



ANÁLISE DO NÍVEL DE DEGRADAÇÃO EM AÇO 1%Cr-0,5%Mo COM 240.000 HORAS DE SERVIÇO EM ALTAS TEMPERATURAS

Thiago Duque Estrada da Silva Santos

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

Orientadores:

Luiz Henrique de Almeida

Heloísa Cunha Furtado

Rio de Janeiro

Janeiro de 2011

ANÁLISE DO NÍVEL DE DEGRADAÇÃO EM AÇO 1%Cr-0,5%Mo COM 240.000
HORAS DE SERVIÇO EM ALTAS TEMPERATURAS

Thiago Duque Estrada da Silva Santos

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

Examinada por:

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Dr. Heloísa Cunha Furtado, D.Sc.

Prof. Enrique Mariano Castrodeza, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
JANEIRO DE 2011

Santos, Thiago Duque Estrada da Silva Santos

Análise do nível de degradação em aço 1%Cr-0,5%Mo com 240.000 h de serviço em altas temperaturas/ Thiago Duque Estrada da Silva Santos. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2011.

X, 57 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Luiz Henrique de Almeida e Heloísa Cunha Furtado

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/
Curso de Engenharia Metalúrgica, 2011.

Referencias Bibliográficas: p. 49-51.

1. Aços ferríticos Cr-Mo 2. Caracterização microestrutural e mecânica. I. Almeida, Luiz Henrique *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Título.

*À meus pais, Frank e Sandra, exemplos de pessoas,
meus heróis, meus maiores incentivadores,
e antes de tudo meus melhores amigos.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Frank e Sandra, e minha irmã Bianca por todo o amor e carinho demonstrados tanto por gestos, ações ou palavras.

À toda minha família: Avôs Sabino e Aramis, avós Maria Helena e Ivone, tio Didi, tia Regina e meus primos e minha prima.

À minha dinda Letícia, por ter me acolhido e demonstrado sempre imenso carinho.

À minha namorada Priscilla, por todo o carinho e apoio nos momentos difíceis.

Aos meus verdadeiros amigos que me auxiliaram ao longo desse desafio.

À engenheira Heloisa Cunha Furtado e ao professor Luiz Henrique pela orientação e atenção dada nesse trabalho.

Aos amigos do CEPEL, Heloisa, Roberta, Bruno, Fernanda, Wagner, Josélio, Michel, Gláucio, Maurício, Renan e Thiago, por toda ajuda, disponibilidade e orientação.

Aos professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materias da UFRJ por todo esse rico período de aprendizado.

Ao CEPEL, pela disponibilização de equipamentos e recursos para a realização deste trabalho.

À Deus, pela minha vida e por ter me presenteado com todas essas pessoas ao longo dela.

Resumo do projeto de formatura apresentado à UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau Bacharel em Engenharia Metalúrgica

ANÁLISE DO NÍVEL DE DEGRADAÇÃO EM AÇO 1%Cr-0,5%Mo COM 240.000 HORAS DE SERVIÇO EM ALTAS TEMPERATURAS

Thiago Duque Estrada da Silva Santos
Janeiro/2011

Orientador: Luiz Henrique de Almeida
Heloísa Cunha Furtado

Programa: Engenharia Metalúrgica

A compreensão do comportamento e evolução microestrutural dos aços feríticos Cr-Mo com aplicações em altas temperaturas é fundamental para avaliação da vida remanescente de equipamentos que trabalham em condições críticas de temperatura e pressão. O presente trabalho consiste em uma avaliação do nível de degradação sofrido por materiais removidos de equipamentos da indústria de geração de energia após 240.000 h de serviço na temperatura de 500 °C considerando a evolução microestrutural, bem como as variações nas propriedades mecânicas. Os ensaios mecânicos consistiram na realização de dureza Rockwell B, de tração na temperatura ambiente e tração à quente na temperatura de 400°C. A avaliação microestrutural foi realizada por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. Para essa última análise, foram utilizadas amostras de réplicas de carbono. Este estudo possibilitou a identificação dos tipos de carbonetos característicos do material degradado, assim como os efeitos da degradação microestrutural nas propriedades do material.

Palavras-chave: Aços Ferríticos Cr-Mo, Caracterização Microestrutural e Mecânica

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

ANALISYS OF THE DEGRADATION LEVEL IN A 1%Cr-0,5%Mo STEEL FOR HIGH TEMPERATURE SERVICE

Thiago Duque Estrada da Silva Santos

January/2011

Advisor: Luiz Henrique de Almeida
Heloísa Cunha Furtado

Course: Metallurgical Engineering

Aiming to understand the behavior and microstructural evolution of ferritic Cr-Mo steels for high temperature applications, which can be useful in assessment of remaining life, studies of mechanical behavior and microstructural analysis were made in two 1%Cr-0,5%Mo steels. The present study evaluate the degradation level suffered by components removed from power generation industry after 240,000 h of service at a temperature of 500 ° C considering the microstructural evolution as well as variations in mechanical properties. The mechanicals tests consisted in performing Rockwell B hardness, room temperature tensile test and tensile tests in the temperature of 400 ° C. The microstructural evaluation was performed by optical microscopy, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. Samples of carbon replicas were made for those analyses. This study enabled the identification of typical carbides in degraded material as well as the effects of degradation in material properties and microestructure.

Keywords: Ferritic Cr-Mo Steels, Microstructural and Mechanical Characterization

ÍNDICE

	PG.
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
2.1 - Aços ferríticos Cr-Mo com aplicações em altas temperaturas	03
2.2 - Elementos de Liga nos aços ferríticos Cr-Mo	05
2.3 - Precipitação nos aços ferríticos Cr-Mo	11
2.4 - Aços 1%Cr-0,5%Mo	13
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	15
3.1 - Materiais	15
3.2 - Composição química	15
3.3 - Caracterização Mecânica	16
3.3.1 - Ensaio de tração	16
3.3.2 - Ensaio de dureza Rockwell	17
3.4 - Caracterização Microestrutural	17
3.4.1 - Microscopia de luz visível e eletrônica de varredura	17
3.4.2 - Microscopia eletrônica de transmissão	18
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS	20
4.1 - Ensaio de tração	20
4.2 - Ensaio de dureza Rockwell	21
4.3 - Microscopia ótica	21

4.4 - Microscopia eletrônica de varredura e análise por dispersão de energia de raios-X (EDS)	24
4.5 - Microscopia eletrônica de transmissão e análise por dispersão de energia de raios-X (EDS)	26
CAPÍTULO 5 – DISCUSSÃO	40
5.1 - Ensaio de tração	40
5.2 - Ensaio de dureza Rockwell	41
5.3 - Microscopia ótica	43
5.4 - Microscopia eletrônica de varredura e análise por dispersão de energia de raios-X (EDS)	44
5.5 - Microscopia eletrônica de transmissão e análise por dispersão de energia de raios-X (EDS)	45
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES	47
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

1. INTRODUÇÃO

Aços ferríticos Cr-Mo são amplamente utilizados na indústria de geração de energia para componentes de caldeiras, vasos de pressão, tubulações e aquecedores, entre outros exemplos. Esse tipo de liga normalmente opera na condição normalizada, possuindo microestrutura ferrítico-perlítica ou ferrítico-bainítica. Entretanto, por atuar em ambientes de temperaturas e pressões elevadas, tem-se uma considerável degradação e consequente perda das propriedades mecânicas do material, principalmente no que diz respeito à sua resistência a fluência.

A propriedade de resistência em altas temperaturas em aços é obtida pela adição de elementos de ligas como cromo, molibdênio e manganês em solução sólida. Entretanto, com o aumento do tempo de serviço em tais temperaturas, estes elementos de liga tendem a precipitar na forma de finos carbonetos ou nitretos, diminuindo a resistência adquirida inicialmente e proporcionando a degradação das propriedades do material em fluência ao longo do seu tempo de exposição em temperaturas elevadas.

Por serem aços utilizados em componentes com longos períodos de serviço que gradualmente sofrem mudanças em suas microestruturas, e consequentemente, suas propriedades, torna-se vital a utilização de métodos de avaliações do tempo de vida de maneira a garantir que eles possam continuar a operar de forma segura. Logo, resultados mostrando as mudanças estruturais de tais componentes após 10^5 horas de serviço ou mais se tornam extremamente valiosos.

Com essa motivação, o aço 1%Cr-0,5%Mo de classe ferrítica para aplicação em altas temperaturas constituinte do coletor de saída do superaquecedor secundário e da tubulação de saída do coletor, ambos operando na temperatura de 500 °C e pressão de 80 kg/cm² com 240.000 horas de serviço, foi objeto de estudo.

Os componentes são provenientes do Complexo Termelétrico de Jorge Lacerda – UTLA2 da Tractebel Energia, codificados pelo fabricante com a especificação alemã DIN 16CrMo44 para o coletor e DIN 13CrMo44 para a tubulação de saída. Foram realizados ensaios mecânicos e análises da microestrutura do material nos dois componentes, de forma a correlacionar o grau de degradação da microestrutura à exposição a temperaturas elevadas.

Os ensaios mecânicos consistiram na realização de ensaios de dureza Rockwell, ensaios de tração na temperatura ambiente e ensaios de tração à quente em ambos os materiais. Os ensaios de dureza demonstraram perdas significativas das propriedades mecânicas do material proveniente do coletor de saída, fator o qual foi corroborado pelos ensaios de tração. Em relação ao material proveniente da tubulação, somente no ensaio de tração foi evidenciada a degradação sofrida pelo componente.

A análise microestrutural feita inicialmente por microscopia ótica indicava uma microestrutura de ferrita e carbonetos característicos da decomposição perlítica, porém, devido ao elevado nível de degradação, somente após análise no MET foi possível fazer uma caracterização definitiva do material. Foram constatados carbetos do tipo M_3C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e alguns precipitados de M_6C característicos do aço perlítico 1Cr-0,5Mo [1] além de finas agulhas de M_2C .

Através do trabalho realizado, foi possível constatar um nível maior de degradação sofrida pelo material proveniente do coletor de saída. Enquanto que no material proveniente da tubulação de saída tem-se uma grande dispersão de finas agulhas de M_2C e elevada quantidade de carbetos do tipo M_2C e $M_{23}C_6$ precipitados nos contornos, no material vindo do coletor constatou-se uma precipitação ainda mais elevada de carbetos M_2C e M_7C_3 nos contornos, além de uma considerável presença de carbetos M_6C , indicando que houve uma perda considerável do molibdênio presente em solução sólida, o que acaba diminuindo a resistência à fluência do componente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços ferríticos Cr-Mo com aplicações em altas temperaturas.

Aços Cr-Mo com microestruturas ferrítico-perlítica e ferrítico-bainítica são amplamente utilizados em componentes críticos na indústria de geração de energia operando em temperaturas entre 500 e 600 °C, os quais têm o seu tempo de vida limitado pela fluência, ou seja, necessitam de alta resistência em temperaturas elevadas.

Aços carbono podem ser utilizados em condições de serviço até 370 °C, sendo necessário o uso de aços Cr-Mo para temperaturas superiores [2]. Os aços baixa liga do tipo Cr-Mo são utilizados em temperaturas de trabalho até 540 °C, enquanto que os do tipo Cr-Mo são utilizados em temperaturas até 650 °C. Acima destes limites, os aços inoxidáveis austeníticos resistentes ao calor são aplicados.

Os aços austeníticos geralmente possuem maior resistência à degradação tanto mecânica quanto química em temperaturas elevadas quando comparado aos aços ferríticos [3]. Entretanto, fatores como o seu elevado coeficiente de expansão térmica, a necessidade de tratamentos térmicos pré e pós-soldagem e ao custo significativamente alto, tornam os aços ferríticos mais atrativos mesmo possuindo propriedades inferiores aos austeníticos em altas temperaturas. Logo, por oferecer uma melhor relação custo/benefício, os aços ferríticos Cr-Mo são largamente utilizados em uma variedade de aplicações que envolvem exposição prolongada a altas temperaturas como no caso de tubulações, vasos de pressão, caldeiras e coletores.

O interesse por aços ferríticos Cr-Mo tornou-se ainda maior devido ao seu baixo coeficiente de dilatação térmica, alta resistência a corrosão e alta resistência a fluência, sendo dessa forma mais atrativos que os aços austeníticos em aplicações envolvendo temperaturas até 600 °C [4].

A figura 2.1 faz uma comparação entre os aços ferríticos e austeníticos resistentes à fluência, demonstrando a evolução ao longo dos anos em decorrência da melhora das propriedades em fluência do material.

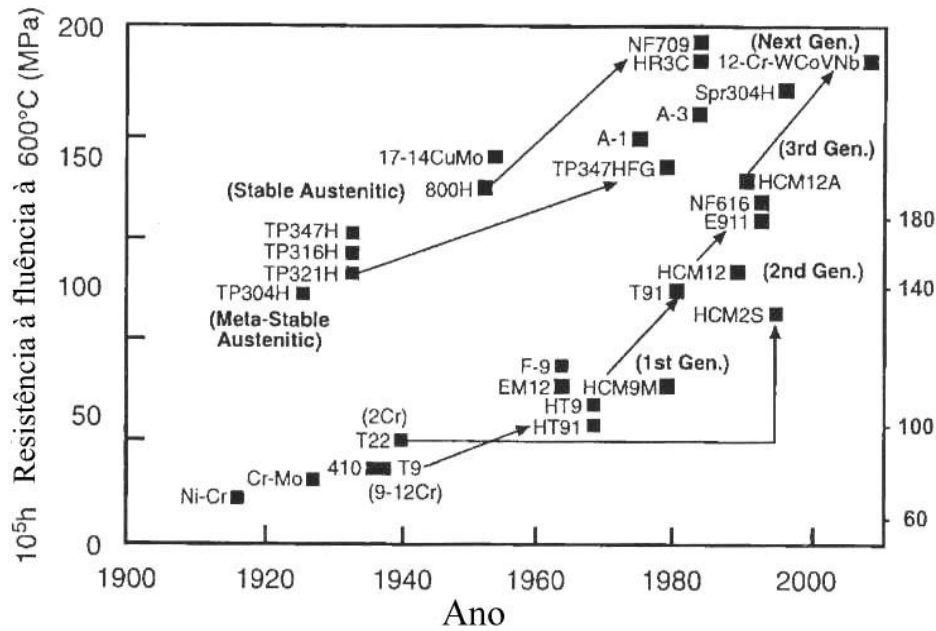


Figura 2.1 – Evolução dos aços utilizados em altas temperaturas, adaptado de [1].

Durante o processo de fabricação, os aços Cr-Mo geralmente são submetidos a tratamentos térmicos de normalização ou recozimento com eventual revenimento posterior. Dependendo do tipo de microestrutura a ser obtida e das propriedades mecânicas exigidas pelo projeto, os aços Cr-Mo podem apresentar microestrutura composta de uma mistura de ferrita com perlita ou bainita [2].

Microestruturas bainíticas possuem uma melhor resistência a fluência em tensões elevadas, porém, degradam mais rapidamente em altas temperaturas que estruturas perlíticas [3]. As microestruturas se degradam através da evolução e do coalescimento de carbonetos no caso da bainita ou através da esferoidização das lamelas de perlita no aço ferrítico-perlítico. Entretanto, apesar de haverem critérios que avaliem o nível de degradação para aços com microestrutura ferrítico-perlítica, não existe ainda um critério definido quanto à ferrita-bainita [5].

TOFT e MARSDEN [6] avaliaram a microestrutura de tubos de superaquecedores fabricados com aço 1Cr-0,5Mo de microestrutura composta por ferrita e perlita expostos por períodos de até 100.000 h na faixa de temperatura entre 454 e 518 °C. Os autores propuseram uma classificação da evolução microestrutural em serviço, baseada na sequência do processo de esferoidização da perlita e a tensão de ruptura das amostras submetidas a ensaios de fluência, classificando as mudanças

microestruturais em serviço do aço 1Cr-0,5Mo ferrítico-perlítico. A tabela 2.1 apresenta a classificação estabelecida por TOFT e MARSDEN [6] para aços de estrutura composta por ferrita e perlita operando sob fluência, partindo do estágio A com perlita lamelar até o estágio F com o material completamente degradado

Tabela 2.1 – Classificação apresentada por Toft e Marsden, adaptado de [6].

Estágio	Esferoidização	Precipitação
A	Típica estrutura lamelar da perlita.	Carbonetos do tipo Fe_3C nas áreas perlíticas. Evidência de precipitação de carbeto do tipo Mo_2C (de até $0,1 \mu m$) no interior dos grãos de ferrita.
B	Primeiros sinais de esferoidização.	Precipitação de carbonetos do tipo Cr_7C_3 e Mo_2C (de até $0,2 \mu m$) na ferrita. Possível precipitação de carbeto nos contornos de grão (supostamente do tipo Cr_7C_3).
C	Estado avançado de esferoidização com partículas ainda mantendo a forma lamelar.	Crescimento dos carbonetos na ferrita (até aproximadamente $0,5 \mu m$).
D	Esferoidização dos carbeto virtualmente completa, mas ainda continuam agrupados no padrão original perlítico.	Algumas partículas de Fe_3C na perlita transformadas em Cr_7C_3 e Mo_2C . Os carbonetos da ferrita continuam crescendo até $1 \mu m$.
E	Desaparecimento das regiões perlíticas.	As partículas de Fe_3C na transformaram-se em Cr_7C_3 e Mo_2C . Os precipitados atingem até $1,5 \mu m$.
F	Coalescimento dos precipitados.	Diminuição da quantidade de Mo_2C . Precipitação considerável de carbonetos tipo M_6C .

2.2 Elementos de liga nos aços ferríticos Cr-Mo

A Tabela 2.2 apresenta a composição química de algum dos principais aços ferríticos aplicados em condições de alta temperatura, assim como a dos aços 1Cr-0,5Mo com especificação alemã 16CrMo44 e 13CrMo44 relacionados ao presente trabalho.

Tabela 2.2 – Composição química de aços utilizados em altas temperaturas, adaptado de [7].

