



Universidade Federal
do Rio de Janeiro
Escola Politécnica

EFEITOS DE DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS NA
MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE UM AÇO
9CrMoWVNb

Daniel Correia Freire Ferreira

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.

Orientadores:

Luiz Henrique de Almeida

Matheus Campolina Mendes

Rio de Janeiro
Agosto de 2010

EFEITOS DE DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS NA
MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE UM AÇO
9CrMoWVNb

Daniel Correia Freire Ferreira

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

Aprovado por

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc., UFRJ

Prof. Enrique Mariano Castrodeza, D.Sc., UFRJ

Eng. Matheus Campolina Mendes

Rio de Janeiro – RJ – Brasil

Agosto de 2010

Ferreira, Daniel Correia Freire

Efeitos de Diferentes Tratamentos Térmicos na Microestrutura e nas Propriedades Mecânicas de um Aço 9CrMoWVNb/ Daniel Correia Freire Ferreira – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2010.

V, 69 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2010.

Referencias Bibliográficas: p. 68-71.

1. Aços Resistentes à Fluência. 2. Aços Cr-W. 3. Caracterização Microestrutural. 4. Propriedades Mecânicas

I. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica II. Título.

Aos meus pais pelo exemplo e carinho todo esse tempo e, principalmente, pelo apoio e torcida incondicionais.

Aos grandes amigos que tornaram esta trajetória impressionantemente agradável.

AGRADECIMENTOS

Ao meu amigo, professor e orientador Luiz Henrique de Almeida pelo apoio, disponibilidade e paciência, mas, em especial, pelos ensinamentos e pela *joie de vivre*.

Ao colega e amigo Matheus Campolina pela grande ajuda, camaradagem e bom humor.

Ao grande amigo Laercio pela amizade e pelo apoio inestimável durante anos.

À minha namorada Nízia Mendes pelo amor, carinho e cumplicidade, mas principalmente, por ter estado lá sempre que precisei.

Ao amigo Leonardo Sales pelas inúmeras consultorias e disposição infinita para ajudar, não importando o problema.

Aos técnicos Oswaldo, Nelson, João e Robson pela ajuda e presteza em todas as atividades de laboratório.

A todos os colegas e amigos da PROPMEC e do MEV por toda ajuda e suporte, mas também pela agradável convivência.

Aos docentes da UFRJ e do PEMM por terem contribuído de maneira decisiva, com seu conhecimento e incentivo, para a minha formação.

ÍNDICE

1 – INTRODUÇÃO	2
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 – Eficiência Energética em Usinas de Geração de Energia	4
2.2 - Aços Resistentes à Fluência.....	7
2.2.1 – Efeitos dos Elementos de Liga.....	10
2.3 - Aços 9 -12 Cr.....	25
2.3.1 - Microestrutura	26
2.3.2 – Tratamentos Térmicos e Evolução Microestrutural	27
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1 Material.....	36
3.2 Tratamentos Térmicos	37
3.3 Ensaios de tração.....	39
3.4 Preparação de Amostras para Metalografia	40
3.4.1 – Análise Quantitativa da Ferrita Delta.....	42
3.4.2 – Análise do Tamanho de Grão da Austenita Prévia	49
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 – Microestrutura	51
4.2 – Cálculos de Difusão.....	53
4.3 – Ferrita Delta.....	56
4.4 – Austenita Prévia.....	59
4.5 – Propriedades Mecânicas.....	62
5 – CONCLUSÕES	63
6 – PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	64
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
ANEXO I – PASSO A PASSO PARA ANÁLISES QUANTITATIVAS	69

1 – INTRODUÇÃO

Os aços ferríticos CrMoWVNb são projetados para aplicações em altas temperaturas, especialmente em usinas termoelétricas, sendo empregados também na indústria química e de petróleo. Para aumentar sua eficiência as usinas termoelétricas buscam patamares de temperatura e pressão de trabalho cada vez mais elevados, demandando materiais que mantenham sua resistência mecânica ao longo do tempo sob estas condições severas. Neste contexto, as ligas ferríticas aparecem como efetivas substitutas dos aços austeníticos, tendo como vantagens um menor custo, baixo coeficiente de dilatação e boa condutividade térmica

Os aços CrMo, que começaram a ser utilizados nos anos 40 nas usinas termoelétricas, vêm sendo empregados em larga escala e são objeto de avanços e melhorias constantes. Um dos recentes avanços foi a substituição parcial ou total do Mo pelo W, o que garante ao aço maior estabilidade microestrutural, especialmente sob condições de fluência.

O principal objetivo deste trabalho é caracterizar o efeito de diferentes tratamentos térmicos sobre as propriedades mecânicas e a microestrutura de amostras de um aço do tipo 9CrMoWVNb com baixo teor de C (0,06%), 0,71% Mo e 1,56% W.

Amostras foram submetidas a diferentes rotas de tratamentos térmicos de normalização e revenimento e ensaiadas em tração. A microestrutura foi analisada por microscopia ótica ao longo das direções transversal e longitudinal. A fração volumétrica de ferrita delta presente em cada etapa do processamento foi quantificada, pois esta fase compromete a tenacidade e o comportamento em fluência do material. O tamanho de grão da austenita prévia foi medido, pois também exerce grande influência na resistência à fluência. Foi estabelecida uma metodologia para a quantificação de ferrita δ e do tamanho de grão da austenita prévia. A partir das propriedades mecânicas e dos fatores microestruturais foram discutidas as melhores rotas para os tratamentos térmicos dos aços 9CrMoWVNb objetivando maior resistência à fluência.

A evolução da fração volumétrica de ferrita δ foi estimada através de cálculos teóricos de saltos de difusão e de transformação de fase do tipo Johnson-Mehl-Avrami-Kolgomorov (JMAK) que apresentaram boa correlação com os resultados experimentais.

As microestruturas apresentaram diferenças na fração volumétrica de ferrita delta e de tamanho de grão da austenita prévia em função da rota de tratamento térmico, enquanto as propriedades mecânicas não apresentaram diferença significativa. A partir dos dados obtidos, foi possível concluir que a microestrutura mais adequada às condições de fluência foi obtida com a normalização a 1050°C por 4h, que apresentou o maior tamanho de grão austenítico, e a menor fração volumétrica de ferrita δ .

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Eficiência Energética em Usinas de Geração de Energia

As usinas de geração de energia por vapor – nucleares ou movidas a combustíveis fósseis – respondem por grande parte da matriz energética de várias nações, especialmente daquelas que não dispõem de um grande potencial hidrelétrico. Dessa forma, é de grande interesse o aumento da eficiência térmica destas usinas.

A **eficiência térmica ou energética** é definida como sendo a razão entre o trabalho gerado (W) e o calor fornecido (Q_i). Na conversão do calor fornecido em trabalho existem perdas representadas por Q_f . As equações para a eficiência térmica podem ser escritas como:

$$\eta = \frac{W}{Q_i} = 1 - \frac{Q_f}{Q_i}$$

Mesmo a máquina de Carnot - idealizada, sem atrito, onde todos os processos termodinâmicos são reversíveis - não é capaz de converter todo o calor fornecido em trabalho [Resnick *et al.*, 2003]. O teorema de Carnot, relacionado à segunda lei da termodinâmica, limita a eficiência do ciclo em função da temperatura (T_e) na qual o calor é fornecido e da temperatura na qual o calor é descartado (T_s):

$$\eta \leq 1 - \frac{T(e)}{T(s)}$$

Como a temperatura de saída T_s é em geral a temperatura ambiente, a eficiência do ciclo de Carnot pode ser aumentada apenas com o uso de uma temperatura de operação T_e mais elevada. Esta conclusão se aplica não só ao ciclo de Carnot, mas também para outros ciclos não ideais, como o de Rankine, usado em usinas de geração de energia.

Uma maior eficiência térmica representa além de vantagens financeiras, vantagens ambientais, com o uso mais eficiente de recursos não renováveis e menores níveis de emissões de CO_2 . Os esforços das usinas em aumentar a temperatura e pressão do vapor esbarram nas limitações de materiais capazes de suportar tais condições de operação. A Figura 2.1 mostra a diminuição do *Heat Rate* (razão entre a energia

desperdiçada e a energia gerada), graças aos aumentos de temperatura e pressão, em usinas Alemãs [Mayer&Masuyama, 2008]. Em 1900 as usinas operavam com 12 bar/275°C, e apresentavam um *Heat Rate* de 35 kJ/kWh, já em 2010 existem usinas operando a 300 bar/600°C e *Heat Rate* abaixo de 10 kJ/kWh. A Figura 2.2 mostra a mesma evolução da pressão e da temperatura de trabalho em usinas no Japão.

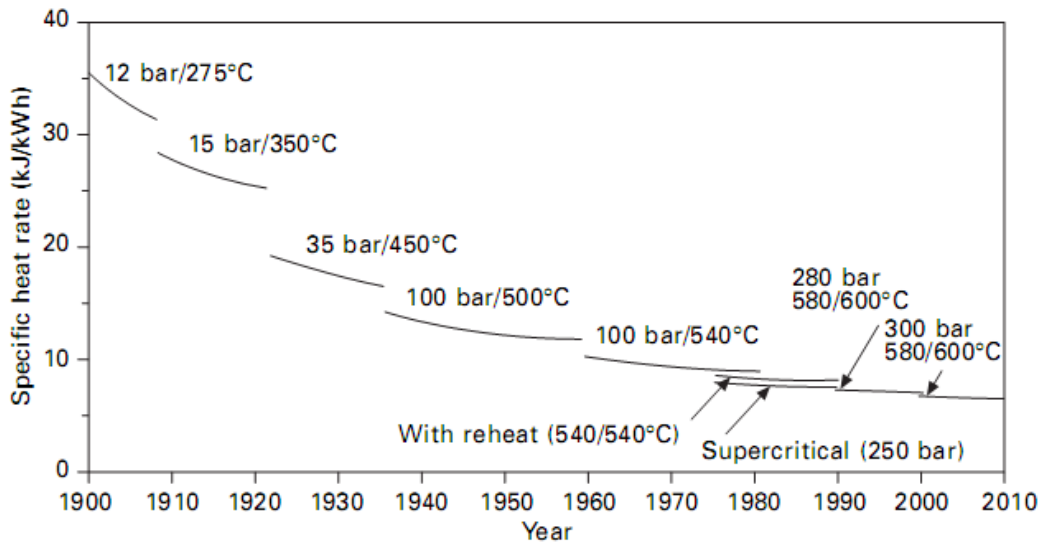


Figura 2.1 – *Heat Rate* de usinas de geração de energia Alemãs em função das condições de operação desde 1900 até 2010. [Mayer&Masuyama, 2008]

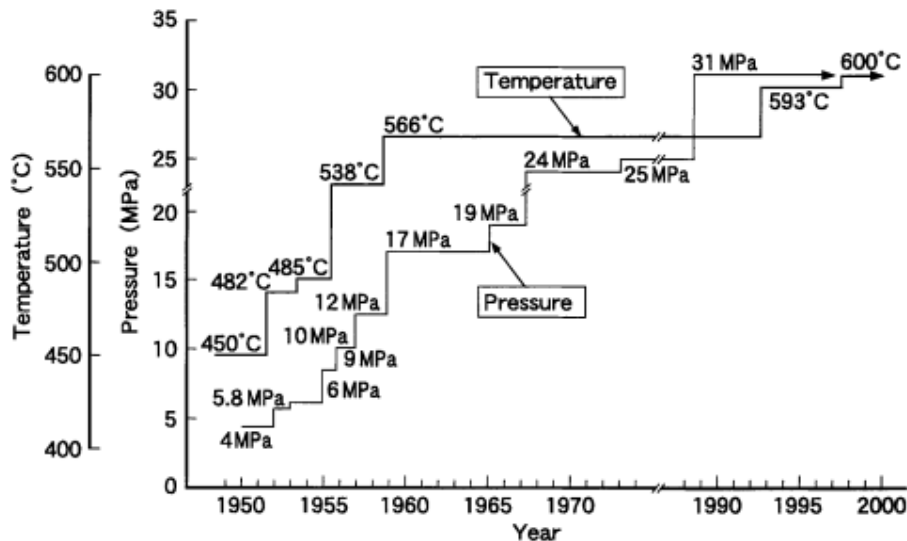


Figura 2.2 – Evolução das condições de operação de usinas de geração de energia no Japão [Masuyama, 2001]

As condições subcrítica e supercrítica de operação se referem ao ponto crítico da água - 374°C e 22 MPa (220 bar). Temperaturas e pressões de trabalho abaixo destes valores configuram uma usina subcrítica, enquanto valores mais elevados uma usina supercrítica. Como pode-se ver nas Figuras 2.1 e 2.2 os patamares de operação atuais são de usinas que operam com temperaturas de 600°C e pressões em torno de 30 MPa (300 bar), estas usinas são consideradas usinas ultra-supercríticas. Algumas usinas européias e americanas, construídas nos anos 50 e 60, atingiram níveis ultra-supercríticos, entretanto, os custos elevados com os materiais necessários para suportar tais condições forçaram a volta da maioria das usinas para condições supercríticas. [Masuyama, 2001]

2.2 - Aços Resistentes à Fluência

Os aços resistentes à fluência são utilizados em alta temperatura, sob carga e encontram grande aplicação em usinas de geração de energia. A obtenção de maior eficiência energética destas usinas depende do aumento da temperatura e pressão de trabalho, promovendo assim o desenvolvimento de aços resistentes a estas condições mais severas por longos tempos de operação, em geral da ordem de 200.000h.. A resistência à corrosão, à oxidação e à fadiga térmica são outras propriedades importantes para aplicação nestas condições de trabalho.

A gama de aços disponíveis inclui os ferríticos/martensíticos e os austeníticos. Dentro do primeiro grupo, eles podem dividi-los por teor de cromo – de 2,25%Cr, 9%Cr e 12%Cr. Quanto maior o teor de cromo, maior a resistência à corrosão e a oxidação, permitindo o uso em temperaturas mais elevadas. Os aços ferríticos apresentam, em geral, como microestrutura na temperatura de trabalho, martensita revenida, bainita ou mesmo ferrita+perlita, dependendo da rota de tratamento e teores de liga. Os aços austeníticos apresentam, em geral, uma estrutura 100% austenita (γ), uma melhor resistência à fluência e um custo mais elevado.

A Figura 2.3 compara a temperatura de trabalho permitida e o custo relativo para diversos aços empregados sob uma pressão de vapor de 49 MPa. Os aços austeníticos apresentam clara superioridade, entretanto, acompanhada de um considerável aumento no custo relativo.

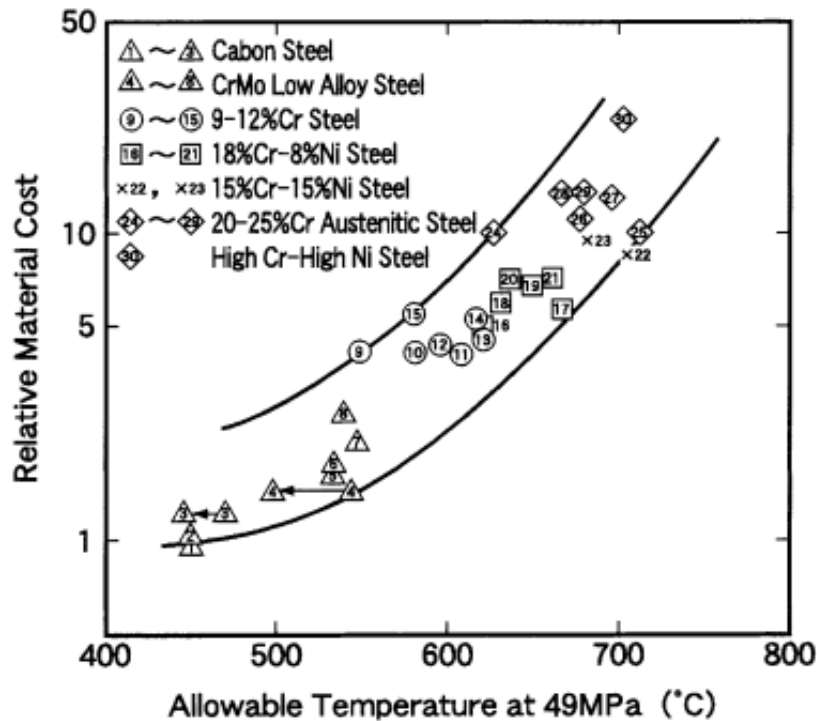


Figura 2.3 - Relação entre temperatura de trabalho permitida sob 49MPa de pressão e custo relativo do material. [Masuyama, 2001]

O conceito base para elevada resistência à fluência consiste em garantir a estabilidade dos mecanismos de aumento de resistência mecânica durante a operação em alta temperatura e sob tensão. Os mecanismos de endurecimento oferecem resistência à movimentação de discordâncias, e são:

- endurecimento por solução sólida
- presença de contornos de grão, subgrão
- precipitados
- rede de discordâncias

A evolução dos mecanismos de aumento de resistência à fluência está mostrada na Figura 2.4 para os aços ferríticos. Para os aços carbono, cementita (Fe_3C) precipita nos contornos de grão. Com a adição de Mo, Mo_2C precipita na matriz, quando é adicionado Cr, o Mo tende a permanecer em solução sólida e o Cr precipita carbeto M_7C_3 , são precipitados carbeto com outras estequiometrias, como $M_{23}C_6$ e M_6C . A adição de V e Nb leva a fina precipitação de carbonitreto na matriz, enquanto carbeto $M_{23}C_6$ precipitam no contorno de grão. Ainda, outro mecanismo de endurecimento,

consiste no endurecimento por dispersão de partículas de óxidos (ODS). Os precipitados e as partículas além de oferecerem resistência à movimentação de discordâncias, também contribuem retardando a recuperação da microestrutura por um efeito de *pinning*.

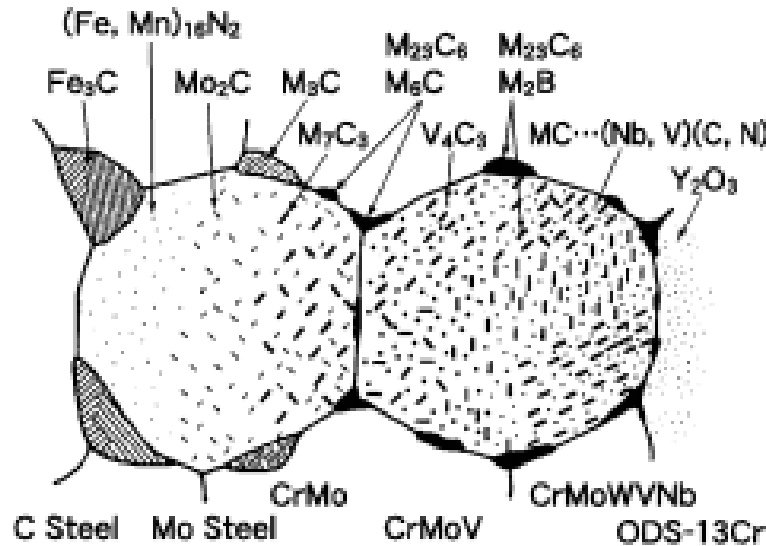


Figura 2.4 – Esquema das microestruturas de aços ferríticos e seus mecanismos de endurecimento. [Masuyama, 2001]

As dificuldades estão, portanto, relacionadas à estabilização destes mecanismos de resistência. Algumas das dificuldades encontradas são:

- Precipitação de certos elementos removendo-os da solução sólida com perda da resistência
- Coalescimento dos precipitados, superenvelhecimento, Fases Laves, Z
- Recuperação, recristalização da microestrutura, aniquilando as discordâncias e contornos

Para melhoria das propriedades em fluência as abordagens atualmente consistem em investigações da composição química e dos tratamentos térmicos. Estas investigações levaram a consideráveis melhorias como a substituição de parte do Mo por W, otimização dos teores de V e Nb e uso do B para estabilizar a microestrutura. Na seção seguinte será discutido em maior detalhe o papel dos elementos de liga nos aços Cr-Mo-W, em especial nos aços 9-12%. E ainda, na outra seção será discutida a

microestrutura e as transformações de fase durante a fabricação da peça e durante seu uso.

2.2.1 – Efeitos dos Elementos de Liga

Como foi visto na seção anterior, os elementos de liga são responsáveis pelo endurecimento ou pela estabilização dos mecanismos de endurecimento da liga. Cromo é essencial para a resistência à oxidação e corrosão, além de formar carbetos. Tanto Mo quanto W são adicionados para endurecimento por solução sólida, sendo que este último apresenta maior estabilidade. Carbono e nitrogênio são necessários para a precipitação de carbonitretos com Nb, V, Ti e Ta, o que garante o endurecimento por precipitação. A adição de B melhora a resistência à fluência e seu efeito está relacionado à estabilização de carbetos e, por conseguinte, da microestrutura ao redor dos carbetos, ao manter o efeito *pinning* destes. Os efeitos dos elementos de liga são discutidos abaixo.

MOLIBDÊNIO

O molibdênio é um elemento ferritizante e promove endurecimento por solução sólida. A Figura 2.5 mostra a influência do teor de molibdênio na resistência à fluência de 100.000h para um aço carbono com 0,15%C. O expressivo aumento da resistência é obtido através do endurecimento por solução sólida e pela precipitação de Mo_2C . Entretanto, teores de molibdênio acima de 0,35% causam uma considerável perda de ductilidade e precipitação do carbono como grafita em aços carbono. Adições de cromo não só inibem o efeito grafitizante do molibdênio, mas também evitam a perda de ductilidade.

