

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Nb, Ti e Zr NAS PROPRIEDADES DE
FLUENCIA DA LIGA HP FUNDIDA POR CENTRIFUGAÇÃO**

Antonio Rafael de Andrade

São Carlos/SP
2014

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Nb, Ti e Zr NAS PROPRIEDADES DE
FLUENCIA DA LIGA HP FUNDIDA POR CENTRIFUGAÇÃO**

Antonio Rafael de Andrade

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Claudemiro Bolfariri

São Carlos/SP
2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

A553ia Andrade, Antonio Rafael de.
Influência da adição de Nb, Ti e Zr nas propriedades de fluência da liga HP fundida por centrifugação / Antonio Rafael de Andrade. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
170 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Aço. 2. Fluência. 3. Ligas HP. 4. Centrifugação. 5. Nióbio. 6. Titânio. I. Título.

CDD: 620.17 (20^a)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2008), Bacharel e Licenciado em Física pela UFSCar (2006).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
ANTONIO RAFAEL DE ANDRADE
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 05 DE AGOSTO DE 2014.

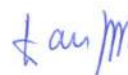
BANCA EXAMINADORA:



Dr. CLAUDEMIRO BOLFARINI
ORIENTADOR
UFSCar



Dr. VITOR LUIZ SORDI
UFSCar



Dr. WALTER JOSÉ BOTTA FILHO
UFSCar



Dr. CASSIUS OLIVIO FIGUEIREDO TERRA RUCHERT
USP



Dr. OSVALDO MITSUYUKI CINTHO
UEPG

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Claudemiro Bolfarini, orientador desta tese, agradeço toda a confiança, apoio, orientação e compreensão.

A ENGEMASA Engenharia e Materiais Ltda., e a todos os seus funcionários, que tornaram este trabalho possível. Em especial, ao seu Administrador Superintendente Eng. Paulo R. Altomani, pela oportunidade e confiança, serei sempre grato.

Aos Gerentes Comerciais Eng. Miguel E. Avellar e Donizetti Fuzzaro, agradeço o forte apoio e incentivo a este trabalho. Em especial, ao Gerente Industrial Eng. Luiz Antonio M. Ferreira, pelo apoio, incentivo, orientação técnica, e todo o conhecimento compartilhado.

A toda a equipe do Laboratório de Desenvolvimento e Controle de Processo da ENGEMASA, sendo esses, André A. A. Vilar, Antonio Marcos Munhoz, Carlos F. Atássio, Celso D. Souza Filho, Cleiton Camacho, Daniel M. Guarnieri, Danilo Durigan, Diego P. Martins, Gabriel D. Pinheiro, João Guilherme Dessi, Luis Henrique Bonazzi, Osmar Martinelli e todos que passaram ao longo desses anos. A todos agradeço o companheirismo, o ótimo ambiente de trabalho, as inúmeras discussões e o auxílio nas práticas experimentais deste trabalho. Sem o auxílio de vocês jamais teria conseguido.

Ao professor Dr. Claudio S. Kiminami e ao Walter Mariano pela doação dos cadinhos de Al_2O_3 para os ensaios no DSC. Ao professor Dr. Marcelo Falcão por permitir o uso do DSC localizado no Departamento de Engenharia de Materiais da USP São Carlos. Agradeço também a ajuda do doutorando Leonardo Pratavieira pelo auxílio na utilização do mesmo.

Ao professor Dr. Cassius O.F.T. Ruchert por intermediar o uso do equipamento de difração de raios x do Departamento de Engenharia de Materiais da USP São Carlos, e ao Wagner Correr pela execução dos ensaios.

Ao Cleber Moretti do CCDM pelo auxílio nas análises por MEV/EDS e na preparação das amostras fraturadas.

Ao laboratório STM (Sistemas de Testes em Materiais) do Prof. Levi O. Bueno, cujos trabalhos com a empresa ajudaram na ideia desta tese.

RESUMO

Nesta tese buscou-se avaliar a influência da adição do elemento Nb e da adição conjunta dos elementos Nb-Ti, e Nb-Zr nas propriedades mecânicas a quente da liga HP fundida por centrifugação. Em especial se investigou a influência desses elementos nas propriedades de fluência e tração a quente, no intervalo de temperatura entre 900 e 1100 °C. Tubos sem costura foram fundidos pelo processo de centrifugação horizontal com a composição nominal 0.50C-25Cr-35Ni, 0.50C-25Cr-35Ni-1Nb, 0.50C-25Cr-35Ni-1Nb-0.1Ti e 0.50C-25Cr-35Ni-1Nb-0.1Zr. Essas 04 ligas foram avaliadas através das técnicas de calorimetria exploratória de varredura (DSC), microscopia óptica e eletrônica de varredura, espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS) e difração de raios x (DRX). A caracterização mecânica foi realizada através de ensaios de tração à quente realizados em 03 taxas de deformação diferentes, e de ensaios de fluência do tipo carga constante, com e sem extensometria, no intervalo de tensões entre 65 e 15 MPa, compreendendo tempos de ruptura entre 10 e 2000 horas. Os dados foram analisados através das metodologias clássicas (Norton, Arrhenius, Monkman-Grant, Larson-Miller, entre outras). Os resultados indicam que as adições destes elementos modificantes não alteraram significativamente a macroestrutura, porém influenciaram a formação, fragmentação, tamanho, quantidade, distribuição, espessamento e coalescência dos carbonetos presentes na microestrutura, e refino do braço dendrítico da matriz. Essas alterações microestruturais conferiram a cada liga diferentes comportamentos mecânicos onde, a adição de Nb resultou nos maiores incrementos das propriedades de resistência de tração a quente. Já a adição de Nb-Ti e Nb-Zr originou os maiores tempos de ruptura em fluência, porém em diferentes regimes de tensão e temperatura.

Influence of Nb, Ti and Zr addition on creep properties of a centrifugally cast HP alloy

ABSTRACT

This work aimed to evaluate the influence caused by Nb single addition and by Nb-Ti and Nb-Zr combined addition in the high temperature mechanical properties of a centrifugally cast HP alloy. Particular investigation was carried out on creep and hot tensile properties in the temperature range between 900 to 1100 °C. Seamless tubes were casted by horizontal centrifugal process with the following nominal composition 0.50C-25Cr-35Ni, 0.50C-25Cr-35Ni-1Nb, 0.50C-25Cr-35Ni-1Nb-0.1Ti e 0.50C-25Cr-35Ni-1Nb-0.1Zr. These 04 alloys were evaluated using the following techniques differential scanning calorimetry (DSC), optical and electron microscopy, energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The mechanical characterization was performed by elevated temperature tension tests with 3 different strain rates and constant load creep rupture test in the stress range of 65 to 15 MPa and comprising rupture times between 10 to 2000 hours, with or without extensometer using. The results were interpreted using classical methodologies (Norton, Arrhenius, Monkman-Grant, Larson-Miller, and others). The results shown that these elements addition did not change significantly the macrostructure, but they played an important role on formation, fragmentation, size, quantity, distribution, coarsening and coalescence on the carbides in the microstructure. Additions also refined the dendritic arm space. These microstructural changes led to a different mechanical behavior in each alloy. In the elevated temperature tension tests the Nb addition led to the highest values for mechanical resistance. On the other hand, Nb-Ti and Nb-Zr addition presented the highest time to rupture in creep tests, but in opposite conditions of temperature and stress.