Composição Nominal	ASME	Composição (%)							
		C (máx.)	Mn	Si (máx.)	P (máx.)	S (máx.)	Cr	Ni	Mo
1Cr-1/2Mo	P11	0.15	0.30 - 0.61	0.5	0.045	0.045	0.50 - 1.25	...	0.44 - 0.65
1Cr-1/2Mo	DIN 13CrMo44	0.18	0.40 - 0.70	0.35	0.035	0.035	0.7 - 1.1	...	0.45 - 0.65
1Cr-1/2Mo	DIN 16CrMo44	0.20	0.50 - 0.80	0.35	0.035	0.035	0.9 - 1.2	0.40	0.40 - 0.50
21/4Cr-1Mo	T22	0.12	0.30 - 0.60	0.5	0.035	0.035	2.0 - 2.5	...	0.90 - 1.10
9Cr-1Mo	T9	0.12	0.35 - 0.65	0.6	0.040	0.045	8.0 - 10.0	...	0.90 - 1.20

Os teores de carbono nos aços ferrítico-perlíticos podem variar de 0.05 – 1.0%, enquanto que os de manganês variam de 0.25 – 1.7% [8]. A figura 2.2 demonstra o efeito no limite de resistência à tração variando-se as concentrações desses dois elementos. Foi possível determinar a contribuição relativa à resistência de três importantes mecanismos: endurecimento por solução sólida (SS), tamanho de grão e endurecimento por dispersão das lamelas de perlita. Os resultados apresentados são provenientes de aços na condição normalizada.

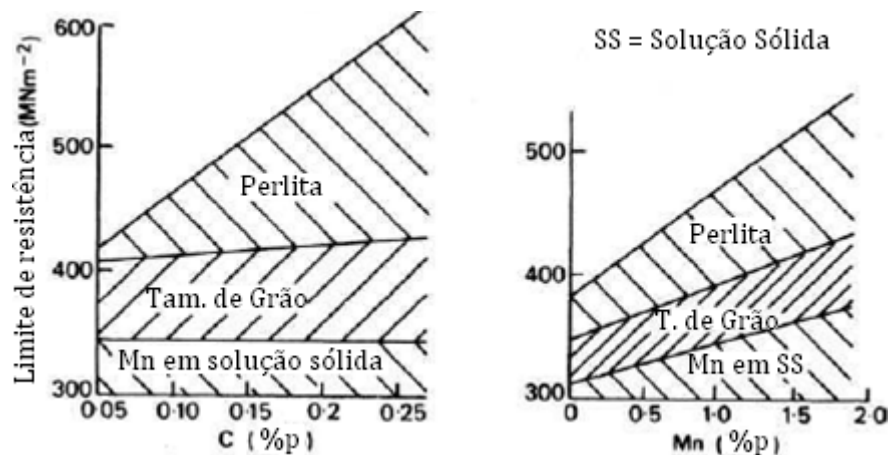


Figura 2.2 – Fatores contribuintes ao aumento da resistência em aços C-Mn, adaptado de [8].

O aumento da resistência por meio da variação do teor de carbono ocorre principalmente pelo aumento da proporção de perlita na estrutura. No caso do manganês, temos o efeito pronunciado dos três mecanismos, indicando a sua capacidade de aumentar a proporção de perlita, atuar como um efetivo endurecedor por solução sólida e influenciar no refino de grão. Entretanto, visto que o cromo e o molibdênio contribuem de maneira mais efetiva por mecanismos de endurecimento por solução sólida, acaba sendo desnecessário o seu uso em maiores quantidades em aços resistentes à fluência. Além disso, adições acima de 0,7% podem causar um aumento da dureza e susceptibilidade do material sofrer trinca à frio na zona afetada pelo calor, contribuindo também na fragilização por revenido.

Em relação a aços utilizados em altas temperaturas, o carbono é o elemento que mostra o maior potencial para o aumento da resistência à fluência. Como a formação de carbonetos está envolvida com todas as propriedades mecânicas em altas temperaturas, o carbono tem um efeito importante na resistência à fluência decorrente do endurecimento por solução sólida e endurecimento por precipitação. Entretanto, seu teor deve ser limitado até 0,20% de forma a evitar uma diminuição na soldabilidade e na tenacidade à fratura do material [9].

A Figura 2.3 mostra a resistência à ruptura por fluência em função do teor de carbono para um aço 2,25Cr-1Mo. Observa-se que, aumentando a temperatura, o efeito endurecedor do carbono diminui. Essa dependência pode estar relacionada à precipitação, crescimento e coalescimento dos carbonetos. Os carbonetos formados em altas temperaturas, se esferoidizarem facilmente e coalescem rapidamente, formando grandes precipitados. Com o crescimento do tamanho dos precipitados, aumenta-se o caminho médio livre, ou seja, as discordâncias terão um maior caminho para percorrer sem encontrar barreiras, e assim a possibilidade do carbono endurecer a matriz diminui. Em adição, ocorre o empobrecimento da matriz, que perde elementos de liga que alimentam estes precipitados.

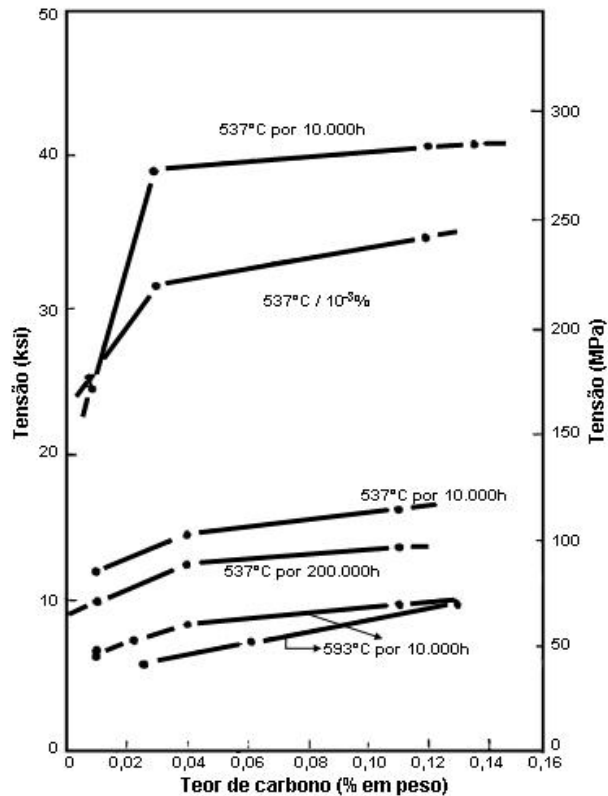


Figura 2.3 – Efeito do teor de carbono na resistência à ruptura por fluência do aço 2,25Cr-1Mo, adaptado de [9].

O cromo é um elemento indispensável, sendo responsável por garantir a resistência em altas temperaturas ao aumentar a tensão de ruptura em fluência por endurecimento por solução sólida, além de promover resistência à oxidação. Porém, por ser um excelente formador de carbonetos, o endurecimento por solução sólida por átomos de cromo é limitado. Quando adicionado a aços com molibdênio, ele acaba levando a certa redução na resistência do material em fluência, como mostrado na figura 2.4. Para teores de molibdênio entre 0,5 – 1,0 %, o cromo se torna mais efetivo quando utilizados com adições entre 1,0 - 2,25 %.

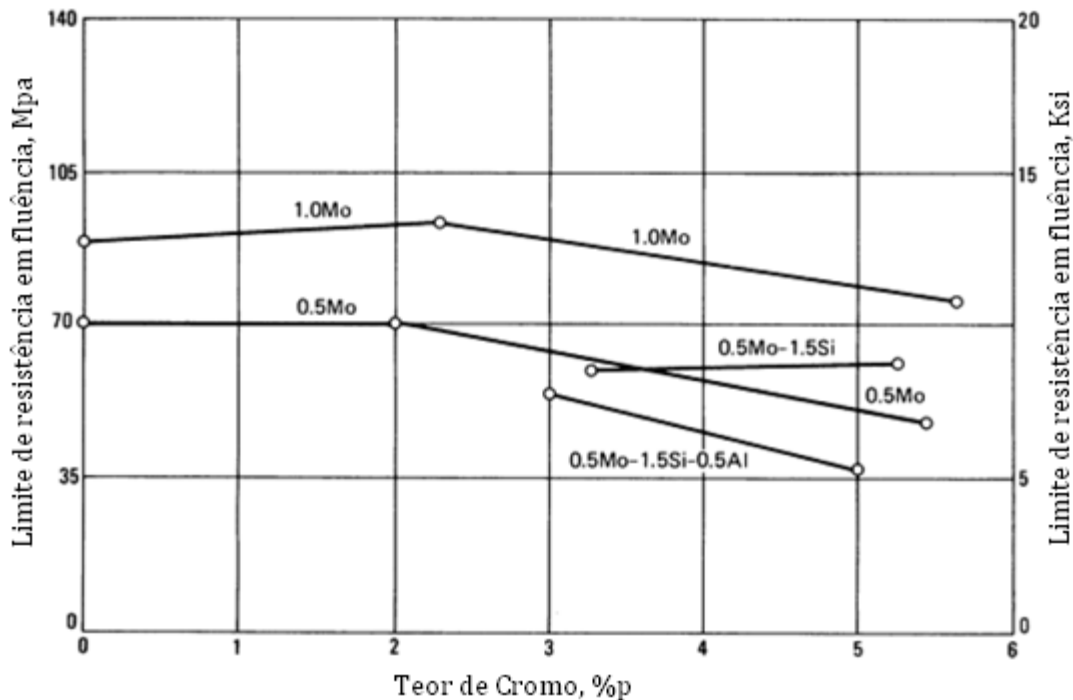


Figura 2.4 – Efeito do cromo na tensão de ruptura em fluência a 540 °C, adaptado de [3].

O Molibdênio é um elemento de liga essencial em aços ferríticos que necessitam de boa resistência a fluência em temperaturas acima de 450 °C. Mesmo em teores relativamente baixos (0,1 – 0,5%), ele aumenta a resistência desses aços à deformação em altas temperaturas. A presença de 1% em peso de Mo em solução é suficiente para bloquear o movimento de discordâncias. Logo, a adição de mais de 1% de Mo não traz benefícios, assumindo que todo o Mo está em solução sólida.

Assim como no caso do cromo, o endurecimento por solução sólida do Mo pode ser comprometido pela precipitação de carbonetos de Mo, uma vez que ele é um formador de carbonetos tão forte que a precipitação é limitada unicamente pela quantidade disponível de C acima do equilíbrio no aço [4]. Logo, fatores como a adição de elementos de que possuam maior afinidade com o carbono ou a própria diminuição do teor de C no aço pode permitir que o Mo permaneça em solução. A figura 2.5 apresenta o tempo de ruptura em função do teor de Mo no aço 3Cr-Mo em um ensaio à temperatura de 538°C com tensões de 165, 207 e 248 MPa.

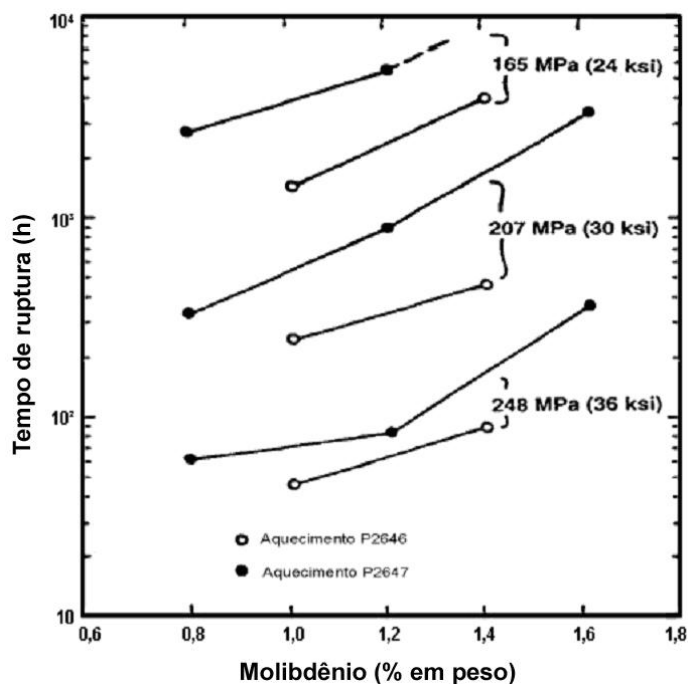


Figura 2.5 – Efeito do molibdênio na tensão de ruptura em fluência a 538 °C, adaptado de [9].

YU e colaboradores [10,11] estudaram os efeitos da composição química e da precipitação de carbonetos na fragilização sofrida em aços 2,25Cr-1Mo para altas temperaturas, tendo demonstrado que qualquer decréscimo de Mo na matriz aumenta a tendência da fragilização por revenido, enquanto que o Mn, Si e o Cr quando em solução sólida, apesar de não agirem diretamente como elementos fragilizantes, promovem a segregação de P nos contornos de grão. Então, qualquer aumento na intensidade de precipitados ricos em Mo na matriz e/ou diminuição da intensidade de carbonetos ricos em Cr na matriz podem agravar a fragilização sofrida pelo aço.

Ao longo do período de operação e conseqüente exposição a temperaturas elevadas, cementita (Fe_3C) rica em Fe e M_7C_3 rico em Cr tendem a serem substituídos por carbonetos mais estáveis do tipo M_2C ricos em Mo. Essa mudança, promove a remoção de Mo em solução sólida, liberando P para segregar nos contornos de grão, aumentando também a disponibilidade de Cr em solução. Logo, o material torna-se mais susceptível a fragilização.

Para que o mecanismo de endurecimento por solução sólida possa contribuir para o aumento da resistência à fluência, o teor de carbono deve ser mantido baixo no aço (menor quantidade de carbono disponível para formar carbonetos) e/ou adicionar elementos formadores de carbonetos como Nb, V e Ti.

2.3 Precipitação nos aços ferríticos Cr-Mo

Diversos tipos de precipitados têm sido apontados na literatura como constituintes da microestrutura dos aços Cr-Mo: M_2C , M_3C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e M_6C . Cada um desses precipitados possui composição química, estrutura cristalina e distribuição diferentes, além de influenciarem as propriedades mecânicas e serem indicativos do grau de degradação da liga. A Figura 2.6 mostra os espectros de EDS de precipitados observados em um aço 2,25 Cr-1Mo, na condição normalizado e revenido. É importante ressaltar que pela literatura envolvendo o aço 1Cr-0,5Mo, os carbonetos indicados como presentes no material são aqueles representados pela Figura 2.6.

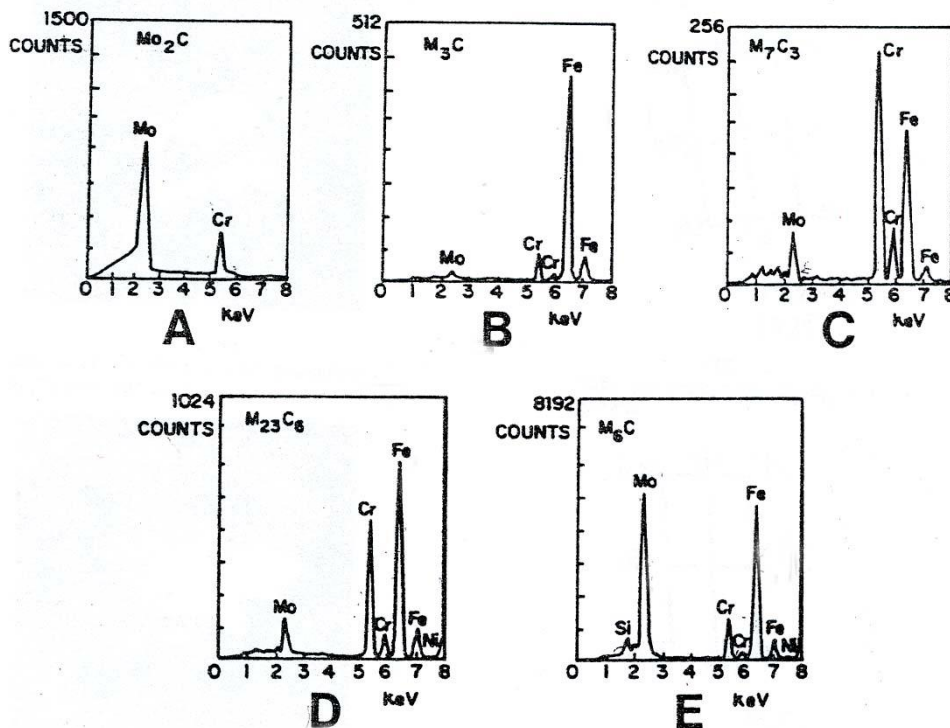


Figura 2.6 – Espectros de EDS de precipitados do tipo: (a) M_2C ; (b) M_3C ; (c) M_7C_3 ; (d) $M_{23}C_6$ e (e) M_6C encontrados em aço 2,25Cr-1Mo, adaptado de [12].

O M_3C é um carboneto rico em ferro, não ocorrendo mudanças em sua forma original, à exceção de coalescimento pouco acentuado.

O M_2C é um carboneto rico em molibdênio, tipicamente acicular e fino, quando encontrado na matriz, e levemente globular, quando aparece em contornos de grãos.

O M_7C_3 é um carboneto rico em cromo, sendo encontrado na forma acicular na matriz e globular quando presente no contorno de grão.

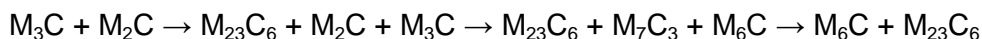
O $M_{23}C_6$ é um carboneto rico em cromo. Da mesma forma que o M_7C_3 , a nucleação do $M_{23}C_6$ ocorre a partir do M_3C , tanto dentro quanto na interface ferrita-carboneto.

O M_6C é essencialmente carboneto de ferro e molibdênio, podendo apresentar teores relativamente altos de outros elementos, como o silício, por exemplo. Aparece na forma globular e nucleia nos contornos de grão na interface matriz-carbonetos, sendo o carboneto final mais estável após longo tempo de exposição em fluência [17].

VARIN e HAFTEK [13] analisaram a microestrutura de aços 1Cr-0,5Mo removidos de tubos de reforma operando a 520 °C durante 105.000h e 122.000h de serviço, tendo encontrado partículas de Mo_2C em formato acircular (agulha) e carbetos do tipo $M_{23}C_6$ nos grãos de ferrita. A sequência de precipitação pode ser resumida como sendo: $Fe_3C \rightarrow M_7C_3 + M_{23}C_6$ (105.000h) $\rightarrow M_7C_3 + M_{23}C_6 + M_6C$ (122.000h).

