

# Metodologia para Avaliação da Vida Residual de Aços Utilizados em Usinas Termelétricas

Heloisa Cunha Furtado<sup>1</sup>, Gláucio Rigueira<sup>1</sup>, Mauricio Barreto Lisboa<sup>1</sup> e João Valeriano de Camargos<sup>2</sup>

**Resumo** – Os aços Cr-Mo são largamente usados nas indústrias petroquímicas e nas usinas de geração elétrica em forma de tubulações, vasos de pressão e partes estruturais, em aplicações que envolvem exposição a altas temperaturas, nas quais se requer resistência à fluência, promovida pelas adições de Mo e Cr, e a melhora da resistência à corrosão, promovida pelo Cr. Como todos os materiais, os aços Cr-Mo se degradam ao longo do tempo em função da temperatura e tensão de serviço. O principal mecanismo de degradação destes aços, em função de sua aplicação em altas temperaturas, é a fluência, que se manifesta inicialmente pela esferoidização e evolução dos carbonetos precipitados. O presente trabalho apresenta uma metodologia para avaliação da vida residual de aços utilizados em caldeiras e tubulações de geração termelétrica, baseada na seqüência de precipitação de carbonetos.

**Palavras-chave** – Aços ferríticos, avaliação de integridade estrutural, usinas termelétricas.

## I. INTRODUÇÃO

As estimativas de danos acumulados e vida residual têm se tornado de grande importância nos últimos anos, a partir da necessidade de se assegurar a operação com baixo risco e de se reduzir as paradas para inspeção e manutenção e os custos de extensão da vida das plantas industriais. Este quadro é reforçado pela iniciativa atual em se desenvolver normas para avaliação de equipamentos em serviço pela ASME, API e outras associações e entidades normativas. Essas estimativas incorporam procedimentos de inspeção utilizando uma abordagem probabilística. Entretanto, a precisão em prever a extensão do dano por fluência é limitada. Na realidade, as técnicas de extrapolação comumente utilizadas para estimar a vida residual para os aços Cr-Mo baseadas na extrapolação dos dados de tensão de fluência podem incorrer em erros de uma ordem de magnitude ou mais.

Os aços ferríticos são utilizados nas plantas de geração termelétricas nas caldeiras e turbinas, nas usinas petroquí-

micas e químicas nos fornos, vasos de pressão e tubulações em geral. Sua aplicação envolve tipicamente altas temperaturas para as quais é necessária resistência à fluência, promovida pela adição de molibdênio e cromo, e resistência à corrosão, promovida pela adição de cromo. Para entender os requisitos atuais de plantas mais eficientes operando sob temperaturas e pressões mais altas, elementos de liga como nióbio, vanádio, titânio, tungstênio e cobalto, são usados. Os aços-liga mais tradicionais como 1Cr-0,5Mo e 2,5Cr-1Mo, que foram usados por muitos anos em geradores de vapor e plantas petroquímicas, sofreram modificações recentes com a introdução de aços cromo-molibdênio contendo de 9 a 12% de cromo. Esses aços alta-liga são mais adequados para o uso em operação envolvendo altas temperaturas.

Como todos os materiais, as propriedades mecânicas dos aços Cr-Mo mudam com o tempo em função da temperatura e da tensão. Essas alterações são particularmente importantes no caso da fluência. As evidências de mudanças e degradação de propriedades aparecem de duas formas distintas: primeiro, há transformação e precipitação de carbonetos da microestrutura original, que pode ser na forma de martensita revenida e bainita ou perlita e ferrita, dependendo do tratamento térmico, que pode ser de têmpera e revenimento ou normalização. Em seguida, em estágios avançados de degradação, pode ser detectada a presença de vazios e microtrincas. É, portanto, importante conhecer a seqüência de precipitação e qualquer outra mudança microestrutural que ocorra em alta temperatura ou sob influência de tensão aplicada nessas ligas.

O setor de geração de energia brasileiro se utiliza largamente destes aços em suas usinas e foi pioneira no Brasil na aplicação das técnicas de avaliação de integridade estrutural para segurança de operação e previsão da vida remanescente. Para tal, utiliza técnicas e procedimentos consagrados internacionalmente. Entretanto, a validade destas técnicas vem sendo questionada para o caso dos aços ferríticos cromo-molibdênio. Em nível microscópico, há ainda considerável incerteza concernente ao processo de acumulação de danos. A visão tradicional tem sido a de que a acumulação de danos nos contornos de grão conduz à formação de vazios, os quais se juntam para formar microtrincas. Entretanto, essa visão tem se mostrado equivocada para os aços Cr-Mo, nos quais ocorre decoesão dos carbonetos nos contornos de grão [1] a [3]. Isso coloca em dúvida vários procedimentos teóricos desenvolvidos, baseados na teoria tradicional de formação de vazios. Além disso, Le May e Furtado [4] demonstraram que a morfologia da formação de carbonetos nos aços Cr-Mo

---

<sup>1</sup> Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do Programa de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico do Setor de Energia Elétrica regulado pela ANEEL e consta dos Anais do V Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica (V CITENEL), realizado em Belém/PA, no período de 22 a 24 de junho de 2009.

H. C. Furtado, G. Rigueira e M. B. Lisboa trabalham no CEPEL 1 (e-mails: [heloisa@cepel.br](mailto:heloisa@cepel.br), [glaucio@cepel.br](mailto:glaucio@cepel.br), [mbl@cepel.br](mailto:mbl@cepel.br)).

J. V. Camargos trabalha na Eletronorte 2 (e-mail: [valeriano@eln.gov.br](mailto:valeriano@eln.gov.br))

não é a única forma de medição de danos. Também foi demonstrado que a dureza e o dano microestrutural pode variar através da espessura da parede de um tubo sob fluência [4] e [5].

O CEPEL desenvolveu, em conjunto com as empresas do setor elétrico que possuem geração térmica, um projeto utilizando metalografia de campo e dureza para previsão de vida residual aços ferríticos Cr-Mo. Concluiu-se, entretanto, que estas técnicas resultam em previsões muito conservadoras. Foi identificado também que a seqüência de precipitação de carbonetos configurava-se como um caminho menos conservador para a avaliação de danos estruturais e, portanto, deveria ser estudada.