EVENTOS E PUBLICAÇÕES

- Autor principal

A.R. Andrade, C. Bolfarini, L.A.M. Ferreira, A.A.A. Vilar, C.D. Souza Filho, L.H. Bonazzi. Influence of niobium addition on the high temperature mechanical properties of a centrifugally cast HP alloy. Materials Science and Engineering A. Manuscrito submetido em Julho/2014. DOI: 10.1016/j.msea.2015.01.049

A.R. Andrade, C. Bolfarini, L.A.M. Ferreira, A.A.A. Vilar, C.D. Souza Filho, L.H. Bonazzi. Titanium micro addition in a centrifugally cast HPNb alloy: high temperature mechanical properties. Materials & Design. Manuscrito submetido em Julho/2014. JMAD-S-14-04134.

- Co-autor

C.D. Souza Filho, A.R. Andrade, D.M. Guarnieri, D. Durigan, A.A.A. Vilar, J.C.C. Freitas, M.A. Schettino Júnior, R.O. Silva, A.D.F. Amorim, E.L.G. Vidoto, T.J. Bonagamba. Carburização na liga HP mod. utilizada em fornos de pirólise. XIV Workshop da pós-graduação do IFSC/USP, São Carlos/SP, Novembro/2010. Pôster.

C.D. Souza Filho, A.R. Andrade, D.M. Guarnieri, D. Durigan, J.C.C. Freitas, M.A. Schettino Júnior, R.O. Silva, A.D.F. Amorim, E.L.G. Vidoto, T.J. Bonagamba. Carburização na liga HP mod. utilizada em fornos de pirólise. Workshop do evento de comemoração de 100.000 teses/dissertações da USP, São Carlos/SP, Outubro/2011. Pôster.

J.G. Dessi, C.R.M. Afonso, A.R. Andrade. Properties of tempered bimetallic API 5L steel / Inconel 625 pipe clad by centrifugal casting. Materials Research. Manuscrito submetido em Fevereiro/2014.

C.R.M. Afonso, J.G. Dessi, A.R. Andrade. Advanced Electron Microscopy Characterization of Centricast Bimetallic Ni-Cr-Mo Alloy 625/X-65 Steel Pipeline. Pan American Materials Conference. Processing of Materials. São Paulo/SP, Julho/2014. Resumo aceito. Oral.

J.G. Dessi, C.R.M. Afonso, A.R. Andrade. Caracterização microestrutural da interface de tubo bimetálico centrifugado. 69º Congresso da ABM Internacional. São Paulo/SO, Julho/2014. Resumo aceito. Pôster.

C.R.M. Afonso, J.G. Dessi, A.R. Andrade. Characterization of Centricast Bimetallic Ni-Cr-Mo Alloy 625/X-65 Steel Pipeline. 2015 TMS Annual Meeting & Exhibition. Advances in the Science and Engineering of Casting. Orlando/FL, USA. Março/2015. Resumo aceito. Oral.

J.G. Dessi, C.R.M. Afonso, A.R. Andrade. Propriedades de tubos bimetálicos revenidos de aço API 5L / Inconel 625 cladeados por centrifugação. ECEM-SanCas 2013 – 1º Encontro de Ciência e Engenharia de Materiais de São Carlos: Engenharia, Sustentabilidade e Inovação. Novembro/2013, São Carlos/SP. Artigo submetido.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
EVENTOS E PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Aspectos gerais da deformação dos materiais metálicos a altas temperaturas	3
2.1.1 O fenômeno da fluência	3
2.1.2 Processos de deformação por fluência	4
2.1.3 Mecanismos de deformação por fluência a altas temperaturas	9
2.1.4 Mapas de mecanismos de deformação por fluência	14
2.1.5 Dano acumulado e fratura por fluência	15
2.1.6 Parametrização e representação da curva de fluência pelo método de Larson-Miller	16
2.2 Mecanismos de aumento da resistência mecânica a altas temperaturas	18
2.2.1 Formação de precipitados	19
2.2.2 Formação de Carbonetos	19
2.2.3 Formação e precipitação de compostos intermetálicos	24
2.3 Fundição por centrifugação horizontal	25
2.3.1 Solidificação de ligas fundidas por centrifugação	30

2.4 A liga HP	32
2.4.1 Características microestruturais da liga HP	33
2.4.2 Características mecânicas da liga HP a temperaturas elevadas	35
2.4.3 Efeitos das variações nos elementos de liga e adição de elementos modificantes na liga HP	39
2.4.3.1 Influência da adição de Nb na liga HP	39
2.4.3.2 Influência da variação da concentração de C na liga HP	50
2.4.3.3 Influência da variação da concentração de Si na liga HP	55
2.4.3.4 Influência da adição (ou micro adição) de Ti na liga HP	58
2.4.3.5 Influência da adição (ou micro adição) de Y na liga HP	63
3 MATERIAIS E MÉTODOS	69
3.1 Materiais	69
3.2 Métodos	70
3.2.1 Produção das ligas pelo processo de fundição por centrifugação	70
3.2.2 Caracterização das ligas	73
3.2.2.1 Retirada de amostras e corpos de prova	73
3.2.2.2 Análise química	74
3.2.2.3 Observação macrográfica	75
3.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS)	75
3.2.2.4.1 Análise da fratura	76
3.2.2.5 Analisador de Imagem	77
3.2.2.6 Difração de raios x e extração de precipitados	77
3.2.2.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	79
3.2.2.8 Ensaio de tração a temperaturas elevadas	79
3.2.2.9 Ensaio de fluência	81
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
4.1 Análise Química	85
4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	86
4.3 Macrografia	88

4.4 Análise micrografia (como fundida e envelhecida)	89
4.5 Difração de raios x dos precipitados extraídos	102
4.6 Ensaio de tração à temperaturas elevadas	108
4.7 Ensaio de fluência	120
4.8 Fractografia	137
5. DISCUSSÃO CONJUNTA DOS RESULTADOS	153
6. CONCLUSÃO	159
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	161
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	163

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 – Razão entre o raio de C e o raio do metal hospedeiro [Adaptado de 24].	20
Tabela 2.2 – Principais estruturas e composições dos carbonetos intersticiais [24-27].	21
Tabela 2.3 – Diferença entre a eletronegatividade do C e do metal hospedeiro [24].	22
Tabela 2.4 – Composição química estabelecida para a liga HP, fundida por gravidade [40].	33
Tabela 2.5 – Requisitos mecânicos para o ensaio de tração da liga HP fundida por gravidade [40].	33
Tabela 2.6 – Valores típicos para as propriedades de tração da liga HP* [39, 46, 47].	36
Tabela 2.7 – Valores típicos para ensaios de fluência para a liga HP [46, 47]	38
Tabela 2.8 – Valores típicos para as propriedades de tração da liga HPNb [38, 56].	49
Tabela 2.9 – Valores típicos para ensaios de fluência para a liga HPNb [56].	49
Tabela 2.10 – Composição química das ligas HPNb testadas [57].....	51
Tabela 2.11 – Percentual volumétrico dos carbonetos em função da concentração de C [57].	51
Tabela 2.12 – Ductilidade em função da concentração de C [58]	54
Tabela 2.13 – Valores típicos para as propriedades de tração da liga HPNbTi [38, 47].	62
Tabela 2.14 – Valores típicos para ensaios de fluência para a liga HPNbTi [47, 63].	62
Tabela 2.15 – Tempos de ruptura por fluência (em horas) em função da concentração de Y nas ligas HP. Ensaio realizado a 980 oC e 41,3 MPa. [67].	67

