

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**JÉFERSON APARECIDO MORETO**

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS COM  
RELAÇÃO A PROPRIEDADES MECÂNICAS E OXIDAÇÃO EM ALTAS  
TEMPERATURAS**

Curitiba

2008

**JÉFERSON APARECIDO MORETO**

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS COM  
RELAÇÃO A PROPRIEDADES MECÂNICAS E OXIDAÇÃO EM ALTAS  
TEMPERATURAS**

Dissertação apresentada como requisito de nota parcial à obtenção do grau de Mestre ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência de Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

Curitiba

2008

# **TERMO DE APROVAÇÃO**

**JÉFERSON APARECIDO MORETO**

## **AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS COM RELAÇÃO A PROPRIEDADES MECÂNICAS E OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS**

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre no Programa interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração Engenharia e Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Paraná, pela comissão formada pelos professores:

**Orientador:** Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte  
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do  
Paraná.

**Professor:** Dr. Carlos Maurício Lepiensi  
Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná.

**Professor:** Dr. Luiz Fernando Cótica  
Departamento de Física, Universidade Estadual do Centro - Oeste.

**Curitiba, 15 de dezembro de 2008**

Dedico este trabalho aos meus pais Gelço e Juscineia, minha avó Rita e as minhas irmãs Thaís e Laís, pelo apoio incondicional e por acreditarem tanto quanto eu na realização dos meus sonhos.

## AGRADECIMENTOS

Este é um dos itens que tenho mais prazer em redigir, no entanto, talvez seja a seção mais difícil de ser escrita nesta dissertação. Afirmando isso baseado na necessidade, comum a maioria das pessoas, de recebermos um agradecimento. E, diante disso, ao redigir estas linhas estamos diante de possibilidades de cometer o erro, quase irreparável, de esquecer alguém que contribuiu para a execução do trabalho. Dessa maneira, gostaria de me desculpar de antemão com aquelas pessoas que contribuíram, mas que por minha negligência não tiveram seus nomes aqui registrados.

Agradeço a **Deus** pela companhia durante toda minha caminhada...através das pessoas que encontrei, dos amigos que fiz, dos momentos felizes e pela força nos momentos mais difíceis.

**Agradeço**, com letras maiúsculas, minha mãe, Juscinéia Moreto e meu pai Gelço Moreto.

**Ao meu orientador, Professor Dr. Haroldo de Araújo Ponte**, pela oportunidade de trabalho e pela convivência durante estes dois anos. Um período suficiente para desenvolver uma relação de amizade e cooperação para o desenvolvimento dos trabalhos no Laboratório de Eletroquímica de Superfície e Corrosão (LESC).

**Agradeço a Petrobras**, pelo apoio financeiro, disponibilizado através de uma bolsa de mestrado e ao Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia-PIPE pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.

**Aos amigos do Lansen**, Vilmar, Beatriz, Jorge, Alex, Itamar, Juliana e Adriano por toda amizade, apoio, compreensão e cafés ao longo desses anos.

**Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica de Superfície e Corrosão da Universidade Federal do Paraná**, pelo ambiente de trabalho e por estarem sempre prontos a ajudar.

**Aos meus amigos**, Elise, Vanessa, Alek, Lílian, Luciana e Cléber por toda a amizade, apoio e compreensão ao longo desses anos.

**Ao Professor Dr. Levi de Oliveira Bueno** da Universidade Federal de São Carlos pela ajuda e discussão nos ensaios de fluência e tração a quente.

**A Professora Dra. Cláudia Marino** pelas discussões dos resultados.

***A todos que leram esta dissertação***, pelos comentários, sugestões e pela correção dos erros na nossa língua portuguesa. É importante salientar este agradecimento, pois a leitura deste material nem sempre é uma tarefa animadora, principalmente para pessoas sem muitos conhecimentos da área trabalhada.

## RESUMO

*As refinarias de petróleo no Brasil enfrentam atualmente um enorme desafio: adaptar suas unidades para o processamento de petróleos mais agressivos em condições mais críticas de pressão e temperatura. Uma forma de superar estes desafios é a utilização de novos materiais desenvolvidos para tais condições. Entretanto, a falta de informação a respeito do comportamento destes materiais quando em operação por tempos prolongados causa incerteza sobre o real desempenho dos mesmos. O objetivo deste trabalho foi estudar amostras de tubos de Aços Inoxidáveis Ferríticos utilizados em ambientes expostos à oxidação em altas temperaturas e desenvolver uma metodologia para seleção de materiais utilizados nessas condições. Propriedades mecânicas e transformações de fases em tubos de aços inoxidáveis ferríticos (A268/Tp 446 – APM/liga kanthal), utilizados em fornos de radiação na Usina de Processamento de Xisto da Petrobrás foram avaliadas. Medidas de tração a quente (norma ASTM-E 21) e fluência (norma ASTM – E 139) foram realizadas nos materiais enviados para testes em diferentes velocidades e temperatura. O método empregado para extrapolação dos dados de fluência foi o de Larson – Miller. Foram examinadas amostras dos tubos com emprego de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva.*

***Palavras-chave: Aço Inoxidável Ferrítico, Corrosão a altas temperaturas, Ensaio de Tração a quente, Ensaio de Fluência.***

## ABSTRACT

*The oil refineries in Brazil now face a huge challenge: to adapt their units for the processing of more aggressive petroleum in more critical conditions of pressure and temperature. One way to overcome these challenges is the use of new materials developed for such conditions. However, the lack of information about the behavior of these materials, when in operation for a long time cause uncertainty about the real performance of the same. The aim of this work was to study samples of ferritic stainless steel tubes used in environments exposed to oxidation at high temperatures and also develop a methodology for material selection used in these conditions. Mechanical properties and phase transformations of ferritic stainless steel tubes (A268/Tp 446 - APM / kanthal alloy), used in radiation furnaces at Petrobras' schist processing plant, were evaluated. Hot tensile measures (ASTM E-21) and fluency (ASTM - E 139) were carried out on the materials sent to tests at different speeds and temperature. The method used for fluency data extrapolation was the Larson – Miller model. Samples of tubes were analyzed by optical microscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy.*

**Key-words: Ferritic Stainless Steel, Corrosion at high temperature, Hot Tensile, Data Testing Creep.**

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> – TIPOS DE AÇOS INOXIDÁVEIS PARA A SÉRIE 300 – ACESITA.....	21
<b>FIGURA 2</b> – TIPOS DE AÇOS INOXIDÁVEIS PARA A SÉRIE 400 – ACESITA.....	22
<b>FIGURA 3</b> – DIAGRAMA DE FASE FE - CR (ASM, 1996).....	23
<b>FIGURA 4</b> – RELAÇÃO ENTRE A ENERGIA LIVRE DA FORMAÇÃO DE UM ÓXIDO DE METAIS PUROS E TEMPERATURA PARA DIVERSAS REAÇÕES ÓXIDO – METAL.....	26
<b>FIGURA 5</b> – DIAGRAMA DE ESTABILIDADE PARA OS ÓXIDOS E CARBETOS DE VÁRIOS ELEMENTOS A TEMPERATURA DE 950 °C (SCHÜTZE, 2005).....	27
<b>FIGURA 6</b> – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS CURVAS DE OXIDAÇÃO.....	28
<b>FIGURA 7</b> – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PROCESSOS DE TRANSPORTE NA ESCALA DURANTE O CRESCIMENTO DO ÓXIDO.....	30
<b>FIGURA 8</b> – CURVA ESQUEMÁTICA DE TRAÇÃO OBTIDA COM VELOCIDADE CONSTANTE DO TRAVESSÃO AO ENSAIAR UM AÇO COM BAIXO TEOR DE CARBONO.....	35
<b>FIGURA 9</b> – CURVA ESQUEMÁTICA DE TENSÃO <i>VERSUS</i> DEFORMAÇÃO PARA POLÍMEROS À TEMPERATURA AMBIENTE.....	36
<b>FIGURA 10</b> – CURVA ESQUEMÁTICA DE TENSÃO <i>VERSUS</i> DEFORMAÇÃO PARA MATERIAIS DÚCTEIS.....	37

<b>FIGURA 11</b> – CURVA ESQUEMÁTICA DE TENSÃO <i>VERSUS</i> DEFORMAÇÃO PARA MATERIAIS FRÁGEIS.....	37
<b>FIGURA 12</b> – CURVA ESQUEMÁTICA DE TENSÃO <i>VERSUS</i> DEFORMAÇÃO PARA MATERIAIS QUE ENCRUAM VALORES DE N INTERMEDIÁRIOS.....	38
<b>FIGURA 13</b> – CURVA ESQUEMÁTICA DE TENSÃO <i>VERSUS</i> DEFORMAÇÃO PARA MATERIAIS QUE ENCRUAM VALORES DE N INTERMEDIÁRIOS.....	39
<b>FIGURA 14</b> – ENSAIO DE RELAXÃO DA TENSÃO.....	40
<b>FIGURA 15</b> – ENSAIOS DE FLUÊNCIA REALIZADOS EM MÁQUINAS DE CARGA/TENSÃO CONSTANTES.....	40
<b>FIGURA 16</b> – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA VELOCIDADE DE ESTRICÇÃO COM A REDUÇÃO DE ÁREA DURANTE O EMPESCOÇAMENTO...	41
<b>FIGURA 17</b> – CURVA TÍPICA DE FLUÊNCIA.....	42
<b>FIGURA 18</b> – DISPOSIÇÃO DAS LINHAS DE ISOTENSÃO DE LARSON E MILLER.....	44
<b>FIGURA 19</b> – CURVAS LOG ( $\sigma$ ) X LOG ( $T_R$ ) COLAPSANDO EM UMA MESMA CURVA DE REFERÊNCIA.....	45
<b>FIGURA 20</b> – COMPONENTES ENVIADOS PARA TESTE.....	48
<b>FIGURA 21</b> – FORMA DOS CORPOS DE PROVA UTILIZADOS NOS ENSAIOS DE TRAÇÃO E FLUÊNCIA.....	50

<b>FIGURA 22</b> – EQUIPAMENTO UTILIZADO NOS ENSAIOS DE TRAÇÃO A QUENTE: MÁQUINA UNIVERSAL DE ENSAIOS TIME GROUP INC, MODELO WDW-100, COM CAPACIDADE DE 10 TONELADAS.....	51
<b>FIGURA 23</b> – CURVA TENSÃO VERSUS DEFORMAÇÃO DETERMINADA NO ENSAIO DE TRAÇÃO A QUENTE.....	52
<b>FIGURA 24</b> – CURVA TENSÃO X DEFORMAÇÃO AMPLIADA NA PARTE INICIAL PARA DETERMINAÇÃO DA TENSÃO DE ESCOAMENTO.....	53
<b>FIGURA 25</b> – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA MOSTRANDO COMO SE DETERMINAR A TENACIDADE.....	53
<b>FIGURA 26</b> – VISTA DE UMA FILEIRA COM 10 MÁQUINAS DE ENSAIO DE FLUÊNCIA A CARGA CONSTANTE, MODELO STM - MF 1000, UTILIZADAS NOS TESTES DE ISOTENSÃO (A 40,5 MPA) COM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	55
<b>FIGURA 27</b> – EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA OBSERVAÇÃO EM MICROSCOPIA ÓTICA.....	56
<b>FIGURA 28</b> – A) EQUIPAMENTOS PARA PREPARO METALOGRÁFICO: LIXADEIRA / POLITRIZ E CORTADORA DE AMOSTRAS; B) EMBUTIDORA DE AMOSTRAS EM BAQUELITE.....	56
<b>FIGURA 29</b> – VISTA SUPERIOR AMOSTRA A268/TP 446 APÓS RUPTURA POR FLUÊNCIA EMBUTIDA PARA ANÁLISE METALOGRÁFICA.....	57
<b>FIGURA 30</b> – LOCAIS DE OBSERVAÇÃO METALOGRÁFICA: A) PRÓXIMO À REGIÃO DE RUPTURA, B) NA REGIÃO DE DEFORMAÇÃO UNIFORME E C) NA CABEÇA DO CORPO DE PROVA.....	57

**FIGURA 31** – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA MARCA JEOL, MODELO JSM LV – 6360 – 300X.58

**FIGURA 32** – METALIZADOR MARCA BALZERS, MODELO SCD – 030 – FL 9496 DO CENTRO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA UFPR.....58

**FIGURA 33** – CURVA TENSÃO NOMINAL X DEFORMAÇÃO NOMINAL DA AMOSTRA A268/TP 446 ENSAIADA A 600 °C, COM  $V_T = 0.01$  MM/MIN.....61

**FIGURA 34** – CURVA TENSÃO NOMINAL X DEFORMAÇÃO NOMINAL DA AMOSTRA A268/TP 446 ENSAIADA A 600 °C, COM  $V_T = 0.01$  MM/MIN.....61

**FIGURA 35 (A)** – CURVA TENSÃO NOMINAL X DEFORMAÇÃO NOMINAL DA AMOSTRA A268/TP 446 ENSAIADA A 600 °C, COM  $V_T = 0,12$  E 5 MM/MIN.....62

**FIGURA 35 B)** – CURVA TENSÃO NOMINAL X DEFORMAÇÃO NOMINAL DA AMOSTRA A268/TP 446 ENSAIADA A 600 °C, COM  $V_T = 5$  MM/MIN.....62

**FIGURA 35 C)** – CURVA TENSÃO NOMINAL X DEFORMAÇÃO NOMINAL DA AMOSTRA A268/TP 446 ENSAIADA A 600 °C, COM  $V_T = 20$  MM/MIN.....63

**FIGURA 36** – CURVA REUNINDO OS RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO À QUENTE NA TEMPERATURA DE 600 °C DA AMOSTRA A268/TP 446, COM  $V_T = 0,01, 0,12, 5$  E 20 MM/MIN.....64

**FIGURA 37** – CURVAS DE TENSÃO NOMINAL *VERSUS* DEFORMAÇÃO NOMINAL AMOSTRA APM/LIGA KANTHAL ENSAIADA COM VELOCIDADES 0,01, 0,14 E 5 MM/MIN A TEMPERATURA DE 600 °C.....65

**FIGURA 38** – GRÁFICO LOG ( $\sigma_{0,2}$ ) *VERSUS* TEMPERATURA PARA OS AÇOS A268/TP 446 E APM NA VELOCIDADE DE NORMA.....66

<b>FIGURA 39</b> – GRÁFICO LOG (LRT) <i>VERSUS</i> TEMPERATURA PARA OS AÇOS A268/TP 446 E APM NA VELOCIDADE DE NORMA.....	66
<b>FIGURA 40</b> – CURVA PARAMÉTRICA DE LARSON E MILLER, REUNINDO OS DADOS DE RUPTURA POR FLUÊNCIA PARA O MATERIAL A268/TP 446, NA FAIXA DE 550 °C A 800 °C.....	68
<b>FIGURA 41</b> – CURVA PARAMÉTRICA DE LARSON E MILLER, REUNINDO OS DADOS DE RUPTURA POR FLUÊNCIA PARA O MATERIAL APM/LIGA KANTHAL, NA FAIXA DE 550 °C A 800 °C.....	68
<b>FIGURA 42</b> – CURVAS DE ISOTENSÃO PARA A DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE C PELO MÉTODO DE L-M PARA O AÇO A268/TP 446.....	69
<b>FIGURA 43</b> – CURVAS DE ISOTENSÃO PARA A DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE C PELO MÉTODO DE L-M PARA O AÇO APM/LIGA KANTHAL.....	70
<b>FIGURA 44</b> – VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA COM O TEMPO DE RUPTURA EM DIFERENTES NÍVEIS DE TEMPERATURA PARA O AÇO A268/TP 446 E AÇO APM/LIGA KANTHAL.....	71
<b>FIGURA 45</b> – VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA COM A TEMPERATURA EM DIFERENTES NÍVEIS DE VIDA PARA O AÇO A268/TP 446 E AÇO APM/LIGA KANTHAL.....	72
<b>FIGURA 46</b> – GRÁFICO LOG (TAXA) <i>VERSUS</i> LOG (TEMPO DE LRT) PARA O MATERIAL A268/TP 446.....	75
<b>FIGURA 47</b> – GRÁFICO LOG (TAXA) <i>VERSUS</i> LOG (TEMPO DE LRT) PARA O MATERIAL APM/LIGA KANTHAL.....	75
<b>FIGURA 48</b> – DIAGRAMA DE NORTON PARA ENSAIOS DE FLUÊNCIA E TRAÇÃO À QUENTE DO MATERIAL A268/TP 446, T = 800 °C.....	76

<b>FIGURA 49</b> – DIAGRAMA DE NORTON PARA ENSAIOS DE FLUÊNCIA E TRAÇÃO À QUENTE DO MATERIAL APM/LIGA KANTHAL, T = 800 °C.....	77
<b>FIGURA 50</b> – MICROGRAFIA DA REGIÃO DE RUPTURA DO CORPO DE PROVA (ONDE OCORREU A ESTRICÇÃO) DA AMOSTRA A268/TP 446 UTILIZADA NO ENSAIO DE TRAÇÃO A QUENTE COM UMA $V_T = 5\text{MM}/\text{MIN}$ .....	78
<b>FIGURA 51</b> – MICROGRAFIA DA REGIÃO DE RUPTURA DO CORPO DE PROVA (ONDE OCORREU A ESTRICÇÃO) DA AMOSTRA APM/LIGA KANTHAL UTILIZADA NO ENSAIO DE TRAÇÃO A QUENTE COM UMA $V_T = 5\text{MM}/\text{MIN}$ .....	78
<b>FIGURA 52</b> – MICROGRAFIA DA REGIÃO DE RUPTURA DO CORPO DE PROVA (ONDE OCORREU A ESTRICÇÃO) DA AMOSTRA A268/TP 446 UTILIZADA NO ENSAIO DE FLUÊNCIA A TEMPERATURA DE 600 °C, TENSÃO DE 100 MPA DURANTE 544,84 HORAS.....	79
<b>FIGURA 53</b> – MICROGRAFIA DA REGIÃO DE RUPTURA DO CORPO DE PROVA (ONDE OCORREU A ESTRICÇÃO) DA AMOSTRA APM/LIGA KANTHAL UTILIZADA NO ENSAIO DE FLUÊNCIA A TEMPERATURA DE 600 °C, TENSÃO DE 40 MPA DURANTE 1682,81 HORAS.....	80
<b>FIGURA 54</b> – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA A268/TP 446 COM AUMENTO DE 1500 VEZES.....	81
<b>FIGURA 55</b> – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA A268/TP 446 COM AUMENTO DE 5000 VEZES.....	81
<b>FIGURA 56</b> – ANÁLISE DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS – X DA AMOSTRA A268/TP 446.....	82
<b>FIGURA 57</b> – ESPECTRO DE EDS DA AMOSTRA A268/TP 446.....	83

<b>FIGURA 58</b> – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA APM/LIGA KANTHAL COM AUMENTO DE 150 VEZES.....	83
<b>FIGURA 59</b> – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA APM/LIGA KANTHAL COM AUMENTO DE 4000 VEZES.....	84
<b>FIGURA 60</b> – ESPECTRO DE EDS DA AMOSTRA APM/LIGA KANTHAL.....	85
<b>FIGURA 61</b> – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA A268/TP 446 APÓS ENSAIO DE FLUÊNCIA COM AUMENTO DE 1500 VEZES.....	86
<b>FIGURA 62</b> – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA A268/TP 446 APÓS ENSAIO DE FLUÊNCIA COM AUMENTO DE 5000 VEZES.....	86
<b>FIGURA 63</b> – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA APM/LIGA KANTHAL COM AUMENTO DE 3500 VEZES ENSAIO DE FLUÊNCIA.....	87
<b>FIGURA 64</b> – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA APM/LIGA KANTHAL COM AUMENTO DE 5000 VEZES ENSAIO DE FLUÊNCIA.....	87

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1</b> – COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%EM PESO) PARA AÇOS AUSTENÍTICOS.....	21
<b>TABELA 2</b> – COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%EM PESO) PARA AÇOS FERRÍTICOS ..	22
<b>TABELA 3</b> – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO A268 / TP 446 .....	49
<b>TABELA 4</b> – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO APM/LIGA KANTHAL .....	49
<b>TABELA 5</b> – DADOS RELATIVOS AO ENSAIO DE FLUÊNCIA AMOSTRA A268/TP 446 E APM/LIGA KANTAL .....	63
<b>TABELA 6</b> – DADOS RELATIVOS AO ENSAIO DE TRAÇÃO A QUENTE AMOSTRA APM/LIGA KANTHAL .....	65
<b>TABELA 7</b> – DADOS RELATIVOS AOS ENSAIOS DE FLUÊNCIA NOS MATERIAIS A268 TP / 446 E APM/LIGA KANTHAL .....	67
<b>TABELA 8</b> – DADOS DE FLUÊNCIA COM EXTENSOMETRIA E TRAÇÃO A QUENTE PARA O MATERIAL A268/TP 446 .....	73
<b>TABELA 9</b> – DADOS DE FLUÊNCIA COM EXTENSOMETRIA E TRAÇÃO A QUENTE PARA O MATERIAL APM/LIGA KANTHAL .....	74

## LISTA DE ABREVIações

AISI	- American Iron and Steel Institute
AIF	- Aços inoxidáveis ferríticos
AIA	- Aços inoxidáveis austeníticos
ASTM	- American Society for Testing Materials
CCC	- Cúbica de corpo centrado
CFC	- Cúbica de face centrada
DEMa	- Departamento de Engenharia de Materiais
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
EDS	- Energia Dispersiva de raios-X
MO	- Microscopia ótica
UN -SIX	- Superintendência de Industrialização do Xisto
UFPR	- Universidade Federal do Paraná
UFSCar	- Universidade Federal de São Carlos
CP'S	- Corpos de prova
STM	- Sistema de Testes de Materiais Ltda
PLM	- Parâmetro de Larson e Miller
$\sigma$	- Fase sigma
$a_M$	- Atividade termodinâmica
$a_{MO_y}$	- Atividade termodinâmica do óxido em uma solução sólida
$\Delta G^o$	- Energia Livre de Gibbs
PID	- Proporcional Integral Diferencial
LRT	- Limite de Resistência a Tração
$\sigma_{0,2}$	- Limite convencional de escoamento
$\sigma_p$	- Limite de proporcionalidade
$\sigma_E$	- Limite de elasticidade
$\sigma_n$	- Limite convencional de escoamento a n %
C	- Constante característica do material
$U_T$	- Tenacidade
$K_p$	- Constante de crescimento do óxido

# SUMÁRIO

## CAPÍTULO 1

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	13
1.1. Objetivos .....	15
1.2. Apresentação da Dissertação .....	16

## CAPÍTULO 2

<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	18
2.1. Formação de Fase Sigma ( $\sigma$ ) .....	18
2.2. Aço inoxidável .....	19
2.2.1. Aço Inoxidável Ferrítico (AIF) .....	22
2.2.2. Resistência a Corrosão dos AIF .....	24
2.3. Estabilidade Termodinâmica de Óxidos .....	25
2.4. Difusão em Camadas Óxidas .....	26
2.5. Equações de Oxidação .....	28
2.5.1. Equação Linear .....	29
2.5.2. Equação Parabólica .....	29
2.5.3. Equação Logarítmica .....	30
2.6. Crescimento da Película de Óxido .....	31
2.7. Resistência a Impurezas .....	31
2.8. Impermeabilidade a Componentes Agressivos .....	32
2.9. Desenvolvimento da Camada de Óxidos na Tecnologia de Altas Temperaturas .....	33
2.10. Ensaio de Tração a Quente .....	34
2.11. Ensaio de Fluência .....	42
2.11.1. Mecanismos de Fluência .....	42
2.11.2. Métodos de Parametrização .....	43
2.11.3. Método de Larson e Miller .....	44
2.11.4. Correlação entre os ensaios de Tração a Quente e Fluência .....	45

## CAPÍTULO 3

<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	47
3.1. Materiais Estudados .....	48
3.2. Caracterização Mecânica .....	49
3.2.1. Ensaio de Tração a Quente .....	49
3.2.2. Análise de Dados de Tração a Quente .....	51
3.3. Ensaio de Fluência .....	54
3.4. Microscopia Ótica .....	55
3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS .....	57

## CAPÍTULO 4

<b>4. DISCUSSÃO DE RESULTADOS</b> .....	59
4.1. Ensaio de Tração a Quente .....	60
4.2. Resultados Ensaio de Fluência .....	67
4.3. Correlação de Dados de Fluência e Tração a Quente Segundo Monkman Grant e Norton .....	73

4.4. Resultados de Análise Metalográfica .....	77
4.4 - Discussão de Resultados EDS – MEV .....	80
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>88</b>
<b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>90</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>91</b>

## CAPÍTULO 1

*“Faça as coisas o mais simples que puder,  
porém não se restrinja às mais  
simples”.*

**Albert Einstein**

*“Nada pode ser considerado  
totalmente concluído, se não for tentado de todos os modos possíveis”.*

**Philippe Sidney**

---

## 1. INTRODUÇÃO

Grande parte das indústrias de geração de energia e de processamento químico e petroquímico está operando a mais de vinte anos e seus componentes críticos têm ultrapassado o tempo de vida útil calculado em projeto.

Algumas razões econômicas e justificativas técnicas contribuíram na decisão de prolongar o tempo de serviço destas unidades por períodos superiores ao tempo de vida previsto em projeto (VISWANATHAN, 1993; SOBRINHO, 2004). Nestas indústrias, uma gama de componentes é fabricada com aços inoxidáveis ferríticos. Após vários anos de serviço, e como resultado de complexas condições de trabalho, esses materiais sofrem deterioração metalúrgica e/ou mecânica (BAGNOLI *et al*, 1988). Frequentemente a deterioração pode implicar na substituição parcial ou total de um componente. Visto que a interrupção da operação de uma unidade sem que esta tenha realmente esgotada sua vida útil não é economicamente atrativa; e considerando as dificuldades em seguir as exigências dos órgãos governamentais quanto ao serviço após uma falha, parte - se para a realização da avaliação da vida residual ou de reparos por solda. Nestes casos, o objetivo fundamental é aumentar o período de trabalho com segurança mantendo os níveis das exigências estabelecidas nos códigos dos projetos, fabricação e manutenção (KAUTZ e ZURN 1993, e, GODFREY, 1993).

O fenômeno ligado à deterioração mecânica e metalúrgica tem sido amplamente estudado, tanto em materiais expostos diretamente ao serviço como através de ensaios que simulam condições de serviço (SHIGA *et al*, 1996, e, SOBRINHO, 2004).

Outro fato relevante na indústria de petróleo e gás natural é que, dentre todas as falhas estruturais observadas, cerca de um quarto são atribuídas a problemas relacionados à corrosão (KERMANI e HARROP, 1995 in BATPISTA *et al.*, 2000b). A tendência é que esta situação se agrave ainda mais no Brasil, devido, sobretudo ao processamento crescente de petróleos pesados e extrapesados (BATPISTA e CORRÊA, 1997; GARCIA *et al.*, 2001).

Sendo assim, as indústrias petroquímicas enfrentam um enorme desafio: adaptar Unidades de Processamentos que operam a altas temperaturas. Essas

adaptações estão relacionadas aos problemas de corrosão e aos danos provocados por sulfetos (SCHÜTZE, 1991). Tais fenômenos ocorrem principalmente devido à presença de um único gás, como oxigênio, ou por misturas de gases, como H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CO.

As ligas metálicas utilizadas em altas temperaturas, quando expostas a atmosfera corrosiva, dependem da formação de uma camada protetora de óxido sobre suas superfícies, para conter o avanço da corrosão. Em muitos casos a presença do enxofre pode provocar o aparecimento de sulfetos. Estes sulfetos também podem formar películas sobre a superfície dos materiais. No entanto, os filmes de sulfeto são menos protetores do que os filmes de óxido devido ao fato destes trincarem mais facilmente (GLESSON, 2004).

O processo da corrosão nos materiais metálicos nestes ambientes é muito influenciado pela composição química dos gases e das ligas, pela temperatura e pela pressão.

Os problemas de corrosão em alta temperatura normalmente são combatidos com mudanças nas condições de processo, alterações de projeto, implementação de paradas programadas para reposição de componentes que se corroem a velocidades conhecidas, uso de recobrimentos e seleção de materiais resistentes à corrosão (YUREK, 1987).

Com o avanço tecnológico mundialmente alcançado, os custos da corrosão evidentemente se elevam, tornando-se um fator de grande importância a ser considerado já na fase inicial de projetos de grandes instalações industriais para evitar ou minimizar futuros processos corrosivos. Esta importância pode ser considerada sob alguns aspectos básicos, destacando-se como o primeiro deles o econômico, decorrentes da corrosão.

Face à necessidade da diminuição de gastos e substituição de peças ou equipamentos que sofreram corrosão a Empresa Brasileira de Petróleo (PETROBRAS) via UN - SIX optou por reavaliar todo o sistema. Dessa forma, um estudo sobre corrosão a altas temperaturas foi realizado. O intuito deste estudo foi avaliar o desempenho de materiais, em especial de Aços Inoxidáveis Ferríticos, quanto à corrosão em altas temperaturas.

## **Objetivos**

### **Objetivo Geral**

- Estudar amostras de tubos de Aços Inoxidáveis Ferríticos utilizados em ambientes expostos à oxidação em altas temperaturas e desenvolver uma metodologia para seleção de materiais utilizados nessas condições.

