

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

CARACTERIZAÇÃO DE CARBONETOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM ACOS
BAIXO Cr-Mo PARA USOS EM ALTAS TEMPERATURAS

RODOLFO JUAN MUSSINI PEREZ
Perito em Engenharia Mecânica

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
2005

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

CARACTERIZAÇÃO DE CARBONETOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM ACOS
BAIXO Cr-Mo PARA USOS EM ALTAS TEMPERATURAS

RODOLFO JUAN MUSSINI PEREZ
Perito em Engenharia Mecânica

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
2005

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Reguly

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nestor Cezar Heck

Prof. Dr. André Ronaldo Froehlich

Prof. Dr. Luciano Volcanoglo Biehl

Coordenador do PPGEM: Antonio Cezar Faria Vilela

Dedico esta dissertação à Mariela e aos meus filhos Juan Andrés e Nadia

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Dr. Afonso Reguly, Per. Eng. Mario González, MSc. Eduardo Quagliata, Dr. Alvaro Mombrú, Dr. Francisco Jose Kiss, Dr. Thomas Sourmail, Dr. Pedro Rivera e Dr. Joseph Robson.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	X
RESUMO.....	XII
ABSTRACT.....	XIII
1.0 INTRODUÇÃO.....	1
2.0 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Fluência.....	3
2.2 Fluência no projeto.....	6
2.2.1 Resistência à fluência.....	6
2.2.2 Tensão-ruptura.....	7
2.3 Processos de deformação de fluência.....	8
2.3.1 Processos difusionais.....	8
2.3.2 Processos de discordâncias.....	10
2.4 Teorias de fluência.....	14
2.5 Aços de baixa liga resistentes à fluência.....	17
2.5.1 Endurecimento secundário.....	17
2.5.2 Aços de baixo Cr-Mo resistentes à fluência.....	20
2.5.3 Microestrutura.....	20
2.5.4 Necessidade de novos aços ferríticos.....	21
2.6 Carbonetos ligados.....	21
2.6.1 Designação.....	22
2.6.2 Características.....	22
2.6.3 Sequências de precipitação.....	24

2.7	Teoria de reações de precipitação em aços.....	25
2.7.1	Nucleação em estado sólido.....	25
2.7.2	Crescimento controlado por difusão.....	27
2.7.2.1	O processo que controla a velocidade.....	27
2.7.2.2	Modelo de Zener para crescimento controlado por difusão.....	29
2.7.2.3	Efeito de capilaridade na concentração da interfase.....	32
2.7.2.4	Crescimento de precipitados em forma de agulhas e placas.....	33
2.7.2.5	Crescimento de precipitados de forma esférica.....	35
2.8	Transformação global: teoria de Avrami.....	35
2.9	Reações simultâneas em aços resistentes à fluência.....	36
2.10	Coalescimento.....	37
2.11	Resistência à fluência e carbonetos.....	39
2.12	Identificação de precipitados em aços.....	40
2.13	Difração de raios X.....	41
3.0	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	42
3.1	Material.....	42
3.2	Equipamentos.....	44
3.2	Metodologia.....	44
4.0	RESULTADOS.....	50
4.1	Cálculo de fases de equilíbrio.....	50
4.2	Caracterização Microestrutural.....	53
4.3	Análise por XRF.....	55
4.4	SEM dos precipitados.....	58
4.5	Análise por XRPD.....	59
5.0	SUMÁRIO DAS DISCUSSÕES.....	64
6.0	CONCLUSÕES.....	65
7.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	66
8.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.1	Representação esquemática das curvas de fluência.....	5
Fig. 2.2	Comparação geral das resistências à fluência de vários aços de baixa liga.....	7
Fig. 2.3	Resistência à fluência e tensão-ruptura 1Cr-0,5Mo e 1,25Cr-0,5Mo	8
Fig. 2.4	Representação esquemática do fluxo de vacâncias num cristal	
Fig. 2.5	Representação esquemática das alterações na distribuição de discordâncias durante a fluência.....	12
Fig. 2.6	Representação esquemática do processo de escalagem de uma discordância opondo-se a um obstáculo.....	14
Fig. 2.7	Representação dos parâmetros da estrutura de discordâncias.....	15
Fig. 2.8	Decréscimo da dureza com o aumento da temperatura de revenimento de aços com vários teores de C.....	18
Fig. 2.9	Retardamento na redução de dureza e endurecimento secundário durante o revenido de aços com vários conteúdos de Mo.....	19
Fig. 2.10	Relação entre a mudança na velocidade de fluência e a mudança na dureza durante a fluência de um aço normalizado com 1% de Mo.....	20
Fig. 2.11	Seqüência de precipitação de carbonetos ligados durante o revenido do aço 2,25Cr-1Mo.....	25
Fig. 2.12	Mudança na energia livre associada à formação de um núcleo de fase β	26
Fig. 2.13	Ilustração esquemática do perfil de concentração de soluto na interfase formada pela matriz α e pelo precipitado β	28
Fig. 2.14	Diagrama de equilíbrio mostrando as composições das fases α e β	28
Fig. 2.15	Ilustração esquemática do perfil de concentração de soluto na interfase formada entre a matriz α e o precipitado que cresce β	29
Fig. 2.16	Aproximação de Zener de gradiente de concentração de soluto constante.....	30
Fig. 2.17	Lei de crescimento parabólico para interfase plana em um sistema binário.....	31
Fig. 2.18	Ilustração esquemática da energia livre e das alterações da concentração na interfase devidas ao efeito de capilaridade no sistema binário Fe-M.....	33

Fig. 2.19	Formas geométricas assumidas para o crescimento de precipitados.....	34
Fig. 2.20	Evolução da fração em volume de precipitados durante o revenido do aço 2,25Cr-1Mo a 600 °C.....	37
Fig. 2.21	Coalescimento de precipitados em uma simulação bidimensional.....	38
Fig. 2.22	Deslizamento e escalagem.....	39
Fig. 3.1	Desenho esquemático do reformador.....	42
Fig. 3.2	Desenho esquemático indicando a posição em que foram retiradas as amostras no tubo do aquecedor.....	43
Fig. 3.3	Metodologia experimental utilizada.....	45
Fig. 3.4	Aspecto geral do anel II após da extração de cavacos para análise.....	46
Fig. 3.5	Visão geral do equipamento de filtração.....	48
Fig. 3.6	Fração molar de $M_{23}C_6$ em função da temperatura.....	52
Fig. 3.7	Fração molar de M_6C em função da temperatura.....	53
Fig. 3.8	Microestrutura do material do anel II tal como se observa no microscópio óptico.....	54
Fig. 3.9	Microestrutura do material do anel II tal como se observa no SEM.....	54
Fig. 3.10a)	Análise elementar da amostra IIA por XRF.....	55
Fig. 3.10b)	Análise elementar da amostra IIA por XRF.....	56
Fig. 3.10c)	Análise elementar da amostra IIA por XRF.....	57
Fig. 3.11	Aspecto dos precipitados retidos no filtro da após da dissolução acida e filtração (amostra IIA) tal como se observa no SEM.....	58
Fig. 3.12	Espectro do precipitado analisado por EDS.....	59
Fig. 3.13	Espectro de difração de raios X para amostra IIA.....	60
Fig. 3.14	Espectro de difração de raios X para amostra IIB.....	60
Fig. 3.15	Espectro de difração de raios X para amostra de filtro de membrana de PTFE	61
Fig. 3.16	Espectro de difração de raios X para amostra IIC.....	61
Fig. 3.17	Espectro de difração de raios X para amostra IIB ($M_2C + RC$) e para amostra IIC ($M_2C + PTFE$).....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Valores aproximados de n e Q_C associados com processos de discordâncias e difusionais de fluência que ocorrem em metais puros.....	17
Tabela 2.2 Temperatura mínima de revenido em função da temperatura de utilização para dois aços Cr-Mo resistentes à fluência comumente utilizados.....	20
Tabela 2.3 Características dos carbonetos ligados.....	23
Tabela 3.1 Composição química do material analisado.....	43
Tabela 3.2 Resultados do ensaio de tração.....	44
Tabela 3.3 Resultados da simulação numérica realizada com o aplicativo MT-DATA.....	50
Tabela 3.4 Análise elementar da amostra IIA por fluorescência de raios X.....	57
Tabela 3.5 Resultados da análise química via EDS dos precipitados.....	58
Tabela 3.6 Resumo das características das diferentes amostras obtidas do anel II para as análises por XRPD.....	62
Tabela 3.7 Resumo de variáveis e posições 2θ utilizadas para a identificação nas diferentes análises de XRPD.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

c - concentração de soluto

\underline{c} - concentração de soluto na liga

$c^{\beta\alpha}$ - concentração de soluto no precipitado β em equilíbrio local com a matriz α

$c^{\alpha\beta}$ - concentração de soluto na matriz α em equilíbrio local com o precipitado β

$c_r^{\alpha\beta}$ - concentração de soluto na matriz α em equilíbrio local com o precipitado β quando a interfase é curva e com raio de curvatura r

$c_r^{\beta\alpha}$ - concentração de soluto no precipitado β em equilíbrio local com a matriz α quando a interfase é curva e com raio de curvatura r

d - diâmetro de grão médio

D - coeficiente de difusão de soluto na matriz

D_{SD} - coeficiente de autodifusão da rede

D_{GB} - coeficiente de autodifusão ao longo do contorno de grão

$f_i = f_1, f_2, \dots, f_n$ - função

G - energia livre de Gibbs

G^* - energia livre de ativação para a nucleação

ΔG - mudança na energia livre

ΔG_V - mudança na energia livre química por unidade de volume

h - constante de Planck

h - velocidade de endurecimento por deformação

I - velocidade de nucleação por unidade de volume

J - fluxo de difusão

k - constante de Boltzmann

M - constante de Monkman-Grant

N_β - número de possíveis sítios de nucleação por unidade de volume para a fase β

Q - energia livre de ativação para a transferência de átomos através da interfase β/α

Q_C - energia de ativação para a fluência

Q_{SD} - energia de ativação para a autodifusão da rede

r - raio

r^* - raio crítico para a nucleação
 \bar{r} - raio medio dos precipitados durante o processo de coalescimento
 \bar{r}_0 - raio inicial medio dos precipitados antes do coalescimento
 R - constante universal dos gases
 r - velocidade instantânea de recuperação
 s - espaçamento entre discordâncias nos contornos de subgrão
 t - tempo
 t_f - tempo para a ruptura em condições de fluência
 T - temperatura absoluta
 T_M - temperatura absoluta de fusão do metal ou liga
 $v = dz^*/dt$ - velocidade de crescimento
 v^β - volume molar de β
 V_β - fração em volume de precipitado β
 w - tamanho de subgrão
 z^* - posição da interfase ao longo da abscissa z
 z_d - distância efetiva de difusão
 Γ - coeficiente de capilaridade
 Ω^A - volume atômico
 Ω^S - supersaturação adimensional
 Ω_r^S - supersaturação adimensional incluindo efeito de capilaridade
 ρ - densidade de discordâncias
 σ - tensão uniaxial de tração
 $\sigma^{\beta/\alpha}$ - energia interfacial por unidade de área β/α
 ε_T - deformação uniaxial total do corpo de prova sob tensão
 ε_0 - deformação uniaxial instantânea do corpo de prova sob tensão
 ε - deformação uniaxial de fluência do corpo de prova sob tensão
 $(d\varepsilon/dt)_s$ - velocidade de fluência secundária ou velocidade mínima de fluência
XRPD - difração de raios X mediante a técnica de pós
TEM - microscopia eletrônica de transmissão
SEM - microscopia eletrônica de varredura
MT-DATA - Metallurgical and Thermochemical Databank

RESUMO

O presente trabalho desenvolve a análise qualitativa de carbonetos existentes em um tubo de aço 1,25Cr-0,5Mo envelhecido em condições de fluência em um reformador. A análise é feita mediante difração de raios X utilizando a técnica de pós, XRPD.

Para a separação dos precipitados da amostra do aço, recorre-se a um método de dissolução ácida da matriz ferrítica. O método de dissolução ácida permitiu a separação do carboneto M_2C da matriz ferrítica, o mesmo foi identificado por difração de raios X.

Adicionalmente, comparam-se os dados obtidos experimentalmente com os resultados dos cálculos teóricos de equilíbrio termodinâmico realizados com o aplicativo MT-DATA. É de se esperar que no aço estudado a condição equilíbrio termodinâmico à temperatura de operação do reformador (500-550 °C) tenha sido alcançada, devido a que este permaneceu nesta situação por um período de aproximadamente 34 anos. Os resultados do modelamento termodinâmico realizado com o aplicativo MT-DATA indicam que para a faixa de temperaturas de 500-550°C as fases em equilíbrio deveriam ser ferrita e o carboneto $M_{23}C_6$. No entanto, a análise experimental por XRPD demonstrou que o carboneto M_2C é o único carboneto existente no aço estudado.

ABSTRACT

The present work develops the qualitative analysis of carbides in 1,25Cr-0,5Mo steel tube aged under creep conditions in a reformer heater. The analysis is carried out by X ray powder diffraction, XRPD.

To isolate the precipitates in the steel sample an acid dissolution method of the ferrite matrix have been employed. The acid dissolution method allowed the separation of M_2C carbide from the ferrite matrix, this carbide has been identified through X ray diffraction.

Moreover, the experimentally obtained information has been compared with the theoretical equilibrium thermodynamics computed results performed with MT-DATA software. It is expected that in the studied steel the equilibrium thermodynamics condition at the reformer heater operation temperature (500-550°C) have been attained because the reformer has been operating during a period of approximately 34 years. The results of the thermodynamic modelling performed with MT-DATA indicate that for the temperature range of 500-550°C the equilibrium phases should be ferrite and $M_{23}C_6$ carbide. However, the experimental analysis by XRPD show that M_2C carbide is the only one existing in the studied steel.

1.0 INTRODUÇÃO

Quando uma tensão é aplicada a um metal, ou liga, depois da deformação virtualmente instantânea que ocorre sob carregamento, o material pode continuar se deformando com o passar do tempo. Esta deformação dependente do tempo é conhecida como fluência e pode ocorrer em todas as temperaturas acima do zero absoluto. Entretanto, a relevância técnica da fluência e da fratura por fluência torna-se evidente com o aumento das temperaturas de operação empregadas em diferentes tipos de componentes estruturais. O físico inglês E.N. da Costa Andrade foi o primeiro a reconhecer o verdadeiro caráter da fluência metálica. Ele iniciou o estudo sistemático deste fenômeno em metais e publicou o resultado de suas pesquisas em 1910. Em tal publicação, introduziu as noções de fluência “primária”, “secundária”, e “terciária”, as quais são utilizadas até o presente.

Durante a primeira guerra mundial, as pesquisas experimentais sobre a fluência em metais estruturais foram cada vez mais freqüentes. O Professor F.H. Norton, do Massachusetts Institute of Technology (MIT), também prestou uma importante contribuição ao conhecimento do fenômeno ao descobrir, em 1929, a lei potencial que leva seu nome.

Os aços com Cr-Mo de baixa liga foram utilizados durante muitos anos em componentes que operam em condições de fluência em diferentes tipos de indústrias, tais como refinarias de petróleo, instalações geradoras de energia elétrica e químicas. Woodhead e Quarrell (1965) foram os primeiros a reconhecer o papel preponderante dos carbonetos ligados com relação à resistência à fluência que este tipo de aços apresenta. Baker e Nutting (1959) conseguiram caracterizar diferentes transformações ocorridas durante o revenimento de aços 2,25Cr-1Mo. Através deste estudo foi possível identificar diferentes seqüências de precipitação de carbonetos que ocorrem em altas temperaturas, utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão, TEM. No presente, a microscopia eletrônica de transmissão constitui uma ferramenta experimental muito importante para o estudo de diversos tipos de aços, entre os quais encontram-se os aços

com Cr-Mo de baixa liga. Obviamente, assim como todas as ferramentas experimentais, a microscopia de transmissão conta com grandes potencialidades, mas também com limitações. Por exemplo, durante a determinação qualitativa de fases presentes no aço, a análise com TEM só pode conduzir a resultados satisfatórios quando a quantidade total de amostra é suficientemente grande. No entanto, devido às dificuldades experimentais que surgem durante a preparação de lâminas finas ou réplicas de carbono, costuma-se analisar uma quantidade de material muito reduzida. Uma alternativa conveniente para este tipo de determinação sugere a implementação da análise por difração de raios X utilizando a técnica de pós, XRPD. Através desta técnica, podem ser analisadas maiores quantidades de material e, desta forma, reduzir a probabilidade de erro durante a determinação qualitativa de fases. O presente trabalho desenvolve a análise qualitativa de carbonetos presentes em um tubo de aço 1,25Cr-0,5Mo, o qual foi submetido a condições de fluência durante aproximadamente 34 anos em um reformador pertencente às instalações de uma refinaria de petróleo. A análise antes mencionada é feita mediante a técnica de XRPD. Neste caso, para a separação dos precipitados do aço, recorre-se a um método de dissolução ácida da matriz ferrítica, diferentemente do método eletrolítico tradicionalmente utilizado para este propósito. Adicionalmente, comparam-se os dados obtidos experimentalmente com os resultados dos cálculos teóricos de equilíbrio termodinâmico realizados com o aplicativo MT-DATA.

2.0 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Fluência

Quando um metal que normalmente apresenta um comportamento dúctil à fratura é submetido a uma tensão de tração uniaxial de magnitude σ , maior que a elástica, a deformação instantânea resultante ε_0 , tem uma componente elástica e outra componente plástica (Evans and Wilshire, 1985). Se a tensão aplicada σ for menor que a tensão necessária para causar a fratura imediata, a magnitude desta deformação instantânea ε_0 , pode ser determinada a partir da curva convencional tensão-deformação do mesmo metal nas condições impostas de temperatura e velocidade de deformação. Quando a tensão σ é mantida sobre o corpo de prova em temperaturas suficientemente baixas, os efeitos da difusão podem ser ignorados, isto é $T < 0,3T_M$ (sendo T_M a temperatura absoluta de fusão do metal ou liga). Nestas baixas temperaturas, após da deformação inicial ε_0 , aparecerá um certo componente da deformação que depende em forma logarítmica do tempo. Esta deformação dependente do tempo é chamada deformação de fluência. Em qualquer instante a deformação total do corpo de prova sob tensão ε_T , pode ser expressada como,

$$\varepsilon_T = \varepsilon_0 + \varepsilon \quad (1)$$

sendo

$$\varepsilon_0 = f_1(\sigma, T) \quad (2)$$

$$\varepsilon = f_2(\sigma, T, t) \quad (3)$$

Sob condições de baixas temperaturas e para muitos materiais cristalinos se verifica que a deformação de fluência é

$$\varepsilon = \varepsilon_T - \varepsilon_0 = \alpha_1 \ln(\alpha_2 t + 1) \quad (4)$$

Diferenciando a equação (4),

$$d\varepsilon/dt = (\alpha_1 \alpha_2) / (\alpha_2 t + 1) \quad (5)$$

onde α_1 e α_2 são parâmetros dependentes da tensão e da temperatura. A equação (5) é consistente com o fato de que durante os testes de fluência em baixas temperaturas, a velocidade de fluência diminui continuamente com o incremento do tempo, Fig. 2.1. Sob estas condições, os processos que ocorrem podem ser vistos mais facilmente considerando-se que, durante a deformação inicial de um corpo de prova, o material se endurece por deformação pela geração de discordâncias até que a tensão de fluxo se torna igual à tensão aplicada. O movimento posterior de qualquer discordância sobre um plano de deslizamento é restringido pelas interações de longo alcance (campos de tensão), e também pelas interações de curto alcance. Sendo estas últimas as que surgem do contato direto da discordância com diferentes tipos de obstáculos que interceptam o plano de deslizamento.

A fluência ocorre como resultado de flutuações térmicas que ajudam a tensão aplicada a continuar com o movimento das discordâncias. Em temperaturas baixas, as flutuações térmicas permitem que as discordâncias superem apenas as interações de longo alcance. Neste regime logarítmico ou de baixa temperatura, encontram-se somente pequenas deformações de fluência, normalmente bem abaixo de 1%, e o processo de deformação que se dá não conduz a uma eventual fratura. Contudo, enquanto a temperatura sobe a aproximadamente $0,4 T_M$, a forma da curva de fluência se afasta de modo crescente da forma logarítmica, Fig. 2.1. Efetivamente, durante a fluência de muitos metais e ligas em temperaturas de aproximadamente $0,4 T_M$ e superiores, depois da deformação inicial instantânea sob carregamento, a velocidade de fluência decresce gradualmente durante a etapa “primária” até atingir, durante a etapa “secundária”, uma velocidade aparentemente constante, $(d\varepsilon/dt)_s$. Adicionalmente, como mostra a Fig. 2.1, este período de velocidade aparentemente constante não continua indefinidamente posto que, em muitos casos, a mesma sofre um incremento durante a etapa de fluência “terciária” o qual culmina no evento de fratura. Nessas condições, a deformação total por fluência pode ser muito grande e o tempo até a fratura t_f , normalmente decresce rapidamente com o aumento da tensão e da temperatura.