Tabela 3.1 – Ligas investigadas e composição química objetivada (%p.)..	70
Tabela 3.2 – Matérias primas utilizadas para a produção das ligas (%p.)..	70
Tabela 3.3 – Carga “fria” utilizada na preparação das ligas (Kg).....	71
Tabela 3.4 – Parâmetros do processo de centrifugação.....	72
Tabela 3.5 – Dimensões e peso aproximados para cada tubo.....	73
Tabela 3.6 – Parâmetros utilizados nos ensaios de tração a quente para cada uma das ligas.....	80
Tabela 3.7 – Parâmetros para os ensaios de ruptura por fluência sem extensometria. Realizados em duplicata para cada liga investigada.....	82
Tabela 3.8 – Parâmetros para os ensaios de ruptura por fluência com extensometria.	82
Tabela 4.1 – Composição química obtida para as ligas estudadas (%p.)...	85
Tabela 4.2 – Temperaturas solidus e liquidus obtidas na análise por DSC (°C).	87
Tabela 4.3 – Resultado do EDS para a liga HP na condição como fundida e envelhecida por 500 horas a 900, 1000 e 1100 °C.....	91
Tabela 4.4 – Resultado do EDS para a liga HPNb na condição como fundida e envelhecida por 500 horas a 900, 1000 e 1100 °C.....	93
Tabela 4.5 – Resultado do EDS para a liga HPNbTi na condição como fundida e envelhecida por 500 horas a 900, 1000 e 1100 °C.....	95
Tabela 4.6 – Resultado do EDS para a liga HPNbZr na condição como fundida e envelhecida por 500 horas a 900, 1000 e 1100 °C.....	98
Tabela 4.7 – Fração superficial e área média dos carbonetos encontrados nas 04 ligas estudadas e condições investigadas.....	99
Tabela 4.8 – Espaçamento médio entre braços dendríticos secundários...	101
Tabela 4.9 – Fases identificadas nos difratogramas.....	105
Tabela 4.10 – Informações das fichas catalográficas indicadas.....	106
Tabela 4.11 – Quantificação após ataque seletivo da matriz (%p.).....	106
Tabela 4.12 – Propriedades de tração a temperaturas elevadas.....	112
Tabela 4.13 – Parâmetros de encruamento n' e k'	118
Tabela 4.14 – Sensibilidade a taxa de deformação.....	119
Tabela 4.15 – Resultados obtidos para os ensaios de ruptura por	

fluência.....	120
Tabela 4.16 – Resumo dos principais parâmetros obtidos nos ensaios de fluência assistidos por extensometria.	121
Tabela 4.17 – Parâmetros da relação de Monkman-Grant.....	131
Tabela 4.18 – Parâmetros da relação de Norton (lei potencial de fluência).	133
Tabela 4.19 – Parâmetros da relação de Arrhenius.....	134
Tabela 4.20 – Cálculo da tensão interna.....	136
Tabela 4.21 – Resultado do EDS dos pontos indicados na figura 4.31 b), para a liga HP.....	142
Tabela 4.22 – Resultado do EDS dos pontos indicados na figura 4.33 b), para a liga HPNb.....	145
Tabela 4.23 – Resultado do EDS dos pontos indicados na figura 4.35 b), para a liga HPNbTi.....	148
Tabela 4.24 – Resultado do EDS dos pontos indicados na figura 4.37 b), para a liga HPNbZr.....	151

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág
Figura 2.1 - Diagrama dos tipos de fluência de acordo com as condições de tensão e temperatura [Adaptado de 2].....	4
Figura 2.2 – Curva esquemática típica para fluência anelástica ou recuperável [Adaptado de 3].	5
Figura 2.3 – Linha de discordância ancorada em obstáculos da rede cristalina sendo flexionada (“bowing”) por tensão externa (σ). A continuidade da flexão é impedida pela tensão interna oposta (σ') [Adaptado de 4].	5
Figura 2.4 – Figura esquemática de uma curva característica de fluência de alta temperatura [adaptado de 6].....	7
Figura 2.5 – Influência do aumento da tensão e/ou temperatura na deformação total na ruptura (ϵ_r) e no tempo de ruptura por fluência (t_r) [Adaptado de 7].	9
Figura 2.6 – Fluência pelo mecanismo difusional [Adaptado de 11].....	11
Figura 2.7 – Mapa esquemático de deformação como função da tensão homóloga e temperatura homóloga [Adaptado de 14].....	14
Figura 2.8 – a) Trinca em aresta (tipo w) formada na junção de três grãos, associada com o deslizamento de contornos de grão, b) cavitação lenticular (tipo-r) em contorno de grão transversal a tensão aplicada [16].	16
Figura 2.9 – Ponto de fusão de carbonetos intersticiais e seus respectivos metais hospedeiros [Adaptado de 24].....	22
Figura 2.10 – Calor de formação dos carbonetos intersticiais [Adaptado de 24].....	23
Figura 2.11 - Etapas características do processo de fundição por centrifugação horizontal. Fotos: Cortesia da ENGEMASA Engenharia e Materiais Ltda.....	26
Figura 2.12 – Principais elementos de uma centrifuga horizontal [Adaptado de 33].	27
Figura 2.13 – Microestruturas típicas encontradas em ligas ferrosas	