O projeto “*Estimativa da vida remanescente de aços ferríticos tomando como base a seqüência de precipitação de carbonetos*”, que consta do Programa Eletronorte de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico – PEPD do ciclo de 2003/2004, identificado na ANEEL pelo número 0372-077/2004, resultou de um desenvolvimento conjunto entre CEPEL e Eletronorte e teve como objetivo desenvolver uma metodologia inédita no sentido de prever o grau de degradação destes aços em serviço e a sua conseqüente vida remanescente baseado na seqüência de precipitação de carbonetos. Pretende-se, com este método, reduzir os custos de inspeção e manutenção e aumentar a segurança na operação destas unidades industriais.

## II. DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA

### A. Metodologia Experimental

O material usado no presente projeto foi o aço ASTM A335, com a composição química mostrada na Tabela I, fornecido na forma de chapa. A microestrutura na condição como recebido é apresentada na figura 1, mostrando que o material foi temperado e revenido.

Tabela I. Composição química do aço 9Cr-1Mo (percentagem em peso).

Elemento químico	Percentagem em peso
C	0,12
Mn	0,52
Ni	0,20
Cr	8,57
Mo	0,92
Si	0,33
Cu	0,16
Al	<0,1
V	0,226
Nb	0,083
N	464 ± 11 ppm
P	0,008
S	0,005

O ensaio de fluência é executado pela aplicação de uma carga uniaxial constante a um corpo de prova de mesma geometria dos utilizados no ensaio de tração, a uma temperatura elevada (acima da homóloga) e constante. As deformações que ocorrem no corpo de prova são medidas em função do tempo de realização do ensaio e indicadas na forma de uma curva de fluência ou uma curva deformação ( $\epsilon$ ) versus tempo. Os desenhos esquemáticos dos corpos de prova utiliza-

dos nos ensaios de fluência são apresentados nas figuras 2 a 5.

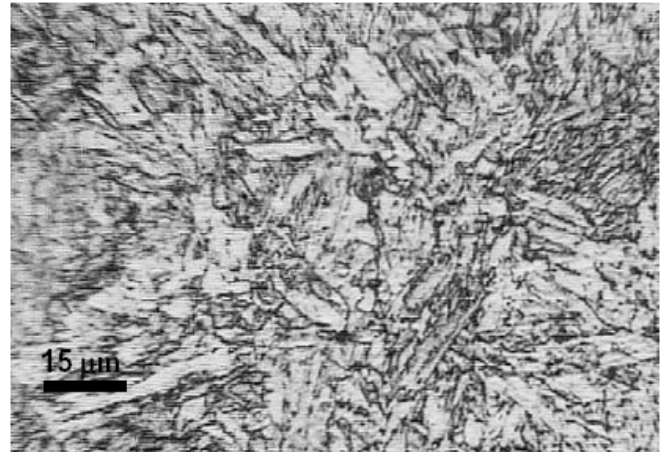


Figura 1. Microestrutura do aço 9Cr-1Mo como recebido, com ataque por picral, mostrando martensita revenida.

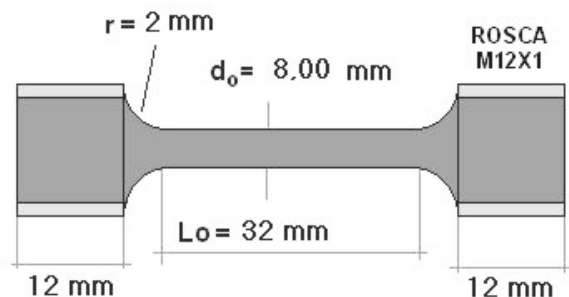


Figura 2. Corpo de prova convencional utilizado nos ensaios executados.

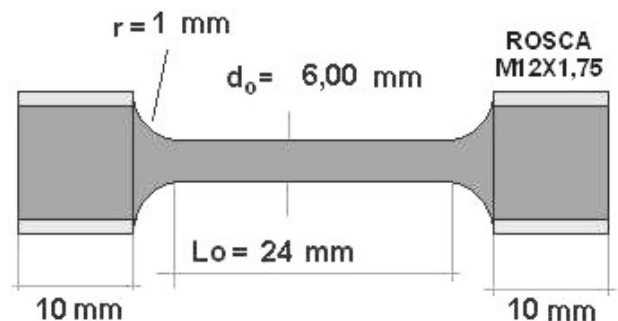


Figura 3. Corpo de prova convencional reduzido utilizado nos ensaios executados

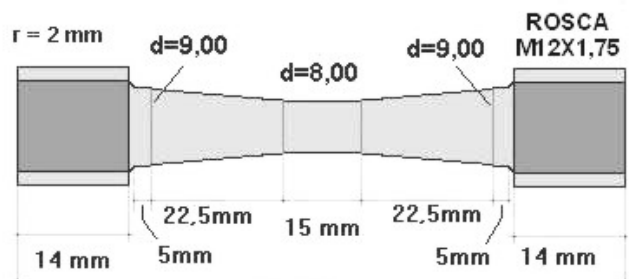


Figura 4. Corpo de prova cônico utilizado nos ensaios executados.

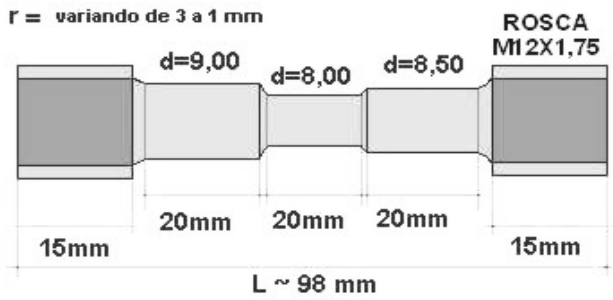


Figura 5. Corpo de prova em degraus utilizado nos ensaios executados.

O corpo de prova apresentado nas figuras 2 e 3 são corpos de prova tradicionais de fluência previsto na Norma ASTM A 370 [6]. Os corpos de prova apresentados nas figuras 4 e 5 foram desenvolvidos especialmente para o presente estudo e objetivam atingir diferentes níveis de tensão ao longo do mesmo corpo de prova.

O objetivo, nesta série de amostras, foi o estudo da evolução dos precipitados em função do tempo de exposição (diferentes níveis de carregamento) para uma mesma temperatura (566°C) considerando a composição química, a morfologia particular de cada tipo, os locais preferenciais de precipitação secundária e a identificação dos mesmos por EDS e difração de elétrons. A tabela II apresenta as condições de ensaio para cada uma das amostras utilizadas neste estudo.

Tabela II. Codificação das amostras e condições de ensaio do aço 9Cr-1Mo.