Conseqüentemente, ao passo que a fluência logarítmica tem geralmente uma importância prática muito limitada, um conhecimento detalhado das características de deformação e fratura de fluência é requerido no caso de materiais de engenharia selecionados para serviços a temperaturas iguais ou superiores a $0,4T_M$.

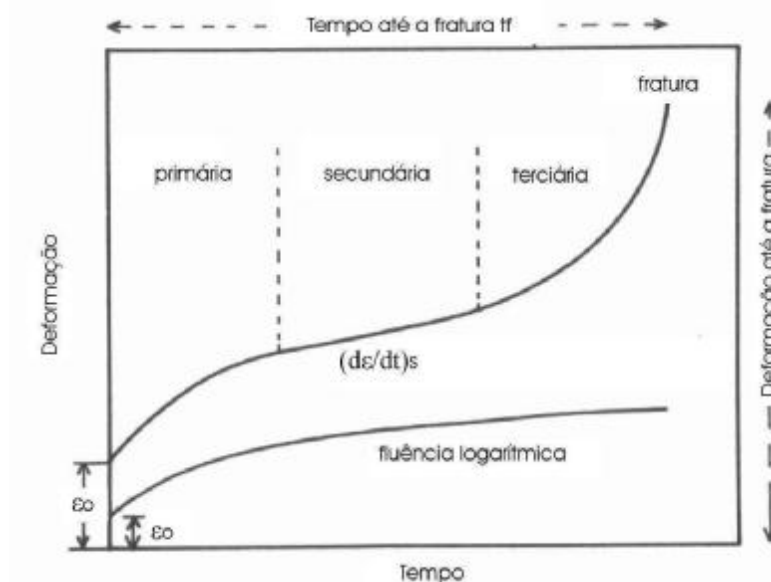


Fig. 2.1 Representação esquemática das curvas de fluência (deformação-tempo), registradas quando se observa comportamento logarítmico em baixas temperaturas, e quando se obtêm curvas normais em temperaturas acima de $0,4T_M$ (Evans and Wilshire, 1985).

A mudança gradual da forma logarítmica à forma da curva de fluência que normalmente apresentam muitos metais e ligas, Fig. 2.1, é atribuída à crescente importância da difusão à medida que a temperatura aumenta. Em temperaturas de aproximadamente $0,4T_M$ e superiores, processos de recuperação tais como a escalagem permitem que ocorram a reordenação e o aniquilamento de discordâncias. Os processos de discordâncias durante a fluência em alta temperatura podem, portanto, ser considerados em termos de um decaimento gradual da velocidade de deformação, não até zero como em baixas temperaturas, mas sim até uma velocidade constante de deformação $(d\varepsilon/dt)_s$. Isto acontece sempre que a velocidade de geração de discordâncias for balanceada pelos processos de recuperação, a fim de manter uma configuração de discordâncias em fluxo contínuo. Diversos fatores podem alterar esta condição de fluxo contínuo causando um aumento da velocidade de deformação durante a etapa terciária. Este aumento na velocidade de deformação pode ser uma conseqüência da perda gradual da resistência à

fluência devido à instabilidade microestrutural, ou seja, processos como a recristalização, o crescimento de grão ou, no caso de ligas endurecidas por precipitação, o crescimento gradual dos precipitados. Adicionalmente, a etapa terciária pode estar associada à instabilidade mecânica, tal como a estrição durante a tração de um corpo de prova em condições de fluência, e/ou com a acumulação de danos, tais como o desenvolvimento de vazios e microtrincas nos contornos de grão as que eventualmente conduzem à fratura (Garófalo, 1965; Neubauer, 1983).

É preciso enfatizar que a forma “normal” da curva de fluência apresentada na Fig. 2.1 é idealizada, visto que, na prática, a magnitude das três etapas pode variar sensivelmente com respeito à deformação e ao tempo para diferentes materiais e para um mesmo material em diferentes condições de tensão-temperatura. A natureza qualitativa deste comentário sobre a forma da curva de fluência indica o fato de que, mesmo para curvas normais, não se chegou a um acordo geral sobre as equações constitutivas que descrevem a velocidade de deformação em função da tensão e da temperatura.

2.2 Fluência no projeto

Observou-se que a fluência ocorre em aços submetidos a temperaturas superiores a aproximadamente 370 °C (Metals Handbook, Vol 1, 1990). De todos os parâmetros associados a estas curvas, os mais importantes para aplicações em engenharia são a velocidade mínima (ou secundária) de fluência $(d\varepsilon/dt)_s$ e o tempo para a ruptura t_f (Tachibana, 2004) . Estes parâmetros são determinados a partir de ensaios de longa duração em altas temperaturas, os quais incluem fluência e tensão-ruptura.

2.2.1 Resistência à fluência

Quando a velocidade ou o grau de deformação é o fator limitante, a tensão de projeto é baseada na velocidade mínima de fluência $(d\varepsilon/dt)_s$. A tensão que produz uma velocidade mínima de fluência especificada numa liga, ou uma quantidade especificada de deformação num tempo dado (por exemplo, 1% de deformação total de fluência em 100000 h) é designada como “limite de resistência à fluência”. Resistências à fluência típicas de vários aços de baixa liga são apresentadas na Fig. 2.2.

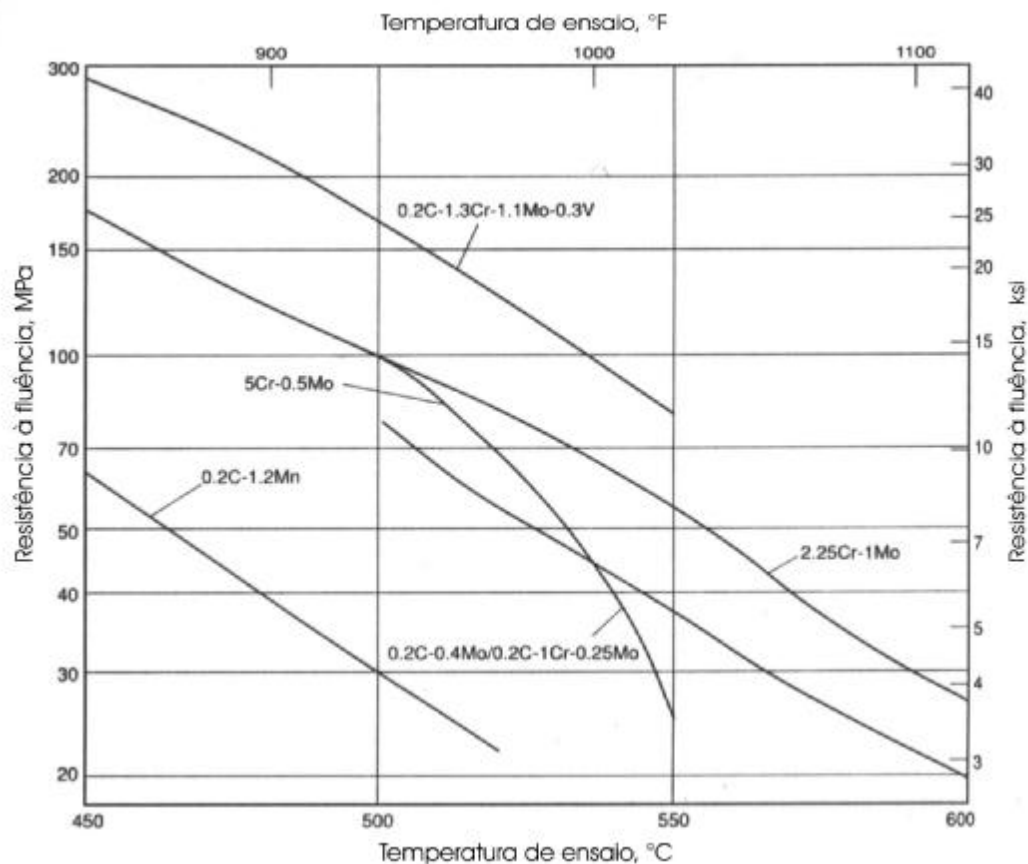


Fig. 2.2 Comparação geral das resistências à fluência (1%/100000h) de vários aços de baixa liga (Metals Handbook, Vol 1,1990).

2.2.2 Tensão-ruptura

Quando a fratura é o fator limitante, os valores de tensão-ruptura devem ser usados no projeto. Se durante o ensaio de tensão-ruptura também se mede a deformação, o ensaio é chamado de fluência-ruptura. Os valores de resistência à fluência e tensão-ruptura para dos aços de baixa liga ao cromo-molibdênio são mostrados na Fig. 2.3.

Deve-se levar em conta que os valores de fluência e de tensão-ruptura de muito longa duração (por exemplo, de 100000 h), são freqüentemente extrapolados a partir de ensaios de menor duração.

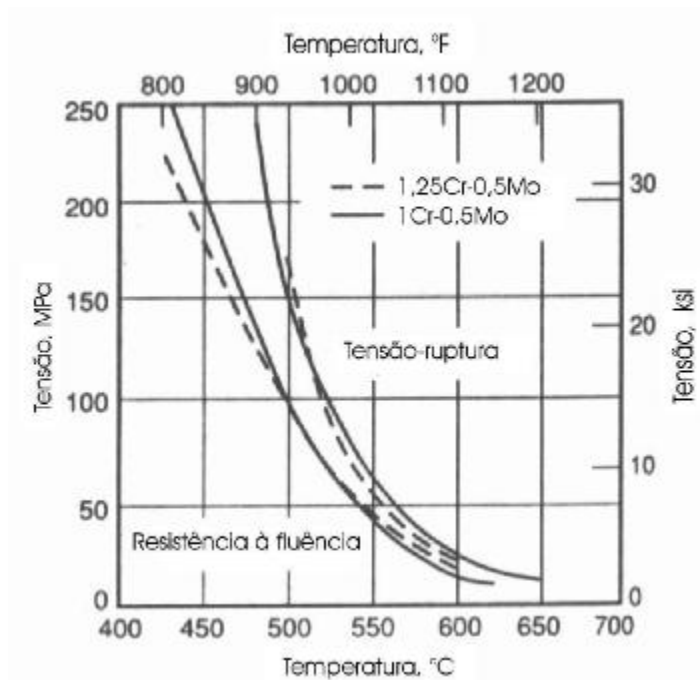


Fig. 2.3 Resistência à fluência (0,01% / 1000 h) e à tensão-ruptura para 100000 h de 1Cr-0,5Mo e 1,25Cr-0,5Mo (Metals Handbook, Vol 1,1990).

No entanto, o comportamento real do material nos componentes durante tempos muito longos, é frequentemente difícil de prever devido à complexidade das tensões de serviço com relação ao caso idealizado das condições de ensaio (carregamento uniaxial e constante) e também devido a fatores de debilitação tais como cargas cíclicas, flutuações de temperatura, ou perdas de metal por corrosão.

2.3 Processos de deformação de fluência

2.3.1 Processos difusionais

Em temperaturas altas e tensões muito baixas as quais não permitem que os processos de discordâncias sejam significativos, diversas teorias de fluência se baseiam no conceito de que a deformação dependente do tempo pode ocorrer através do fluxo de vacâncias assistido por tensão (Evans and Wilshire, 1985). Nestas circunstâncias, a acumulação de deformação de fluência pode ser atribuída unicamente ao transporte difusional do material, ao passo que as vacâncias fluem entre fontes e sumidouros. Este tipo de fluência foi primeiramente discutido por Nabarro (1848) e Herring (1950), considerando um cristal no qual as fontes e os sumidouros se encontram nas superfícies externas do mesmo ou nos contornos de grão. Os processos difusionais de fluência podem

ser ilustrados adotando-se um modelo que consiste em um cristal de seção quadrada. A esse cristal aplica-se uma tensão de tração de magnitude σ , que atua perpendicularmente aos contornos, enquanto os contornos ortogonais experimentam uma tensão de compressão de igual magnitude, Fig. 2.4.

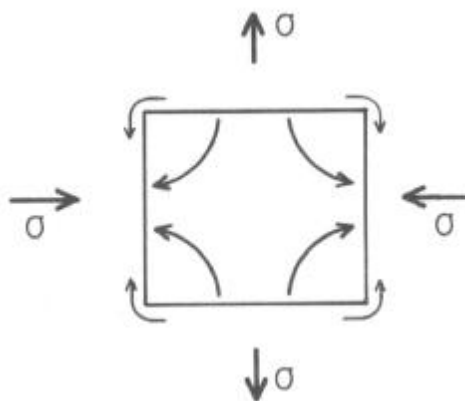


Fig. 2.4 Representação esquemática do fluxo de vacâncias num cristal (grão). O fluxo parte dos contornos que sofrem tensão de tração em direção aos contornos submetidos à compressão. Dependendo das condições de tensão e temperatura, este terá lugar através da rede ou ao longo do contorno de grão (Evans and Wilshire, 1985).

Se as vacâncias são geradas nos contornos que experimentam tensão de tração e se difundem em direção aos contornos que sofrem compressão, temos como resultado uma contracorrente de átomos (Evans and Wilshire, 1993). Este processo é equivalente a remover átomos dos contornos comprimidos e colocá-los sobre os contornos tracionados. O fluxo contínuo de vacâncias e a contracorrente de átomos causam a extensão do cristal na direção de tração e simultaneamente a redução da seção transversal do mesmo na direção perpendicular, sendo ambas as deformações dependentes do tempo.

É possível demonstrar que, para materiais policristalinos, a velocidade de deformação durante a fluência secundária na direção de tração associada a este mecanismo é

$$(d\varepsilon/dt)_{S-NH} = K_1 (D_{SD} / d^2) (\Omega^A \sigma / kT) \quad (6)$$

onde,

K_1 - constante que depende da geometria do grão considerado, usualmente ≈ 10

D_{SD} - coeficiente de autodifusão da rede

d - diâmetro de grão médio

Ω^A - volume atômico

k - constante de Boltzmann

T - temperatura absoluta

Na teoria original desenvolvida por Nabarro e Herring, considerou-se que a difusão ocorria somente através da rede do cristal (Evans and Wilshire, 1993). Coble (1963) levou em conta que o material também pode ser transferido ao longo dos contornos de grão, Fig. 2.4. Considerando que a transferência de vacâncias se realiza somente ao longo de uma estreita zona de largura δ , adjacente ao contorno de grão, a velocidade de fluência secundária na direção de tração associada a este mecanismo é

$$(d\varepsilon/dt)_{S-C} = K_2 (D_{GB} / d^3) (\delta\Omega^A \sigma / kT) \quad (7)$$

onde

D_{GB} - coeficiente de autodifusão ao longo do contorno de grão

K_2 - constante, usualmente ≈ 40

2.3.2 Processos de discordâncias

As teorias difusionais de fluência fornecem uma explicação quantitativa para padrões de comportamento registrados em metais puros em estado policristalino e em baixas tensões (Evans and Wilshire, 1993). Resulta interessante tentar utilizar estas teorias para prever o comportamento em altas tensões. Por exemplo, a 823°K e a uma tensão de 25 MPa, a velocidade mínima de fluência experimentalmente observada no cobre policristalino, é de aproximadamente 10^{-5} s^{-1} . As equações (6) e (7) permitem realizar estimativas teóricas da velocidade de fluência difusional nestas condições. Assumindo,

$$D_{SD} \text{ a } 823^\circ \text{K} = 0,20 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Diâmetro de grão médio, } d = 10^{-4} \text{ m.}$$

$$\text{Volume atômico, } \Omega = 0,79 \times 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$\text{Constante de Boltzmann, } k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

desta forma para o caso de fluência Nabarro-Herring,

$$(d\varepsilon/dt)_{S-NH} = 3,5 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$$

e assumindo para o caso de fluência Coble

$$D_{GB} \text{ a } 823 \text{ }^\circ\text{K} = 0,9 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Largura do contorno de grão, } \delta = 0,2 \times 10^{-9} \text{ m}$$

e assim,

$$(d\varepsilon/dt)_{S-C} = 0,13 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$$

Estes valores de velocidade de deformação são muito baixos, encontrando-se várias ordens de magnitude abaixo do valor medido experimentalmente (10^{-5} s^{-1}), o que cria a necessidade de outras teorias alternativas de deformação de fluência. As teorias podem prever o fluxo quantitativamente somente se admitem que a deformação ocorre pelo movimento das discordâncias sobre planos de deslizamento. Observações da deformação ocorrida durante a fluência realizadas no microscópio eletrônico, confirmaram que à medida em que se produz a deformação de fluência dão-se alterações consideráveis na distribuição das discordâncias. Estas se reordenam formando subgrãos à medida que a quantidade de deformação aumenta, Fig. 2.5.

Muitas teorias acerca de processos de discordâncias durante a fluência foram propostas. Observou-se que materiais com diferentes estruturas cristalinas e propriedades de discordâncias muito diferentes, exibem igualmente curvas de fluência que consistem em etapas primárias e secundárias. Qualquer teoria de discordâncias que justifique a deformação de fluência deve estar marcada por limites dentro dos quais os mecanismos detalhados possam ajustar-se. Tais limites são dados pelos fenômenos de endurecimento por deformação e recuperação.

Quando os metais são deformados a baixas temperaturas, a tensão σ , requerida para produzir deformação plástica aumenta com a quantidade de deformação prévia. Em

qualquer nível de tensão é possível definir a velocidade de endurecimento por deformação h , como o gradiente da curva tensão-deformação

$$h = \partial\sigma / \partial\varepsilon \quad (8)$$

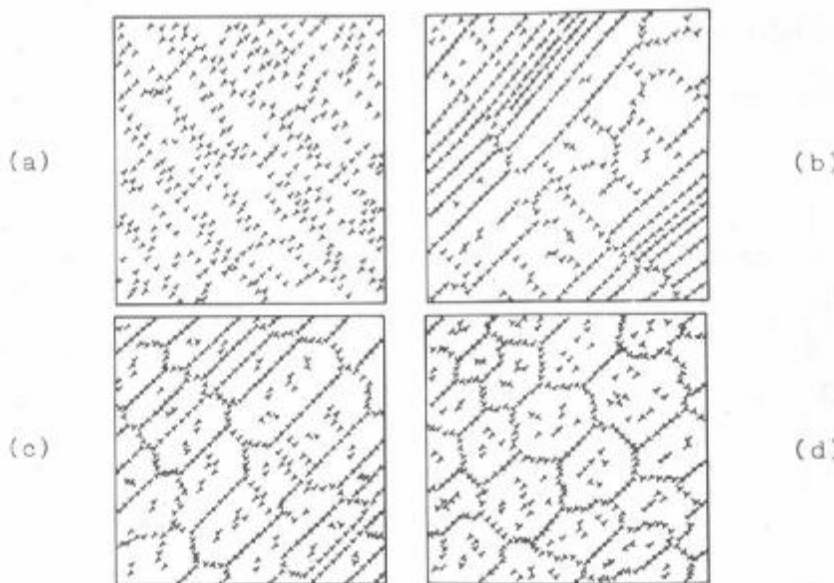


Fig. 2.5 Representação esquemática das alterações na distribuição de discordâncias durante a fluência, ilustrando a formação de subgrãos à medida que a quantidade de deformação aumenta de (a) até (d) (Evans and Wilshire, 1993).

Se o metal endurecido por deformação é aquecido até uma certa temperatura, amolecerá gradualmente com o tempo. Isto é, a tensão requerida para produzir deformação plástica a baixas temperaturas se reduz gradualmente com o incremento do tempo. Este fenômeno é chamado “recuperação”. É possível definir uma velocidade instantânea de recuperação r , em uma tensão dada como

$$r = - (\partial\sigma / \partial t) \quad (9)$$

Durante a fluência em altas temperaturas, isto é, $T > 0,4T_M$, o endurecimento por deformação e a recuperação têm lugar simultaneamente. Em conseqüência, a tensão global de escoamento do material é uma função da deformação e do tempo, ou seja

$$\sigma = f_3 (\varepsilon, t) \quad (10)$$

A relevância da equação (10) pode ser ilustrada ao considerar a situação durante a fluência em altas temperaturas. Se a deformação aumenta em uma pequena quantidade $d\varepsilon$, durante um pequeno intervalo de tempo dt , da equação (10), a alteração na tensão global de escoamento $d\sigma$, devido ao endurecimento por deformação e recuperação pode ser expresso como,

$$d\sigma = (\partial\sigma / \partial\varepsilon)d\varepsilon + (\partial\sigma / \partial t)dt \quad (11)$$

Durante a fluência secundária, onde a velocidade de fluência permanece constante com incremento da deformação e do tempo, a tensão global de escoamento deve permanecer também constante, isto é, $d\sigma = 0$. A equação (11) pode ser reescrita para dar

$$(d\varepsilon/dt)_S = -(\partial\sigma / \partial t) / (\partial\sigma / \partial\varepsilon) = r/h \quad (12)$$

A equação (12) indica que o estado estacionário é alcançado quando a velocidade de endurecimento por deformação é balanceada pela velocidade de recuperação. Este conceito constitui a base de muitas teorias de fluência de discordâncias. No entanto, ainda é necessário escrever r e h em termos de reações adequadas de discordâncias. Um procedimento simples consiste em notar que a tensão de fluência real é em si mesma uma função da densidade de discordâncias ρ . Em outras palavras, enquanto a fluência tem lugar em altas temperaturas, a geração e o movimento de discordâncias resulta em endurecimento por deformação, ao passo que processos de recuperação tais como a escalagem permitem que as discordâncias sejam aniquiladas ou reordenadas em configurações de baixa energia formando subgrãos, Fig. 2.5(d). Portanto, é possível definir a modificação na densidade de discordâncias com a deformação de uma forma análoga à definida na equação (8) e um decréscimo de ρ com o tempo de forma similar à equação (9).