centrifugadas. (a) Camada colunar fina, seguida de grãos colunares orientados e uma zona de grãos equiaxiais, (b) estrutura constituída completamente por grãos equiaxiais e (c) estrutura formada por bandas de grãos equiaxiais de várias faixas de tamanhos. [Adaptado de 30].....	31
Figura 2.14 – Sistema de nomenclatura da antiga ACI para aços inoxidáveis fundidos, que relaciona a segunda letra do nome da liga com a concentração de Cr e Ni contido [Adaptado de 39].....	32
Figura 2.15 – Corte isotérmico a 900 °C em diagrama de fase Fe-Ni-Cr [Adaptado de 41].....	34
Figura 2.16 – Aspecto microestrutural típico da liga HP na condição a) bruta de fundição e b) envelhecida [43].....	35
Figura 2.17 – Propriedades mecânicas da liga HP à temperaturas elevadas.....	37
Figura 2.18 – Comportamento das propriedades de tração em função da temperatura para a liga HP [Adaptado de 39].....	38
Figura 2.19 – Microestruturas das ligas HPNb com diferentes concentrações de Nb: a) 0 %p., b) 0,69 %p., c) 1,23 %p. e d) 1,97 %p [12].....	40
Figura 2.20 - Diagrama de barras indicando a fração em peso para cada carboneto identificado em função da concentração de Nb [Adaptado de 49].....	41
Figura 2.21 – a) Carboneto do tipo NbC exibindo morfologia do tipo “escrita chinesa” na liga contendo 0,69 %p. de Nb e bruta de fundição. b) Partículas de fase G com formas arredondadas na liga contendo 0,69 %p. de Nb e envelhecida a 700 °C por 1000 horas [49].....	42
Figura 2.22 – Análise tridimensional da morfologia dos carbonetos de Nb, a) e b) tipo I, c) e d) tipo II [50].....	43
Figura 2.23 – Espectro de difração de raios x para a liga contendo 1,29 %p. de Nb. a) como fundida e b) envelhecida a 900 °C por 1000 horas [49].....	44
Figura 2.24 – Curva TTT elaborada com a liga contendo 1,97 %p. de Nb. Os círculos sólidos indicam onde as fases $M_{23}C_6$, G e NbC coexistem	

[Adaptado de 49].....	44
Figura 2.25 – Testes de fluência a 925 °C e 45 MPa. a) tempo de ruptura por fluência em função do tempo de envelhecimento para as 04 ligas analisadas e b) taxa mínima de fluência em função do tempo de envelhecimento para as 04 ligas analisadas [49].....	45
Figura 2.26 – Evidências da presença da fase η em ligas HPNb expostas por longos períodos a condições de serviço [51, 52].....	46
Figura 2.27 – Variação da fração superficial de carbonetos interdendríticos com o tempo na temperatura de 900 °C [adaptado de 54].....	47
Figura 2.28 – Variação da fração superficial de carbonetos com a temperatura [adaptado de 55].....	47
Figura 2.29 – Propagação das trincas por fluência de forma intergranular, na interface entre dendritas e carbonetos [56].....	49
Figura 2.30 – Microestrutura da liga HPNb a) contendo 0,35 %p. de C e envelhecida por 3 horas a 871 °C e b) contendo 0,56 %p. de C e envelhecida por 16 horas a 871 °C. Propagação da microtrinca na liga HPNb c) contendo 0,35 %p. de C e d) contendo 0,56 %p. de C [Adaptado de 57].....	52
Figura 2.31 – Resultados dos testes de ruptura por fluência em função da concentração de C a 871 °C [Adaptado de 58].....	53
Figura 2.32 – Resultados dos testes de ruptura por fluência em função da concentração de C a 950 °C [Adaptado de 58].....	53
Figura 2.33 – Microestrutura das ligas HPNb com diferentes concentrações de Si, na condição como fundido [59].....	55
Figura 2.34 – Espectros de raios x para as ligas HPNb com diferentes concentrações de Si, na condição como fundida [59].....	56
Figura 2.35 – Microestrutura das ligas HPNb com diferentes concentrações de Si, envelhecida a 900 °C por 1000 horas [59].....	56
Figura 2.36 – Espectros de raios x para as ligas HPNb com diferentes concentrações de Si, na condição envelhecida a 900 °C por 1000 horas [59].....	57

Figure 2.37 - Curvas TTT para diferentes concentrações de Si em ligas HPNb. Os pontos sólidos indicam condições onde as fases M ₂₃ C ₆ , G e NbC coexistem [Adaptado de 59].....	58
Figura 2.38 – Microestrutura das ligas a) HPNb e b) HPNbTi, ambas na condição como fundida [60].....	59
Figura 2.39 – Microestrutura das ligas a) HPNb e b) HPNbTi, ambas após envelhecimento a 900 °C por 1000 horas [60].....	59
Figura 2.40 – Imagem obtida através de MET indicando os fases encontradas na liga HPNbTi após envelhecimento a 900 °C por 1000 horas [60].....	60
Figura 2.41 – Evidencia da precipitação de CrNbC em liga HPNbTi envelhecida a 900 °C por 6 meses [62].....	61
Figura 2.42 – Micrografia indicando a presença de MnS na liga HPNbTi com 0,0007 %p. de Y, na condição como fundida, a) vista geral, b) vista aproximada e c) espectro obtido através de EDS [64].....	63
Figura 2.43 – Micrografia indicando a presença de Y ₂ S ₃ na liga HPNbTi com 0,070 %p. de Y, na condição como fundido [64].....	64
Figura 2.44 – a) Partícula rica em Y (identificada por 1) cercada por carbonetos de Nb-Ti (identificado por 2). b) Partícula rica em Y (identificada por 1) cercada por carboneto de Cr (identificado por 2) [64].....	65
Figura 2.45 – Carboneto de Y identificado como Y ₃ C [64].....	65
Figura 2.46 – Presença de fase G (indicada por 2) próxima a carbonetos de Cr (indicado por 1), na liga HPNbTi contendo 0,070 %p. de Y após envelhecimento a 980 °C por 100 horas [64].....	66
Figura 3.1 – Fluxograma experimental ilustrando as etapas de materiais e métodos empregadas.....	69
Figura 3.2 – Centrifuga horizontal [Adaptado de 70].....	72
Figura 3.3 - Metodologia para a retirada de amostras dos tubos centrifugados: (a) Posição da amostra orientada longitudinalmente no tubo antes de ser retirada; (b) amostra longitudinal removida do tubo; (c) amostra embutida em resina, com a seção transversal do tubo orientada	

para observação microestrutural; (d) corpo de prova de ensaio mecânico, já usinado (fluência e tração à temperaturas elevadas).....	73
Figura 3.4 – Amostras de corpos de prova rompidos para análise da fratura. a) Análise da superfície da fratura. b) análise micrográfica da região da fratura (corte longitudinal).....	76
Figura 3.5 – a) Dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de fluência e tração a temperaturas elevadas. Dimensões em mm. b) Desenho esquemático indicando a relação de orientação entre braços dendríticos primários e tensão trativa aplicada.....	80
Figura 3.6 – a) Visão geral das máquinas de fluência, b) painel do registrador de temperatura e descolamento do LVDT.....	81
Figura 3.7 – a) Detalhes do sistema de transferência da deformação do corpo de prova e b) detalhe da localização do LVDT.....	82
Figura 4.1 – Termograma das 04 ligas investigadas. Curvas em vermelho e azul representam os processos de aquecimento e resfriamento, respectivamente.....	86
Figura 4.2 – Macroestrutura dos tubos centrifugados das liga a) HP, b) HPNb, c) HPNbTi e d) HPNbZr.....	88
Figura 4.3 – Micrografia da liga HP no estado a) como fundido e após envelhecimento por 500 horas a 900, 1000, 1100 °C, b), c) e d), respectivamente.....	90
Figura 4.4 – Micrografia da liga HPNb no estado a) como fundida e após envelhecimento por 500 horas a 900, 1000, 1100 °C, b), c) e d), respectivamente.....	92
Figura 4.5 – Micrografia da liga HPNbTi no estado a) como fundida e após envelhecimento por 500 horas a 900, 1000, 1100 °C, b), c) e d), respectivamente.....	94
Figura 4.6 – Micrografia da liga HPNbZr no estado a) como fundida e após envelhecimento por 500 horas a 900, 1000, 1100 °C, b), c) e d), respectivamente.....	96
Figura 4.7 – Fração superficial dos carbonetos presentes nas ligas investigadas nas condições a) como fundida, e envelhecidas por 500	