### **Objetivos Específicos**

Para a avaliação do desempenho dos materiais foram feitas análises de comportamento:

- Verificação da estabilidade do material;
- Caracterização da superfície do material;
- Determinação do “tempo de vida” do material sob fluência;
- Avaliação da formação de carbetos.

---

## **Apresentação da Dissertação**

A dissertação está estruturada da seguinte maneira:

O Capítulo 2 Fornece uma breve descrição sobre aços inoxidáveis, aços inoxidáveis ferríticos, resistência à corrosão dos aços inoxidáveis ferríticos, fase sigma, estabilidade termodinâmica de óxidos. Em seguida são discutidos tópicos tais como: difusão em camadas de óxidos, equações de oxidação, crescimento da camada de óxido, resistência a impurezas, impermeabilidade a componentes agressivos, desenvolvimento de camadas de óxidos na tecnologia de altas temperaturas, camada protetora *versus* corrosão, ensaio de tração a quente, fenômeno de encruamento, fenômeno da sensibilidade com a taxa de deformação, ensaio de fluência, mecanismos de fluência, métodos de parametrização e método de Larson – Miller.

No capítulo 3, materiais e métodos, descreve-se a metodologia experimental adotada durante a pesquisa, bem como os materiais e os equipamentos empregados para a sua execução.

Os resultados obtidos durante a pesquisa são apresentados e discutidos no capítulo 4 com base nas informações contidas nos capítulos anteriores.

O capítulo 5 apresenta as principais conclusões obtidas no decorrer do trabalho.

Sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no capítulo 6.

## CAPÍTULO 2

***“Há, verdadeiramente, duas coisas diferentes: saber e crer que se sabe.***

***A ciência consiste em saber e a ignorância em crer que se sabe”.***

**Hipócrates**

***“Não basta saber, é preciso também aplicar; não basta querer, é preciso também agir”.***

**Goethe**

---

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Formação de Fase Sigma ( $\sigma$ )

A fase  $\sigma$  ocorre em ligas Fe – Cr com teores de Cr variando de 15 a 20 % até 70% (HALL e ALGIE, 1966). Ela aparece quando a liga é exposta a temperaturas entre 500 a 800 °C.

Este composto intermetálico foi definido como fase -  $\sigma$  em 1936. A fase -  $\sigma$  é um composto intermetálico com estrutura tetragonal complexa (HALL e ALGIE, 1966), com um grupo espacial  $P4_2/mnm$ , contendo um átomo de Ferro e um de cromo (GRÅNÅS, Article in Press).

A fase -  $\sigma$  pode advir em outras ligas metálicas quando um átomo que forma uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e outro que forma uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) são ligados e tem raios atômicos com diferença de, no máximo, 8 %. Os elementos Mo, Si, Ni e Mn deslocam o intervalo de formação da fase  $\sigma$  para teores mais baixos de Cr.

A fase -  $\sigma$  se forma quando ligas com 25 a 30% de Cr são aquecidas a 600 °C, porém após um tempo de exposição relativamente longo. Em ligas com cromo abaixo de 20% é difícil ocorrer a formação de fase -  $\sigma$ , porém sob certas condições ela pode aparecer em aços com cromo tão baixo quanto 13% (LINK, 1952).

A formação da fase -  $\sigma$  é acompanhada de um aumento na dureza e de uma redução severa na ductilidade e na tenacidade, especialmente à temperatura ambiente (NEWELL, 1946).

Uma importante informação é que, na maioria das ligas Fe – Cr, a fase -  $\sigma$  requer centenas de horas para se formar (NEWELL, 1946). Somente com longos patamares isotérmicos a fase -  $\sigma$  pode ser formar para reduzir severamente a ductilidade e tenacidade das ligas Fe – Cr.

Segundo WRIGHT (1980) a fase -  $\sigma$  não se forma prontamente em ligas contendo menos que 20% de cromo e se forma muito lentamente para teores maiores de cromo.

É importante salientar que a fase –  $\sigma$  é precipitada preferencialmente como uma série de ilhas contínuas nos contornos de grãos de ferrita ou a partir de precipitados como carbonetos de cromo (SOLOMON, 1983). Sob certas condições

de exposição ela é preferencialmente atacada delineando seu contorno, indicando que a presença da fase -  $\sigma$  é prejudicial para a resistência à corrosão:

Entretanto a fase -  $\sigma$ , formada em uma liga, pode ser colocada em solução, portanto eliminada, por um aquecimento de, aproximadamente, uma hora acima de 800 °C (GUIMARÃES, 2002). Ligas contendo Ni, Mo e Mn podem necessitar de tempos longos ou de temperaturas mais elevadas para eliminar a fase -  $\sigma$ .

SIMS (1987) verificou em ligas de Ni, que a fase -  $\sigma$  é intimamente relacionada com o carboneto  $M_{23}C_6$ . Se os átomos de carbono de uma rede  $M_{23}C_6$  forem removidos, somente uma leve mudança nas dimensões interatômicas produziria a estrutura -  $\sigma$ . Como o  $M_{23}C_6$  contém o cromo necessário para a formação da fase -  $\sigma$ , este relacionamento se torna importante.

Existe uma coerência de rede considerável entre a fase -  $\sigma$  e o carboneto  $M_{23}C_6$ , de forma que a fase -  $\sigma$  freqüentemente nucleia no  $M_{23}C_6$ . A fase -  $\sigma$ , quando presente na forma de placas ou agulhas, contribui para iniciar uma trinca e facilita sua propagação (SIMS, 1987).

Contudo, tem sido conjecturado que a fase -  $\sigma$  na forma massiva com estrutura de blocos pode ter efeitos menos deletérios nas propriedades do aço (SIMS, 1987), devido a menor concentração de tensões, como acontece quando a fase  $\sigma$  tem a forma de agulhas.

## 2.2. Aço Inoxidável

Os aços inoxidáveis são ligas de Ferro – Cromo (Fe – Cr) com uma porcentagem mínima de 11% de Cr. Esse elemento é considerado o mais importante nos aços inoxidáveis, pois eleva a resistência à corrosão (DENNY, 1996).

Os aços inoxidáveis surgiram de estudos realizados em 1912, tanto na Inglaterra quanto na Alemanha. O aço estudado na Alemanha continha 13% de Cr, esse aço é muito parecido com o aço inoxidável que hoje chamamos de 420. Já o aço estudado na Inglaterra era muito parecido com o que hoje conhecemos como 302 (CARBÓ, 2001).

Os aços inoxidáveis são bastante utilizados em transporte, indústria de alimentos e bebidas, química, petroquímica, de fertilizantes, médico-odontológica, farmacêutica, de artigos de cozinha, etc. Além de possuírem as propriedades

mecânicas, físicas e metalúrgicas necessárias a este número variado de aplicações, oferecem vantagens adicionais nesta área (DIAS, 2002).

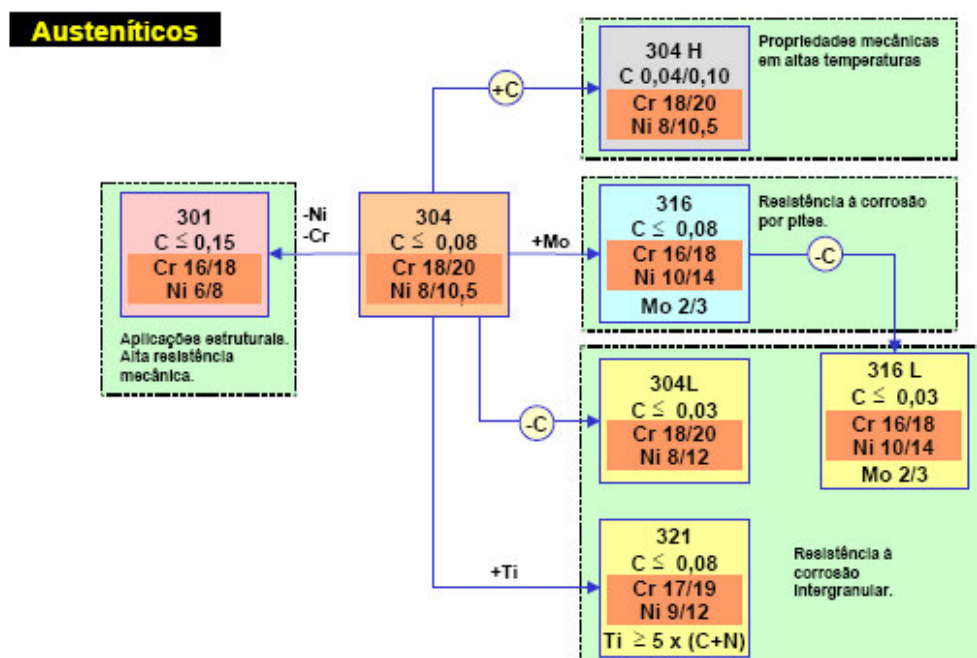
Quando os aços inoxidáveis são comparados com alguns metais ou ligas, observam - se diferenças importantes: os metais que constituem os aços inoxidáveis reagem com bastante facilidade. Em particular o Cr, que possibilita a formação de filmes que protegem os aços de ataques corrosivos. Este fenômeno, no qual a liga ou o metal deixa de ser corroída, chama - se de passivação (GONÇALVES, 2001a).

Os filmes passivos são extremamente finos, na ordem de 0,3 a 0,5 nm de espessura. A primeira experiência de passivação, realizada aproximadamente há 160 anos, foi feita com aço carbono em meios nítricos. Nessa época não se conhecia o aço inoxidável. Até poucos anos atrás, predominou a idéia de que os filmes nos aços inoxidáveis eram formados por óxidos dos metais ou óxidos hidratados. Esse filme era constituído principalmente de óxido ou óxido hidratado de cromo (DANIEL, 1999; SEDRIKS, 1979).

Aparentemente, nos aços inoxidáveis, o filme passivo forma-se pela reação entre água e o metal base, constituindo assim por um filme de oxihidróxido dos metais Fe e Cr. Os filmes formados em meios oxidantes, como é o caso do ácido nítrico usado em banhos de decapagem, são os mais resistentes.

A adição de outros elementos permite formar um extenso conjunto de materiais. Nos aços inoxidáveis, os dois elementos que mais se destacam são o cromo, com um importante papel na resistência a corrosão, e o níquel que contribui na melhoria das propriedades mecânicas. A adição desses e outros elementos como molibdênio (Mo), silício (Si), titânio (Ti), manganês (Mn), fósforo (P), enxofre (S) também contribuem em outras propriedades.

Assim, surgem algumas classificações como a série 300 e a série 400. A série 300 é dos aços inoxidáveis austeníticos, aços não magnéticos com estrutura cúbica de faces centradas e basicamente ligas de Fe-Cr-Ni (vide Figura 1).



**Figura 1** - Tipos de aços inoxidáveis para a série 300 – Acesita (CARBÓ, 2001b).

A composição química (% em peso) dos aços inoxidáveis austeníticos pode ser acompanhada pela Tabela 1.

**Tabela 1** – Composição química (% em peso) para aços austeníticos (GONÇALVES, 2001a).

Tipos de aço ABNT		301	304	316	321
Composição Química (% em peso)	C	0,15 Max	0,08 Max	0,08 Max	0,08 Max
	Mn	2,00 Max	2,00 Max	2,00 Max	2,00 Max
	Si	1,00 Max	1,00 Max	1,00 Max	1,00 Max
	P	0,045 Max	0,045 Max	0,045 Max	0,045 Max
	S	0,030 Max	0,030 Max	0,030 Max	0,030 Max
	Cr	16,00 a 18,00	18,00 a 20,00	16,00 a 18,00	17,00 a 19,00
	Ni	6,00 a 8,00	8,00 a 10,50	10,00 a 14,00	9,00 a 12,00
	Mo	-----	-----	2,00 a 3,00	-----

A série 400 é a dos aços inoxidáveis ferríticos, aços magnéticos com estrutura cúbica de corpo centrado e basicamente ligas de Fe-Cr. A série 400 pode ser dividida em um outro grupo com concentração de cromo mais baixa e uma concentração de carbono mais alta se comparado com os aços ferríticos a esse grupo denominamos de aços martensíticos (Figura 2).

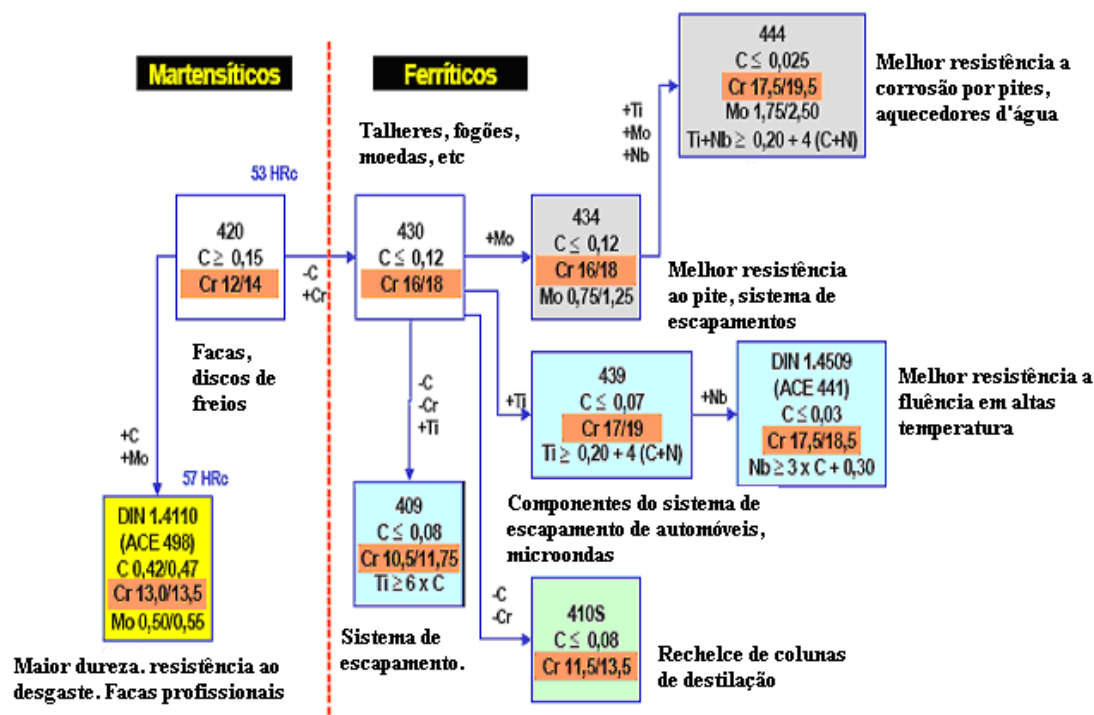


Figura 2 – Tipos de aços inoxidáveis para a série 400 – Acesita (CARBÓ, 2001b).

A composição química (% em peso) dos aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos pode ser acompanhada pela Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química (% em peso) para aços ferríticos (GONÇALVES, 2001a).

Tipos de aço ABNT		409	410	3420	430
Composição Química (% em peso)	C	0,08 Max	0,15 Max	0,15 Max	0,12 Max
	Mn	1,00 Max	1,00 Max	1,00 Max	1,00 Max
	Si	1,00 Max	1,00 Max	1,00 Max	1,00 Max
	P	0,045 Max	0,040 Max	0,040 Max	0,040 Max
	S	0,030 Max	0,030 Max	0,030 Max	0,030 Max
	Cr	10,50 a 11,75	11,50 a 13,50	12,00 a 14,00	16,00 a 18,00

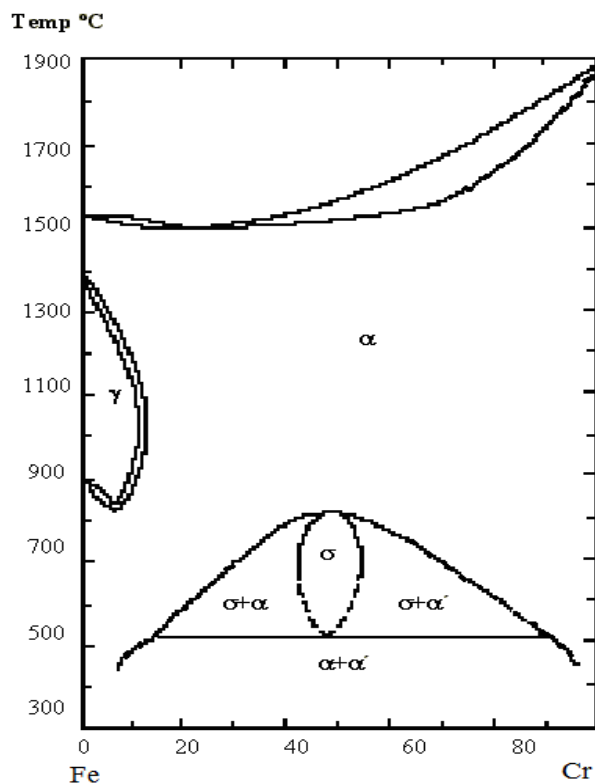
### 2.2.1. Aço Inoxidável Ferrítico (AIF)

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas com base ferro que contém de 12 a 30% de cromo (PICKERING, 1987). O limite do teor de cromo é arbitrário e visa simplesmente tabelar todas as ligas comercialmente produzidas. Embora os aços inoxidáveis ferríticos sejam conhecidos há cerca de 90 anos, eles não foram utilizados em demasia como os aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos

(GUIMARÃES, 1976). As razões para isto são, dentre outras: baixa ductilidade quando comparados aos aços austeníticos; susceptibilidade a fragilização; sensibilidade ao entalhe e baixa soldabilidade (DEMO, 1971).

Contudo, os aços inoxidáveis ferríticos exibem alta resistência ao trincamento por corrosão sob tensão e excelente resistência à corrosão e oxidação. Este fato aliado aos preços crescentes do níquel fez com que o interesse e o estudo dos aços inoxidáveis ferríticos crescesse a partir da década 70, resultando no desenvolvimento de ligas que apresentam boa soldabilidade e facilidade de fabricação (DEMO, 1971).

Os aços inoxidáveis ferríticos são ferromagnéticos, possuem uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) à temperatura ambiente, constituída de uma solução de cromo e ferro (SOUZA FILHO *et al.*, 1998). Essa solução contém muito pouco carbono dissolvido, a maioria do carbono aparece sob a forma de precipitados finos de carbeto de cromo. A liga permanece essencialmente ferrítica ou CCC até o ponto de fusão, ou seja, os aços inoxidáveis ferríticos se caracterizam pela ausência de transformação alfa-gama a elevadas temperaturas (GUIMARÃES, 2002). A Figura 3 apresenta o diagrama de fase Ferro – Cromo.



**Figura 3** - Diagrama de fase Fe - Cr (ASM, 1996).

### 2.2.2. Resistência à corrosão dos AIF

A resistência à corrosão dos AIF geralmente é mais alta quando comparada a dos aços inoxidáveis martensíticos (AIM), mas mais baixa quando comparada aos aços inoxidáveis austeníticos (AIA).

O AIF AISI 446 contém de 23 a 27 % de Cr. Devido a grande quantidade de cromo contida no material, pode apresentar após certos tratamentos, também a presença da fase -  $\sigma$  e carbonetos. Esta liga apesar da formação da fase -  $\sigma$  quando aquecida apresenta várias outras propriedades que podem tornar uma liga competitiva comercialmente.

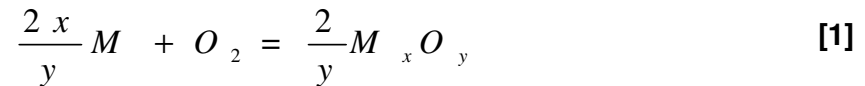
Quando aquecido, este tipo de aço apresenta excelente resistência à corrosão em vários meios corrosivos e um custo relativamente baixo. Esta resistência à corrosão pode ser reduzida quando o material é submetido a altas temperaturas, como no processo de soldagem. Por esta razão, os AIF têm sido menos utilizados quando comparados com os AIA, os quais contêm além do cromo também níquel em sua constituição (MEI, 2004).

Em situações onde os AIA poderiam apresentar baixa resistência à corrosão em função do ambiente ou problemas relacionados à temperatura de utilização podia ser utilizado como alternativa os AIF, como foi o caso dos tubos de um forno de aquecimento de gás do processo em um planta Petrobrás (SOUZA FILHO *et al.*, 1998).

Estes gases possuem quantidades significativas de  $H_2S$  e vários hidrocarbonetos, fatos que tornam o uso das ligas austeníticas praticamente impossibilitado. A formação de filme em meios contendo  $H_2S$  acarreta, invariavelmente, a formação de camadas múltiplas (em geral duas) de produtos de corrosão, onde os metais que formam sulfetos mais estáveis ficam concentrados nas camadas mais internas, próximas à superfície metálica. Tomando o caso de um filme produto de corrosão, constituído por duas camadas, diversos estudos mostram que a camada interna é mais aderente e compacta, enquanto que a camada mais externa é formada por cristais grandes e colunares, que lhe promovem características de porosidade e fragilidade. Assim, os processos relacionados à formação de múltiplas camadas são: difusão de enxofre na direção do metal e a difusão de íons metálicos para a interface gás/filme (MEI, 2002).

### 2.3. Estabilidade Termodinâmica de Óxidos

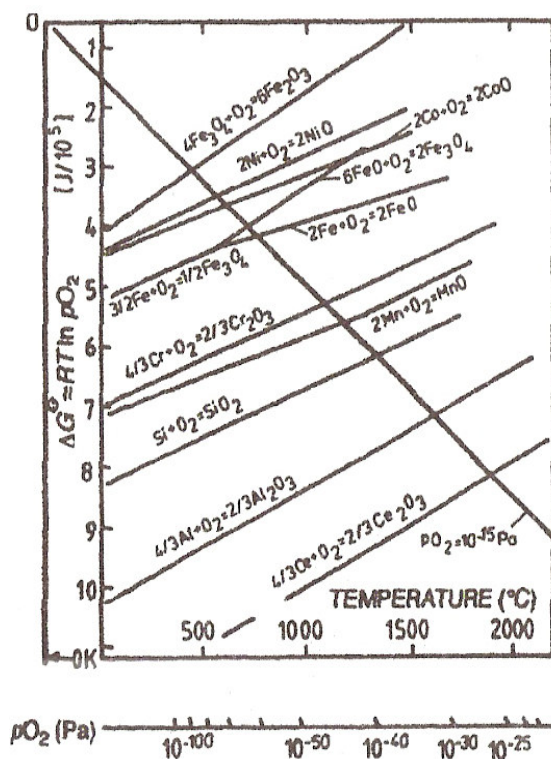
A formação de um óxido  $M_xO_y$  ocorre em um metal  $M$  se a energia livre  $\Delta G^\circ$  da seguinte reação é negativa:



A pressão parcial de oxigênio de equilíbrio para esta reação é

$$P O_2 = \frac{a_{M_x O_y}^{2/y}}{a_M^{2x/y}} \exp(\Delta G^\circ / RT) \quad [2]$$

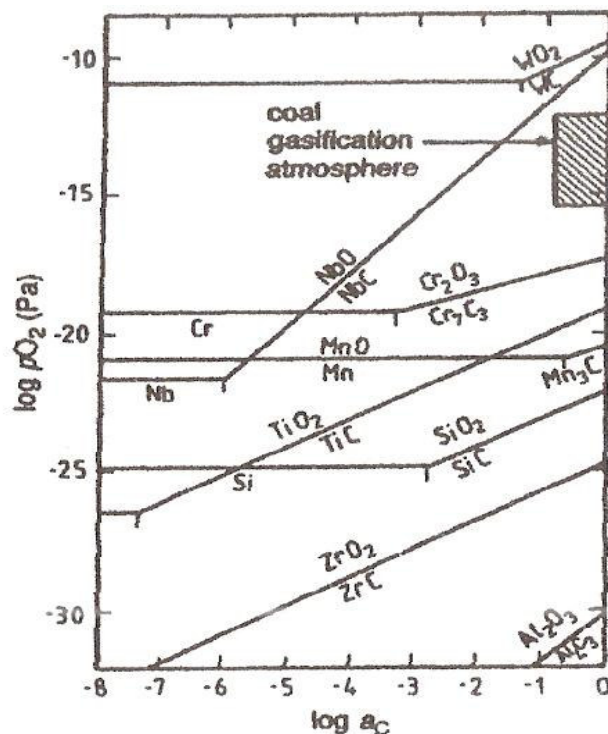
onde  $a_M$  é a atividade termodinâmica do óxido em formação na liga metálica (1 para metal puro) e  $a_{M_xO_y}$  é a atividade termodinâmica do óxido em uma solução sólida de óxidos ou em óxidos ternários. Os valores de  $\Delta G^\circ$  estão dados em tabelas e na literatura (KOFSTAD, 1988; KUBASCHEWSKI e ALCOCK, 1979). Quanto mais negativo é  $\Delta G^\circ$  mais estável é o óxido (KOFSTAD, 1988). Além disso, existem gráficos de  $\Delta G = f(T)$ . A Figura 4 apresenta a relação entre energia livre de formação de um óxido de metais puros e temperatura para diversas reações óxido-metal.



**Figura 4** - Relação entre a energia livre da formação de um óxido de metais puros e temperatura para diversas reações óxido-metal [SCHÜTZE, 2001].

## 2.4. Difusão em Camadas Óxidas

Na atmosfera industrial a maioria das misturas contém diversos componentes que podem reagir com o material para formar outros produtos da corrosão além dos óxidos. A estabilidade do óxido protetor nestas atmosferas depende das pressões e/ou das atividades parciais dos componentes individuais (SCHÜTZE, 2001). Para ajudar na identificação de óxidos estáveis, diagramas de estabilidade foram criados (KOFSTAD, 1988). As regiões calculadas de estabilidade para os produtos individuais da corrosão são mostradas em função da pressão parcial. Um exemplo para ambientes que contêm carbono e oxigênio está disposto na Figura 5.



**Figura 5** - Diagrama de estabilidade para os óxidos e carbetos de vários elementos a temperatura de 950 °C (SCHÜTZE, 2001).

Um requerimento essencial para a aplicação de materiais metálicos a altas temperaturas está na resistência de oxidação e corrosão.

A quase totalidade dos materiais usados industrialmente, bem como suas ligas, é suscetível à corrosão quando expostos a agentes oxidantes como, por exemplo, oxigênio, enxofre, halogênios, dióxido de enxofre, gás sulfídrico e vapor de água (PILLIS, 2002; RAMANATHAN, 2002). Isto acontece quando formas protetoras de camadas óxidas estão sobre a superfície. As camadas óxidas podem aparecer por meio de uma reação dos elementos do material com oxigênio ou elas podem ser produzidas quando o material metálico é submetido a uma atmosfera oxidante. Essa camada óxida, evidentemente, é que vai ditar, de acordo com suas características, a possibilidade de o processo de corrosão prosseguir. Sendo assim, é importante para os processos de corrosão estudar como essa camada se forma e cresce em função das variáveis meio corrosivo e tempo de exposição.

Esse comportamento é decorrente das reações serem exotérmicas, sendo, portanto, termodinamicamente possíveis em temperaturas elevadas, onde o

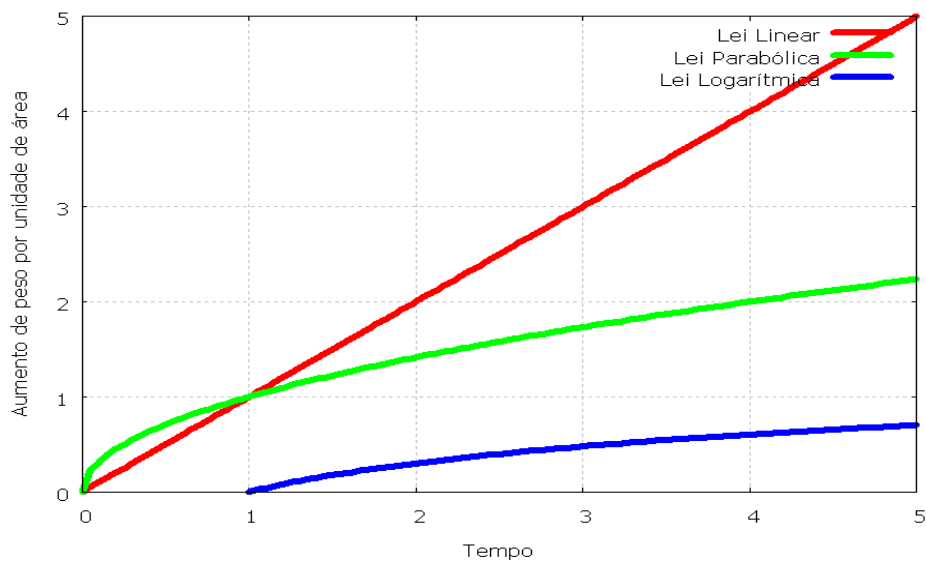
decréscimo de energia livre é menor, a reação é mais favorecida cineticamente e as velocidades de oxidação são consideradas maiores (CALLISTER, 2007).

As camadas protetoras são aquelas que crescem lentamente com alta integridade na superfície do metal. Neste caso, a taxa que determina a etapa quando o equilíbrio foi estabelecido nos contornos da fase do metal, óxido e/ou gás é a difusão dos cátions e/ou ânions que dá a forma a elementos e também dos elétrons através dos defeitos de rede (vacâncias, intersticiais) na camada do óxido.