Durante a fluência secundária, a densidade de discordâncias e seu arranjo permanecem essencialmente constantes, isto é, $d\rho$ é igual a zero com o incremento do tempo e da deformação. As equações (10) a (12) podem ser reescritas em termos da densidade de discordâncias em lugar da tensão global de escoamento σ , desta forma

$$(d\varepsilon/dt)_S = -(\partial\rho/\partial t) / (\partial\rho/\partial\varepsilon) \quad (13)$$

Tanto a equação (12) como a (13) podem ser usadas para desenvolver teorias de fluência de discordâncias.

2.4 Teorias de fluência

Muitas teorias de fluência foram propostas. Os princípios envolvidos, contudo, podem ser ilustrados descrevendo-se a idéia de Weertman (1955) que viu a escalagem de discordâncias como um processo de recuperação. Quando o material está se deformando, considera-se que contém um número de fontes de discordâncias. Durante a fluência, estas fontes emitem discordâncias que se movem sobre os planos de deslizamento, até que a discordância que foi emitida em primeiro lugar se detém ante um obstáculo formando um empilhamento, Fig. 2.6. Este processo constitui a fase de endurecimento por deformação. No entanto, a discordância inicialmente emitida escalará fora do plano de deslizamento. Uma vez que isto se dá, a discordância pode ser aniquilada ao encontrar-se com uma discordância de sinal oposto ou, movendo-se verticalmente por certa distância, pode ficar livre para deslizar-se num novo plano até que encontre outro obstáculo. Em qualquer caso, uma vez que a discordância inicialmente emitida escala, uma nova discordância poderá ser emitido a partir da fonte, dando-se novamente a fase de endurecimento por deformação. O processo de escalagem representa a fase de recuperação.

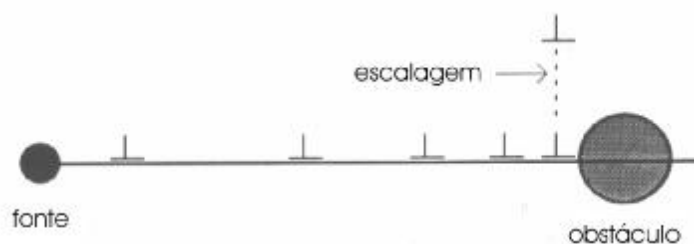


Fig. 2.6 Representação esquemática do processo de escalagem da discordância inicialmente emitida pela fonte num empilhamento opondo-se a um obstáculo (Evans and Wilshire, 1993).

Uma teoria alternativa foi desenvolvida por McLean (1965) baseada em que as discordâncias dentro dos grãos formam uma rede tridimensional, sendo os vínculos dessa rede contornos de subgrãos, Fig. 2.5.

A estrutura de discordâncias é caracterizada por três dimensões, Fig. 2.7:

- a) o tamanho de subgrão, w
- b) o espaçamento médio entre as discordâncias livres, $\rho_f^{-1/2}$, sendo ρ_f a densidade de discordâncias livres, isto é, aquelas que não são parte dos contornos de subgrãos, nem parte das que estão rodeando partículas
- c) o espaçamento entre as discordâncias nos contornos de subgrão, s (não indicado na Fig. 2.7)

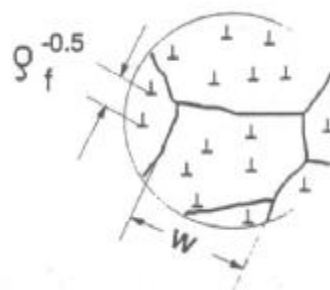


Fig. 2.7 Representação dos parâmetros da estrutura de discordâncias (Blum, 1993).

O estado de fluxo contínuo de fluência, ou secundário, é alcançado quando a estrutura de discordâncias permanece constante com o incremento da deformação (Blum, 1993).

Na teoria de McLean, os processos de recuperação tais como a escalagem causarão uma diminuição de ρ_f . Isto conduz a um engrossamento da rede (similar ao crescimento de grão), ou seja, a um aumento de w e de s . No entanto, ao estar sob tensão os vínculos da rede podem atuar como fontes de discordâncias, produzindo um aumento de ρ_f . Isto constitui o processo de endurecimento por deformação. O incremento de ρ_f gera uma diminuição de w e de s , ou seja, um refinamento da rede. Durante a fluência secundária, a velocidade de endurecimento por deformação e a velocidade de recuperação se equilibram para dar uma densidade de discordâncias ρ_f constante. Utilizando o modelo de crescimento da rede de McLean, pode-se demonstrar que

$$(\dot{\epsilon}/dt)_s = r/h \propto v(T) \sigma^4 \quad (14)$$

onde $v(T)$ é uma função que tem em conta a velocidade de escalagem dos segmentos de discordâncias, sendo

$$v(T) \propto \exp -(Q_{SD} / RT) \quad (15)$$

Por outro lado, a velocidade de fluência secundária pode ser expressa como,

$$(d\varepsilon/dt)_S = u(\sigma) v(T) \quad (16)$$

sendo,

$$u(\sigma) \propto \sigma^n \quad (17)$$

$$v(T) \propto \exp -(Q_C / RT) \quad (18)$$

Substituindo as expressões (17) e (18) na equação (16), a velocidade de fluência secundária passa a ser,

$$(d\varepsilon/dt)_S = A\sigma^n \exp -(Q_C / RT) \quad (19)$$

onde A é uma constante. Ao comparar a equação (19) com as expressões (14) e (15), pode-se deduzir que $n = 4$ e $Q_C = Q_{SD}$. Conseqüentemente, as teorias baseadas na geração e no movimento de discordâncias podem explicar as variações na velocidade de fluência secundária com a tensão e a temperatura em termos de uma lei potencial. Não obstante, também pode-se explicar a fluência difusional, na qual não existe movimento de discordâncias, em termos de uma lei potencial. Isto é, ao considerar a equação (6),

$$(d\varepsilon/dt)_{S-NH} = K_1 (D_{SD} / d^2) (\Omega^A \sigma / kT)$$

pode-se ver que n é igual a 1, sendo a dependência da temperatura dominada por D_{SD} , o qual está definido por,

$$D_{SD} = D_O \exp -(Q_{SD} / RT) \quad (20)$$

Neste caso também se verifica que $Q_C = Q_{SD}$. Com base nisto, pode-se dar uma explicação acerca das variações registradas nos valores de n e Q_C durante os ensaios de fluência com relação ao mecanismo dominante de deformação em diferentes regimes de tensão e temperatura, Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Valores aproximados de n e Q_C associados com processos de discordâncias e difusionais de fluência que ocorrem em metais puros.

PROCESSO DE FLUÊNCIA	TEMPERATURA, T	TENSÃO	n	Q_C
DISCORDÂNCIAS A ALTAS T	$\geq 0,7 T_M$	INTERMEDIÁRIA/ALTA	> 3	Q_{SD}
DISCORDÂNCIAS A BAIXAS T	0,4 a 0,7 T_M	INTERMEDIÁRIA/ALTA	> 3	Q_{CORE}^*
DIFUSIONAL A ALTAS T (NABARRO-HERRING)	$\geq 0,7 T_M$	BAIXA	≈ 1	Q_{SD}
DIFUSIONAL A BAIXAS T (COBLE)	0,4 a 0,7 T_M	BAIXA	≈ 1	Q_{GB}

* Q_{CORE} é a energia de ativação para a autodifusão ao longo do núcleo das discordâncias ($Q_{CORE} \approx Q_{GB}$). Este tipo de difusão é freqüentemente chamado “difusão por um tubo”.

2.5 Aços de baixa liga resistentes à fluência

2.5.1 Endurecimento secundário

Se as propriedades mecânicas dos aços precisam ser mantidas em altas temperaturas de serviço, o problema é minimizar a redução na dureza durante o revenido (Metals Handbook, Vol 1, 1990). Desta forma, quando este tratamento seja feito em temperaturas elevadas poderá alcançar-se uma alta dureza. Nos aços ao carbono, a dureza decresce rapidamente com o aumento da temperatura do revenido, tal como mostra a Fig. 2.8. Este efeito foi atribuído ao rápido coalescimento da cementita.

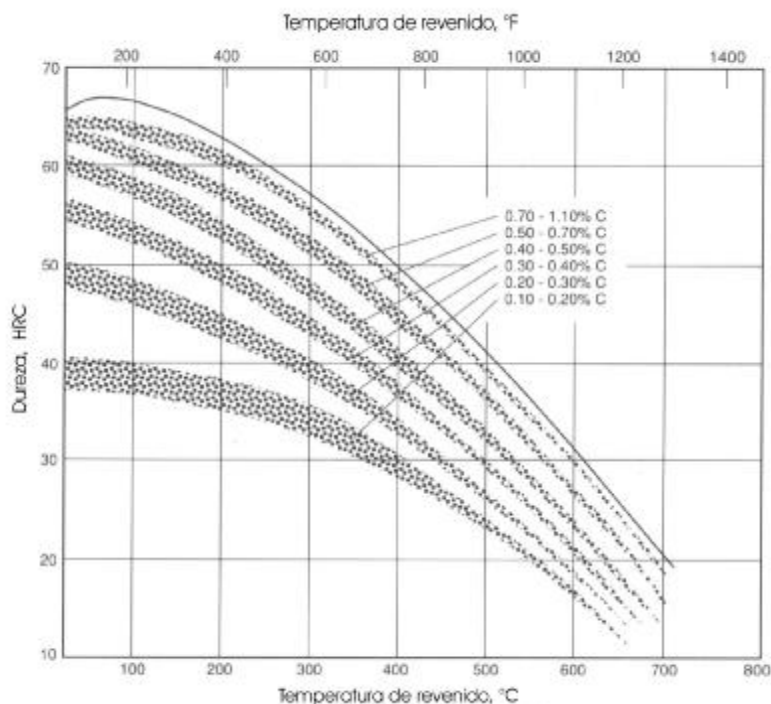


Fig. 2.8 Decréscimo da dureza com o aumento da temperatura de revenido de aços com vários teores de C (Metals Handbook, Vol 1,1990).

Para melhorar sua resistência à deformação, todos os aços de baixa liga resistentes à fluência contêm elementos substitucionais que são fortes formadores de carbonetos tais como Cr, Mo, V, Nb e W. Quando este tipo de elementos está presente no aço em quantidade suficiente, não só se minimiza o decréscimo da dureza além disso também se produz um aumento da mesma para altas temperaturas de revenido, Fig. 2.9. Este último efeito é conhecido como endurecimento secundário e em virtude dele, os aços que apresentam este comportamento costumam ser chamados “aços de endurecimento secundário”. O efeito de endurecimento secundário é de vital importância em aços já que torna possível um aumento das temperaturas de serviço dos mesmos.

A Fig. 2.10 mostra a relação entre o valor de dureza e a velocidade de fluência em um aço com 1% de Mo. Da análise dessa figura, resulta óbvio que a máxima dureza à temperatura ambiente corresponde à mínima velocidade de deformação de fluência (velocidade de fluência secundária).

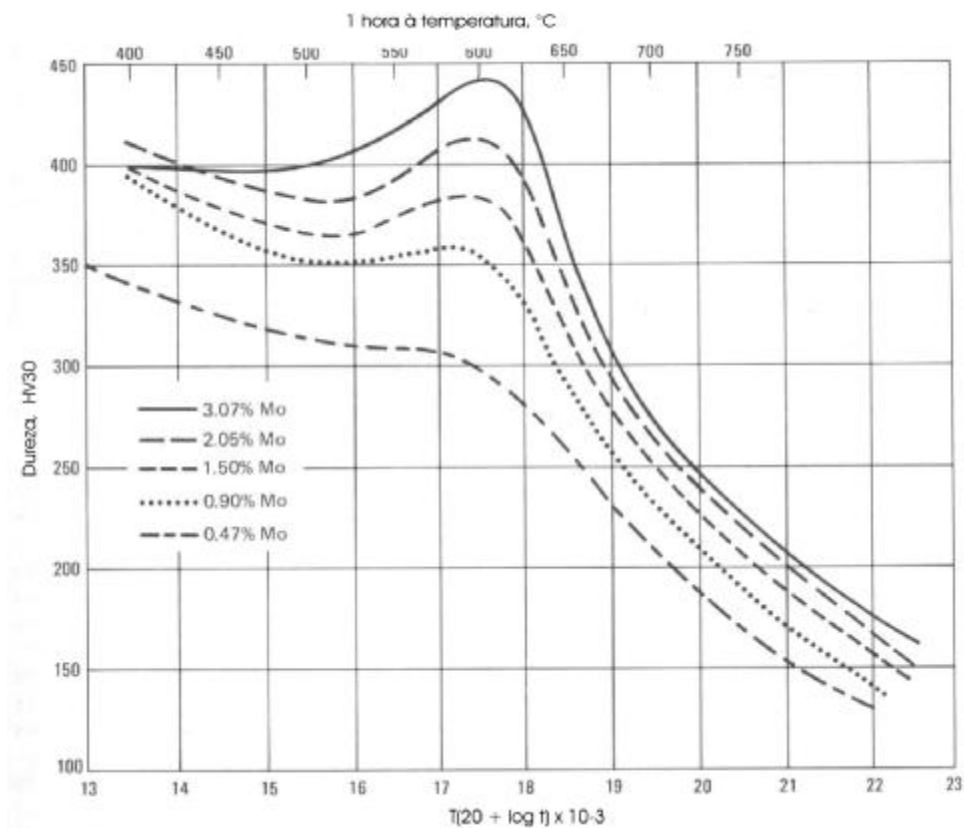


Fig. 2.9 Retardamento na redução de dureza e endurecimento secundário durante o revenido de aços com vários conteúdos de Mo (Metals Handbook, Vol 1, 1990).

O endurecimento secundário é atribuído à formação de uma fina dispersão de carbonetos ligados durante o revenido. O ponto mais alto de endurecimento se desenvolve somente em altas temperaturas (superiores a 500°C), devido ao fato de que a precipitação de carbonetos ligados é controlada pela difusão de átomos de elementos tais como Cr, Mo, V, Nb e W. Este tipo de átomos são substitucionais pelo qual em baixas temperaturas eles tem um coeficiente de difusão reduzido, tornando impossível o processo de precipitação.

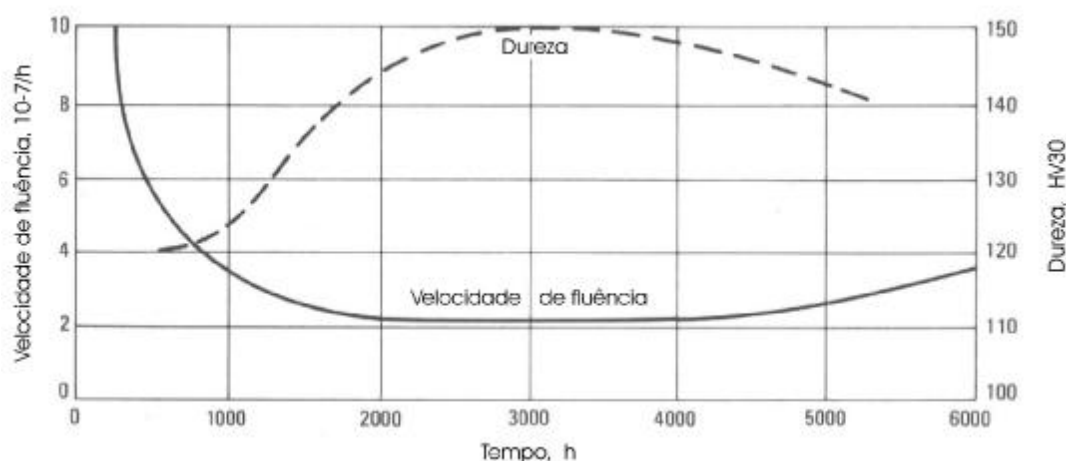


Fig. 2.10 Relação entre a velocidade de fluência e a dureza à temperatura ambiente durante a fluência de um aço normalizado com 1% de Mo, ensaiado a 123 MPa e 550 °C (Metals Handbook, Vol 1,1990).

2.5.2 Aços de baixo Cr-Mo resistentes à fluência

Os aços de baixo Cr-Mo resistentes à fluência são amplamente utilizados em refinarias de petróleo, instalações geradoras de energia elétrica e indústrias químicas (Metals Handbook, Vol 1,1990). A vantagem principal destes aços é o melhoramento da resistência à fluência devido à presença de carbonetos ligados que contêm, entre outros elementos, Cr e Mo em solução. Adicionalmente, o Cr melhora a resistência à corrosão deste tipo de aços. Nestas indústrias, costuma-se empregar tubos de aço de baixo Cr-Mo na condição de “recozido” ou na condição de “normalizado e revenido”. Quando os tubos são fornecidos na condição de normalizado e revenido, este último tratamento se faz geralmente durante várias horas e a temperaturas superiores às de operação, ver Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Temperatura mínima de revenido em função da temperatura de utilização para dois aços Cr-Mo resistentes à fluência comumente utilizados.

AÇO	T MÁXIMA DE OPERAÇÃO, °C	T MÍNIMA DE REVENIDO, °C
ASTM A 213 Gr T11	560	650
ASTM A 213 Gr T22	595	675

2.5.3 Microestrutura

Como resultado das velocidades de esfriamento utilizadas durante os tratamentos térmicos mencionados em 2.5.2, a microestrutura final dos aços de baixo Cr-Mo resistentes

à fluência pode variar entre ferrita e perlita até ferrita e bainita, com estados intermediários que contêm simultaneamente os três tipos de microconstituintes.

As microestruturas que contêm bainita têm melhor resistência à fluência, mas durante o serviço em altas temperaturas se degradam mais rapidamente que as estruturas que contêm perlita (Viswanathan, 1989; Dobrzanski and Hernas, 1995). É de se esperar que, durante longos períodos de operação, ambas as microestruturas convirjam em direção a um mesmo estado que deveria consistir em ferrita e carbonetos ligados dispersos sobre toda a matriz (Dobrzanski and Hernas, 1995).

2.5.4 Necessidade de novos aços ferríticos

Além da requisito básico de resistência à fluência que se exige aos aços para altas temperaturas, existem recentemente novos requerimentos a satisfazer, tais como a resistência à fadiga térmica (Fujita, 2000). Modificações nas demandas que as plantas devem satisfazer (por exemplo, da quantidade de energia elétrica a abastecer) além de paradas imprevistas, geram a necessidade de operar as instalações em condições intermitentes. Para aumentar a resistência à fadiga térmica, o aço deve ter um baixo coeficiente de dilatação e uma condutividade térmica alta. Neste sentido, um aço ferrítico com estrutura cúbica centrada no corpo é melhor que um aço austenítico com estrutura cúbica de face centrada. Por outro lado, em altas temperaturas um aço ferrítico é menos resistente que um aço austenítico. Devido a isto, torna-se especialmente necessário aumentar a resistência dos aços ferríticos ou diminuir o coeficiente de dilatação térmica dos aços austeníticos. Isto último é difícil de conseguir, além de ser caro, portanto, atualmente existe muito interesse em desenvolver novos aços ferríticos e em melhorar as classes já existentes tais como os aços de baixo Cr-Mo.

2.6 Carbonetos ligados

Carbonetos ligados apresentam grande importância com relação à resistência à fluência dos aços. Este tipo de carbonetos forma uma fina dispersão na matriz ferrítica. Isto significa uma dispersão onde os carbonetos são muito pequenos e estão muito próximos entre si. A seguir serão descritas algumas de suas características.

2.6.1 Designação

Em aços ligados, a formação de carbonetos binários puros em geral não existe pois eles sempre podem dissolver vários elementos. Em alguns casos, a solubilidade pode chegar a ser muito grande (Woodhead and Quarrell, 1965). Em aços ligados é usual designar os carbonetos com uma fórmula geral, por exemplo, M_3C , $M_{23}C_6$, M_6C , onde M indica uma mescla de átomos metálicos substitucionais. Frequentemente estes carbonetos são estáveis dentro de uma considerável faixa de composições, ou seja, não são estequiométricos. A fórmula geral deveria ser vista como a representação de certo tipo estrutural, em vez de uma espécie química específica. Adicionalmente, algumas vezes também se dá uma considerável solubilidade do nitrogênio. Isto é particularmente correto para os carbonetos cúbicos do tipo MC e para os hexagonais do tipo M_2C , para os quais existem usualmente nitretos isomorfos. Em tais casos, é comum designar as fases MC e M_2C como MX e M_2X , respectivamente, onde X representa uma mescla de átomos intersticiais.

2.6.2 Características

Foram feitos muitos estudos acerca da precipitação de carbonetos ligados em aços de baixa liga resistentes à fluência. A seguir apresentamos alguns resultados resumidos:

M_3C

Em aços ao carbono a cementita se forma com a composição Fe_3C . Em aços ligados, outros elementos metálicos podem estar dissolvidos; nestes casos a cementita é designada como M_3C . Sua estrutura é ortorrômbica e frequentemente permanece rica em Fe. Relatou-se que Mn e Cr podem estar dissolvidos em M_3C (Woodhead and Quarrell, 1965). Por exemplo, durante o revenido do aço 21/4Cr-1Mo chegou-se a detectar mais de 20% de Cr (Thomson; 1994a, 1994b). Outros elementos como Mo, Ni, W e V, que são frequentemente agregados aos aços para altas temperaturas, também foram encontrados em solução.