horas a b) 900 °C, c) 1000 °C e d) 1100 °C.....	100
Figura 4.8 – Variação da área média dos carbonetos inter e intradendríticos com a temperatura.....	101
Figura 4.9 – Difratogramas obtidos para a liga HP.....	102
Figura 4.10 – Difratogramas obtidos para a liga HPNb.....	103
Figura 4.11 – Difratogramas obtidos para a liga HPNbTi.....	104
Figura 4.12 – Difratogramas obtidos para a liga HPNbZr.....	105
Figura 4.13 – a) Tensão real versus deformação real a 900 °C.....	108
Figura 4.13 – b) Tensão real versus deformação real a 1000 °C.....	109
Figura 4.13 – c) Tensão real versus deformação real a 1100 °C.....	109
Figura 4.14 – a) Tensão real versus deformação real a $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	110
Figura 4.14 – b) Tensão real versus deformação real a $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	111
Figura 4.14 – c) Tensão real versus deformação real a $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	111
Figura 4.15 – Dependência do limite de resistência com a variação da taxa de deformação e da temperatura.....	113
Figura 4.16 – Dependência do limite de escoamento com a variação da taxa de deformação e da temperatura.....	114
Figura 4.17 - Dependência do alongamento da região de deformação plástica uniforme com a variação da temperatura para uma mesma taxa de deformação.....	115
Figura 4.18 – Exemplo do método para obtenção dos a) parâmetros de encruamento e da b) sensibilidade a taxa de deformação.....	117
Figura 4.19 – Ensaio de fluência com extensometria para a liga HP.....	121
Figura 4.20 – Ensaio de fluência com extensometria para a liga HPNb...	122
Figura 4.21 – Ensaio de fluência com extensometria para a liga HPNbTi.....	122
Figura 4.22 – Ensaio de fluência com extensometria para a liga HPNbZr.....	123
Figura 4.23 – Isotermas indicando a mudança no mecanismo de fratura por fluência.....	124
Figura 4.24 – Alongamento final por fluência em função da tensão e da temperatura.....	126

Figura 4.25 – Redução de área por fluência em função da tensão e da temperatura.....	127
Figura 4.26 – Parametrização dos dados de ruptura por fluência pelo método de Larson-Miller (LMP).....	128
Figura 4.27 – Análise comparativa das curvas mestras de ruptura por fluência.....	129
Figura 4.28 – Obtenção dos parâmetros da relação de Monkman-Grant...	131
Figura 4.29 – Obtenção dos parâmetros da relação de Norton (lei potencial).....	132
Figura 4.30 - Obtenção dos parâmetros da relação de Arrhenius.....	134
Figura 4.31 – Superfícies das fraturas por fluência das 04 ligas investigadas em 03 condições diferentes de teste.....	137
Figura 4.32 – Dendritas orientadas a) liga HPNb, 15 MPa, 1100 °C, t_r : 633,6 horas, b) liga HPNbZr, 15 MPa, 1100 °C, t_r : 893 horas.....	138
Figura 4.33 – Presença de <i>dimples</i> na superfície da fratura das ligas a) HP, 55MPa, 900 °C, t_r : 271,6 horas; b) HPNb, 55MPa, 900 °C, t_r : 468,7 horas.....	139
Figura 4.34 – Liga HP testada a 55 MPa, 900 °C, tempo de ruptura 271,6 horas, A: 15,1% e Φ : 49,5%.....	140
Figura 4.35 – Liga HP testada a 15 MPa, 1100 °C, tempo de ruptura 560,7 horas, A: 6,5% e Φ : 13,6%.....	141
Figura 4.36 – Liga HPNb testada a 55 MPa, 900 °C, tempo de ruptura 694,7 horas, A: 9,4% e Φ : 21,2%.....	143
Figura 4.37 – Liga HPNb testada a 15 MPa, 1100 °C, tempo de ruptura 633,6 horas, A: 4,6% e Φ : 3,2%.....	144
Figura 4.38 – Liga HPNbTi testada a 55 MPa, 900 °C, tempo de ruptura 451,1 horas, A: 23,5% e Φ : 63,2%.....	146
Figura 4.39 – Liga HPNbTi testada a 15 MPa, 1100 °C, tempo de ruptura 998,9 horas, A: 6,7% e Φ : 14,7%.....	147
Figura 4.40 – Liga HPNbZr testada a 55 MPa, 900 °C, tempo de ruptura 432,2 horas, A: 22,8% e Φ : 52,4%.....	149
Figura 4.41 – Liga HPNbZr testada a 15 MPa, 1100 °C, tempo de ruptura	

893,0 horas, A: 6,8% e Φ : 14,1%.....	150
--	-----

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

C' – Coeficiente de sensibilidade a taxa de deformação

E – Módulo de elasticidade (ou módulo de Young)

G – Módulo de cisalhamento

k' – Coeficiente de resistência

m' – Expoente de sensibilidade a taxa de deformação

n' – Coeficiente de encruamento

R – Constante universal dos gases (8,314 J/mole.K)

T – Temperatura

T_s – Temperatura *solidus*

T_l – Temperatura *liquidus*

ΔT_{SL} – Intervalo de solidificação / fusão

ϵ_u – Deformação da região de deformação PLÁSTICA uniforme

ϵ_f – Deformação na fratura

ϵ_t – Deformação total

$\dot{\epsilon}_{min}$ – Taxa de deformação mínima no estágio secundário

ϵ_c – Deformação convencional, nominal ou de engenharia

ϵ_r – Deformação real ou verdadeira

Φ – Redução de área (ou estrição)

σ_c – Tensão convencional, nominal ou de engenharia

σ_e – Limite de escoamento (ou tensão de escoamento)

σ_u – Limite de resistência à tração (ou limite de ruptura)

σ_r – Tensão real ou verdadeira

1 INTRODUÇÃO

Ligas resistentes ao calor são materiais metálicos que possuem estabilidade metalúrgica e adequada resistência mecânica ao ambiente e temperatura que estão expostas. Essas ligas são comumente encontradas em aplicações que possuem algum tipo de combustão em seu processo, possuindo assim fonte(s) de calor, tais como, turbinas, pistões, fornos de refinarias e petroquímicas, e outros, podendo ser submetidas a temperaturas que variam entre 600 e 1200 °C.

Falhas por fluência, fadiga mecânica e/ou térmica, choques térmicos ou fragilização por carburização são tipos de falhas aos quais as ligas resistentes ao calor estão sujeitas. Em condições reais de serviço, a falha destes materiais é causada tipicamente por uma combinação de dois ou mais fenômenos citados acima, os quais sinergicamente aceleram sua degradação.