BISS e WADA [14] fizeram a avaliação da resistência à deterioração de aços 1Cr-0,5Mo provenientes de vasos de pressão após 20 anos de serviço a 524 °C. A exposição a tais condições causaram a precipitação de carbonetos do tipo M_2C e M_7C_3 . Os carbonetos M_2C formaram-se em maior parte nos grãos de ferrita na forma de agulhas, enquanto os do tipo M_7C_3 foram encontrados em contato com partículas de cementita. A precipitação de carbetos causou uma substancial redução do Cr e Mo presentes em solução sólida. Somente 72% e 32% do total de Cr e Mo, respectivamente, presentes inicialmente permaneceram em solução sólida após o tempo de exposição.

DOBRZÁNSKI e HERNAS [15] conduziram um estudo com amostras de aço 1Cr-0,5Mo retiradas de diferentes regiões de caldeiras de vapor, com tempos de operação entre 50.000 e 270.000 h e tensão média de 50 MPa, obtendo o seguinte esquema de precipitação de carbonetos:



KURZYDLOWSKI e ZIELINSKI [16] confirmaram a ocorrência da transformação de M_2C para M_6C na ferrita, conforme indicado por Baker e Nutting [17], indicando o precipitado M_6C como sendo o carboneto final mais estável após longo tempo de exposição em fluência. Entretanto, existem casos [18] em que, se considerando os tipos de carbonetos presentes no componente retirado de operação após longo período de serviço e a cinética da evolução de carbonetos [17], pode-se concluir que o material não alcançou a terça parte final do seu tempo de vida útil caracterizado pela formação de M_6C antes de sair de serviço.

Alguns pesquisadores têm utilizado amostras de material exposto diretamente às condições de operação, enquanto outros, têm simulado as transformações microestruturais mediante envelhecimento térmico ou têm avaliado as mesmas a partir de ensaios de fluência.

Com o intuito de fazer uma comparação entre a degradação real e a simulada em aços 1,25Cr-0,5Mo operando em altas temperaturas, PARANHOS e colaboradores [18] analisaram o emprego do envelhecimento térmico como possibilidade factível de simulação acelerada em laboratório das mudanças microestruturais que devem acontecer em condições de serviço. Entretanto não conseguiram reproduzir completamente a deterioração sofrida pelo componente em serviço.

2.4 Aços 1%Cr-0,5%Mo

O aço 1,0Cr-0,5Mo com especificação ASTM A335 P11 é utilizado em tubos para caldeiras, tubulação para torres de craqueamento e coletores com temperaturas de serviço entre 510 e 540 °C [3]. O aço similar 1,25Cr-0,5Mo é utilizado até 590 °C e possui comparável tensão de ruptura e propriedades em fluência com a liga 1,0Cr-0,5Mo (Figura 2.7).

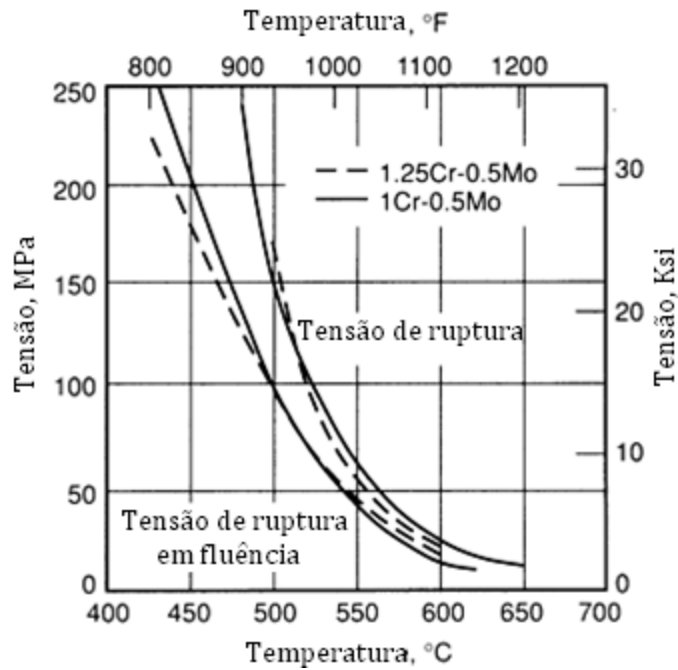


Figura 2.7 – Resistência em fluência (0.01% 1000 h) e tensão de ruptura (100,000 h) dos aços 1Cr-0.5Mo e 1.25Cr-0.5Mo, adaptado de [3].

Na figura 2.8 temos uma comparação entre as propriedades de limite de escoamento e limite de resistência à tração na temperatura ambiente e na temperatura de 540 °C de diversos aços Cr-Mo resistentes ao calor contendo até 10% em elementos de liga, inclusive com o aço H11 (AISI Type H11) utilizado em estruturas que requerem altos níveis de tensões como trens de pouso de aeronaves, comparados com o aço 1Cr-0.5Mo.

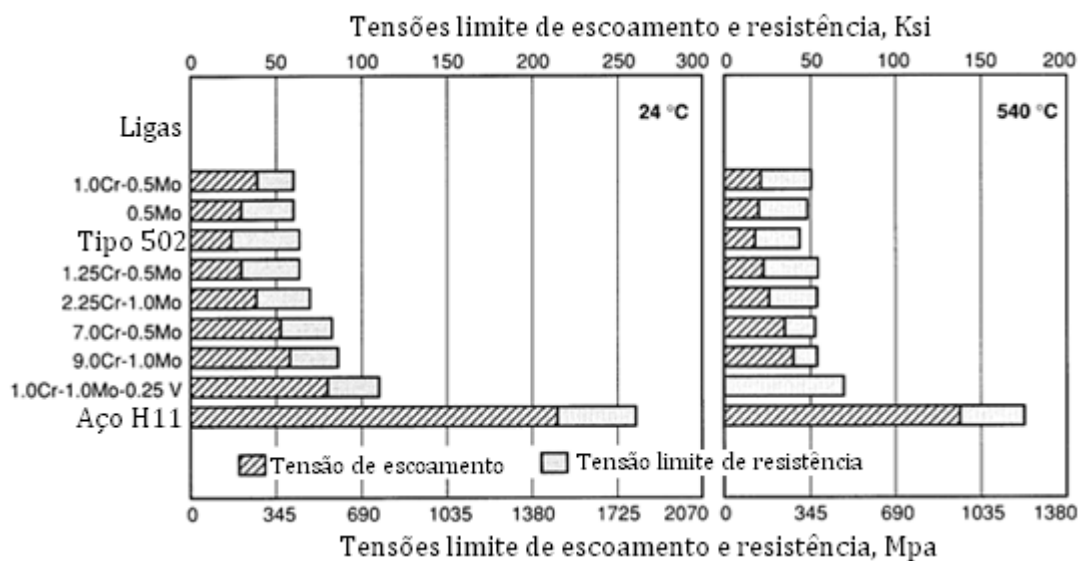


Figura 2.8 – Limite de resistência à tração e limite de escoamento para diversos aços Cr-Mo, adaptado de [3].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O aço a ser estudado é o 1Cr-0,5Mo de classe ferrítica para aplicação em altas temperaturas, constituinte do coletor de saída do superaquecedor secundário e da tubulação de saída do coletor, ambos com 240.000 horas de serviço provenientes do Complexo Termelétrico de Jorge Lacerda – UTLA2 da Tractebel Energia, codificados pelo fabricante com a especificação alemã DIN 16CrMo44 e DIN 13CrMo44, respectivamente, de aços 1Cr-0,5Mo.

É importante ressaltar que, de forma a facilitar a análise dos componentes estudados, foi adotada a seguinte nomenclatura para diferenciar os materiais: Material I - constituinte do coletor de saída do superaquecedor secundário e Material II - tubulação de saída do coletor.

Tabela 3.1 – Propriedades dos aços 16CrMo44 e 13CrMo44 [7].

Especificação	Limite de escoamento (MPa) - Mín.	Limite de resistência (MPa) - Mín.	Alongamento (%) - Mín.	Dureza (HRB) – Mín.
16CrMo44	345	540	20	85
13CrMo44	290	440	22	73

3.2 Composição química

A composição química das ligas provenientes do coletor e da tubulação de saída do coletor recebidos para este trabalho, sua comparação com a composição nominal [7] do aço 1Cr-0,5Mo, e suas respectivas especificações encontram-se na tabela 3.2. Os valores retirados da literatura para efeito de comparação no caso do C, Si, Ni, S e P representam os teores máximos permitidos.

As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas do CEPEL através da retirada de amostras dos componentes e a sua submissão à análise química quantitativa, empregando os métodos de: a) combustão direta: carbono e

enxofre; b) gravimetria: silício; c) volumetria: fósforo e d) espectroscopia de absorção atômica: cromo, molibdênio, manganês, níquel, cobre e chumbo.

Tabela 3.2 – Composição química das ligas utilizadas neste trabalho, analisadas no CEPEL, e suas respectivas comparações com a composição nominal do aço 1Cr-0,5Mo. No caso do C, Si, Ni, S e P, os valores representam os teores máximos permitidos.

Material	C (%)	Mn (%)	Si (%)	Cr (%)	Mo (%)	Ni (%)	Pb (%)	Cu(%)	S (%)	P (%)
I	0,18	0,76	0,27	1,1	0,46	0,21	< 0,01	0,18	0,02	0,028
16CrMo44	0,2	0,5 - 0,8	0,35	0,9 - 1,2	0,4 - 0,5	0,4	0,035	0,035
II	0,15	0,50	0,3	0,84	0,52	0,07	< 0,01	0,09	0,011	0,025
13CrMo44	0,18	0,4 - 0,7	0,35	0,7 - 1,1	0,45 - 0,65	0,035	0,035

3.3 Caracterização mecânica

Neste estudo, para a caracterização mecânica foram realizados os ensaios de dureza, tração e tração a quente.

3.3.1 Ensaios de tração

O ensaio de tração foi realizado na máquina EMIC, modelo DL30000N, do Laboratório de Propriedades Mecânicas do CEPEL. A velocidade do travessão sobre controle de deslocamento empregada no ensaio foi de 1 mm/min.

Os ensaios uniaxiais de tração foram executados com o objetivo de compararem-se as propriedades de resistência mecânica dos materiais estudados em temperaturas elevadas e a identificação das tensões de escoamento de forma a analisar o nível de degradação sofrido pelos materiais. A temperatura escolhida para realização do ensaio a quente foi de 400 °C. Ao todo foram realizados oito ensaios de tração, de acordo com a tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Ensaio de tração dos Materiais I e II.

Material	Temperatura (°C)	Amostras
I	25	1 e 2
	400	3 e 4
II	25	1 e 2
	400	3 e 4

Para a realização dos ensaios de tração, foram confeccionados corpos de prova de acordo com as dimensões mostradas na Figura 3.1.

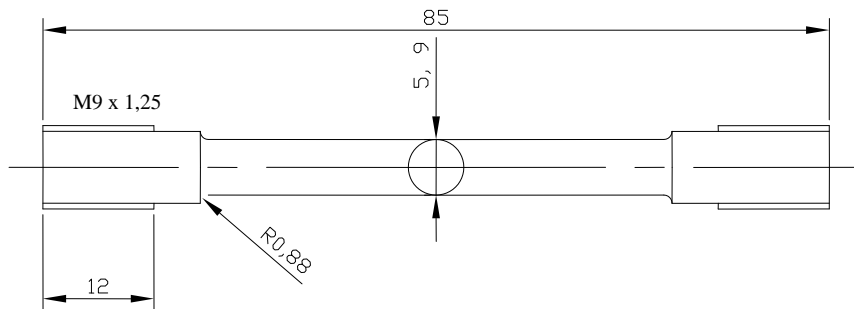


Figura 3.1 – Desenho do corpo de prova utilizado para os ensaios de tração.

3.3.2 Ensaio de dureza Rockwell

Os ensaios de dureza Rockwell na escala B, realizados no laboratório de metalografia do CEPEL, obedeceram às especificações contidas na norma ASTM E92-82(2003). O seu objetivo foi de avaliar o efeito da exposição prolongada a altas temperaturas sobre a dureza das amostras. Desta forma, buscou-se ter um indicativo aproximado da degradação progressiva das propriedades mecânicas ao longo da exposição prolongada a altas temperaturas e efetuar a sua correlação com a degradação microestrutural. No caso, cada amostra foi submetida a dez indentações, sendo feito ao final o cálculo da média e desvio padrão dos valores obtidos.

3.4 Caracterização microestrutural

Os dois materiais estudados sofreram caracterização microestrutural através de microscopia de luz visível, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e análise química semi-quantitativa por dispersão de energia de raios-X / EDS para identificação de fases precipitadas.

3.4.1 – Microscopia de luz visível e eletrônica de varredura

O objetivo das análises metalográficas em microscopia de luz visível e eletrônica de varredura foi identificar microestruturas presentes nas duas ligas

estudadas e fazer uma correlação entre as variações de composição química, além da comparação microestrutural decorrente do tempo de serviço dos materiais.

As análises metalográficas foram conduzidas no laboratório de metalografia do CEPEL, a partir de amostras embutidas em baquelite, submetidas a processos de desbaste com lixas: 120, 320, 400, e 600. Em seguida, as amostras foram polidas utilizando-se pastas de diamante nas granulometrias $9\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$ e atacadas com uma solução para ataque químico de nital 2%.

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

No caso das análises por microscopia eletrônica de varredura, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) do fabricante Zeiss, modelo LEO 940A, instalado no Laboratório de Metalografia do CEPEL

3.4.2 – Microscopia eletrônica de transmissão

A análise em microscópio eletrônico de transmissão (MET), campo claro, somada à espectroscopia de dispersão de energia (EDS) teve por objetivo identificar os tipos de carbonetos precipitados nos dois materiais após longo período de exposição em altas temperaturas, além da morfologia desses precipitados. O equipamento utilizado foi o FEI Tecnai G20, do CEPEL.

Para identificar as estequiometrias de carbonetos observados, empregou-se a comparação com os espectros de EDS obtidos por TODD [12] observados na figura 2.6.

A obtenção das réplicas de carbono para análise no MET foi feita no CEPEL com a mesma preparação metalográfica realizada nas análises metalográficas em microscopia ótica e eletrônica de varredura. A seguir, as amostras foram atacadas por pincelamento com nital 10% por 25 segundos. Em seguida, efetuou-se a deposição de uma camada de carbono com aproximadamente $1.000\mu\text{m}$ de espessura, no equipamento de recobrimento Polaron SC 500, nas condições de vácuo a 10^{-4} mbar e corrente elétrica de 60 A. Após esta etapa, efetuaram-se cortes ortogonais sobre a

superfície das amostras, empregando-se um estilete, e procedendo um novo ataque, agora por imersão, com duração de 120 segundos, com reagente de Villela. Por último, as amostras foram cuidadosamente imersas em um *becher* contendo água destilada. Nesta etapa, pequenas lâminas quadradas de filme de carbono se desprendem e são capturadas com uma grade de cobre, com dimensões padrão para MET, com $\varnothing=3$ mm e 100 mesh. As pequenas lâminas de carbono contêm, aderidos à sua superfície, precipitados, inclusões e até mesmo pedaços da matriz.

A Figura 3.2 apresenta o esquema resumindo a abordagem utilizada na parte experimental do trabalho.

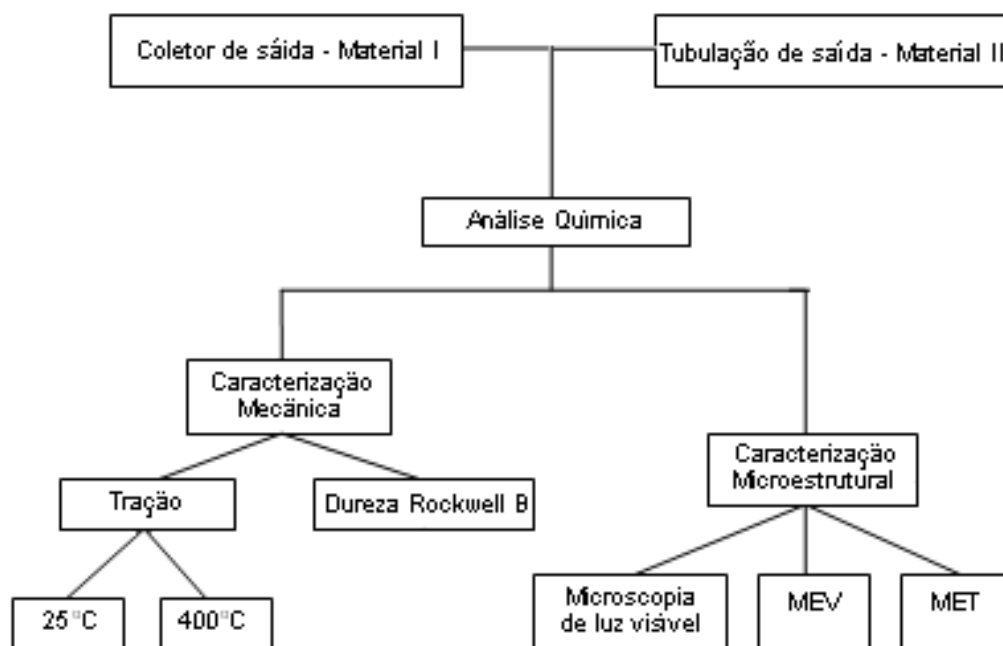


Figura 3.2 – Fluxograma ilustrativo da metodologia utilizada na abordagem experimental do trabalho.

4. RESULTADOS

4.1 Ensaio de tração

A Tabela 4.1 apresenta os resultados dos ensaios de tração a quente e na temperatura ambiente dos Materiais I e II, sendo a temperatura para realização do ensaio à quente de 400 °C. É importante ressaltar que os valores retirados da literatura referentes as ligas 1Cr-0,5Mo com especificações 16CrMo44 e 13CrMo44 e inseridos na tabela para efeito comparativo são os valores mínimos de limite de escoamento e limite de resistência desses materiais.

Tabela 4.1 - Propriedades do ensaio de tração dos Materiais I e II feitos na temperatura ambiente e a 400 °C, e valores obtidos para aços 16CrMo44 e 13CrMo44, adaptado de [7].

