e condução da pesquisa e por disponibilizar as facilidades de laboratório do CEPEL para a preparação das réplicas de microscopia de transmissão.

Aos técnicos Roberta Martins de Santana do CEPEL e Robson Araújo e Oswaldo Pires Filho da COPPE/UFRJ pelo suporte em ensaios mecânicos e atividades ligadas ao Laboratório de Metalografia.

Aos colegas Maurício de Jesus Noronha e Wagner Ferreira Lima pelo apoio para a realização dos ensaios de fluência e envelhecimento.

A técnica Márcia Soares Sader por toda compreensão e ajuda dispensada nos ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME, em especial ao Capitão André Pinto por disponibilizar o microscópio eletrônico de transmissão.

Aos colegas do Laboratório de Engenharia Mecânica da UERJ que de uma maneira ou de outra contribuíram para o andamento deste trabalho.

É motivo de agradecimento também a ENGEMASA na pessoa do Eng. Luiz Antônio pela fusão e forjamento da liga utilizada deste trabalho e pela parceria no desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq pelo suporte financeiro através do projeto Universal 472066/2003-0.

A Deus
e
Aos meus pais e irmãos

SICILIANO, ANDRÉ LUIZ DE VASCONCELOS

Metalurgia Física e Tratamentos Térmicos da
Nova Geração de Aços Ferríticos Fe-3Cr-W(V) [Rio
de Janeiro] 2005

VII, 87p.29,7cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.
Engenharia Metalúrgica, 2005)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro,
COPPE

1.Aços Fe-3Cr-W(V)

2.Tratamento térmico em aços Cr-W

3.Propriedades Mecânicas

I.COPPE/UFRJ II.Título (série)

METALURGIA FÍSICA E TRATAMENTOS TÉRMICOS DA NOVA GERAÇÃO DE
AÇOS FERRÍTICOS Fe-3Cr-W(V)

André Luiz de Vasconcelos Siciliano

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Aprovada por:

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Prof. Luiz Carlos Pereira, D.Sc.

Dra. Heloísa Cunha Furtado, D.Sc.

Dr. Luiz Paulo Mendonça Brandão, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2005