Tipo do corpo de prova	Código das amostras	Temperatura de ensaio (°C)	Tensão de ensaio (MPa)
Convencional	PP/05	566	230
	PP/04	566	210
	PP/06	566	190
	PP/03	566	175
Cônico	PC/05	566	230
	PC/02	566	210
	PC/01	566	190
	PC/04	566	190
	PC/03	566	175
Em degraus	PD/05	566	230
	PD/02	566	210
	PD/01	566	190
	PD/04	566	190
	PD/03	566	175
Reduzido	Pp/02	566	230
	Pp/04	566	210
	Pp/08	566	190

Após a ruptura nos ensaios de fluência, uma metade de cada corpo de prova foi analisada metalograficamente. A metalografia de luz visível teve como objetivo verificar a degradação microestrutural do material, que geralmente ocorre através da esféroidização de carbonetos e pela formação de vazios de fluência. As metades dos corpos de prova foram cortados no sentido longitudinal, polidos e atacados quimicamente. Para os corpos de prova confeccionados com o aço 9Cr-1Mo utilizou-se o ataque Vilella composto de 5ml de HCl, 1g de ácido pícrico e 100 ml de etanol [7]. Todos os corpos de prova tiveram suas microestruturas fotografadas em microscópio ótico Richiert com aumentos de 275, 500,

715 e 1.000X em diferentes posições. Os corpos de prova convencionais e convencionais reduzidos foram analisados em 5 pontos situados na rosca, junto à rosca, na metade do corpo de prova, próximo à superfície no início da deformação plástica do corpo de prova e na ponta próximo à superfície de ruptura. Os corpos de prova cônicos foram analisados em 6 pontos situados na rosca, a 5 e 10 mm da rosca, no meio do corpo de prova, próximo à superfície no início da extricção e na ponta próximo à superfície de ruptura. Os corpos de prova em degrau foram analisados em 6 pontos situados na rosca, no centro do primeiro degrau, no centro do segundo degrau, no centro do terceiro degrau, próximo à superfície no início da extricção e na ponta próximo à superfície de ruptura.

Para a identificação dos carbonetos, amostras dos aços foram levadas para observação em microscópio eletrônico de transmissão (MET). Para tal, é necessária a técnica de extração de carbonetos, que consiste em realizar um polimento mecânico, seguido de ataque químico com ácido nítrico a 20%, com a finalidade de revelar a microestrutura do material. Em seguida, na superfície polida e atacada, é aplicada uma fina camada de carbono com espessura inferior a 1.000Å. Esta camada adere ao material de forma que, quando extraída, traz junto de si parte dos precipitados, que são arrancados do material. A camada de carbono precisa ser cortada em quadrados com estilete e mergulhada em uma solução de ataque metalográfico de reagente de Vilella (5ml de ácido clorídrico, 1g de ácido pícrico e 100ml de álcool etílico 95%). Após alguns minutos, as amostras são retiradas da solução de ataque e mergulhadas cuidadosamente em álcool etílico P.A. Assim, alguns fragmentos do filme de carbono despreendem-se da amostra trazendo os carbonetos aderidos. Os pedaços da película de carbono são literalmente pescados do recipiente utilizando-se uma rede de cobre de 400 mesh e 3mm de diâmetro. Dessa forma, obtêm-se os pedaços de filme que estavam flutuando no álcool. São esses fragmentos da película que são levados ao microscópio eletrônico de transmissão para que os precipitados aderidos a eles sejam observados.

No microscópio eletrônico de transmissão (MET), obtêm-se imagens de baixo aumento de uma determinada região em que se possa observar grande quantidade de precipitados. Em seguida, a partir dessa primeira imagem de baixo aumento, são adquiridas imagens de campos de precipitados com aumento de 30.000 vezes. Em cada campo de análise, os carbonetos precipitados são identificados por EDS pontual.

Os precipitados presentes em cada uma das amostras do aço 9Cr-1Mo, foram analisados por EDS. Foram realizados cerca de 50 espectros por tipo de precipitado de forma a estabelecer padrões para todos os precipitados presentes.

## B. Resultados Experimentais

A microestrutura da chapa de aço ferrítico 9Cr-1Mo na condição como recebida é martensítica, conforme apresentada na figura 1.

Os corpos de prova em degrau possibilitam uma análise do efeito da tensão sobre a microestrutura do material, uma vez que entre os degraus de uma mesma amostra o material foi submetido à mesma temperatura pelo mesmo período de tempo, mas com tensões diferentes. O efeito da tensão no

sentido de alterar a microestrutura não foi significativo com a observação com o microscópio de luz visível. Tanto na rosca, na qual a tensão aplicada é tomada como nula, como nos três degraus do corpo de prova com diferentes diâmetros e, portanto, tensões aplicadas de 138, 155 e 175MPa, não foram percebidas variações microestruturais nestes níveis de observação.

Foram analisadas as microestruturas ao longo de todos os corpos de prova cônicos. Nestes, o diâmetro, e conseqüentemente a tensão aplicada, varia continuamente ponto a ponto até atingir o diâmetro mínimo. Portanto, a tensão é máxima no centro do corpo de prova. Da mesma forma que nos corpos de prova em degrau, não foram verificadas variações da microestrutura ao longo do mesmo corpo de prova.

Por outro lado, os diferentes corpos de prova cônicos submetidos à mesma temperatura, mas tensões diferentes e, conseqüentemente, tempos de ensaios diferentes, apresentaram variações microestruturais. Quanto menor a tensão aplicada ao corpo de prova maior o tempo de ruptura e, portanto, por mais tempo o material permaneceu exposto à temperatura elevada, promovendo o coalescimento dos carbonetos preferencialmente em regiões de contornos. Assim, esse efeito é explicado pela variação no tempo de exposição do corpo de prova à temperatura de ensaio, já que se está considerando que a tensão não tem participação significativa nestas modificações microestruturais nestas condições.

Cabe esclarecer o que está sendo considerado como contornos neste estudo. No aço 9Cr-1Mo, estes podem ser a região do grão austenítico prévio ou as regiões limites entre os “pacotes” de martensita. Com o envelhecimento por longos períodos, vão se formando regiões ferríticas com baixas concentrações de precipitados, limitadas por interfaces nas quais estes coalescem. Estas interfaces são regiões limites de domínios cristalinos que se formam, neste caso, em função dos tratamentos de têmpera e revenido nos contornos de grão austenítico prévio e nos limites interpacotes da martensita.