Material	T (°C)	Amostra	σ_R (MPa)	$\sigma_{E(0,2)}$ (MPa)	Δ_L (%)
I	25	1	505	316	33,1
		2	493,5	310	30,9
		Média	499	313	32
		D. padrão	8	5	1,5
	400	3	449	284	28
		4	451	258	27,8
		Média	450	272	27,9
		D. padrão	1,5	18	0,1
II	25	1	490	316	23,6
		2	492	319	17,4
		Média	491	318	20,5
		D. padrão	1	2	4,3
	400	3	449	301	28
		4	440	281	27
		Média	445	291	27,5
		D. padrão	6	14	0,7
16CrMo44	25	-	540	345	20
	400	-	-	245	-
13CrMo44	25	-	440	290	22
	400	-	-	190	-

4.2 Ensaio de dureza Rockwell

A Tabela 4.1 apresenta os resultados dos ensaios de dureza Rockwell B e comparação com os valores mínimos de dureza para os aços 16CrMo44 e 13CrMo44 [7].

Tabela 4.2 – Valores obtidos nos ensaios de dureza Rockwell para os Materiais I e II, e valores de dureza HRB para aços 16CrMo44 e 13CrMo44, adaptado de [7].

Material	Mínimo (HRB)	Máximo (HRB)	Média (HRB)	Desvio Padrão (HRB)
I	74	78	76,6	1,3
16CrMo44	85	95	-	-
II	82	83	82,4	0,5
13CrMo44	73	88	-	-

4.3 Microscopia ótica

As Figuras de 4.1 a 4.3 apresentam as micrografias provenientes do coletor de saída (Material I). Nessas imagens, verifica-se uma intensa precipitação de carbonetos tanto no interior dos grãos como nos contornos de grão, assim como possíveis colônias de perlita degradada.

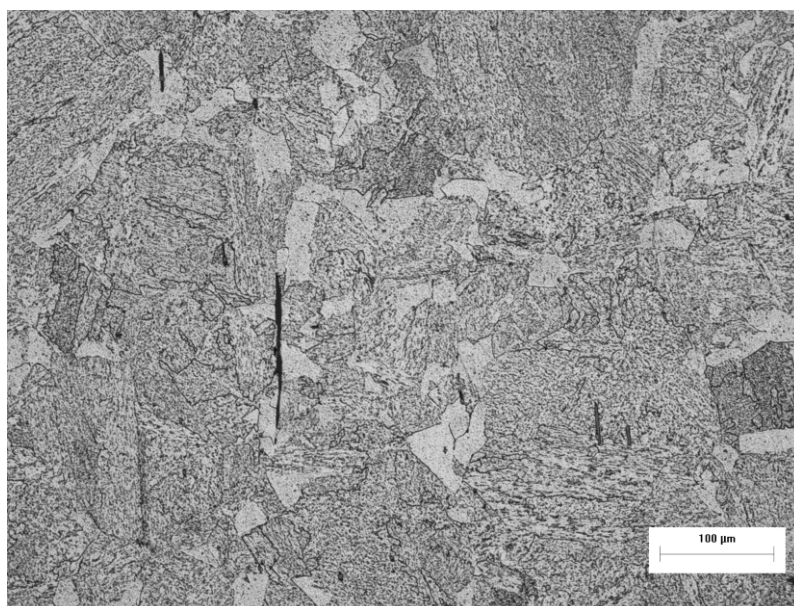


Figura 4.1 – Microscopia ótica da Material I, ampliação original de 200X. Ataque: Nital 2%.

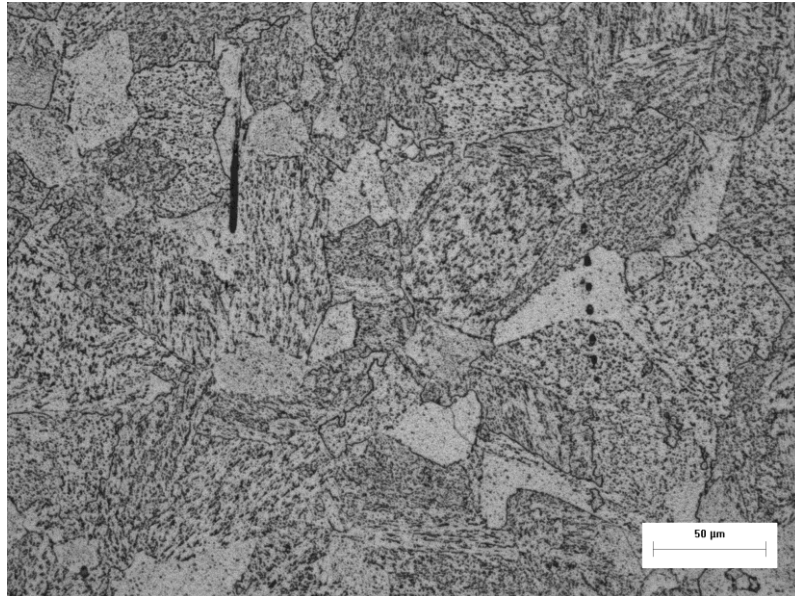


Figura 4.2 – Microscopia ótica do Material I, ampliação original de 400X. Ataque: Nital 2%.

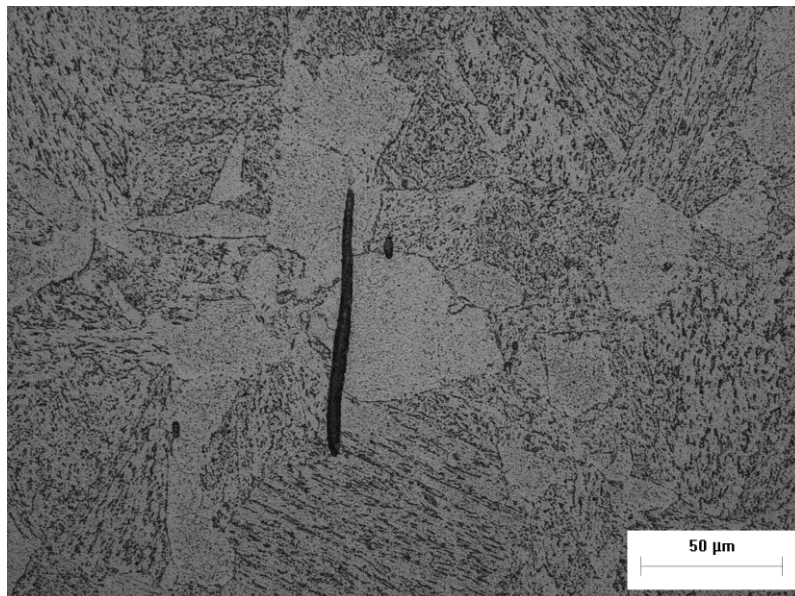


Figura 4.3 – Microscopia ótica do Material I, ampliação original de 1000X. Ataque: Nital 2%.

Assim como no Material I, a análise microestrutural do Material II revelou uma estrutura próxima de ferrita com perlita degradada, com um índice considerável de precipitação de carbonetos. As Figuras de 4.4 a 4.6 apresentam as microestruturas do Material II em diferentes aumentos.

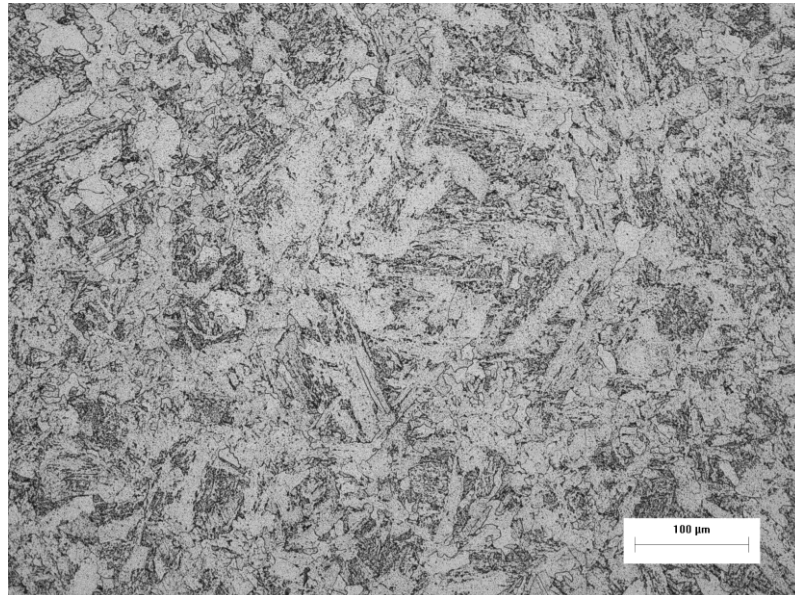


Figura 4.4 – Microscopia ótica do Material II, ampliação original de 200X. Ataque: Nital 2%.

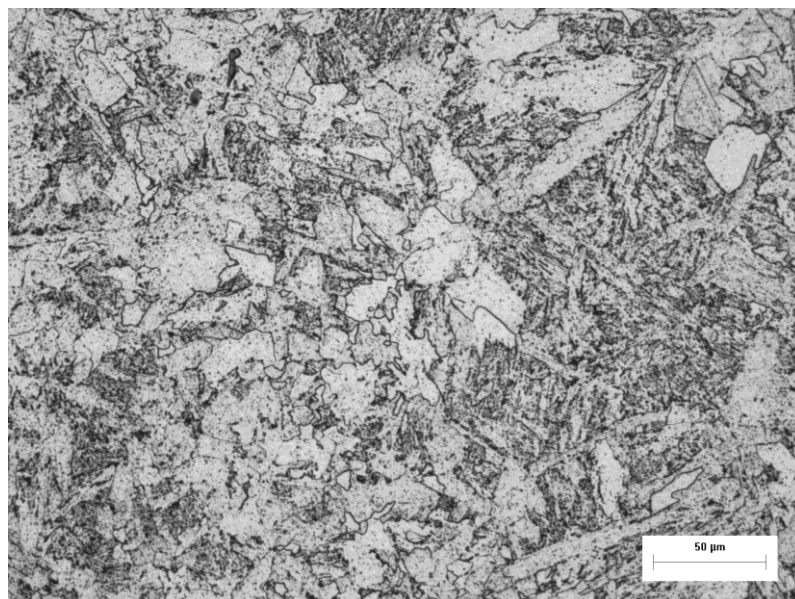


Figura 4.5 – Microscopia ótica do Material II, ampliação original de 400X. Ataque: Nital 2%.

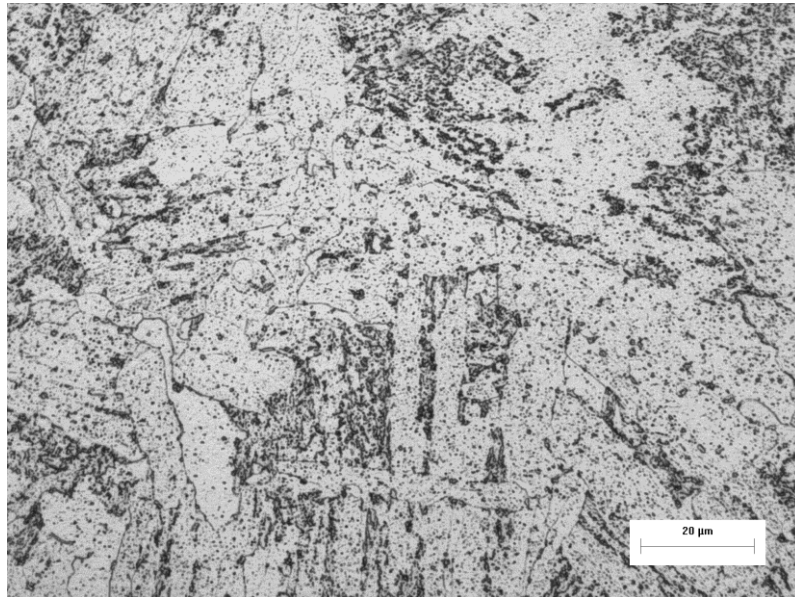


Figura 4.6 – Microscopia ótica do Material II, ampliação original de 1000X. Ataque: Nital 2%.

4.4 Microscopia eletrônica de varredura e análise por dispersão de energia de raios-X (EDS)

De forma a obter uma avaliação mais detalhada das inclusões presentes no Material I, realizou-se uma análise no MEV por dispersão de energia de raios-X (EDS). Ao todo, foram realizadas análises em duas regiões mostradas nas figuras 4.7 e 4.9, assim como os seus respectivos espectros de EDS nas figuras 4.8 e 4.10.

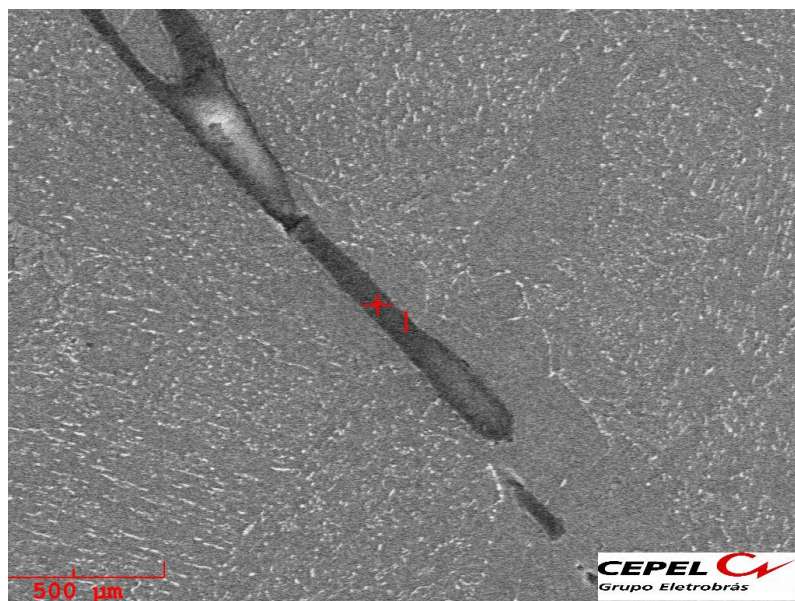


Figura 4.7 – Microscopia eletrônica de varredura do Material I – Região A.

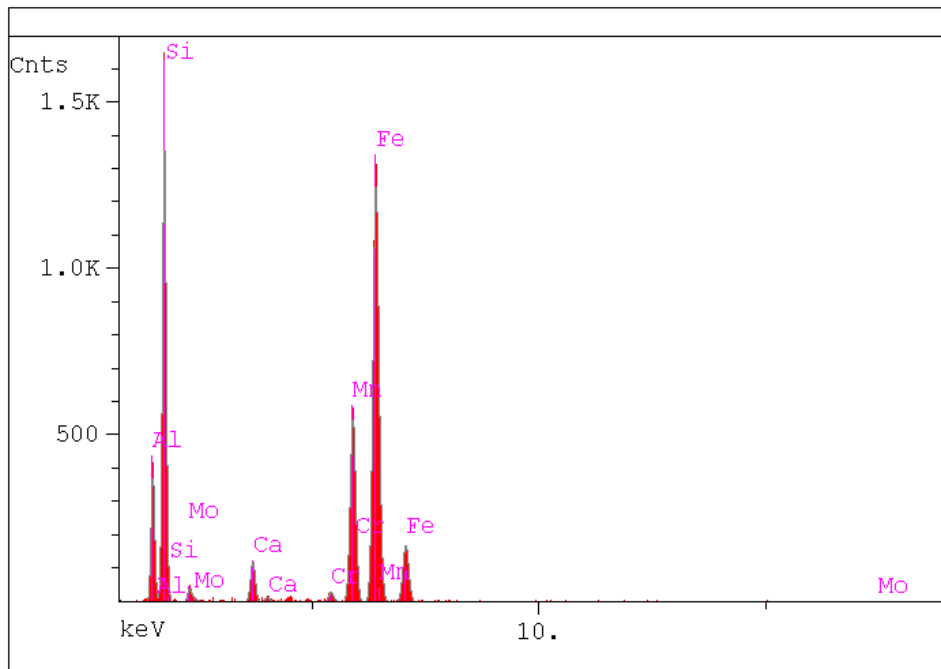


Figura 4.8 – Espectro de EDS de inclusões do Material I – Região A.

Tabela 4.3 – Concentração em %p obtida por espectro de EDS de inclusões do Material I – Região A.

Si	Fe	Mn	Mo	Cr
23,25	47,03	18,14	1,49	0,74

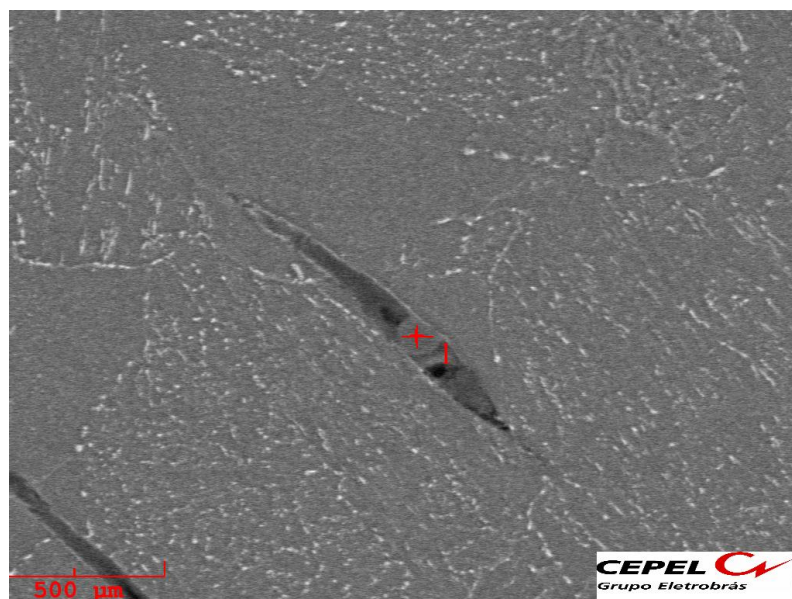


Figura 4.9 – Microscopia eletrônica de varredura do Material I – Região B.