M_2C

Este carboneto tem uma estrutura hexagonal e é rico em Mo. O Cr, V e Fe podem estar dissolvidos em M_2C . Geralmente, precipita na forma de finas agulhas paralelas às direções $\langle 100 \rangle_\alpha$ da ferrita. As relações de orientação específicas são,

$$(0001)M_2C \parallel (011)_\alpha \text{ e } [11\bar{2}0] M_2C \parallel [100]_\alpha$$

Considera-se que a nucleação do M_2C ocorre sobre as discordâncias da matriz (Robson, 1996). Frequentemente, em aços que contêm Mo, baixo Cr e sem N, a composição do M_2C se encontra muito próxima à do Mo_2C (Baker and Nutting, 1959). Afirmou-se que nos aços de baixo Cr-Mo para usos em altas temperaturas, a presença deste carboneto controla a resistência à fluência dos mesmos (Woodhead and Quarrell, 1965; Mann, 1992).

M_7C_3

É um carboneto rico em Cr com estrutura cristalina trigonal. Pode dissolver o Fe e, em menores quantidades, o Mn, V e Mo. Os locais preferenciais de nucleação do M_7C_3 são as proximidades da cementita ou na interfase cementita/ferrita (Baker and Nutting, 1959). Afirmou-se que esse carboneto só seria observado quando as concentrações de Cr são suficientemente altas (Woodhead and Quarrell, 1965).

$M_{23}C_6$

Esta fase tem estrutura cúbica de face centrada e é rica em Cr. O Fe, Mo e W são significativamente solúveis em $M_{23}C_6$. Para muitos aços ferríticos de baixa liga resistentes à fluência, este carboneto é frequentemente uma das fases de equilíbrio observadas durante o revenido em temperaturas elevadas.

M_6C

É um carboneto rico em Mo com estrutura cúbica de face centrada. Frequentemente, contém Fe mas não Cr. Para muitos aços ferríticos de baixa liga que contêm Mo, o M_6C é frequentemente uma fase de equilíbrio numa temperatura elevada. Recentemente, informou-se que sua nucleação não ocorre por transformação in situ de carbonetos previamente existentes (Nutting, 1999). O M_6C pode ser muito grande e sua formação causa a dissolução de pequenos carbonetos menos estáveis, o que conduz a uma redução da resistência à fluência.

A Tabela 2.3 resume algumas das características dos carbonetos ligados, tipicamente encontradas em aços ferríticos de baixa ligação para altas temperaturas.

Tabela 2.3 Características dos carbonetos ligados. Deve-se notar que os valores de densidade e dos parâmetros de rede variam em função da composição química particular de cada carboneto (Fujita, 2000; Robson, 1996).

CARBONETO	ESTRUTURA	PARÂMETROS DE REDE, Å	DENSIDADE, g cm ⁻³
M ₃ C	Ortorrômbica	a = 4,5241 b = 5,0883 c = 6,7416	7,704
M ₇ C ₃	Trigonal	a = 13,982 c = 4,506	6,965
M ₂₃ C ₆	Cúbica F	a = 10,638	6,996
M ₆ C	Cúbica F	a = 11,082	6,325
M ₂ C	Hexagonal	a = 3,002 c = 4,724	9,188

2.6.3 Seqüências de precipitação

Os elementos formadores de carbonetos são capazes de difundir-se a velocidades razoáveis em temperaturas superiores a 500°C. Nestas temperaturas, a cementita é menos estável que os carbonetos ligados, e por isso começa a dissolver-se (Fujita, 2000). Os carbonetos ligados podem nuclear-se facilmente, mesmo não sendo necessariamente os mais estáveis do ponto de vista termodinâmico. Devido a isto, quer durante o revenido, quer durante a operação dos aços ferríticos resistentes à fluência, uma seqüência de reações de precipitação tem lugar à medida em que o equilíbrio termodinâmico tende a ser atingido. Por exemplo, a Fig. 2.11 mostra resultados experimentais das seqüências de precipitação de carbonetos no aço 2,25Cr-1Mo, que é um dos mais populares em instalações geradoras de energia elétrica e em refinarias de petróleo (ASTM A 213 T22 e ASTM A 200 T22). Os detalhes específicos das seqüências de precipitação têm uma importância crucial quanto à resistência à fluência que os aços desenvolvem para usos em altas temperaturas.

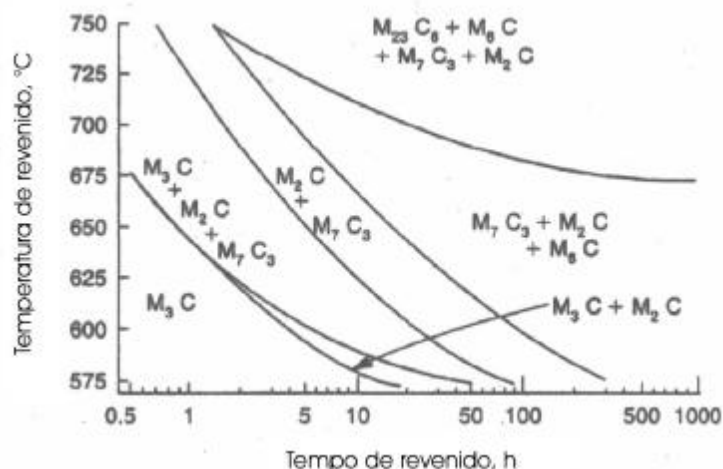


Fig. 2.11 Seqüência de precipitação de carbonetos ligados durante o revenido do aço 2,25Cr-1Mo (Nutting, 1999)

2.7 Teoria de reações de precipitação em aços

Neste item serão descritos alguns modelos básicos desenvolvidos para sistemas binários. Obviamente, as ligas utilizadas em nível tecnológico estão constituídas por vários elementos e por várias fases. Não obstante, alguns dos modelos desenvolvidos para ligas binárias podem explicar com um bom grau de aproximação algumas das características da precipitação de carbonetos em aços comerciais para usos em temperaturas elevadas.

2.7.1 Nucleação em estado sólido

É sabido que a precipitação é um fenômeno de nucleação e crescimento. Quando um embrião de fase β com forma esférica e raio r é criado como consequência de uma flutuação térmica numa matriz α , a mudança na energia livre do sistema ΔG , está dada por (Fujita, 2000),

$$\Delta G = (4/3) \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma^{\beta/\alpha} \quad (\Delta G_V \leq 0) \quad (21)$$

onde ΔG_V é a mudança na energia livre química por unidade de volume e $\sigma^{\beta/\alpha}$ é a energia interfacial por unidade de área, a qual se assume isotrópica. A equação (21) também supõe que a energia de deformação elástica por unidade de volume pode ser desprezada. A Fig. 2.12 mostra a relação entre ΔG e r .

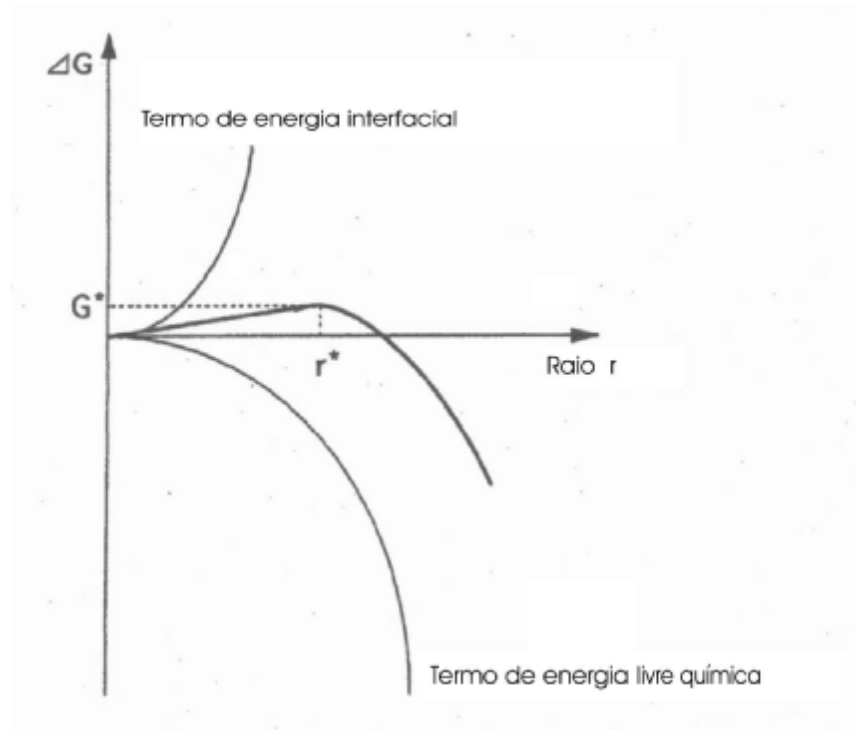


Fig. 2.12 Mudança na energia livre associada à formação de um núcleo de fase β numa matriz α em função de seu raio r (Fujita, 2000).

A energia livre máxima ocorre com um raio crítico r^* quando a mudança de energia livre tem um valor G^* , conhecido como energia livre de ativação para a formação de um núcleo. Um núcleo com raio maior que r^* , tenderá a crescer em lugar de dissolver-se dado que seu crescimento conduz a uma redução da energia livre do sistema. Quando $r = r^*$, $d\Delta G/dr$ é igual a zero e assim G^* está dado por,

$$G^* = 16\pi(\sigma^{\beta/\alpha})^3 / (3\Delta G_V^2) \quad (22)$$

Se v^β é o volume molar β ao utilizar as definições da Fig. 2.14, ΔG_V pode ser expressa como (Rivera, 2002),

$$\Delta G_V = (1/v^\beta) RT \ln (c / c^{\alpha\beta}) \quad (23)$$

A velocidade de nucleação I , em regiões não transformadas está dada por,

$$I = N_\beta (kT/h) \exp [-(G^* + Q) / kT] \quad (24)$$

onde N_β é o número de possíveis sítios de nucleação por unidade de volume para a fase β , k é a constante de Boltzmann, h é a constante de Planck, T é a temperatura absoluta e Q é a energia de ativação para a transferência de átomos através da interfase β/α .

Q é independente da temperatura. Não obstante, G^* é altamente dependente da temperatura e isto resulta evidente ao substituir a expressão (23) na (22).

Se a energia interfacial por unidade de área $\sigma^{\beta/\alpha}$ da fase de equilíbrio é grande, sua formação a uma temperatura dada pode estar precedida por uma precipitação de uma série de fases metaestáveis, ou seja, fases cuja formação é menos favorável do ponto de vista termodinâmico, porém mais favorável do ponto de vista cinético.

As fases metaestáveis têm alta velocidade (ou facilidade) de nucleação I, devido a suas baixas energias interfaciais. Isto pode ser apreciado ao substituir a equação (22) na (24). Por tal motivo, durante o revenido, ou durante a operação dos aços ferríticos em altas temperaturas, os carbonetos ligados que precipitam primeiramente são metaestáveis e formam com a matriz interfases coerentes ou semicoerentes. Este tipo de interfases tem uma energia interfacial mínima.

2.7.2 Crescimento controlado por difusão

2.7.2.1 O processo que controla a velocidade

A velocidade da interfase β/α que forma a matriz α com o precipitado β , depende da mobilidade dos átomos e também está relacionada com o grau de dificuldade para transferir átomos através desta, Fig. 2.13. Durante o movimento de uma interfase existe dissipação de energia livre no sistema. Diz-se que o crescimento da fase β é controlado por difusão quando grande parte desta energia livre é dissipada na difusão de soluto da matriz α até a interfase β/α , Fig. 2.13(a). Nestes casos, pode-se assumir que as composições das fases na interfase estão aproximadamente dadas pela linha de enlace do diagrama de equilíbrio, Fig. 2.14. Isto constitui a chamada “hipótese de equilíbrio local”.

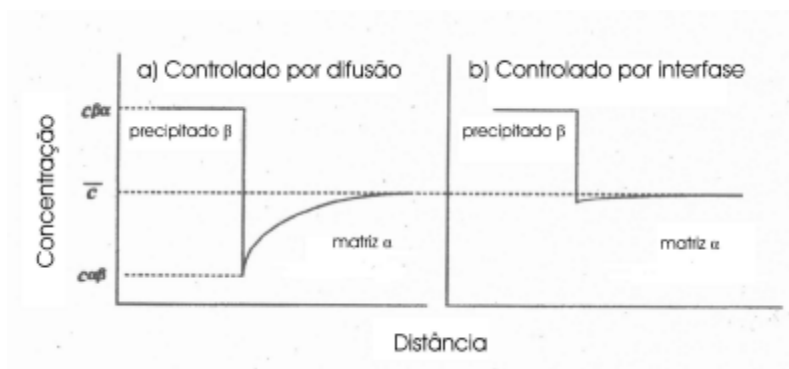


Fig. 2.13 Ilustração esquemática do perfil de concentração de soluto na interfase formada pela matriz α e pelo precipitado β para (a) crescimento controlado por difusão e (b) crescimento controlado por interfase. A concentração em α que está em equilíbrio local com β é $c^{\alpha\beta}$, enquanto a concentração em β que está em equilíbrio local com α é $c^{\beta\alpha}$ e \bar{c} é a composição média (Fujita, 2000).

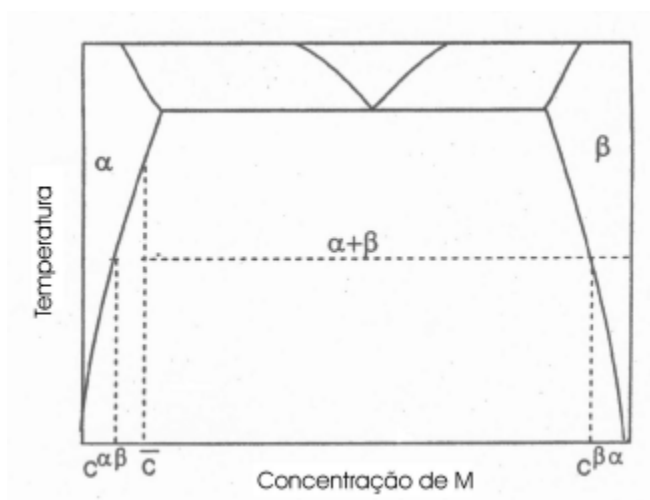


Fig. 2.14 Diagrama de equilíbrio mostrando as composições das fases α e β (Fujita, 2000).

Pelo contrário, diz-se que o crescimento é controlado por interfase quando grande parte da energia livre é dissipada na transferência de átomos através da interfase β/α , Fig. 2.13(b). Neste caso, as composições das fases na interfase não estão dadas pelo diagrama de equilíbrio.

É razoável assumir que, em altas temperaturas, muitas transformações de fase em estado sólido ocorrerão com difusão, sendo este processo o que controla a velocidade das mesmas.

2.7.2.2 Modelo de Zener para crescimento controlado por difusão

Por simplicidade, será considerado o crescimento unidimensional de uma interfase plana com uma concentração de soluto constante, longe do campo de difusão. O perfil de concentração de soluto na interfase durante o crescimento controlado por difusão é ilustrado na Fig. 2.15. O fluxo de soluto J , na interfase está dado pela primeira Lei de Fick,

$$J_{z=z^*} = -D \left(\frac{dc}{dz} \right)_{z=z^*} \quad (25)$$

onde z^* representa a posição da interfase ao longo da abscissa z , D é o coeficiente de difusão de soluto na matriz e c é a concentração de soluto. Este fluxo de soluto deve igualar a velocidade com a que o mesmo é introduzido ao precipitado,

$$dz^*/dt (c^{\beta\alpha} - c^{\alpha\beta}) = J_{z=z^*} \quad (26)$$

onde dz^*/dt é a velocidade de crescimento, $c^{\beta\alpha}$ é a concentração de soluto no precipitado β , o qual está em equilíbrio local com a matriz α , e $c^{\alpha\beta}$ é a concentração de soluto em α que está em equilíbrio local com β . Para um sistema binário, estas concentrações podem ser extraídas do diagrama de equilíbrio de fases, tal como mostra a Fig. 2.14.

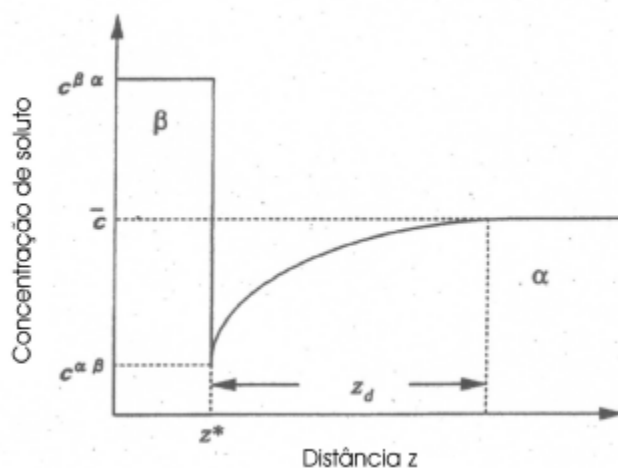


Fig. 2.15 Ilustração esquemática do perfil de concentração de soluto na interfase formada entre a matriz α e o precipitado que cresce β . z_d é a distância nominal de difusão e z^* a posição da interfase (Fujita, 2000).

Uma simplificação da equação (26) foi realizada por Zener (1946) na qual se assume que para qualquer posição da interfase o gradiente de concentração dentro do campo de difusão é constante, Fig. 2.16. Desta forma,

$$dc/dz = (\underline{c} - c^{\alpha\beta}) / z_d \quad (27)$$

onde \underline{c} é a concentração de soluto na liga e z_d é a distância de difusão. Resolvendo as equações (25), (26) e (27), o crescimento do precipitado pode ser calculado em termos da supersaturação adimensional Ω^S , dada por

$$\Omega^S = (\underline{c} - c^{\alpha\beta}) / (c^{\beta\alpha} - c^{\alpha\beta}) \quad (28)$$

Portanto, das equações (25) a (28) a velocidade de crescimento será,

$$v = D\Omega^S / z_d \quad (29)$$

z_d pode ser estimado através da seguinte equação de conservação de massa,

$$z_d (1/2) (\underline{c} - c^{\alpha\beta}) = (c^{\beta\alpha} - \underline{c}) z^* \quad (30)$$

desta forma,

$$z_d = 2 [(c^{\beta\alpha} - \underline{c}) / (\underline{c} - c^{\alpha\beta})] z^* \quad (31)$$

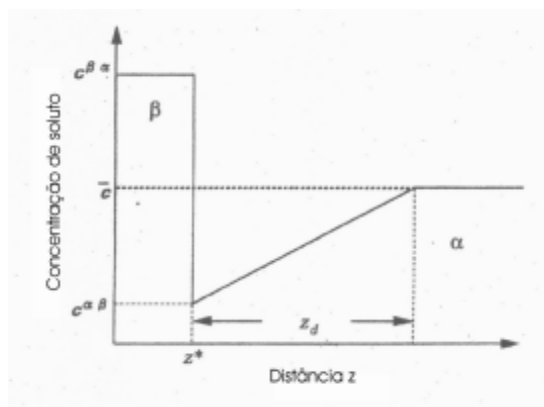


Fig. 2.16 Aproximação de Zener de gradiente de concentração de soluto constante (Fujita, 2000).

Substituindo a equação (31) na (29), a velocidade de crescimento é

$$v = dz^*/dt = [(\Omega^S D) / (2z^*)] [(c - c^{\alpha\beta}) / (c^{\beta\alpha} - c)] \quad (32)$$

Em muitos casos, pode-se assumir que $(c^{\beta\alpha} - c) \approx (c^{\beta\alpha} - c^{\alpha\beta})$, desta forma

$$dz^*/dt = [D(\Omega^S)^2 / (2z^*)] \quad (33)$$

Integrando esta expressão de velocidade de crescimento obtém-se,

$$z^* = \Omega^S (Dt)^{1/2} \quad (34)$$

Portanto, a uma temperatura dada o tamanho do precipitado, correspondente à posição da interfase plana, varia com a raiz quadrada do tempo tendo como resultado a clássica lei de crescimento parabólico unidimensional para um sistema binário, Fig. 2.17. Este modelo se aplica quando a distância de difusão z_d , frente à interfase se incrementa enquanto o precipitado cresce, tal como o indica a equação (31).