## 2.5. Equações de Oxidação

As equações que representam a velocidade de oxidação de um dado metal com o tempo são funções da espessura da camada de óxido e da temperatura. A Figura 6 representa as curvas de oxidação. Existem três equações principais que exprimem a espessura (Y) da película formada em qualquer metal no tempo (t):

- linear
- parabólica
- logarítmica



**Figura 6** - Representação esquemática das curvas de oxidação

### 2.5.1. Equação linear

A velocidade de oxidação é constante (K)

$$\frac{dY}{dt} = K \quad [3]$$

Integrando, tem-se

$$Y = Kt + A \quad [4]$$

A é a constante de integração que define a espessura da película no período inicial de oxidação ( $t = 0$ ). Evidentemente, se a oxidação se iniciar em uma superfície limpa a constante A é desprezada. É a equação seguida geralmente pelos metais cuja relação entre o volume do óxido formado e o volume de metal consumido é menor do que um. Isto é, a película é muito porosa e não impede a difusão. Alguns metais que apresentam relação maior do que um seguem também esta lei, acima de determinadas temperaturas, como por exemplo: Fe, Ti e W.

### 2.5.2. Equação parabólica

A difusão de íons ou a migração de elétrons através da película é controlada e a velocidade será inversamente proporcional à espessura da película.

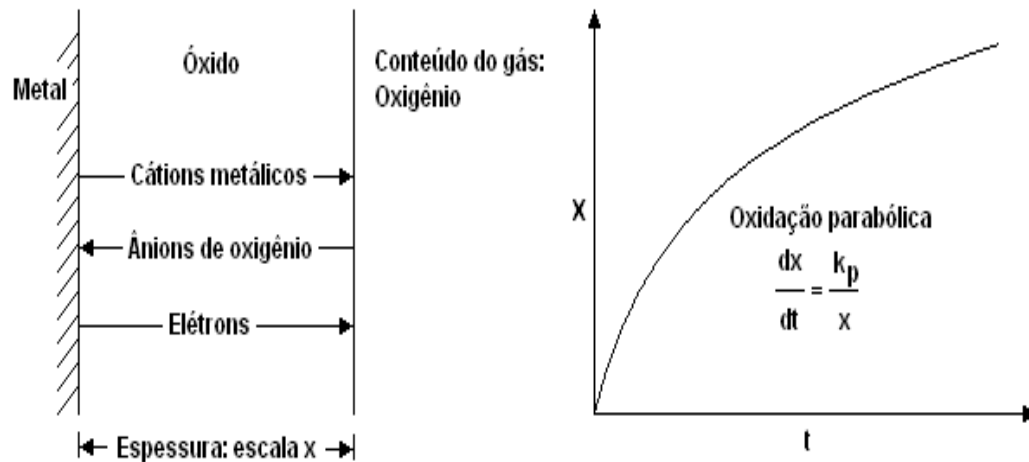
$$\frac{dy}{dt} = \frac{K}{y} \quad [5]$$

Integrando, tem-se

$$Y^2 = 2kt + A \quad [6]$$

É a equação seguida geralmente pelos metais cuja relação entre os volumes de óxido formado e de metal consumido é maior do que um, isto é, os que formam películas protetoras, pouco porosas (DIECKMANN, 1983). Essa equação é seguida

por muitos metais (Fe, Cu, Ni, Cr, Co) em temperaturas elevadas. Com o aumento da temperatura a película fica mais espessa, dificultando a difusão iônica e a eletrônica. A Figura 7 mostra uma representação esquemática dos processos de transporte na escala durante o crescimento do óxido.



**Figura 7** - Representação esquemática dos processos de transporte na escala durante o crescimento do óxido (SCHÜTZE, 2001).

Onde  $K_p$  representa a constante de crescimento de óxido

### 2.5.3. Equação logarítmica

Nos casos em que a película formada é muito fina e pouco permeável, ou quando a oxidação ocorre a baixas temperaturas, verifica-se

$$\frac{dY}{dt} = \frac{K''}{t} \quad [7]$$

Integrando, tem-se a equação logarítmica.

$$Y = K'' \ln\left(\frac{t}{A} + 1\right) \quad [8]$$

Ocorre, geralmente, na oxidação inicial de muitos metais: Cu, Fe, Zn, Ni, Al. Aqueles que se oxidam rapidamente no início e depois lentamente, tornando-se a película praticamente constante, isto é, não aumenta de espessura.

## 2.6. Crescimento da Película de Óxido

O crescimento lento de óxidos indica valores baixos de  $K_p$ . Este é o caso quando os coeficientes de difusão dos íons são baixos. A migração dos íons é uma função da estequiometria do óxido (SCHÜTZE, 2001). Óxidos que apresentam um grau elevado de defeitos mostram taxas de crescimento mais elevadas que aqueles com menos concentração de defeitos na estequiometria. Taxas de crescimento de óxidos elevadas são encontradas conseqüentemente em estruturas altamente defeituosas, por exemplo, FeO. O crescimento rápido do CoO e do NiO é devido ao grande número de defeitos estequiométricos. Óxido de cromo ( $Cr_2O_3$ ), óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) e óxido de silício ( $SiO_2$ ) têm concentrações excepcionalmente baixa de defeitos. Os processos de difusão são extremamente lentos, assim, o crescimento da camada do óxido é lento.

A incorporação de íons na camada de óxido pode mudar a concentração de defeitos e a taxa de difusão. Por exemplo, cromo dissolvido em níquel aumenta o número de vacâncias aumentando desse modo a taxa de difusão e a taxa de oxidação (GRABKE, 1987).

Com baixa difusão no parâmetro de rede, por exemplo,  $Cr_2O_3$  e  $Al_2O_3$ , a difusão em torno do contorno de grão pode contribuir significativamente para o crescimento do óxido, especialmente quando o tamanho do grão é pequeno. Neste caso também, dopagens com elementos estranhos influenciam o transporte no contorno de grão. Neste caso, o crescimento lateral do óxido deve ser mencionado, podendo aumentar em paralelo ao aumento de espessura. Aqui se considera que pelo menos um dos componentes (metal ou oxigênio) difunde preferencialmente ao longo do contorno de grão, enquanto o segundo componente é transportado na direção oposta. Algumas investigações mostram que dopagens com terras raras podem suprimir o crescimento lateral do óxido (SCHÜTZE, 2001).

## 2.7. Resistência a Impurezas

A contaminação da superfície dos materiais pode causar sérios problemas de corrosão, por poder causar a destruição da camada protetora de óxido (SCHÜTZE, 2001). Um exemplo é o caso de depósito da grafita em trincas de tubos em plantas de etileno (SWALES, 1980), conseqüentemente de atividades

extremamente elevadas do carbono, de modo que a estabilidade do óxido já não pode ser garantida e a conservação por carbono torna-se possível. A deposição de grafita pode também ter efeitos de destruição mecânica devido ao fato de a grafita crescer nas rachaduras e nos poros da camada do óxido causando tensões.

Os processos de combustão em estações de energia usando combustíveis tais como: carvão, óleo e/ou gás de forno podem conduzir à precipitação de sulfatos ou depósitos ricos em vanádio. É importante salientar que os depósitos de sulfato em tubos superaquecidos ou em usinas podem ser líquidos acima da temperatura de 600 °C. O sulfato líquido contém íons livres ( $\text{SO}_3$ ), que converte a camada protetora em sulfatos do metal. Em turbinas de gás a deposição de sulfatos alcalinos e das terras raras em processos ácidos ou básicos pode dissolver a superfície protetora (DE PLANQUE e SINGHEISER, L.,1987). Além disso, a presença dos vanádios aumenta a solubilidade das camadas do óxido ainda mais (RAPP, 1972). O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a altas temperaturas, abaixo de 850 ° C apresenta uma resistência maior que o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Em temperaturas mais altas, ao contrário, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se mostra vantajoso, apesar de ser mais sensível a atmosferas básicas. Em temperaturas acima de 950 °C a pressão de vapor de sulfatos alcalinos e de terras raras é alta o suficiente para evitar a condensação de tais impurezas (DE PLANQUE e SINGHEISER, L. 1987).

A contaminação em incineradores pode ser de tipos bastante diferentes. Consiste na maior parte de depósitos que contêm carbono, enxofre e/ou halogênios. Além dos mecanismos da destruição de camadas já mencionados, pode-se supor que em depósitos contendo cloreto, os danos à camada pela formação de cloretos metálicos podem gerar trincas no material.

## 2.8. Impermeabilidade a Componentes Agressivos

Um fator essencial para a ação protetora das camadas dos óxidos é que elas sejam impermeáveis aos constituintes tais como: carbono (C), nitrogênio (N) e enxofre (S) que podem causar os danos materiais da corrosão interna. A solubilidade do carbono nos óxidos é extremamente pequena, de modo que a difusão do volume de carbono dissolvido através de uma camada protetora intacta do óxido pode ser negligenciada (SCHÜTZE, 2001). Isto foi confirmado por meio de medidas de *radiotracer* nas ligas de alta temperatura e nas ligas experimentais, que formam camadas protetoras de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (GRABLE *et al*, 1989, WOLF *et al*,

1988). Pode-se supor também que as camadas densas são praticamente impermeáveis ao nitrogênio (GRABKE, 1989). A nitretação interna é observada somente quando há danos mecânicos com formação de trincas (SCHÜTZE, 2001). A solubilidade do enxofre em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é baixa (GRABKE, 1987), de modo que uma excelente proteção possa ser prevista por uma camada de óxidos livre de defeitos. Isto é confirmado pelos métodos de *radiotracer*, que mostram claramente que não há nenhum aumento de transporte de enxofre ao longo dos contornos de grão do óxido (GRABKE, 1987).

Deve-se mencionar que as camadas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em atmosferas que contêm cloretos não fornecem praticamente nenhuma proteção, porque produtos voláteis de corrosão são formados pela reação com a camada, conduzindo ao desenvolvimento de uma camada porosa (GRABKE, 1987). As camadas densas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  parecem oferecer a melhor proteção neste caso (OH *et al*, 1986).

## **2.9. Desenvolvimento da Camada de Óxidos na Tecnologia de Altas Temperaturas**

Para promover o desenvolvimento de camadas protetoras de óxido na superfície do material, a mistura relevante de materiais deve ser adicionada durante os processos de produção. A mistura mais importante de elementos é a conexão de Cr e Al. Em alguns casos Si é também importante. Frequentemente outros elementos, incluindo componentes de base, são incorporados na camada de superfície. Em materiais tecnológicos, frequentemente as camadas consistem de várias fases com componentes de camadas de várias composições. A distribuição delas depois de longos períodos de tempo é determinada por estabilidade e pelo gradiente da pressão parcial do oxigênio acima de toda camada. As camadas da superfície para a maioria dos materiais metálicos em altas temperaturas onde a pressão parcial do oxigênio é suficientemente alta são caracterizadas nos itens a seguir.

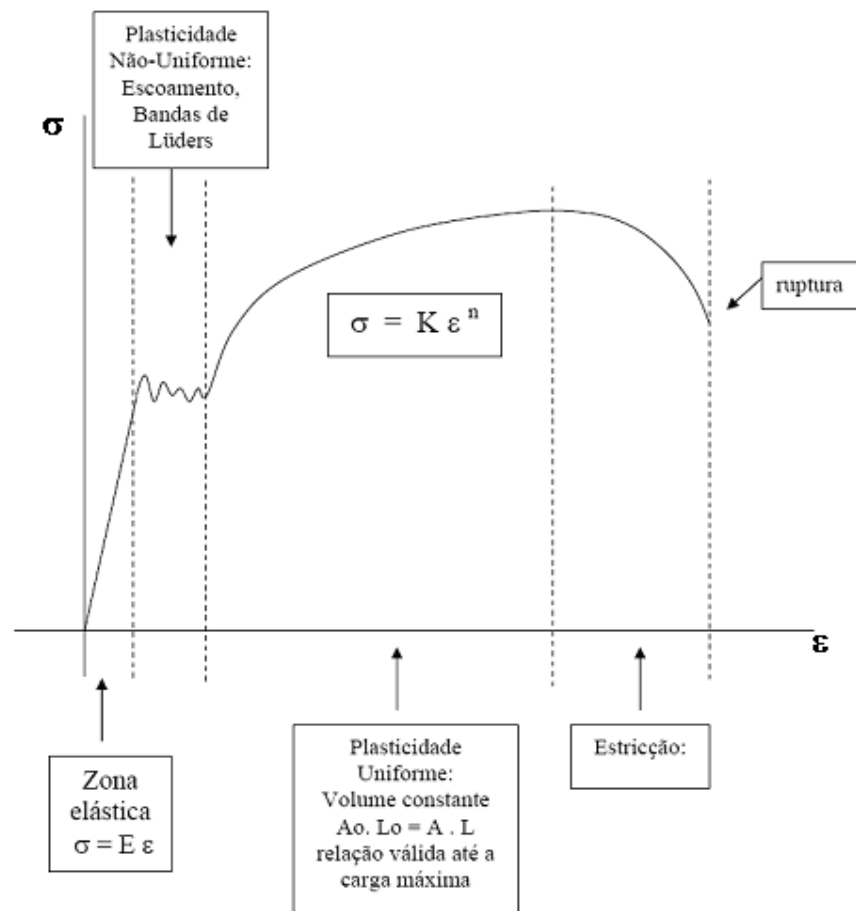
## 2. 10. Ensaio de Tração a Quente

Entre os diversos tipos de ensaio disponíveis para a avaliação das propriedades mecânicas dos materiais, o mais amplamente utilizado é o ensaio de tração, por ser um tipo de ensaio relativamente simples e rápido (SOBRINHO, 2004). Ao se realizar ensaios de tração em materiais sólidos, utilizando-se máquinas que imprimem velocidade de tração constante ao corpo de prova, diferentes comportamentos podem ser notados. A Figura 8 mostra, por exemplo, uma curva esquemática de tração obtida com velocidade constante do travessão ao ensaiar um aço com baixo teor de carbono.

Na região de Plasticidade Uniforme, até o ponto de carga máxima, valem as seguintes relações entre tensão e deformação verdadeiras e tensão e deformação nominais.

$$\sigma = S(1 + \varepsilon) \quad [9]$$

$$\varepsilon = Ln(1 + e) \quad [10]$$



**Figura 8** - Curva esquemática de tração obtida com velocidade constante do travessão ao ensaiar um aço com baixo teor de carbono.

Dois fenômenos muito importantes podem ser geralmente observados quando se tracionam os sólidos em velocidade constante:

1) o fenômeno de encruamento: que corresponde ao endurecimento (aumento de resistência) ocasionado pela própria deformação introduzida no corpo de prova. Esse fenômeno em geral pode ser representado pela equação de Ludwik:

$$\sigma = K \epsilon^n \quad [11]$$

onde  $K$  = coeficiente de resistência  
 $n$  = expoente de encruamento  
 com valor de  $0 \leq n \leq 1$

2) o fenômeno da sensibilidade com a taxa de deformação: representa o aumento de resistência à medida que se deforma o material com velocidades cada vez maiores. Este fenômeno é representado pela equação

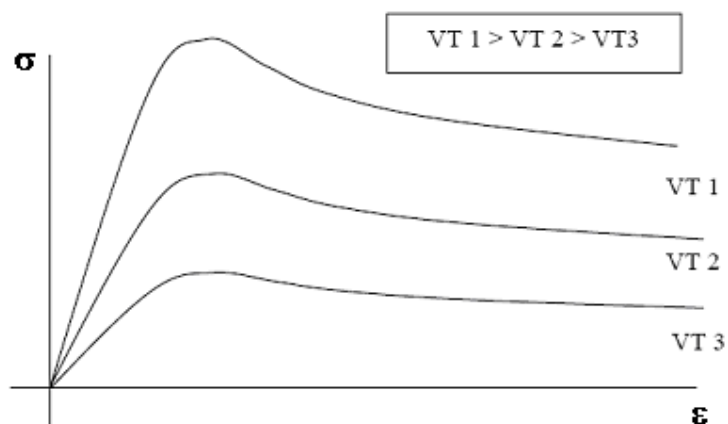
$$\sigma = C \varepsilon^m \quad [12]$$

onde C = coeficiente de sensibilidade à taxa de deformação

m = expoente de sensibilidade à taxa de deformação

com valor de  $0 \leq m \leq 1$

Um material que apresenta sensibilidade com a taxa de deformação exibe níveis mais altos de resistência quando se emprega maiores velocidades de tração, como é o caso dos polímeros, à temperatura ambiente, conforme indica a Figura 9.



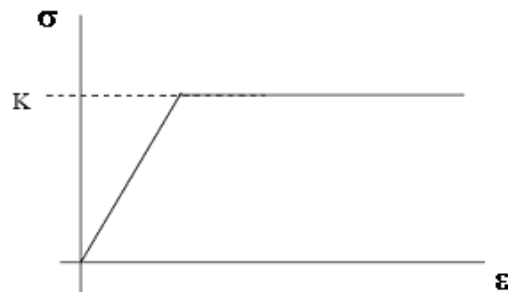
**Figura 9** - Curva esquemática de tensão *versus* deformação para polímeros à temperatura ambiente.

Os metais exibem o mesmo fenômeno, porém a temperaturas elevadas. Em certas condições de ensaio, dependendo da faixa de tensão e temperatura utilizada, é possível sintetizar o comportamento em termos de uma equação do tipo:

$$\sigma = K' \varepsilon^m \dot{\varepsilon}^n \quad [13]$$

Nota-se que à medida que o valor de  $m$  tende a zero, a equação acima assume a forma da equação  $\sigma = k\varepsilon^n$ , ou seja, o comportamento fica dominado pelo fenômeno de encruamento, e à medida que o valor de  $n$  tende a zero, a equação assume a forma  $\sigma = k\varepsilon^m$ , ou seja, o comportamento fica dominado pelo fenômeno de sensibilidade à taxa de deformação.

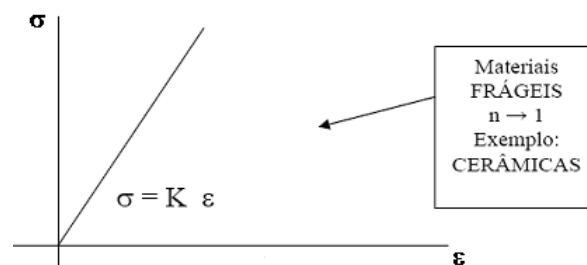
A análise dos valores de  $n$  entre 0 e 1 fornece as seguintes informações sobre os diferentes tipos de encruamento dos materiais: quando  $n = 0$ , a deformação ocorre o tempo todo a tensão constante como mostra a Figura 10.



**Figura 10** - Curva esquemática de tensão *versus* deformação para materiais dúcteis.

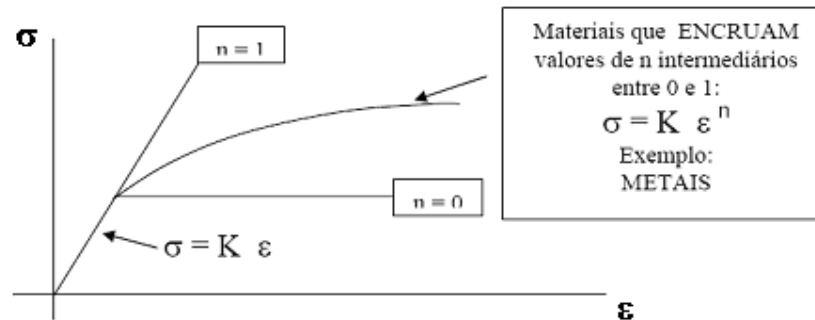
Nota-se que o aspecto da curva é mais representativo dos polímeros em geral, que apresentam grande facilidade de deformação.

Quando  $n = 1$  tem - se que  $\sigma = k\varepsilon$ , ou seja, o material entra na região plástica com um comportamento semelhante ao da região elástica. Nota-se que o aspecto da curva é mais representativo dos materiais cerâmicos em geral, que apresentam características frágeis da curva tensão *versus* deformação. Vide Figura 11.



**Figura 11** - Curva esquemática de tensão *versus* deformação para materiais frágeis.

O comportamento intermediário é exibido pelos metais, que apresentam estrutura cristalina bem comportada, e curvas características nem muito frágeis, nem muito dúcteis como mostra a Figura 12.



**Figura 12** - Curva esquemática de tensão *versus* deformação para materiais que encruam valores de  $n$  intermediários.

À temperatura ambiente, os metais apresentam curvas de tração dominadas pelo fenômeno de encruamento. Porém, em temperaturas elevadas, o encruamento decresce e os fenômenos de sensibilidade à taxa de deformação começam a intensificar. Esses dois fenômenos agem em sentido oposto, de tal forma que à medida que se eleva a temperatura, decresce o valor de  $n$  e aumenta o valor de  $m$ . O conceito de “temperatura elevada” ou “baixa temperatura” é muito relativo. No caso dos metais, por exemplo, essa condição depende da temperatura de fusão do metal ou liga metálica (considerada em K). Formulou-se o conceito de temperatura homóloga, para se racionalizar esse fato, ou seja:

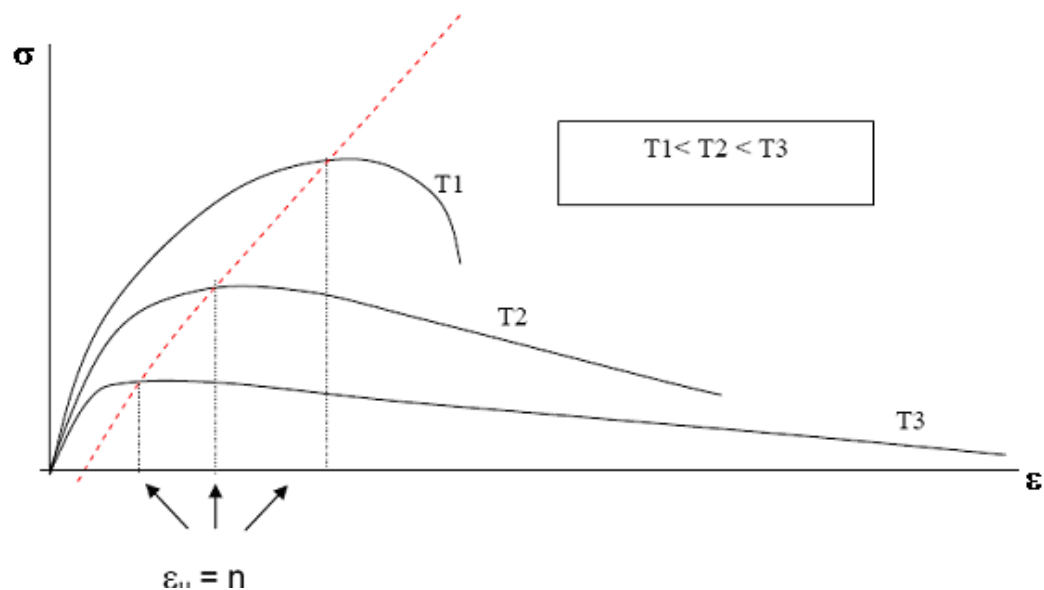
$$T_h = \frac{T_e}{T_f} \quad [14]$$

$T_e$  = temperatura de ensaio ou de utilização do metal (em K)

$T_f$  = temperatura de fusão do metal (em K).

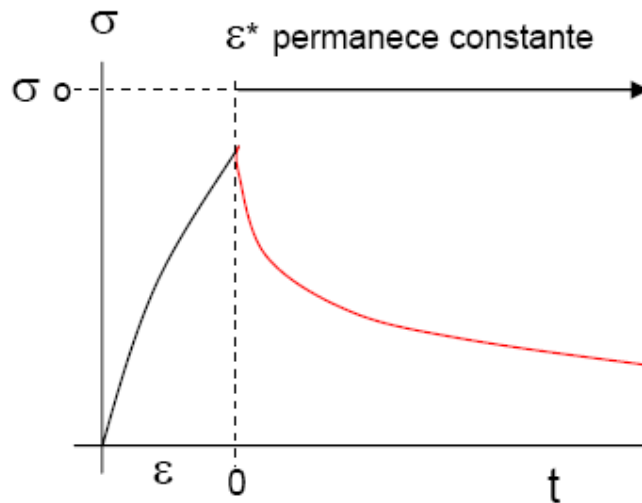
Quando  $T_h > 0,5$  considera-se que o metal está em *temperatura elevada* e quando  $T_h < 0,5$  o metal está em *baixa temperatura*. Nota-se, por

exemplo, que para metais de baixo ponto de fusão (como o chumbo, estanho, cádmio e suas ligas) um ensaio de tração à temperatura ambiente pode ser um ensaio em “alta temperatura”. Os fenômenos decorrentes da sensibilidade à taxa de deformação se acentuam em altas temperaturas. Ensaio em temperaturas elevadas fazem decrescer o módulo de elasticidade, a tensão de escoamento, o limite de resistência, aumentando a ductilidade do material, como mostra a Figura 13.

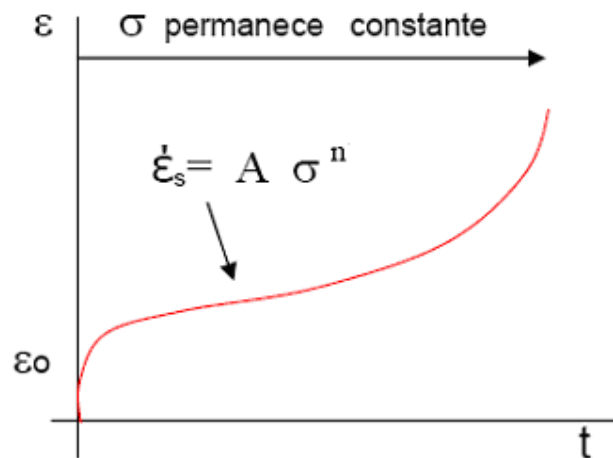


**Figura 13** - Curva esquemática de tensão *versus* deformação para materiais que encruam valores de  $n$  intermediários.

A Figura 13 mostra que à medida que a temperatura aumenta, o encruamento decresce, ou seja, o valor de  $n$  diminui. Como  $n \sim \epsilon_u$ , notamos que o ponto de carga máxima deve ocorrer para valores de deformação nominal cada vez menores. Outros fenômenos surgem em decorrência da sensibilidade da resistência do material com a taxa de deformação, que na realidade são o aumento taxa de difusão dos átomos do material, com o aumento da temperatura. Dois fenômenos importantes nesse caso são os de relaxação de tensão e de fluência, como mostram as figuras abaixo 14 e 15.



**Figura 14** – Ensaio de relaxação da tensão.



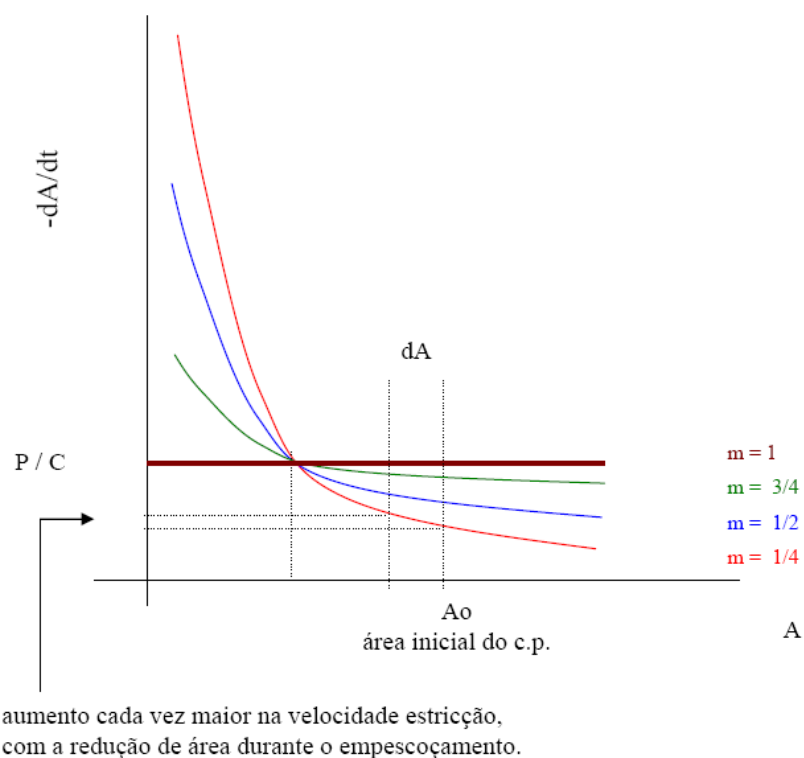
**Figura 15** – Ensaio de Fluência realizados em máquinas de carga/tensão constantes.