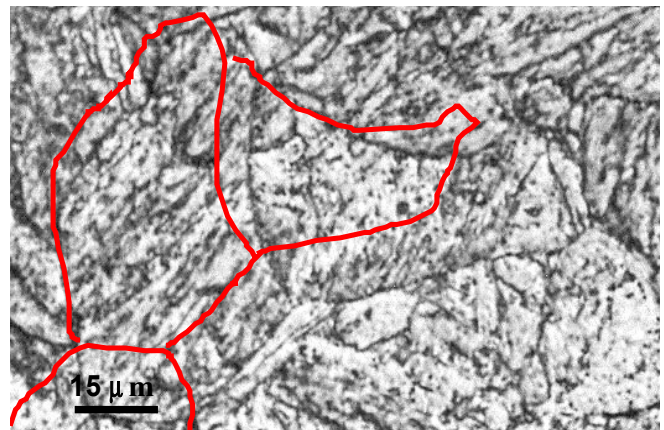
A figura 6 ilustra bem estes aspectos: em vermelho estão destacados os precipitados coalescidos alinhados em contornos que seriam do grão de austenita prévia e em azul os precipitados coalescidos alinhados em contornos que seriam correspondentes as regiões limites de “pacotes” de martensita. Nesta figura, pode-se ainda identificar, em verde, precipitados alinhados na região inter-ripas da martensita, que coalescem nos primeiros estágios do envelhecimento.

Kimura *et al* [8] também salientou este aspecto, destacando que a recuperação ocorre preferencialmente nos contornos da austenita prévia, onde observaram estas mudanças microestruturais no aço 9Cr-1Mo. Para tensões mais altas e tempos de ruptura menores que 10.000h, ocorre uma recuperação homogênea e progressiva da martensita revenida. Por outro lado, para tempos maiores que 10.000h na faixa de temperatura de 600 a 723°C, a recuperação microestrutural é observada preferencialmente nas vizinhanças dos contornos de grão da austenita prévia. Os resultados experimentais indicam que a microestrutura não homogênea que se forma no material durante a fluência pode acelerar a taxa de fluência. Mesmo que não se formem danos típicos de fluência, como cavidades, a taxa de fluência no estágio terciário é acelerada pela recuperação local da microestrutura.

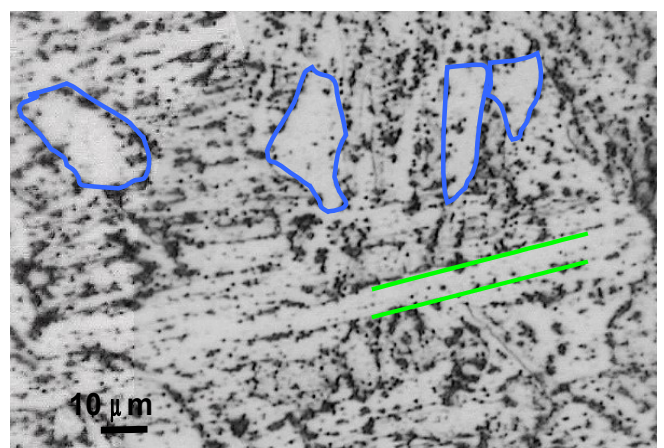
Figura 6 - Estrutura metalográfica dos corpos de prova cônicos ensaiados a 566°C e diferentes tensões: (a) PC/05, que rompeu após 90h submetida à tensão de 230MPa, aumento: 750X; (b) PC/03 que rompeu após 6.766h, submetida a 175MPa, aumento: 1.000X. O ataque químico utilizado foi o reagente de Vilella.

Cabe a ressaltar que o papel dos corpos de prova cônicos e em degraus no presente estudo é o mesmo. Em função da escassez de material para confeccionar um universo maior de corpos de prova, optou-se por projetos diferenciados de corpos de prova, que permitiam, na mesma temperatura, ensaiar o material sob diferentes tensões. No caso dos corpos de prova em degraus, as tensões se limitavam a três valores bem definidos, enquanto nos cônicos a tensão variava ponto a ponto ao longo do corpo de prova, sendo, entretanto, possível localizar com precisão apenas a tensão máxima aplicada na região central do corpo de prova. Entretanto, conforme constatado nos parágrafos anteriores, a análise da microestrutura do material com microscópio de luz visível não identificou alterações ao longo dos corpos de prova, mas sim entre amostras distintas submetidas a tensões diferentes e conseqüentemente tempos de ruptura distintos. Tal observação permite imputar as alterações microestruturais primordialmente ao binômio temperatura e tempo de exposição, sendo que este último é influenciado de maneira direta pela tensão aplicada.

Os corpos de prova convencionais foram submetidos ao ensaio de fluência na mesma temperatura de 566°C e diferentes tensões. Da mesma forma que no corpo de prova cônico, quanto menor a tensão aplicada ao corpo de prova maior o tempo de ruptura, permitindo inferir que o material permaneceu exposto por mais tempo à temperatura elevada, promovendo o coalescimento dos carbonetos nos contornos destacados acima.



(a)



(b)

A observação de réplicas no MET e a análise de dispersão de energia (EDS) mostraram que o material como recebido possui precipitados esféricos finamente dispersos de VC e (NbV)C juntos com precipitados maiores aleatoriamente distribuídos de  $M_7C_3$ . Estes são ilustrados na figura 7 e os espectros da análise por EDS desses carbonetos são mostrados na figura 8.

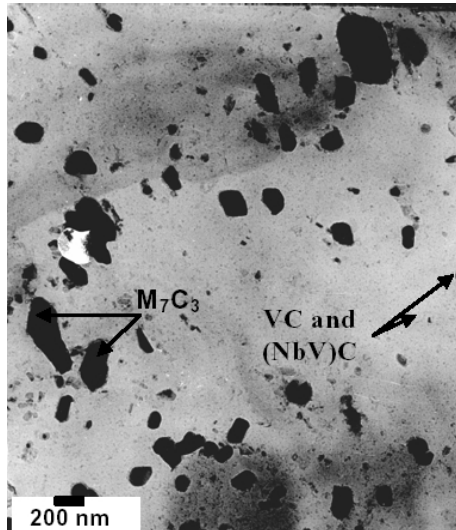


Figura 7. Imagem de réplica mostrando os carbonetos identificados no aço como recebido.