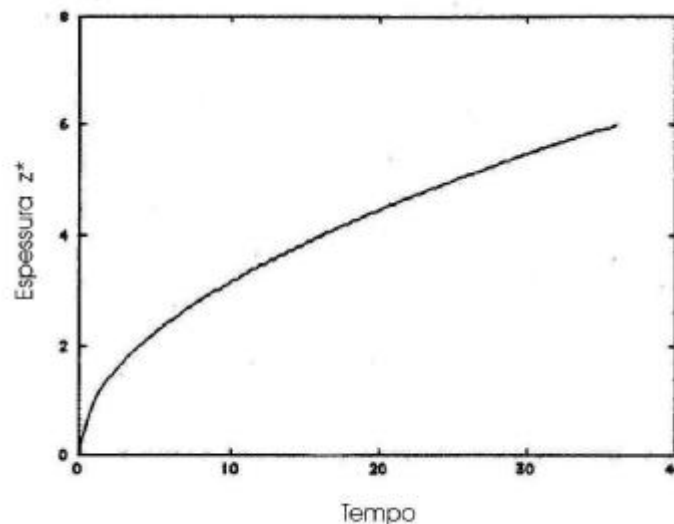


Fig. 2.17 Lei de crescimento parabólico para interfase plana em um sistema binário (unidades arbitrárias).

2.7.2.3 Efeito de capilaridade na concentração da interface

O modelo de Zener antes considerado é válido somente para o crescimento unidimensional com interface plana. O estado de equilíbrio entre duas fases muda com a curvatura da interface que as separa. Este fenômeno bem conhecido é designado efeito de capilaridade, ou efeito Gibbs-Thomson. O mesmo aumenta com a energia interfacial porque quando uma interface curva se move deve-se fazer um trabalho adicional para criar uma nova área da mesma. O diagrama de equilíbrio de fases se aplica a grandes fases com interfaces planas e de área constante. Para interfaces curvas deve existir um incremento da área interfacial enquanto o precipitado cresce. O incremento na energia livre devido à expansão desta área, Fig. 2.18, está dado por

$$G_r^\beta - G^\beta = \sigma^{\beta/\alpha} (dO/dn) \quad (35)$$

onde G_r^β é a energia livre de β com uma interface curva, $\sigma^{\beta/\alpha}$ é a energia interfacial por unidade de área do precipitado em contato com a matriz α e dO/dn é a mudança na área da interface quando se transfere um átomo da matriz para o precipitado. dO/dn depende da forma da interface. As alterações nas composições de equilíbrio são mostradas na Fig. 2.18. As composições $c^{\alpha\beta}$ e $c^{\beta\alpha}$ correspondem às composições para interface plana com $r = \infty$, são modificadas para $c_r^{\alpha\beta}$ e $c_r^{\beta\alpha}$, respectivamente quando a interface é curva e com raio de curvatura r . As concentrações modificadas por efeito de interfaces curvas estão dadas por:

para precipitados de forma esférica e para precipitados em forma de agulhas com pontas semi-esféricas,

$$c_r^{\alpha\beta} = [1 + (2\Gamma / r)] c^{\alpha\beta} \quad (36)$$

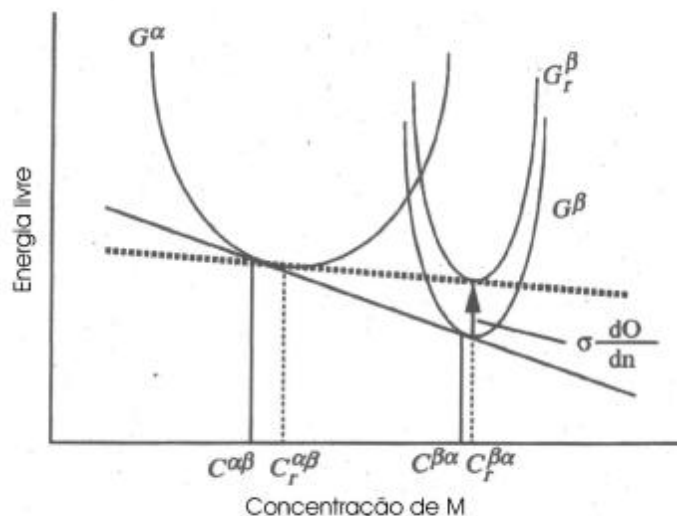


Fig. 2.18 Ilustração esquemática da energia livre e das alterações da concentração na interface devidas ao efeito de capilaridade no sistema binário Fe-M. G_r^β é a energia livre do precipitado β que está em contato com a interface curva de raio r . $c_r^{\alpha\beta}$ e $c_r^{\beta\alpha}$ são as respectivas concentrações de equilíbrio na matriz e no precipitado, respectivamente (Fujita, 2000).

e para contornos de precipitados em forma de placas e de cilindros,

$$c_r^{\alpha\beta} = [1 + (\Gamma / r)] c^{\alpha\beta} \quad (37)$$

onde Γ é designado como coeficiente de capilaridade e está dado por,

$$\Gamma = [(\sigma^{\beta/\alpha} v^\beta) / kT] [(1 - c^{\alpha\beta}) / (c^{\beta\alpha} - c^{\alpha\beta})] \quad (38)$$

sendo v^β o volume molar de precipitado β .

2.7.2.4 Crescimento de precipitados em forma de agulhas e placas

Para precipitados em forma de agulhas de diâmetro constante e em forma de placas de espessura constante, o crescimento é altamente afetado pelo efeito de capilaridade devido ao pequeno raio de curvatura na interface. A Fig. 2.19 mostra algumas das formas geométricas também assumidas nos modelos para crescimento de precipitados em forma de agulhas (a) e em forma de placas (b).

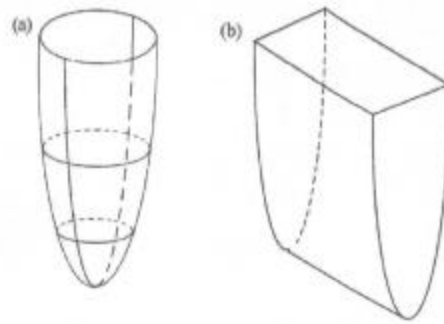


Fig. 2.19 Formas geométricas assumidas para o crescimento de precipitados (a) parabolóide de revolução (agulha) e (b) cilindro parabólico (placa) (Rivera, 2002).

Assumindo que o raio de curvatura na interfase é constante durante o crescimento (por exemplo, que a ponta de uma agulha tenha forma semi-esférica), a mudança da concentração por efeito de capilaridade será constante sobre a interfase curva. A supersaturação estará dada por,

$$\Omega_r^S = (\underline{c} - c_r^{\alpha\beta}) / (c_r^{\beta\alpha} - c_r^{\alpha\beta}) \quad (39)$$

Assumindo que $(c_r^{\beta\alpha} - c_r^{\alpha\beta}) \approx (c^{\beta\alpha} - c^{\alpha\beta})$, a equação (39) pode ser simplificada escrevendo-se

$$\Omega_r^S = [1 - (r_c / r)] \Omega^S \quad (40)$$

onde r_c é o raio crítico para o qual o crescimento cessa. Assumindo que o campo de difusão z_d é igual ao raio da ponta, a velocidade de crescimento v , seguindo a equação (29) está dada por,

$$v = (D\Omega_r^S) / z_d = [(D\Omega) / r] [1 - (r_c / r)] \quad (41)$$

Onde o raio crítico r_c para placas está dado por,

$$r_c = c^{\alpha\beta} \Gamma / (\underline{c} - c^{\alpha\beta}) \quad (42)$$

e para agulhas com ponta em forma semi-esférica,

$$r_c = 2c^{\alpha\beta} \Gamma / (\underline{c} - c^{\alpha\beta}) \quad (43)$$

2.7.2.5 Crescimento de precipitados de forma esférica

É de se esperar que o crescimento de precipitados esféricos siga uma lei parabólica. O raio r^I da esfera, que é também o raio de curvatura da interfase, está dado por uma função do tempo, sendo

$$r^I = \alpha_3 (Dt)^{1/2} \quad (44)$$

No caso de super-saturações baixas, o valor de α_3 está dado por,

$$\alpha_3 \approx [(2)^{1/2} (\underline{c} - c^{\alpha\beta})^{1/2}] / (c^{\beta\alpha} - \underline{c})^{1/2} \quad (45)$$

Esta lei de crescimento parabólico pode ser aplicada somente a precipitados esféricos ou cilíndricos crescendo radialmente, nos quais o raio dos precipitados é suficientemente grande para que o efeito de capilaridade na concentração de equilíbrio seja pequeno.

2.8 Transformação global: teoria de Avrami

Ao modelar processos de precipitação deve-se ter em conta o efeito de “contato”. Existem basicamente dois tipos de contato (Fujita, 2000). O “contato duro” se produz quando os precipitados que estão crescendo a partir de diferentes sítios da matriz se tocam. O “contato suave” ocorre quando os precipitados interagem através de seus campos de difusão. A teoria do volume estendido desenvolvida por Avrami (1940) leva em consideração o efeito de “contato duro”. Adicionalmente, esta teoria se baseia nas seguintes suposições:

- a) nucleação homogênea
- b) precipitados de forma esférica
- c) velocidade de nucleação I , constante durante o processo
- d) velocidade de crescimento v , constante durante o processo

Considerando o processo de precipitação da fase β numa matriz homogênea de fase α a uma temperatura T , quando se utiliza a teoria do volume estendido pode-se demonstrar que a fração em volume de precipitado, V_β é

$$V_\beta = 1 - \exp [-(1/3) \pi v^3 I t^4] \quad (46)$$

onde t é o tempo de permanência à temperatura T . Esta expressão é usualmente designada como equação de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami, válida para as hipóteses antes mencionadas.

A maioria dos materiais industriais são policristalinos. A possibilidade de nucleação nos contornos de grão pode ser maior que em outros sítios, o que conduz a tornar a nucleação heterogênea. Cahn (1956) considerou três diferentes tipos de sítios, sobre os contornos de grão: planos, bordas e cantos. Em cada caso a relação entre a fração em volume e tempo foi da forma,

$$V_{\beta} = 1 - \exp(-\kappa t^m) \quad (47)$$

onde κ e m são constantes, mas dependem de onde se assume que se dá a nucleação. Esta expressão é geralmente chamada equação de Avrami.

2.9 Reações simultâneas em aços resistentes à fluência

A teoria de Avrami descrita em 2.8 permite prever a fração em volume durante o processo de precipitação a uma temperatura constante de uma única fase por vez. Não obstante, em muitos aços resistentes a altas temperaturas, várias fases podem precipitar simultaneamente. Neste tipo de aços a nucleação do precipitado de equilíbrio pode ser difícil (Fujita, 2000). Conseqüentemente, a decomposição destes a temperaturas elevadas começa com a formação de uma ou mais fases metaestáveis que são cineticamente favorecidas. Estas fases eventualmente se dissolverão enquanto a condição de equilíbrio tende a ser alcançada. As fases metaestáveis interferem entre si não só reduzindo o volume total disponível para a transformação (“contato duro”) como também removendo soluto da matriz e, portanto, modificando sua composição química (“contato suave”). Esta modificação na composição da matriz afetará a velocidade de nucleação (equações 22 a 24) e também a velocidade de crescimento (equações 34 e 41) das fases metaestáveis.

Nos últimos anos desenvolveu-se um modelo de transformação global aplicável a aços de endurecimento secundário para altas temperaturas. Este modelo permite prever a

evolução da fração em volume de diferentes fases em função do tempo, tendo em conta o seguinte (Robson, 1997):

- a) nucleação instantânea da M_3C
- b) precipitação simultânea de M_2X , M_7C_3 , $M_{23}C_6$, M_6C e fase de Laves
- c) dissolução de fases metaestáveis
- d) contato suave

O resultado dos cálculos que surgem da aplicação deste modelo durante o revenido do aço 2,25Cr-1Mo a 600 °C é mostrado na Fig. 2.20.

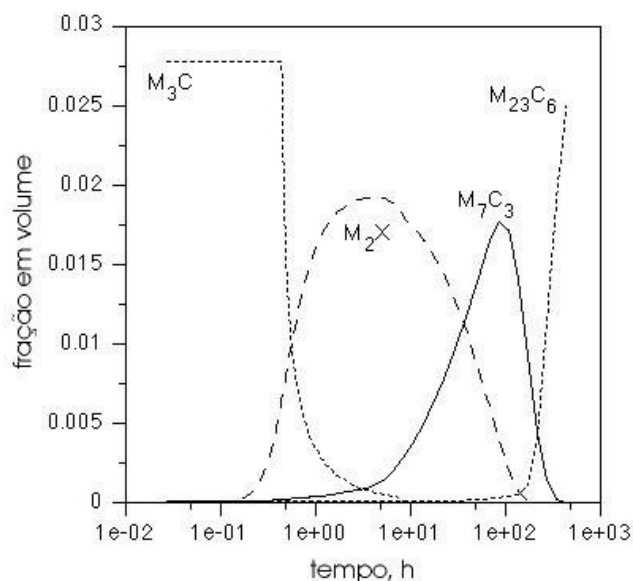


Fig. 2.20 Evolução da fração em volume de precipitados durante o revenido do aço 2,25Cr-1Mo a 600 °C (Robson, 1996).

2.10 Coalescimento

Quando a fração em volume de uma fase dada alcança seu valor de equilíbrio, sua precipitação cessará (Robson, 1996). Neste estado haverá uma distribuição de precipitados desta mesma fase com diferentes tamanhos, sendo os maiores os que se nuclearam inicialmente, Fig 2.21 em $t = 0$. Esta não é a configuração energética mais estável devido ao fato de que ainda existe potencial para reduzir a área global dos precipitados e, com isto, reduzir a energia interfacial total do sistema. Isto constitui a força motriz para o processo

de coalescimento, no qual as partículas maiores crescem às custas das menores, enquanto sua fração em volume total se mantém constante à medida que transcorre o tempo.

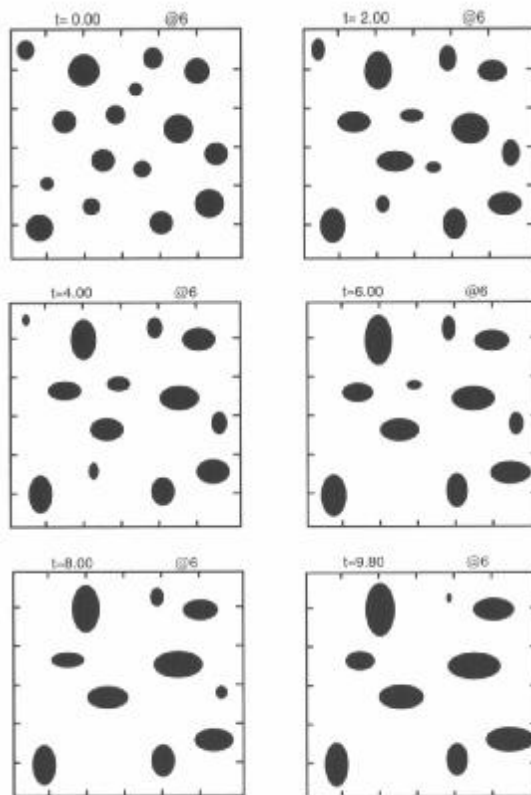


Fig. 2.21 Coalescimento de precipitados em uma simulação bidimensional. Note-se que os precipitados grandes crescem às custas dos pequenos, os quais, eventualmente, desaparecem (Phillips, 2001).

É tradicional separar a transformação de precipitação do coalescimento, no entanto, ambos os processos envolvem o efeito de capilaridade (Fujita, 2000). A teoria clássica de Ostwald, é devida a Lifshitz e Slyozov (1958) e Wagner (1961),

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = [(8 \sigma^{\beta/\alpha} v^\beta D c^{\alpha\beta}) / (9RT)] t \quad (48)$$

onde \bar{r} é o raio medio dos precipitados ao tempo t , \bar{r}_0 é o raio inicial medio dos precipitados em $t = 0$, $\sigma^{\beta/\alpha}$ é a energia interfacial e v^β é o volume molar da fase beta, D é o coeficiente de difusão de soluto, $c^{\alpha\beta}$ é a concentração de soluto de equilíbrio da matriz na interfase com $r = \infty$, R é a constante dos gases perfeitos e T é a temperatura absoluta.

2.11 Resistência à fluência e carbonetos

Como já foi mencionado anteriormente, o principal fator responsável pela boa resistência à fluência dos aços para altas temperaturas é a formação de uma fina dispersão de carbonetos ligados. Esta dispersão deve ser altamente estável e ter uma baixa velocidade de coalescimento à temperatura de operação do aço. Uma contribuição significativa provém também do endurecimento por solução sólida, gerado pela presença de átomos substitucionais (Bhadeshia et. al., 1998). A contribuição ao endurecimento global dada pelo endurecimento por solução sólida torna-se mais importante depois de períodos de tempo prolongados em serviço a altas temperaturas, devido à perda de estabilidade dos carbonetos que formam a dispersão. A fina dispersão de carbonetos ligados constitui um aumento da resistência ao movimento de discordâncias. Com efeito, durante a deformação de fluência, as discordâncias tentam mover-se sobre os planos de deslizamento e é sobre eles mesmos que estão os carbonetos que agirão como obstáculos. Em ligas comerciais e em altas temperaturas, as discordâncias dificilmente podem cortar os carbonetos (Evans and Wilshire, 1993). Portanto, devem tentar superar estes obstáculos através do processo de escalagem, Fig. 2.22.

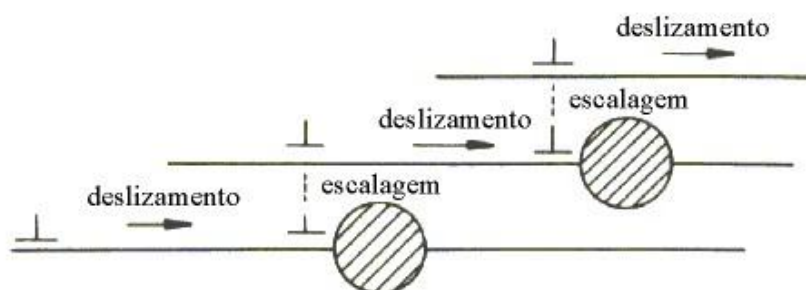


Fig. 2.22 Deslizamento e escalagem (Evans and Wilshire, 1993).

Quando a velocidade de fluência é controlada por processos de discordâncias, as propriedades das ligas são geralmente melhoradas através do incremento da fração em volume de precipitados (endurecimento por precipitação) ou de partículas insolúveis (endurecimento por dispersão). Os precipitados também produzem um efeito de ancoragem (pinning) dos contornos de grão e podem impedir o deslizamento relativo entre eles, afetando a facilidade com que as vacâncias podem ser geradas nestas mesmas regiões. Como resultado, a dispersão de precipitados pode retardar os processos de discordâncias e

difusionais associados à deformação de fluência. Tendo em conta a relação de Monkman-Grant (1956) o tempo para a fratura t_f , se verá incrementado,

$$t_f = M / (d\varepsilon/dt)_S \quad (49)$$

sendo que M é uma constante que depende do material.

2.12 Identificação de precipitados em aços

Devido à íntima relação existente entre os carbonetos ligados e a resistência à fluência dos aços para altas temperaturas, uma precisa identificação dos carbonetos resulta de vital importância em nível tecnológico. Esta identificação não é uma tarefa simples, levando em conta que (Sourmail, 2002):

- a) o tamanho dos carbonetos e carbonitretos nos aços varia muito. Para precipitados pequenos somente a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é apropriada. No entanto, esta técnica não é adequada para precipitados grandes e escassos pois é pouco provável que estes sejam encontrados numa área observável de uma lâmina fina. Também não é de se esperar que os precipitados maiores sejam encontrados sobre réplicas de carbono uma vez que o filme não é suficientemente resistente para retê-los.
- b) alguns precipitados têm estruturas cristalinas e parâmetros de rede similares (por exemplo $M_{23}C_6$ e M_6C). Portanto, qualquer técnica que se baseie unicamente na determinação da estrutura é passível de erro.
- c) muitos precipitados têm amplas faixas de composição química e muitas vezes estas podem chegar a ser similares. Desta forma, as técnicas baseadas na microanálise podem ser ambíguas.

Em virtude do anterior, torna-se claramente necessária a utilização de técnicas complementares durante a identificação de precipitados de carbonetos e nitretos.

2.13 Difração de raios X

Em aços de baixo Cr-Mo para altas temperaturas cada classe de precipitado representa apenas menos de 1% do peso total da amostra. Por esta razão, é pouco provável que a análise por difração de raios X da amostra total forneça informação segura acerca dos precipitados. Um método comumente usado para evitar esta dificuldade envolve a dissolução da matriz ferrítica. Este método é levado a cabo tradicionalmente através do procedimento eletrolítico (Andrews and Hughes, 1966). Uma vez realizada a dissolução da matriz, os precipitados ficam livres e podem ser analisados mediante a técnica de pó (XRPD). Esta técnica é muito útil quando é usada em conjunto com outras técnicas de identificação. A principal vantagem é que ela revela todos os precipitados presentes e que a quantidade de material investigado de uma só vez é maior que em muitos dos outros métodos, tais como microscopia eletrônica de varredura (SEM) e TEM. A desvantagem é que não se obtém informação acerca da morfologia, do tamanho e dos sítios de nucleação.

3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Material

O material estudado foi retirado de um aquecedor do reformador pertencente a uma refinaria de petróleo. Um desenho esquemático do equipamento é apresentado na Fig. 3.1. Este equipamento esteve em operação por um período aproximado de 300 000h (~34 anos). O equipamento esteve em operação a uma pressão de 2,9 MPa em temperaturas variando entre 500 e 550 °C. Sob estas condições de operação são esperados os fenômenos de degradação de fluência e oxidação superficial.