No ponto de carga máxima, num ensaio de tração, o material apresenta sensibilidade à taxa de deformação, segundo a relação:

$$-\frac{dA}{dt} = \left(\frac{P}{C}\right)^{\frac{1}{m}} \left(\frac{1}{A}\right)^{\frac{(1-m)}{m}} \quad [15]$$

o sinal negativo na equação indica que a velocidade de estricção (velocidade de redução de área) é negativa, ou seja que a área sempre decresce com o tempo. A equação mostra que quando  $m = 1$  a deformação é do tipo viscosa newtoniana, de modo que  $dA/dt$  fica independente de  $A$ , ou seja  $dA/dt = P/C$ . Neste caso, qualquer

variação mínima de área que venha a ocorrer na parte útil do corpo de prova será preservada durante o alongamento, não ocorrendo estrição catastrófica que leve à fratura. No entanto, quando  $m < 1$ , quanto menor for a área transversal, maior será a velocidade de redução dessa área. À medida que  $m$  diminui, ocorre um grande aumento da velocidade de redução de área com a área, de modo que se algum empescoçamento surgir para baixos valores de  $m$ , este será catastrófico, levando irreversivelmente à fratura do corpo de prova. Isso é o que acontece nos ensaios de tração à temperatura ambiente dos materiais metálicos de um modo geral, quando o encruamento domina o processo de deformação. Com o aumento da temperatura, os efeitos de encruamento são aliviados e o material passa a ser sensível à taxa de deformação, devido aos fenômenos de recuperação microestrutural (queda de  $n$  e aumento de  $m$ ).



**Figura 16** – Representação esquemática da velocidade de estrição com a redução de área durante o empescoçamento.

Assim, verifica-se que o expoente de sensibilidade da tensão com a taxa de deformação ( $m$ ) tem um notável efeito no formato da curva de tração, depois do ponto de carga máxima, ou seja, na região de empescoçamento do material como ilustrado pela Figura 16.

## 2.11. Ensaio de Fluência

Segundo (SOBRINHO, 2004), um dos fatores críticos para se determinar a integridade de componentes submetidos a serviço em elevadas temperaturas é o comportamento de Fluência. Fluência é o fenômeno de deformação acumulada com o tempo que um sólido apresenta, sob efeito constante da tensão e temperatura (BUENO, 2005). A Figura 17 apresenta o aspecto normal de uma curva de fluência.

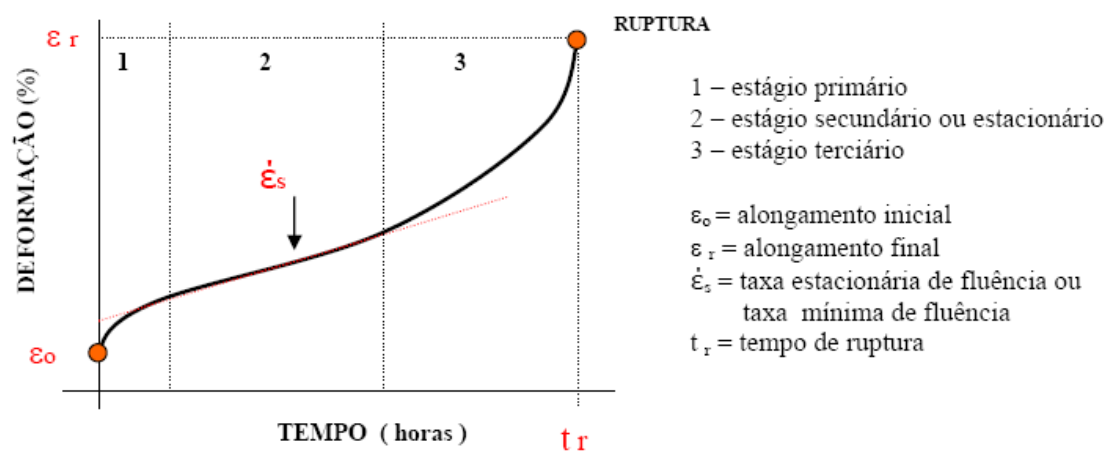


Figura 17 – Curva típica de fluência

Em geral, o fenômeno de fluência pode ser escrito por uma equação:

$$\dot{\epsilon}_s = A' \sigma^n e^{\left(\frac{-Q_f}{RT}\right)} \quad [16]$$

onde  $A'$ ,  $n$  e  $Q_f$  são constantes dependentes do material

### 2.11.1. Mecanismos de Fluência

Dependendo dos mecanismos de deformação que atuam durante o processo de fluência têm-se diferentes valores dessas constantes. Os mecanismos de deformação por fluência variam de acordo com as faixas de temperatura e de tensão que são empregadas durante o ensaio.

Por exemplo, quando  $n \sim 1$  o mecanismo de deformação dominante é o de transporte de átomos por difusão. É um processo que ocorre em baixas tensões e altas temperaturas, tornando-se mais intenso à medida que decresce o tamanho de grão do material. Os processos de difusão podem ocorrer através da rede cristalina (fluência Nabarro-Herring) ou pelos contornos de grão (fluência Coble) ou até mesmo através dos núcleos das discordâncias (fluência Harper-Dorn). Cada um desses processos apresenta um determinado tipo de dependência com o tamanho de grão do material.

Quando  $n \sim 3$  o mecanismo dominante é o de deslizamento de discordâncias controlado por atrito viscoso na rede cristalina. É o processo principal de deformação em altas temperaturas que ocorre no caso de fluência de ligas com adição de elementos em solução sólida.

Quando  $n \sim 5$  o mecanismo dominante é o de deslizamento de discordâncias controlado por escalagem. É o principal mecanismo de fluência de metais puros e certos tipos de ligas com elementos de liga em solução sólida. Quando  $n > 5$  os mecanismos podem ser bem complexos, indicando fenômenos de interação de discordâncias com precipitados ou fases dispersas, formação de emaranhados de discordâncias ou subestruturas de discordâncias.

### **2.11.2. Métodos de Parametrização**

Vários métodos de parametrização utilizando expressões que relacionam tensão, temperatura e tempo de ruptura são apresentados para interpolação e extrapolação de dados de fluência. Estes métodos têm como base a linearidade dos dados de isotensão num plano determinado pelo tempo em escala logarítmica e pelo inverso da temperatura absoluta. Os métodos baseados no aspecto dos dados de isotensão no plano  $\text{Log}(t_r) \times 1/T$  são: Larson – Miller, Sherby – Dorn e Orr – Sherby – Dorn. Os métodos baseados no aspecto dos dados de isotensão no plano  $\text{Log}(t_r) \times T$  são: Manson – Haferd, Manson – Succop e White – LeMay (Bueno,2005). O método utilizado no presente trabalho foi o de Larson – Miller.

### 2.11.3. Método de Larson - Miller

Este método considera a convergência das retas de isotensão em um ponto do eixo das ordenadas, conforme ilustrado pela Figura 18, e tem como base o parâmetro dado pela expressão:

$$T(C + \log t_r) = P \quad [17]$$

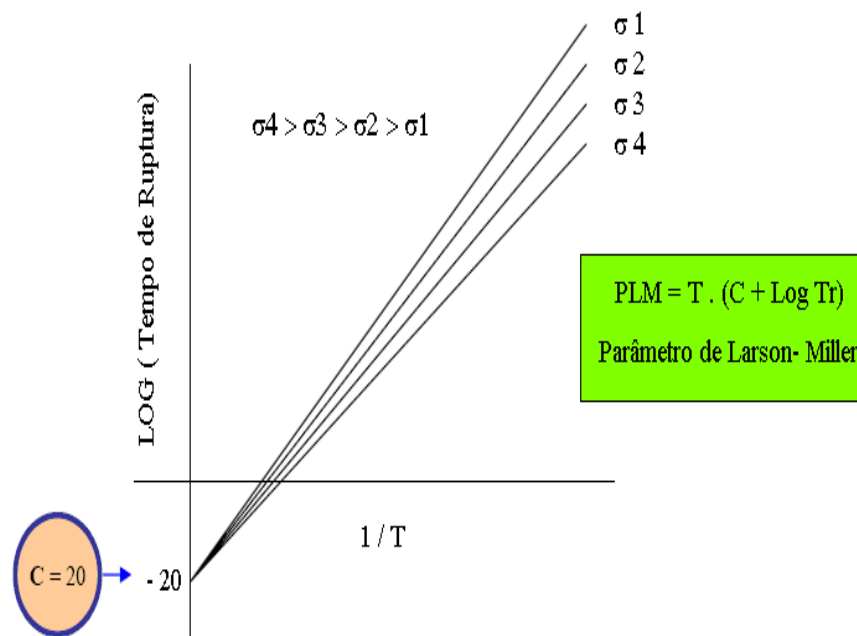
Onde

T = Temperatura

C = Constante característica do material

$t_r$  = Tempo de ruptura

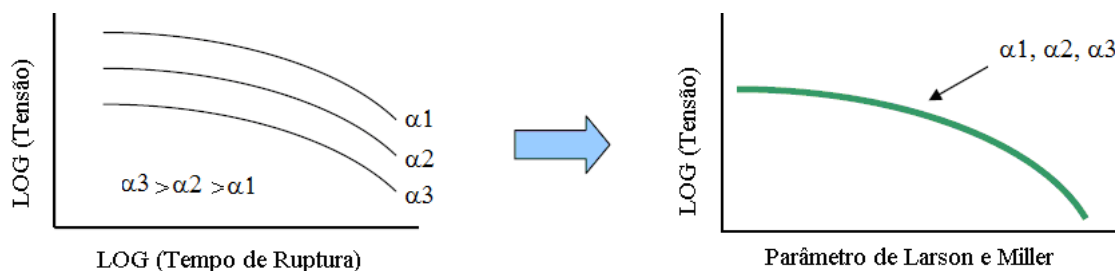
P = PLM = Parâmetro de Larson - Miller



**Figura 18** - Disposição das linhas de isotensão de Larson e Miller

O valor de C é obtido com alguns ensaios a uma mesma tensão e diferentes temperaturas. Plotando estes resultados num gráfico do logaritmo do tempo de ruptura em horas versus o inverso da temperatura absoluta, pode - se traçar uma reta que intercepta o eixo Y no valor de C. Para os AIF o valor de C é aproximadamente 20 (DIETER, 1976).

O uso do parâmetro de Larson Miller (PLM) no lugar de  $\text{Log}(t_r)$  faz com que as curvas de  $\text{Log}(\sigma)$  e  $\text{Log}(t_r)$  que ficam separadas uma da outra, colapsem em uma mesma curva de referência, como mostrado na Figura 19:



**Figura 19** – Curvas  $\text{Log}(\sigma)$  x  $\text{Log}(t_r)$  colapsando em uma mesma curva de referência

A mesma metodologia preconizada por Larson – Miller foi utilizada no tratamento dos dados dos ensaios de tração. Neste caso foi necessário adotar um critério de equivalência entre os ensaios de tração a quente e fluência proposto por Bueno (2005).

#### 2.11.4. Correlação entre os Ensaios de Tração a Quente e Fluência

Uma analogia entre um teste de tração a quente e fluência pode ser estabelecida considerando que durante um ensaio de tração a temperatura e a taxa de deformação são arbitrariamente fixadas para obter a história da tensão do material, enquanto que durante um teste de fluência a temperatura e a tensão são arbitrariamente fixadas para obter a história da taxa de deformação do material.

No ensaio de tração a capacidade de resistência mecânica é atenuada no ponto de instabilidade de carga, com o começo do empescoamento (onset of necking), e da mesma maneira, durante um ensaio de fluência a resistência mecânica do material é mantida até o início do empescoamento, isto é, muito próximo do tempo de ruptura da amostra.

Segundo Bueno (2005) a equivalência entre ambos os ensaios pode ser estabelecida de acordo com os seguintes critérios:

- a) A Taxa de Deformação de um teste de tração é equivalente à Taxa Mínima de Deformação num teste de fluência.

- b)** O Limite de Resistência a Tração em um teste de tração é equivalente à Tensão Aplicada em um teste de fluência.
- c)** O Tempo de ocorrência do Limite de Resistência a Tração (início da estricção) é equivalente ao tempo de ruptura em um teste de fluência.

Estas regras foram estabelecidas para converter os resultados de tração em dados de fluência, para serem plotados junto com os dados reais de fluência, obtidos no mesmo material.

### CAPÍTULO 3

*“O cérebro é o maior aparato com o qual nós deparamos”.*

**Ambrose Bierce**

*“Quando se elimina o impossível, o que sobra, por improvável que seja, deve ser verdade”.*

**Arthur Conan Doyle**

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais Estudados

Os materiais utilizados no presente trabalho foram: aço inoxidável ferrítico 446 e liga tipo Kanthal (APM/liga kanthal). Esses materiais normalmente são utilizados em fornos de altas temperaturas e têm grande aplicação em sistemas de geração de vapor em indústrias químicas e petroquímicas.

As amostras dos tubos utilizados neste trabalho apresentam as seguintes características: segmento de tubo A268/Tp 446: comprimento = 400 mm,  $D_{ext} = 88,9$  mm, parede = 4,5 mm. Segmento de tubo APM/liga Kanthal: comprimento = 400 mm,  $D_{ext} = 88,9$  mm, parede = 6,3 mm. A Figura 20 ilustra os materiais enviados para testes.



**Figura 20** – Componentes enviados para teste

A composição química requerida para o aço A268/Tp 446 é apresentada pela tabela 3.

Descrição geral:

Tubo sem costura fabricado em liga ferrítica Fe – Cr contendo entre 23 a 27 % de cromo.

**Tabela 3** – Composição Química do aço A268/Tp 446

<b>Composição Química do aço A268/Tp 446</b>	
<b>Elemento</b>	<b>Composição (%)</b>
Carbono	0,20
Manganês	1,50
Fósforo	0,04
Enxofre	0,03
Silício	1,0
Níquel	0,75
Cromo	23 a 27
Nitrogênio	0,25

ASTM A268/Tp 446 Propriedades mecânicas

A composição química para o aço APM/liga Kanthal é apresentada pela tabela 4 a seguir.

Descrição geral:

Kanthal é uma liga ferrítica de FeCrAl que pode ser usada em sistemas que operam à altas temperaturas.

**Tabela 4** – Composição Química do aço APM/liga Kanthal

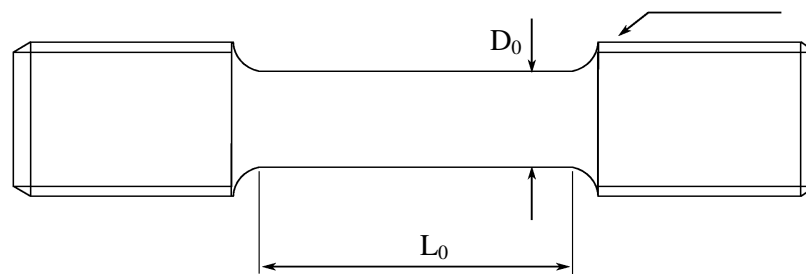
<b>Composição Química do aço APM</b>	
<b>Elemento</b>	<b>Composição (%)</b>
Carbono	0,08
Silício	0,7
Manganês	0,4
Cromo	23,5
Alumínio	NÃO INFORMADO
Ferro	NÃO INFORMADO

### 3.2. Caracterização Mecânica

#### 3.2.1. Ensaio de Tração a Quente

Para estes testes utilizou-se uma máquina universal de ensaios marca Time Group, modelo WDW – 100 com capacidade de 10 toneladas, do Laboratório de Ensaio da STM – Sistema de Testes de Materiais Ltda. Os ensaios foram realizados seguindo recomendações da norma ASTM E – 21 (Annual Book of ASTM Standard, 1990). Empregando-se corpos de prova usinados como cilindros com roscas nas cabeças conforme ilustrados na Figura 21. Os corpos de prova para os ensaios de tração a quente foram extraídos da posição longitudinal dos tubos, tendo dimensões nominais de:

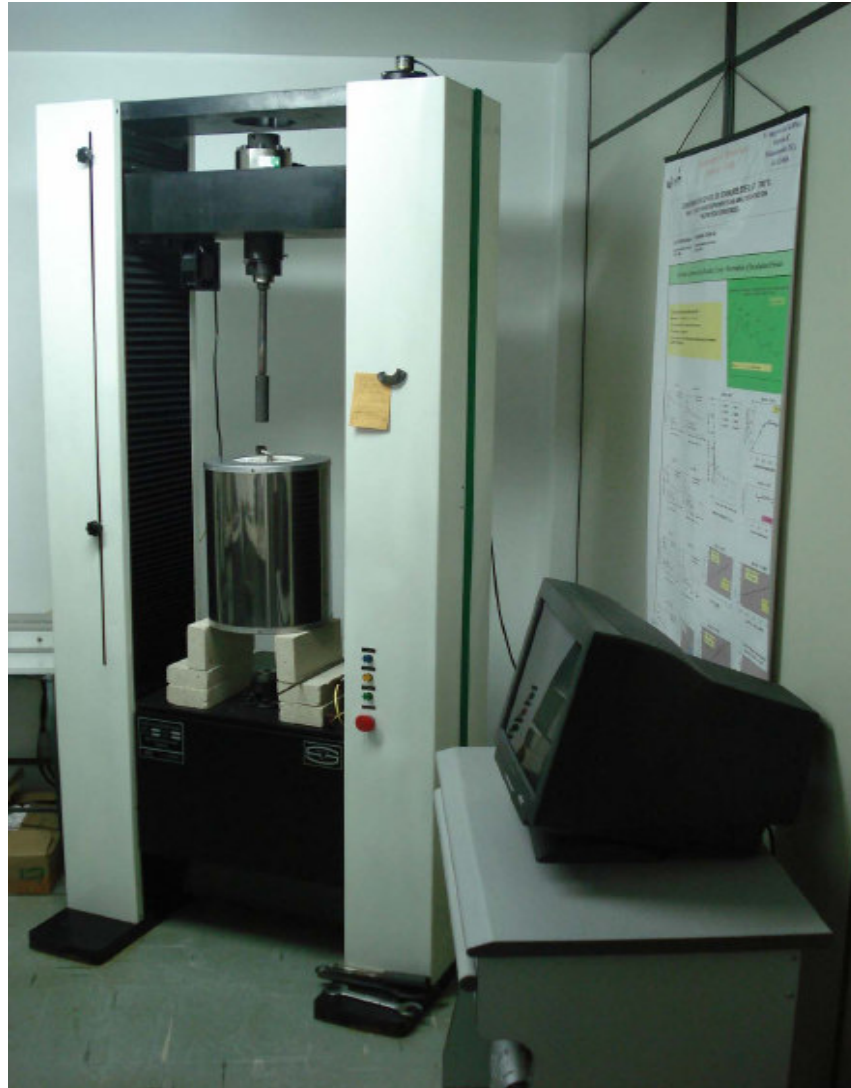
- Tubo APM: Parte útil com  $L_0 \approx 14$  mm,  $D_0 \approx 3,5$  mm e cabeças com rosca M 5 x 0,8.
- Tubo A268: Parte útil com  $L_0 \approx 12$  mm,  $D_0 \approx 3,0$  mm e cabeças com rosca M 4 x 0,7.



**Figura 21** - Forma dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração e fluência

Os ensaios de tração a quente foram realizados utilizando um forno elétrico de 2 KW de potência, com 3 zonas de aquecimento, construídas com resistência de Kanthal A1, juntamente com controladores de temperatura do tipo Proporcional – Integral – Diferencial (P – I – D) microprocessados. As medidas de temperatura foram feitas por meio de termopares Cromel – Alumel (tipo K) para  $T < 700$  °C e termopar (tipo S) Pt – 10% Pt Rh para  $\geq 700$  °C.

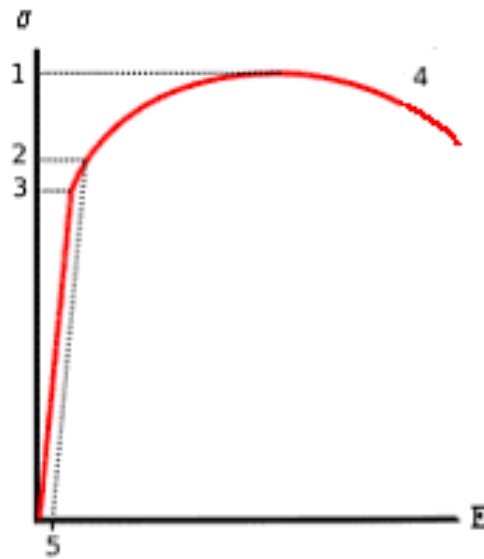
Realizou-se uma série de 2 ensaios para cada tubo em seis temperaturas diferentes (500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C). Em cada temperatura de ensaio realizou-se um teste na velocidade recomendada pela norma ASTM – E 21 que é de  $0,01 \text{ min}^{-1}$  ( $1\% \text{ min}^{-1}$ ). Nas temperaturas de 600 e 700 °C realizaram-se mais 3 e 2 testes respectivamente além daqueles recomendados por norma. Foram executados 11 testes de tração a quente para o material A268/Tp 446 e 11 testes para o material APM/liga Kanthal. A Figura 22 mostra o equipamento utilizado nos ensaios de tração a quente.



**Figura 22** - Equipamento utilizado nos ensaios de tração a quente: Máquina Universal de Ensaio Time Group Inc, modelo WDW-100, com capacidade de 10 toneladas.

### 3.2.2. Análise de dados de Tração a Quente

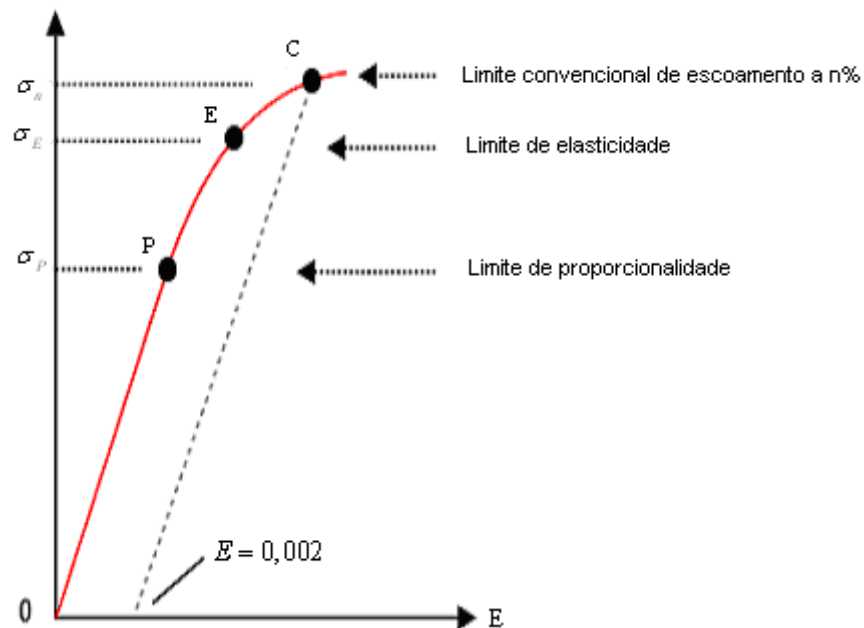
A Figura 23 mostra esquematicamente uma curva de tensão *versus* deformação como determinada no ensaio de tração a quente. Através dessa curva algumas grandezas importantes podem ser determinadas. Dentre elas pode – se citar o limite de resistência à tração (LRT), o limite convencional de escoamento ( $\sigma_{0,2}$ ), ductilidade e tenacidade.



**Figura 23** – Curva tensão versus deformação determinada no ensaio de tração a quente

O valor limite de resistência à tração pode ser determinado no ponto máximo da curva (ponto 1). Este corresponde à tensão máxima que pode ser sustentada por uma estrutura que se encontra sob tração.

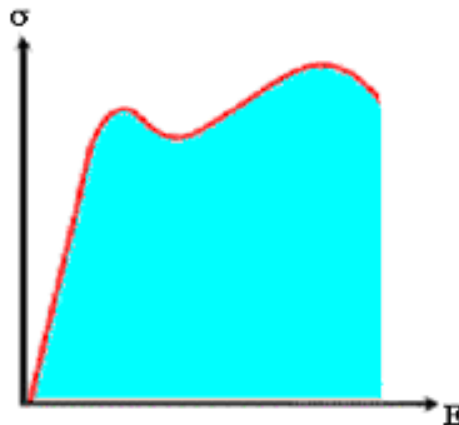
O ponto de escoamento pode ser definido como sendo o ponto onde ocorre o afastamento inicial da linearidade na curva tensão *versus* deformação. Em tais casos, a posição deste ponto pode não ser determinada com precisão. Como conseqüência, foi estabelecida uma convenção onde uma linha reta é construída paralelamente à porção elástica da curva tensão *versus* deformação, a partir de uma pré – deformação específica, geralmente de 0,002. A tensão que corresponde à interseção desta linha com a curva tensão *versus* deformação, à medida que esta última se inclina em direção à região plástica, é definida como sendo a tensão limite de escoamento  $\sigma_{0,2}$ . A Figura 24 mostra o método adotado para a determinação da tensão limite de escoamento.



**Figura 24** - Curva tensão x deformação ampliada na parte inicial para determinação da tensão de escoamento.

Outra propriedade mecânica importante é a ductilidade. Ela representa uma medida do grau de deformação plástica que foi suportado até a fratura. Esse valor é determinado pela abscissa da curva tensão *versus* deformação.

A tenacidade é um termo mecânico que é usado em vários contextos; livremente falando, ela representa uma medida da habilidade de um material em absorver energia até sua ruptura. Em um teste de tração a tenacidade pode ser determinada como a área sob a curva tensão *versus* deformação. A Figura 25 mostra uma ilustração de como se determinar a tenacidade ( $U_T$ ).



**Figura 25** - Representação esquemática mostrando como se determinar a tenacidade.

### 3.3. Ensaio de Fluência

O estudo do comportamento de fluência de materiais que operam sob carregamento constante em altas temperaturas é de grande importância na avaliação da vida de equipamentos industriais, tendo em vista o grande envolvimento operacional e conseqüentemente financeiro que geralmente são necessários para a substituição de componentes que operam nessas condições. Com isso, torna-se de grande interesse a determinação do momento mais adequado para tais substituições, com a utilização máxima da vida destes equipamentos em condições de segurança.

Os ensaios de fluência foram realizados em corpos de prova cilíndricos tirados no sentido longitudinal dos tubos na modalidade carga constante em equipamentos marca STM, modelo MF-1000, seguindo recomendações da norma ASTM E – 139 (Annual Book of ASTM Standard, 1990). Estes equipamentos foram construídos a partir de desenvolvimento de protótipos existentes no Departamento de Engenharia de Materias – DEMa da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar. Os equipamentos utilizados são dotados de indicadores que permitem o contínuo acompanhamento da temperatura durante o ensaio.

Realizou-se 16 ensaios, sendo 8 para cada uma das 2 amostras. Os ensaios de fluência foram executados em diferentes níveis de temperatura e tensão apresentando tempos de ruptura entre 10 e 1700 horas.

As formas e dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de fluência foram iguais aos utilizados nos ensaios de tração. Em cada corpo de prova foram feitas marcas com punção nas extremidades da parte útil para definir o comprimento  $L_0$ , antes dos ensaios. Após a conclusão de cada ensaio, as partes fraturadas dos corpos de prova foram unidas para se medir o comprimento final  $L_f$  e o diâmetro final  $d_f$  na região de fratura, com a finalidade de se determinar o alongamento percentual final.

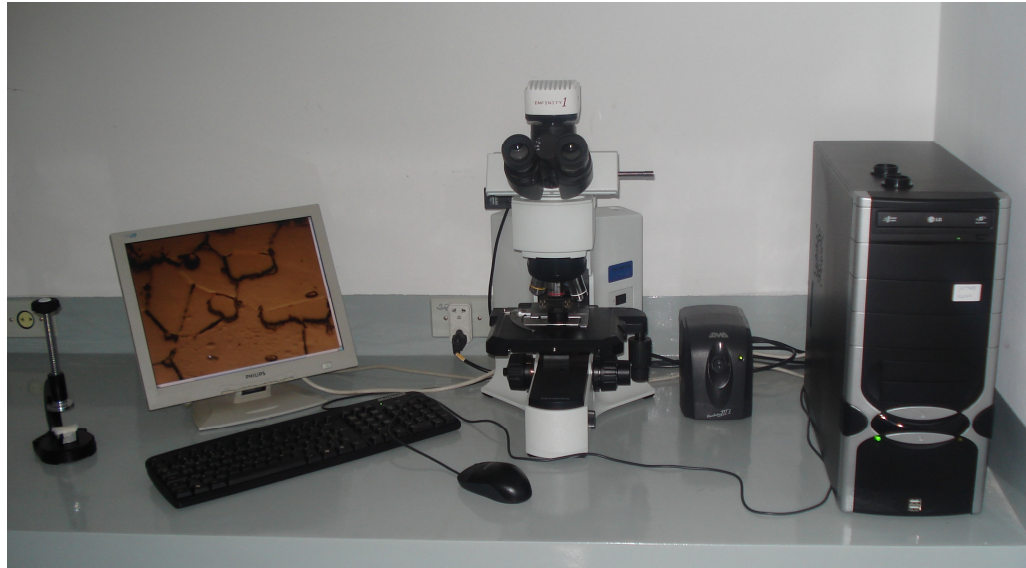
As medidas de temperatura foram feitas por meio de termopares Cromel – Alumel (tipo K) para  $T < 700$  °C e termopar (tipo S) Pt – 10% Pt Rh para  $\geq 700$  °C. A Figura 26 mostra o equipamento utilizado no ensaio.



**Figura 26** - Vista de uma fileira com 10 máquinas de ensaio de fluência a carga constante, modelo STM - MF 1000, utilizadas nos testes de isotensão (a 40,5 MPa) com diferentes temperaturas.