Foi realizada uma série de ensaios de fluência com as condições apresentadas na tabela II. Após os ensaios, as amostras foram analisadas por microscopia óptica e MET usando extrações de réplicas. Uma análise detalhada dos carbonetos precipitados foi realizada para se observar a morfologia e a distribuição dos mesmos. Suas composições foram confirmadas pelo EDS e pela análise de difração de elétrons.

Os mesmos carbonetos precipitados foram identificados após ensaios de fluência de curta duração em tempos até 381h, da mesma forma que foram vistos na condição como recebida. Para efeito de comparação, a figura 9 apresenta os carbonetos observados em MET da amostra que rompeu com 381 horas de ensaio.

Com tempos de ruptura maiores, o precipitado  $M_7C_3$  diminui em número e aumenta em tamanho, indicando coalescimento. Pequenas quantidades de  $M_6C$  foram detectadas com o tempo de 1.768h, sendo que sua quantidade aumenta com a elevação do tempo de ruptura em fluência. As figuras 10a e 10b ilustram os carbonetos presentes e suas morfologias para tempos de ruptura longos. O padrão de difração de elétrons é mostrado na figura 10c e a identificação positiva do carboneto  $M_6C$  no espectro de EDS da figura 11.

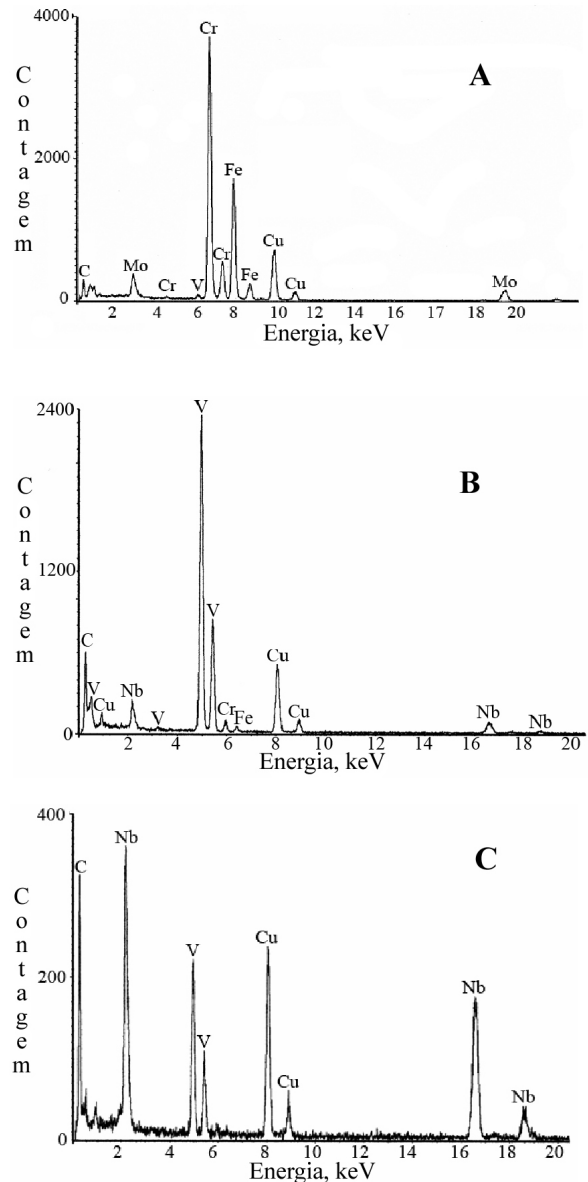


Figura 8. Espectros característicos de EDS dos carbonetos identificados no aço como recebido. (A)  $M_7C_3$ ; (B) VC; (C) (NbV)C.

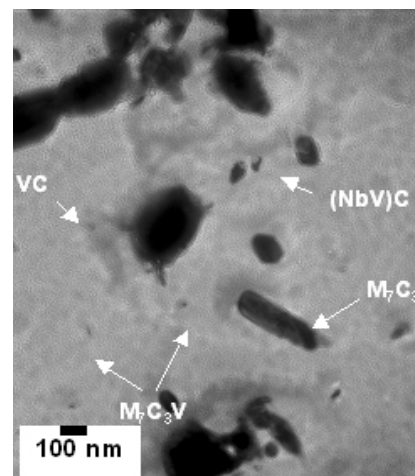
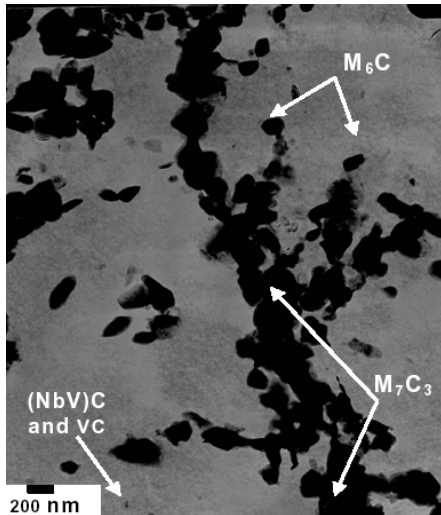
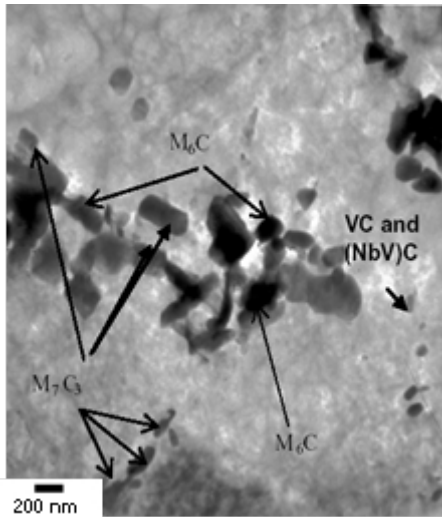


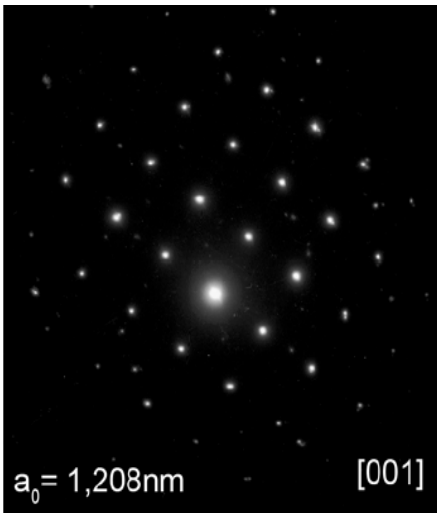
Figura 9. Carbonetos observados após ruptura por fluência em 381 horas a 566°C.