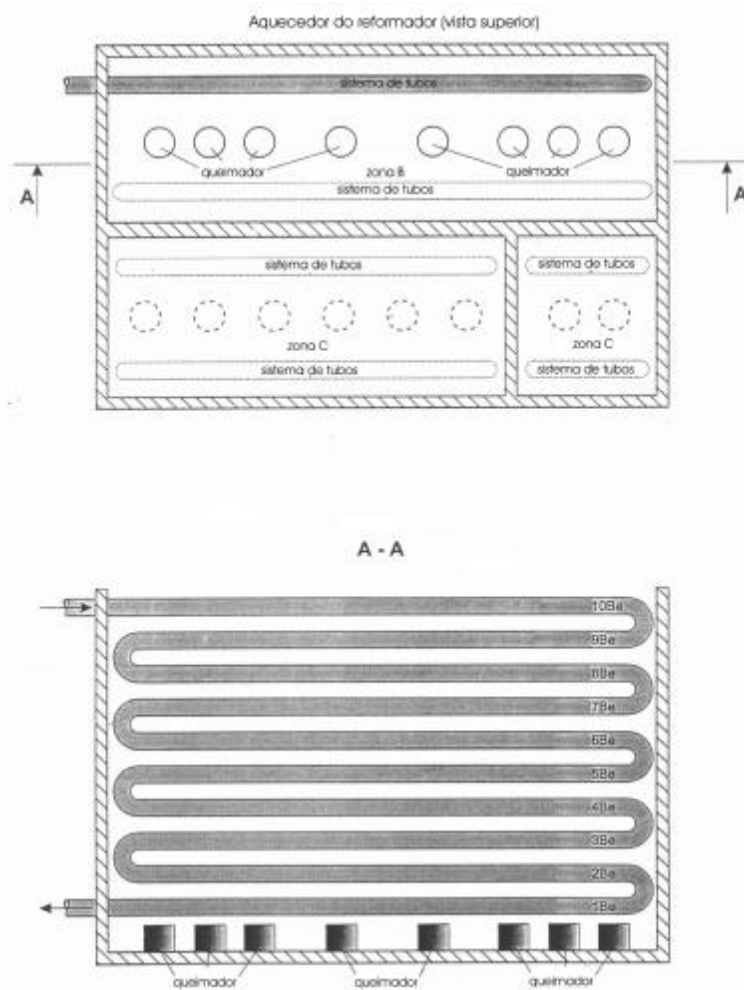


Fig. 3.1 Desenho esquemático do reformador.

Do tubo identificado como 1Be na Fig. 3.1 foram extraídos cinco diferentes anéis designados com algarismos romanos I, II, III, IV a V, conforme Fig. 3.2. O anel analisado neste estudo é o número II. Deste anel foram retiradas amostras para realização das diferentes análises.

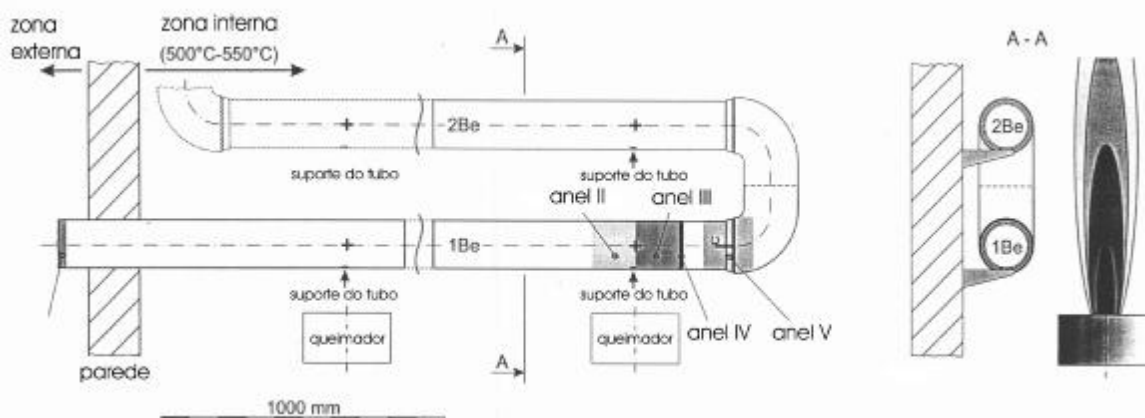


Fig. 3.2 Desenho esquemático indicando a posição em que foram retiradas as amostras no tubo do aquecedor.

Composição química

A Tabela 3.1 apresenta a composição química do material. Nesta Tabela também se apresenta a composição química nominal especificada pelo fabricante (ASTM A 200 Grau T11).

Tabela 3.1 Composição química do material analisado.

MATERIAL	C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo
A 200 T11	0,05-0,15	0,30-0,60	0,025 máx.	0,025 máx.	0,50-1,00	1,00-1,50	0,44-0,65
ANEL II	0,11	0,41	0,019	0,02	0,90	1,20	0,51

Propriedades mecânicas

A Tabela 3.2 apresenta os resultados dos ensaios de tração do material envelhecido e também se apresentam as propriedades nominais especificadas pelo fabricante para o material novo.

Tabela 3.2 Resultados do ensaio de tração.

MATERIAL	YS, MPa	UTS, MPa	A%
A 200 T11	172 mín	414 mín	22 mín
ANEL II	270	485	24

YS - Limite de escoamento

UTS - Resistência à tração

A - Alongamento após ruptura

3.2 Equipamentos

Para determinação qualitativa das fases presentes foi utilizado um difratômetro de raios X marca Philips, modelo PH 2072. De modo a completar a caracterização também foram utilizados os seguintes equipamentos:

- a) aplicativo MT-DATA e banco de dados NPL PLUS (baseado no SGTE SSOL)
- b) espectrômetro de fluorescência de raios X marca Rigaku, modelo 3072
- c) microscópio eletrônico de varredura marca Philips, modelo XL 20 com microsonda EDAX, modelo CDU acoplada
- d) microscópio ótico marca Nikon, modelo Epiphot 300.

3.3 Metodologia

A parte experimental tem dois propósitos fundamentais. Em primeiro lugar, otimizar o procedimento de dissolução ácida em aços baixo Cr-Mo resistentes a altas temperaturas. Este procedimento tem como objetivo separar os precipitados da matriz ferrítica do material estudado para poder identificá-los posteriormente mediante a difração de raios X. Em segundo lugar, comparar a informação obtida experimentalmente por difração de raios X com os resultados dos cálculos de equilíbrio termodinâmico realizados com o aplicativo

MT-DATA. A Fig. 3.3 apresenta o diagrama de fluxo que esquematiza a metodologia experimental utilizada.

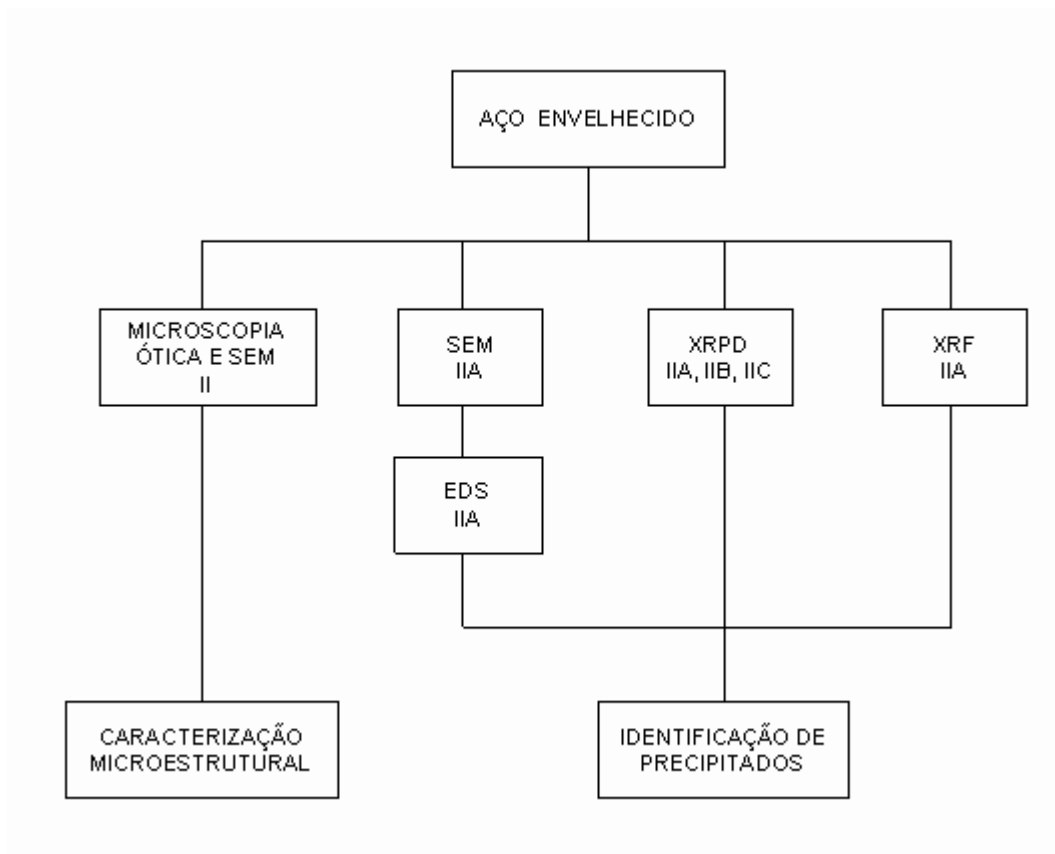


Fig. 3.3 Metodologia experimental utilizada.

Caracterização microestrutural

Para caracterização microestrutural foram utilizados procedimentos convencionais de preparação metalográfica seguido de ataque químico com reagente Nital 2%. As amostras foram observadas em microscópio ótico e eletrônico de varredura .

Cálculo de fases em equilíbrio

Foram realizados cálculos para a determinação das fases em equilíbrio na faixa de 400 e 1200 °C utilizando-se o aplicativo computacional MT-DATA, desenvolvido pelo National Physical Laboratory na Inglaterra. O aplicativo utilizou o banco de dados NPL PLUS (baseado no SGTE SSOL). A realização do modelamento foi feita junto ao

Departamento de Ciência de Materiais e Metalurgia da Universidade de Cambridge - Grupo de Pesquisa de Transformações de Fase.

Obtenção de amostras para análise por difração de raios X

Do anel número II foram extraídos cavacos mediante o torneamento da superfície interior do mesmo conforme é mostrado na Fig. 3.4.



Fig. 3.4 Aspecto geral do anel II após da extração de cavacos para análise.

Para o torneamento foi utilizado uma ferramenta de vidia de modo a evitar contaminação da amostra.

Para separação de precipitados da matriz ferrítica usualmente se utiliza o método da dissolução eletrolítica diferencial de acordo com a metodologia desenvolvida por Andrews e Hughes (1966). Neste trabalho foi utilizado a dissolução mediante a imersão em solução 1:1 de HCl. Um procedimento similar de dissolução tem sido utilizado com sucesso durante o estudo de inclusões não metálicas em aços ao carbono (Fernandes et. al., 2002). A seguir é apresentado os passos utilizados para realização do mesmo:

- 1) Preparar um béquer com 300 ml de solução de HCl 1:1;
- 2) Adicionar 6 g de cavaco da amostra a ser analisada e esperar até a reação ser completada;
- 3) Aquecer a solução até 80 ± 5 °C e manter a esta temperatura por um período de 2 h;
- 4) Adicionar 450 ml de água destilada e tornar a aquecer a solução até iniciar a ebulição por um prazo aproximado de 5 minutos;
- 5) Retirar o béquer do aquecedor e deixar esfriar até a temperatura ambiente;
- 6) Pesar um filtro de membrana com tamanho de poro 0,2 μm em uma balança de precisão com resolução mínima de 0,1 mg;
- 7) Colocar o filtro no equipamento de filtragem, Fig. 3.5;
- 8) Filtrar mantendo um nível de vácuo entre 0,3 - 0,4 bar;
- 9) Aquecer em recipientes separados 150 ml de água destilada e 100 ml de solução de HCl 1:25 até a ebulição;
- 10) Lavar os resíduos retidos no filtro seguindo a seguinte seqüência:

LAVAGEM Nº	1	2	3	4	5
MEIO	25 ml H ₂ O	25 ml SOL. HCl	25 ml H ₂ O	25 ml SOL. HCl	25 ml H ₂ O

- 11) Secar o filtro em uma estufa a uma temperatura de 40 °C durante 3 h;
- 12) Pesar o filtro imediatamente após a secagem na balança de precisão;
- 13) Do filtro é então cortado um disco para sua posterior análise em difratômetro de raios X.



Fig. 3.5 Visão geral do equipamento de filtragem.

Foram utilizados dois materiais para o filtro de membrana, celulose regenerada (RC) e teflon (PTFE). Este último material foi utilizado devido a sua melhor compatibilidade química com a solução ácida.

A área total de filtragem é de forma circular e tem um diâmetro de 35 mm (área $962,1 \text{ mm}^2$). De cada filtro é cortado logo um disco com 21 mm de diâmetro para sua posterior análise em difratômetro de raios X. Seguindo este procedimento de extração de precipitados para análise foram obtidas três amostras que foram identificadas como IIA, IIB e IIC.

Análise por difração de raios X

Os precipitados presentes nas amostras IIA, IIB e IIC foram analisados em difratômetro de raios X utilizando-se o método de pó, XRPD (X Ray Powder Diffraction).

Análise por fluorescência de raios X

Os precipitados presentes na amostra IIA foram analisados pela técnica de fluorescência de raios X, XRF (X Ray Fluorescence).

Microscopia eletrônica de varredura

Os precipitados na amostra IIA foram observados no microscópio eletrônico de varredura, SEM (Scanning Electron Microscopy) e também foi feita a microanálise realizada com EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).

4.0 RESULTADOS E DICUSSÃO

4.1 Cálculo de fases de equilíbrio

Os resultados da simulação realizada utilizando o aplicativo MT-DATA são apresentados na Tabela 3.3. Nesta Tabela é apresentada a fase presente em moles em função da temperatura (variável), composição química do aço e pressão (fixos).

Tabela 3.3 Resultados da simulação numérica realizada com o aplicativo MT-DATA em função da temperatura, pressão e composição química utilizada (BCC_A2 = ferrita, CEMENTITA = M_3C , FCC_A1 = austenita e HCP_A3 = M_2C).

T/°K	BCC_A2, mol	CEMENTITA, mol	FCC_A1, mol	HCP_A3, mol	M23C6, mol	M6C, mol
1473	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1463	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1453	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1443	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1433	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1423	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1413	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1403	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1393	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1383	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1373	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1363	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1353	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1343	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1333	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1323	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1313	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1303	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1293	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1283	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1273	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1263	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1253	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1243	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1233	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1223	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1213	0,00E+00	0,00E+00	3,60E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

T/°K	BCC_A2, mol	CEMENTITA, mol	FCC_A1, mol	HCP_A3, mol	M23C6, mol	M6C, mol
1203	3,66E+02	0,00E+00	3,42E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1193	9,46E+02	0,00E+00	3,13E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1183	1,51E+03	0,00E+00	2,85E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1173	2,04E+03	0,00E+00	2,58E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1163	2,55E+03	0,00E+00	2,33E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1153	3,01E+03	0,00E+00	2,10E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1143	3,44E+03	0,00E+00	1,89E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1133	3,82E+03	0,00E+00	1,69E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1123	4,17E+03	0,00E+00	1,52E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1113	4,48E+03	0,00E+00	1,37E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1103	4,75E+03	0,00E+00	1,23E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1093	5,00E+03	0,00E+00	1,11E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1083	5,22E+03	0,00E+00	9,96E+02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1073	5,41E+03	0,00E+00	8,99E+02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1063	5,98E+03	0,00E+00	6,00E+02	0,00E+00	1,11E+01	0,00E+00
1053	6,64E+03	0,00E+00	2,41E+02	0,00E+00	2,71E+01	0,00E+00
1043	7,09E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,91E+01	0,00E+00
1033	7,08E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,98E+01	0,00E+00
1023	7,08E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,04E+01	0,00E+00
1013	7,08E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,09E+01	0,00E+00
1003	7,08E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,14E+01	0,00E+00
993	7,08E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,19E+01	0,00E+00
983	7,08E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,22E+01	0,00E+00
973	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,25E+01	0,00E+00
963	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,28E+01	0,00E+00
953	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,31E+01	0,00E+00
943	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,33E+01	0,00E+00
933	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,34E+01	0,00E+00
923	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,36E+01	0,00E+00
913	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,37E+01	0,00E+00
903	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,38E+01	0,00E+00
893	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,39E+01	0,00E+00
883	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,40E+01	0,00E+00
873	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,40E+01	0,00E+00
863	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,41E+01	0,00E+00
853	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,41E+01	0,00E+00
843	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,42E+01	0,00E+00
833	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,42E+01	0,00E+00
823	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,42E+01	0,00E+00
813	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,42E+01	0,00E+00
803	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,42E+01	0,00E+00
793	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,42E+01	0,00E+00
783	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,42E+01	0,00E+00
773	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,43E+01	0,00E+00
763	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,43E+01	0,00E+00
753	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,42E+01	1,49E-02
743	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,41E+01	1,82E-01
733	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,40E+01	3,34E-01
723	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,39E+01	4,72E-01

T/°K	BCC_A2, mol	CEMENTITA, mol	FCC_A1, mol	HCP_A3, mol	M ₂₃ C ₆ , mol	M ₆ C, mol
713	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,39E+01	5,98E-01
703	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,38E+01	7,11E-01
693	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,37E+01	8,13E-01
683	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,36E+01	9,04E-01
673	7,07E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,36E+01	9,86E-01

A Fig. 3.6 apresenta a relação entre a fração molar de M₂₃C₆ e a temperatura. Como pode ser observado nesta figura, o carboneto M₂₃C₆ é estável na faixa de 400°C a 800°C. A Fig. 3.7 apresenta a relação entre a fração molar de M₆C e a temperatura. Como pode ser observado nesta figura o carboneto M₆C é estável na faixa de 400°C a 480°C.

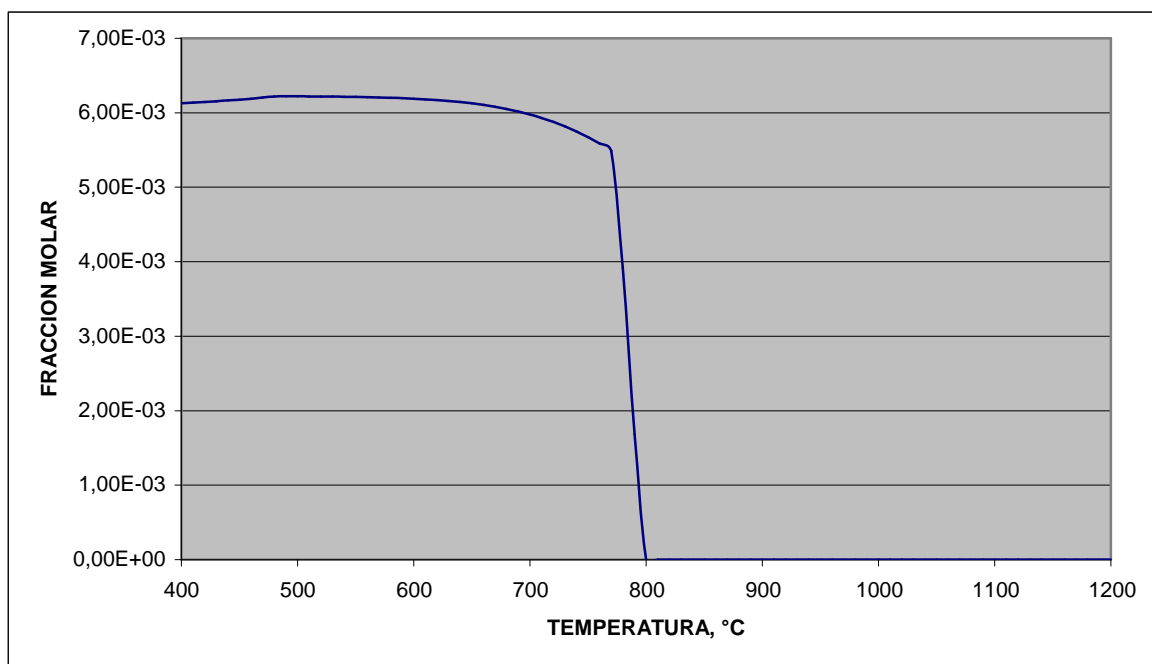


Fig. 3.6 Fração molar de M₂₃C₆ em função da temperatura.