A Figura 2.6 mostra a influência simultânea do cromo e do molibdênio na resistência à fluência a 100.000h para 3 aços: 0,3%Mo, 1%Cr–0,5%Mo e 2,25%Cr–1%Mo a 500°C e 550°C. A resistência à fluência aumenta com os teores de Cr e Mo. No aço 1%Cr–0,5%Mo foram encontrados carbetos M_3C , M_7C_3 e M_{23}C_6 , enquanto no aço 0,10%C–2,25%Cr–1%Mo foram encontrados Mo_2C e M_{23}C_6 . [Mayer&Masuyama, 2008]

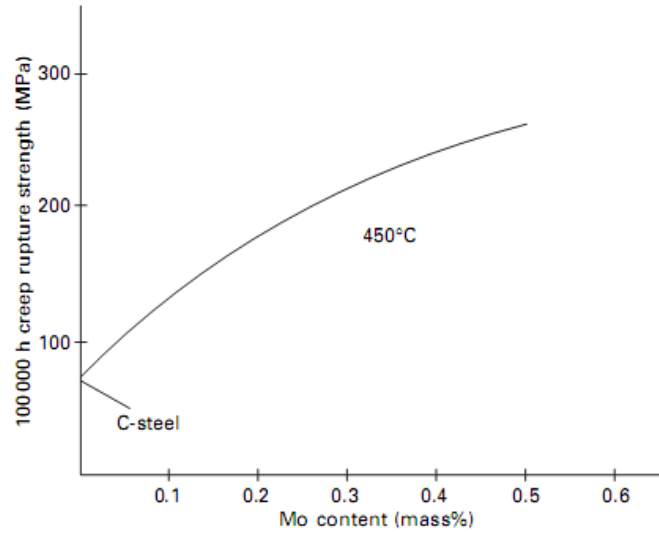


Figura 2.5 – Resistência à fluência a 100.000h a 450°C em função do teor de Mo para um aço carbono. [Mayer&Masuyama, 2008]

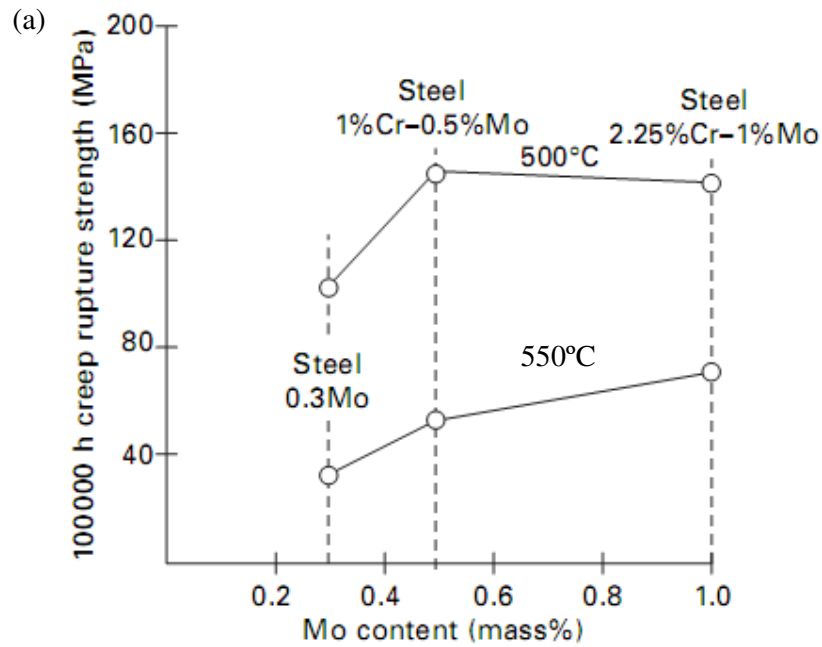


Figura 2.6 – Resistência à fluência a 100.000h a 500°C e 550°C em função do teor de Mo (a) e Cr (b). [Mayer&Masuyama, 2008]

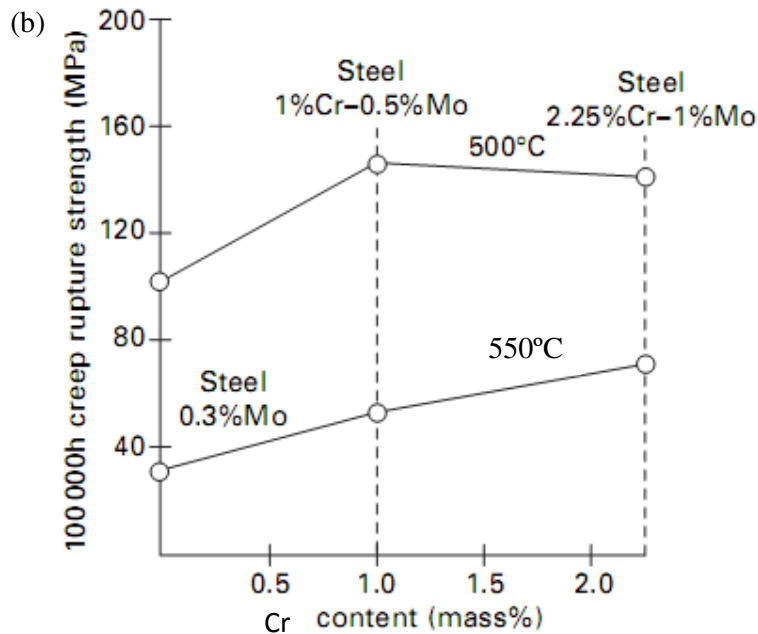


Figura 2.6 (Cont.) – Resistência à fluência a 100.000h a 500°C e 550°C em função do teor de Mo (a) e Cr (b). [Mayer&Masuyama, 2008]

TUNGSTÊNIO

O tungstênio, assim como o molibdênio, é um elemento ferritizante e promove endurecimento por solução sólida. A substituição do molibdênio por tungstênio retarda a evolução microestrutural e melhora consideravelmente a resistência à fluência do aço. A Figura 2.7 ilustra o efeito da substituição. Miyata&Sawaragi (2001) mostraram que enquanto os carbeto MC em um aço 2,25%Cr com Mo perdem coerência após um tratamento de envelhecimento, no aço com W estes carbeto mantiveram sua relação de coerência com a matriz. Isto se deve à partição de W e Mo nos precipitados MC, formados também por Nb e V. Ainda, a precipitação de M_6C e a recuperação da matriz foram retardadas com a substituição de Mo por W. A partir de resultados empíricos, Fujita *et al.* (1978) estabeleceram que o maior endurecimento por solução sólida é obtido a partir da relação $(Mo + 0,5W) = 1,5\%$. Esta relação está mostrada na Figura 2.8 [Yoshikawa *et al.*, 1986]. Acima deste limite, ocorre a formação de ferrita δ e precipitação de fase Laves que reduzem a resistência e a tenacidade. [Masuyama, 2001]

Os mecanismos por trás do maior efeito do tungstênio na resistência à fluência ainda não foram bem definidos. Segundo Lisboa (2007) a substituição diminuiria a taxa de autodifusão da matriz. Ainda, segundo Miyata&Sawaragi (2001) o seu baixo coeficiente de difusão retarda a migração de contornos de grão e a evolução microestrutural. Os coeficientes de difusão do Mo e do W em ferro α , reunidos por Oikawa&Iijima (2008), estão mostrados na Tabela 2.1 abaixo. O coeficiente de difusão D_0 é idêntico para ambos os elementos, enquanto o W apresenta a energia de ativação um pouco maior, o que pode levar a uma menor taxa de difusão do W na matriz α .

Tabela 2.1 – Parâmetros de difusão para W e Mo em ferro α [Oikawa&Iijima, 2008]

<u>Elemento</u>	<u>Temperatura (K)</u>	<u>D_0 (m^2s^{-1})</u>	<u>Q ($kJ mol^{-1}$)</u>	<u>Referência</u>
^{99}Mo	833-1163	$1,5 \times 10^{-2}$	283 ($\alpha = 0,074$)	1
^{181}W	833-1173	$1,5 \times 10^{-2}$	287 ($\alpha = 0,086$)	2
1	Nitta H (2002), Acta Mater, 50, 4117.			
2	Takemoto S (2006), Phil Mag, 87, 1619.			

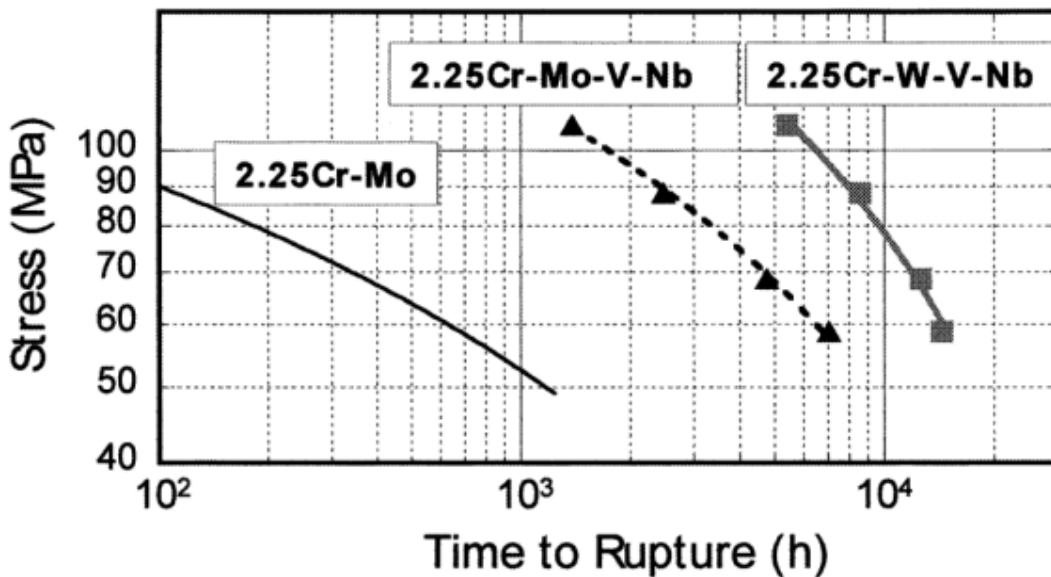


Figura 2.7 - Efeitos da substituição do Mo por W e das adições de V e Nb em aços 2,25 Cr testados a 650°C. [Miyata&Sawaragi, 2001]

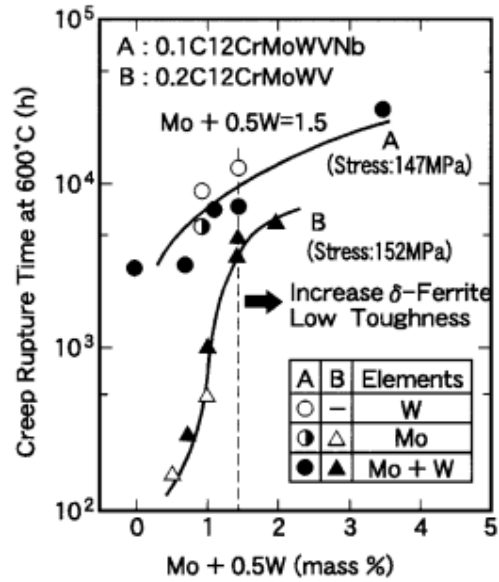


Figura 2.8 – Efeito do teor de Mo e W e da relação entre eles na resistência à fluência de aços 12% Cr. [Yoshikawa *et al.*, 1986]

CROMO

Cromo é um elemento de liga essencial para aços resistentes às altas temperaturas de trabalho. Tanto as resistências à oxidação e à corrosão aumentam com maiores teores de cromo como pode ser visto na Figura 2.9. A resistência à oxidação cresce muito para aços com teores de 12% ou mais de cromo. Neste caso, para garantir uma estrutura 100% martensítica, o elevado teor de cromo, que é um elemento ferritizante, deve ser balanceado com elementos austenitizantes.

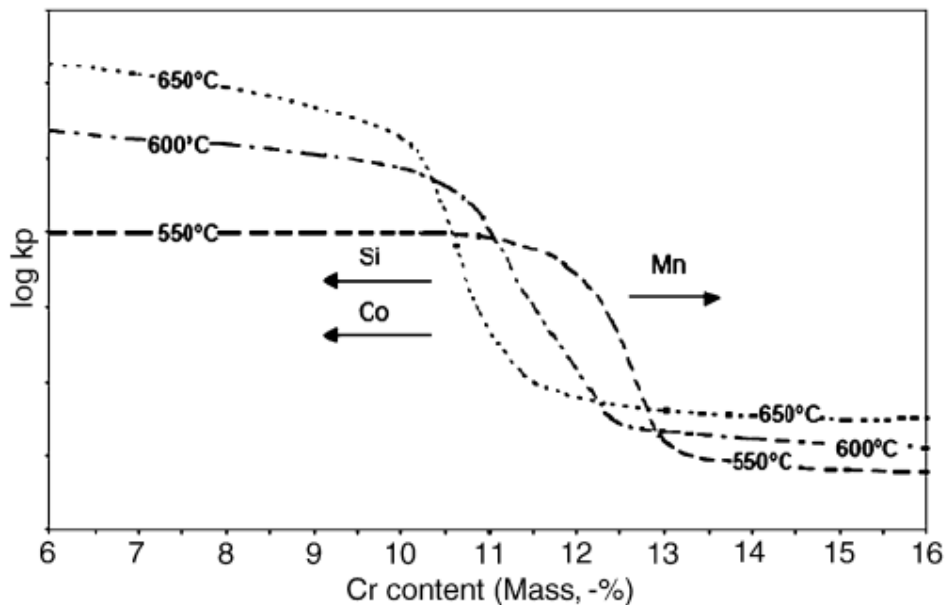


Figura 2.9 – Ilustração da variação da taxa de oxidação como uma função do teor de Cr em aços ferríticos na faixa de temperatura 550°C – 650°C. Setas indicam a influência de adições de Si, Co e Mn. [Quaddakers *et al.* (2004) *apud* Vaillant *et al.* (2008)]

A influência do cromo na resistência à fluência está mostrada na Figura 2.10 para um aço Cr-1Mo mantido a 550°C por 1000h. A resistência diminui com o aumento do teor de cromo até 5%Cr, valor a partir do qual ela aumenta levemente [Lundin *et al.* (1986) *apud* Lisboa (2004)]. Apesar disto, o principal papel do cromo é garantir a resistência à oxidação e corrosão.

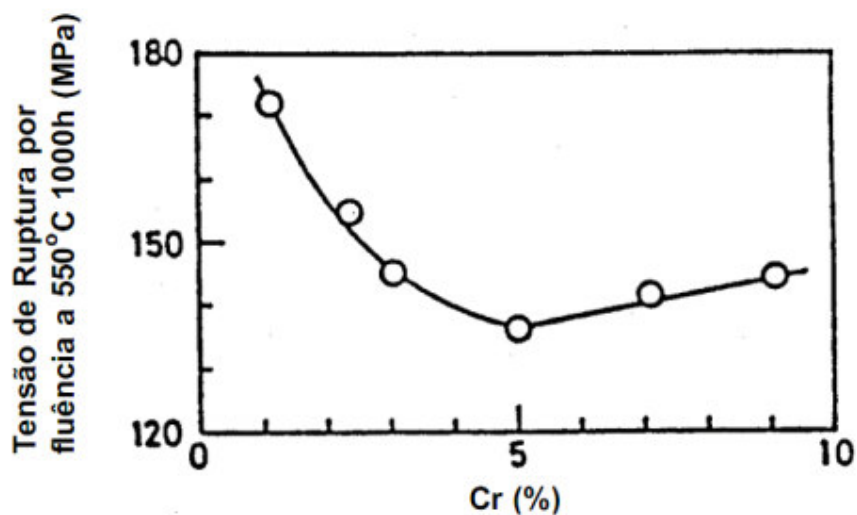


Figura 2.10 – Efeito do teor de Cr na resistência à fluência de um aço Cr-1Mo. [Lundin *et al.* (1986) *apud* Lisboa (2004)].

NIÓBIO E VANÁDIO

Tanto o nióbio quanto o vanádio se combinam com o carbono e nitrogênio para formar carbeto, nitreto e carbonitreto que se precipitam finamente na matriz ferrítica produzindo um forte endurecimento por precipitação. Estes precipitados são estáveis e garantem boa resistência à fluência aos aços Cr-Mo-W com adições de Nb e V.

As adições de Nb e V apresentam valores ótimos em relação a resistência à fluência, que variam de certa maneira com a temperatura, mas giram em torno de 0,25% V e 0,05% Nb como mostrado na Figura 2.11 para aços 12Cr [Masuyama, 2001].

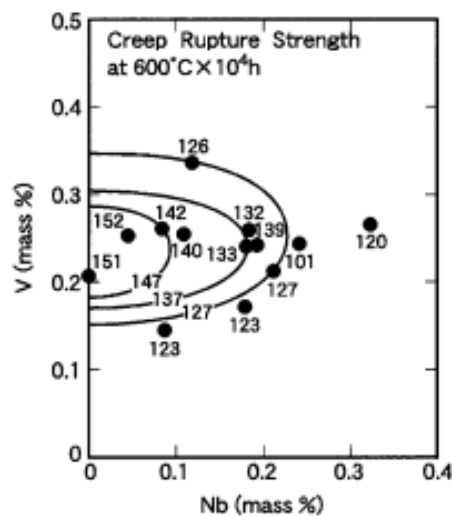


Figura 2.11 – Efeito das adições de V e Nb na resistência à fluência de aços 12Cr. Valores ótimos de 151 e 152 MPa em torno de 0,05%Nb e 0,25% V. [Yoshikawa *et al.*, 1986]

Além do endurecimento por precipitação, a presença de vanádio e nióbio, por serem formadores de carbeto mais fortes, impede que o molibdênio e tungstênio sejam removidos da solução sólida na forma de precipitados, causando uma perda na resistência.

Ambos são ferritizantes, sendo que o vanádio é o elemento ferritizante mais forte [Tanaka, 2008], e sua presença deve ser balanceada com elementos austenitizantes como Ni, Mn, Co, Cu e N, para evitar a formação de ferrita δ , prejudicial à resistência à fluência e tenacidade do aço.

BORO

O boro em geral, como elemento de liga, aumenta a temperabilidade do aço e aumenta a estabilidade dos contornos de grão. No que diz respeito à fluência, o boro aumenta a resistência à fluência consideravelmente. Segundo Horiuchi *et al.* (2002) o boro estabiliza a microestrutura de duas maneiras. Antes, deve ser feita uma austenitização a uma temperatura elevada o suficiente para que a maior parte do boro se encontre em solução e não precipitado como boronitretos. Com o boro em solução, os precipitados $M_{23}C_6$ ao precipitarem terão grande teor de boro, o que, pelos resultados encontrados, estabiliza os precipitados formando $M_{23}(C,B)_6$. Este efeito é mais forte em precipitados próximos aos contornos de grão prévios de austenita, onde se tem maior concentração de boro (Figura 2.12).

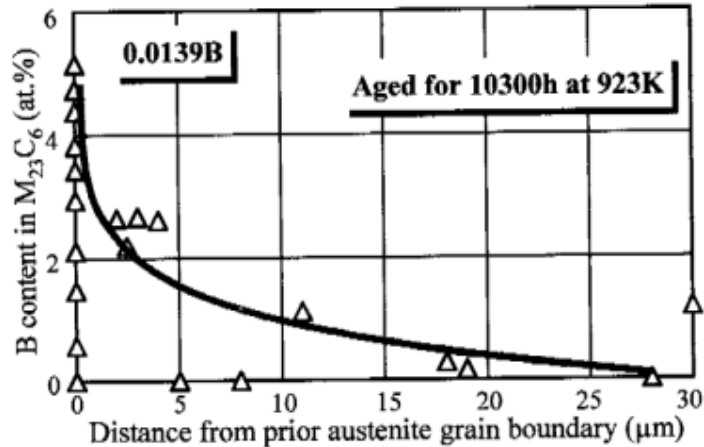


Figura 2.12 - Teor de boro em carbetos $M_{23}C_6$ em função da distância de contornos de grão da austenita prévia para um aço P92 com 0,0139% B envelhecido 10300h a 650°C.

[Horiuchi *et al.*, 2002]

O boro contribui para a estabilização de dois mecanismos de endurecimento. Em primeiro lugar, ao estabilizar os precipitados, evitando seu coalescimento. Além disto, ao retardar o coalescimento dos precipitados, o efeito *pinning* destes dura mais, retardando também a recuperação da microestrutura, especialmente na região próxima dos contornos da austenita prévia, onde ocorre preferencialmente a recuperação. Os resultados na vida em fluência do material estão mostrados esquematicamente na Figura 2.13. O aço com 0,0092%B tratado a uma temperatura de normalização de 1150°C por meia hora possui uma resistência à fluência consideravelmente maior do que o aço sem adição alguma de boro, mas também daquele com a mesma adição mas austenitizado a

uma temperatura mais baixa - 1080°C por 1h [Horiuchi *et al.*, 2002]. Resultados similares foram encontrados nos trabalhos de Fuijta&Takashi, (1976) e Hofer *et al.*, (2000).

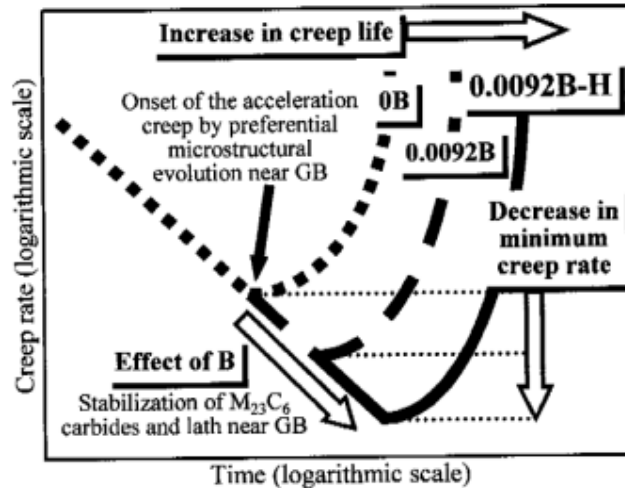


Figura 2.13 – Esquema mostrando o efeito do boro na resistência à fluência de um aço P92. [Horiuchi *et al.*, 2002]

TITÂNIO E TÂNTALO

A adição de pequenos teores (0,04% a 0,07%) de elementos como Ti, Ta e Nd aumenta a resistência à fluência pela precipitação fina de carbeto e nitreto muito estáveis. Ainda, estes precipitados são muito estáveis a altas temperaturas, e impedem o crescimento de grão da austenita durante a fabricação do aço – conformação, tratamentos térmicos e soldagem. [Abe (2004)]

CARBONO E NITROGÊNIO

O carbono em maiores teores em geral aumenta a resistência mecânica e a dureza do aço, mas compromete a sua tenacidade e sua soldabilidade. Outros dois papéis importantes do carbono, também feitos pelo nitrogênio, são o de elemento austenitizante, diminuindo a tendência à formação de ferrita δ ; e o papel de formador de precipitados – carbeto e carbonitretos com vanádio, nióbio, titânio, tântalo e outros elementos.