(A)



(B)



(C)

Figura 10. Carbonetos observados após ruptura por fluência a 566°C, (A) 5.127h, (B) 7.308h. A imagem (C) mostra o padrão de difração de elétrons do precipitado  $M_6C$ .

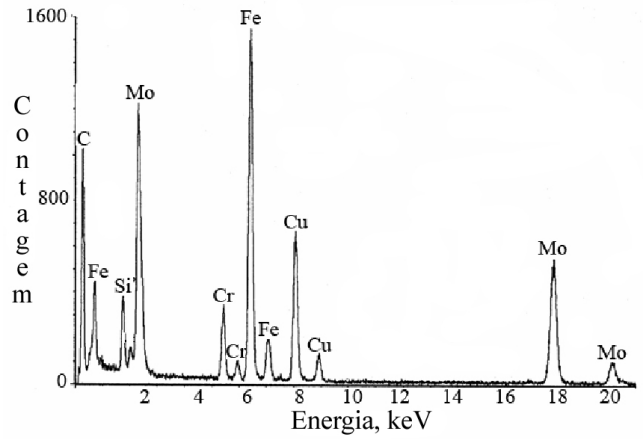


Figura 11 Espectro de EDS do precipitado  $M_6C$ , detectado após ensaio de fluência de longa duração.

### III. DISCUSSÃO

Para comparação, as figuras 12 a 16 apresentam os espectros característicos para cada tipo de precipitado que pode ser encontrado num aço Cr-Mo operando ou ensaiado sob regime de fluência.

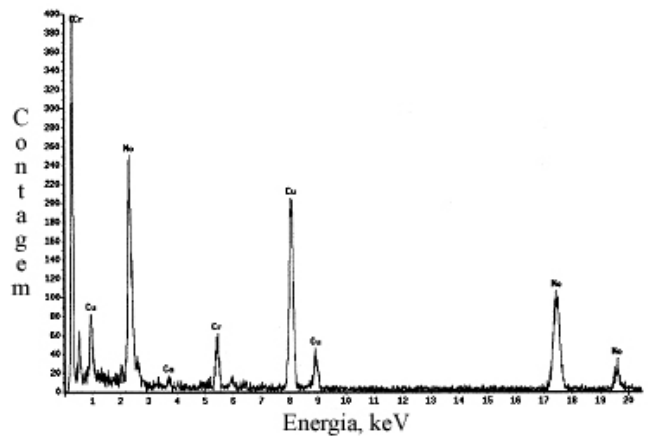


Figura 12. Espectro de EDS característico do precipitado  $M_2C$ .

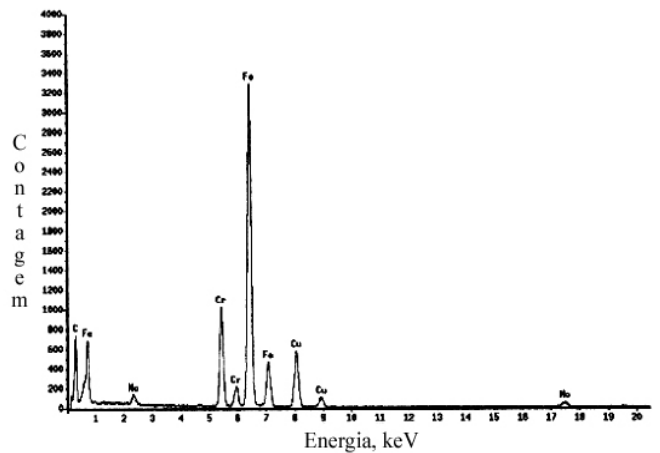


Figura 13. Espectro de EDS característico do precipitado  $M_3C$ .

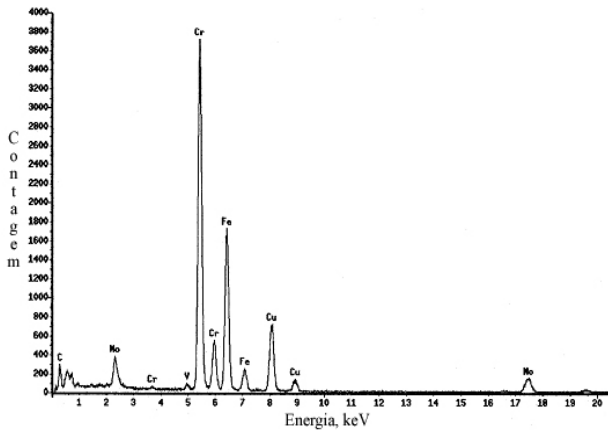


Figura 14. Espectro de EDS característico do precipitado  $M_7C_3$ .

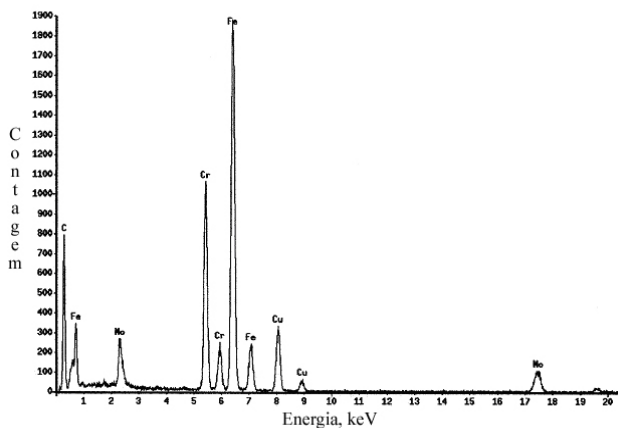


Figura 15. Espectro de EDS característico do precipitado  $M_{23}C_6$ .

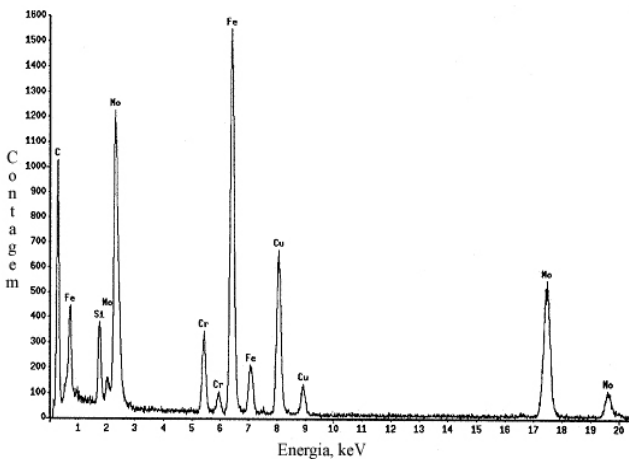


Figura 16. Espectro de EDS característico do precipitado  $M_6C$ .