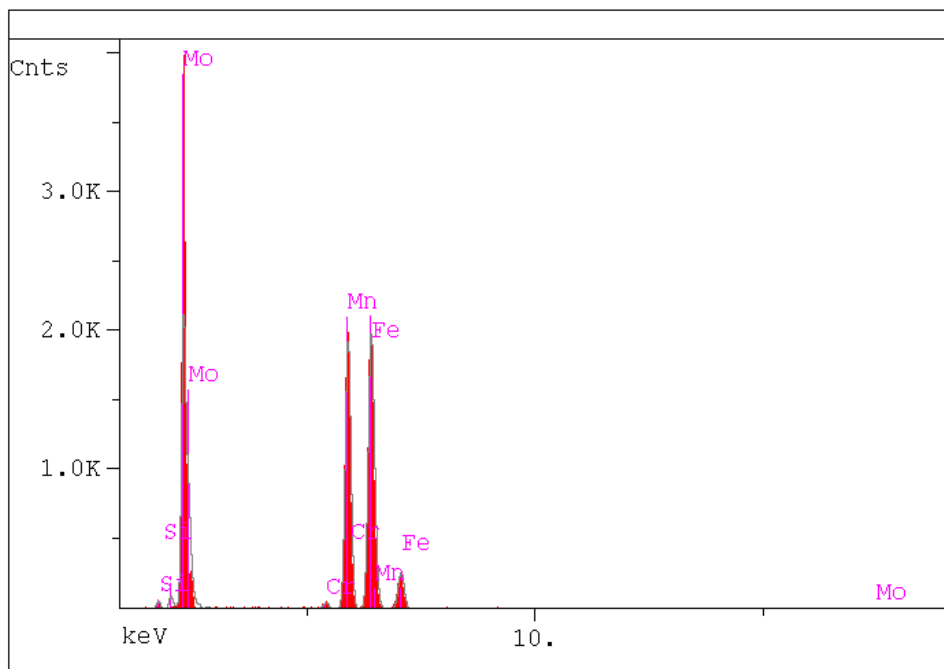


Figura 4.10 – Espectro de EDS de inclusões do Material I – Região B.

Tabela 4.4 – Concentração em %p obtida por espectro de EDS de inclusões no Material I – Região B.

Si	Fe	Mn	Mo	Cr
0,45	34,42	30,82	33,71	0,60

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

As amostras de precipitados extraídos por filmes de carbono dos Materiais I e II foram utilizadas na análise de carbonetos permitindo a classificação das fases precipitadas, através da microsonda EDS e avaliação da morfologia das mesmas.

Em relação ao Material I, foi notada a presença de precipitados com estequiometrias M_3C , M_2C , M_7C_3 e M_6C como mostram as Figura 4.12 e 4.17. As Figuras 4.13 a 4.15 e 4.18 a 4.21 apresentam os espectros de EDS dos precipitados identificados durante a análise desse componente.

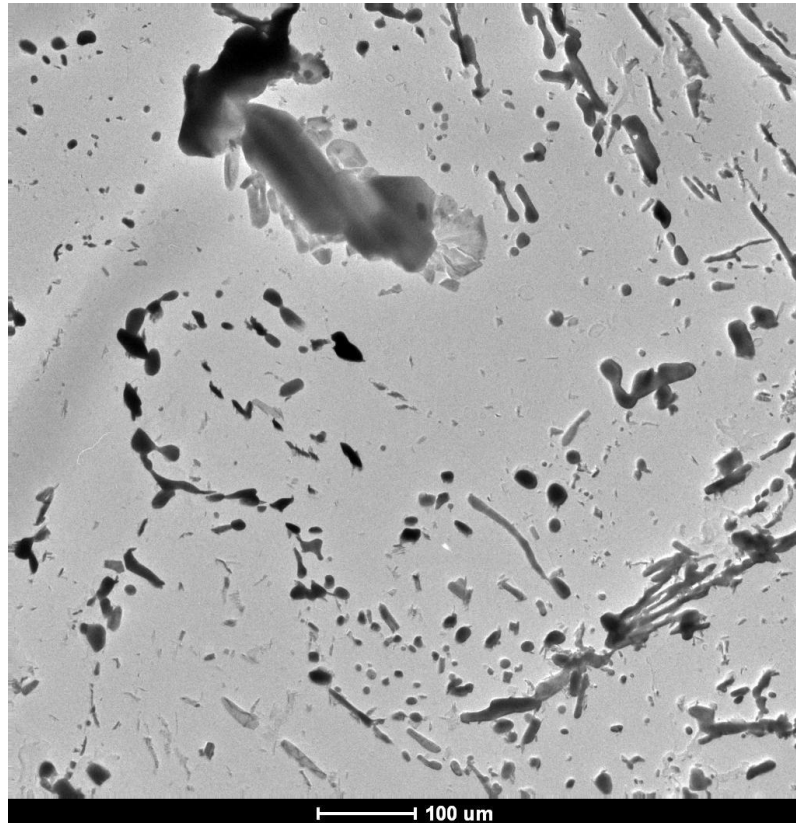


Figura 4.11 – Imagem obtida por MET, Material I. Ampliação de 2550X.

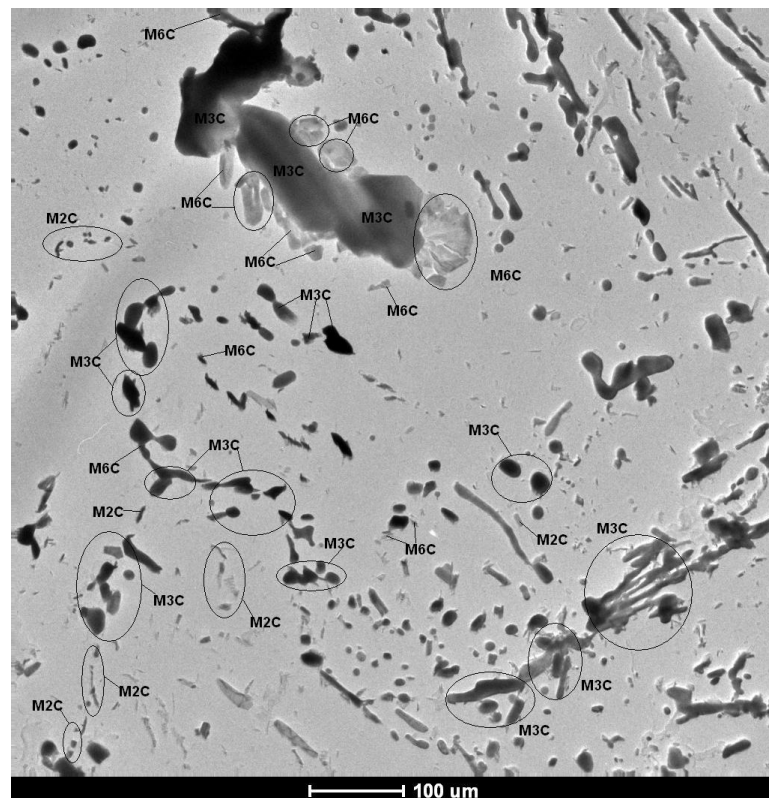


Figura 4.12 – Imagem obtida por MET de carbonetos identificados na amostra de réplica de filme de carbono, Material I. Foram identificados carbonetos do tipo M_2C , M_3C , e M_6C . Ampliação de 2550X.

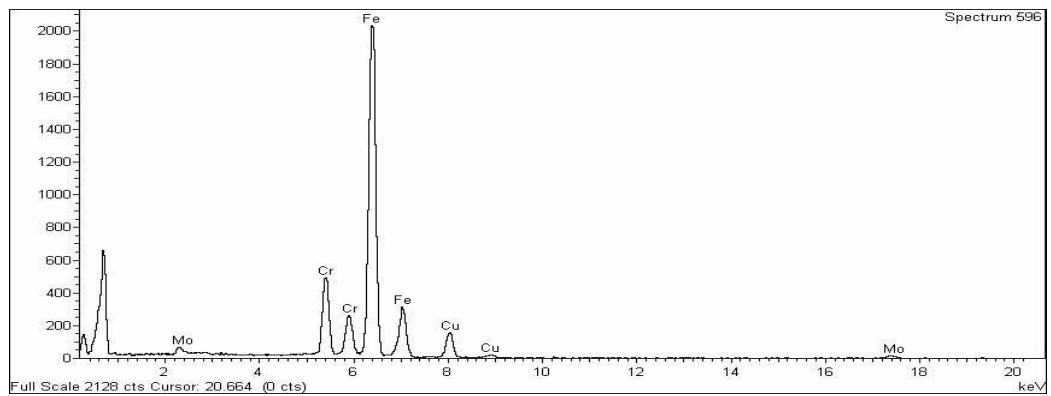


Figura 4.13 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_3C , Material I.

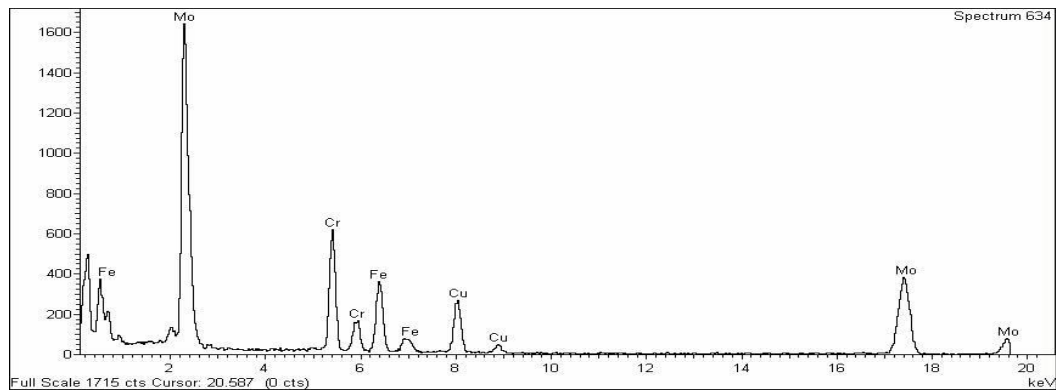


Figura 4.14 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_2C , Material I.

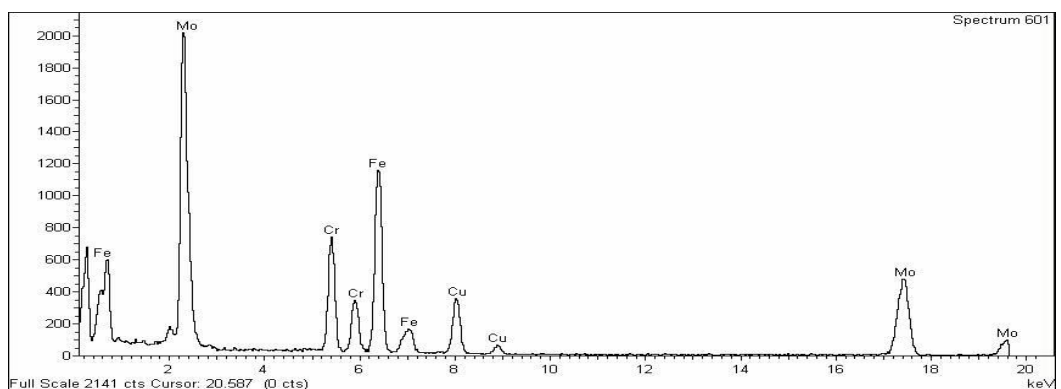


Figura 4.15 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_6C , Material I.

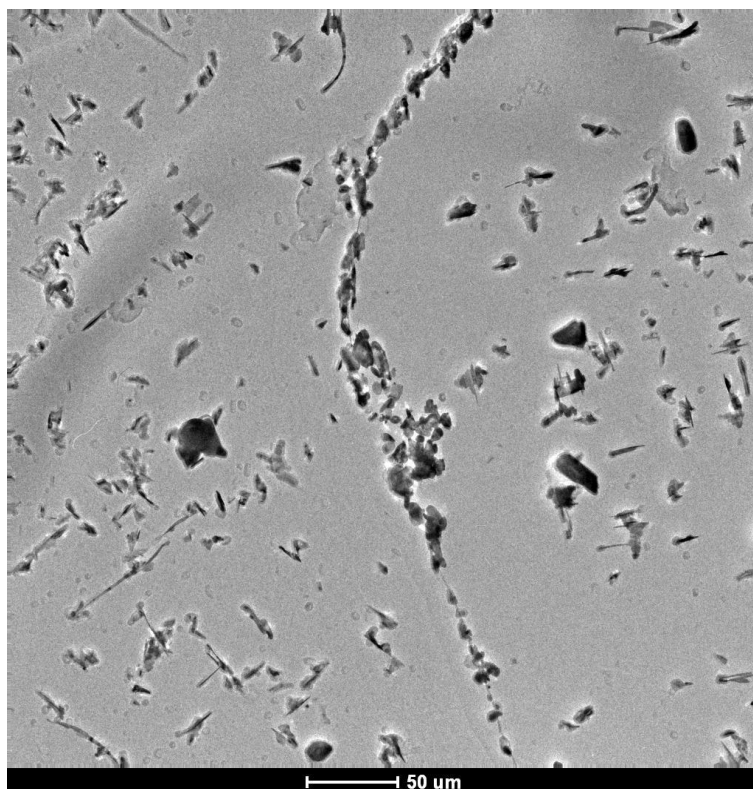


Figura 4.16 – Imagem obtida por MET, Material I. Ampliação de 5000X.

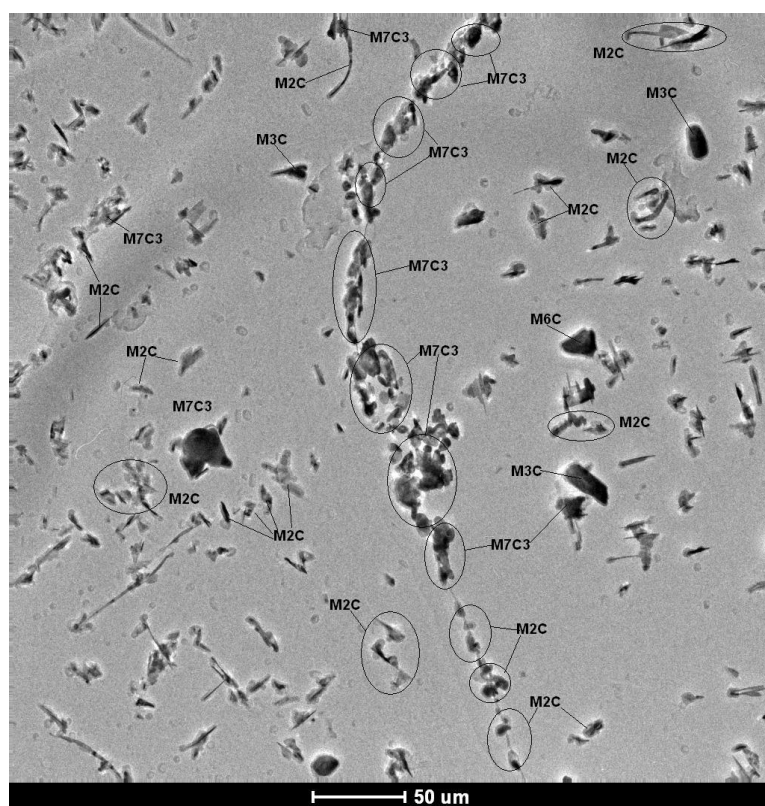


Figura 4.17 – Imagem obtida por MET de carbonetos identificados na amostra de réplica de filme de carbono, Material I. Foram identificados carbonetos do tipo M₃C, M₇C₃, M₂C, e M₆C. Ampliação de 5000X.

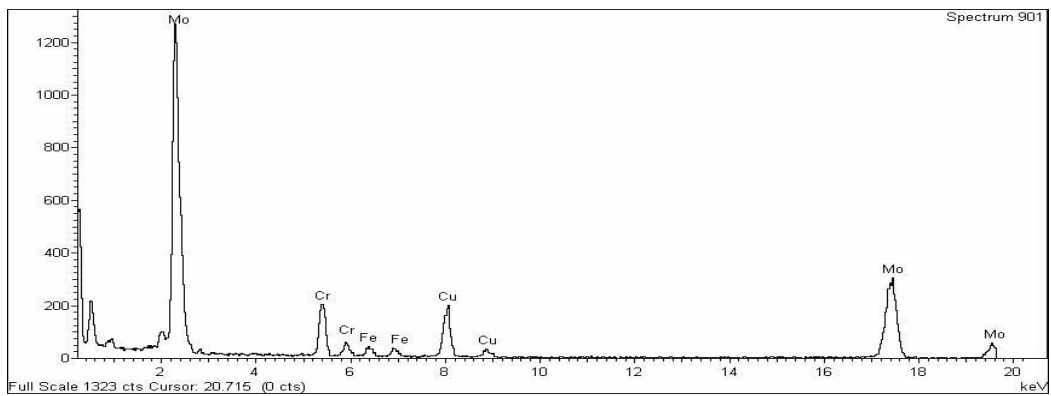


Figura 4.18 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_2C , Material I.

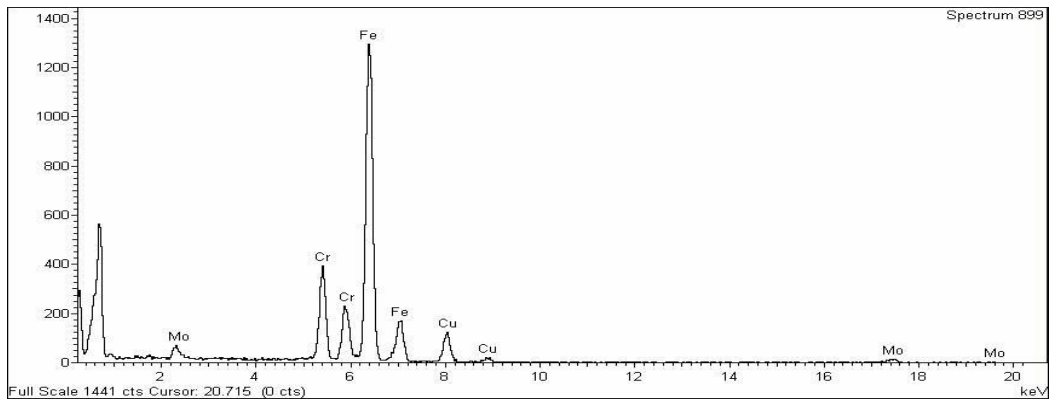


Figura 4.19 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_3C , Material I.