Sob o ponto de vista da resistência à fluência, o carbono e nitrogênio teriam então a função de precipitar junto a outros elementos e garantir a resistência por precipitação. Abe (2004) obteve resultados interessantes sobre dois aços experimentais desenvolvidos pelo NIMS (National Institute for Materials Science) tomando a composição base 9Cr-3W-3Co-0,2V-0,05Nb e testados a 650°C e 140 MPa (Figura 2.14) [Taneike *et al.* (2003)]. O aumento da resistência à fluência destes aços segue duas vertentes diferentes. A um deles, com 0,078%C é adicionado 0,0139%B e para maximizar o efeito do boro, não é adicionado nenhum nitrogênio, evitando a formação de nitretos de boro. Como foi visto, o boro estabiliza os precipitados $M_{23}C_6$ aumentando a resistência à fluência. Para o outro aço, com 0,002%C, a intenção é obter uma fina dispersão de nitretos MX, que são partículas extremamente estáveis a alta temperatura por longos tempos de exposição. Para garantir a formação dos nitretos além da adição de 0,05%N o teor de carbono é diminuído drasticamente a 0,002%C para evitar a precipitação de carbeto. A comparação entre os dois aços mostra que a precipitação fina de nitretos é mais eficiente para garantir a estabilidade da microestrutura martensítica, enquanto a comparação destes aços com outros aços como o P91 e o P92 na Figura 2.15 mostra os melhores resultados de resistência à fluência encontrados, que se devem também ao maior teor de tungstênio, balanceado com 3% de cobalto, impedindo a formação de ferrita delta.

Em suma, tanto o nitrogênio quanto o carbono são elementos austenitizantes e formadores de precipitados. Sua composição ótima deve ser analisada junto aos teores dos elementos formadores de carbeto, nitreto e carbonitreto para garantir uma fina dispersão destes precipitados e a estabilidade da microestrutura em serviço.

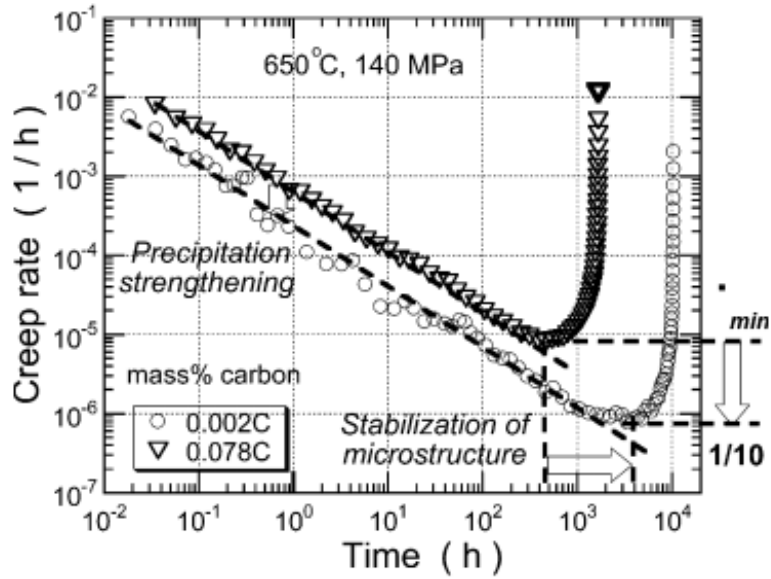


Figura 2.14 – Resistência à fluência dos aços 0,002C e 0,078C com composição base 9Cr-3W-3Co-0,2V-0,05Nb e testados a 650°C e 140 MPa [Abe, 2004]

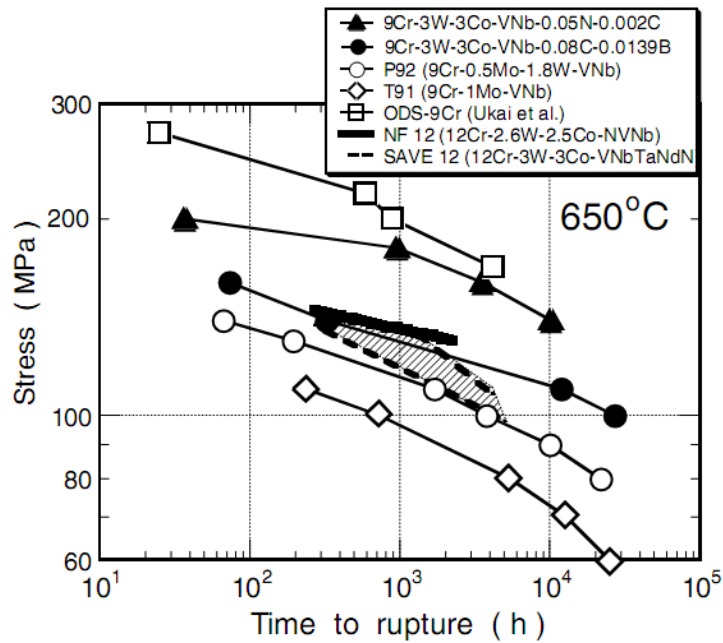


Figura 2.15 – Resistência à fluência dos aços 0,002C e 0,078C com composição base 9Cr-3W-3Co-0,2V-0,05Nb testados a 650°C e comparados aos aços P92, T91, NF12, SAVE12 e ODS-9Cr [Abe, 2004]

SILÍCIO

O silício é um elemento ferritizante. As adições de silício podem ser justificadas para melhorar a resistência à oxidação, entretanto pode reduzir a tenacidade ao formar a fase Laves, e em geral, o teor de silício deve ser reduzido para aumentar a resistência à fluência.

MANGANÊS

O manganês é um elemento austenitizante e reduz a temperatura Ac1. Segundo Masuyama (2001) o teor de manganês deve ser reduzido para aumentar a resistência à fluência, embora possa ser usado para aumentar a tenacidade. Segundo Helis *et al.* (2009) teores de Mn acima de 0,5% aceleram o coalescimento dos carbeto $M_{23}C_6$.

As adições de Mn podem exercer certa influência na resistência à oxidação a vapor. Para Vaillant *et al.* (2008) elas diminuem a resistência à oxidação, enquanto para Ennis&Quadackers (2008) elas aumentam a resistência do aço à oxidação em alta temperatura.

COBRE, NÍQUEL E COBALTO

Níquel, cobre e cobalto são elementos austenitizantes e caso adicionados diminuem a susceptibilidade a formação de ferrita δ , que tem efeitos deletérios na resistência à fluência e na tenacidade. Entretanto, o níquel, assim como o manganês, diminui consideravelmente a temperatura Ac1, impedindo a estabilização da microestrutura através de um revenimento a alta temperatura. Já o cobre e o cobalto exercem pouca influência sobre a temperatura de transformação austenita/ferrita e são mais indicados para evitar a formação da ferrita δ . Além disto, a adição de cobalto até 6% reduz a taxa de difusão sem comprometer a tenacidade ou a resistência à fluência do aço [Helis *et al.*, 2009].

Ainda, um teor excessivo de Ni contribui para a degradação das propriedades em regime de fluência, ao diminuir a estabilidade da fase Laves e acelerar o coalescimento de carbonetos $M_{23}C_6$ e M_6C durante a operação [Yin&Faulkner, 2003]

[Vodarek&Strang, 1998]. O níquel é, então, controlado na faixa de 0,4%-1,0% [Farrar *et al.* (1998) *apud* Lisboa (2007)]. O efeito do níquel em um aço 11Cr—Mo—W está mostrado na Figura 2.16.

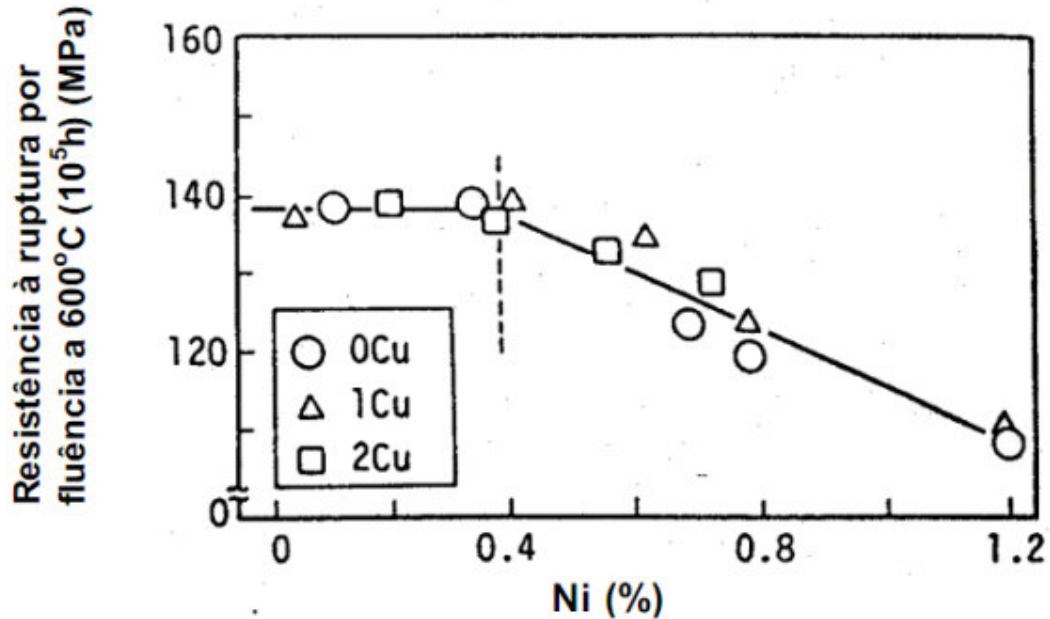


Figura 2.16 – Efeito do Cobre e do Níquel na curva extrapolada de ruptura por fluência do aço 0,1C-11Cr-2W-0,4Mo-Cu [Iseda *et al.* (1992) *apud* Lisboa (2007)].

TENDÊNCIAS ATUAIS PARA O DESENVOLVIMENTO DE AÇOS CrMoW

O projeto de pesquisa japonês STX 21 foi iniciado em 1995 e engloba diversas investigações sobre a influência dos elementos de liga nas propriedades de aços ferríticos-martensíticos para aplicação em alta temperatura [Mayer & Masuyama, 2008]. As propriedades investigadas podem ser enunciadas como:

- Resistência à fluência a 650°C e 100.000h de serviço
- Resistência à oxidação em vapor
- Soldabilidade e resistência à fluência de juntas soldadas
- Fadiga Térmica
- Tenacidade e conformabilidade.

A Figura 2.17 resume a filosofia de projeto de liga para um aço 9%Cr adotada pelo NIMS, considerando os elementos de liga W, Mo, Ni, Cu, Co, Si, V, Nb, Ta, C, N

e B e suas influências nas propriedades. A melhor composição química atingida no momento foi o aço 0,08%C–9%Cr–3%W–3%Co–0,20%V–0,05%Nb–0,008%N–0,014%B [Mayer & Masuyama, 2008]. O teor de Cr está delimitado pela resistência à oxidação e pela formação de ferrita δ , podendo ser contornado com adições de Si, e de elementos austenitizantes. Entretanto, o teor de Si é limitado por acelerar o coalescimento de carbeto e a precipitação da fase Laves. Já W e Mo estão limitados à relação ótima $W + 2Mo = 3$, abaixo da qual a resistência a fluência diminui, e acima da qual comprometem a tenacidade do material. Níquel pode ser adicionado como elemento austenitizante, mas sua presença acima de 0,5 diminui a resistência à fluência. Carbono, nitrogênio e boro em teores elevados podem comprometer a soldabilidade do aço, entretanto, são necessários para manter a resistência à fluência do material.

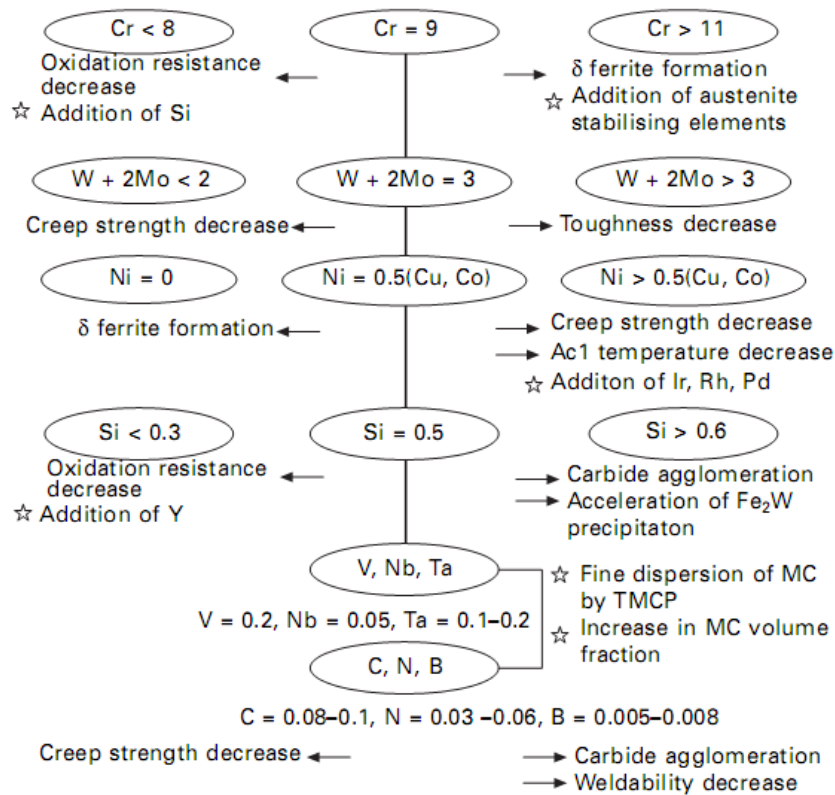


Figura 2.17 – Filosofia de projeto de ligas do NIMS para aços ferríticos alto Cromo com aplicação em caldeiras ultrasupercríticas. [Mayer & Masuyama, 2008]

A Figura 2.15 mostrada anteriormente apresenta dados de resistência à fluência para aços martensíticos a 650°C. Estão mostrados os dois aços com composição base de 9Cr–3W–3Co–0,2V–0,05Nb. Um deles com 0,05N–0,002C e outro com 0,08C–0,0139B. Além destes dois aços, estão mostrados 2 aços 12Cr : 12Cr–2,6W–2,5Co–

0,5Ni-0,2V-0,05Ni (NF12) e 12Cr-3W-3Co-0,2V-0,05Nb-0,1Ta-0,1Nd-0,05N (SAVE12), aços P92 e P/T91 e finalmente, um aço 9Cr endurecido por dispersão de óxido (ODS) : 0,13C-9Cr-2W-0,2Ti-0,35Y₂O₃, com microestrutura martensítica. O conceito dos aços desenvolvidos pelo NIMS gira em torno da estabilização da microestrutura, especialmente ao redor dos contornos de grão da austenita prévia, com a adição de boro em um caso (aço 0,08C-0,0139B) e com uma dispersão fina de nitretos MX em outro (aço 0,05N-0,002C).

Como pode-se ver na Figura 2.15 estes aços apresentaram propriedades de fluência superiores aos aços 12Cr, que perdem resistência em tempos mais longos de ensaio, e dos aços P92 e T/P91. O único aço que apresentou propriedades melhores que o aço 0,05N-0,002C foi o 9Cr com dispersão de óxidos. Segundo Abe (2004) as partículas de óxidos são introduzidas por métodos mecânicos complexos, sendo assim, a produção de peças em larga escala não é economicamente viável.

2.3 - Aços 9 -12 Cr

A Figura 2.18 apresenta na parte superior a composição química e a resistência à fluência de diversos aços 9-12%Cr. A parte inferior mostra um histórico da evolução destes aços ferrítico/martensíticos 9-12%Cr desde a década de 50 até os anos 90 e os valores extrapolados da resistência à fluência a 600°C e 100.000h para cada aço. A evolução dos aços, em linhas gerais, consiste em melhorias e adaptações de composição química e processamento a partir do conhecimento adquirido com anos de uso destes aços. Há uma tendência de diminuição do teor de carbono, enquanto o Mo é substituído por W. Os teores de V e Nb se aproximam daqueles definidos como ótimos, e o boro passa a ser adicionado aos aços mais recentes como o P92 e o P122.

Country	Steel	Chemical composition (weight%)									Rupture strength at 600°C (MPa)	
		C	Cr	Mo	Ni	W	V	Nb	N	B	10 ⁴ h	10 ⁵ h
	Basic steels											
Germany	1. X22CrMoV 12 1	0.22	12.0	1.0	0.50	-	0.30	-	-	-	103	59
UK	2. H46	0.16	11.5	0.65	0.70	-	0.30	0.30	0.05	-	118	62
	FV448	0.13	10.5	0.75	0.70	-	0.15	0.45	0.05	-	139	64
France	3. 56T5	0.19	11.0	0.80	0.40	-	0.20	0.45	0.05	-	144	64
Japan	4. TAF	0.18	10.5	1.5	0.05	-	0.20	0.15	0.01	0.035	216	(150)
USA	5. 11%CrMoVNbN	0.18	10.5	1.0	0.70	-	0.20	0.08	0.06	-	165	(85)
	Advanced steels											
USA	6. P 91	0.10	9.0	1.0	<0.40	-	0.22	0.08	0.05	-	124	94
Japan	7. HCM 12	0.10	12.0	1.0	0.70	1.0	0.25	0.05	0.03	-	170	90
Japan	8. TMK 1	0.14	10.3	1.5	0.60	-	0.17	0.05	0.04	-	170	90
	TMK 2	0.14	10.5	0.5	0.50	1.8	0.17	0.05	0.04	-	185	90
Europe	9. X18CrMoVNbB 91	0.18	9.5	1.5	0.05	-	0.25	0.05	0.01	0.01	170	122
Europe	10. X12CrMoWVNbN	0.12	10.3	1.0	0.80	0.80	0.18	0.05	0.06	-	165	90
	E911	0.11	9.0	0.95	0.20	1.0	0.20	0.08	0.06	-	139	98
Japan	11. P92	0.07	9.0	0.50	0.06	1.8	0.20	0.05	0.06	0.003	153	113
Japan	12. P122	0.10	11.0	0.40	<0.40	2.0	0.22	0.06	0.06	0.003	156	101
Japan	13. HCM 2S	0.06	2.25	0.20	-	1.6	0.25	0.05	0.02	0.003	80	
Germany	14. 7CrMoTiB	0.07	2.40	1.0	-	-	0.25	-	0.01	0.004	60	
										0.07Ti		

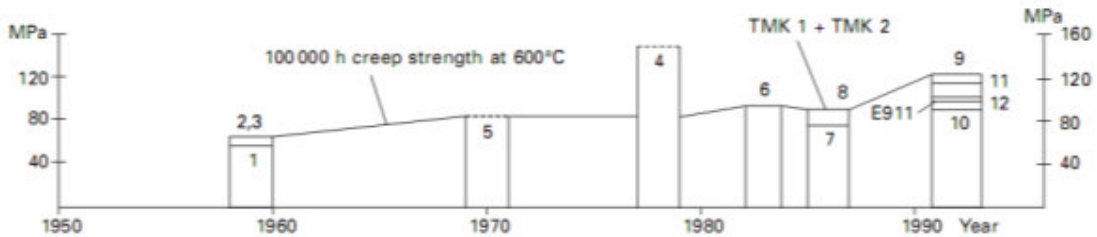


Figura 2.18 – Composição química e resistência à fluência de diversos aços desde a década de 50 até a década de 90. [Mayer & Masuyama, 2008]

A Figura 2.19 mostra a resistência à fluência em função da temperatura para aços usados em tubulações, inclusive o P92. Ele apresenta melhores propriedades que os outros aços 9%Cr mostrados, como o P91 e o E911.

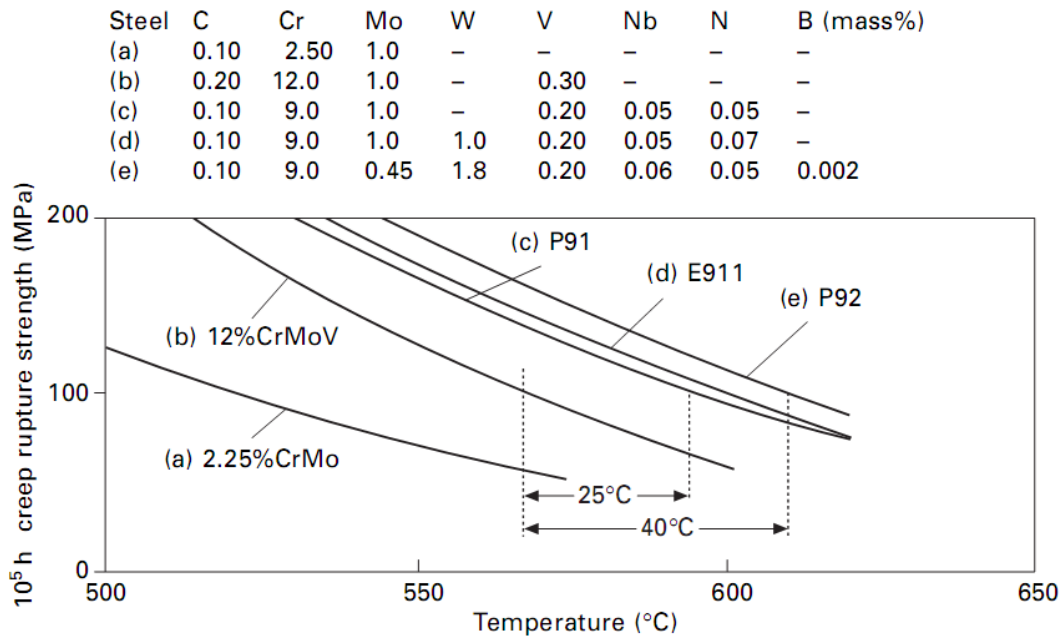


Figura 2.19 – Resistência à fluência de aços CrMoW para tubulações em função da temperatura de teste. [Mayer & Masuyama, 2008]

2.3.1 - Microestrutura

As microestruturas de aços 9-12% Cr consistem na maior parte dos casos em 100% martensita revenida. Essa microestrutura apresenta uma densidade de discordâncias elevada, que é influenciada principalmente pela temperatura de revenimento. Sendo tanto maior quando a temperatura de revenimento é menor.