Andrews e Hughes [9] e Baker e Nutting [10] observaram que, para aços Cr-Mo, os carbonetos podem precipitar na matriz durante o serviço em alta temperatura como produtos finais estáveis ou como estágios intermediários envolvendo os carbonetos  $M_2C$ ,  $M_3C$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$ .

As figuras 17 e 18 ilustram as seqüências de precipitação propostas por Andrews e Hughes [9] e Baker e Nutting [10], respectivamente, para aços Cr-Mo. As implicações das seqüências propostas não significam que cada fase é nucleada apenas pela fase anterior; é possível haver nucleação independente e haver duas ou mais fases simultaneamente por um tempo considerável. Além disso, nem todo estágio da se-

qüência de precipitação está presente em todos os aços Cr-Mo.

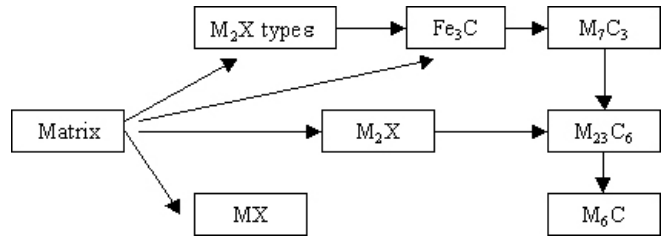


Figura 17. Seqüência de evolução de precipitados de acordo com Andrews e Hughes [9].

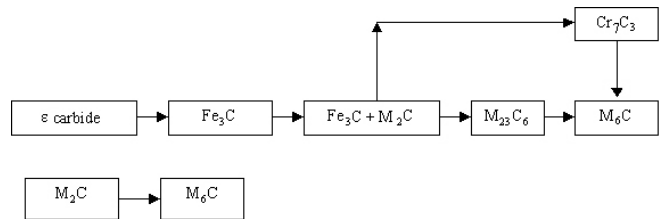


Figura 18. Seqüência de evolução de precipitados em aço Cr-Mo revenido e normalizado de acordo com Baker e Nutting [10].

Andrews e Hughes [9] sugeriram que a fase final estável seria provavelmente o  $M_6C$  formado do  $M_{23}C_6$  intermediário e que o  $M_7C_3$  se transformaria em  $M_6C$  passando pela fase intermediária  $M_{23}C_6$ . Baker e Nutting [10] também sugeriram que o  $M_6C$  seria a fase final estável no aço 2,25Cr-Mo envelhecido. Varin e Haftek [11] estudaram a seqüência de precipitação no aço 1Cr-0,5Mo ensaiado por tempos muito longos ( $1,05 \times 10^5$  e  $1,22 \times 10^5$  h) sob  $520^\circ\text{C}$  e concluíram que o aumento na precipitação de  $M_6C$  após  $1,22 \times 10^5$  h pode ser um fator importante na estimativa de vida residual. A seqüência de precipitação observada por Varin e Haftek se encontra na figura 19, com a precipitação final incluindo simultaneamente  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$ .

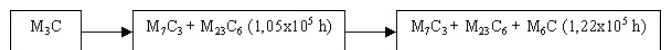


Figura 19. Seqüência de evolução de precipitados observada por Varin e Haftek [11].

Yang *et al* [12] estudaram a evolução de carbonetos em tubos de aço 2,25Cr-1Mo em três condições: como recebida e após 5 e 18 anos de operação a  $542^\circ\text{C}$ . Eles concluíram que a precipitação final de equilíbrio era  $M_{23}C_6$ . O  $M_6C$ , previsto pela teoria de acordo com Andrews e Hughes [9], Baker e Nutting [10] e Varin e Haftek [11], como sendo o último carboneto a ser formado, não foi identificado. A observação de Yang *et al* [12] está de acordo com os resultados de Das e Joarder para o aço 5Cr-1Mo [13].

No presente trabalho, que usou ensaios de fluência em tempos pequenos e médios para avaliar o comportamento do aço 9Cr-1Mo, o  $M_2C$  e o  $M_3C$  não foram observados na condição como recebida. O  $M_7C_3$  foi identificado em todas as amostras, enquanto o  $M_{23}C_6$  não foi observado em nenhuma condição, e o precipitado  $M_6C$  foi identificado em amostras expostas a  $566^\circ\text{C}$  para tempos de aproximadamente 1.700h.

O nióbio e o vanádio são fortes formadores de carbonetos, permitindo que o molibdênio permaneça em solução sólida,

mantendo a resistência mecânica. Os precipitados VC e (NbV)C estiveram presentes no aço como recebido e em todas as amostras ensaiadas em fluência. Não foi observado nenhum forte coalescimento de precipitados à base de Nb e V, o que está de acordo com a literatura [14-16], indicando a estabilidade destes carbonetos em temperaturas até 600°C, acima da qual há coalescimento. Considerando a estabilidade dos precipitados VC e (NbV)C sob elevadas temperaturas e a conseqüente restrição da movimentação de discordâncias, a degradação microestrutural durante a fluência de aços-liga que os contêm ocorre lentamente, mantendo relativa resistência em alta temperatura, promovendo vida mais longa ao material. Os espectros característicos do (NbV)C e do VC, respectivamente, são apresentados nas figuras 20 e 21.

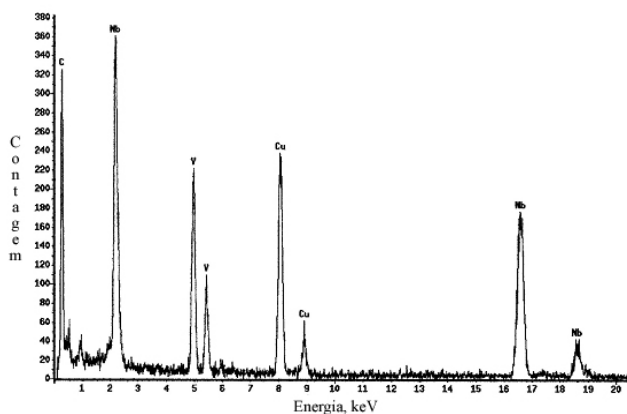


Figura 20. Espectro de EDS característico do precipitado (NbV)C.