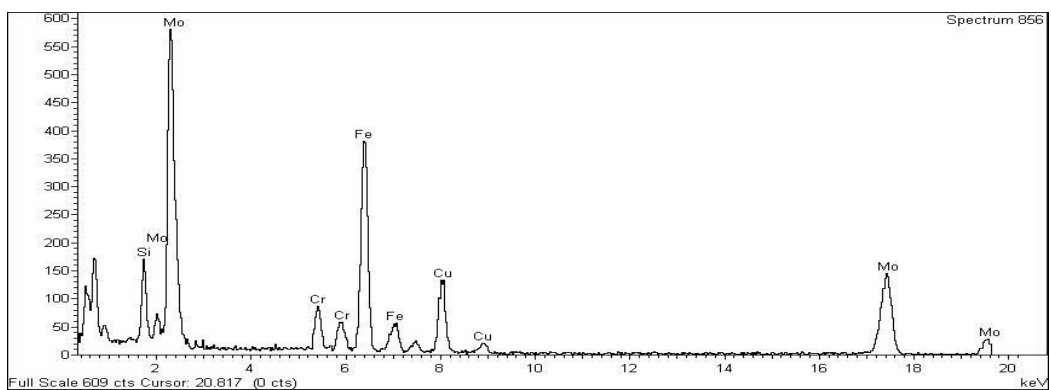


Figura 4.20 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_6C , Material I

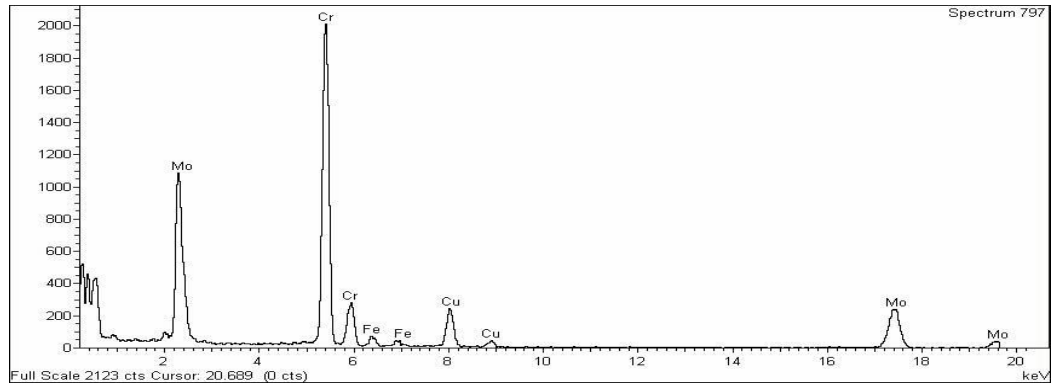


Figura 4.21 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_7C_3 , Material I.

A figura 4.22 ilustra uma das diversas inclusões encontradas no material I. As figuras 4.23 e 4.24 apresentam os espectros de EDS da inclusão identificada durante a análise desta liga. Nota-se, assim como analisado no MEV, a presença de Mn e Si, além da detecção de S (enxofre).

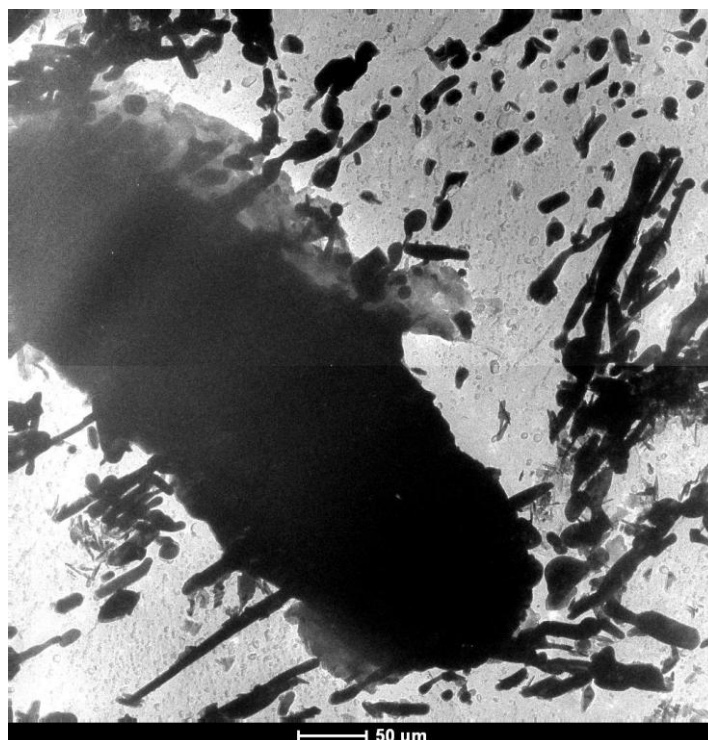


Figura 4.22 – Imagem obtida por MET de inclusão identificada na amostra de réplica de filme de carbono, Material I. Ampliação de 4000X.

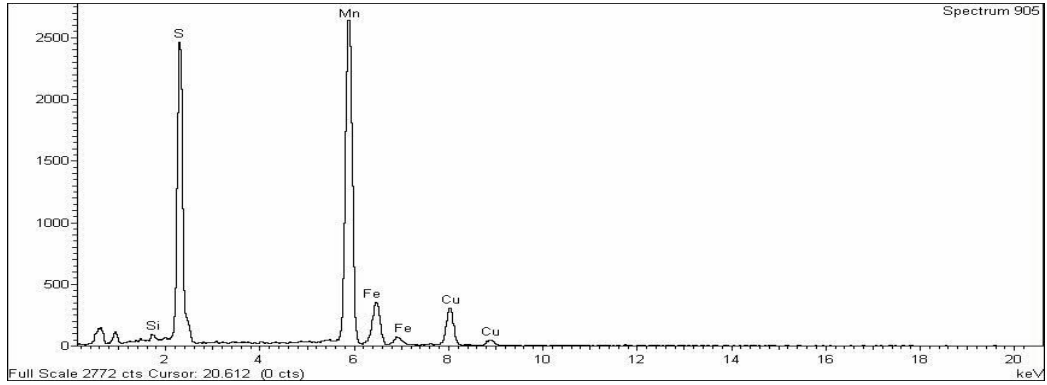


Figura 4.23 – Espectro de EDS de inclusão, Material I.

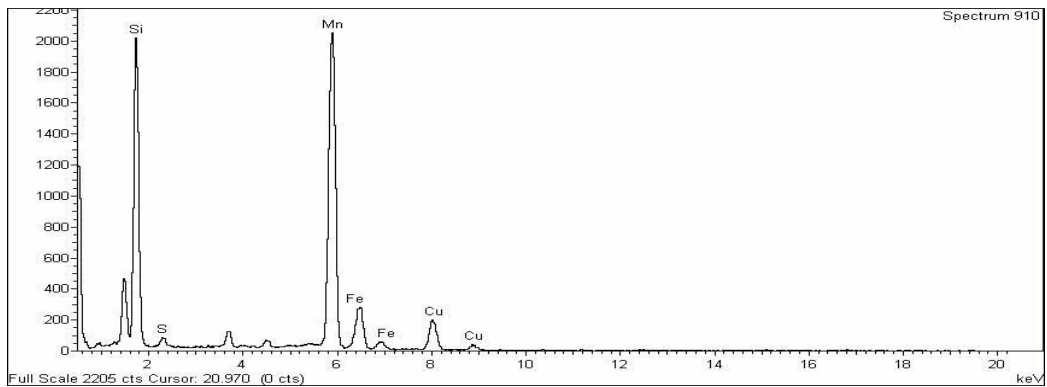


Figura 4.24 – Espectro de EDS de inclusão, Material I.

Em relação ao Material II, foi notada a presença de precipitados com estequiometrias M_3C , M_2C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e M_6C como mostram as Figuras 4.26, 4.32 e 4.36. As Figuras 4.27 a 4.30, 4.33 a 4.34 e 4.37 a 4.39 apresentam os espectros de EDS dos precipitados identificados durante a análise desta liga.

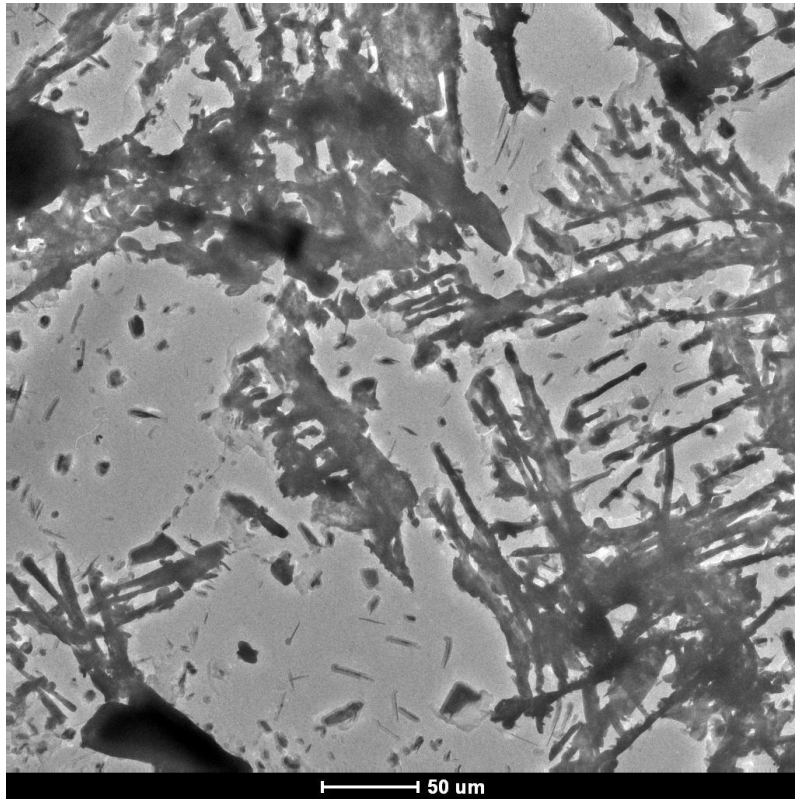


Figura 4.25 – Imagem obtida por MET, Material II. Ampliação de 5000X.

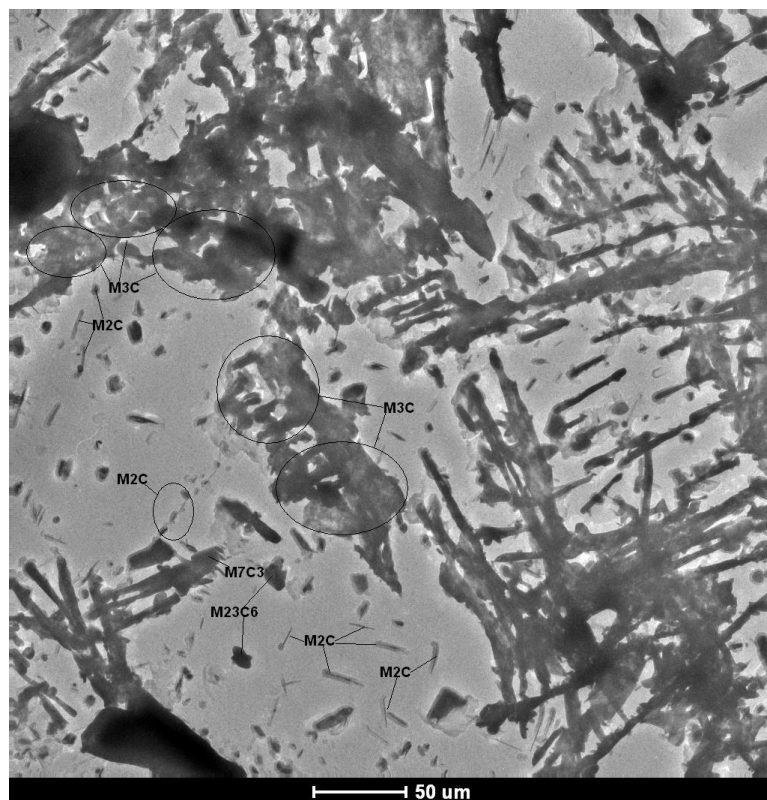


Figura 4.26 – Imagem obtida por MET de carbonetos identificados na amostra de réplica de filme de carbono, Material II. Foram identificados carbonetos do tipo M_3C , M_7C_3 , M_2C , e $M_{23}C_6$. Ampliação de 5000X.

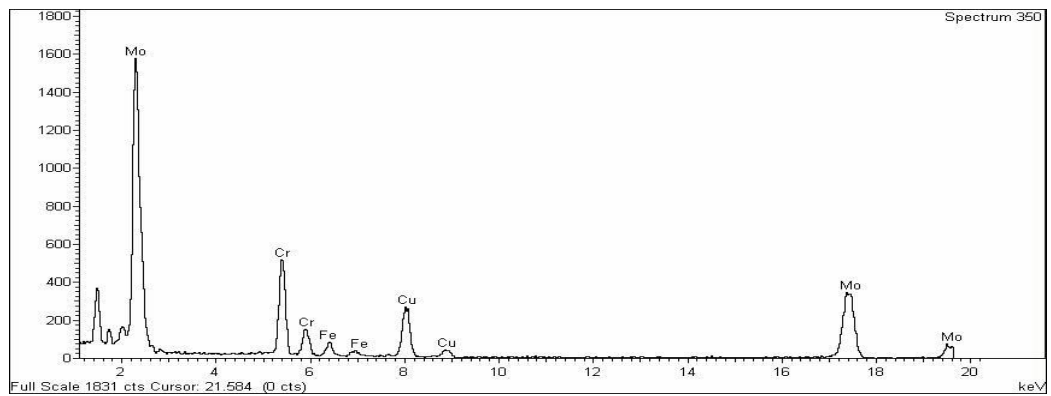


Figura 4.27 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_2C , Material II.

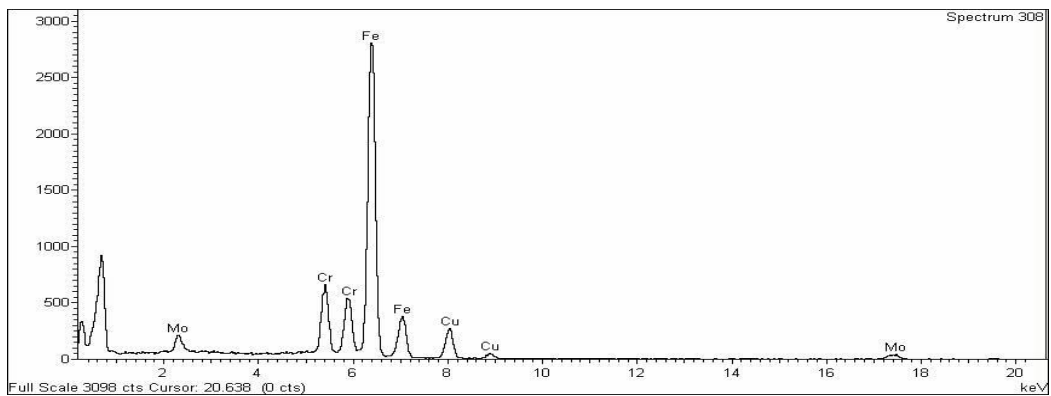


Figura 4.28 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_3C , Material II.

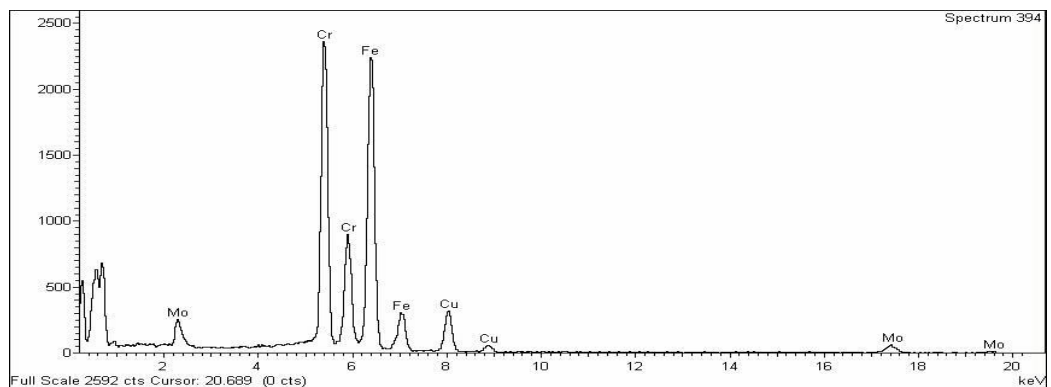


Figura 4.29 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_7C_3 , Material II.

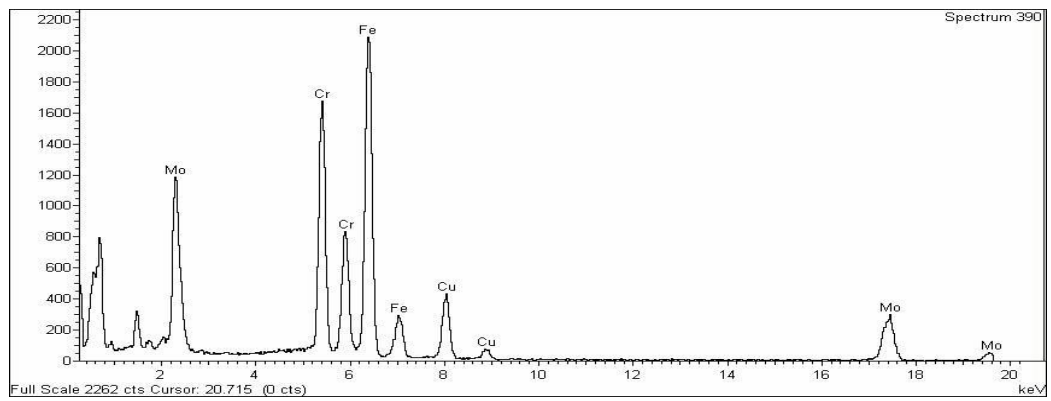


Figura 4.30 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo $M_{23}C_6$, Material II.