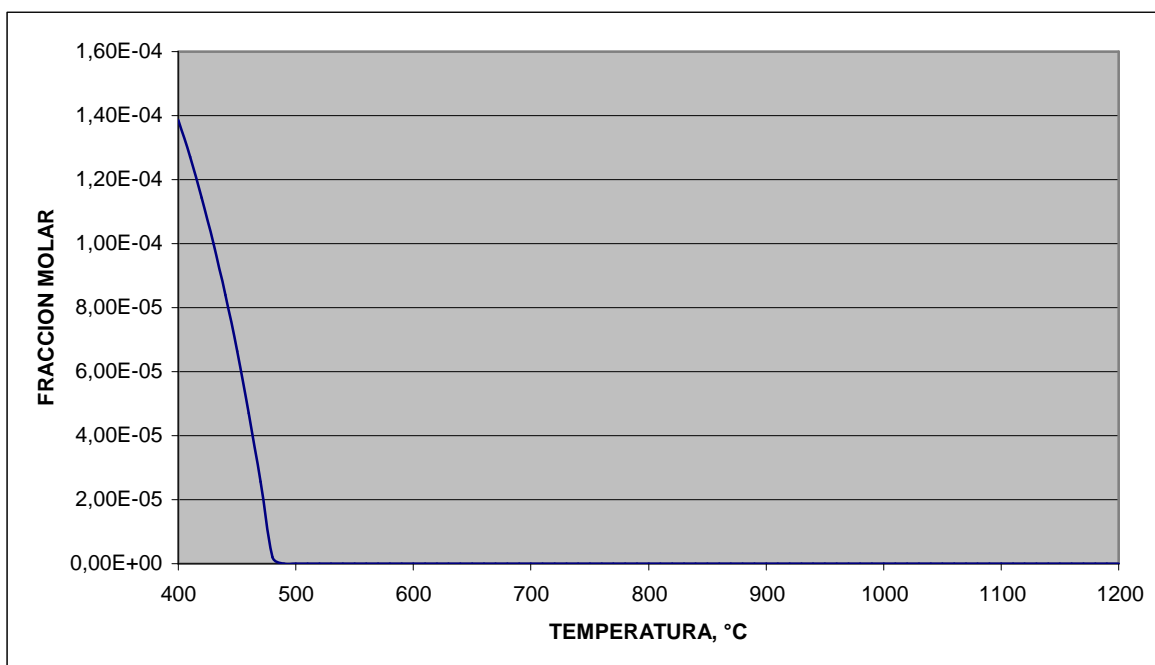


Fig. 3.7 Fração molar de M_6C em função da temperatura.

4.2 Caracterização microestrutural

A Fig. 3.8 mostra a microestrutura do material do anel II, tal como se observa no microscópio ótico, que consiste em ferrita e carbonetos dispersos. Essa condição microestrutural se corresponde num grau razoável com o estado F da classificação de Toft e Marsden (1961). A análise realizada no microscópio eletrônico de varredura permite resolver vestígios de carboneto laminar em áreas originalmente perlíticas; isto pode ser observado na Fig. 3.9.

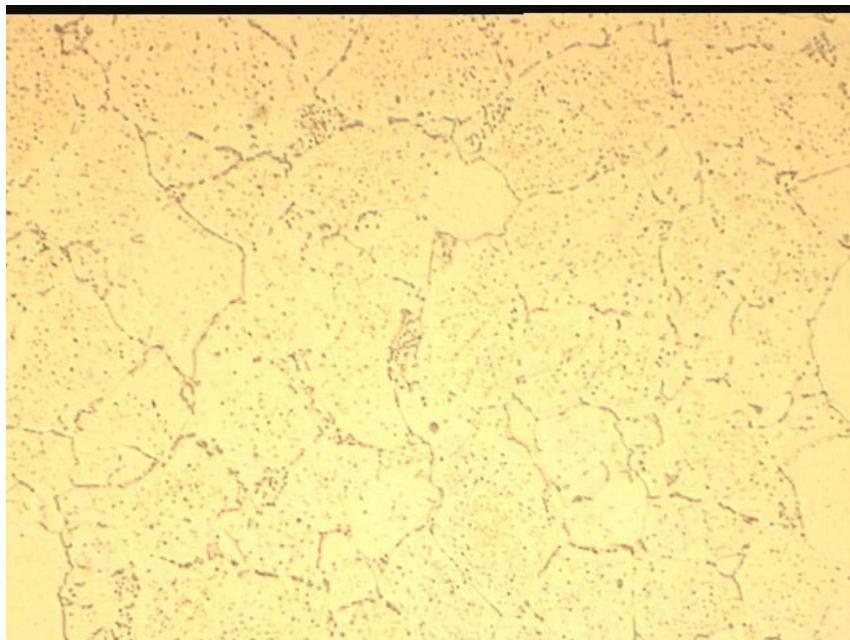


Fig. 3.8 Microestrutura do material do anel II tal como se observa no microscópio ótico; ferrita e carbonetos dispersos, 1000X.

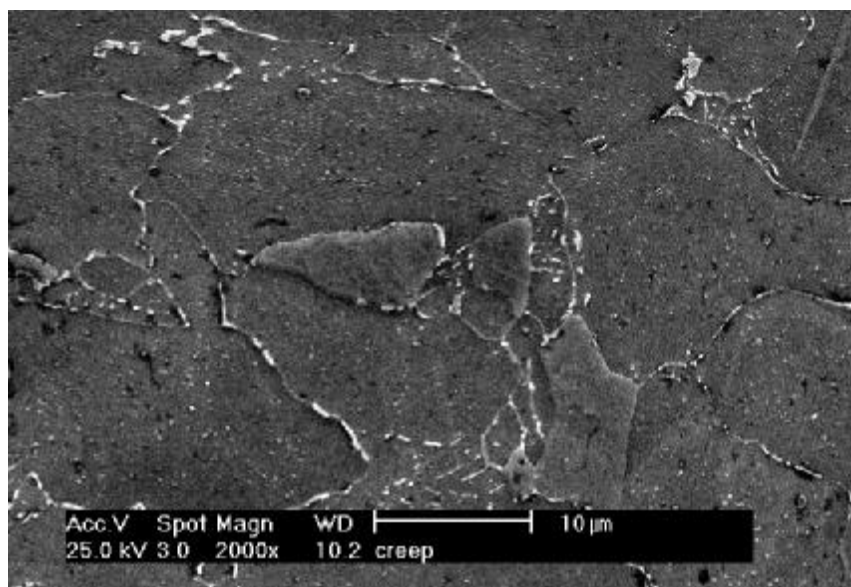


Fig. 3.9 Microestrutura do material do anel II tal como se observa no SEM; ferrita, carbonetos dispersos e vestígios de carboneto laminar em áreas originalmente perlíticas.

4.3 Análise por XRF

Foi feita a análise dos resíduos correspondentes à amostra IIA com um tubo de raios X com ânodo de Rh, sendo a intensidade de corrente 40 mA e a voltagem 50 kV. As Fig. 3.10 a) a 3.10 c) mostram os resultados obtidos.

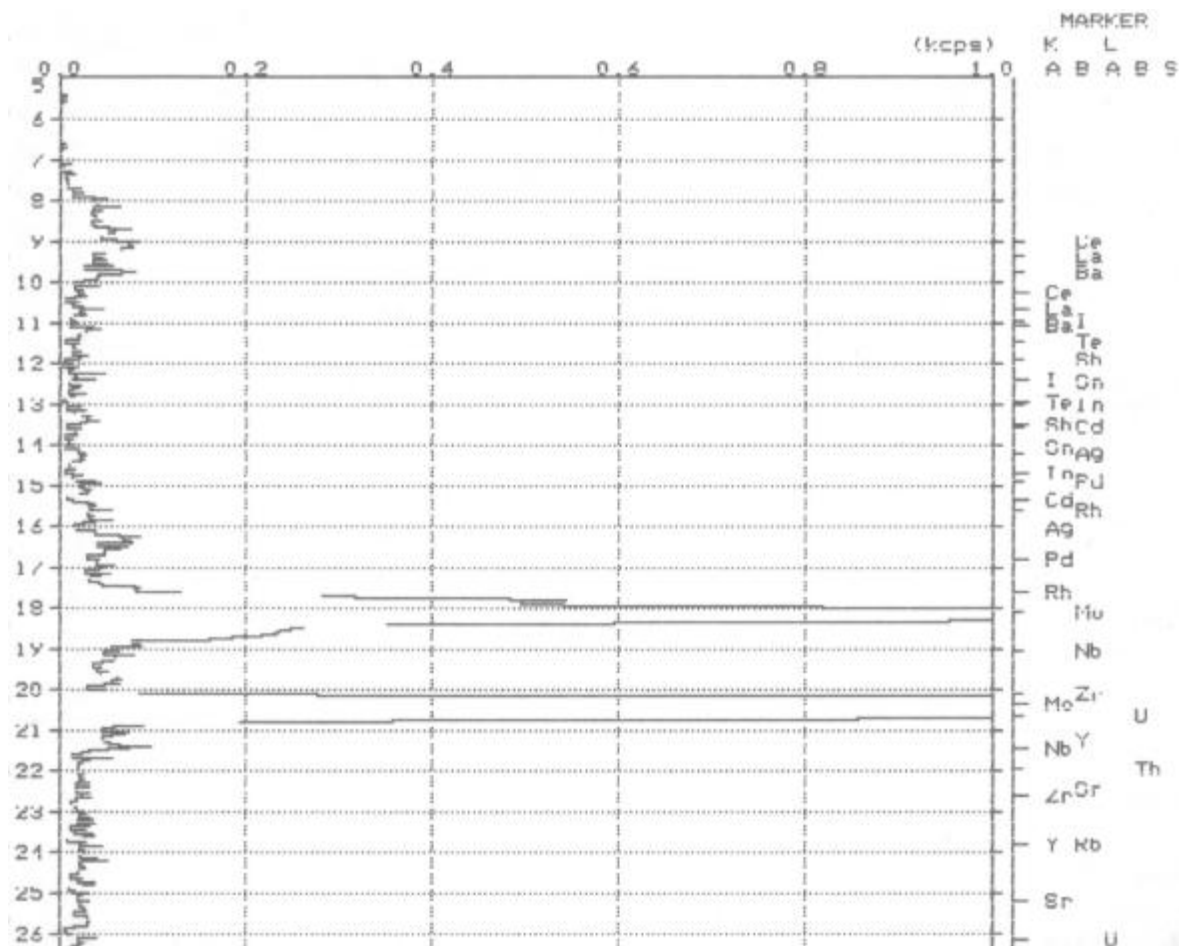


Fig. 3.10 a) Análise elementar da amostra IIA por XRF.

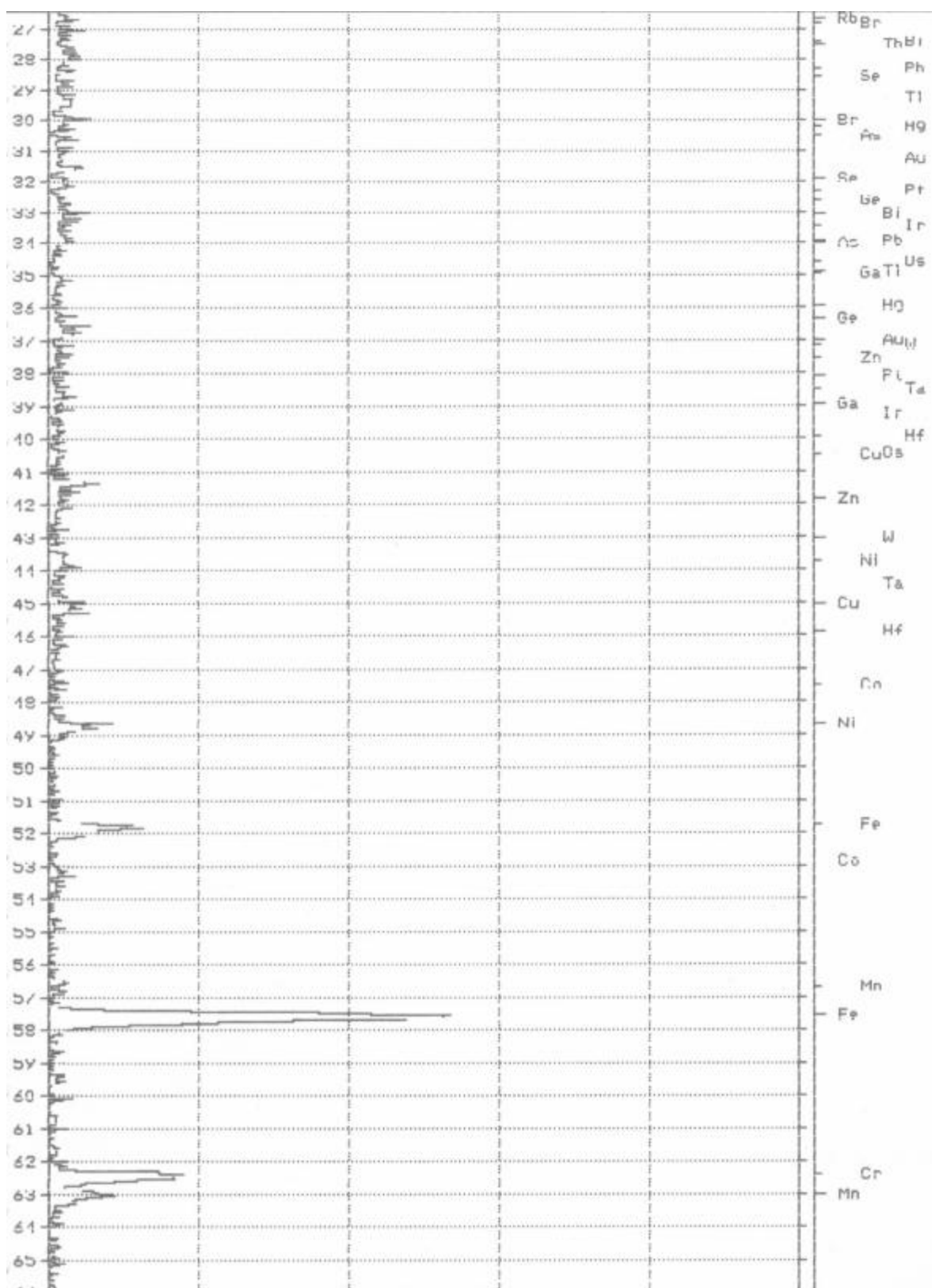


Fig. 3.10 b) Análise elementar da amostra IIA por XRF.

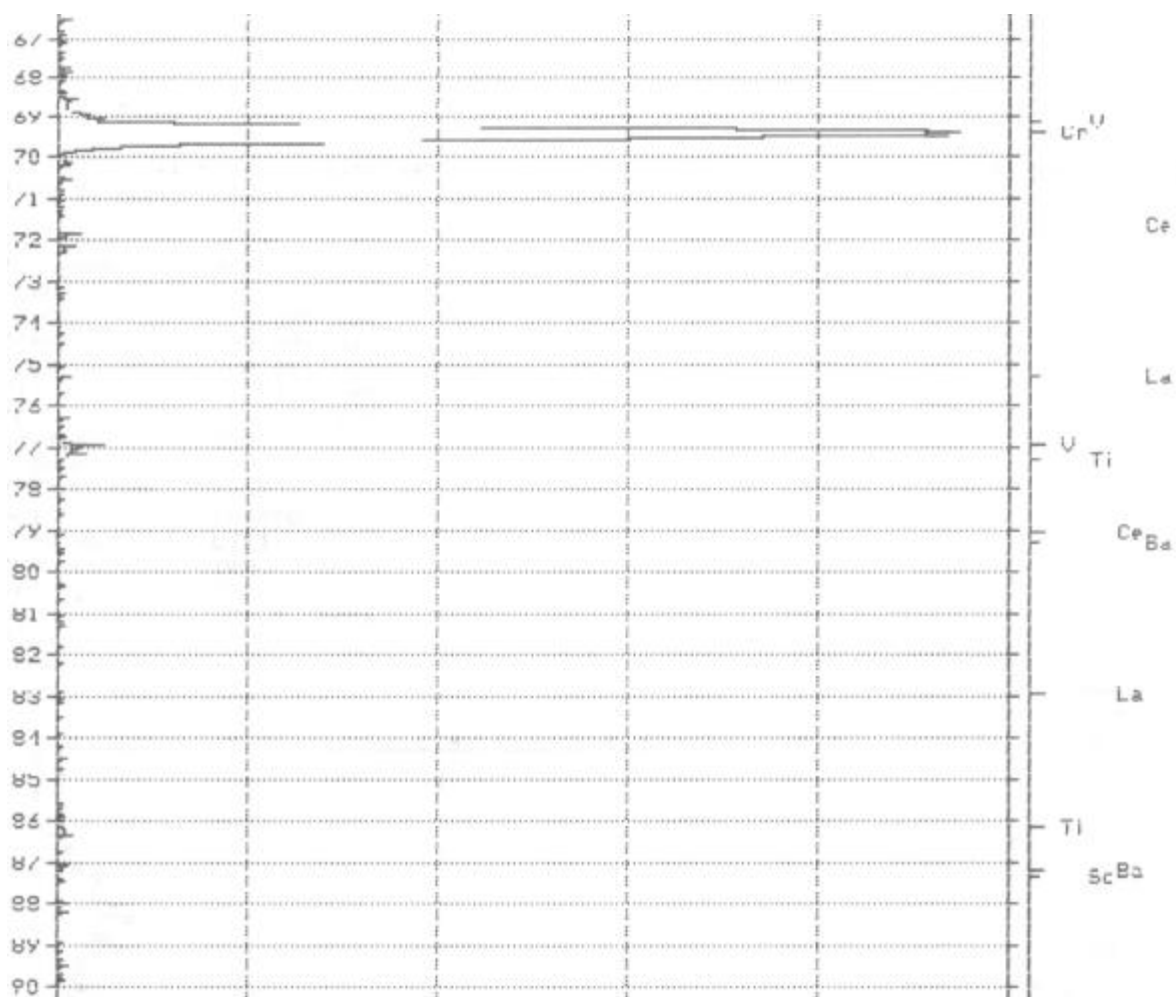


Fig. 3.10 c) Análise elementar da amostra IIA por XRF.

Foram identificadas as linhas espectrais correspondentes aos elementos identificados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Análise elementar da amostra IIA por XRF.

ELEMENTO	INTENSIDADE
Mo	MUITO INTENSA
Cr	INTENSA
Fe	INTENSIDADE MÉDIA
Mn	FRACA

Estes resultados indicam a existência de Mo, Cr e Fe em solução nos precipitados presentes na amostra IIA.

4.4 SEM dos precipitados

A amostra IIA foi recoberta com Au mediante o processo de sputtering. A Fig. 3.11 mostra o aspecto de alguns precipitados retidos no filtro e o possível ataque do mesmo por efeito da solução de HCl.

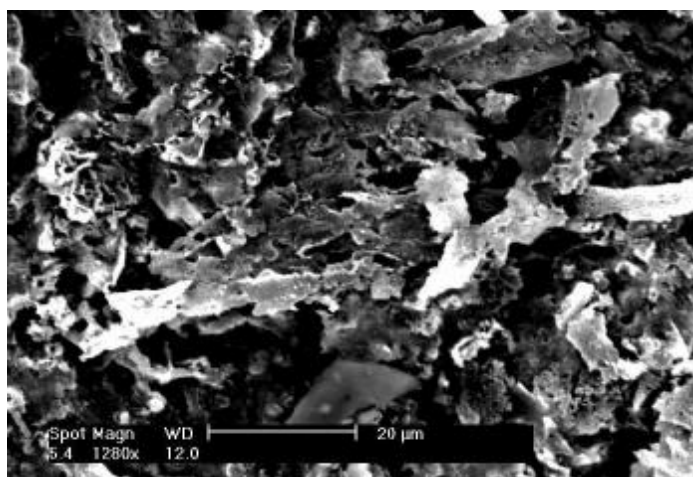


Fig. 3.11 Aspecto dos precipitados retidos no filtro da após da dissolução acida e filtragem (amostra IIA) tal como se observa no SEM.

A Tabela 3.5 mostra os resultados da microanálise realizada com EDS do precipitado indicado na Fig. 3.11 e também os resultados de composição química obtidos para o carboneto M_2C no aço 2,25Cr-1Mo (Peddle e Pickles, 2001).

Tabela 3.5 Resultados da análise química via EDS dos precipitados apresentados na Fig. 3.11.

FASE	% Cr	% Fe	% Mo	% Mn	% Si
M_2C	5,3 - 28,8	0,2 - 7,7	66,8 - 93,4	0,0 - 1,4	0,0 - 0,5
PRECIPITADO	10	3,5	70	0,0	16

A Fig. 3.12 mostra o espectro correspondente aos dados da Tabela 3.5.

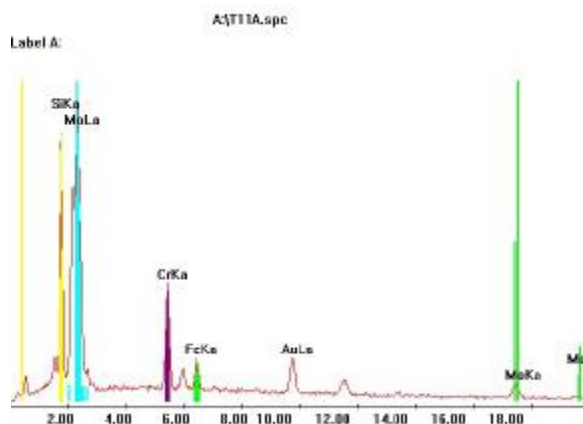


Fig. 3.12 Espectro do precipitado analisado por EDS; os resultados quantitativos são apresentados na Tabela 3.5.