A Figura 2.20 mostra a microestrutura típica de forma esquemática, junto com ilustrações de MET. A martensita revenida é formada por várias ripas; carbonetos de Cr, como $Cr_{23}C_6$ precipitam ao longo dos contornos destas ripas e dos contornos de austenita prévia. Carbonitretos MX coerentes de Nb e V precipitam na matriz ferrítica e nos contornos. Redes de discordâncias se formam principalmente ao longo dos contornos de ripas e de subgrãos. Como foi visto, o princípio da resistência à fluência, consiste em estabilizar esta microestrutura (precipitados e discordâncias) durante o serviço a altas temperaturas.

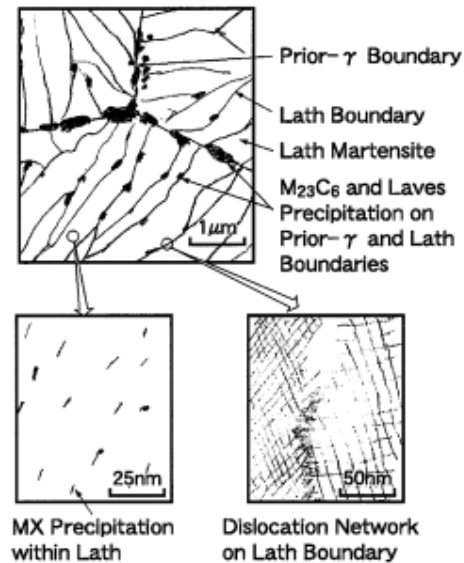


Figura 2.20 – Microestrutura de martensita revenida típica de aços 9-12% Cr. Esquema mostrando as ripas de martensita, os carbeto precipitados, o contorno de grão da austenita prévia e a rede de discordâncias como vistas em MET. [Masuyama, 2001]

2.3.2 – Tratamentos Térmicos e Evolução Microestrutural

Como foi dito, a microestrutura dos aços 9-12%Cr é martensita revenida, obtida através de normalização e revenimento. A Figura 2.21 mostra um diagrama CCT para o aço P92. Devido ao elevado teor de liga, o aço é autotemperável; sua temperatura Ar1, que depende dos elementos de liga, é próxima de 863°C. O efeito da temperatura de revenimento na resistência à fluência para um aço 12%Cr usado em caldeiras está mostrado na Figura 2.22. Quando a temperatura de revenimento é baixa a resistência à fluência em um primeiro momento é elevada, entretanto cai rapidamente para tempos maiores, enquanto aquela de aços revenidos a mais alta temperatura segue com menor inclinação, apresentando maior resistência para tempos maiores. Segundo Masuyama (2001), as maiores temperaturas de revenimento diminuem a densidade de discordâncias, impedindo a recuperação e recristalização da martensita revenida à ferrita equiaxial, como ocorre nos aços revenidos a mais baixa temperatura. Esta recristalização resulta na queda brusca de resistência observada.

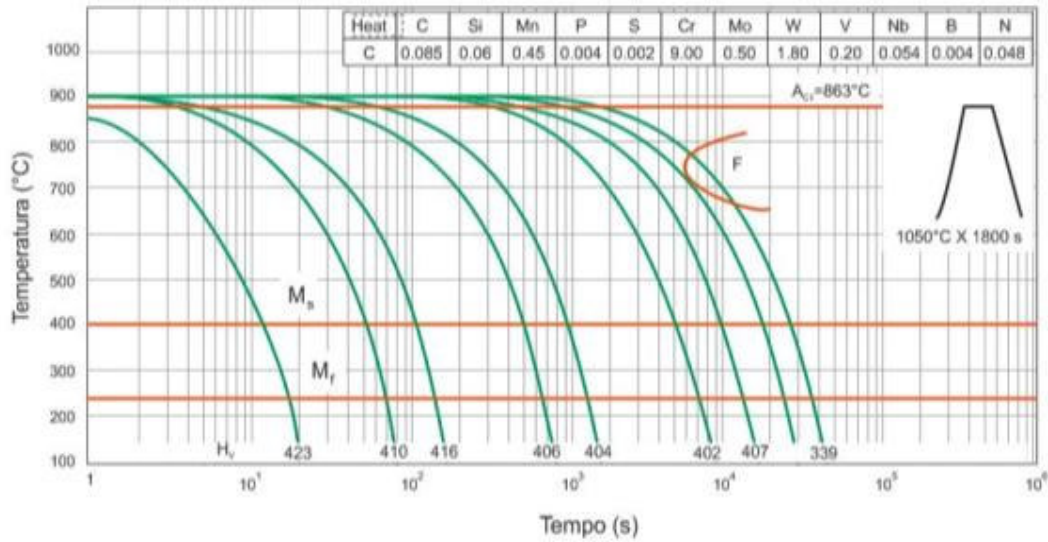


Figura 2.21 - Diagrama CCT para o aço ferrítico T/P92 [Yoshikawa *et al.* (1986) *apud* Mendes (2010)].

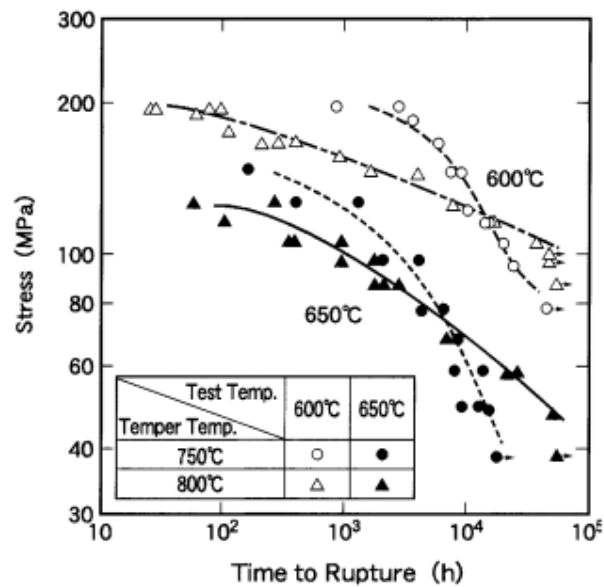


Figura 2.22 – Efeito da temperatura de revenimento na resistência à fluência no longo prazo para o aço 12Cr1Mo1WVNb [Masuyama, 2001]

FORMAÇÃO DE FERRITA δ

A presença de ferrita δ reduz a resistência à fluência, a ductilidade e a tenacidade do material. A sua formação depende basicamente do anel de γ no diagrama de fases. A adição de elementos de liga ferritizantes como Cr, Mo, W para aumentar a resistência à fluência, diminuem o campo de estabilidade da austenita e aumentam a possibilidade de

formar ferrita δ [Tanaka, 2008]. As Figuras 2.23 e 2.24 mostram o efeito das adições de cromo e manganês no anel de austenita. Maiores teores de cromo diminuem o anel de γ limitando-o a uma pequena faixa de composição e temperatura. Já o manganês expande o anel de γ , tendo também forte influência nas temperaturas Ac_1 e Ac_3 .

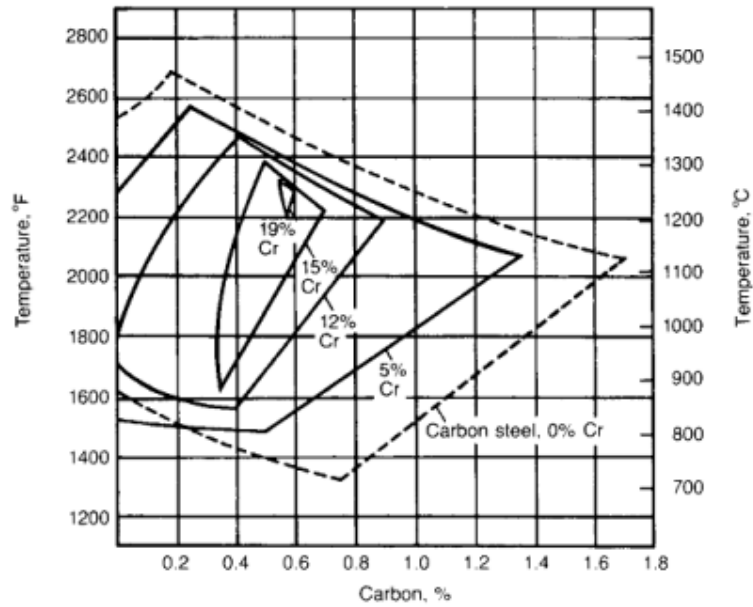


Figura 2.23 – Efeito do cromo no campo de estabilidade de γ [Krauss, 2005]

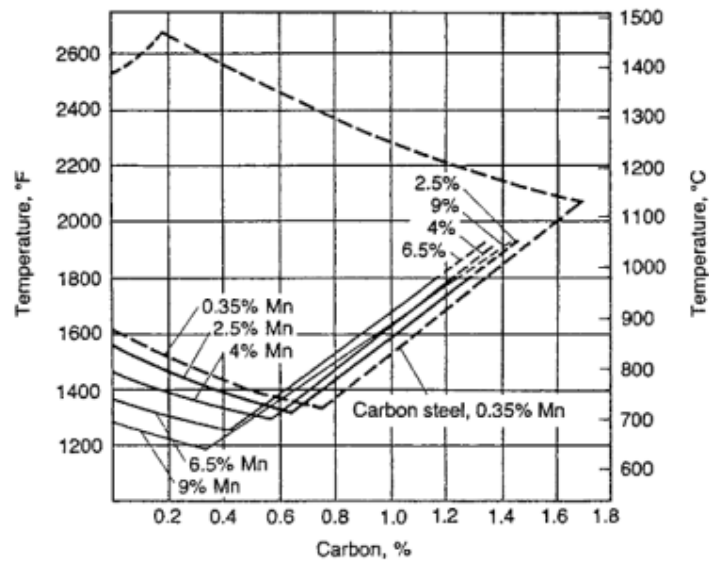


Figura 2.24 – Efeito do manganês no campo de estabilidade de γ [Krauss, 2005]

O Cr equivalente é usado em geral para avaliar a susceptibilidade de um aço formar ferrita delta. O valor do Cr_{eq} depende da composição química e é dado por [Tanaka, 2008]:

$$Cr_{eq} = Cr + 6Si + 4Mo + 1.5W + 11V + 5Nb - 40C - 30N - 4Ni - 2Mn - 2Co (\%)$$

Geralmente, não haverá ferrita delta para valores de Cr_{eq} menores que 10. Entretanto, a susceptibilidade à formação de ferrita δ depende não só da composição química, mas também da velocidade de resfriamento. Segundo Tanaka (2008), a eliminação da ferrita δ durante o forjamento é difícil, e sua formação deve ser evitada por controle da composição química. Adições de cobalto, elemento austenitizante que não desloca a curva de transformação Ac_1 , permitem evitar a formação de ferrita δ sem prejudicar o tratamento térmico e as transformações de fase do material.

A Figura 2.25 mostra uma micrografia de um aço bifásico 9%Cr-3%W-0%Co-0,2%V-0,05%Nb-0,08%C-0,05%N atacado com Vilella [Helis, 2009]. A microestrutura observada é de martensita revenida e ferrita δ . Os grãos de ferrita δ podem ser distinguidos da martensita por serem brancos e lisos.

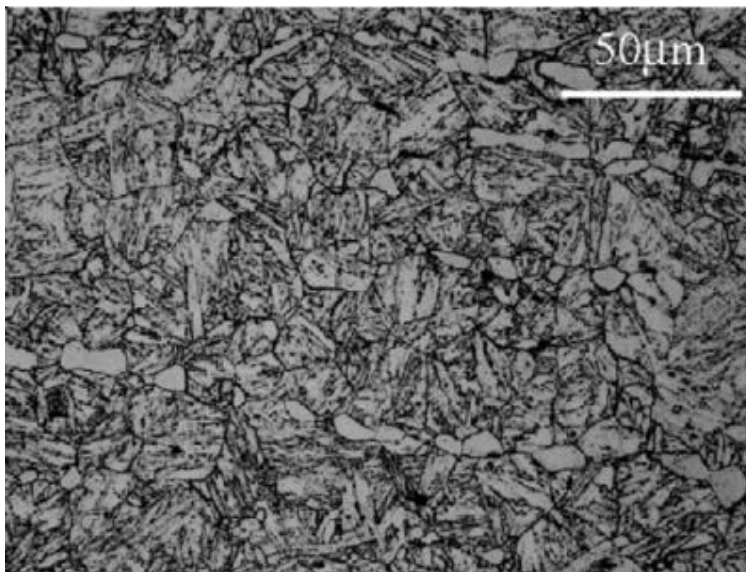


Figura 2.25 – Micrografia de um aço bifásico 9% Cr-3% W-0% Co-0,2% V-0,05% Nb-0,08% C-0,05% N mostrando a microestrutura de martensita revenida e ferrita δ [Helis, 2009]

EFEITOS DA FERRITA δ E DO TAMANHO DE GRÃO DA AUSTENITA

Durante o tratamento térmico de normalização, a permanência no campo austenítico reduz a fração de ferrita δ e acarreta o crescimento do grão austenítico. Ambos exercem grande influência na resistência à fluência do material em testes com baixas tensões (da ordem de 59 MPa) [Yoshizawa&Igarashi, 2007].

Yoshizawa&Igarashi (2007) analisaram o efeito da presença de ferrita δ e do tamanho de grão da austenita prévia comparando aços T122 com teores de Cr diferentes. O aço com 10,51% Cr apresentou microestrutura 100% martensítica. Já o aço com 11,99% Cr apresentou uma microestrutura duplex, com martensita e ferrita δ . Através de diferentes rotas de tratamento térmico foram obtidos grãos grosseiros e finos para cada um dos aços. O aço monofásico de grãos finos (MGF) apresentou um tamanho de grão austenítico de 25 μ m, enquanto para o de grãos grosseiros (MGG) foi obtido 450 μ m. Já para o aço bifásico os valores obtidos foram de 15 μ m para BGF e 55 μ m para BGG. Embora o tratamento térmico tenha sido o mesmo para ambos os aços, o aço bifásico apresentou um menor crescimento de grão, isto se deve à presença de ferrita δ que controla o crescimento de grão austenítico.

O comportamento em fluência dos aços MGF e BGF para uma tensão de 118MPa a 650°C está mostrado na Figura 2.26. Não há diferença significativa no comportamento dos dois aços. Na Figura 2.27 está mostrado o comportamento para os 4 aços, testados também a 650°C agora sob uma tensão de 59MPa. O aço MGG apresenta o melhor comportamento em fluência, enquanto o aço BGF apresenta o pior. É evidente a influência do tamanho de grão austenítico, quanto maior o tamanho de grão, maior a resistência à fluência. Entretanto, a maior influência parece ser causada pela presença da ferrita δ . O aço MGF apresenta, inclusive, melhor resistência mecânica que o aço BGG.

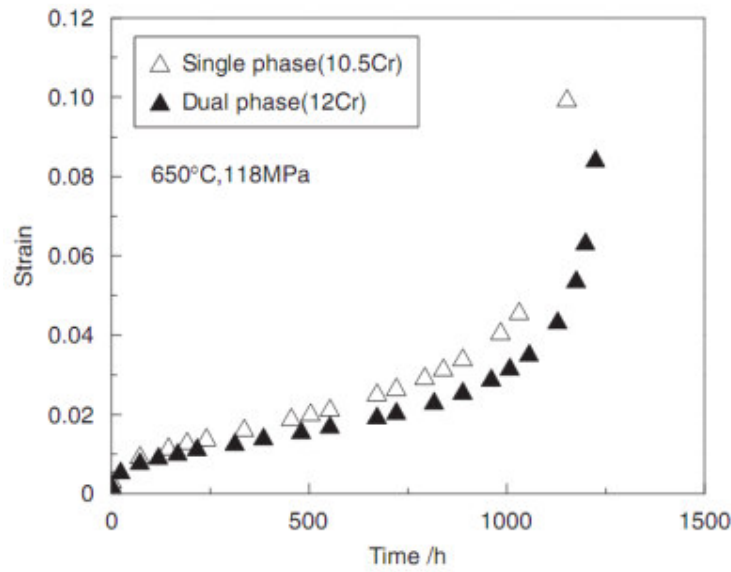


Figura 2.26 – Comportamento em fluência para os aços T122 monofásico e bifásico de grãos finos, testados a 650°C sob uma tensão de 118MPa [Yoshizawa&Igarashi, 2007]

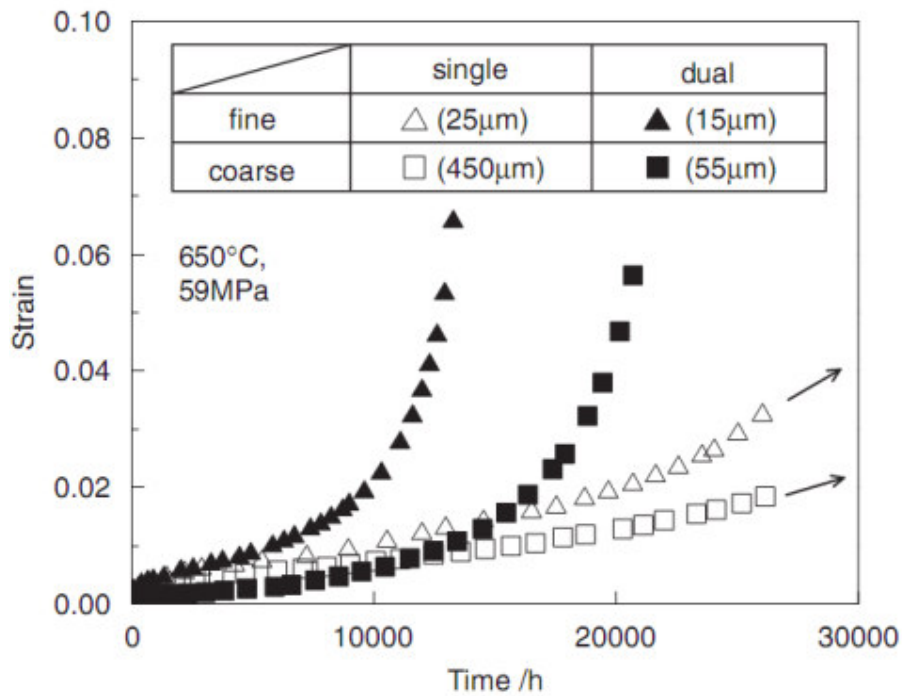


Figura 2.27 – Comportamento em fluência para os aços monofásico e bifásico, grãos finos e grosseiros, testados a 650°C sob uma tensão de 59MPa [Yoshizawa&Igarashi, 2007]

Yoshizawa&Igarashi (2007) atribuem o efeito da ferrita δ a uma deformação heterogênea da microestrutura durante a fluência, causada por uma distribuição também heterogênea dos precipitados. Durante os tratamentos térmicos, ocorre a partição dos

elementos formadores de carbeto como Nb e V entre a γ e a δ , sendo esta última enriquecida com estes elementos, formando assim um gradiente de concentração na interface γ/δ . Os precipitados MX e $M_{23}C_6$ formados na δ são maiores que aqueles formados na martensita revenida, e não são bem distribuídos. A degradação e a deformação heterogêneas da microestrutura bifásica comprometem a sua resistência à fluência.

FORMAÇÃO DE FASE Z E FASE LAVES

A Figura 2.28 mostra o comportamento em fluência dos aços FB2, FB6 e FB8, cujas composições químicas estão na Tabela 2.2. O aço FB2 é um aço 9Cr, base do programa COST, enquanto os aços FB6 e FB8 são aços derivados do FB2 com 12%Cr. Estes dois apresentam uma maior resistência à fluência em um primeiro momento, mas esta cai bruscamente para maiores tempos de ensaio. A análise microestrutural dos aços FB6 e FB8 mostrou que a queda considerável em resistência à fluência é causada pela precipitação de fase Z, $Cr_2(Nb,V)_2N_2$, as custas dos precipitados MX, responsáveis pela resistência à fluência. Outra observação foi o coalescimento dos precipitados $M_{23}C_6$ e da fase Laves, $Fe_2(Mo,W)$, que remove o Mo e W da solução sólida. Alterações significativas entre as composições químicas dos dois aços teste e do aço base são os teores de Cr, Mn e Co, este último certamente compensando o aumento do cromo (+2%) e a diminuição do manganês (-0,7%) [Mayer & Masuyama, 2008].