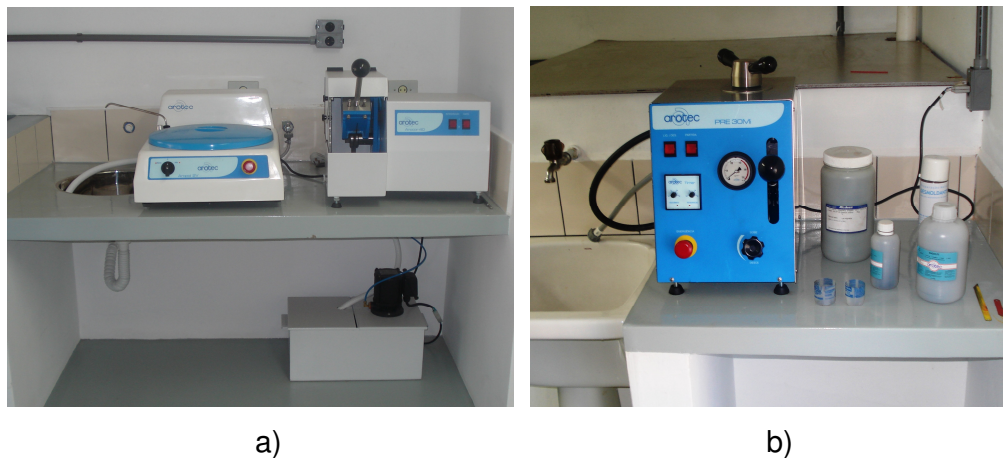
### 3.4. Microscopia Ótica

Durante a fase de produção ou análise de materiais, quase sempre se torna necessário analisar a sua microestrutura. Esta análise microestrutural é muito importante, pois permite: entender as correlações microestrutura – defeitos – propriedades e ainda prever as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas. A caracterização da microestrutura destes aços em Microscopia Ótica (MO) foi obtida a partir de microscópio ótico modelo BX – 41 M marca Olympus da STM com câmera digital Evolution LC e Software para análise de imagens SIS.Ruler, como mostra a Figura 27.



**Figura 27** – Equipamento utilizado para observação em microscopia ótica

As amostras foram preparadas utilizando-se a técnica convencional (lixamento + polimento). No lixamento foi utilizada uma seqüência de lixa de 180, 240, 320, 400 e 600 mesh. No polimento mecânico utilizou-se pasta de diamante de 0,3  $\mu\text{m}$  e 1 $\mu\text{m}$ . A Figura 28 mostra os equipamentos para preparo metalográfico: lixadeira, politriz, cortadora de amostras e embutidora de amostras em baquelite.



**Figura 28** - a) Equipamentos para preparo metalográfico: lixadeira / politriz e cortadora de amostras; b) embutidora de amostras em baquelite.

Foi utilizado um ataque químico com água régia ( $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ ). A técnica de imersão foi utilizada para execução do ataque. Cinco amostras de aço A268/Tp 446 e seis de aço APM/liga kanthal foram preparadas. A Figura 29 apresenta vista

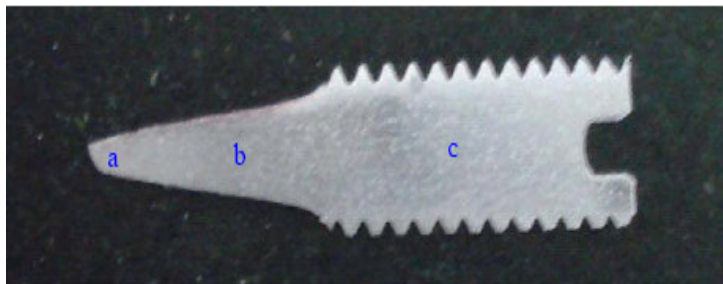
superior da amostra após ruptura por tração a quente embutida para análise metalográfica.



**Figura 29** - Vista superior amostra A268/Tp 446 após ruptura por fluência embutida para análise metalográfica

As análises metalográficas foram realizadas em três regiões dos corpos de prova: a) próximo à região de ruptura, b) na região de deformação uniforme e c) na cabeça do corpo de prova como ilustra a Figura 30.

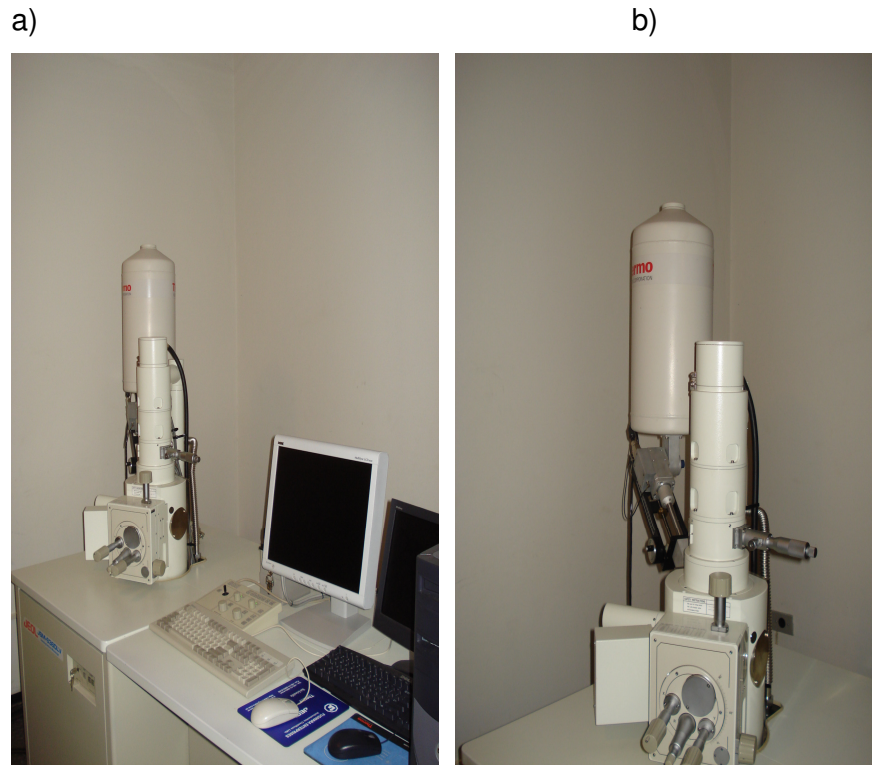
É importante salientar que no ponto a) temos influência da temperatura + tensão, b) temperatura + tensão e c) temperatura. As metalografias foram realizadas em aumentos de 20, 100 e 200 vezes respectivamente.



**Figura 30** – Locais de observação metalográfica: a) próximo à região de ruptura, b) na região de deformação uniforme e c) na cabeça do corpo de prova.

### 3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

Com a finalidade de caracterização das fases presentes nas amostras, foram feitas análises no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) marca JEOL, modelo JSM LV – 6360 LV – 300 vezes, do centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná – UFPR. A Figura 31 apresenta o equipamento utilizado.



**Figura 31** - Microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo JSM LV – 6360 – 300X.

As fases foram caracterizadas utilizando-se Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), marca THERMO NORAN. Todas as amostras foram metalizadas utilizando-se um Metalizador marca BALZERS, modelo SCD – 030 – FL 9496. A Figura 32 apresenta o metalizador utilizado no presente trabalho.



**Figura 32** - Metalizador marca Balzers, modelo SCD – 030 – FL 9496 do Centro de Microscopia eletrônica de Varredura da UFPR.

## CAPÍTULO 4

*Deus disse: "Faça-se a luz." E a luz  
foi feita.*

*Gêneses, 1,3.*

*"O que não se compreende não se  
possui".*

**Goethe**

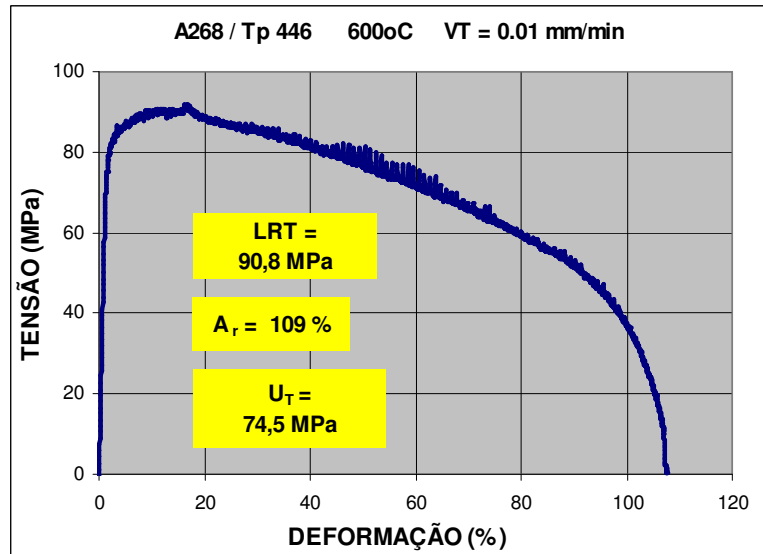
## 4. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

### 4.1. Ensaio de Tração a Quente

As propriedades de tração dos materiais metálicos ensaiados em altas temperaturas são, em geral afetadas pela taxa de deformação. Assim, torna-se importante o controle da especificação das taxas empregadas durante os testes. A norma ASTM E – 21 (1998) especifica que no início do ensaio e durante o escoamento, a taxa de deformação seja de  $0,005 \pm 0,002 \text{ min}^{-1}$ , e que após o escoamento seja aumentada para  $0,05 \pm 0,01 \text{ min}^{-1}$ . No entanto, dependendo da sensibilidade que a resistência do material apresente com a temperatura e a taxa de deformação, o simples cumprimento dessas recomendações pode levar a uma avaliação bastante limitada do desempenho do material. Neste item procura-se chegar a um conhecimento mais detalhado da variação dos principais parâmetros de resistência e ductilidade que o aço A268/TP 446 e APM/liga Kanthal apresentam em altas temperaturas, levando-se em conta especialmente o aspecto de sua sensibilidade com taxa de deformação na temperatura na faixa de 500 °C e 1000 °C. Estes aços apresentam maior utilização em sistemas que operam na faixa de 600 °C a 800 °C.

Ao se realizar ensaios de tração a quente em materiais sólidos, utilizando máquinas que imprimem velocidade constante ao corpo de prova, diferentes comportamentos podem ser notados. O primeiro é o fenômeno de encruamento (strain hardening) que corresponde ao endurecimento (aumento da resistência) ocasionado pela própria deformação introduzida ao corpo de prova. O segundo é o fenômeno de sensibilidade da tensão com a taxa de deformação que representa o aumento da resistência à medida que se deforma o material com velocidades cada vez maiores (fenômeno da sensibilidade).

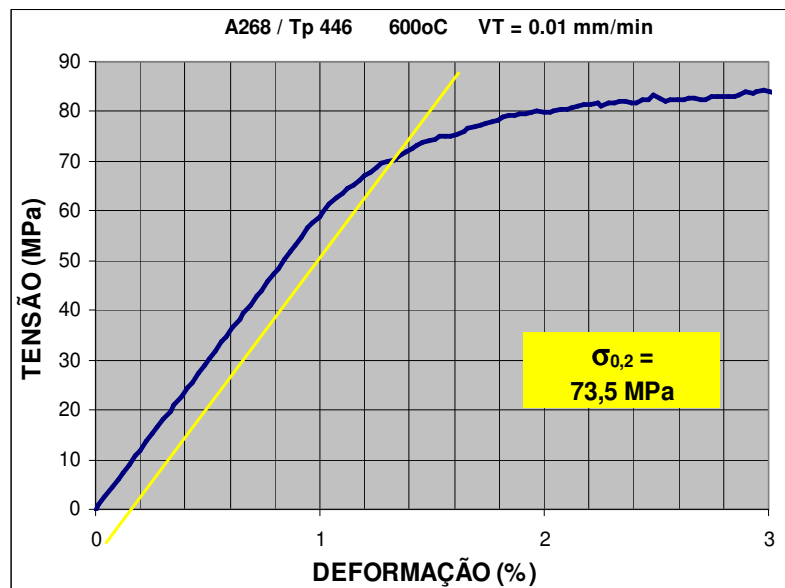
A Figura 33 mostra a curva de tensão nominal *versus* deformação nominal da amostra A268/TP 446 ensaiada a 600 °C com velocidade de 0,01 mm/min que corresponde a uma taxa de deformação nominal de  $1,282 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . A taxa de deformação nominal ( $de/dt$ ) foi determinada pela expressão  $(de/dt) = V_T / L_0$ , onde  $V_T$  é a velocidade de tração e  $L_0$  o comprimento inicial da parte útil do corpo de prova.



**Figura 33** - Curva tensão nominal x deformação nominal da amostra A268/Tp 446 ensaiada a 600 °C, com  $V_T = 0,01$  mm/min.

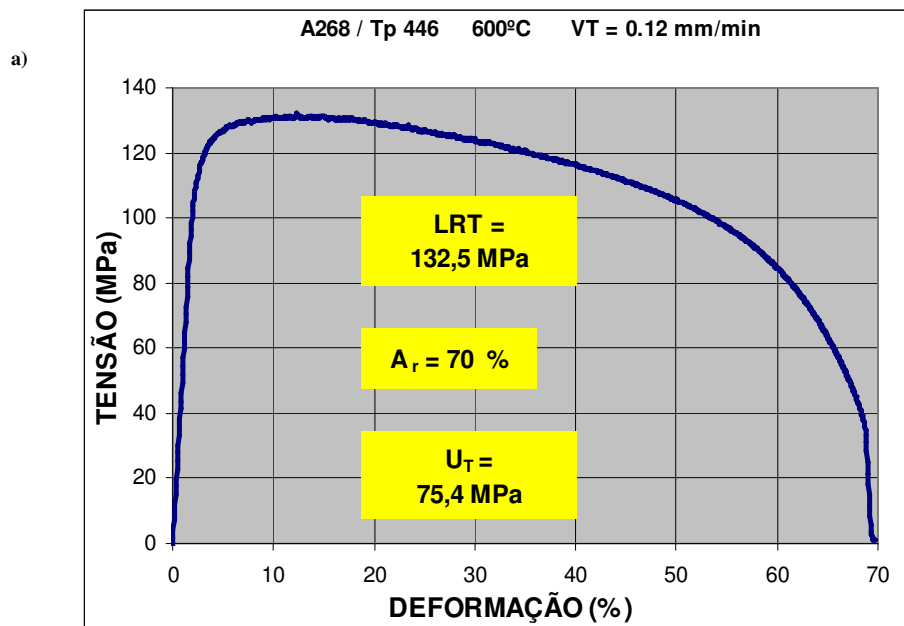
Através da Figura 33 pode-se verificar que o Limite de Resistência a Tração (LRT) é de aproximadamente 90,8 MPa ficando o alongamento final na ruptura igual a 109%. O valor de LRT foi determinado no ponto máximo da curva tensão *versus* deformação conforme discutido no capítulo de Materiais e Métodos.

A Figura 34 ilustra a parte inicial ampliada para a determinação da tensão limite de escoamento ( $\sigma_{0,2}$ ). O valor encontrado foi de aproximadamente 73,5 MPa.

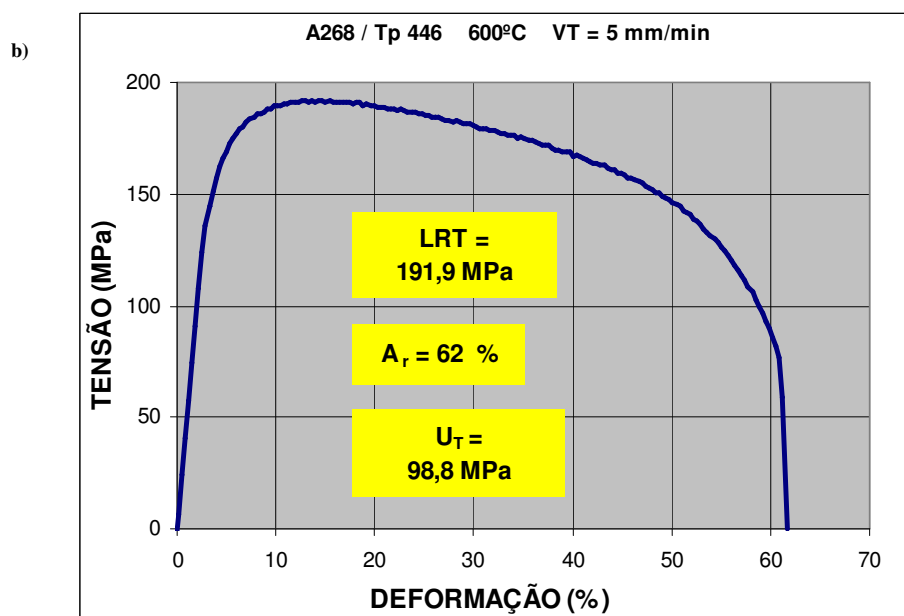


**Figura 34** - Curva tensão nominal x deformação nominal da amostra A268/Tp 446 ensaiada a 600 °C, com  $V_T = 0,01$  mm/min.

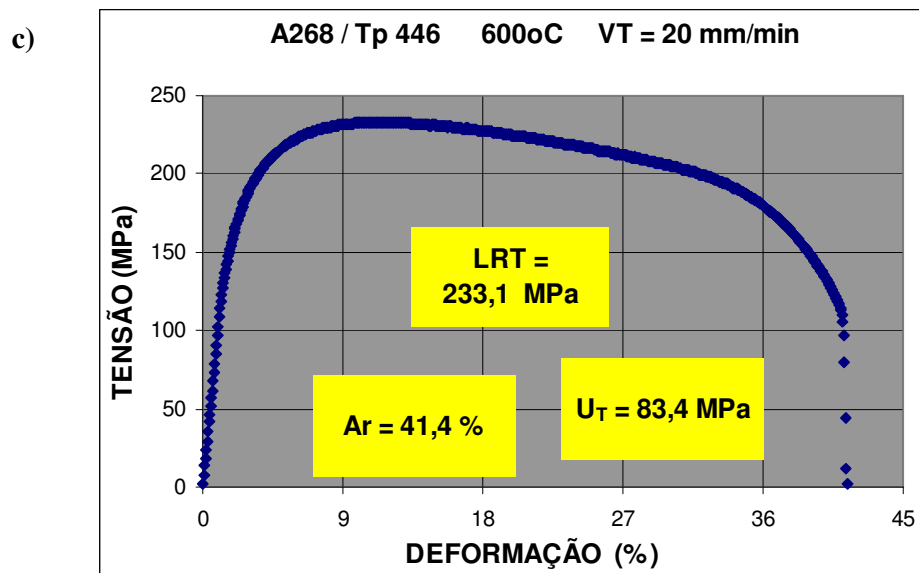
De forma análoga, foram realizadas análises para os corpos de prova ensaiados a 600 °C nas velocidades de 0,12, 5 e 20 mm/min. A Figura 35 mostra as curvas de tensão nominal *versus* deformação nominal das amostras ensaiadas nas velocidades de a) 0,12, b) 5 e c) 20 mm/min.



**Figura 35 a)** - Curva tensão nominal x deformação nominal da amostra A268/Tp 446 ensaiada a 600 °C, com  $V_T = 0,12$  e 5 mm/min.



**Figura 35 b)** - Curva tensão nominal x deformação nominal da amostra A268 / Tp 446 ensaiada a 600 °C, com  $V_T = 5$  mm/min.



**Figura 35 c)** - Curva tensão nominal x deformação nominal da amostra A268 / Tp 446 ensaiada a 600 °C, com  $V_T = 20$  mm/min.

A Tabela 5 apresenta os resultados, determinados segundo a norma ASTM E-21 (1998), dos ensaios de tração a quente realizados em temperatura de 600 °C para a amostra A 268/Tp 446.

**Tabela 5** - Dados relativos ao ensaio de tração a quente amostra A 268/Tp 446.

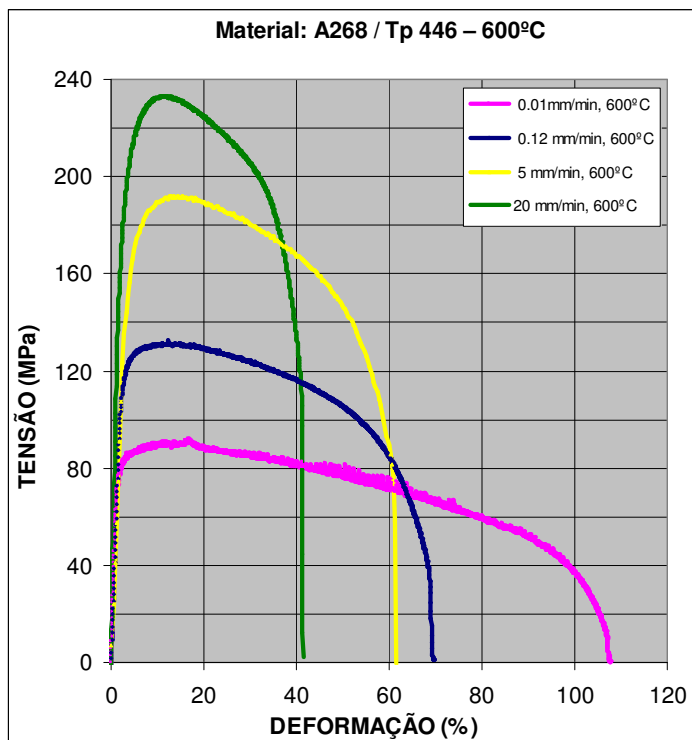
Material A268 / Tp 446 / 600 °C				
$V_T$	LRT (MPa)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	$A_r$ em 4D (%)	$U_T$ (MPa)
0,01 mm/min	90,8	73,5	109	74,5
0,12 mm/min	132,5	109,0	70	75,4
5 mm/min	191,9	142,0	62	98,8
20 mm/min	233,1	147,1	41,4	83,4

onde D representa x, y, z e t e  $U_T$  a Tenacidade.

Pode-se verificar nesta tabela que as amostras apresentaram significativo aumento nos valores LRT e no limite convencional de escoamento ( $\sigma_{0,2}$ ) com a velocidade. Esse aumento está relacionado com o fenômeno de sensibilidade da tensão com a taxa de deformação. Todas as amostras apresentaram ruptura do tipo

cinzel, tornando-se indefinida a determinação do parâmetro de redução de área (R.A.).

A Figura 36 apresenta as curvas de tensão nominal *versus* deformação nominal da amostra A268/ Tp 446 ensaiada a 600 °C com as velocidades de 0,01, 0,12, 5 e 20 mm/min.



**Figura 36** – Curva reunindo os resultados dos ensaios de tração à quente na temperatura de 600 °C da amostra A268/ Tp 446, com  $V_T = 0,01, 0,12, 5$  e 20 mm/min.

Comparando as quatro curvas na Figura 36 é possível verificar que uma variação na velocidade de tração (taxa de deformação) com que o material foi solicitado durante o ensaio acarretou modificação no nível de resistência do material alterando a curva tensão nominal *versus* deformação nominal. O material apresentou sensibilidade com a taxa de deformação, exibindo níveis mais altos de resistência com o aumento na velocidade de tração.

Os ensaios foram realizados em diferentes velocidades para que se pudesse fazer uma variação dimensional do corpo de prova e com o intuito de uma correlação dos dados de tração a quente e fluência (SOBRINHO, 2004).

De acordo com a Tabela 5 é possível verificar que quanto maior a velocidade de tração menor a variação dimensional do corpo de prova.

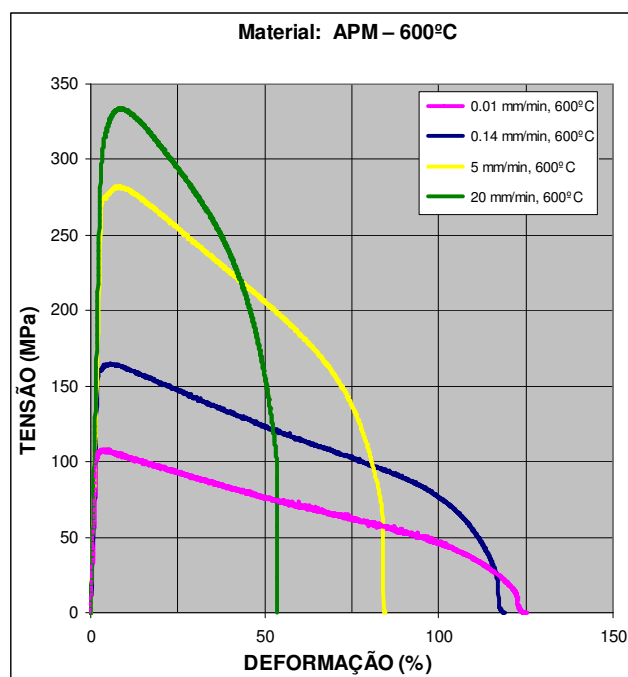
A Tabela 6 apresenta os resultados, determinados segundo a norma ASTM E – 21 (1998), dos ensaios de tração a quente realizados em temperatura de 600 °C em diferentes velocidades para o material APM/ liga tipo Kanthal.

**Tabela 6** - Dados relativos ao ensaio de tração a quente amostra APM.

Material APM / 600 °C				
$V_T$	LRT (MPa)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	$A_r$ em 4D (%)	$U_T$ (MPa)
0,01 mm/min	108,5	103,7	123	59,6
0,14 mm/min	164,9	160,9	118	82,8
5 mm/min	282,2	271,1	84	90,6
20 mm/min	333,8	293,6	54	139,7

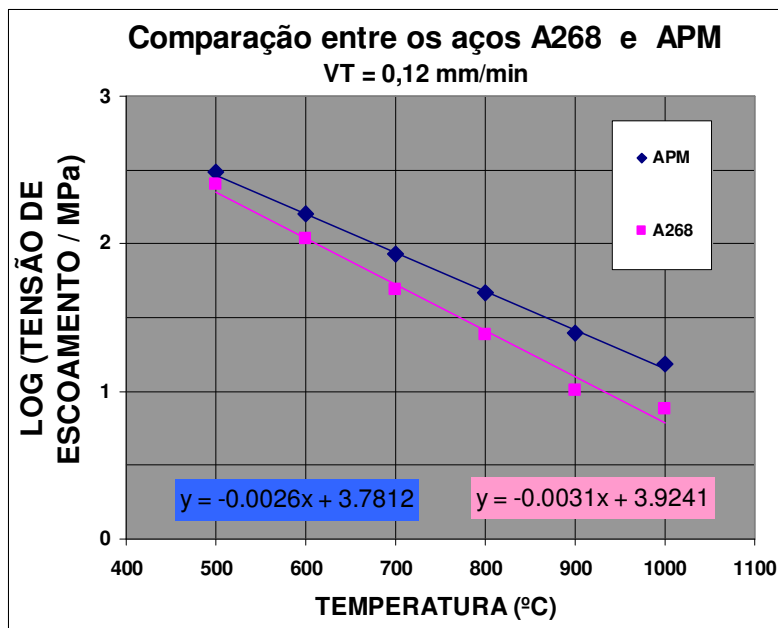
Comparando as Tabelas 5 e 6 pode-se verificar que o tubo APM apresentou uma melhor resistência mecânica. Isso pode ser verificado pelo limite de escoamento  $\sigma_{0,2}$ .

A Figura 37 mostra a curva de tensão nominal versus deformação nominal da amostra APM ensaiada com as velocidades de 0,01, 0,14, 5 e 20 mm/min a temperatura de 600 °C.

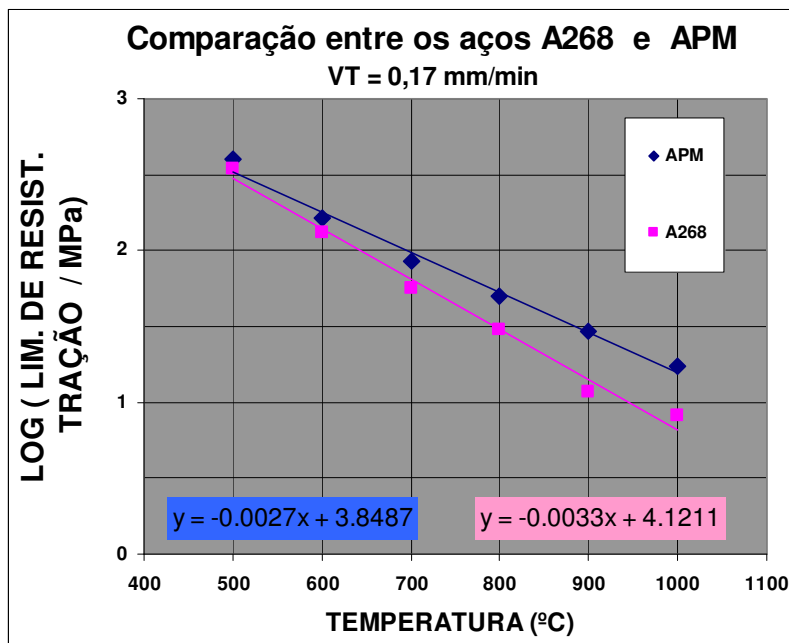


**Figura 37** - Curvas de tensão nominal versus deformação nominal amostra APM/liga Kanthal ensaiada com velocidades 0,01, 0,14 e 5 mm/min a temperatura de 600 °C.