4.5 Análise por XRPD

Foi feita a análise dos resíduos correspondentes às amostras IIA, IIB e IIC com um tubo de raios X com ânodo de Cu, sendo a intensidade de corrente 20 mA e a voltagem 40 kV. Adicionalmente, foi analisada uma amostra de filtro de membrana de PTFE para descartar o espectro gerado por este material no espectro obtido para a amostra IIC.

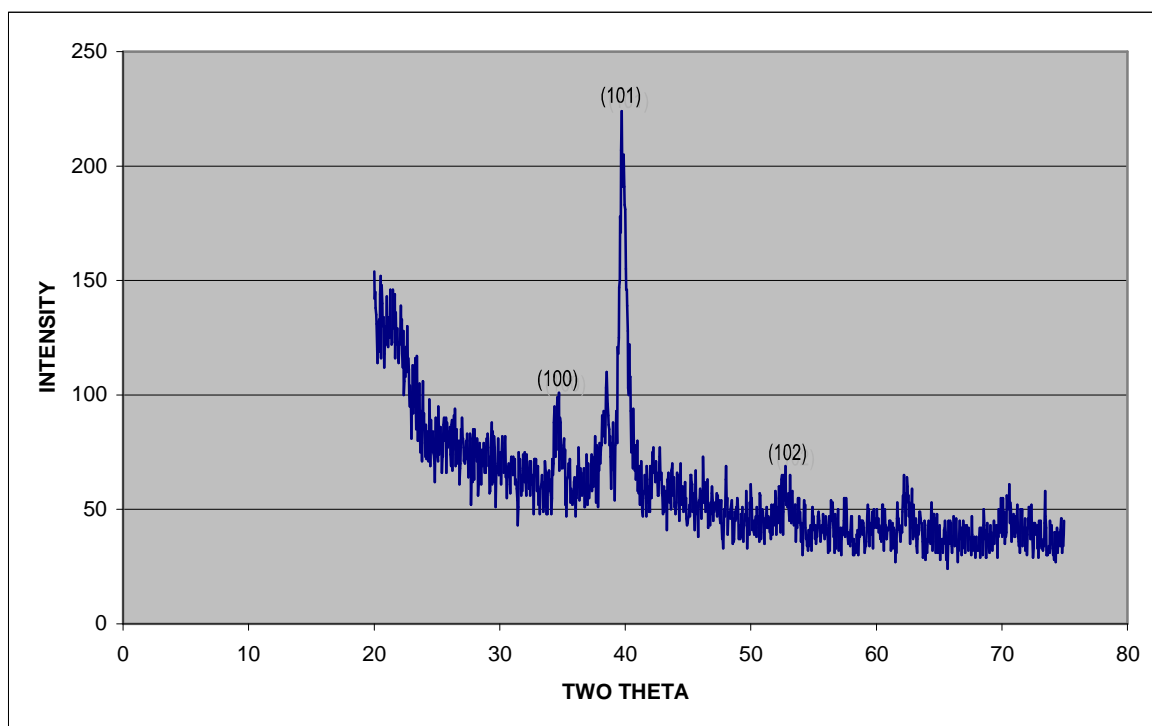


Fig. 3.13 Espectro de difração de raios X para amostra IIA.

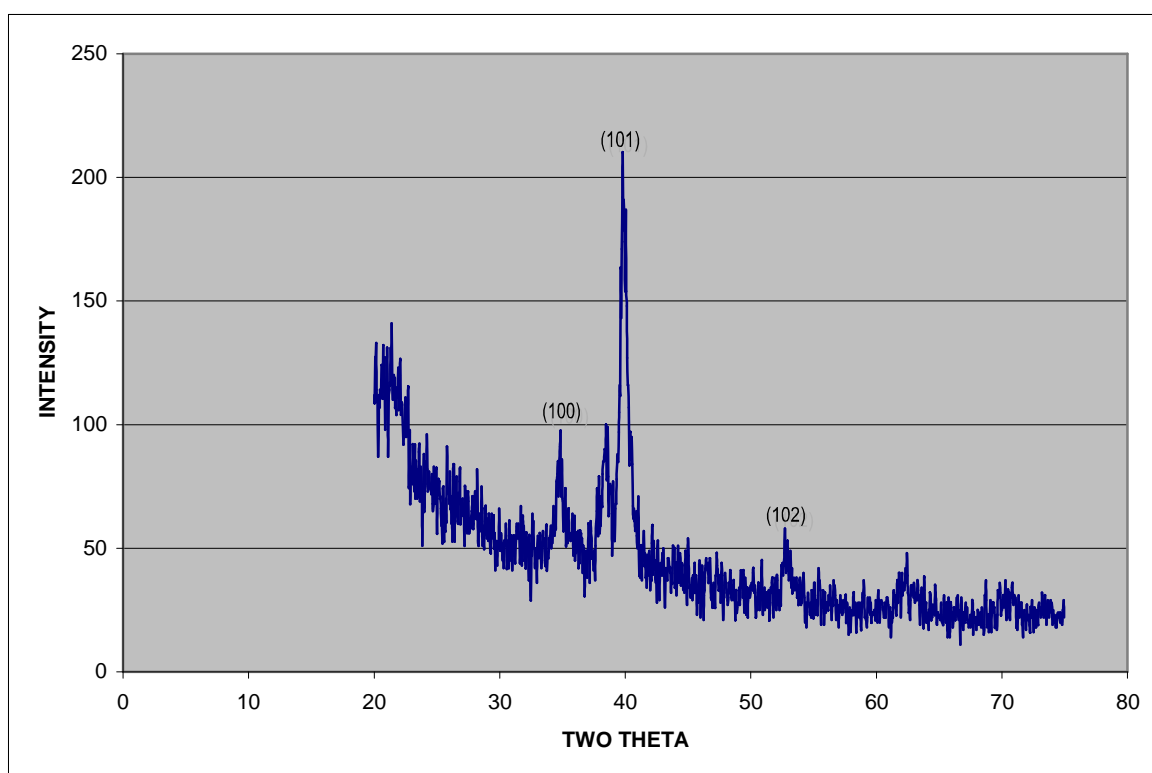


Fig. 3.14 Espectro de difração de raios X para amostra IIB.

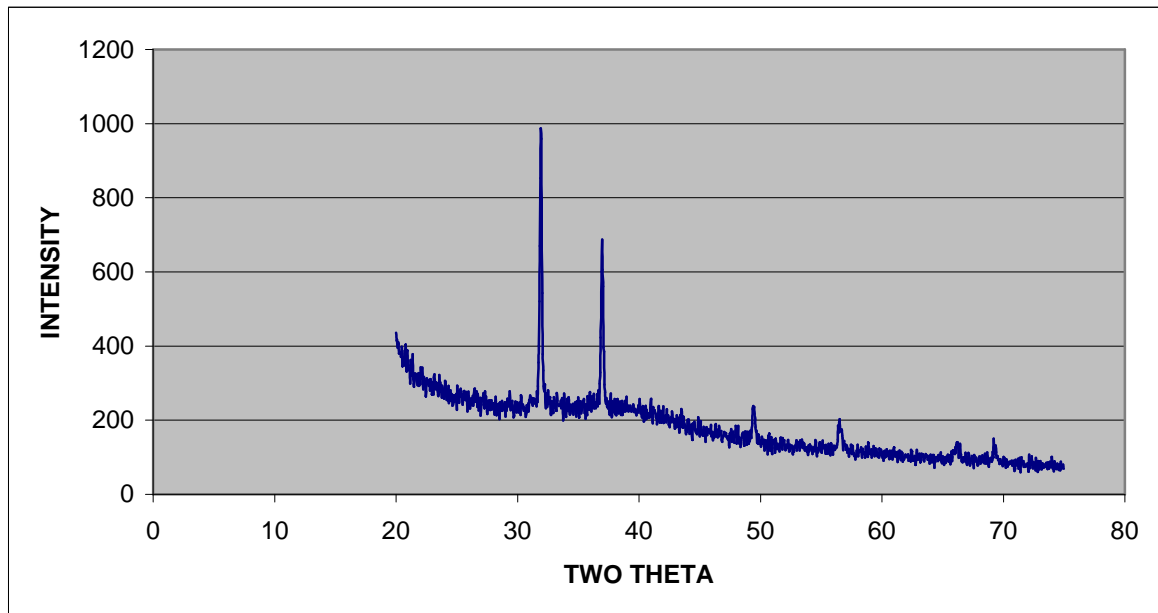


Fig. 3.15 Espectro de difração de raios X para amostra de filtro de membrana de PTFE.

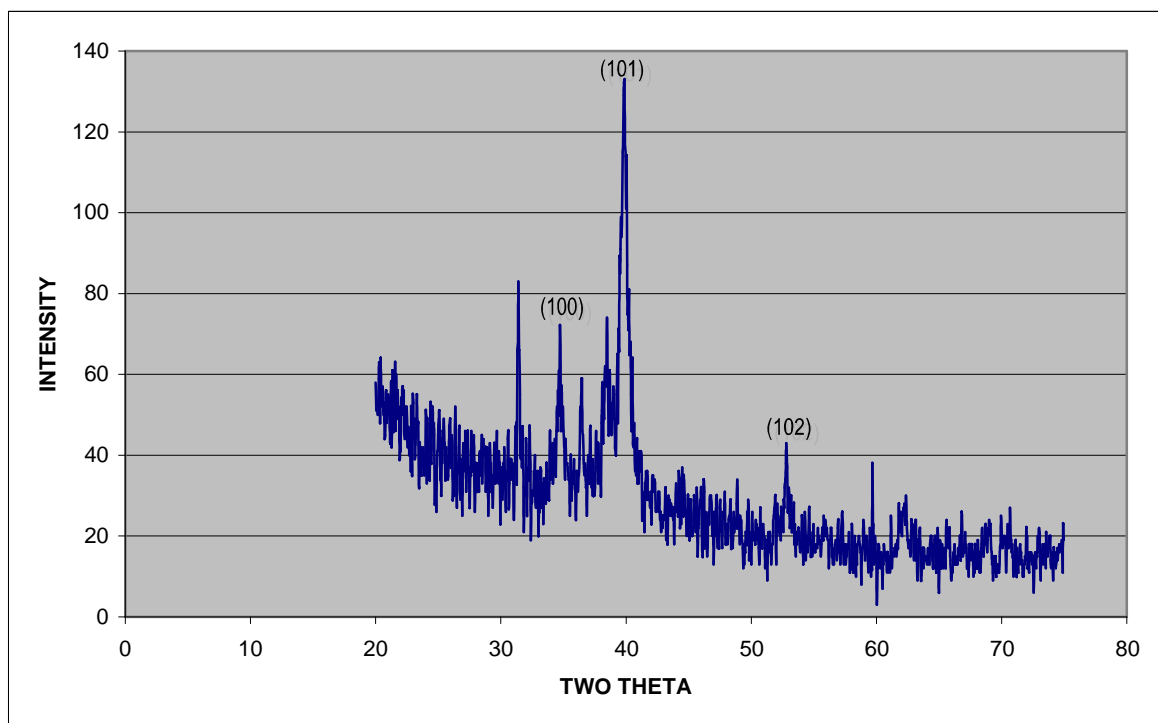


Fig. 3.16 Espectro de difração de raios X para amostra IIC.

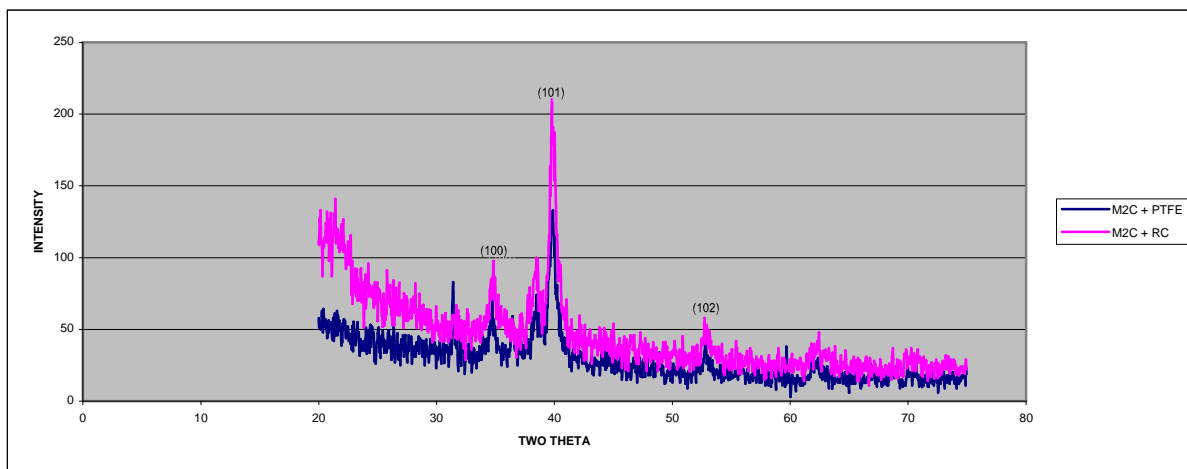


Fig. 3.17 Espectro de difração de raios X para amostra IIB ($M_2C + RC$) e para amostra IIC ($M_2C + PTFE$)

A Tabela 3.6 apresenta o resumo das características das diferentes amostras obtidas do anel II para as análises por XRPD.

Tabela 3.6 Resumo das características das diferentes amostras obtidas do anel II para as análises por XRPD.

AMOSTRA	MATERIAL FILTRO	PESO DOS CAVACOS, g	QUANTIDADE ANALIZADA POR XRPD, mg
IIA	RC	3	2,247
IIB	RC	6	5,508
IIC	PTFE	6	5,359

A Tabela 3.7 apresenta o resumo de variáveis e posições 2θ utilizadas para a identificação do único carboneto encontrado nas diferentes análises de XRPD. As posições se correspondem num grau razoável com as indicadas para o carboneto Mo_2C no arquivo PDF 35-0787 do banco de dados do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Tabela 3.7 Resumo de variáveis e posições em 2θ utilizadas para a identificação nas diferentes análises de XRPD.

AMOSTRA	PASO	TEMPO	FAIXA	2θ (100)	I (100)	2θ (101)	I (101)	2θ (102)	I (102)
IIA	0,04°	2s/paso	20-75°	34,72	101	39,72	224	52,76	69
IIB	0,04°	4s/paso	20-75°	34,84	97	39,80	210	52,72	58
IIC	0,04°	4s/paso	20-75°	34,72	72	39,88	133	52,80	43

5.0 SUMÁRIO DAS DISCUSSÕES

O método de dissolução ácida permitiu a separação do carboneto M_2C da matriz ferrítica. Este carboneto pôde ser identificado posteriormente pela análise de XRPD. Durante muito tempo considerou-se o carboneto M_2C como o responsável, em grande parte, pela resistência à fluência de aços Cr-Mo de baixa liga (Hopkin and Jenkinson, 1964; Woodhead and Quarrell, 1965; Murphy and Branch, 1971; Mann et. al., 1995). Uma suposição razoável seria tentar relacionar a vida remanescente de fluência dos aços Cr-Mo de baixa liga com a quantidade de M_2C presente no mesmo. Com efeito, devido ao caráter metaestável do M_2C na faixa de temperaturas de serviço dos aços Cr-Mo de baixa liga, espera-se que sua quantidade diminua com o passar do tempo. A quantidade de M_2C poderia estar associada a algum parâmetro de seu espectro de difração de raios X, por exemplo, à intensidade máxima do mesmo. No entanto, ao comparar os resultados das análises das amostras IIA e IIB, não se observa uma clara relação entre a intensidade máxima em cada uma destas e a quantidade de M_2C presente nas amostras, Tabelas 3.6 e 3.7.

É de se esperar que no aço estudado a condição equilíbrio termodinâmico à temperatura de operação do reformador (500-550°C) tenha sido alcançada, devido a que este permaneceu nesta situação por um período de tempo muito longo. Os resultados do modelamento termodinâmico realizado com o aplicativo MT-DATA indicam que para a faixa de temperatura de 500-550°C as fases em equilíbrio deveriam ser ferrita e o carboneto $M_{23}C_6$, Fig. 3.6 e 3.7. No entanto, a análise experimental por XRPD demonstra que o carboneto M_2C é o único carboneto existente no material.

6.0 CONCLUSÕES

- 1) O método de dissolução ácida permitiu a separação do carboneto M_2C da matriz ferrítica no aço 1,25Cr-0,5Mo envelhecido em condições de fluência (500-550 °C durante aproximadamente 34 anos) no reformador. Posteriormente, este carboneto foi identificado por difração de raios X, sendo utilizado o método de pó, XRPD.
- 2) O M_2C foi o único carboneto identificado nas diferentes amostras de XRPD.
- 3) O modelamento com o aplicativo MT-DATA não pôde prever as fases presentes no aço estudado.
- 4) A intensidade máxima no espectro de difração do carboneto M_2C não poderia ser utilizada para avaliar a quantidade do mesmo, ao menos quando as quantidades de amostra analisada por XRPD são inferiores a 6 mg.

7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para futuros trabalhos a serem realizados são apresentados os seguintes pontos:

- 1) Aumentar a quantidade do material a ser analisada por XRPD.
- 2) Realizar uma comparação qualitativa dos resultados obtidos por XRPD com resultados obtidos por TEM.
- 3) Estudar o efeito do tempo e da temperatura de revenido nas características do espectro XRPD.

8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Andrews, K.W. and Hughes, H.; The Isolation, Separation, and Identification of Microconstituents in Steels, STP 393, ASTM, Philadelphia, 1966.

Avrami, M.; Journal of Chemical Physics, Vol. 8, 1940.

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

Bhadeshia, H.K.D.H.; Strang, A.; Gooch, D.J.; Ferritic Power Plant Steels: Remaining Life Assessment and Approach to Equilibrium, International Materials Reviews, Vol 43, N° 2, 1998.

Blum, W.; High Temperature Deformation and Creep of Crystalline Solids, Materials Science and Technology, 1993.

Cahn, J. W.; Acta Metallurgica Vol. 4, 1956.

Coble, R.L.; Journal of Applied Physic, 1963.

Da Andrade, E.N.; The Viscous Flow in Metals and Allied Phenomena, 1910, Proc. Roy. Soc, A84:1, 1910.

Dobrzanski, J. and Hernas, A.; Correlation Between Phase Composition and Life-Time of 1Cr-0,5Mo Steels During Long-Term Service at Elevated Temperatures, Journal of Materials Processing Technology, 1995.

Evans, R.W. and Wilshire, B.; Creep of Metals and Alloys, London, The Institute of Metals, 1985.

Evans, R.W. and Wilshire, B.; Introduction to Creep, London, The Institute of Materials, 1993.

Fernandes, M., Cheung, N. and García, A.; Investigation of nonmetallic inclusions in continuously cast carbon steel by dissolution of the ferrite matrix, Materials Characterization, Vol. 48, 2002.

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

Garofalo, F.; Fundamentals of Creep and Creep-Rupture in Metals, New York, Macmillan Series in Materials Science, 1965.

Herring, C., Journal of Applied Physics, 1950, (21), 437.

Hopkin, L.M.T., and Jenkinson, E.A.; Journal of the Iron and Steel Institute, Vol. 202, 1964.

Lifshitz, I.M. and Slyozv, V.V.; Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 19, 1961.

Mann, S.D., McCulloch, D.G. and Muddle, B.C.; Metallurgical and Materials Transactions A, Vol 26A, 1995.

Metals Handbook; Vol 1, 10th Ed., ASM, 1990.

Monkman, F.C. and Grant, N.J.; Proceedings ASTM, (56), 593, 1956.

Murphy, M.C. and Branch, G.D.; Journal of the Iron and Steel Institute, Vol. 201, 1971.

Nabarro, F.R.N.; Report on Conference on Strength of Solids, Physical Society, London, 1948.

Neubauer, B. and Wedel, U.; Rest Life Estimation of Creeping Components by Means of Replicas, in Advances in Life Prediction Methods, Woodford D.A. and Whitehead J.R., Ed., p. 307-314, New York, ASME, 1983.

Norton, F.H.; The Creep of Steel at High Temperature, McGraw-Hill, New York, 1929.

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

Rivera, P.; Kinetics of Precipitation Reactions, Ph.D. Thesis, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, U.K., 2002.

Robson, J.D.; Modelling of Carbide and Laves Phase Precipitation in 9-12% Chromium Steels, Ph.D. Thesis, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, U.K., 1996.

Robson, J.D. and Bhadeshia, H.K.D.H.; Modelling precipitation sequences in power plant steels Part 1 - Kinetic theory, Materials Sciences and Technology, Vol. 13, 1997.

Sourmail, T.; Simultaneous Precipitation Reactions in Creep-Resistant Austenitic Stainless Steels, Ph.D. Thesis, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, U.K., 2002.

Tachibana, Y. and Iyoku, T.; Structural design of high temperature metallic components, Nuclear Engineering and Design, 233, 2004.

Toft, L.H. and Marsden, R.A.; The structure and properties of 1Cr-0,5Mo steel after service in CEGB power stations, Special Report of the Iron and Steel Institute, 1961.

Viswanathan, R.; *Damage Mechanisms and Life Assessment of High-Temperature Components*, ASM, 1989.

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

Wagner, C.; *Zeitschrift Elektrochemie*, Vol. 65, 1961.

Zener, C.; *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, Vol. 167, 1946.