Tabela 2.3 – Composição Química dos aços FB2, FB6 e FB8 (% p)

Aços	C (%)	Mn (%)	Si (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)	Nb (%)	Co (%)	N (%)	B (%)	Ni (%)
FB2	0,13	0,80	0,05	9,3	1,50	0,20	0,05	1,0	0,020	0,010	0,15
FB6	0,14	0,10	0,10	11,2	1,45	0,22	0,08	2,93	0,016	0,009	0,15
FB8	0,17	0,09	0,09	11,1	1,46	0,21	0,07	2,94	0,023	0,010	0,20

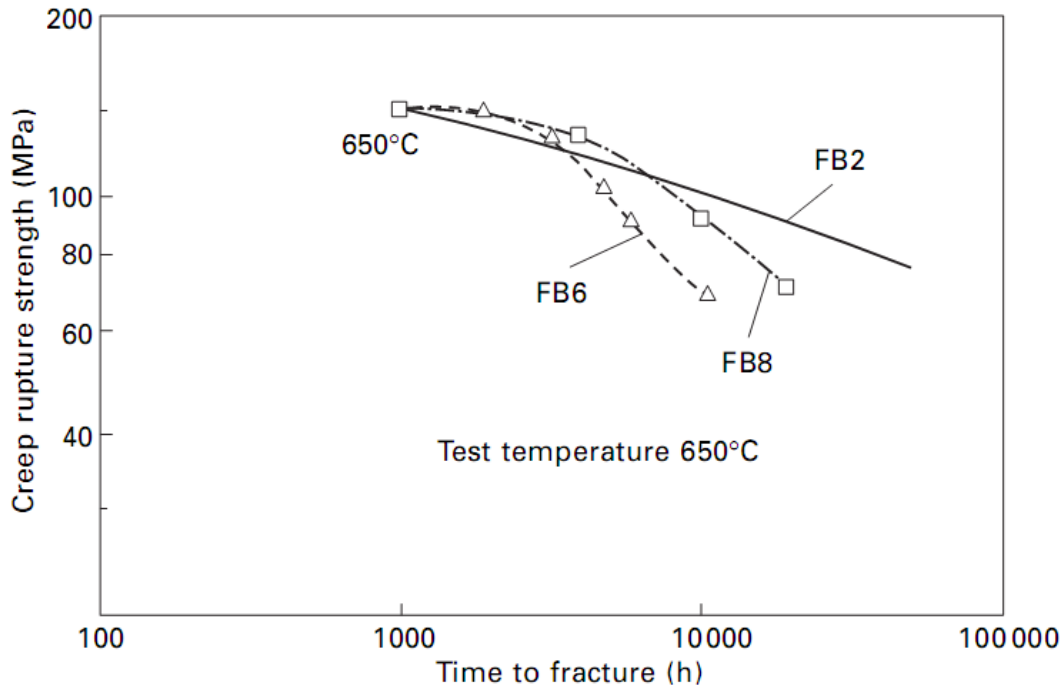


Figura 2.28 – Resistência à fluência dos aços FB2, FB6 e FB8 testados a 650°C [Mayer & Masuyama, 2008]

A influência de teores de cromo de 9% ou 12% na resistência à fluência em um aço de base 0,10%C–3%W–3%Co–0,70%Mo–0,15%V–0,06%Nb–0,02%N–0,01%B foi analisada por Miki *et al.* (2003). Os resultados estão mostrados na Figura 2.29. A tensão dos testes variou de 98 a 300 MPa e as composições de Cr de 8,56% a 12%. Como pode se observar, em tensões menores, ou seja, testes mais longos, os aços com 9%Cr apresentaram melhor resistência à fluência. Enquanto isso, para maiores tensões, ou seja, tempos mais curtos, os aços com 12%Cr apresentaram maior resistência.

A microestrutura de dois aços, 9,5%Cr e 11,5%Cr testados a 157MPa (5298h e 1928h respectivamente) foi analisada. A microestrutura do aço 11,5%Cr mostrou uma menor densidade de discordâncias, formação de subgrãos e precipitação de fase Laves. Já o aço 9,5%Cr apresentava maior densidade de discordâncias, a estrutura de ripas permanecia fina e a fase Laves precipitada ainda era fina. Destes resultados se conclui que em aços 12%Cr a evolução da microestrutura ocorre mais rapidamente, quando comparados com aços 9%Cr, apresentando coalescimento de precipitados e recuperação da microestrutura com conseqüente perda da resistência à fluência.

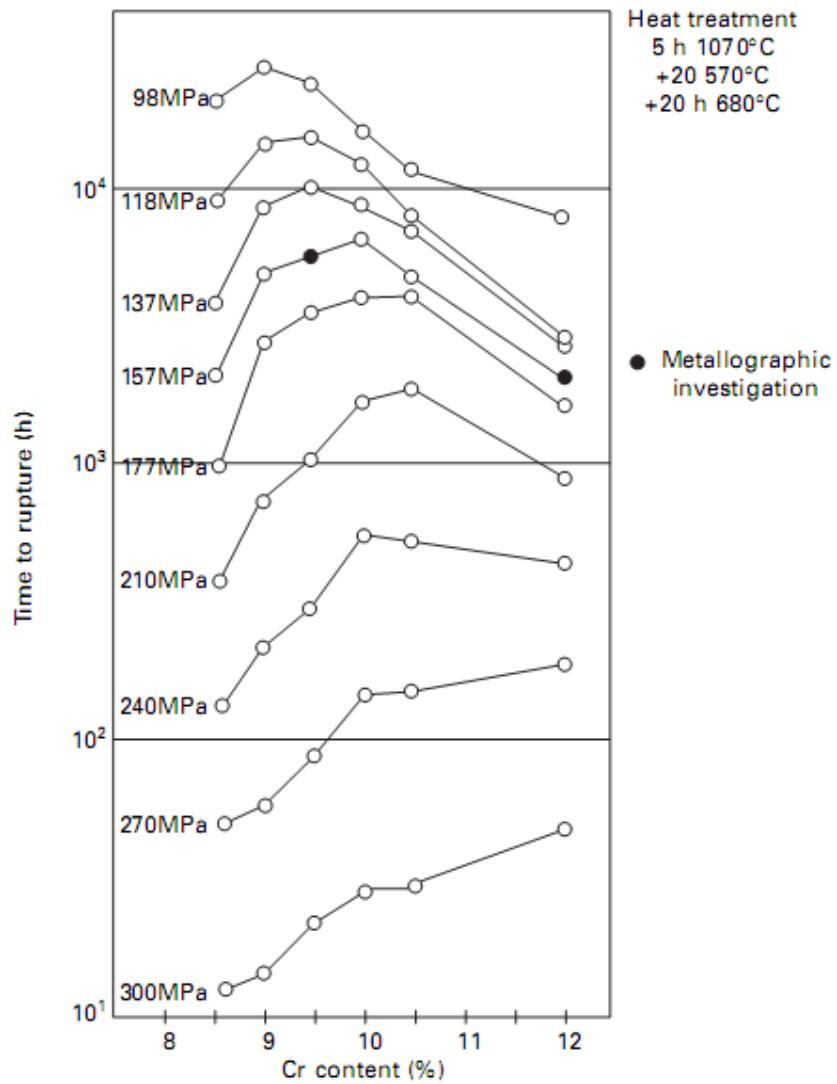


Figura 2.29 – Resistência à fluência de aços de base 0.10% C–3% W–3% Co–0.70% Mo–0.15% V–0.06% Nb–0.02% N–0.01% B testados a 650°C, em função do teor de cromo, da tensão aplicada e do tempo até fratura. [Miki *et al.*, 2003]

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material

O material utilizado neste trabalho consiste em um aço P92 modificado; a composição química deste aço (9CrMoWVNb) assim como as faixas de composição para o aço P92 (Norma ASTM A335/A335M) estão mostradas na Tabela 3.1. As modificações mais importantes de composição são discutidas abaixo.

Um teor de carbono abaixo do mínimo – 0,06% C contra 0,07% C – garantiria melhor soldabilidade, permitindo Tratamentos Térmicos Pós-Soldagem mais simples. Os teores de fósforo e enxofre estão dentro dos limites da norma. Os teores de vanádio e nióbio encontram-se próximos daqueles declarados como ótimos por diversas fontes [Masuyama, 2001] [Mayer & Masuyama, 2008].

Há apenas 9 ppm de titânio, que, como foi visto, formaria carbeto estáveis à temperatura de normalização, dificultando o crescimento de grão da austenita e também, apenas 5 ppm de boro, que poderia estabilizar a microestrutura. Foi adicionado nitrogênio, poderoso austenitizante, além de formar nitretos que aumentam o endurecimento por precipitação. As propriedades em fluência do material, que podem ser relacionadas à composição química, serão investigadas na sequência do trabalho por Mendes (2010).

Tabela 3.1 - Composição química do aço em estudo fornecido pela ENGEMASA (% p).

Aços		C (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Si (%)	Cr (%)	W (%)	Mo (%)
T/P92	mín	0,07	0,30	-	-	-	8,50	1,50	0,30
	máx	0,13	0,60	0,020	0,010	0,50	9,50	2,00	0,60
9CrMoWVNb		0,06	0,51	0,018	0,006	0,20	9,8	1,56	0,71
Aços		V (%)	Nb (%)	Ti (%)	N (%)	B (%)	Al (%)	Ni (%)	
T/P92	mín	0,15	0,04	-	0,030	0,001	-	-	
	máx	0,25	0,09	-	0,070	0,006	0,04	0,04	
9CrMoWVNb		0,23	0,052	0,0009	0,0351	0,0005	0,001	0,19	

O aço P92 modificado deste trabalho possui poucos elementos austenitizantes além do nitrogênio e do carbono. O Cr equivalente citado por Tanaka (2008) permite determinar a suscetibilidade deste aço a formar ferrita delta e compará-lo com aquela do

aço P92. Segundo Tanaka, valores menores que 10 para o Cr_{eq} garantem, em geral, ausência de ferrita delta.

$$Cr_{eq} = Cr + 6Si + 4Mo + 1.5W + 11V + 5Nb - 40C - 30N - 4Ni - 2Mn - 2Co (\%)$$

Os valores de Cr_{eq} encontrados mostram que nosso aço, por possuir menor teor de carbono e não ter outros elementos austenitizantes como níquel, cobre e cobalto tem maior suscetibilidade à formação de ferrita delta.

	P92 limites mínimos	P92 limites máximos	9CrMoWV
Cr_{eq}	9,5	12,44	13,74

O aço P92 foi fornecido e forjado pela ENGEMASA, as dimensões da barra forjada que restava ao início deste projeto eram de 476 mm X 49 mm X 31 mm. Partes desta barra foram utilizadas nos projetos de Ximenes (2009) e Samanta (2009). Para o presente trabalho foram utilizadas sobras de corpos de prova usinados do material como recebido no projeto de Samanta (2009) e a barra será utilizada para o trabalho de Mendes (2010).

3.2 Tratamentos Térmicos

Para análise da influência dos tratamentos térmicos de Normalização e Revenimento foram utilizados 6 corpos de prova já usinados, oriundos de outro projeto [Samanta, 2009]. Foram investigadas 3 rotas diferentes de tratamento, com dois corpos de prova cada, que diferem apenas na normalização:

- Primeira rota – Normalização a 1050°C durante 1h, resfriamento ao ar [Samanta, 2009]
- Segunda rota – Normalização a 1050°C durante 4h, resfriamento ao ar [Ximenes, 2009]
- Terceira rota - Normalização a 1070°C durante 2h, resfriamento ao ar [Abe, 2005]

O revenimento para todas as rotas foi de 770°C por 2h com resfriamento também ao ar. Todos os tratamentos térmicos foram realizados em um forno de mufla do laboratório TERMIC-PEMM. Os corpos de prova foram colocados dentro do forno ainda frio, e a velocidade de aquecimento foi de aproximadamente 14°C/min, ou seja,

0,23°C/s. Todos os corpos de prova foram encapsulados em quartzo para evitar oxidação, entretanto, esta ocorreu e foi necessário lixar os corpos de prova para realizar os ensaios de tração. As rotas estão ilustradas a seguir na Figura 3.1.

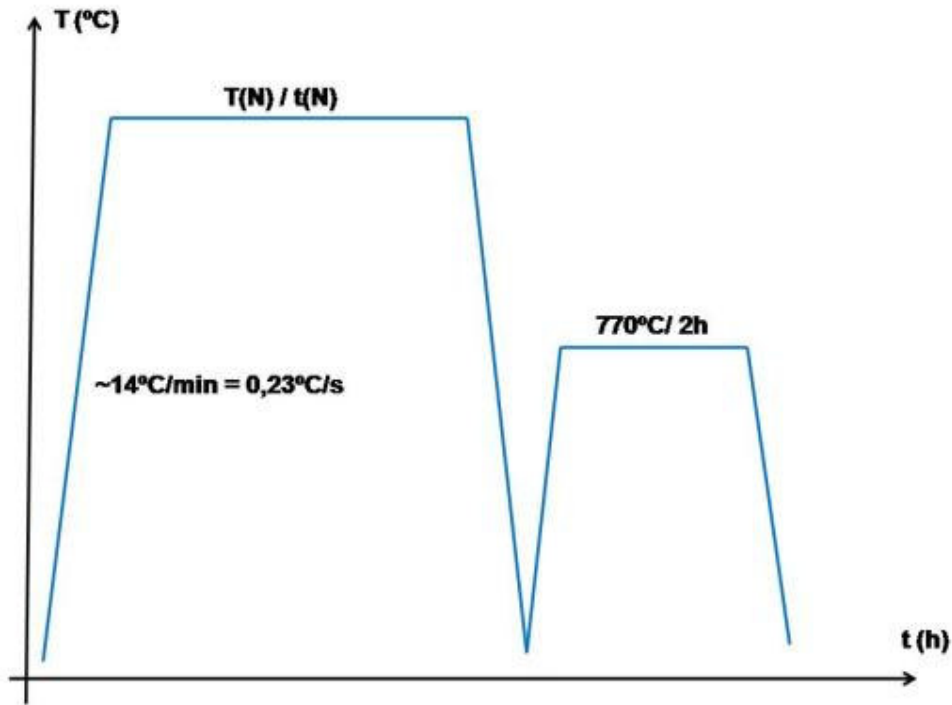


Figura 3.1 – Rotas de tratamento térmico com variação da temperatura e do tempo de normalização.

As amostras foram identificadas como mostrado na Tabela 3.2. Como o revenimento foi o mesmo para todas as amostras, elas serão referenciadas ao longo do trabalho pelas condições de normalização.

Tabela 3.2 – Nomenclatura e Controle de Amostras

Amostra		Tratamentos Térmicos		Posição do corte
		Normalização	Revenimento	
CR	MDX1	Material como RECEBIDO		Transversal
1ª rota	MDX2	1050°C / 1h / ar	770°C / 2h / ar	Transversal
	MDX3	1050°C / 1h / ar	770°C / 2h / ar	Longitudinal
2ª rota	MDX4	1050°C / 4h / ar	770°C / 2h / ar	Transversal
	MDX5	1050°C / 4h / ar	770°C / 2h / ar	Longitudinal
3ª rota	MDX6	1070°C / 2h / ar	770°C / 2h / ar	Transversal
	MDX7	1070°C / 2h / ar	770°C / 2h / ar	Longitudinal

3.3 Ensaio de tração

Para caracterização das propriedades mecânicas obtidas com cada uma das rotas de tratamento térmico foram realizados ensaios de tração na máquina universal de ensaios mecânicos EMIC do Laboratório de Propriedades Mecânicas do PEMM, PROPMEC de acordo com a norma ASTM E8/E8M-08. As dimensões do corpo de prova utilizado nos ensaios, de acordo com a norma DIN 50125, estão mostradas na Figura 3.2 abaixo.

Foram utilizados 2 corpos de prova para cada uma das rotas de tratamento térmico. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, com taxa de deformação de 10^{-3}s^{-1} . A partir das curvas obtidas foram identificados o limite de escoamento a partir da própria curva, o limite de resistência, a deformação uniforme e o alongamento total.

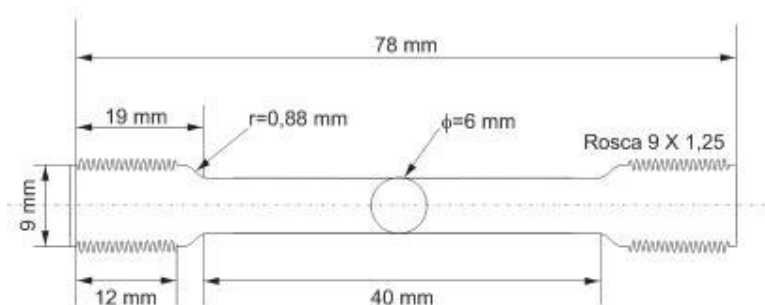


Figura 3.2. Desenho do corpo de prova utilizado nos ensaios de tração baseado na norma DIN 50125 (2004).

3.4 Preparação de Amostras para Metalografia

A preparação de amostras para observação das microestruturas obtidas foi feita no Laboratório de Preparação do DEMM. As amostras para análise microestrutural foram obtidas a partir das roscas dos corpos de prova usados para tração como mostrado na Figura 3.3 abaixo.

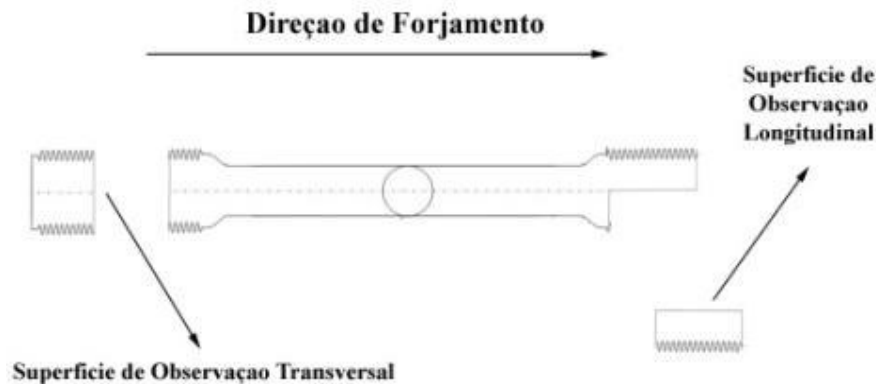


Figura 3.3 – Corte e orientação das amostras para metalografia obtidas a partir das roscas dos CPs de tração

As amostras foram embutidas em resina epoxy. Junto com a resina foram colocadas etiquetas para identificação em cada uma das amostras, seguindo as designações da Tabela 3.2. Em seguida, as amostras passaram pelas etapas de lixamento, com as lixas 100, 220, 320, 400, 600, 1200, e polimento, em panos com pasta de diamante de 6 μm , 3 μm , 1 μm e 0,25 μm . O material e o embutimento não apresentaram problemas nas etapas de lixamento e polimento.

Após polimento, as amostras foram atacadas para observação por microscopia ótica no microscópio Olympus GX 60. Foram testados dois ataques metalográficos para observação geral da microestrutura: Nital 2% e Vilella, ambos por imersão, sendo que este último apresentou melhores resultados. Os resultados obtidos com Vilella podem ser observados na Figura 3.4. Ainda, as composições do Vilella e Nital estão indicadas abaixo

Nital 2%	98 mL etanol + 2 mL ácido nítrico
Vilella	100 mL etanol + 1g ácido pícrico + 5 mL ácido clorídrico

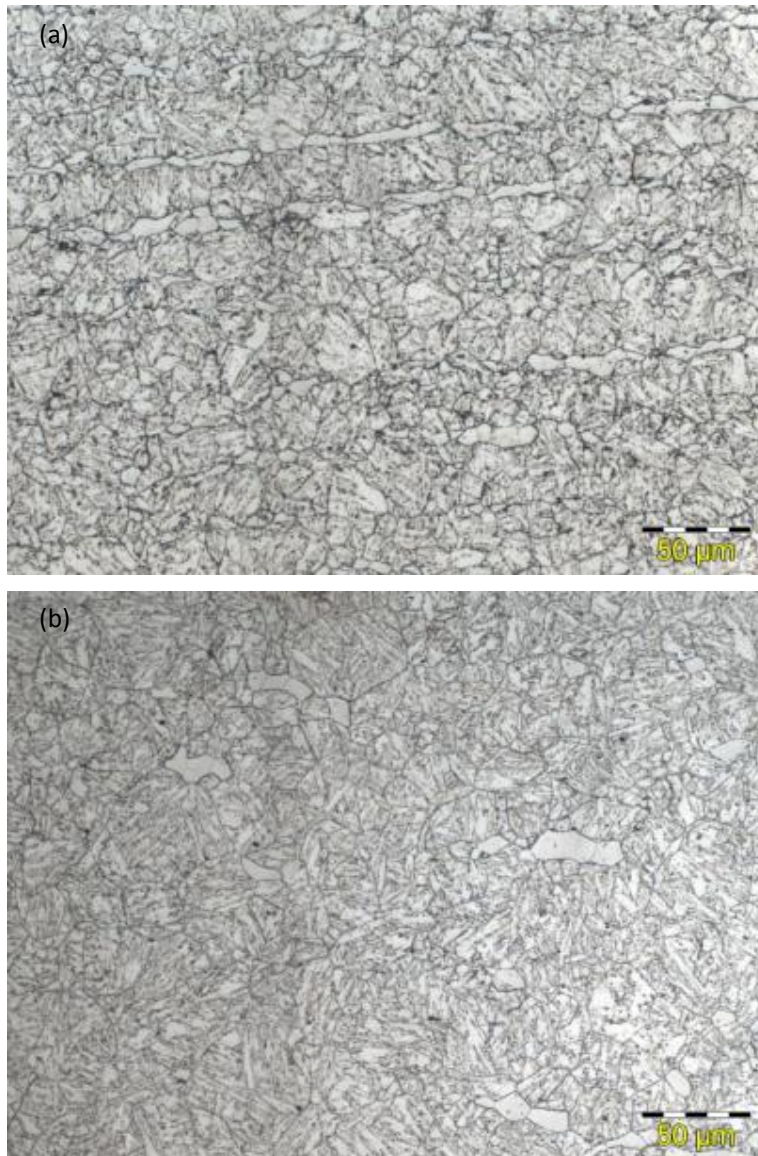


Figura 3.4 – Micrografias de MDX3 (a) e MDX5 (b) atacadas com Vilella; aumento 500x.

Na Figura 3.4 pode-se constatar a presença de ferrita δ e distinguir com certa dificuldade os contornos dos grãos de austenita prévia. A Figura 3.5 da amostra MDX7, com um aumento de 1000x permite melhor distinção dos constituintes presentes.



Figura 3.5 – Amostra MDX7 atacada com Vilella. Pode-se observar grãos de ferrita δ e os contornos da austenita prévia revelados.

3.4.1 – Análise Quantitativa da Ferrita Delta

Como foi visto, o material, um aço P92 modificado, apresenta um Cr_{eq} maior que 13, ou seja, é muito suscetível a formação de ferrita δ , que é prejudicial à tenacidade e à resistência à fluência do material. Foi, portanto, analisada a variação da fração volumétrica de ferrita δ com as diferentes rotas de tratamento térmico.

As frações volumétricas de ferrita δ foram medidas nas amostras normalizadas e revenidas de cada rota nas direções transversal e longitudinal; e no material como recebido, apenas na direção transversal, garantindo uma base de comparação.

A primeira abordagem para quantificação da ferrita δ foi quantificar de modo automático, utilizando o software AnalySIS disponível no computador onde está instalado o microscópio Olympus GX 60. O ataque Vilella embora permita a um operador distinguir entre a ferrita δ e martensita revenida, não oferece o contraste necessário entre as fases para que seja possível uma quantificação automática, isto é, estabelecendo um *threshold* na escala de cinza.