As Figuras 38 e 39 apresentam uma comparação entre os materiais A268/Tp 446 e APM/liga Kanthal. Os ensaios foram realizados na velocidade de norma (012 mm/min para o material A268/Tp 446 e 0,17mm/min para o material APM/liga kanthal) e em vários níveis de temperatura.



**Figura 38** – Gráfico Log ( $\sigma_{0,2}$ ) versus temperatura para os aços A268/Tp 446 e APM na velocidade de norma.



**Figura 39** - Gráfico Log (LRT) versus temperatura para os aços A268/Tp 446 e APM na velocidade de norma.

Pode-se observar através das Figuras 38 e 39 que o material APM apresenta um comportamento superior ao material A268/Tp 446 em termos de LRT. O conjunto de curvas obtidas para cada material (Figuras 36, 37, 38 e 39) fornece uma aproximação ao problema do ponto de vista de ensaio de tração a quente.

#### 4.2. Resultados Ensaio de Fluência

Um resumo dos dados obtidos nos ensaios de fluência é ilustrado pela Tabela 7 para o material A268/Tp 446 e APM/liga Kanthal, respectivamente. No presente estudo, foram explorados 10 níveis de temperatura (550 °C, 600 °C, 625 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800°C, 900 °C e 1000 °C). A quantidade de ensaios de fluência realizada foi de 14 para o aço APM/liga Kanthal e 13 aço A268/Tp 446. Os tempos de rupturas estão na faixa de 10 e 1700 horas, aproximadamente.

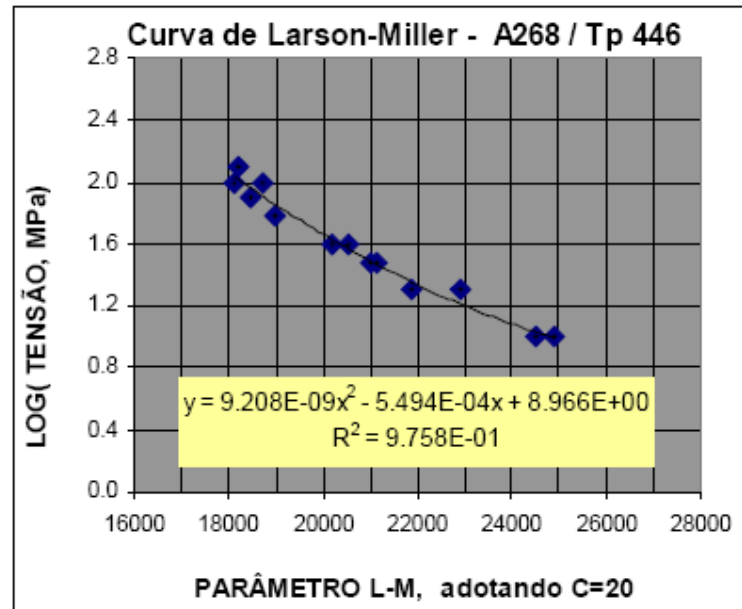
**Tabela 7** – Dados relativos ao ensaio de fluência amostra A268/Tp 446 e APM/liga Kanthal.

ENSAIO DE FLUÊNCIA N°.	T	T	$\sigma$	$t_{rupt}$	PLM	LOG( $\sigma$ )	LOG	1 / T
CP N°.	(°C)	(K)	(MPa)	(h)	C = 20		$t_{rupt}$	(K <sup>-1</sup> )
47 / 39 APM / 19	550	823	125	202.83	18359	2.097	2.307	0.001215
27 / 39 APM / 07	550	823	100	359.16	18563	2.000	2.555	0.001215
46 / 34 APM / 16	625	898	100	4.36	18534	2.000	0.639	0.001114
38 / 47 APM / 04	600	873	80	37.07	18830	1.903	1.569	0.001145
54 / 48 APM / 09	600	873	60	59.60	19010	1.778	1.775	0.001145
37 / 41 APM / 05	600	873	40	1682.81	20276	1.602	3.226	0.001145
50 / 49 APM / 08	650	923	40	117.64	20371	1.602	2.071	0.001083
51 / 34 APM / 20	750	1023	40	4.98	21173	1.602	0.697	0.000978
47 / 42 APM / 08	700	973	30	86.27	21344	1.477	1.936	0.001028
47 / 34 APM / 17	800	1073	30	7.32	22388	1.477	0.865	0.000932
38 / 41 APM / 10	750	1023	20	550.03	23263	1.301	2.740	0.000978
42 / 38 APM / 14	1000	1273	20	0.24	24671	1.301	-0.620	0.000786
51 / 42 APM / 13	900	1173	10	313.63	26388	1.000	2.496	0.000853
40 / 39 APM / 15	1000	1273	10	15.08	26960	1.000	1.178	0.000786
50 / 34 A268 / 18	550	823	125	133.95	18210	2.097	2.127	0.001215
40 / 47 A268 / 07	550	823	100	544.84	18712	2.000	2.736	0.001215
46 / 39 A268 / 13	625	898	100	1.45	18105	2.000	0.161	0.001114
36 / 41 A268 / 04	600	873	80	14.44	18472	1.903	1.160	0.001145
53 / 48 A268 / 09	600	873	60	54.09	18973	1.778	1.733	0.001145
47 / 43 A268 / 06	650	923	40	78.35	20208	1.602	1.894	0.001083
52 / 34 A268 / 17	750	1023	40	1.15	20522	1.602	0.061	0.000978
31 / 34 A268 / 08	700	973	30	37.19	20988	1.477	1.570	0.001028
48 / 34 A268 / 14	800	1073	30	0.49	21128	1.477	-0.310	0.000932
60 / 48 A268 / 10	750	1023	20	24.19	21875	1.301	1.384	0.000978
39 / 46 A268 / 18	900	1173	20	0.33	22895	1.301	-0.481	0.000853
53 / 34 A268 / 19	850	1123	10	63.77	24487	1.000	1.805	0.000890
42 / 39 A268 / 12	1000	1273	10	0.37	24910	1.000	-0.432	0.000786

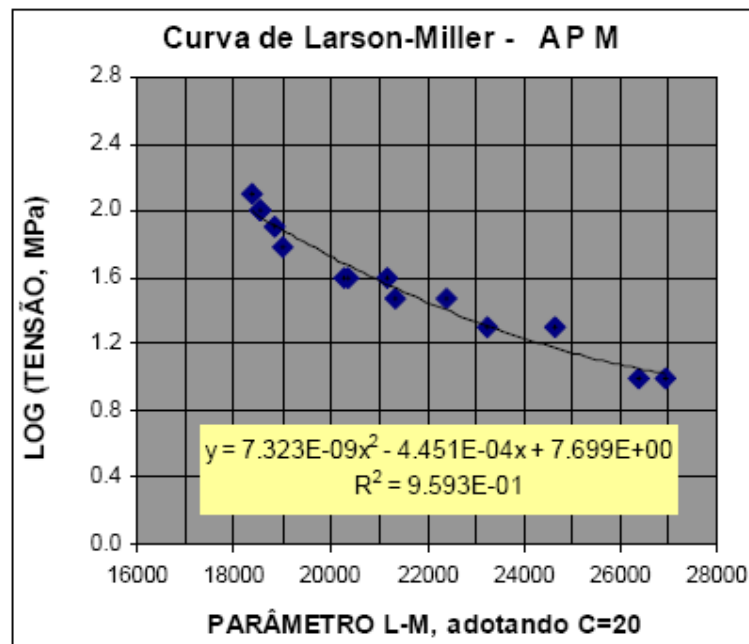
PLM = Parâmetro de Larson - Miller

O valor da constante característica do material (C) para os materiais foi adotado como 20, que representa uma média para o comportamento dos aços ferríticos baixa liga em geral (DIETER, 1976).

As Figuras 40 e 41 mostram as curvas paramétricas de Larson – Miller (L–M), reunindo os dados de ruptura por fluência para os materiais A268/Tp 446 e APM/liga Kanthal, na faixa de 550 °C a 800 °C. Essa faixa de temperatura foi escolhida pelas condições de trabalho nos quais os aços serão submetidos.



**Figura 40** - Curva paramétrica de Larson - Miller, reunindo os dados de ruptura por fluência para o material A268/Tp 446, na faixa de 550 °C a 800 °C.

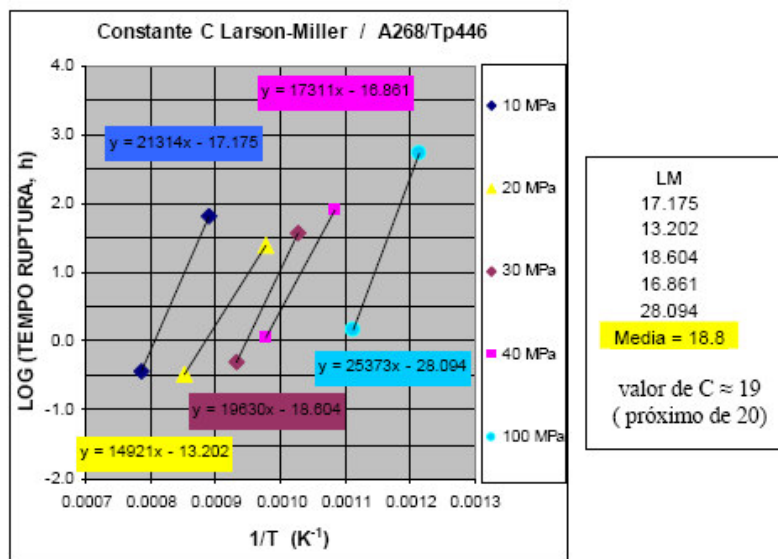


**Figura 41** - Curva paramétrica de Larson - Miller, reunindo os dados de ruptura por fluência para o material APM/liga Kanthal, na faixa de 550 °C a 800 °C.

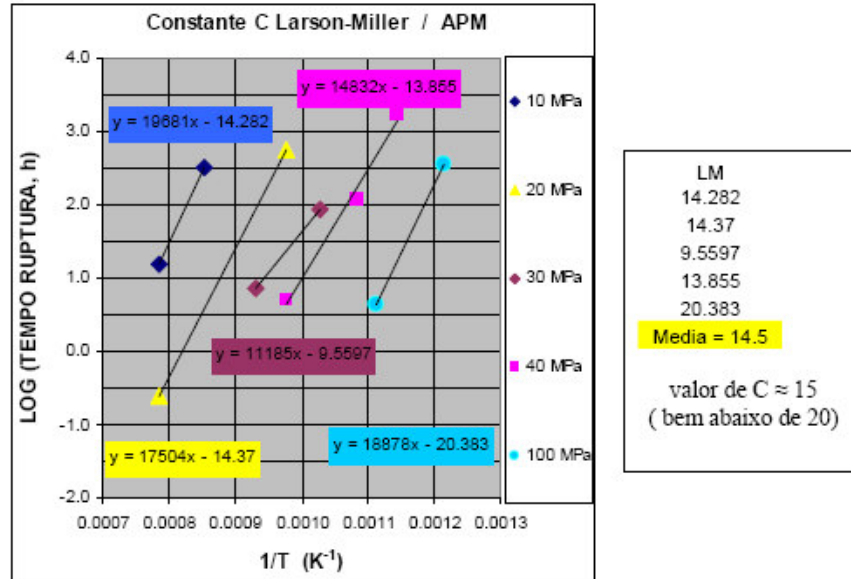
O aço A268 Tp/446 apresentou previsão de queda de resistência à fluência com o tempo de ruptura na faixa de 500 °C a 700 °C a partir da análise de L-M, mas de acordo com o padrão normal esperado, ou seja, com tendência de nivelamento do Log (Tensão) para baixos valores de Log (Tempo de Ruptura). Nota – se que a metodologia teve dificuldade de prever o resultado do ensaio a 500 °C e o resultado a 600 °C no nível mais baixo de tensão.

As curvas paramétricas de Larson – Miller para cada material (Figuras 40 e 41) fornece uma aproximação ao problema de previsão de vida desses aços do ponto de vista de ruptura por fluência.

Embora os números de ensaios de fluência ainda sejam muito limitados, é possível ter uma idéia dos valores mais prováveis de C para os aços A268/Tp 446 e APM/liga Kanthal. As Figuras 42 e 43 mostram as curvas de isotensão para a determinação da constante C pelo método de L-M para o aço A268/Tp 446 e APM/liga Kanthal.



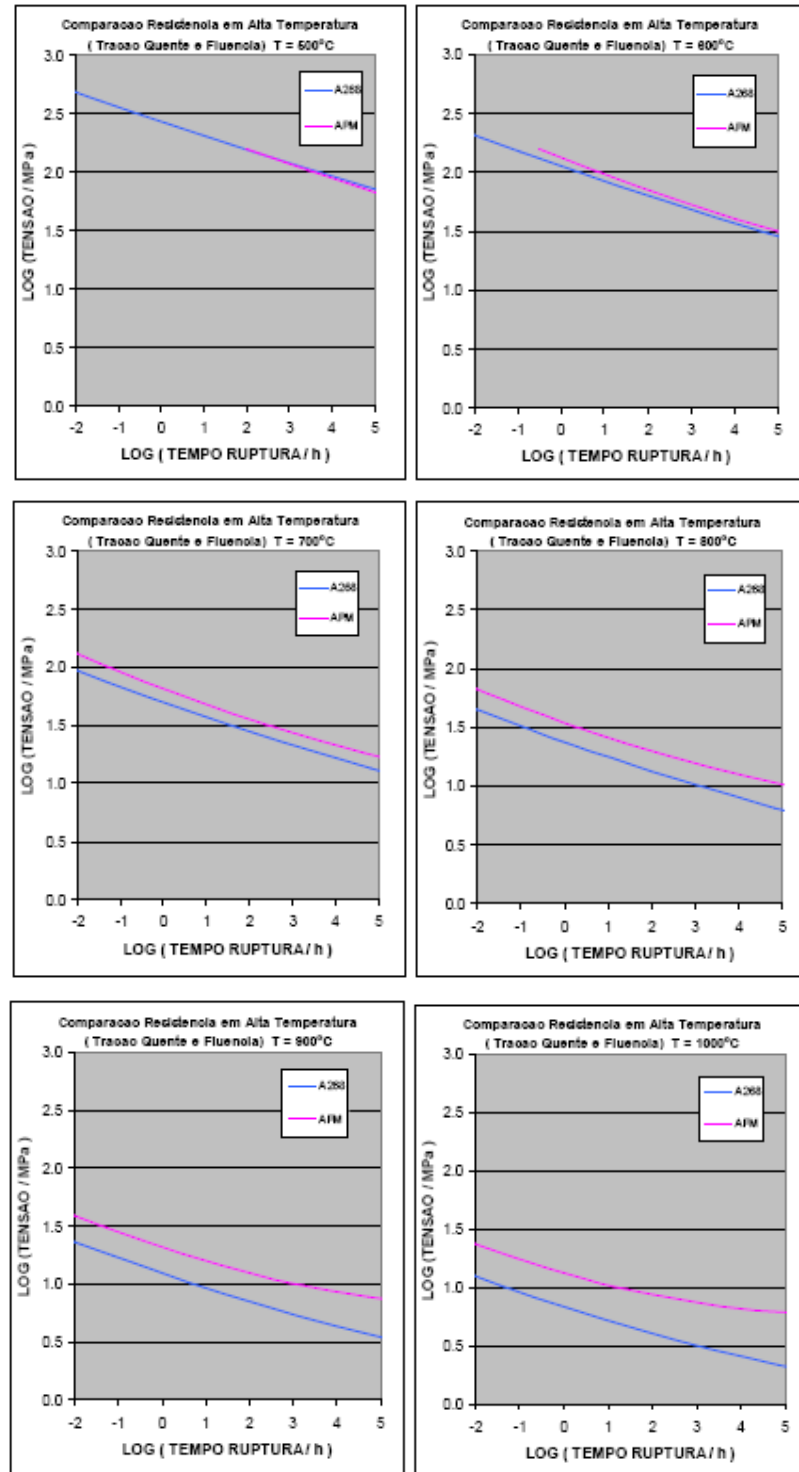
**Figura 42** - curvas de isotensão para a determinação da constante C pelo método de L-M para o aço A268/Tp 446.



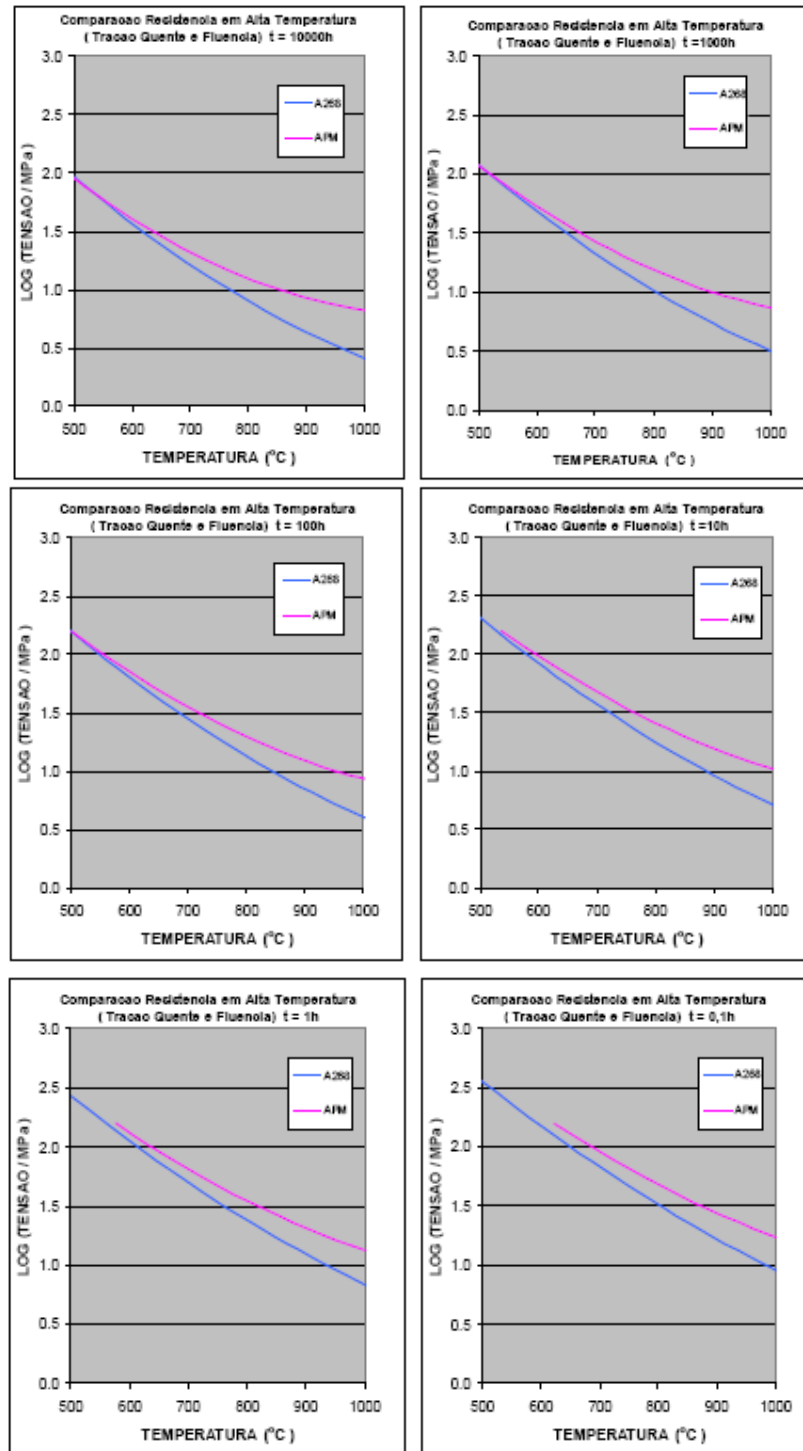
**Figura 43** - curvas de isotensão para a determinação da constante C pelo método de L-M para o aço APM/liga Kanthal.

De acordo com os resultados experimentais o aço A268/Tp 446 apresenta um valor de C da ordem de 20, enquanto o aço APM/liga Kanthal apresenta um valor de C da ordem de 15. No entanto, fica difícil afirmar isso categoricamente, pois as linhas de isotensão no espaço  $\text{Log}(t_r) \times 1/T$  foram obtidas em 2 ou 3 pontos em cada caso. O ideal seria a realização de mais ensaios, da ordem de 30, para se obter a variação dos valores de  $\text{Log}(t_r) \times 1/T$  ao longo das várias linhas de isotensão (pelo menos 5), além de outros ensaios intermediários entre essas linhas. Nota – se que o valor de C cai bastante na faixa 500 °C – 800 °C (altas tensões). É importante salientar, que os melhores resultados foram obtidos com C = 25 para o aço A268/Tp 446 e C = 20 para o aço APM/liga Kanthal.

As curvas 44 e 45 mostram as previsões de comportamento do aço A268/Tp 446 e APM/liga Kanthal baseadas nas melhores parametrizações de Larson-Miller apresentadas anteriormente, ou seja, considerando - se os dados combinados de tração a quente e fluência, e valores de C = 20 e C = 25, respectivamente. À medida que a temperatura aumenta destaca-se a superioridade do material APM/liga Kanthal em relação ao A268/Tp 446 (vide Figura 44). De acordo com a Figura 45, em todas as durações de vida destaca-se a superioridade do aço APM com o aumento de temperatura.



**Figura 44** – Variação da resistência mecânica com o tempo de ruptura em diferentes níveis de temperatura para o aço A268/Tp 446 e aço APM/liga Kanthal.



**Figura 45** – Variação da resistência mecânica com a temperatura em diferentes níveis de vida para o aço A268/Tp 446 e aço APM/liga Kanthal.

### 4.3. Correlação de Dados de Fluência e de Tração a Quente, Norton e Monkman - Grant

Após a análise separada de cada um desses conjuntos de dados, segundo suas próprias metodologias, procurou-se estabelecer uma correlação entre os resultados nas duas modalidades de ensaio segundo BUENO, 2005, considerando-se os fenômenos de encruamento ( $\sigma = K\varepsilon^n$ ), sensibilidade com a taxa de deformação ( $\sigma = k\varepsilon^m$ ), parâmetros de fluência derivados das relações de Norton ( $\dot{\varepsilon}_s = A\sigma^n$ ) e Monkman - Grant ( $\dot{\varepsilon}_s \times t_r^m = C_{MG}$ ). Os resultados mostram notável compatibilidade, indicando uma consistente transição do comportamento da região da lei de potência (tração a quente) para a lei exponencial (fluência). As Tabelas 8 e 9 apresentam dados relativos aos ensaios de fluência com extensometria e tração a quente para os aços A268/Tp 446 e aço APM/liga Kanthal.

**Tabela 8** – Dados de fluência com extensometria e tração a quente para o material A268/Tp 446

Aço A268/Tp 446						Segundos					Horas
T (°C)	t (s)	VT (mm/min)	Lo (mm)	$\dot{\varepsilon}$ (s <sup>-1</sup> )	LRT (MPa)	LOG t	LOG $\dot{\varepsilon}$	LOG t	LOG $\dot{\varepsilon}$	LOG $\sigma$	
500	479.995	0.12	12.5	0.00016	342.0	2.681237	-3.79588	-0.87507	-0.23958	2.535	
600	13420.000	0.01	13	1.28E-05	90.8	4.127753	-4.89209	0.57145	-1.33679	1.958	
600	950.995	0.12	12	0.000167	132.5	2.978179	-3.77815	-0.57812	-0.22195	2.122	
600	26.995	5	12	0.006944	191.9	1.431283	-2.15836	-2.12502	1.39794	2.283	
600	4.675	20	12.3	0.0271	233.1	0.669782	-1.56703	-2.89652	1.989276	2.366	
700	740.995	0.12	12.1	0.000165	57.1	2.869815	-3.78176	-0.69649	-0.22645	1.757	
700	4.035	20	12	0.027778	131.6	0.605944	-1.5563	-2.95046	2	2.119	
800	3919.995	0.01	13	1.28E-05	14.5	3.593286	-4.89209	0.036983	-1.33679	1.161	
800	656.995	0.12	14.1	0.000142	30	2.917562	-3.84819	-0.73874	-0.29189	1.477	
900	3.855	20	12.1	0.027548	74.2	0.598024	-1.55991	-2.97028	1.998396	1.870	
900	459.995	0.12	15.5	0.000129	11.7	2.861808	-3.8893	-0.89449	-0.333	1.068	
1000	245.995	0.12	12.5	0.00016	8.2	2.390926	-3.79588	-1.16536	-0.23958	0.914	
fluencia com extenso- metria	50/34	A268/16	500		125	133.95	0.002323	2.126943	-2.63388	2.097	
	49/39	A268/13	825		100	1.45	0.263571	0.161368	-0.5959	2.000	
	52/34	A268/17	760		40	1.15	0.204225	0.080998	-0.63132	1.602	
	48/34	A268/14	800		30	0.49	0.797236	-0.3098	-0.09841	1.477	
	53/34	A268/19	850		10	63.77	0.005753	1.804616	-2.24008	1.000	
	39/46	A268/18	900		20	0.33	0.635663	-0.48149	-0.07787	1.301	
Ensaio de Tração a Quente											
Ensaio de Fluência											

**Tabela 9** – Dados de fluência com extensometria e tração a quente para o material APM/liga Kanthal.

AÇO APM					Segundos		Horas			
T (°C)	t (s)	VT (mm/min)	Lo (mm)	$\dot{\epsilon}$ (s <sup>-1</sup> )	LRT (MPa)	LOG t	LOG $\dot{\epsilon}$	LOG t	LOG $\dot{\epsilon}$	LOG $\sigma$
500	864.995	0.18	18.5	0.000162	394.7	2.822818	-3.79005	-0.73348	-0.23375	2.598
600	9819.995	0.01	14	1.19E-05	108.5	3.992111	-4.92428	0.435809	-1.38798	2.035
600	844.995	0.14	14	0.000167	184.9	2.809556	-3.77815	-0.74675	-0.22185	2.217
600	22.595	5	13	0.00841	282.2	1.354012	-2.19312	-2.20229	1.363178	2.451
600	5.655	20	13.5	0.024691	333.8	0.752433	-1.60746	-2.80387	1.948847	2.523
700	299.995	0.18	18.3	0.000164	96.1	2.477114	-3.78533	-1.07919	-0.22903	1.935
700	39.995	2	18	0.001952	125.9	1.602006	-2.73239	-1.9543	0.823909	2.100
800	8549.995	0.01	16	1.04E-05	29.07	3.818241	-4.98227	0.259939	-1.42597	1.448
800	737.995	0.14	13.5	0.000173	50.1	2.888053	-3.78236	-0.68825	-0.20605	1.700
800	10.495	5	14	0.005952	88.6	1.020982	-2.22531	-2.53532	1.330993	1.947
800	3.815	20	16.5	0.020202	115.8	0.581495	-1.69461	-2.97481	1.861697	2.084
900	399.995	0.18	18	0.000167	29.7	2.802055	-3.77815	-0.95425	-0.22185	1.473
1000	539.995	0.18	18.5	0.000162	17.1	2.73239	-3.79005	-0.82391	-0.23375	1.233
fluencia com extensometria	47/39	APM/19	550		125	202.83	0.000778	2.307132	-3.10885	2.097
	48/34	APM/16	625		100	4.36	0.07486	0.839486	-1.12575	2.000
	51/34	APM/20	750		40	4.98	0.047603	0.697229	-1.32237	1.802
	47/34	APM/17	900		30	7.15	0.035572	0.854306	-1.4489	1.477
	<b>ENSAIO</b>	<b>CP</b>	<b>T(°C)</b>		<b><math>\sigma</math>(MPa)</b>	<b>tr(h)</b>	<b><math>\dot{\epsilon}</math> (h<sup>-1</sup>)</b>	<b>LOG</b>	<b>LOG</b>	<b>LOG</b>
	TRACAO A QUENTE									
	FLUENCIA									

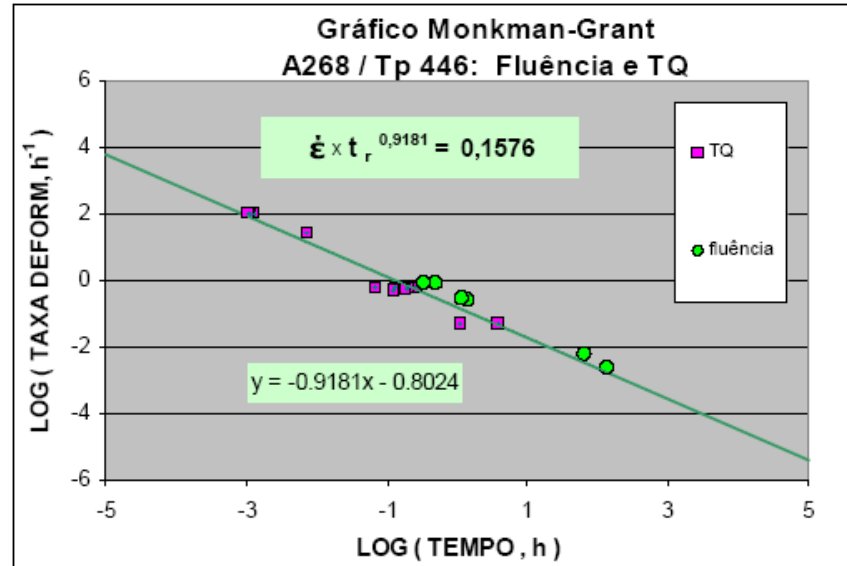
As Figuras 46 e 47 apresentam os valores da taxa mínima de fluência em função dos tempos de ruptura em escala logarítmica para os ensaios realizados em várias tensões e temperaturas para os materiais A268/Tp 446 e APM/liga kanthal. Pode-se verificar que todos os dados apresentaram uma boa e única correlação linear podendo ser representados por uma única reta. Esta característica indica a validade da expressão proposta por Monkman e Grant dada por:

$$\text{Log } \dot{\epsilon} = \text{Log}K - m' \text{Log}t_r \quad [19]$$

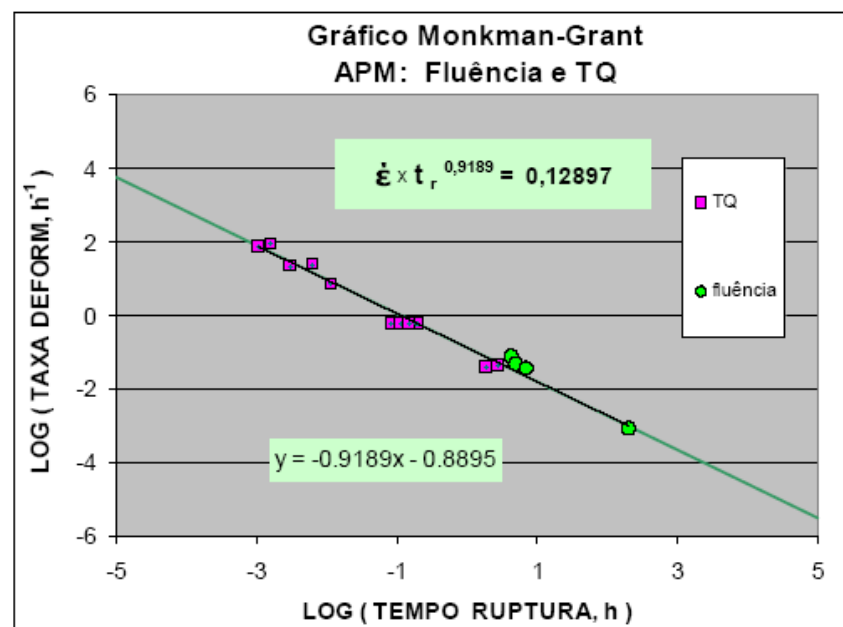
que expressa a linearidade dos valores da taxa mínima de deformação em função do tempo de ruptura num plano em escala logarítmica. Para os dados obtidos no presente trabalho os valores das constantes  $m'$  e  $K$  são 0,9181 e 0,1576 para o material A268/Tp 446 e 0,9189 e 0,12897 para o material APM (sendo  $\dot{\epsilon}_s$  em h<sup>-1</sup> e  $t_r$  em h).