Durante as últimas décadas, um melhor entendimento dos efeitos dos elementos de liga e avanços na tecnologia de fabricação tem levado ao aperfeiçoamento e ao desenvolvimento de novas ligas para aplicações a altas temperaturas.

Com o passar dos anos, com a necessidade de ligas que trabalhassem em condições de serviços mais severas, as indústrias petroquímicas e de refinarias deixaram de utilizar a liga ASTM A608 grau HK40 (0.40C-25Cr-20Ni) para adotar a liga ASTM A297 grau HP (0.40C-25Cr-35Ni) devido a esta última possuir maior resistência mecânica a altas temperaturas e maior resistência a formação de fases deletérias como, por exemplo, a fase sigma.

Para aumentar a resistência ao fenômeno da fluência, Nb (Nb) foi adicionado a liga HP, passando essa a ser um liga não normatizada comumente conhecido como, HPmod.Nb, HPNb ou 25Cr35NiNb, significando a liga ASTM A297 grau HP modificada pela adição de Nb.

Neste caso, a adição de Nb resulta na formação de um novo carboneto de Nb, que refina e fragmenta a rede de carbonetos de Cr já existente, atuando também na precipitação que ocorre quando a liga é exposta ao calor.

Atualmente, para otimizar as propriedades de fluência, micro adições de elementos como Ti, Y, e outros, têm sido utilizados na liga HPNb. Essa continuando a ser uma liga não normatizada e recebendo nomenclaturas como HPmod.Nb+MA, HPNbMA ou 25Cr35NiNb+MA, denotando aqui a liga ASTM A297 HP modificada pela adição de Nb e micro adições de outros elementos. Se entende por micro adição a adição intencional de elemento(s) químico(s) com teor(es) da ordem de 0,10 %p. na composição original da liga.

A micro adição do Ti na liga HPNb promove a formação de um carboneto de Nb mais complexo (NbTiC) conferindo maior estabilidade a este quando exposto ao calor, promove também o refino dos precipitados e do espaçamento dos braços dendríticos.

Apesar da grande utilização da liga HP e suas variações na engenharia, existem poucos estudos visando as propriedades mecânicas em altas temperaturas desta liga. Os estudos existentes, também em pouco número, são voltados para a caracterização microestrutural deste material, seja pela adição de elementos modificantes ou pela ação do envelhecimento em laboratório ou em uso.

A presente tese tem como objetivo contribuir no entendimento da influência da adição dos elementos modificantes Nb, NbTi e NbZr, nas propriedades mecânicas a temperaturas elevadas da liga resistente ao calor HP fundida por centrifugação, em particular nas propriedades de tração a quente e fluência no intervalo de temperatura entre 900 e 1100 °C.

No capítulo 2 são revistos os conceitos metalúrgicos associados a esse trabalho. No capítulo 3 estão apresentados os procedimentos experimentais utilizados nesta tese. No capítulo 4 os resultados obtidos são apresentados e, no capítulo 5 os mesmos são discutidos. Finalmente, no capítulo 6 as conclusões deste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aspectos gerais da deformação dos materiais metálicos a altas temperaturas

De forma geral, pode-se dizer que a resistência mecânica dos metais diminui com o aumento da temperatura. Para diversos metais e ligas metálicas o comportamento mecânico em temperaturas elevadas é resultado da competição entre mecanismos de aumento de resistência e mecanismos de amolecimento, onde a ativação térmica é de fundamental importância em ambos.

Uma vez que a difusão dos átomos cresce exponencialmente com a temperatura, tem-se que os processos controlados por difusão exerçam um efeito significativo sobre as propriedades mecânicas a altas temperaturas dos materiais metálicos.

Na sequência, de forma sucinta, são descritos os aspectos metalúrgicos da fluência em ligas metálicas.

2.1.1 O fenômeno da fluência

O fenômeno da fluência pode ser definido como um processo de deformação plástica contínua e dependente do tempo, que ocorre nos materiais quando submetidos a ação prolongada de tensão e temperatura.

A essência da deformação por fluência é que a deformação plástica é dependente do tempo e pode ocorrer em tensões abaixo do limite de escoamento do material, devido ser um fenômeno termicamente ativado.

A fluência em sólidos cristalinos ocorre como resultado, principalmente, do movimento termicamente ativado de discordâncias, escorregamento de contornos de grãos e transporte de átomos por difusão [1].

Na sequência são apresentadas e brevemente discutidas as modalidades, mecanismos de deformação e fratura por fluência.

2.1.2 Processos de deformação por fluência

Segundo Weertman [2] existem três tipos principais de processos de deformação por fluência, sendo estes: fluência anelástica, fluência de baixa temperatura e fluência de alta temperatura.

A figura 2.1 indica a região de ocorrência de cada um dos processos de acordo com as condições de tensão e temperatura.

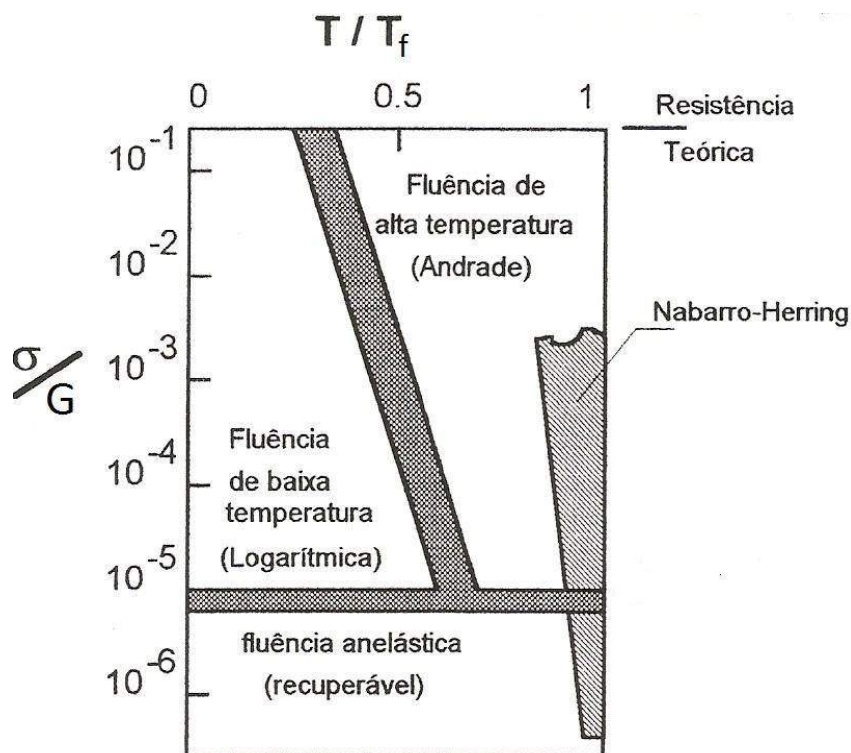


Figura 2.1 - Diagrama dos tipos de fluência de acordo com as condições de tensão e temperatura [Adaptado de 2].

Na figura a temperatura está indicada em relação a temperatura de fusão (T/T_f , temperatura homóloga) e a tensão em termos do módulo de cisalhamento (σ/G , tensão normalizada).