Metabissulfito de Potássio

Para tanto, foi testado um ataque com Metabissulfito de Potássio 10% em água destilada. O Metabissulfito, que pode ser tanto de potássio como de sódio, é um ataque colorante que deposita um filme fino de sulfeto formado com o ferro da amostra, colorindo a martensita, e deixando a ferrita branca. Este ataque, que é muito utilizado para aços *dual-phase*, apresenta melhores resultados em martensita temperada do que em martensita revenida. Como o funcionamento do ataque consiste na formação de um filme frágil de sulfeto, algumas recomendações de procedimento devem ser seguidas [Bramfitt&Benscoter, 2002]:

- Sempre utilizar uma solução recém-preparada. Em geral, ataques colorantes não podem ser armazenados;
- Sempre executar o ataque logo após polimento para evitar passivação da superfície. A amostra pode ser pré-atacada levemente com Nital 2%, lavada, e logo em seguida, sem secá-la, imersa na solução colorante;
- Observar a superfície da amostra para avaliar a evolução da cor;
- Não agitar a amostra; a agitação atrapalha a deposição do filme de sulfeto;
- Não passar algodão na superfície durante o ataque, isto irá remover fisicamente o filme depositado;
- Caso o ataque não tenha funcionado perfeitamente, a amostra deve ser repolida antes de ser atacada novamente. Como o filme é fino, e frágil, o polimento pode ser rápido, ao contrário de um ataque corrosivo;
- Lavar a amostra por imersão em um béquer com água, evitar agitação ou lavagem sob água corrente;
- Remover a água com a menor quantidade de álcool possível, já que muito álcool pode alterar as características do filme;
- Secar a amostra com o secador;
- Usar sempre água destilada, com o pH ajustado para 2-4. Água com pH acima de 7 não irá funcionar. Como mostrado na Figura 3.6, em pH acima de 7 o enxofre se encontra na forma iônica;

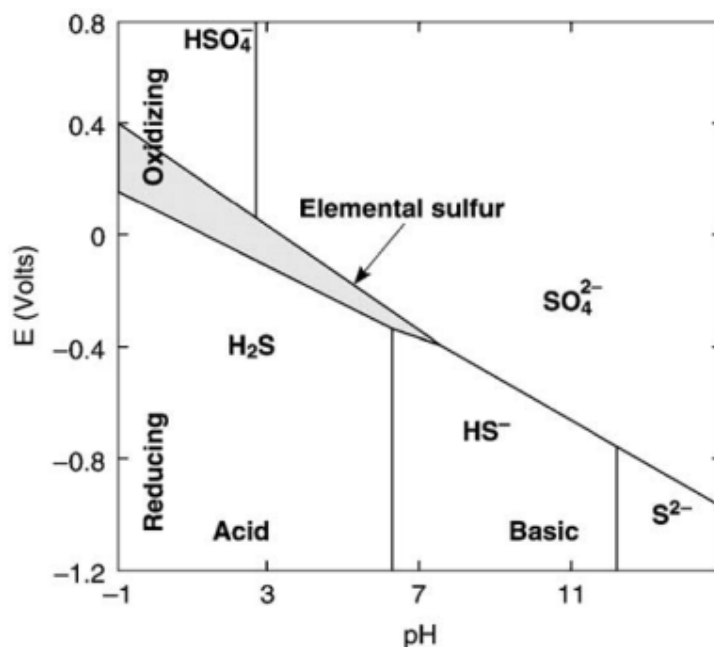
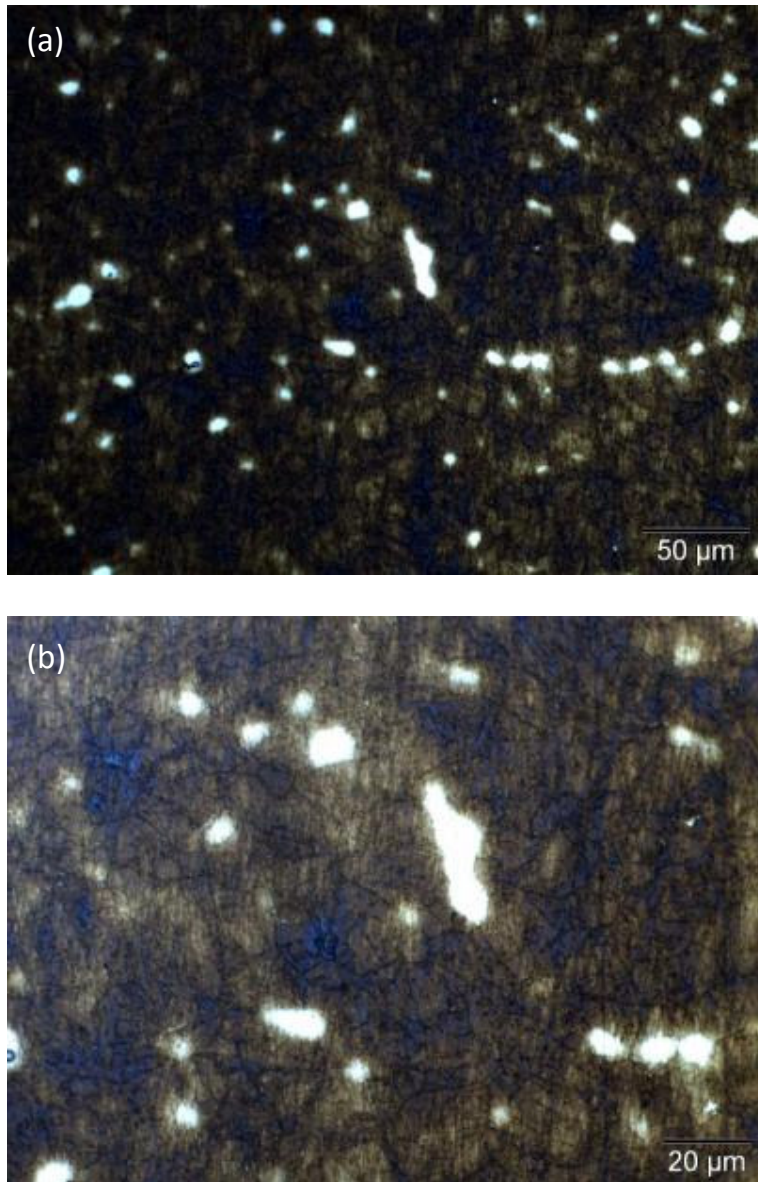


Figura 3.6 – Regiões de estabilidade do enxofre a 100°C [Habashi, 2005]

Seguindo as recomendações, o ataque de Metabissulfito de Potássio 10% foi preparado com água destilada (5 g $K_2S_2O_5$ + 50 mL H_2O), e a amostra recém polida foi pré-atacada com Nital 2% antes de ser imersa na solução. A primeira amostra testada, MDX2 (1050°C/1h/transversal), foi atacada demais como pode se ver na Figura 3.7a. Pode-se observar regiões azuladas superatacadas, mas que, em geral, o ataque forneceu o contraste necessário, com a ferrita δ aparecendo muito branca, enquanto a matriz de martensita revenida aparece escurecida. A definição no contorno dos grãos de ferrita δ não é muito boa, mas não comprometeria a quantificação (Figura 3.7b).



**Figura 3.7 – Micrografias de MDX2 atacada com Metabissulfito de Potássio 10%.
Aumentos de (a)500x e (b)1000x**

Os resultados obtidos para a amostra MDX2 não foram reprodutíveis nas amostras MDX4 e MDX6. O ataque não apresentou coloração alguma. Também não foi possível reproduzir o ataque na amostra MDX2 após novo polimento. Foram testadas a mesma solução, outras soluções novas, nenhuma delas apresentou o mesmo resultado obtido anteriormente. O resultado obtido foi similar ao do ataque Vilella, como pode ser visto na Figura 3.8, com MDX4 atacado com Nital 2% + Metabissulfito de Potássio 10%. Não foi possível determinar as razões para a falta de reprodutibilidade do ataque.



Figura 3.8 – Micrografia de MDX4 atacada com Nital 2% + Metabissulfito 10%. Aumento de 1000x

Ferpical e Vilella

Em seguida foi testado outro ataque – Ferpical, com cloreto férrico e ácido pícrico (4g de ácido pícrico + 4g cloreto férrico (FeCl_3) + 200mL de água). Este ataque foi testado também em sequência com Vilella, para diferentes tempos de ataque. Alguns dos resultados obtidos estão mostrados na Figura 3.9. O ataque Ferpical colore a martensita uniformemente, mas também colore alguns dos grãos de ferrita δ enquanto deixa de colorir outros, impedindo o uso de uma quantificação automática. A sequência de ataques Vilella (15s) e Ferpical (20s) não traz vantagens do ponto de vista da coloração da amostra, mas revela melhor os contornos de grão e ripas, facilitando a contagem manual com uso de grade.

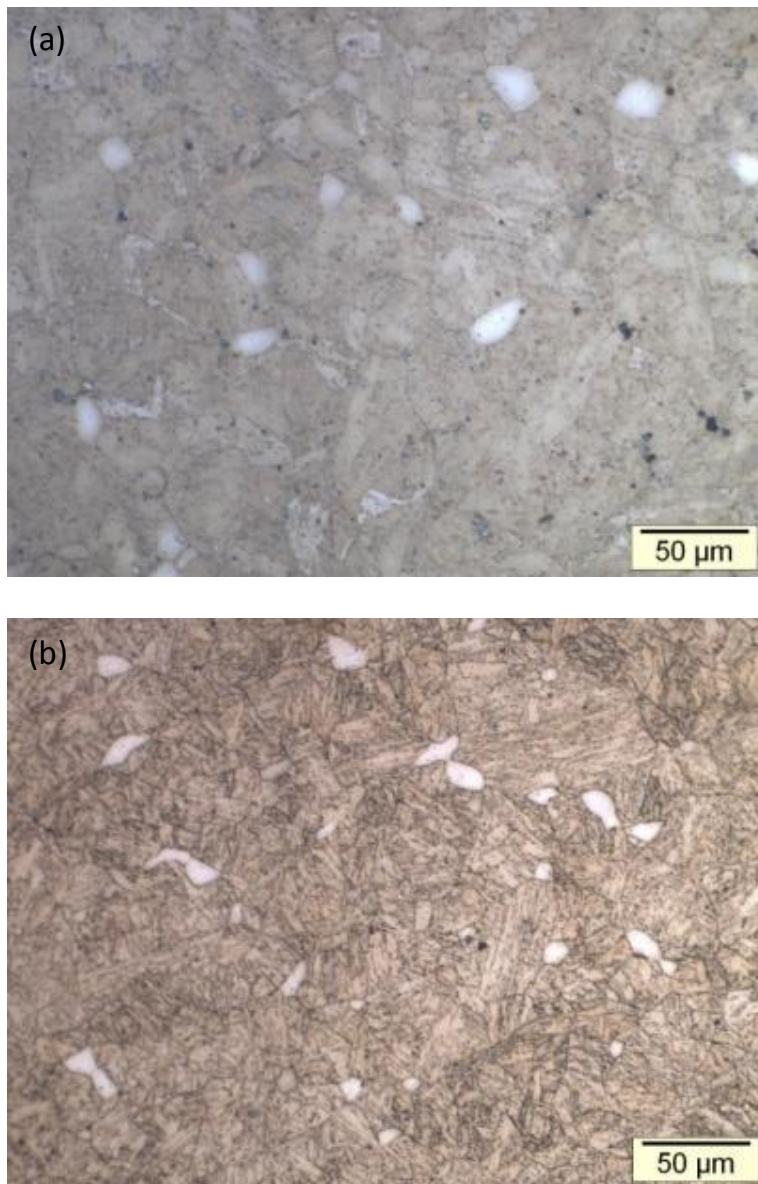


Figura 3.9 – Micrografias de MDX4 com aumentos de 500x. Ataques (a) Ferpical e (b) Ferpical (20s) + Vilella (15s)

Quantificação Manual da Fração de Ferrita δ

Como não foi possível utilizar um método automático para quantificação da ferrita δ , esta foi feita de acordo com a norma ASTM E562, usando o ataque duplo das amostras com Vilella(15s) e Ferpical (20s).

O procedimento de contagem manual com o uso de uma grade consiste em sobrepor uma grade à micrografia, e contar todos os pontos inclusos dentro de um grão

de ferrita δ como 1, e todos aqueles sobre os contornos como 0,5. A média é tirada como o somatório dos valores encontrados para campo (micrografia) sobre o número de campos (n):

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

O desvio padrão é dado por:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

O intervalo de confiança de 95% é dado por:

$$95\%CI = \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$$

Onde t é um valor tabelado, função do número de campos. Finalmente, a precisão relativa é dada por:

$$RA = \frac{95\%CI}{\bar{X}} \times 100$$

O número de campos necessários pode ser tirado da Tabela 3 da Norma ASTM E562, a partir da precisão relativa que se pretende obter, de uma estimativa da fração volumétrica da fase e do número de pontos na grade utilizada. Utilizando uma grade de 100 pontos, estimando 5% de fração volumétrica e buscando uma precisão relativa de 20% são necessários 20 campos.

A Norma estabelece que o aumento usado deva ser tal que um grão da fase sendo contada ocupe aproximadamente metade do espaçamento entre os pontos da grade. Certamente, o tamanho de grão da ferrita δ varia consideravelmente, foi escolhido o aumento de 500x, que, comparado ao de 1000x, garante maior representatividade para um mesmo número de campos. O software AnaliySIS facilita a quantificação manual, permitindo sobrepor uma grade à micrografia através do comando {Measurements > Grid...}. Essa operação pode ser inclusive automatizada, utilizando a sequência de procedimentos descritos no Anexo I.

Como o aumento utilizado no presente trabalho foi de 500x, a grade então foi definida como sendo 25 μ m x 25 μ m. A Figura 3.10 mostra a grade sobreposta a uma micrografia, com a região 10 x 10 demarcada, totalizando os 100 pontos utilizados para contagem.

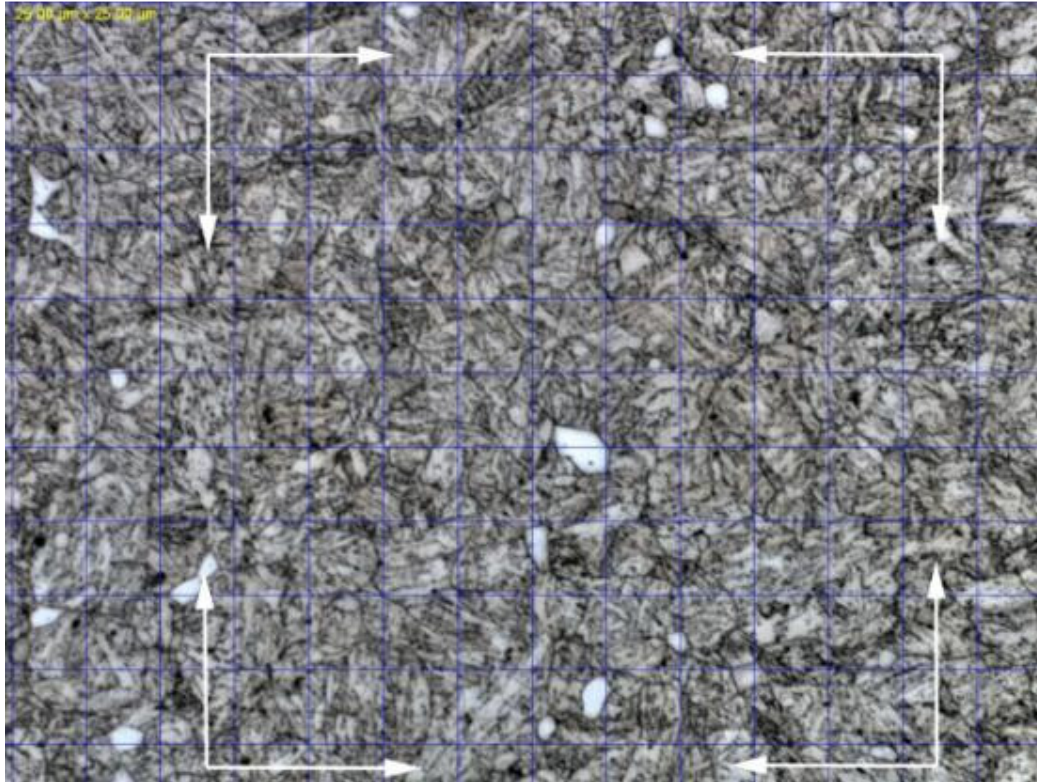


Figura 3.10 – Exemplo de Micrografia com grade sobreposta. As setas brancas delimitam o quadrado 10x10 que define os 100 pontos da grade de contagem.

3.4.2 – Análise do Tamanho de Grão da Austenita Prévia

Como foi visto anteriormente, durante o encharque na temperatura de normalização (1050°C ou 1070°C) o material se encontra no campo γ , o que leva à diminuição da fração de ferrita δ com o tratamento térmico. Ainda, a permanência a altas temperaturas também ocasiona o crescimento de grão austenítico.

Para analisar o impacto dos tratamentos térmicos no tamanho de grão austenítico, este foi quantificado por contagem de interceptos de acordo com a norma ASTM E112. As amostras foram atacadas com Vilella, e as micrografias foram obtidas

a 1000x para permitir melhor distinção dos contornos de grão da austenita prévia. O padrão para contagem de interceptos foi o *Cross and Circles* mostrado abaixo na Figura 3.11a. O programas AnalySIS permite a sobreposição do padrão a uma micrografia, a seleção dos interceptos e sua contagem automática, facilitando o procedimento. A micrografia pode ou não ser transformada para escala de cinza, dependendo da vontade do operador. O passo a passo para análise de tamanho de grão no programa AnalySIS foi detalhado no Anexo I.

No caso, com o aumento de 1000x, o tamanho do padrão utilizado foi de 100 μ m. Os cálculos estatísticos para o tamanho de grão médio, desvio padrão e IC 95% são similares àqueles discutidos para a fração volumétrica de ferrita δ na seção anterior.

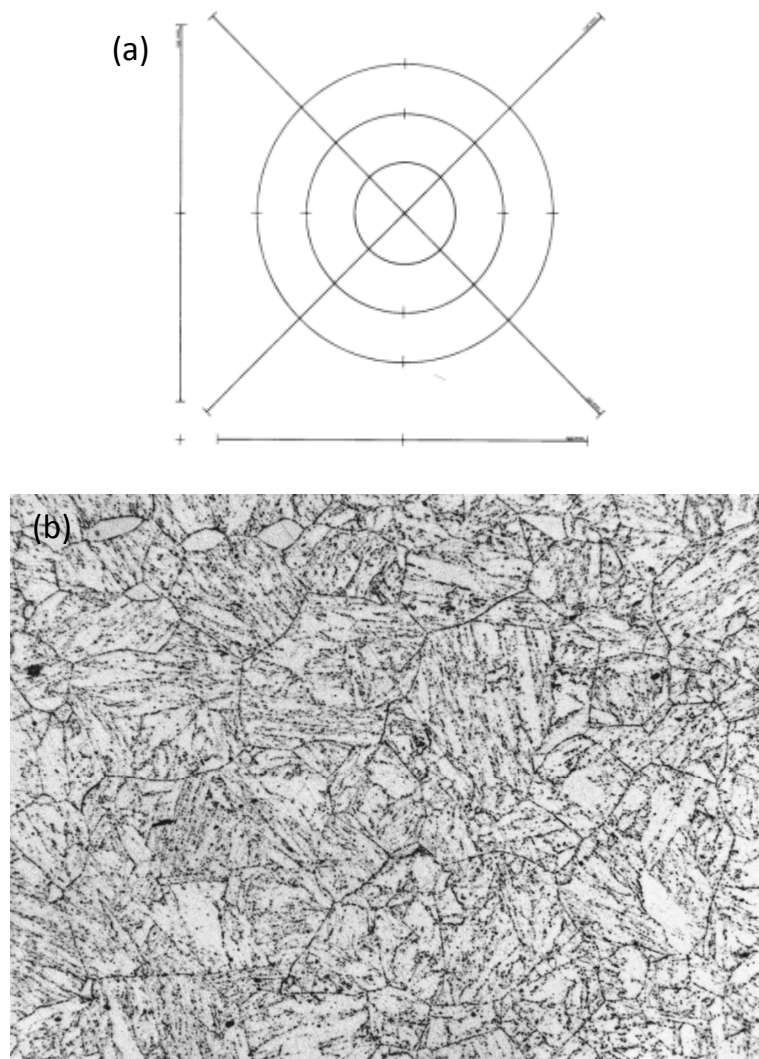


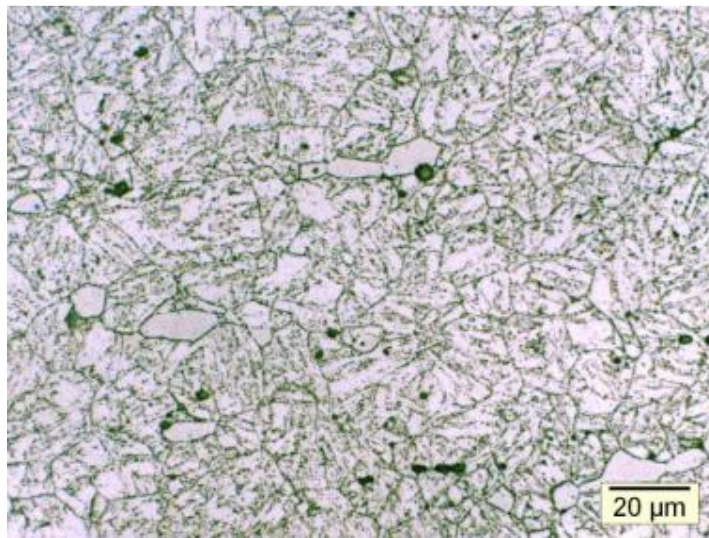
Figura 3.11 – (a) Padrão de Contagem *Cross and Circles*. (b) Micrografia MDX5 1000x atacada com Vilella em Escala de Cinza.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Microestrutura

As micrografias das amostras longitudinais atacadas com Vilella e observadas a um aumento de 1000x estão mostradas na Figura 4.1 abaixo. A ferrita δ está presente em todas as amostras, ela pode ser distinguida da martensita revenida pelo seu aspecto liso, branco, bem definido. Pode ser observado também o contorno de grão da austenita prévia, sendo possível, inclusive, observar um maior tamanho grão austenítico na amostra normalizada a 1050°C/4h (Figura 4.1.b) do que naquela a 1050°C/1h (Figura 4.1.a).