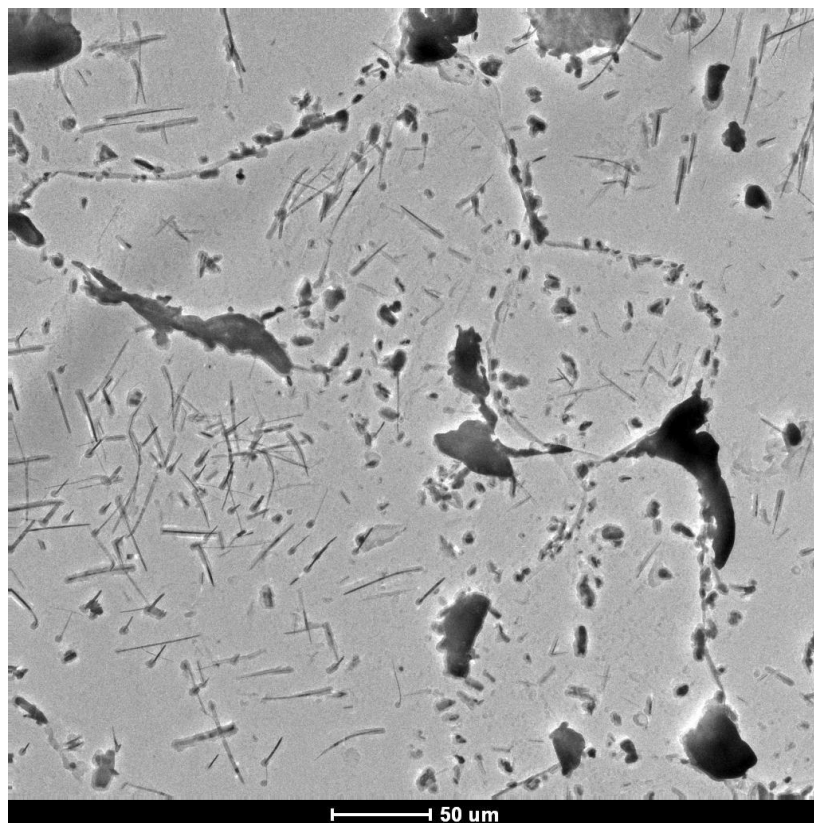


Figura 4.31 – Imagem obtida por MET, Material II. Ampliação de 5000X.

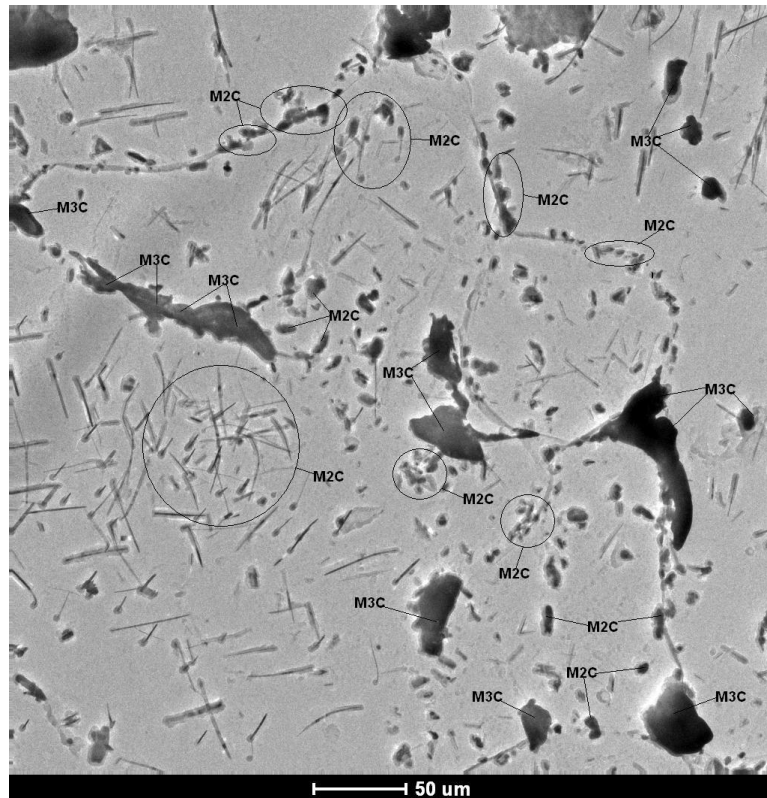


Figura 4.32 – Imagem obtida por MET de carbonetos identificados na amostra de réplica de filme de carbono, Material II. Foram identificados carbonetos do tipo M_3C , M_7C_3 , M_2C , e $M_{23}C_6$. Ampliação de 5000X.

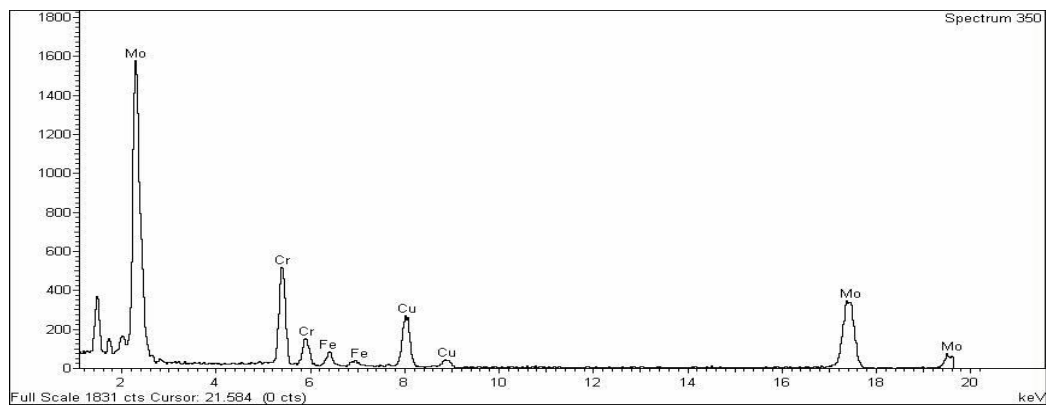


Figura 4.33 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_2C , Material II.

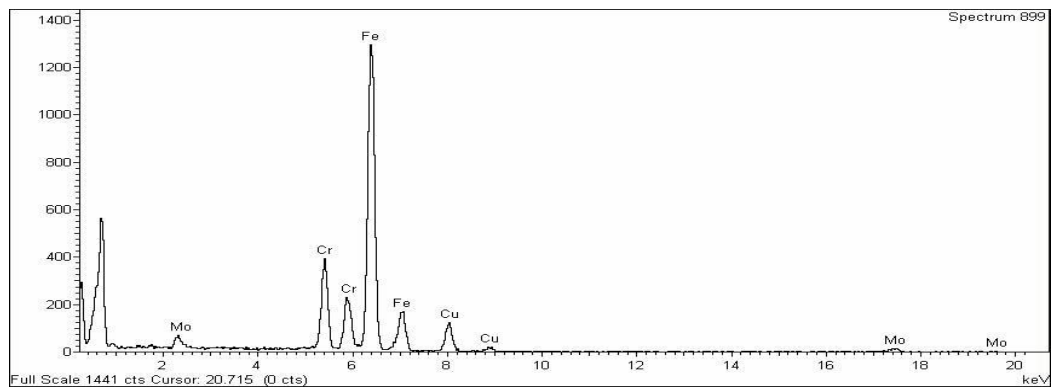


Figura 4.34 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_3C , Material II.

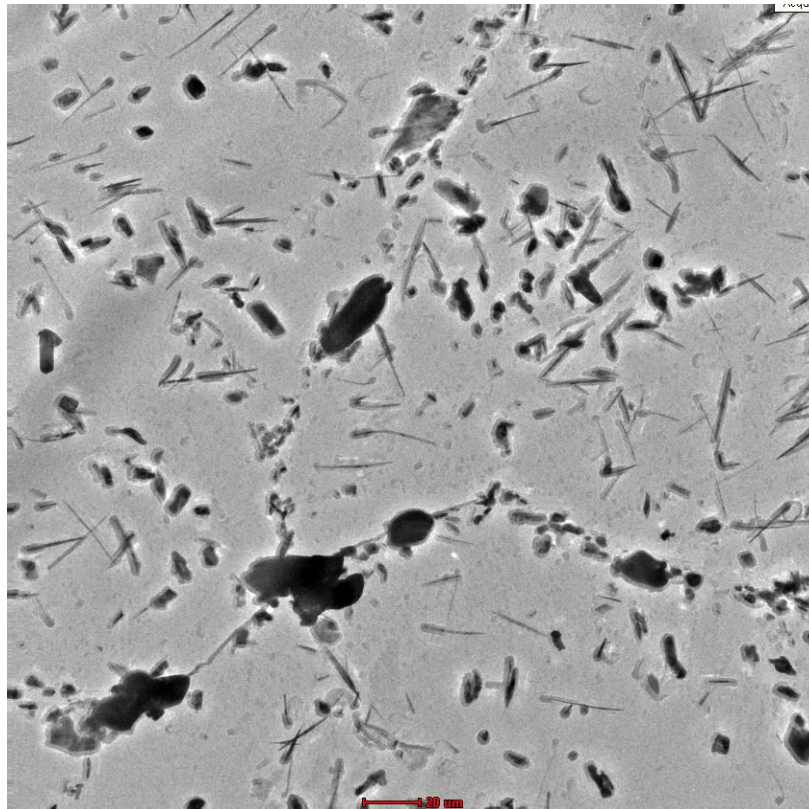


Figura 4.35 – Imagem obtida por MET, Material II. Ampliação de 7000X.

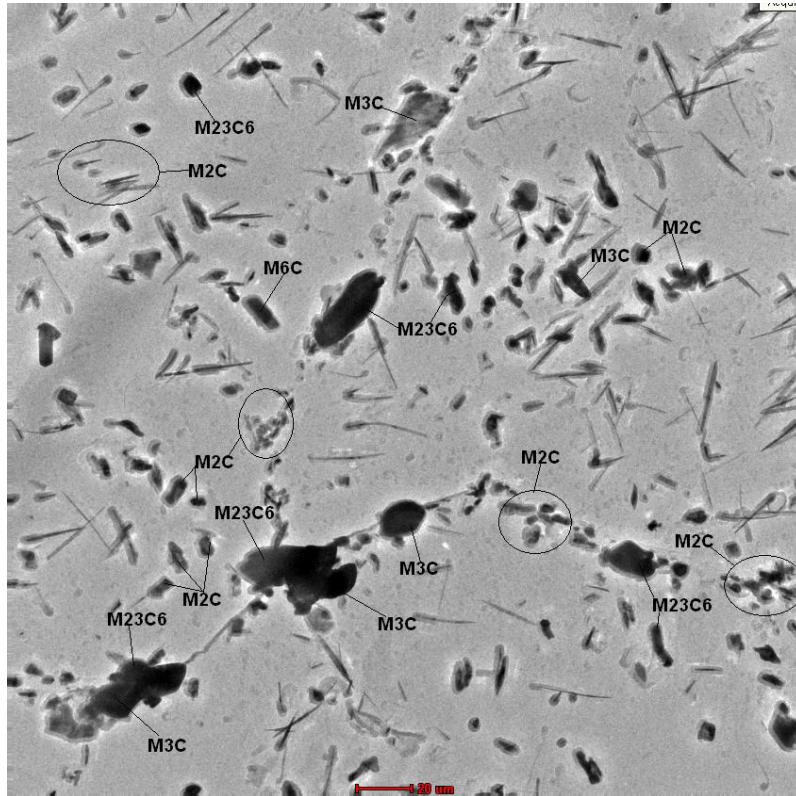


Figura 4.36 – Imagem obtida por MET de carbonetos identificados na amostra de réplica de filme de carbono, Material II. Foram identificados carbonetos do tipo M₃C, M₇C₃, M₂C, e M₂₃C₆. Ampliação de 5000X

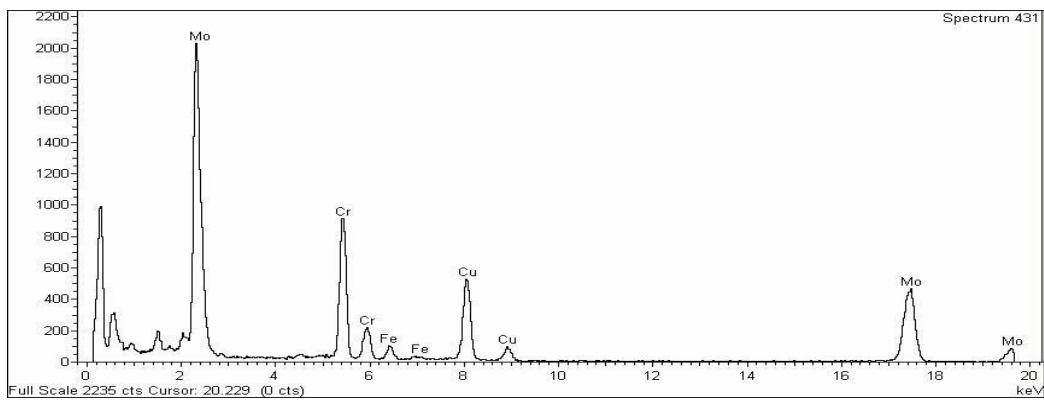


Figura 4.37 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M₂C, Material II.

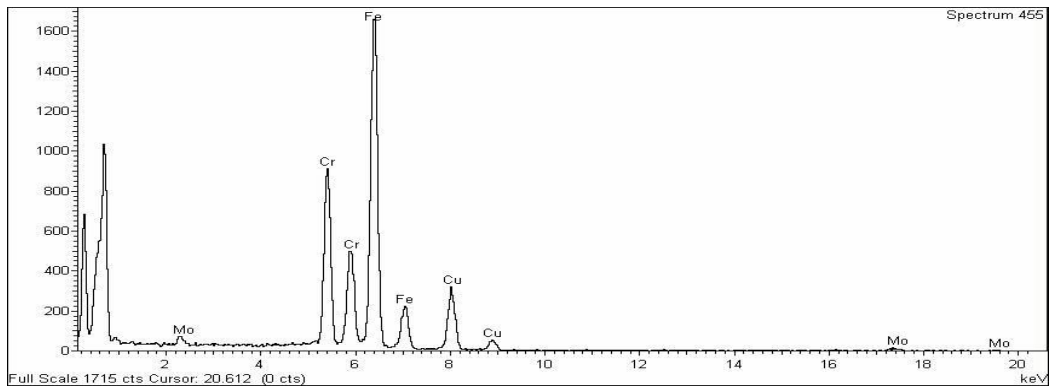


Figura 4.38 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo M_3C , Material II.

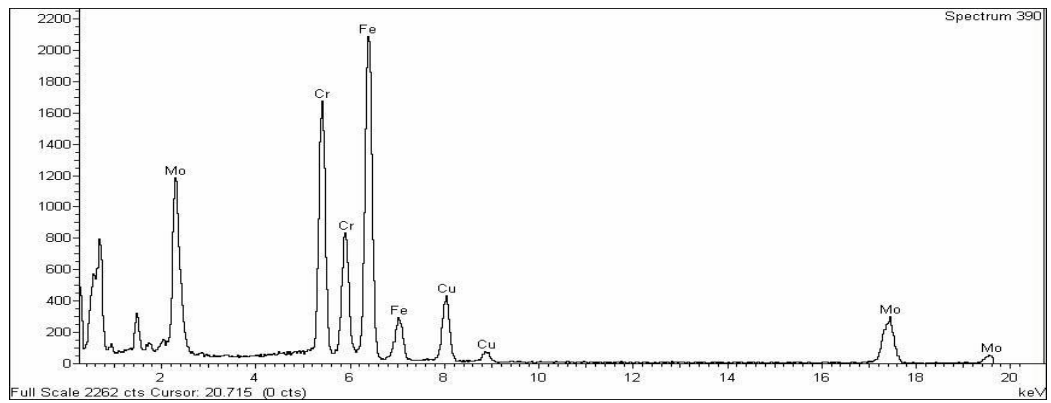


Figura 4.39 – Espectro de EDS de precipitados com estequiometria do tipo $M_{23}C_6$, Material II.

5. DISCUSSÃO

5.1 Ensaio de tração

Analisando os dados de limite de escoamento e limite de resistência decorrentes do ensaio a temperatura ambiente (25 °C), nota-se que os valores obtidos estão muito próximos do valor mínimo exigido. Porém, no Material I, tanto o limite de escoamento quanto o limite de resistência estão abaixo do valor mínimo exigido para o aço 16CrMo44, evidenciando dessa forma a degradação sofrida pelo componente, decorrente da precipitação elevada no material. Os carbonetos precipitados em altas temperaturas se esferoidizam e coalescem, formando grandes precipitados. Com o crescimento do tamanho dos precipitados, aumenta-se o caminho médio livre, ou seja, as discordâncias terão um maior caminho para percorrer sem encontrar barreiras, diminuindo a resistência à deformação do material.

Observando a tabela 4.1, verifica-se que houve um incremento nos valores medidos do limite de escoamento nos ensaios realizados à 400°C com os ensaios realizados nos materiais envelhecidos em serviço quando comparado com o material novo [7]. Isso evidencia o efeito do envelhecimento nestes aços. O endurecimento por solução sólida é responsável pela maior parte da resistência inicial à fluência de aços Cr-Mo normalizados resistentes a altas temperaturas. Com o tempo de operação, a contribuição do endurecimento por solução sólida decai devido à diminuição das concentrações de cromo, molibdênio e carbono em solução, tendo em vista a precipitação de carbonetos. Então, o endurecimento por precipitação aumenta em magnitude do aumento da densidade de precipitados. Para tempos mais longos, no qual predomina o endurecimento por precipitação, ocorre a diminuição da resistência mecânica devido ao coalescimento dos precipitados. A Figura 5.1 ilustra a contribuição desses dois mecanismos de endurecimento em função do tempo, bem como sua resultante.

Essa observação é importante, pois além de demonstrar o motivo da diminuição da resistência no Material I, devido à perda de elementos em solução sólida e coalescimento de precipitados, proporciona uma explicação para os valores elevados do Material II, mesmo após longo tempo de operação. No caso do Material II, os precipitados encontram-se mais finamente dispersos pela matriz, como mostrado na caracterização microestrutural do componente.

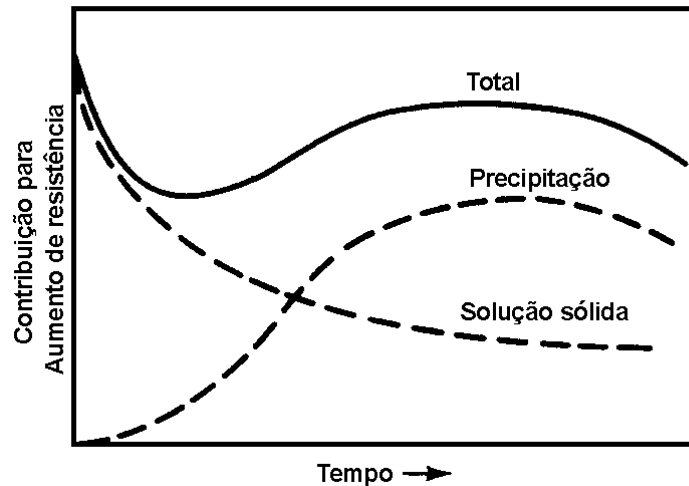


Figura 5.1 – Mudanças esquemáticas na resistência à fluência a 550°C em aço Cr-Mo normalizado, adaptado de [3].