- Fluência anelástica ou recuperável

Freqüentemente observada abaixo da resultante crítica da tensão de cisalhamento, neste tipo de fluência a deformação aumenta exponencialmente com o tempo até um valor limite, sendo totalmente recuperável com a remoção da carga, conforme ilustrado na figura 2.2

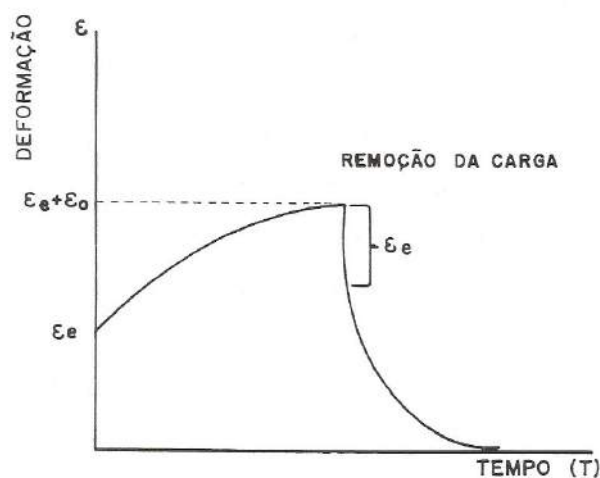


Figura 2.2 – Curva esquemática típica para fluência anelástica ou recuperável [Adaptado de 3].

Discordâncias são ancoradas em obstáculos da rede cristalina e são flexionadas (“bowing”) por uma tensão (σ) resultante da carga externa sendo aplicada. As discordâncias são impedidas de deslizarem devido a tensão interna oposta (σ') provocadas, por exemplo, por atmosferas de Cottrell ou interação com outras discordâncias, conforme esquema apresentado na figura 2.3.

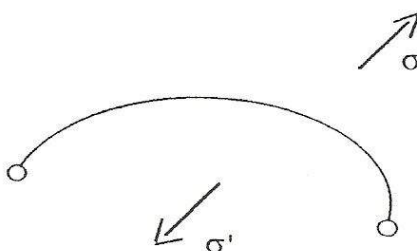


Figura 2.3 – Discordância ancorada em obstáculos da rede cristalina sendo flexionada (“bowing”) por tensão externa (σ). A continuidade da flexão é impedida pela tensão interna oposta (σ') [Adaptado de 4].

Com a remoção da carga externa, a tensão interna (σ') faz com que as discordâncias retomem a forma original (“unbowing”), recuperando assim a deformação sofrida, caracterizando o fenômeno de fluência anelástica.

- Fluência de baixa temperatura ou logarítmica

Regime predominante a temperaturas suficientemente baixas ($T < 0,4.T_f$, onde T_f é a temperatura de fusão) e tensões de moderadas a altas, onde os efeitos associados à difusão podem ser ignorados.

Nesse regime logarítmico (ou de baixas temperaturas) somente são encontradas pequenas deformações por fluência, normalmente abaixo de 1%, e geralmente, o processo de deformação não leva a fratura.

A deformação por fluência varia logaritmicamente com o tempo, por isso é conhecida como fluência logarítmica. A taxa de deformação por fluência diminui continuamente com o tempo até zero.

Quando uma tensão superior ao limite elástico e inferior aquela necessária para causar uma fratura imediata no material é mantida nesse intervalo de temperatura, após a deformação inicial devido ao carregamento, a deformação por fluência dependente do tempo se acumula de forma logarítmica, tal que

$$\varepsilon_c = \varepsilon_0 + \alpha_1 \log_e(\alpha_2 t + 1) \quad \text{Eq. (2.1)}$$

e

$$\dot{\varepsilon}_c = \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(\alpha_2 t + 1)} \quad \text{Eq. (2.2)}$$

onde, α_1 e α_2 são parâmetros dependentes da tensão e da temperatura.

Neste processo, o fator determinante é a energia de ativação para movimentar uma discordância. Quando aplicada a carga inicial, as discordâncias de menor energia de ativação se movimentam primeiro, até serem bloqueadas e não conseguirem prosseguir. Para a fluência continuar é

preciso que discordâncias com energia de ativação mais alta se movimentem, fazendo com que a energia de ativação necessária para a ocorrência do processo seja cada vez maior, diminuindo assim a taxa de deformação [5].

- Fluência de alta temperatura ou de Andrade

Para temperaturas mais altas ($T > 0,4.T_f$) e tensões moderadas a altas, se tem uma aumento da importância dos efeitos associados a difusão. As altas temperaturas permitem a escalagem de discordâncias promovida por difusão atômica.

Após a deformação inicial (ϵ_0), causada pela aplicação da carga, a taxa de deformação por fluência ($d\epsilon/dt = \dot{\epsilon}$) diminui gradualmente durante o estágio inicial (estágio primário) até atingir um estado onde se mantém a uma taxa aproximadamente constante (estágio secundário ou estado estacionário), conforme ilustrado na figura 2.4.

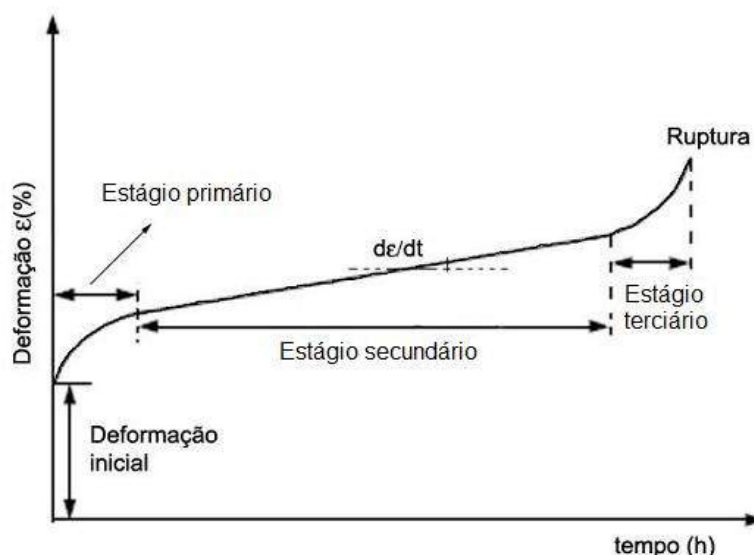


Figura 2.4 – Figura esquemática de uma curva característica de fluência de alta temperatura [adaptado de 6].

Na etapa seguinte, a taxa de deformação por fluência deixa de ser constante e passa a aumentar continuamente (estágio terciário) até a ocorrência da fratura.

No estágio primário, o aumento gradual da resistência à fluência é devido ao mecanismo de endurecimento resultante do processo de deformação, acarretando na diminuição da taxa de deformação. O movimento das discordâncias no interior do metal é dificultado pelo aumento gradativo das tensões internas, provocado pela interação de discordâncias entre si ou com imperfeições da rede cristalina que atuam como obstáculos ao seu movimento. Neste estágio a deformação é essencialmente plástica, porém pode incluir uma componente recuperável ou anelástica [4].