(a)
1050°C/1h



(b)
1050°C/4h

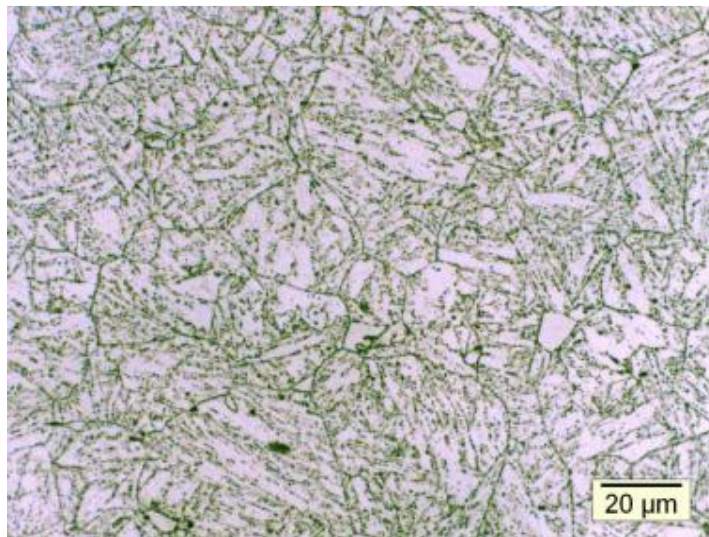


Figura 4.1 – Micrografias das amostras longitudinais atacadas com Vilella em um aumento de 1000x

(c)
1070°C/2h

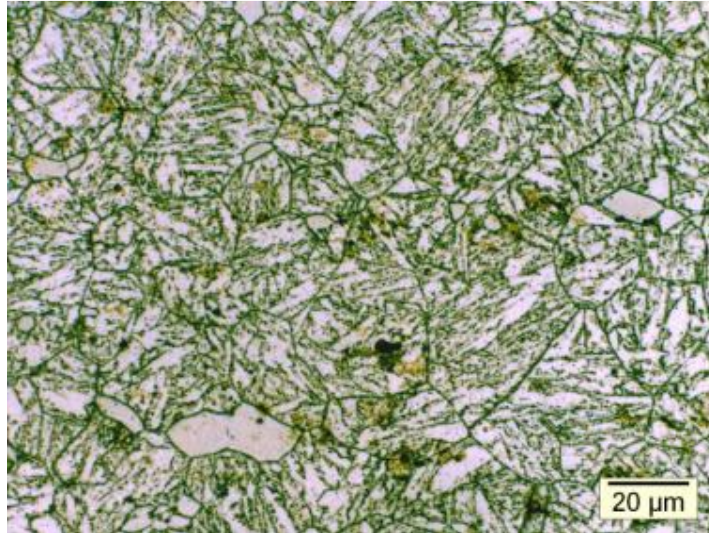


Figura 4.1 (Cont.) – Micrografias das amostras longitudinais atacadas com Vilella em um aumento de 1000x

4.2 – Cálculos de Difusão

Tanto a transformação da ferrita δ em austenita quanto o crescimento de grão da austenita durante os tratamentos térmicos são processos termicamente ativados controlados por difusão, ou seja, dependentes tanto da temperatura quanto do tempo de encharque. A partir da relação de Maxwell-Boltzman pode ser feita uma estimativa do tempo necessário para o salto de um átomo específico [Rose&Glover (1966) *apud* de Almeida *et al.* (1998)]. Com esta estimativa pode-se calcular o número de saltos feitos durante cada um dos tratamentos térmicos.

A Relação de Maxwell-Boltzman é $t = (Azv)^{-1} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$; onde A é a entropia de ativação (≈ 1), z é o número de coordenação (8 para uma estrutura CCC e 12 para CFC), v é a frequência de vibração atômica ($\approx 10^{13} \text{s}^{-1}$), Q é a energia de ativação para difusão, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura em Kelvin.

No caso da transformação da ferrita δ em austenita durante o tratamento térmico pode-se considerar o processo como sendo controlado pela partição de átomos substitucionais ferritizantes ou austenitizantes. Para o aço deste trabalho são poucos os elementos austenitizantes; o carbono e o nitrogênio, como elementos intersticiais, apresentam uma difusibilidade superior ao dos elementos substitucionais. Sendo assim, pode-se considerar então, que os elementos que controlam o processo são o Cr, Mo, W e V. Por outro lado, o crescimento de grão austenítico é controlado basicamente pela autodifusão dos átomos de ferro através dos contornos, embora possa ter influência de outros elementos, tanto pelo arraste de soluto como pela dissolução de precipitados.

Os valores para a energia de ativação e a constante D_0 destes elementos em ferro γ foram encontrados reunidos em Oikawa&Iijima (2008) a partir de diversas fontes e estão mostrados na Tabela 4.1 abaixo.

Tabela 4.1 – Valores para autodifusão e difusão em ferro γ

Elemento	Faixa de Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$)	D_0 (m^2/s)	Q (kJ/mol)
Cr (Fe-6Cr)	800 - 1400	$1,2 \times 10^{-4}$	237
Fe (Fe-9,13Cr)	900-1040	$1,2 \times 10^{-5}$	237
Mo	1050 - 1360	$3,6 \times 10^{-6}$	240
W	985 - 1305	$5,1 \times 10^{-5}$	272
V	937 - 1334	$6,2 \times 10^{-5}$	274

A partir destes valores, utilizando a temperatura de tratamento térmico, pode-se obter o tempo para um salto, cujo inverso é o número de saltos por segundo. Este valor multiplicado pelo tempo de tratamento nos fornece o número total de saltos, que pode ser usado como uma medida da magnitude da difusão naquele tratamento. Os valores obtidos para cada elemento e cada tratamento estão mostrados na Tabela 4.2 e, para melhor visualização, na Figura 4.2. Como os valores da energia de ativação do Cr e do Fe são idênticos, suas curvas se sobrepõem.

Tabela 4.2 – Número total de saltos para cada um dos elementos e tratamentos térmicos

Tratamento Térmico	Elemento	Número de saltos total ($\times 10^7$)
1050 $^{\circ}\text{C}$ /1h	Cr	19
1070 $^{\circ}\text{C}$ /2h	Cr	52
1050 $^{\circ}\text{C}$ /4h	Cr	76
1050 $^{\circ}\text{C}$ /1h	Mo	14
1070 $^{\circ}\text{C}$ /2h	Mo	40
1050 $^{\circ}\text{C}$ /4h	Mo	58
1050 $^{\circ}\text{C}$ /1h	W	0,8
1070 $^{\circ}\text{C}$ /2h	W	2,3
1050 $^{\circ}\text{C}$ /4h	W	3,2
1050 $^{\circ}\text{C}$ /1h	V	0,7
1070 $^{\circ}\text{C}$ /2h	V	1,9
1050 $^{\circ}\text{C}$ /4h	V	2,6
1050 $^{\circ}\text{C}$ /1h	Fe	19
1070 $^{\circ}\text{C}$ /2h	Fe	52
1050 $^{\circ}\text{C}$ /4h	Fe	76

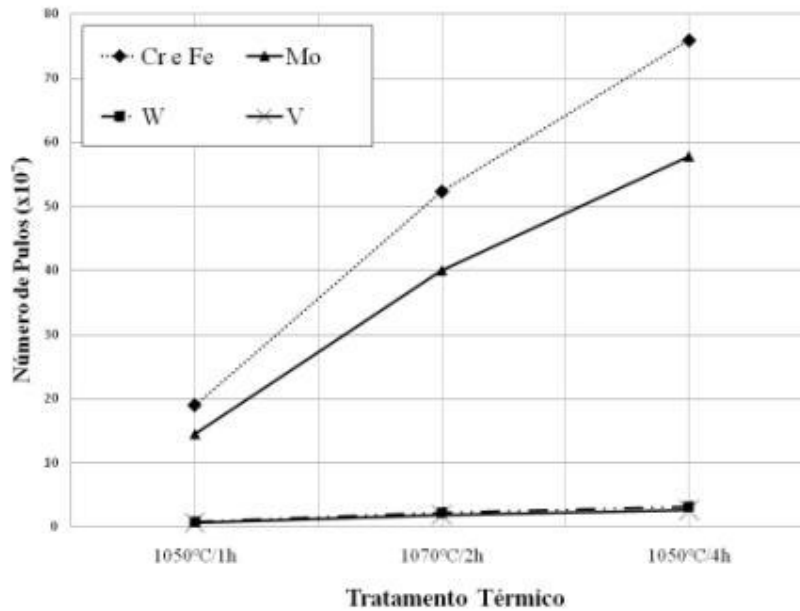


Figura 4.2 – Número total de pulos de cada elemento para cada um dos tratamentos térmicos.

O número total de saltos para os átomos de W e V é pelo menos uma ordem de grandeza inferior àqueles do Cr, Fe e Mo. Pode-se considerar, portanto, que os elementos controladores da transformação $\delta \rightarrow \gamma$ são, principalmente, o W e o V. Esta influência ferritizante do vanádio pode ser observada também no índice 11 que ele possui na fórmula de Cr_{eq} , superior aos índices de outros elementos. Entretanto, o teor de vanádio é consideravelmente inferior àquele do tungstênio. Obviamente, o número total de saltos obtido a 1050°C durante 4h foi 4 vezes maior do que aquele obtido durante 1h. O tratamento de 2h a 1070°C apresentou um número de saltos mais próximo de 1050°C/4h. Espera-se então uma menor fração volumétrica de ferrita δ no último tratamento, assim como um maior tamanho de grão da austenita, em relação aos outros tratamentos.

4.3 – Ferrita Delta

As frações volumétricas encontradas estão mostradas na Tabela 4.3 para as amostras transversais e longitudinais e na Figura 4.3 apenas para as transversais. Pode-se observar uma clara diminuição na quantidade de ferrita δ com os tratamentos térmicos.

Tabela 4.3 – Frações volumétricas de ferrita δ

Tratamentos Térmicos	Posição do corte	Fração Volumétrica de Ferrita δ (%)
Material como RECEBIDO	Transversal	14,13 \pm 1,05
1050°C / 1h / ar	Transversal	4,60 \pm 0,94
1050°C / 1h / ar	Longitudinal	4,10 \pm 1,16
1070°C / 2h / ar	Transversal	3,80 \pm 0,68
1070°C / 2h / ar	Longitudinal	3,10 \pm 0,62
1050°C / 4h / ar	Transversal	3,00 \pm 0,78
1050°C / 4h / ar	Longitudinal	2,50 \pm 0,79

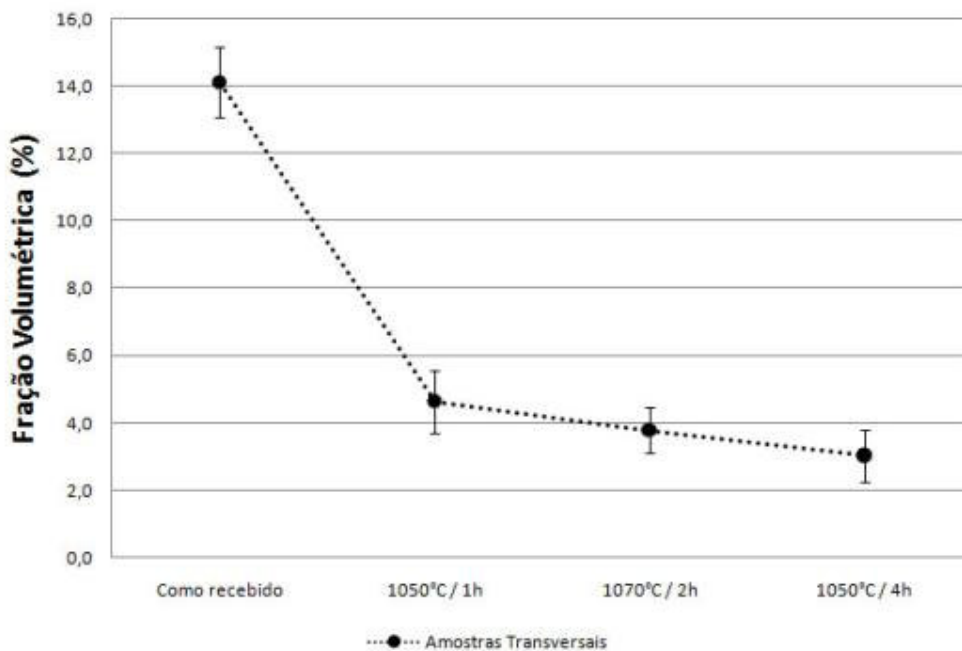


Figura 4.3 – Frações volumétricas de ferrita δ das amostras transversais.

A diminuição das frações de ferrita δ com os diferentes tratamentos térmicos mostra que ao aquecer o material durante a normalização, este se encontra em uma região 100% γ ou, ainda, em uma região $\gamma + \delta$ com uma fração de equilíbrio de δ abaixo daquela encontrada para 1050°C/4h ($3,00 \pm 0,78\%$).

A evolução das frações de ferrita δ pode, certamente, ser associada ao número de saltos de difusão, como está mostrado na Figura 4.4 para o número total de saltos do tungstênio. Já a Figura 4.5 mostra o comportamento da fração volumétrica de ferrita δ em função do número de saltos. Observa-se que a redução na fração volumétrica de ferrita δ ocorre rapidamente nos primeiros instantes nesta faixa de temperatura e é seguida pela estabilização da fração com o aumento do número total de pulos, ou seja, se torna cada vez mais difícil, mais lenta, a dissolução da ferrita δ , o que é esperado com a diminuição dos gradientes de concentração e das interfaces γ/δ . O comportamento da fração de ferrita δ pode ser aproximado por uma equação do tipo JMAK (Johnson-Mehl-Avrami-Kolgomorov), utilizando o número total de pulos do tungstênio no lugar do tempo. Em suma, para tempos maiores de tratamento o volume de ferrita δ irá diminuir, a taxas cada vez menores

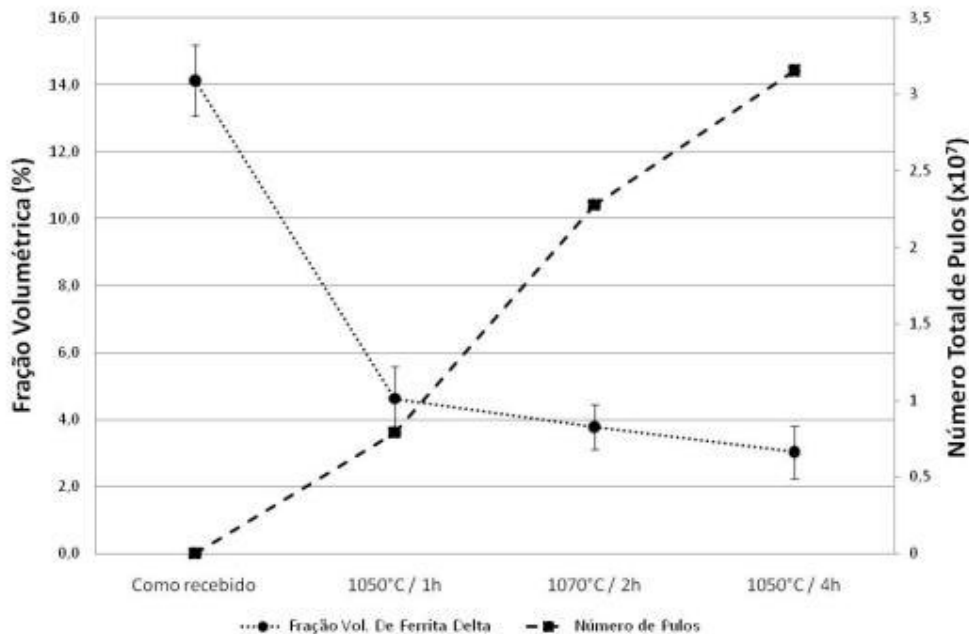


Figura 4.4 – Frações volumétricas de ferrita δ das amostras transversais e números totais de pulos do tungstênio para cada tratamento térmico.

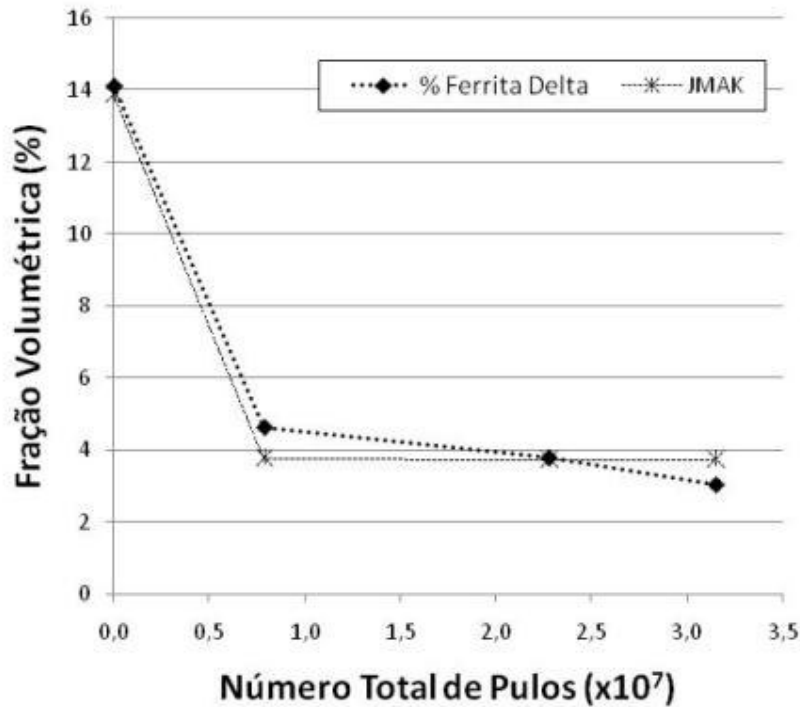


Figura 4.5 – Frações volumétricas de ferrita δ das amostras transversais em função do número total de pulsos do tungstênio. Junto, a curva da equação de JMAK obtida a partir dos dados experimentais

A equação JMAK é definida como:

$$Y = 1 - \exp[-K * (N_W^m)]$$

Onde, Y é a fração volumétrica, K e m são constantes que podem ser obtidas com a linearização da equação:

$$\ln[-\ln(1 - Y)] = \ln K + m * \ln N_W$$

$$y = ax + b, \text{ onde } y = \ln[-\ln(1 - Y)]; \quad x = \ln N_W; \quad a = m; \quad e \quad b = \ln K$$

A partir dos coeficientes obtidos pode-se estabelecer a equação JMAK correspondente, que está mostrada junto com a curva experimental na Figura 4.5 e mostra boa correlação com o comportamento experimental. A equação JMAK normalmente é utilizada para analisar transformações de fase em uma mesma temperatura, entretanto, ao utilizar os números totais de pulsos, neste caso do tungstênio, é possível comparar tratamentos térmicos em temperaturas diferentes desde que os fatores termodinâmicos - o equilíbrio das fases presentes, a força motriz - sejam similares.

4.4 – Austenita Prévia

Os valores encontrados para o tamanho de grão da austenita prévia estão mostrados na Tabela 4.4 e na Figura 4.6 junto ao número total de pulos do ferro. O crescimento do grão austenítico pode ser relacionado ao número total de pulos do ferro para cada tratamento térmico.

Tabela 4.4 – Tamanhos de grão da austenita prévia após tratamento térmico

Tratamentos Térmicos	Posição do corte	Tamanho de Grão da Austenita Prévia (μm)
1050°C / 1h / ar	Longitudinal	14,9 \pm 1,2
1070°C / 2h / ar	Longitudinal	18,9 \pm 1,9
1050°C / 4h / ar	Longitudinal	21,8 \pm 1,3

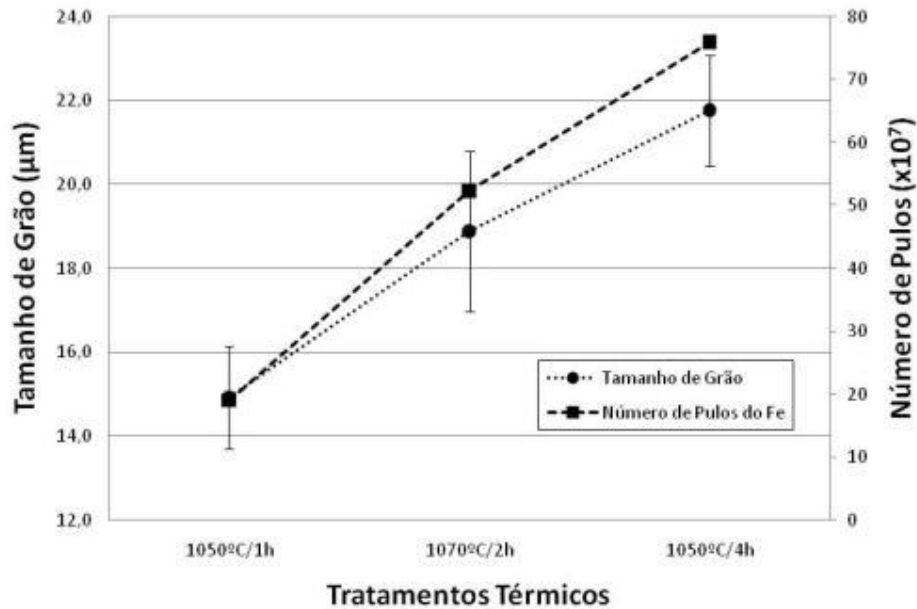


Figura 4.6 – Comportamento similar entre o tamanho de grão da austenita prévia e o número de pulos do ferro.

O comportamento do tamanho de grão da austenita prévia em função do número de pulos de ferro de cada tratamento térmico pode ser visto na Figura 4.7. Nesta faixa estreita de variação o crescimento de grão apresenta uma relação linear com o número de pulos. Em relação aos outros mecanismos que influenciam no crescimento de grão, como arraste de soluto e precipitados, por exemplo, pode-se afirmar que o aumento da

magnitude de difusão do ferro ocorre também para os outros elementos, o que levaria ao mesmo comportamento observado caso o crescimento estivesse sendo controlado por outros elementos além do ferro. Quanto ao efeito de *pinning* por precipitados, este não deve ser tão significativo, já que os precipitados VC presentes se tornam termodinamicamente instáveis a 870°C para este teor de 0,24% [Blás, 2009], ou seja, a força motriz para dissolução dos precipitados deve ser suficiente para uma rápida dissolução total ou parcial destes a 1050°C.