5.2 Ensaio de Dureza Rockwell

Resultados de ensaios de dureza têm sido utilizados como um método simples e prático de ensaio mecânico não-destrutivo para estimar a perda da resistência mecânica, e em muitos casos, da resistência à fluência [19].

FURTADO [20] demonstrou que a dureza decresce com o aumento da temperatura e do tempo de exposição em função do coalescimento dos carbonetos, conseguindo correlacionar a variação da dureza em ligas de aço 2,25Cr-1Mo e 9Cr-1Mo com o parâmetro de Larson-Miller e, dessa forma, avaliar o nível de degradação em estruturas que operam em altas temperaturas. Além disso, concluiu que a medição de dureza é um método confiável para utilização em procedimentos de avaliação de integridade estrutural.

Assim como FURTADO [20], YANG e KIM [21] verificaram redução nos valores de dureza em aços 2,25Cr-1Mo após exposição à temperatura de 530 °C em vários períodos. A Figura 5.2 apresenta a variação de dureza em função do tempo de envelhecimento das amostras pesquisadas pelos autores.

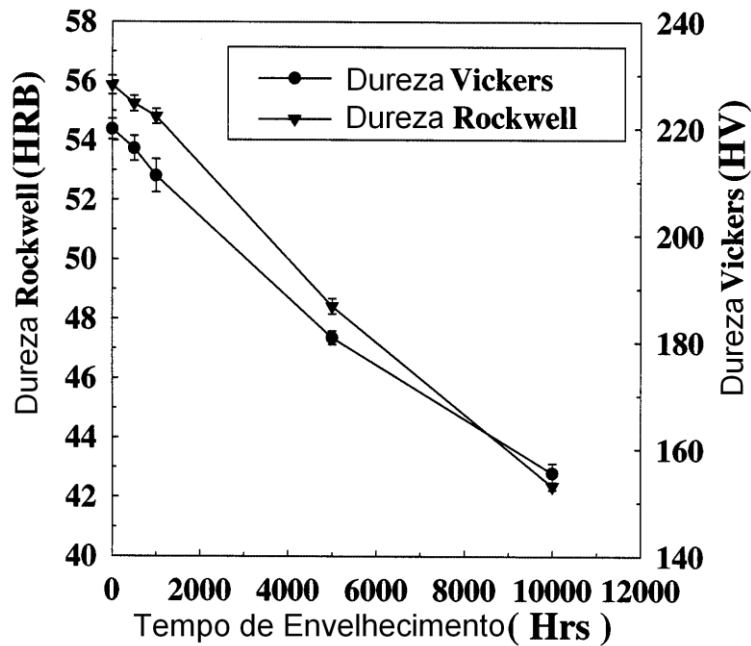


Figura 5.2 – Variação do tempo de dureza em função do tempo de envelhecimento, adaptado de [21].

Entretanto, utilizando aços 1,25Cr-0,5Mo, PARANHOS e colaboradores [18] concluíram que a medição de dureza para avaliar o nível de degradação não é um indicador importante do desempenho do material em serviço, visto que os autores não verificaram variações significativas nas medições de dureza entre amostras após 250.000 h de serviço a 540 °C e aquelas que sofreram tratamentos térmicos de forma a recuperar as propriedades perdidas com o tempo de serviço.

Levando-se em consideração os resultados provenientes dos ensaios de dureza nas duas ligas e comparando-os com os valores mínimos de dureza para os aços 16CrMo44 e 13CrMo44 (Tabela 4.2) , verificou-se uma tendência para a redução da dureza ao longo do tempo de exposição, principalmente para o Material I, o qual apresentou uma média de valores abaixo do mínimo esperado. Entretanto, o Material II não apresentou perda significativa das suas propriedades mecânicas, ou seja, à princípio este ensaio não conseguiu refletir a degradação sofrida em uma das ligas estudadas.

Contudo, ao se fazer a correlação entre os resultados obtidos nos ensaios de dureza com aqueles encontrados nos ensaios de tração, observamos que o Material II também apresentou valores dentro do mínimo aceitável para o aço 13CrMo44, diferente do Material I, o qual demonstrou perda significativa de suas propriedades mecânicas neste último caso. O comportamento observado pelo Material II, tanto no

ensaio de tração, como no ensaio de dureza são explicados por sua degradação menos severa, inclusive com ausência do carboneto M_6C . Estes resultados indicam que o material não atingiu o final de sua vida útil em serviço.

Logo, pode-se afirmar que a correlação entre a perda de resistência mecânica pelos ensaios de dureza, e estimados pelos ensaios de tração, demonstrou ser um método de boa confiabilidade para essas ligas.

5.3 Microscopia ótica

A caracterização metalográfica por microscopia ótica, junto com a identificação de possíveis alterações microestruturais, quando relacionadas com a degradação das propriedades mecânicas do material, é um procedimento vital para verificar o grau de degradação e vida útil remanescente de um material. Desta forma, o conhecimento detalhado da microestrutura dos aços aplicados em condições de fluência, particularmente o efeito da exposição a temperaturas elevadas ao longo do tempo, é fundamental para a avaliação do seu comportamento mecânico.

Originalmente, os aços Cr-Mo tendem a apresentar uma microestrutura composta de uma mistura de ferrita com perlita ou bainita. De acordo com os respectivos diagramas de transformação de fase em resfriamento contínuo, o aço 2,25Cr-1Mo tem maior temperabilidade e a estrutura original geralmente é formada por ferrita com aproximadamente até 25% de bainita. O aço 1,25Cr-0,5Mo, com temperabilidade menor, geralmente apresenta uma estrutura ferrítica com aproximadamente até 30 % de Perlita [2]. Logo, é de se esperar que o aço 1Cr-0,5Mo estudado apresente uma microestrutura ferrítico-perlítica.

BISS e WADA [14], MANN e colaboradores [1], VARIN e HAFTEK [13] também identificaram microestruturas perlíticas em aços 1Cr-0,5Mo, o que corrobora essa hipótese.

As estruturas metalográficas dos Materiais I e II são compostas por ferrita com perlita, com leves alterações na precipitação dos carbonetos, provavelmente decorrentes das alterações na composição química e nível de degradação. Entretanto, a degradação microestrutural acentuada do material submetido ao longo tempo de

serviço fez com que, utilizando-se microscopia ótica, a estrutura ficasse mais semelhante à bainítica do que à perlítica em certas regiões analisadas em ambos os componentes.

As Figuras de 4.1 a 4.3 apresentam as micrografias do Material I proveniente do coletor de saída. Nessas imagens, observa-se uma estrutura metalográfica próxima do material classificado por Toft e Marsden [6] para aços de estrutura composta por ferrita e perlita operando sob fluência e, sendo verificada uma intensa precipitação de carbonetos tanto no interior dos grãos como nos contornos de grão, assim como possíveis colônias de perlita degradada.

Constatou-se também a presença de um índice elevado de inclusões no Material I, decorrente do processo de fabricação do material e aparecendo sobre a forma de “veios” nas micrografias.

Assim como no Material I, a análise microestrutural do Material II revelou uma estrutura próxima de ferrita com perlita degradada, com um índice considerável de precipitação de carbonetos presentes tanto no interior quanto nos contornos de grão, como mostrados nas figuras de 4.4 a 4.6.

Segundo RIGUEIRA [5], aços Cr-Mo após longo período de operação em altas temperaturas apresentam um nível de degradação que impossibilita a confirmação do tipo de microestrutura a partir de metalografia ótica: ferrita com perlita ou ferrita com bainita. Logo, somente após posterior análise microestrutural do material em MET, foi possível afirmar com certeza que o aço estudado possui estrutura ferrítico-perlítico em ambos os Materiais I e II.

5.4 Microscopia eletrônica de varredura e análise por dispersão de energia de raios-X (EDS)

De forma a obter uma avaliação mais detalhada das inclusões presentes no Material I, realizou-se uma análise no MEV por dispersão de energia de raios-X (EDS). Os resultados obtidos demonstram que os “veios” possuíam altas concentrações de silício (Figura 4.7) e manganês (figura 4.9), confirmando a hipótese de serem inclusões oriundas do processo de fabricação do aço.

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

No Material I, nas regiões de contorno, o precipitado mais presente é o M_7C_3 , coalescido e em forma de blocos, aparecendo junto ao M_2C como mostrado na Figura 4.17. Na ferrita, persiste a predominância do M_2C tanto na morfologia alongada como na esférica, com pequenas quantidades de M_7C_3 . Raramente foram identificados precipitados do tipo $M_{23}C_6$.

A presença de precipitados do tipo M_3C , além dos resquícios da estrutura lamelar características da perlita, confirmaram a hipótese do tipo da microestrutura do aço 16CrMo44 (Material I) ser composta de uma mistura de ferrita com perlita. Através das imagens obtidas do Material I, percebe-se que, mesmo com a utilização de microscopia de transmissão, não ficam claros, em algumas regiões da estrutura, quais grãos são ferríticos e quais são perlíticos degradados. Observa-se uma esferoidização dos carbetos virtualmente completa, com o desaparecimento da maior parte das regiões perlíticas, o que leva à classificação do material no estágio E de degradação segundo Toft e Marsden [6].

Outro indício do elevado nível de degradação atingida no Material I foi a presença considerável de precipitados M_6C como mostrado na Figura 4.12. O M_6C é um precipitado em equilíbrio, sendo dessa forma esperado de ser encontrado após longo tempo de exposição em altas temperaturas [13], sendo um indício final da vida útil do material.

A figura 4.22 ilustra uma das diversas inclusões encontradas no Material I. As figuras 4.23 e 4.24 apresentam os espectros de EDS da inclusão identificada durante a análise desta liga. Nota-se, assim como analisado no MEV, a presença de Mn e Si, além da detecção de S (enxofre).

Assim como no caso do Material I, no Material II foram encontrados precipitados do tipo M_3C , característicos do aço perlítico. Em adição, a perlita presente no Material II apresentou uma degradação elevada, porém não com a intensidade observada no

Material I, demonstrando em certas regiões uma estrutura lamelar, como observado na Figura 4.26. Logo, podemos classificar o material no estágio D de degradação segundo TOFT e MARSDEN [6].

Raramente foram encontrados precipitados M_7C_3 e M_6C , com $M_{23}C_6$ coalescido e associado à presença de M_2C , principalmente nos contornos de grão.

A principal diferença no Material II foi o menor coalescimento dos precipitados, principalmente em relação aos carbonetos M_2C , os quais se encontram na forma de agulhas (acircular) e finamente dispersos pela matriz, como mostrado nas Figuras 4.32 e 4.36. Isso explica o fato do Material II ter demonstrado propriedades mecânicas superiores ao Material I, o qual apresenta precipitado mais coalescidos, e conseqüentemente, menor resistência a movimentação de discordâncias.

Entretanto, como o endurecimento por solução sólida é responsável pela maior parte da resistência à fluência de aços Cr-Mo, uma intensa precipitação significa uma diminuição das concentrações de cromo, molibdênio e carbono em solução. Logo, mesmo apresentando resultados de dureza e tração dentro do mínimo exigido para o aço 13CrMo44, não é garantido que o Material II ainda possua resistência à fluência.

6. CONCLUSÕES

As estruturas metalográficas dos Materiais I e II são compostas por ferrita e perlita, com leves alterações na precipitação dos carbonetos, provavelmente decorrentes das alterações na composição química e nível de degradação. Entretanto, a degradação microestrutural acentuada do material submetido ao longo tempo de serviço fez com que, utilizando-se microscopia ótica, não fosse possível distinguir a bainita da perlita. Logo, somente após posterior análise microestrutural do material em MET, foi possível afirmar com certeza que o aço estudado possui estrutura ferrítico-perlítico em ambos os Materiais I e II em função dos carbonetos M_3C . Pode-se concluir que aços Cr-Mo após longo período de operação em altas temperaturas apresentam um nível de degradação que impossibilita a confirmação do tipo de microestrutura a partir somente de metalografia ótica: ferrita com perlita ou ferrita com bainita.

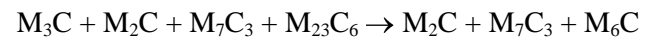
A correlação entre a perda de resistência mecânica pelos ensaios de dureza, e estimados pelos ensaios de tração, demonstrou ser um método de boa confiabilidade para essas ligas. Entretanto, visto que os mecanismos de deformação em fluência são diferentes daqueles sucedidos na caracterização mecânica dos componentes no presente trabalho, estudos envolvendo ensaios de fluência devem ser realizados posteriormente de forma a relacionarem de fato a degradação sofrida em fluência com ensaios de dureza e tração.

Constatou-se um nível maior de degradação sofrido pelo material proveniente do coletor de saída. Enquanto que no material proveniente da tubulação de saída tem-se uma grande dispersão de finas agulhas de M_2C e elevada quantidade de carbeto do tipo M_2C e $M_{23}C_6$ precipitados nos contornos, no material vindo do coletor constatou-se uma precipitação ainda mais elevada de carbonetos M_2C e M_7C_3 nos contornos, carbonetos coalescidos de M_2C na matriz, além de uma considerável presença de carbonetos M_6C .

O precipitado M_6C atuou como um indicativo de degradação, visto que foi encontrado em maiores quantidades no Material I, o qual apresentou maiores perdas de resistência mecânica e maior degradação microestrutural.

Outro indicativo foi o coalescimento de M_7C_3 e M_2C tanto nos contornos quanto na matriz.

Logo, a partir dos resultados obtidos com a caracterização microestrutural e respectiva correlação com as propriedades mecânicas dos Materiais I e II, a sequência de precipitação mais provável foi:



7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MANN, S.D., McCULLOCH, D.G., MUDDLE, B.C., "Identification of M_5C_2 Carbides in Ex-Service 1Cr-0.5Mo Steels", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Volume 26A, March 1995.
- [2] FUENTES, Alfonso Rafael Fernandez ; ALCÂNTARA, N. G. ; RODRÍGUEZ, Sergio Haro ; IBARRA, Alejandro López . "Effect of in Service Weld Repair on the Performance of CrMo Steel Steam Pipelines". *Materials Research*, São Carlos, v. 9, n. 2, p. 153-158, 2006.
- [3] METALS HANDBOOK. "Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys", Vol. 1, 10ª edição. ASM International. 1990.
- [4] 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.
- [5] RIGUEIRA, GLÁUCIO "Avaliação de Envelhecimento de Aços 2,25Cr-1Mo a Partir da Quantificação de Carbonetos". Tese de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.
- [6] TOFT, L.H, MARSDEN, R.A., "Structural processes in creep: special report nº. 70", *Iron & Steel Institute*, pp. 238-244, London, 1961
- [7] Site www.keytometals.com, acessado em dezembro de 2010.
- [8] BHADSHIA, H. K. D. H., HONEYCOMBE, R. W. K., "Steels, microstructure and properties", *Elsevier Ltd.*, Third edition, 2006.
- [9] LUNDIN, C. D., LIU, P. AND CUI, Y., "A Literature Review on Characteristics of High Temperature Ferritic Cr-Mo steels and weldments", *WRC Bulletin*, n. 454, pp. 1-36, 2000.
- [10] YU, J., McMAHON, C.J. "The effect of composition and carbide precipitation on temper embrittlement of 2,25Cr-1Mo Steel. Part I. Effects of P and Sn", *Metall Trans*, Volume 11A, pp. 277-90, 1980.

- [11] YU, J., McMAHON, C.J. "The effect of composition and carbide precipitation on temper embrittlement of 2,25Cr-1Mo Steel. Part II. Effects of Mn and Si", *Metall Trans*, Volume 11A, pp. 291-300, 1980.
- [12] TOOD, J.A., 1986, "The early stages of tempering in 3Cr-1,5Mo steel". *Scripta Metallurgica*, v. 20, pp. 269-274.
- [13] VARIN, R. A., HAFTECK, J, "Structural changes in a ferritic heat-resistant steel after long-term service", *Materials Science Engineering*, v. 62, pp. 129-36.
- [14] BISS, V. A., WADA, J, "Microstructural changes in 1Cr-0,5Mo steel after 20 years of service", *Metallurgical Transactions A*, Volume 16A, pp. 109-14, January, 1985.
- [15] DOBRZÁNSKI, J., HERNAS, A. "Correlation between phase composition and lifetime of 1Cr0.5Mo steels during long term service at elevated temperatures". *Journal of Materials Processing Technology*, V.53, pp. 101-108, 1995.
- [16] KURZYDŁOWSKI, J., ZIELINSKI, W. " $\text{Mo}_2\text{C} \Rightarrow \text{M}_6\text{C}$ carbide transformation in low alloy CrMo ferritic steels". *Metals Science*. v. 18, n. 4, p. 223-224, 1984.
- [17] BAKER, R. G., NUTTING, J., "The tempering of 2¼-1Mo steel after quenching and normalizing", *Journal of the Iron and Steel Institute*, v. 192, pp. 257-268, July, 1959.
- [18] BOTT, I. S., SOUZA, L. F. G., JORGE, J. C. F., TEIXEIRA, J. C. G., PARANHOS, R. P. R., "Comparasion between real and simulated degradation in a 1.25% Cr-0.5% Mo steel for high temperature service", *Materials Characterization*, V.54, pp. 206-215, 2005.
- [19] KOHLÖFER, W., PENNY, R.K., "Hardness Testing as a means for Creep Assessment", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, v. 66, pp.1-3, 1996.
- [20] FURTADO, *Avaliação de Danos em Aços Ferríticos Cr-Mo Operando em Regime de Fluência*. Tese de D.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.

[21] YANG, H.; KIM, S., "A Study on the Mechanical Strength Change of 2.25Cr-1Mo Steel by the Thermal Age", Materials Science and Engineering A 319-321, pp. 316-320, 2001.

[22] REED-HILL, Robert E., "Princípios de metalurgia física", Guanabara dois, 2^a edição, Rio de Janeiro, 1983.