$\dot{\epsilon}$

<sup>ε</sup> Representa a taxa mínima de deformação



**Figura 46** - Gráfico Log (taxa) versus Log (tempo de LRT) para o material A268/Tp 446.



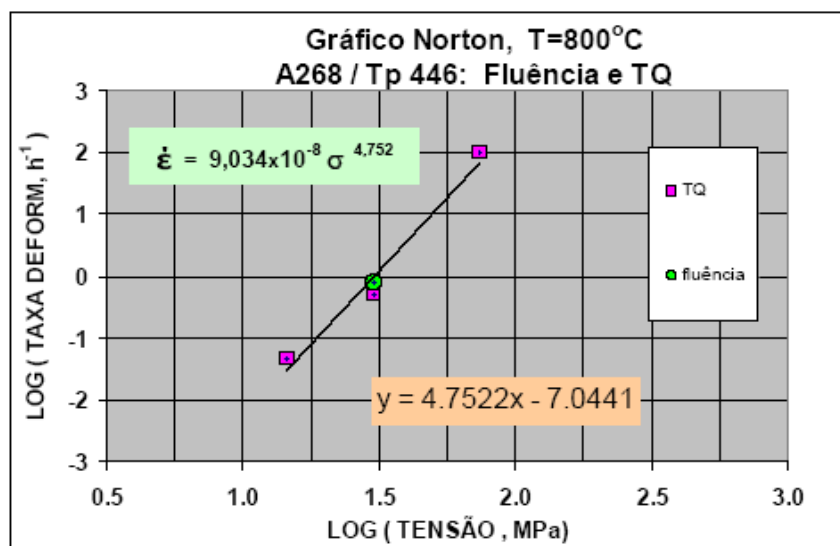
**Figura 47**- Gráfico Log (taxa) versus Log (tempo de LRT) para o material APM/liga kanthal.

A relação de Monkman – Grant é válida quando o deslizamento dos contornos de grãos não tem uma contribuição significativa na deformação total sendo a taxa de deformação controlada pela matriz. Segundo a literatura, o parâmetro K depende da precipitação que ocorre principalmente em contornos de grão e está relacionado com a variação de ductilidade devido a este fenômeno (CONTIN JR, 1986). Com base nesta informação, poderia atribuir o ajuste dos dados das Figuras 46 e 47 em

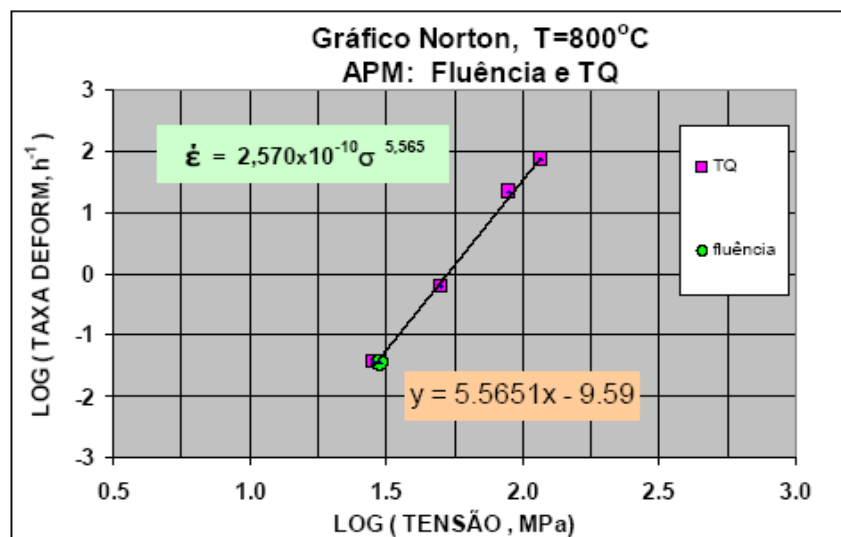
uma única curva como consequência da predominância da precipitação verificada na análise metalográfica. O valor do expoente de m da relação de Monkman – Grant ( $\dot{\epsilon}_s \times t_r^m = C_{MG}$ ) apresentou valor muito próximo de 1, indicando possibilidade de simplificação de análise dos resultados e visando sua extrapolação.

As Figuras 48 e 49 apresentam os valores da taxa mínima de deformação em função da tensão aplicada em escala logarítmica para os materiais A268/Tp 446 e APM/liga Kanthal, na temperatura de 800 °C, respectivamente. Verifica-se por estas curvas que os dados apresentaram boa correlação linear neste plano podendo ser representados pela Lei Potencial de Fluência, ou lei de Norton ( $\dot{\epsilon}_s = A\sigma^n$ ). O material A268/Tp 446 apresentou um valor de  $n \sim 5$ , indicando que o mecanismo dominante é o deslizamento de discordâncias controlado por escalagem. Este é o principal mecanismo de fluência de metais puros e certos tipos de ligas com elementos de liga em solução sólida.

O mapa de mecanismo para o material APM/liga Kanthal apresentou ( $n > 5$ ), indicando mecanismos mais complexos tais como: interação de discordâncias com precipitados ou fases dispersa, formação de emaranhados de discordâncias ou subestruturas de discordâncias.



**Figura 48** – Diagrama de Norton para ensaios de fluência e tração à quente do material A268/Tp 446, T = 800 °C.



**Figura 49** - Diagrama de Norton para ensaios de fluência e tração à quente do material APM/liga Kanthal, T = 800 °C.

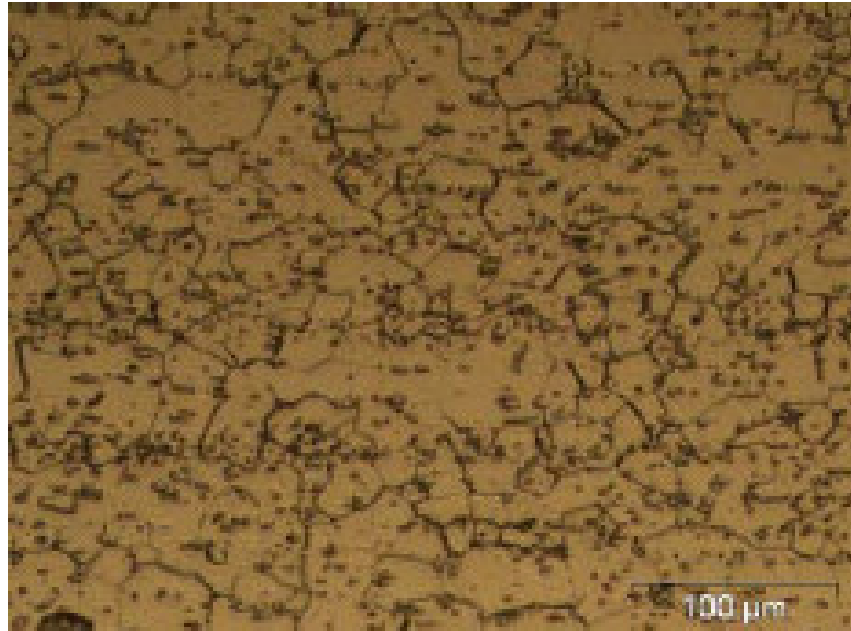
#### 4.4. Resultados de Análise Metalográfica

A análise microestrutural foi feita via microscopia ótica (MO) em uma região da amostra na parte útil do corpo de prova depois de ensaiado por fluência e tração a quente, região onde os grãos ainda se apresentam na forma equiaxial.

O objetivo da utilização da técnica de MO foi de poder analisar quantitativamente a microestrutura do material, bem como observar a distribuição dos precipitados nesta região após ter sido submetido aos ensaios de fluência e tração a quente em diferentes condições de tensão e a temperatura de 600 °C.

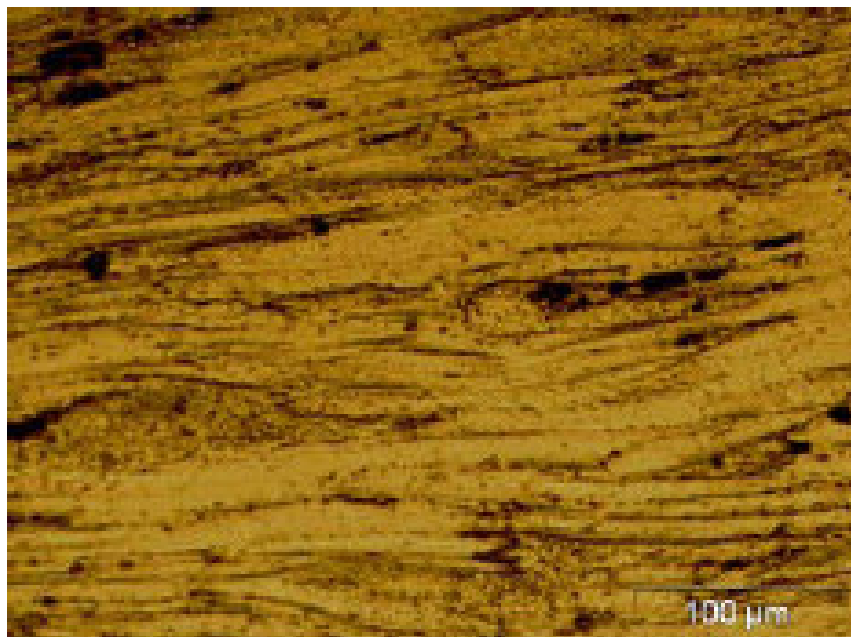
É importante salientar que estas amostras também foram examinadas via Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV para a confirmação dos resultados da observação através do microscópio ótico e para verificar alterações microestruturais, tais como precipitações secundárias, vistas apenas com aumentos maiores.

A Figura 50 apresenta a micrografia obtida em MO do material A268/Tp 446 na região de ruptura do corpo de prova. A amostra foi utilizada no ensaio de tração a quente a uma velocidade nominal de 5 mm/min. A MO foi feita em aumento de 100 vezes.



**Figura 50** – Micrografia da região de ruptura do corpo de prova (onde ocorreu a estrição) da amostra A268/Tp 446 utilizada no Ensaio de tração a quente com uma  $V_T = 5\text{mm/min}$ .

A Figura 51 apresenta a micrografia obtida em MO do material APM/liga kanthal na região de ruptura do corpo de prova. A amostra foi utilizada no ensaio de tração a quente a uma velocidade nominal de 5 mm/min. A MO foi feita em aumento de 100 vezes.

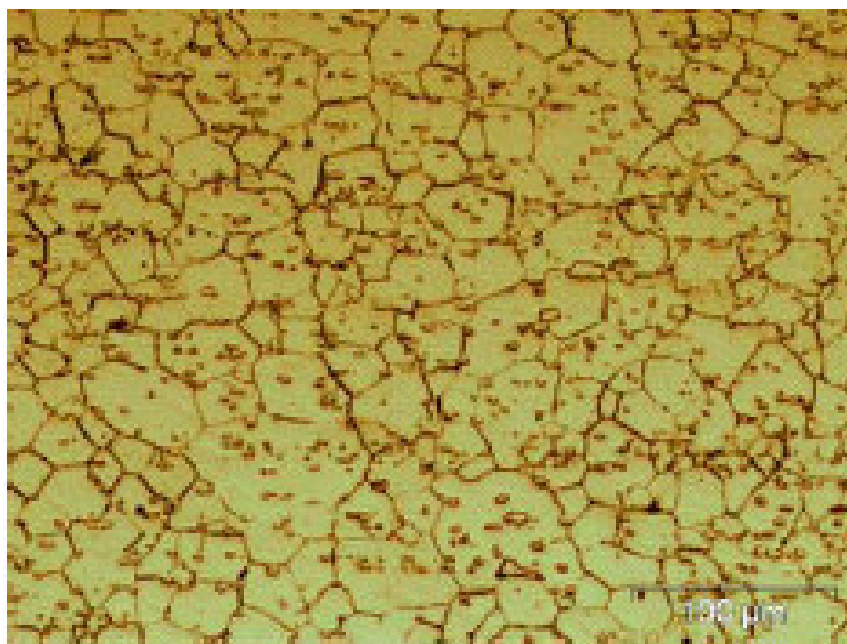


**Figura 51** – Micrografia da região de ruptura do corpo de prova (onde ocorreu a estrição) da amostra APM/liga kanthal utilizada no Ensaio de tração a quente com uma  $V_T = 5\text{mm/min}$ .

A microestrutura revelada é referente a uma matriz ferrítica e uma rede primária de carbonetos. A composição química e a estrutura desses carbonetos dependem das condições de transformação e da composição do material. É possível que ocorra formação de diferentes tipos de carbonetos em função da temperatura e do tempo. Conforme a literatura (THONSON, 2000), os precipitados nos grãos ferríticos são basicamente formados por carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ . O carboneto  $M_{23}C_6$  tem a estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC) do  $Cr_{23}C_6$ .

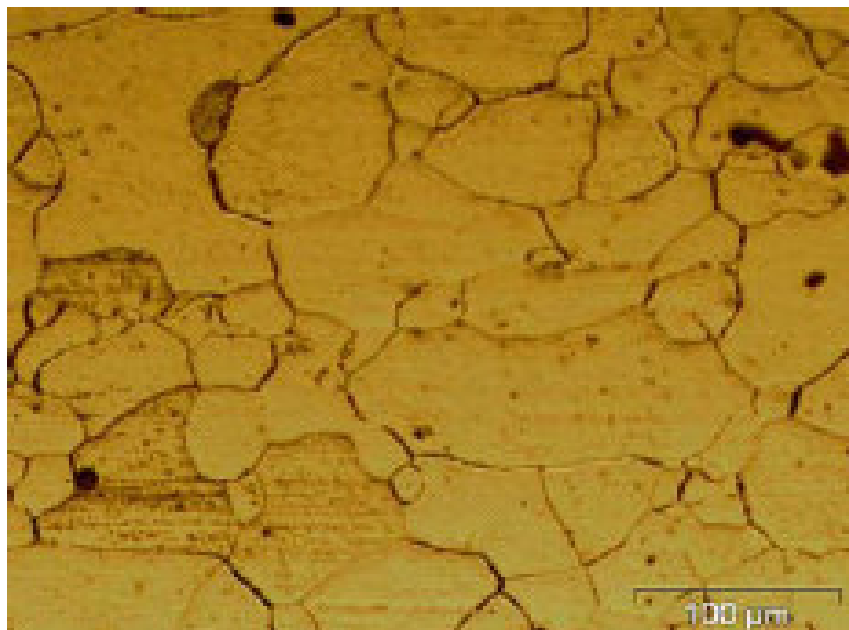
Certamente as alterações microestruturais verificadas nestas amostras são decorrentes da exposição a condições de temperatura e tensão a que foram submetidas. É possível perceber através das micrografias que o material APM/liga kanthal apresentou uma quantidade bem menor de precipitados. A micrografia apresentada pela Figura 50 é típica de fase sigma.

A Figura 52 apresenta micrografia obtida via MO da parte útil do corpo de prova na região de estrição submetido à fluência a uma temperatura de 600°C, tensão de 100 MPa durante um tempo de 544,84 horas. Nesta condição podemos observar também alguns carbonetos distribuídos no interior da ferrita embora seja nítida a concentração destes carbonetos no contorno de grão. Os grãos se mantêm de forma equiaxiais vide (Figura 52).



**Figura 52** – Micrografia da região de ruptura do corpo de prova (onde ocorreu a estrição) da amostra A268/Tp 446 utilizada no Ensaio de Fluência a temperatura de 600 °C, tensão de 100 MPa durante 544,84 horas.

A Figura 53 apresenta micrografia obtida via MO da parte útil do corpo de prova onde ocorreu a estrição. O corpo de prova do material APM/liga kanthal foi submetido a condições de fluência a temperatura de 600°C, tensão de 40 MPa durante um tempo de 1682,81 horas.

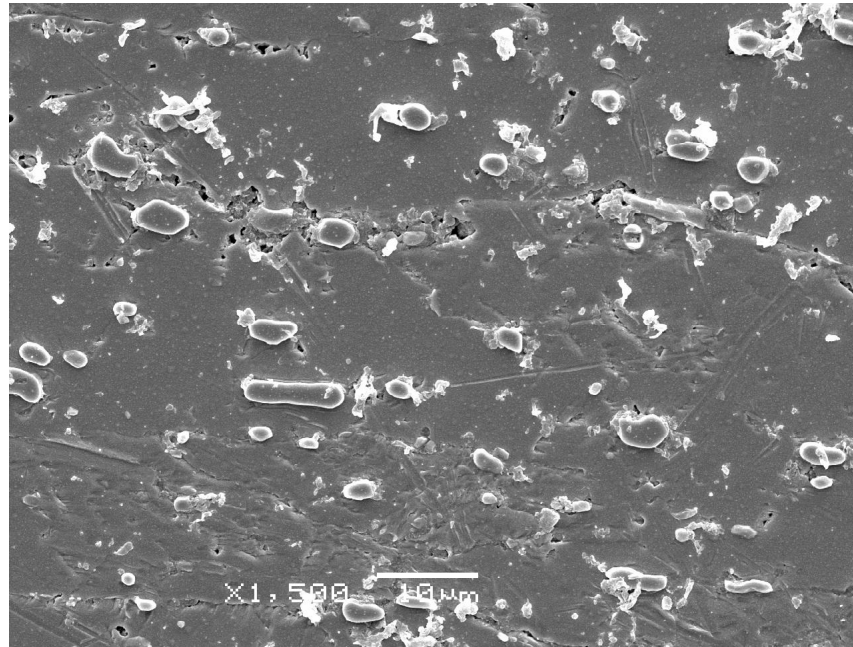


**Figura 53** – Micrografia da região de ruptura do corpo de prova (onde ocorreu a estrição) da amostra APM/liga Kanthal utilizada no Ensaio de Fluência a temperatura de 600 °C, tensão de 40 MPa durante 1682,81 horas.

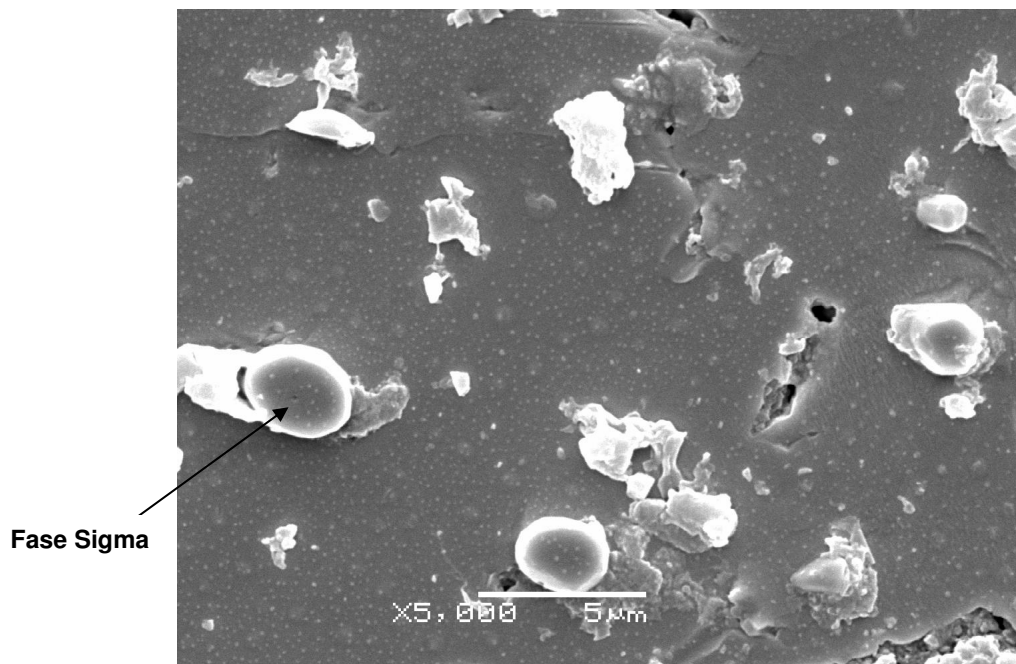
Nesta condição observa-se que há uma densidade muito pequena de carbonetos distribuídos no interior da ferrita e nos contornos de grão.

#### **4.5 - Discussão de Resultados MEV - EDS**

Com a finalidade de caracterização das fases presentes, foram feitas análises no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e as fases foram melhor caracterizadas utilizando-se a análise de energia dispersiva por raios-X (EDS). As Figuras 54 e 55 apresentam a microestrutura de uma região da amostra A268/Tr 446 (região de estrição) utilizada no ensaio de tração a quente a temperatura de 600 °C com uma velocidade de tração nominal de 5mm/min em aumentos de 1500 e 5000 vezes respectivamente.



**Figura 54** - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra A268/Tp 446 com aumento de 1500 vezes.

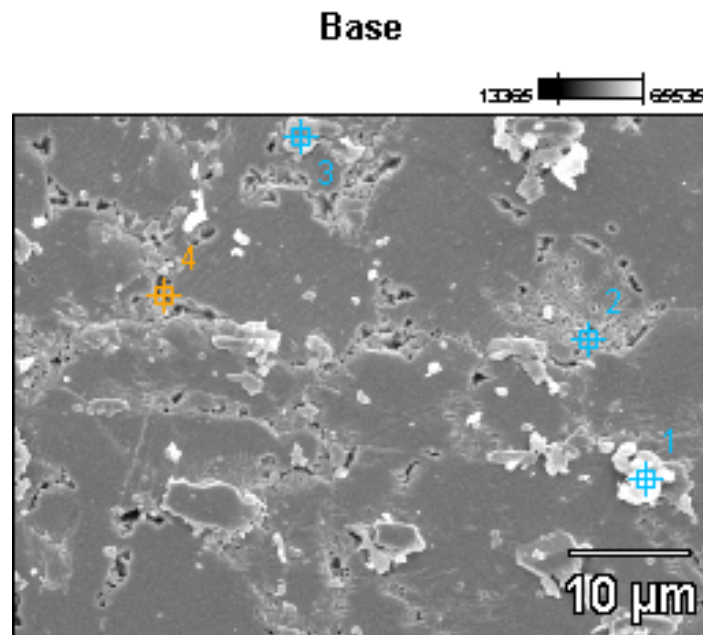


**Figura 55** - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra A268/Tp 446 com aumento de 5000 vezes.

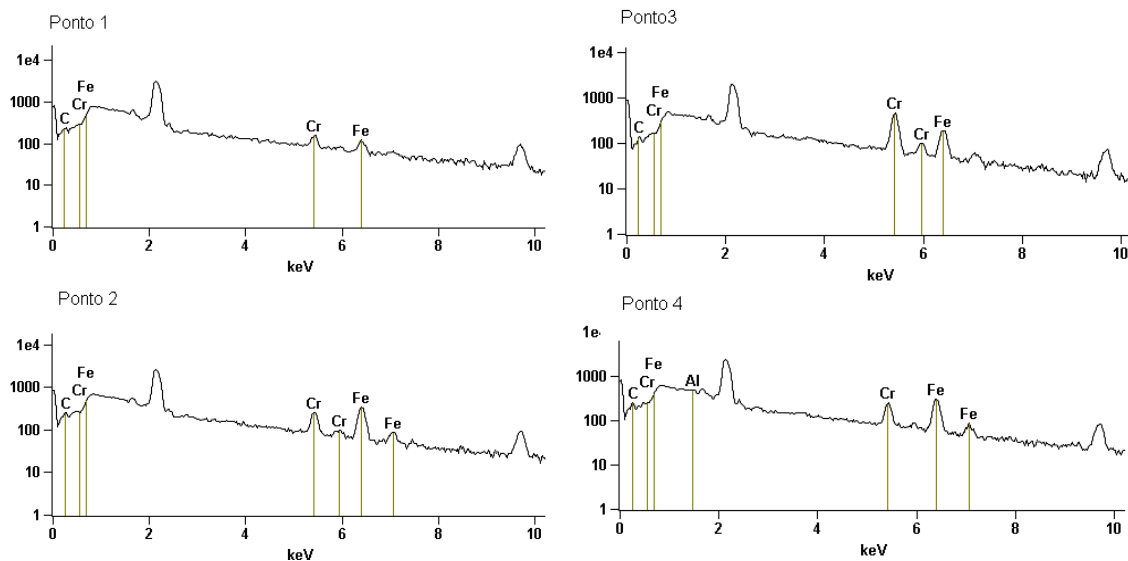
Pode-se observar nessas micrografias grande quantidade de precipitados e uma corrosão preferencial. Segundo PORTO (2006) nas regiões de elevado teor de cromo em relação a matriz metálica não existe uma corrosão preferencial.

Pode-se verificar também a ocorrência de fase sigma com geometrias distintas. Essas fases foram comprovadas através de Energia Dispersiva por raios-X. A fase sigma surge da precipitação do cromo quando o aço é mantido por longo tempo em patamares isotérmicos (na faixa de 500°C – 800°C).

A Figura 56 apresenta análise de Energia Dispersiva para a amostra A268/Tp 446 em 4 pontos. A Figura 57 mostra os espectros de EDS para a amostra A268/Tp 446.