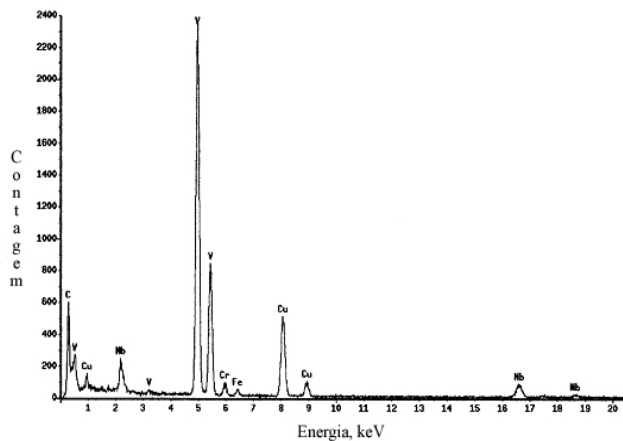


Figura 21. Espectro de EDS característico do precipitado VC.

A seqüência de evolução de carbonetos no aço 9Cr-1Mo, determinada neste trabalho, é mostrada na figura 22.

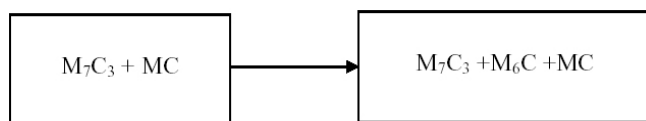


Figura 22. Seqüência de evolução de precipitados observada no presente trabalho.

A seqüência de precipitação de carbonetos em amostras de aços 9Cr-1Mo foi estudada durante ensaios de fluência a 566°C para tempos até de 7.300 horas.

No material como recebido, o carboneto  $M_7C_3$  foi identificado em todas as amostras, enquanto  $M_2C$  e  $M_3C$  não estavam presentes. A precipitação do  $M_{23}C_6$  não foi observada em nenhum momento após a exposição em altas temperaturas e os precipitados  $M_6C$  foram identificados apenas em amostras com tempos de exposição maiores que 1.700 horas.

A formação dos precipitados  $M_6C$  após longo tempo de exposição a temperatura e tensão está de acordo com as observações de Varin e Haftek [11]. Contudo, contrasta com os resultados reportados por Yang et al [12] e Das e Joarder [13] para outros aços cromo-molibdênio.

Os carbonetos VC e (VNb)C presentes nos aços como recebido não coalescem durante a exposição a altas temperaturas, o que é um indicativo de sua estabilidade abaixo de 600°C, como reportado anteriormente. Este fato vem corroborar a informação de que estes precipitados contribuem fortemente para manutenção da resistência a altas temperaturas por tempos longos.

Para o aço 9Cr-1Mo, a seqüência de precipitação de carbonetos observada é  $M_7C_3 + MC \rightarrow M_7C_3 + M_6C + MC$ .

A utilização do microscópio eletrônico de transmissão (MET) associado ao EDS se revelou de extrema utilidade para identificação dos carbonetos e para determinação do envelhecimento dos aços ferríticos.

## V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. L da Silveira, I. Le May, "Effects of Metallographic Preparation Procedures on Creep Damage Assessment". *Materials Characterization*, vol.28, pp. 72-85; 1992.
- [2] L.E Samuels, R.W Coade, S.D Mann., "Pre cracking Structures in a Creep-Ruptured Low-Carbon Cr-Mo Steel: Their Nature and Detection by Light Microscopy and Scanning Electron Microscopy". *Materials Characterization*, vol. 29, pp. 343-363, 1992.
- [3] L.E Samuels., S.D Mann., "Pre cracking structures in a creep-fatigue low carbon steel", *Materials Characterization*, vol.38, pp.233-242, 1997.
- [4] H.C Furtado, I. Le May, "Modeling of Creep Damage to Estimate Remaining Life". *Materials Science and Engineering A*, vol. 236, pp. 87-90, 1997.
- [5] I. Le May, H. C.Furtado, "Creep damage assessment and remaining life evaluation", *International Journal of Fracture*, vol. 96, 1999.
- [6] ASTM A 370, "Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Tests of Steel Products". Metals-Mechanical testing: Elevated and low temperature tests, metallography, vol. 03.01, section 1, 1994.
- [7] ASM, Metallography and Microstructure, Metal Handbook, vol 9, Metals Park, Ohio, 1995.
- [8] K. Kimura, F. Abe, K.Yagi, " Long term Creep and Creep Rupture Properties and Microstructural Evolution of Creep Resistant Steels". *Asset Management of Aged Plant and Materials: Assessment Methods: CAPE 2003*, R.K. Penny Editor, EMAS, pp.221-234, UK.
- [9] KW Andrews, H. Hughes, "Hexagonal carbide and nitride phases and their occurrence in some alloy steels". *J Iron Steel Inst*, vol. 202, pp. 304-311; 1959.
- [10] RG Baker, J. Nutting, "The tempering of 2.25Cr%-1%Mo steel after quenching and normalizing". *J Iron Steel Inst*, vol.202; pp.257-268, 1959.
- [11] RA Varin, J. Haftek, "Structural changes in a ferritic heat-resistant steel after long-term service". *Mat Sci Eng*; vol.62, pp.129-136, 1984.



- [12] R. Yang, C.Y. Huang, C.N. Yang, J.L., Horng, "Microstructural examination of 2.25Cr – 1Mo steam pipes after extended service". *Materials Characterization*, vol. 30, pp.5-88, 1993.
- [13] S. Das, A. Joarder, "Effect of long-term exposure at elevated temperature on microstructural changes of 5Cr-0.5Mo steels". *Met Mats Trans A*, vol. 28A, pp. 1607-1616, 1997.
- [14] C.D. Lundin, S.C. Kelley, R. Menon,, B.J. Kruse, "Stress rupture behavior of post weld heat treated 2-1/4-1Mo steel weld metal". *WRC Bulletin*, vol. 315, pp.1-66, 1986.
- [15] X.Y. Liu, T. Fujita, "Development of high strength ferritic heat resistant steels". *In Proceedings fifth international conference on creep*. Materials Park, OH: ASM International; pp. 441-445; 1992.
- [16] K Hashimoto, K. Tokuno, K. Hamada, Y. Tsuchida, "Creep embrittlement of V-modified 2.25Cr-1Mo steels". *In PVP* vol. 239. New York, NY; ASME; 1992. pp. 81-88, 1992.