Embora na faixa de número de pulos analisada o tamanho de grão austenítico tenha crescido a taxas relativamente constantes, para tempos maiores pode-se esperar uma diminuição da velocidade de migração dos contornos ou inclusive um crescimento anormal de grão.

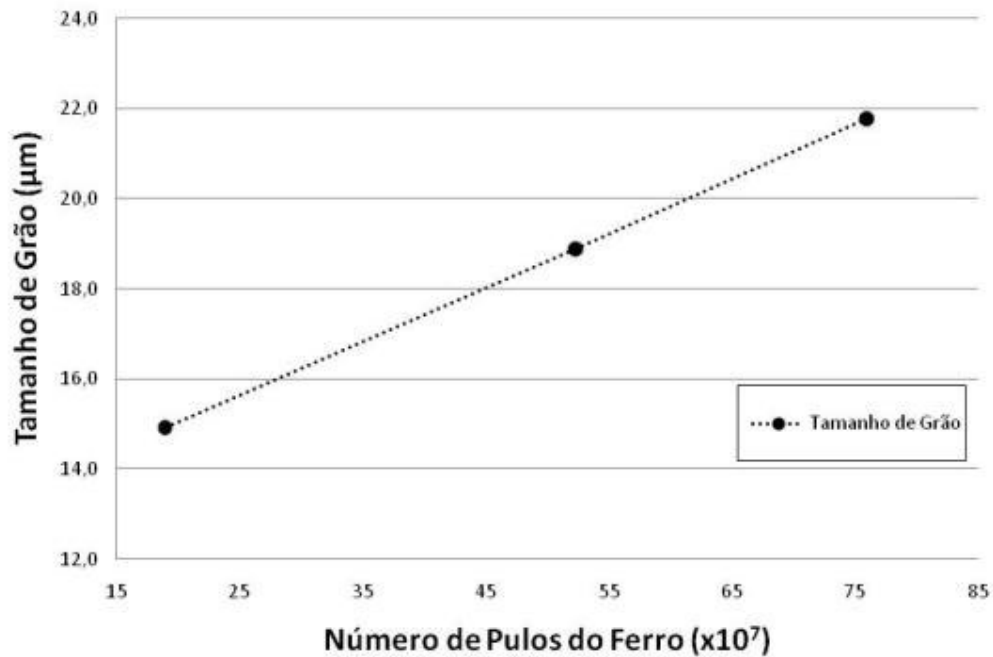


Figura 4.7 – Tamanho de grão da austenita prévia em função do número de pulos do ferro: relação linear.

Na Figura 4.8 pode-se observar o comportamento antagônico da fração volumétrica de ferrita δ e do tamanho de grão austenítico. O tratamento de maior magnitude de difusão, ou seja, maior número de saltos (1050°C/4h) apresentou o menor volume de ferrita δ e o maior tamanho de grão austenítico, como era esperado.

Entretanto, a diferença entre este tratamento e aquele de menor magnitude (1050°C/1h) não foi tão significativa. A diferença na fração volumétrica de ferrita δ foi de apenas 1,6% e no tamanho de grão austenítico de 6,8 μm , desconsiderando os erros em ambos os casos.

Tanto a diminuição na fração de ferrita δ quanto o crescimento do grão austenítico são benéficos do ponto de vista da resistência à fluência. Segundo Yoshizawa&Igarashi (2007), a influência da ferrita δ é consideravelmente maior que aquela do tamanho de grão austenítico. Conclui-se, portanto, que o tratamento térmico 1050°C/4h apresenta a microestrutura mais resistente à fluência quando comparada aos outros tratamentos térmicos. Ainda, esta comparação pode ser feita pelo número total de pulos de cada tratamento. Um tratamento feito a 1070°C por 3h daria um número de pulos de W igual a $3,35 \times 10^7$, próximo aos $3,2 \times 10^7$ pulos do tratamento a 1050°C/4h. A microestrutura e, conseqüentemente a resistência à fluência, devem ser similares.

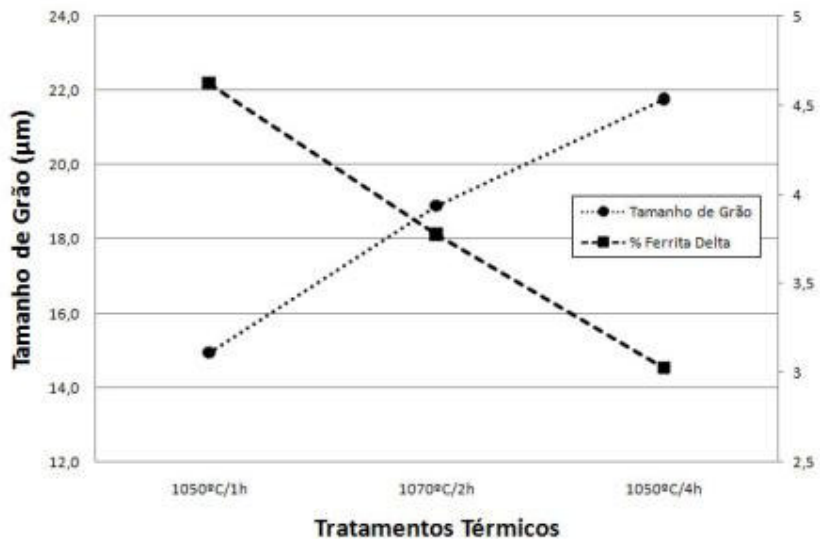


Figura 4.8 – Comportamento antagônico da fração volumétrica de ferrita δ e do tamanho de grão da austenita prévia em função dos tratamentos térmicos, ou seja, do número total de pulos.

4.5 – Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas obtidas a partir dos ensaios de tração estão mostradas na Tabela 4.5 e na Figuras 4.9.

Tabela 4.5 – Propriedades mecânicas em tração para cada tratamento térmico

Rota de Tratamento	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Ruptura (MPa)	Deformação Uniforme (%)	Alongamento Total (%)
1050°C/1h	441,9 ± 8,4	653,9 ± 0,2	367,8 ± 4,9	8,9 ± 0,7	19,1 ± 1,2
1050°C/4h	425,3 ± 42,2	646,7 ± 7,4	361,5 ± 8,1	8,8 ± 0,7	18,8 ± 1,8
1070°C/2h	433,7 ± 4,1	646,4 ± 21,5	359,7 ± 4,5	9,2 ± 0,2	19,3 ± 0,9

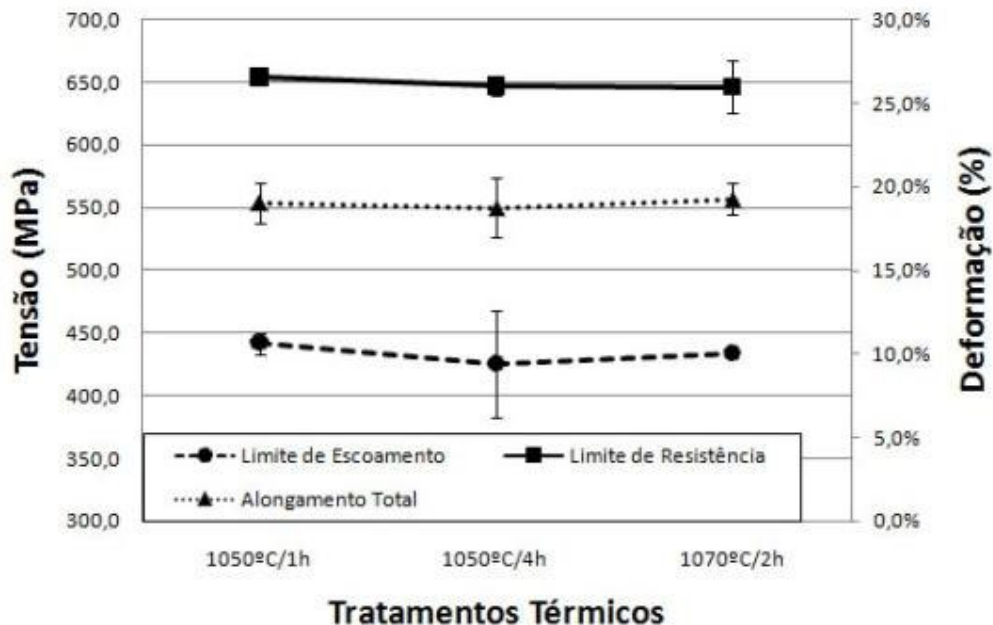


Figura 4.9 – Propriedades mecânicas obtidas após cada um dos tratamentos térmicos

Claramente, não é possível observar qualquer alteração significativa nas propriedades mecânicas de tração com os tratamentos térmicos. Os efeitos da ferrita δ e de um tamanho de grão maior seriam mais significativos na resistência à fluência, ou seja, a alta temperatura, sob tensão, influenciando a evolução microestrutural durante o processo de fluência.

5 – CONCLUSÕES

Neste trabalho foram testadas 3 rotas de tratamento térmico para um aço P92, buscando otimizar sua microestrutura, que está diretamente relacionada a sua resistência à fluência. As rotas de tratamento diferiam apenas no tempo e na temperatura de normalização: 1050°C/1h; 1070°C/2h e 1050°C/4h. A partir de cálculos teóricos referentes ao número de saltos de difusão foi possível estabelecer a magnitude da difusão que ocorreu em cada tratamento.

O uso dos cálculos teóricos de saltos de difusão aliados a equação de JMAK permitiriam prever quantitativamente, de maneira razoável, a evolução da fração volumétrica de ferrita δ . Além disso, o uso dos números totais de saltos permite comparar tratamentos feitos em temperaturas diferentes usando um único parâmetro. Entretanto, essa aproximação só será válida quando os fatores termodinâmicos, como as fases em equilíbrio e a força motriz das transformações forem próximos.

As propriedades mecânicas obtidas a partir de ensaios de tração não apresentaram variação significativa, e não permitem diferenciar os tratamentos. Estes resultados poderiam ser esperados, já que as diferenças microestruturais observadas, como a fração volumétrica de ferrita δ , não foram por sua vez marcantes para afetá-las. A fração volumétrica de ferrita δ e o grão austenítico prévio seriam, por outro lado, importantes para as propriedades em fluência.

Foi observada uma diminuição da fração de ferrita δ e um aumento do grão austenítico com o aumento do número de pulos atômicos. A microestrutura mais adequada às condições de fluência foi obtida a partir do tratamento térmico 1050°C/4h com a menor fração volumétrica de ferrita delta e maior tamanho de grão austenítico.

6 – PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

O aço P92 modificado utilizado neste trabalho apresenta um Cr_{eq} consideravelmente acima daquele recomendável. Embora a ferrita δ possa ser diminuída através da normalização como foi visto, isto se torna inviável, ou no mínimo, indesejável na fabricação de grandes peças soldadas, tendo em vista o tamanho dos fornos necessários, e os gastos, tanto de tempo quanto financeiros em tratamentos a temperaturas elevadas. Em novas investigações de aços ferríticos, sejam estes 9 ou 12%Cr serão necessárias adições de cobalto - o elemento austenizante mais recomendado por não alterar Ac1 e não apresentar teores limites tão baixos quanto níquel e cobre.

Algumas fontes da literatura desconsideram o uso de aços 12%Cr pela perda de resistência à fluência no longo prazo, devido à precipitação de fase Z e coalescimento da fase Laves. Para uso em temperaturas ainda mais elevadas os aços 9%Cr como são projetados atualmente encontram limitações referentes à resistência à oxidação e corrosão, comprometendo seu emprego em condições ultrasupercríticas. Nesse sentido, estão sendo estudados revestimentos e tratamentos térmicos especiais para estes aços; uma revisão do uso de revestimentos é feita em Agüero (2006). O uso de aços austeníticos por sua vez apresenta como desvantagens o alto custo e a maior propensão à fadiga térmica; vêm sendo feitos esforços não só na melhoria das propriedades mecânicas destes aços, mas também no projeto de peças que minimizem as tensões de origem térmica.

Em suma, existe na literatura atual extensa discussão sobre as direções a serem seguidas para aços resistentes à fluência e sua aplicação nas usinas geradoras em condições cada vez mais exigentes. Tendo isto em vista, pode ser feito um projeto final de curso com o objetivo simplesmente de revisar, unir e interpretar a literatura atual sobre aços resistentes à fluência, buscando, como conclusão, definir uma linha investigativa, seja essa a otimização de aços 9%Cr para serem usados apenas em condições supercríticas, para uso com revestimentos, de aços 12%Cr ou ainda, de aços austeníticos.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, F., 2004 – “Bainitic and martensitic creep-resistant steels”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8, 305–311

ABE, F., 2005 – “High performance creep resistant steels for the 21st century power plants”, In: *First International Conference Super-High Strength Steels*, 2–4 November, Centro Sviluppo Metallurgia, Rome, Italy

ABE, F., 2008 - “Introduction”, In: Abe, F.; Kern, T.U.; Viswanathan, R. (eds), *Creep-Resistant Steels*, Capítulo 1 – Woodhead Publishing

ABE, F.; KERN, T.U.; VISWANATHAN, R., 2008 - *Creep-Resistant Steels*, Woodhead Publishing

AGUERO, A., 2006 – “Coatings for protection of high temperature new generation steam power plant components; a review”, In: Lecomte Beckers, J.; Carton M.; Schubert F.; and Ennis P. J. (eds), *Materials for Advanced Power Engineering*, Energy Technology, Volume 53, Part II, Forschungszentrum Juelich, Germany, 949–964.

BLÁS, J.C.G, 2009 - Notas de Aula – Tratamentos Termomecânicos

BRAMFITT, B. L.; BENSCOTER A. O., 2002 - *Metallographer’s Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels*, 1ed, ASM International

CEDROLA, S.M.L., 2009 – Projeto Final de Curso, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ.

DE ALMEIDA, L. H.; LE MAY, I.; EMYGDIO, P. R. O., 1998 - “Mechanistic Modeling of Dynamic Strain Aging in Austenitic Stainless Steels”, *Materials Characterization*, 41: 137-150

DIETER, G.E., 1976 – *Mechanical Metallurgy*, 2 ed. McGraw Hill

ENNIS, P. J.; QUADAKKERS, W. J., 2008 - “Mechanisms of oxidation and the influence of steam oxidation on service life of steam power plant components”, In: Abe, F.; Kern, T.U.; Viswanathan, R. (eds), *Creep-Resistant Steels*, Capítulo 19 – Woodhead Publishing

FARRAR, J. C. M., ZHANG, Z., MARCHAL, A. W., 1998 - "Welding Consumables for P (T)-91 Creep Resisting Steels", *Welding and Repair Technology for Power Plants*, Third International Conference, Marriot's Camelback Inn Scottsdale, AZ, USA, June 9-12

FUJITA, T.; TAKAHASHI, N., 1976 - "The effects of boron on the long period creep rupture strength of the modified 12% chromium heat-resisting steel", *Transactions ISIJ*, 16, 606-613.

FUJITA, T.; SATO, T.; TAKAHASHI, N., 1978 - "Effect of Mo and W on long term creep strength of 12%Cr heat-resisting steel containing V, Nb and B", *Transaction Iron and Steel Institute of Japan*, 18, 115-124.

HABASHI, F., 2005 - "A short history of hydrometallurgy", *Hydrometallurgy* 79, 15-22

HELIS, L.; TODA, Y.; HARA, T. *et al.*, 2009 - "Effect of cobalt on the microstructure of tempered martensitic 9Cr steel for ultra-supercritical power plants", *Materials Science and Engineering A* 510-511, 88-94

HOFER, P.; MILLER, M. K., BABU, S. S. *et al.*, 2000 - "Atom probe field ion microscopy investigation of boron containing martensitic 9% chromium steel", *Metall Mater Trans*; 31A: 975-84.

HORIUCHI, T.; IGARASHI, M.; ABE, F., 2002 - "Improved utilization of added B in 9Cr heat-resistant steels containing W", *ISIJ International*, Vol. 42 (2002), Supplement, pp. S67-S71

ISEDA, A.; SAWARAGI, Y.; KATO, S. *et al.*, 1992 - "Development of a New 0,1C-11Cr-2W-0,4Mo-1Cu Steel for Large Diameter and Thick Wall Pipe of Boilers", In: *Fifth International Conference on Creep Materials*, pp. 389-397, Lake Buena Vista, Florida, USA. 18-21 may

KRAUSS, G., 2005 - "*Steels: Processing, Structure and Performance*", 1ed, ASM International

LISBOA, M. B., 2007 - “Nova geração de aços ferríticos Fe-Cr-W(V) – análise da evolução microestrutural e comportamento mecânico sob fluência”, Tese de D.Sc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ.

LUNDIN, C.D., KELLEY, S.C., MENON, R., 1986 - “Stress Rupture Behaviour of Postweld Heat Treated 2 ¼-1Mo Steel Weld Metal”, *WRC Bulletin*, n. 315, pp.1-66, June

MASUYAMA, F., 2001 – “History of Power Plants and Progress in Heat Resistant Steels”, *ISIJ International*, Vol. 41, No. 6, pp. 612–625

MAYER, K.-H.; MASUYAMA, F., 2008 - “The development of creep-resistant steels”, In: Abe, F.; Kern, T.U.; Viswanathan, R. (eds), *Creep-Resistant Steels*, Capítulo 2 – Woodhead Publishing

MENDES, M.C., 2010 – “Efeito de tratamentos térmicos pós-soldagem em aços ferríticos CrMoWV”, Seminário para Tese de M.Sc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ.

MIKI, K.; AZUMA, T.; ISHIGURO, T., 2003 - “Improvement of long term creep strength in high Cr heat resistant steel”, In: *15th International Forgemasters Meeting IFM 2003*, Kobe, Japan, October 26–29, 2003, Steel Castings and Forgings Association of Japan, 269–275.

MIYATA, K.; SAWARAGI, Y., 2001 - “Effect of Mo and W on the Phase Stability of Precipitates in Low Cr Heat Resistant Steels”, *ISIJ International*, Vol. 41 (2001), No. 3, pp. 281–289

OIKAWA, H.; IJIMA, Y., 2008 - “Diffusion behaviour of creep-resistant steels”, In: Abe, F.; Kern, T.U.; Viswanathan, R. (eds), *Creep-Resistant Steels*, Capítulo 7 – Woodhead Publishing

QUADDAKERS, W. J.; ENNIS P. J., 2002 - “The oxidation behaviour of chromium steels in supercritical steam power plant”, In: Lecomte Beckers, J.; Carton M.; Schubert F.; and Ennis P. J. (eds), *Materials for Advanced Power Engineering*, Energy Technology Series, Volume 21, Part II, Forschungszentrum Jülich, Germany, 1131–1142.

QUADDAKERS, W. J. *et al.*, 2004 – “Effect of alloying additions in ferritic 9–12%Cr steels on the temperature dependence of the steam oxidation resistance”, *Les Embiez*.

RESNICK, R.; HALLIDAY, D.; KRANE, K.S., 2003 – *Física 2*, 5ªed., LTC Editora

ROSE, K. S. B.; GLOVER, S. G., 1966 - “A study of strain aging in austenite”. *Acta Metall.* 14: 1505-1516

TANAKA, Y., 2008 - “Production of creep-resistant steels for turbines”, In: Abe, F.; Kern, T.U.; Viswanathan, R. (eds), *Creep-Resistant Steels*, Capítulo 5 – Woodhead Publishing

TANEIKE, M.; ABE, F.; SAWADA, K., 2003 - “Creep-strengthening of steels at high temperatures using nano-sized carbonitride dispersions”, *Nature*, 424:294–6.

VAILLANT, J.C.; VANDENBERGHE, B.; HAHN, B. *et al.*, 2008 – “T/P23, 24, 911 and 92: New grades for advanced coal-fired power plants - Properties and experience”, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, n. 85, pp. 38–46, 2008.

VODAREK, V.; STRANG, A., 1998 - *ScriptaMater.*, 38. 101–106.

XIMENES, R.L., 2009 – “*Influência do tratamento térmico pós-soldagem em aços estruturais de alta resistência 9Cr-1,8W*”, Projeto final de curso, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ.

YIN, Y.F.; FAULKNER, R.G., 2003 - *Mater.Sci.Eng. A*, 344, 92–102.

YIN, Y.F.; FAULKNER, R. G., 2008 - “Physical and elastic behaviour of creep-resistant steels”, In: Abe, F.; Kern, T.U.; Viswanathan, R. (eds), *Creep-Resistant Steels*, Capítulo 6 – Woodhead Publishing

YOSHIKAWA, K.; ISEDA, A.; YANO, M. *et al.*, 1986 - In: *1st Int. Conf. Improved Coal-Fired Power Plants*, Palo Alto, CA

YOSHIZAWA, M., IGARASHI, M., 2007 – “Long-term creep deformation characteristics of advanced ferritic steels for USC power plants”, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 84, 37–43

ZUREK, J.; WESSEL, E.; NIEWOLAK, L., *et al.*, 2004 – “Anomalous temperature dependence of oxidation kinetics during steam oxidation of ferritic steels in the temperature range 550 – 650°C”, *Corrosion Science*, 2004, 46/9, 2301–2317.

ANEXO I – PASSO A PASSO PARA ANÁLISES QUANTITATIVAS

FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE FASES

O software AnaliySIS facilita a quantificação manual, permitindo sobrepor uma grade à micrografia através do comando {Measurements > Grid...}. Essa operação pode ser automatizada, utilizando-se a seguinte sequência de operações:

Aquisição de uma imagem

{Special > Record Macro}

{Measurements > Grid...} – escolha dos parâmetros para a grade.

{Stop recording Macro}

{Windows > Text}

Copiar o texto salvo da macro, e inclusão dele na aba {Macro} acessada pelo comando

{Input > Configure Input}

Através destes comandos, toda vez que uma imagem for adquirida será adicionada uma grade automaticamente.

TAMANHO DE GRÃO

Comandos para contagem de interceptos:

{Measurement > Define Intercept Counting...}

Selecionar o padrão de contagem na aba {Measurement Path}

Selecionar o tamanho do padrão na aba {Size}

Executar a contagem dos interceptos

Transferir os resultados para a planilha através do botão {Write Results to Sheet}