**Figura 56** - Análise de Energia Dispersiva de raios – X da amostra A268/Tp 446.

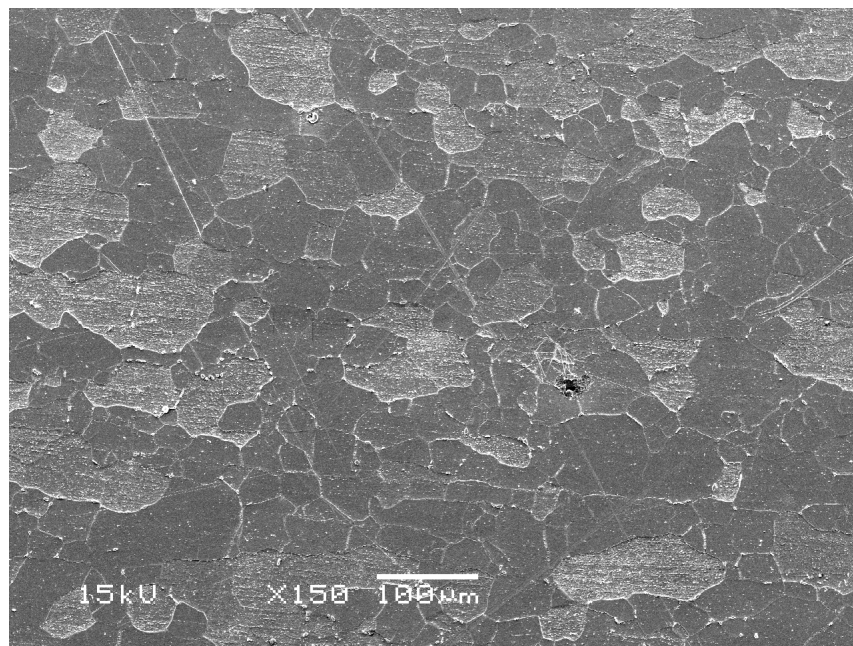


	<i>C-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Cr-K</i>	<i>Fe-K</i>
<i>Base_pt1</i>	22.04		30.01	47.95
<i>Base_pt2</i>	10.45		23.31	66.24
<i>Base_pt3</i>	5.33		55.45	39.22
<i>Base_pt4</i>	12.99	2.38	21.52	63.11

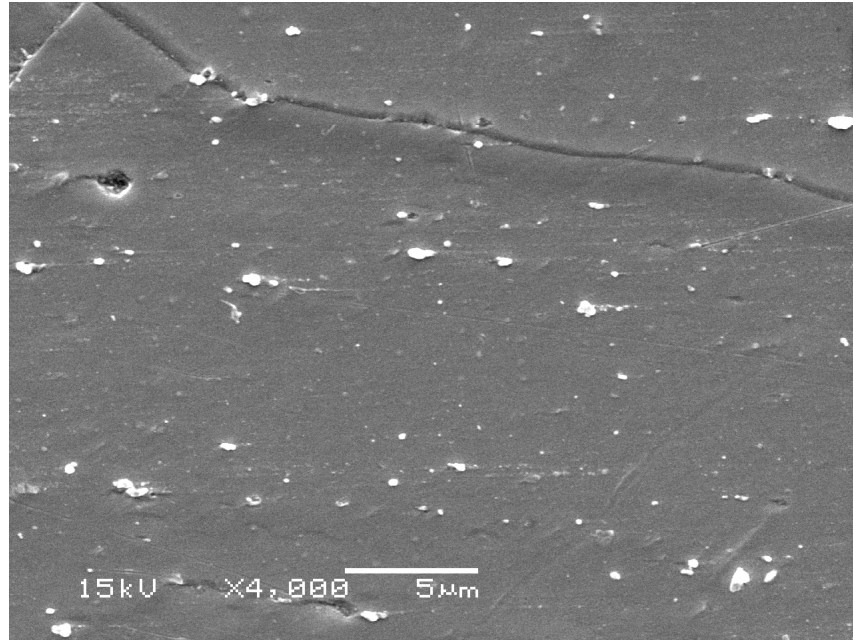
**Figura 57** – Espectro de EDS da amostra A268/Tp 446.

As fases claras correspondentes aos pontos (1 e 3) apresentaram teores de cromo variando de 30,01 a 55,45%. Os resultados de EDS confirmam que estas fases eram sigma (teor de Cr  $\leq$  70%). As análises nas regiões 2 e 4 indicaram que a composição era praticamente igual a matriz metálica.

As Figuras 58 e 59 apresentam a microestrutura de uma região da amostra APM/liga Kanthal utilizada no ensaio de tração a quente a temperatura de 600 °C com uma velocidade de tração nominal de 5 mm/min com aumentos de 150 e 4000 vezes respectivamente.



**Figura 58** - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra APM/liga Kanthal com aumento de 150 vezes.



**Figura 59** - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra APM/liga Kanthal com aumento de 4000 vezes.

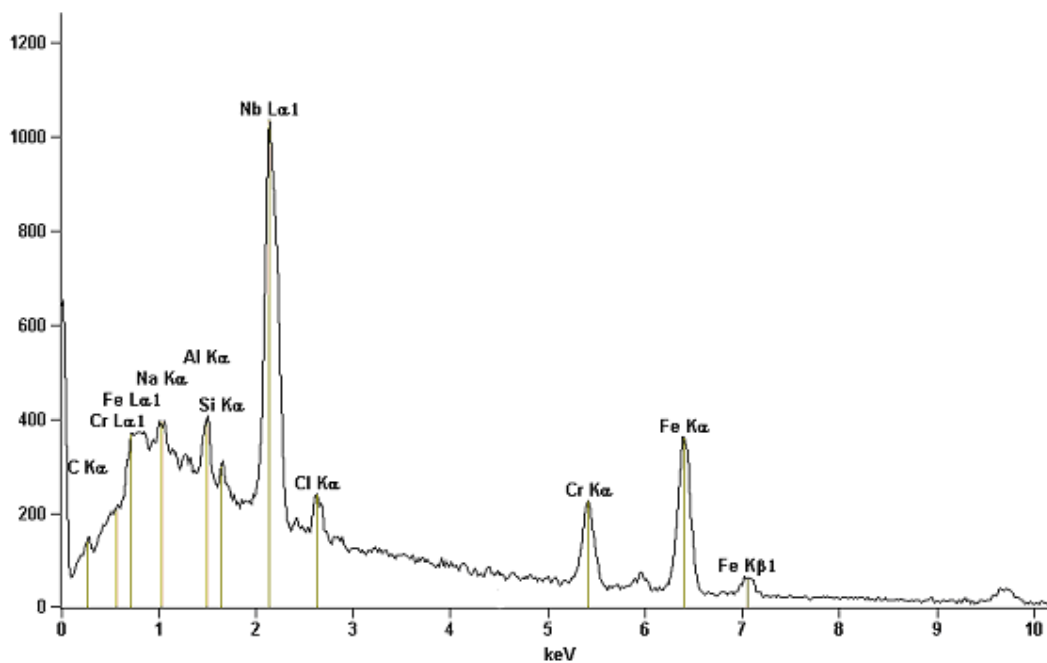
É possível perceber nas micrografias do material APM/liga kanthal uma quantidade de precipitados bem menor em relação ao material A268/Tp 446. Isso permite a uma primeira instância considerar que o material APM/liga kanthal é mais resistente a altas temperaturas. Na micrografia correspondente a Figura 58 observa-se um ponto escuro que de acordo com PORTO (2006) pode ser um pite<sup>2</sup>. Segundo Gentil (1982) pite consiste em uma corrosão localizada em forma angulosa e profundidade maior que seu diâmetro.

Na Figura 59 nota-se a presença de uma trinca que possivelmente foi gerada durante o ensaio de tração a quente haja vista que esta micrografia foi feita numa região de alta concentração de temperatura e tensão. A Figura 60 ilustra o espectro de EDS para o material APM/liga kanthal. Um fato que chama a atenção é a composição de Nb. Como o Nb forma carbeto com uns níveis de energia menor que o Cr ele inibe a formação de fase  $\sigma$ . Isso explica o fato de o aço APM/liga Kanthal apresentar uma menor quantidade de precipitados na matriz metálica.

2

---

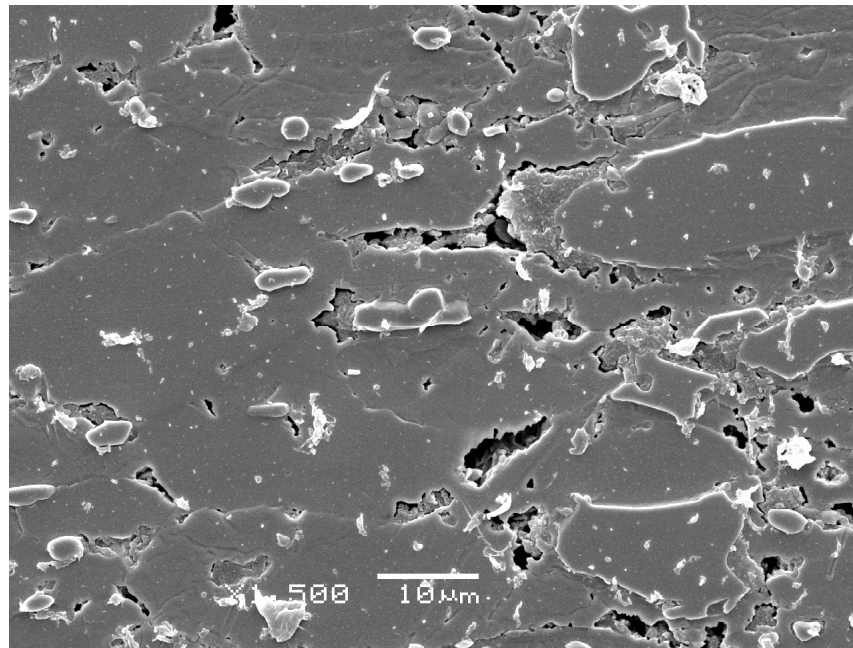
<sup>2</sup> Corrosão por pite (pitting) - cavidade na superfície metálica, apresentando o fundo em forma angular geralmente maior que seu diâmetro. As várias intensidades de corrosão por pite são definidas como: leve, média e severa.



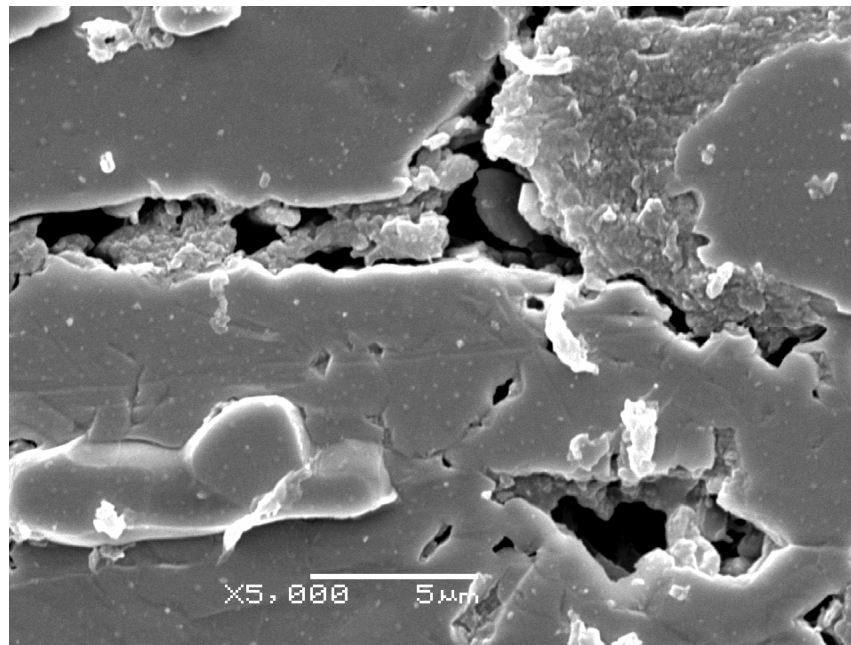
<i>Cl-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>C-K</i>	<i>Cr-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Na-K</i>	<i>Nb-L</i>
2.02	0.31	1.38	6.02	13.24	37.06	2.25	37.71

**Figura 60** – Espectro de EDS da amostra APM/liga kanthal.

As Figuras 61 e 62 apresentam as micrografias das amostras A268/Tp 446 com aumentos de 1500 e 5000 vezes respectivamente. É importante salientar que as micrografias representam o maior tempo de ruptura no ensaio de fluência. Para o material A268/Tp 446 esse tempo foi de 183,35 h.



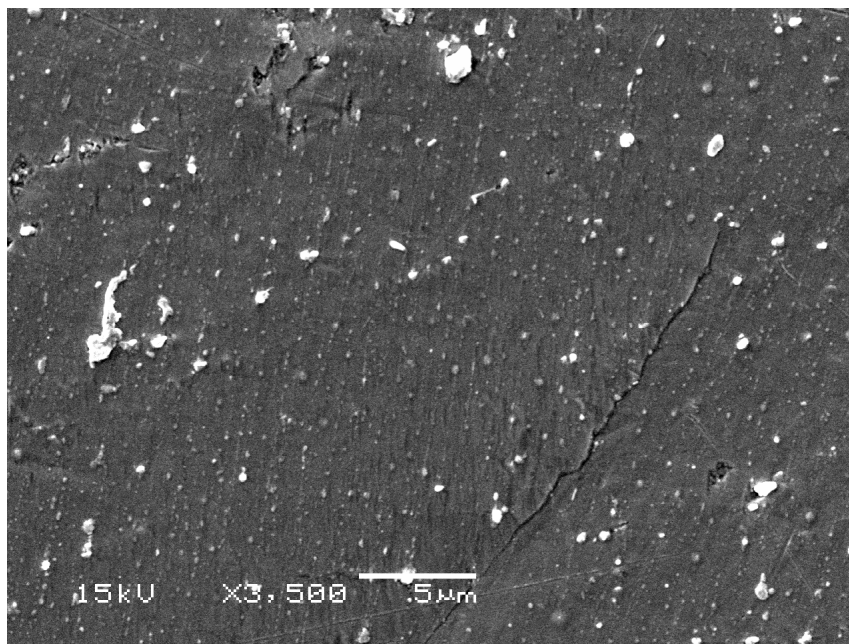
**Figura 61** - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra A268/Tp 446 após ensaio de fluência com aumento de 1500 vezes.



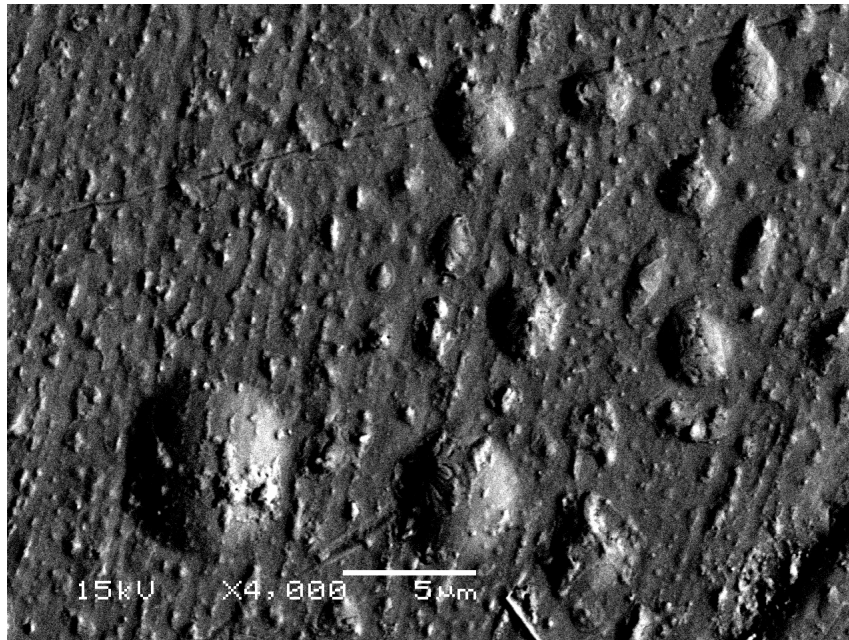
**Figura 62** - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra A268/Tp 446 após ensaio de fluência com aumento de 5000 vezes.

As Figuras 63 e 64 apresentam as micrografias das amostras APM/liga kanthal com aumentos de 3500 e 4000 vezes respectivamente. É importante salientar que as micrografias representam o maior tempo de ruptura no ensaio de fluência. Para o material APM/liga kanthal esse tempo foi de 1682,81 h. A

micrografia 64 revela algumas bolhas; Estas possivelmente se devem pela aderência entre as partículas.



**Figura 63** - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra APM/liga Kanthal com aumento de 3500 vezes ensaio de fluência.



**Figura 64** - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra APM/liga Kanthal com aumento de 5000 vezes ensaio de fluência.

---

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

1 - Este trabalho permitiu desenvolver uma metodologia para a seleção de materiais a serem utilizados em ambientes expostos a oxidação em altas temperaturas;

2- Permitiu conhecer melhor a microestrutura dos aços inoxidáveis ferríticos (A268/Tp 446 e APM/liga Kanthal), o efeito da composição química e dos tratamentos térmicos através de diferentes técnicas de ensaio;

3- Os ensaios de tração a quente permitiram avaliar características de resistência, ductilidade, limite de resistência à tração, limite de escoamento e tenacidade e essas propriedades foram usadas para estabelecer critérios de qualidade que assegurassem desempenho satisfatório em determinadas aplicações;

4- Os ensaios de tração a quente comprovaram que o material APM/liga kanthal se mostra bem superior ao aço A268/Tp 446, em temperaturas acima de 600 °C, tanto em tempos curtos, como em tempos longos de ensaio em termos do LRT;

5- Os ensaios de fluência comprovaram que o material APM/liga Kanthal se mostra bem superior ao aço A268/Tp 446, em temperaturas acima de 600 °C, nas mesmas condições descritas anteriormente;

6- O conjunto de curvas paramétricas obtidas através de Larson e Miller para cada material forneceu uma aproximação ao problema de previsão de vida desses aços por fluência;

7- Embora os ensaios de fluência tenham sido limitados, foi possível determinar o valor aproximado da constante característica (C) de cada material;

8- O critério de equivalência entre os ensaios de tração a quente e fluência propostos por Bueno (2005) e utilizado no presente trabalho apresentou resultados consistentes e significativos;

---

9- A conversão de dados de tração a quente para fluência, de acordo com os critérios estabelecidos por Bueno (2005), produziram resultados consistentes, considerando a metodologia preconizada por Larson-Miller;

10- Foi possível mostrar que os dados de tração à quente se correspondem bem com os dados de fluência quando plotados em um mesmo diagrama do tipo Monkman – Grant;

11- O valor do expoente  $m$  da relação de Monkman-Grant pode ser praticamente substituído por 1, simplificando assim a relação;

12- Verificou-se uma correspondência entre os dados de tração à quente e fluência plotados na forma diagrama de Norton;

13- Os diagramas de Norton permitiram determinar os mecanismos de fluência para os materiais estudados;

14- As análises de Microscopia Ótica permitiram a observação e a distribuição de precipitados nos corpos de prova após terem sido submetidos aos ensaios de tração à quente e fluência;

15- Os ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva por raios-X permitiram a identificação de fase sigma.

---

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1- Explorar o comportamento das propriedades mecânicas dos Aços A268/Tp 446 e APM/liga Kanthal com a variação da taxa de deformação durante os ensaios de tração à quente e da temperatura na faixa de 600 °C a 1000 °C;
- 2- Realização de ensaios de fluência monitorados;
- 3- Determinação de mais linhas de isotensão no plano  $\text{Log}(t_r) \times 1/T$  para a determinação da constante característica de cada material com maior precisão;
- 4- Utilização de outros métodos de parametrização, tais como: métodos baseados no aspecto dos dados de isotensão no plano  $\text{Log}(t_r) \times 1/T$  (Sherby – Dorn e Orr – Sherby – Dorn);
- 5- Utilização de métodos de parametrização, tais como: métodos baseados no aspecto dos dados de isotensão no plano  $\text{Log}(t_r) \times T$  (Manson – Haferd, Manson – Succop e White – LeMay);
- 6- Utilização da mesma metodologia em corpos de prova expostos ao  $\text{H}_2\text{S}$  a temperatura de 600 °C.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**“A coisa mais bela que podemos experimentar é o mistério. Essa é a fonte de toda a arte e ciências verdadeiras”.**

**Albert Einstein**

**“A curiosidade é mais importante que o conhecimento”.**

**Albert Einstein**

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American Society for Testing and Materials. **ASTM E – 21 – 79** (re-approved 1988),

American Society for Testing and Materials. **ASTM E – 139 – 83** (re-approved 1990), Annual Book of ASTM Standards 1990: section 3, vol. 03.01: 309-319.

Annual Book of ASTM Standards 1988: vol. 03.01: 190 – 196.

BAPTISTA, W., CORRÊA, L. A. **Monitoração on-line da corrosão em unidades de craqueamento catalítico fluido da Repar**. CENPES, P. 22, 1997.

BAGNOLI, D. L. et al. **Embrittlement of 1Cr-1/2 Mo and 1 ½ Cr – ½ Mo alloys alter long time service**. Corrosion 88. Paper nº 160. Cervantes Convention Center. St. Louis. Missouri. March 21-25, 1988.

BUENO, L. O. **ECCC Creep Conference**. Creep behaviour of 2, 25 Cr – 1 Mo steel – an equivalence between hot tensile and creep testing data. p. 969-980 (2005).

BUENO, L. O. 61<sup>st</sup> **International Congress of the ABM**. On the equivalence between hot tensile data and creep data. p. 2245-2258 (2006).

CARBÓ, M. H. Catálogo Acesita. **Aços Inoxidáveis: Desenvolvimento e aplicações**, Volume único, p. 1-8, 2001.

CARBÓ, M. H. Catálogo Acesita, 3. ed. **Características básicas e cuidados dos aços inoxidáveis**, Volume único, p. 1-7, 2001.

CONTIN JR, A. **Comportamento de Fluência do Aço Inoxidável AISI 310 a 700°C – Uma Análise baseada no modelo de Tensão de Fricção**. Dissertação de Mestrado Universidade Federal São Carlos, 1986.

DANIEL, A. B. e J. C. WARNER. **Metallurgy Fundamentals**, United States of America. 1999, p. 79-82.

DIECKMANN, R., 1983. in Ref. (SCHÜTZE, 2001).

DE PLANCK , R. e SINGHEISER, L., 1987 in Ref. (SCHÜTZE, 2001).

DENNY, A. J. **Principles and prevention of corrosion**. 2. ed. New Jersey. Prentice Hall, Inc., 1996.

DEMO, J. J. **Handbook of Stainless Steels**. McGraw-Hill Book Company, Chap. 5, Structure and Constitution of Wrought Ferritic Stainless Steels, p. 5.1 – 5.40, 1977a.

---

DEMO, J. J. **Mechanism of high temperature embrittlement and loss corrosion resistance in AISI type 446 stainless steel.** Corrosion, v. 27, (12), p. 531-544, 1971.

DEMO, J. J. **Mechanism of High Temperature Embrittlement and Loss of Corrosion Resistance in AISI Type 446 Stainless Steel,** Corrosion, v. 27, (12), p. 531-544, 1971.

DEMO, J. J. **Weldable and Corrosion Resistant Ferritic Stainless Steels. In: New Developments in Ferritic and Duplex Steels, AIME Meeting, Transactions TMS-AIME,** v. 5, p. 2253 – 2256, 1974.

DIAS, J. C. N., **Estudo da ocorrência da corrosão em aços inoxidáveis AISI 316L e 444 utilizados na indústria petroquímica,** volume único, p. 1-6, 2002.

DIETER, E. G. **Mechanical Metallurgy.** Mc. Graw-Hill. 2<sup>nd</sup>. Edition, 1976.

GARCIA, L. A. C.; JOIA, C. J. B. M.; CARDOSO, E. M.; MATTOS, O. R. **Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratory and field results.** Electrochemica Acta, v. 46, p. 3879 – 3886, 2001.

GLESSON, B. **Alloy Degradation Under Oxidizing – Sulfidizing Conditions at Elevated Temperatures.** Materials Research, V. 7, p. 61 – 69 (2004).

GODFREY, P. S. **The philosophy of when to repair.** Welding in the World. V. 32, 1993.

GONÇALVES, N. Catálogo Acesita, 3. ed. **Características Básicas e Cuidados do Aços Inoxidáveis,** volume único, p. 1-7, 2001.

GONÇALVES, N. Catálogo Acesita. **Manual de Decapagem de Aços Inoxidáveis,** volume único, p. 1-8, 2001.

GUIMARÃES, A. A. **Estudo da precipitação de carbonetos e da fase sigma no aço inoxidável ferrítico tipo AISI 446 sob condições de trabalho em forno de radiação.** Campinas, 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP.

GRABKE, H. J.; LOBNIG, R.; PAPAIACOVOU, P. **Selected Topics in High Temperature Chemistry: Defect Chemistry of Solids,** Johannesen and A.G. Andersen (Eds.), Elsevier, New York, p. 263-289 1989.

GRABKE, H. J. In: **Metallische und Nichtmetallische Werkstoffe und Ihre Verarbeitungsverfahren im Vergleich – Teil IV, Hochtemperaturverhalten,** VDI, Düsseldorf, p. 17, 1987.

GRÅNÅS, O. KORZHAVYI, P. A., KISSAVOS, A. E. **Theoretical Study of the Mo – Ru Sigma Phase.** Article in Press.

HALL, E. O.; ALGIE, S. H. **Metallurgical Reviews**. Reviews nº 104, v. 11, the Institute of Metals, p. 61-68, 1966.

KAUTZ, H. R. and ZURN, H. E. D. **Thermally damaged power plant components and their repair-task for welding engineering**. *Welding in the world*. V. 32, 1993.

KOFSTAD, P. **High Temperature Corrosion**. Elsevier Applied Science. London, 1988.

KUBASCHEWSKI, O.; ALCOCK, C. B. **Metallurgical Chemistry**, Pergamon Press, Oxford, 1979.

KUZUCUCU, V.; AKSOY, M.; KORKUT, M. H. **The Effect of Strong Carbide-Forming Elements Such as Mo, Ti, V and Nb on the Microstructure of Ferritic Stainless Steel**, *Journal of Materials Processing Technology*, v.82, p. 165-171, 1998.

KUZUCUCU, V.; AKSOY, M. KORKUT, M. H.; YILDIRIM, M. M. **The Effect on Niobium on the Microstructure of Ferritic Stainless Steel**, 1987.

LAI, G.Y. **High Temperature Corrosion in Energy Systems**, M.F. Rothman (Ed.), The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, p. 227, 1985.

LINK, H. S.; MARSHALL, P. W. **The Formation of Sigma Phase in 13 to 16% Chromium Steels**, *Transactions of the American Society and Technology*, v. 13, p. 243-249, 1952.

MEI, P. R.; GUIMARÃES, A. A. **Precipitation of Carbides and Sigma Phase in AISI type 446 Stainless Steel under Working Conditions**, 2004b.

NEWELL, H. D. **Properties and Characteristics of 27% Chromium-Iron**, *Metal Progress*, v. 49, (5), p. 977-1006, 1946.

OH, J.M., McNALLAN, M. J., LAI, G. Y., ROTHMAN, M.F., ***Metall. Transf.***, A17: 1987.

PICKERING, F. B. **Physical metallurgy of stainless steel developments**. *International Metals Reviews*, v. 21, p. 227-268, 1976.

PILLIS, M. F.; RAMANATHAN, L. V. **Microstructural Characterization of Reaction Products on Iron Based Alloys Exposed to H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S Atmospheres at high temperature**. V. 5, *Materials Research*, 2002.

PORTO, P. C. R.; SANTOS, C. A.; SPIN, J. A. 17<sup>o</sup> **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais. Análise de tubos de aço inoxidável ferrítico para aplicação em fornos de radiação**. 2006.

RAU, H. J. **Less-Common Metals**, v. 55, p. 205, 1977.

---

RAPP, R. A. AGARD Conf. Proc. N° 120, on **High Temperature Corrosion of Aerospace Alloys**, 1972.

SEDRICKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1979.

SHIGA, C. et al. **Review on state of the art the efficiency of PWHT on properties of steel weld metal**. V. 37, 1996.

SIMS, C. T. **Superalloys II**. Ed. John Wiley & Sons, 1987, Chap.8, Prediction of Phase Composition, p. 217-239.

SOBRINHO, J. F. R. **Correlação entre Comportamentos de Tração a Quente e Fluência do Aço 2,25 Cr – 1 Mo na Faixa de Temperatura de 500 °C a 700 °C**. São Carlos: Departamento de Ciência de Materiais, UFSCar, 2004. Tese (Doutorado).

SOLOMON, H. D.; DEVINE, T. M. **Duplex Stainless Steels**. American Society for Metals, Metals Park, OH, p. 693-753, 1983.

SOUZA FILHO, B. G.; PAIVA, G. J. M.; GOULART, R. A. **Avaliação das Falhas dos Tubos do Forno F-23001 da SIX, Comunicação Técnica Petrobrás** n. 021-98, p. 22, 1998 a.

SOUZA FILHO, B. G.; PAIVA, G. J. M. **Comportamento em Fluência de Aço Inox Ferrítico Usado nos Tubos do Forno F-23001 da SIX, Comunicação Técnica Petrobrás** n. 117-98, 1998b, 25p.

SCHÜTZE, M. **Protective Oxide Scales and Their Breakdown**. D. R. Holmes. Germany, 2001.

SWALES, G. L. **Behaviour of High Temperature Alloys in Aggressive Environments**, (Eds), KIRMAN, I. et al., Metals Society, London, p. 45.

THONSOM, R. C. **Characterization of Carbides in Steels Using Atom Probe Field-Ion Microscopy**, Materials Characterization, New York, 44: p. 219-233, 2000.

VISWANATHAN. R. – **Damage Mechanisms and Life Assessment of high Temperature Components** – ASM International, Ohio, 2<sup>nd</sup>. Edition, 1993

YOUNG, D. J.; SMELTZER, W.W.; KIRKALDY, J. S. J. **Electrochem. Soc.**, v. 120, p. 1221, 1973.

YUREK, G. J., PRZYBYLSKI, K., **Mater Sci. Eng.** 87: 125, 1987.

WRIGHT, I.G.; SRINIVASAN, V.; VEDULA, K.M. **Mater, High Temp.**, v. 11, p. 159, 1993.

WRIGHT, R. N. **Toughness of Ferritic Stainless Steels, In: Toughness of Ferritic Stainless Steels**, ASTM, STP 706, Ed. R .A. Lula, ASTM, 1980, p. 2-33.

WOULF, I. GRABKE, H. J. SCHMIDT, P., **Oxid. Meta.**, 29: 289, 1988.