Na sequência, no estágio secundário ou estado estacionário, a taxa de deformação se mantém aproximadamente constante, havendo um balanceamento entre os processos de encruamento e recuperação do material. O endurecimento pode ser entendido como o mecanismo de multiplicação e deslizamento de discordâncias, e a recuperação pela anulação e escalagem das discordâncias. A taxa mínima de deformação por fluência ou taxa de deformação por fluência no estado estacionário, $\dot{\epsilon}_{\min}$, é o valor médio da taxa de deformação por fluência durante esse estágio, sendo esse um dos parâmetros mais utilizados para a análise do comportamento em fluência de materiais. Esse valor é comumente usado para caracterizar a resistência do material a fluência e para identificar o mecanismo de deformação que controla o processo de fluência.

A aceleração da taxa de deformação por fluência no estágio terciário é uma consequência da gradual perda da resistência à fluência devido a instabilidade estrutural e mecânica do material, levando-o assim a ruptura.

A deformação total na ruptura (ϵ_r) é maior e o tempo de ruptura por fluência (t_r) diminui com o aumento da tensão e/ou da temperatura, conforme ilustrado na figura 2.5.

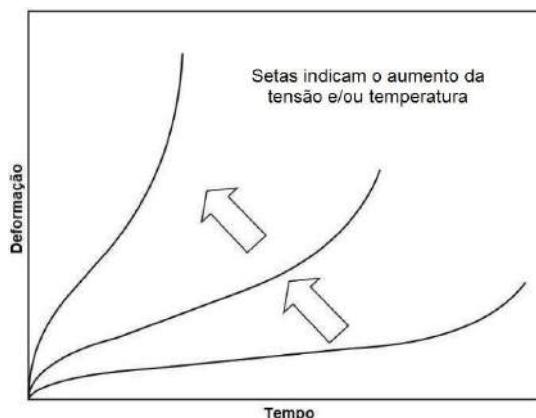


Figura 2.5 – Influência do aumento da tensão e/ou temperatura na deformação total na ruptura (ϵ_r) e no tempo de ruptura por fluência (t_r) [Adaptado de 7].

Na sequência, são apresentados os principais mecanismos de deformação envolvidos nos processos de deformação por fluência à altas temperaturas.

2.1.3 Mecanismos de deformação por fluência a altas temperaturas

Na sua forma mais simples, a fluência de uma variedade de materiais exibindo uma variedade de mecanismos pode ser descrita por [8]

$$\dot{\epsilon} = A \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \exp \left(\frac{-Q_c}{kT} \right) \quad \text{Eq. (2.3)}$$

onde,

- A é constante para um dado material;
- n é o expoente da tensão;
- G é o módulo de cisalhamento elástico;
- Q_c é a energia de ativação por fluência;
- k é a constante de Boltzmann;
- T é a temperatura.

Essa equação descreve a dependência da taxa de deformação por fluência em função das variáveis chave tensão e temperatura. Valores específicos para n e Q_c são associados com específicos mecanismos de fluência.

Os mecanismos de fluência em sólidos cristalinos incluem primariamente movimento de discordância e difusão atômica. Estes mecanismos atuam conjuntamente sobre o material onde, durante o processo, o mecanismo que apresentar maior contribuição para a taxa de deformação, é o dominante.

Em geral, os mecanismos básicos de deformação por fluência são [9, 10]:

- Fluência difusional (transporte de átomos por difusão);
- Deslizamento de discordâncias;
- Escalagem de discordância;
- Deslizamento de contornos de grãos.

Na sequência, a síntese das suas características principais são apresentadas.

- Mecanismo difusional (Nabarro-Herring, Coble e Harper-Dorn)

Neste mecanismo, a tensão externa aplicada gera um gradiente de concentração de lacunas entre os contornos de grão sob tração e os sob compressão, resultando num fluxo de átomos da região comprimida para a região tracionada (ou de lacunas na direção contrária), como ilustrado na figura 2.6. Esse fluxo pode ocorrer através da rede cristalina (Nabarro-Herring) ou dos contornos de grão (Coble).

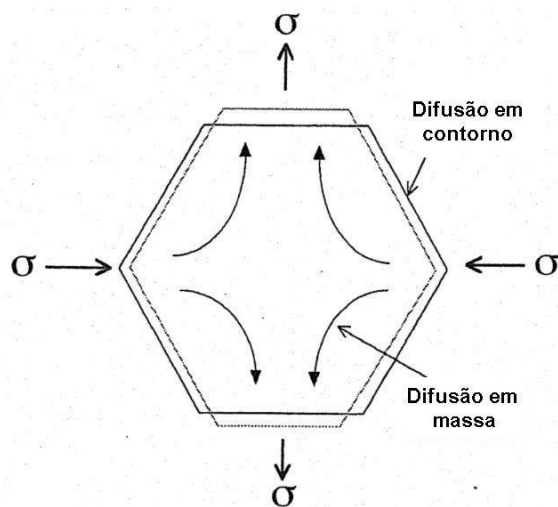


Figura 2.6 – Fluência pelo mecanismo difusional [Adaptado de 11].

Na versão de Nabarro-Herring para difusão em fluência, o fluxo da matéria ocorre pela difusão de átomos através do volume da rede cristalina, pelo interior dos grãos, e faz com que estes se alonguem na direção da tensão externa aplicada.

Já o mecanismo de Coble é dominado pela difusão nos contornos de grãos do material [11].

De maneira geral, os dois mecanismos atuam em paralelo de forma independente, ambos caracterizando-se por uma relação linear entre a taxa de deformação do estado secundário e a tensão aplicada, sendo a taxa de fluência resultante da soma das duas contribuições, com Nabarro-Herring predominando para temperaturas mais altas e maiores tamanhos de grão, e Coble na situação inversa. Ambos os processos exigem que os grãos deslizem uns sobre os outros para que se mantenha a continuidade e se evite a formação de defeitos na forma de vazios [11].

A deformação por difusão é um processo lento e predomina para materiais com grãos pequenos, em condições de altas temperaturas e tensões muito baixas.

Harper-Dorn é uma forma especial de fluência em que a lei constitutiva é similar à da fluência difusional, porém o mecanismo envolve a escalagem de discordâncias a uma baixa densidade de discordâncias que se mantém constante, em um material com tamanho de grão grande, de modo que a

difusão pelo contorno de grão seja desprezível. Além do mais, a fluência de Harper-Dorn ocorre por um mecanismo intergranular de discordância, em que o alongamento do grão ocorre sem a necessidade de deslizamento do contorno de grão [11].

- Mecanismo de deslizamento de discordâncias

Neste mecanismo, a deformação por fluência é controlada pela movimentação das discordâncias em seus planos preferenciais de deslizamento, onde os obstáculos encontrados (impurezas, átomos de soluto, outras discordâncias ou precipitados) são superados por ativação térmica.

O efeito da ativação térmica promove a oscilação da linha de discordância em cunha ou aresta, fazendo com que a linha possa saltar de um vetor de Burgers direcionada pela tensão, formando uma dobra que pode continuar se expandindo com relativa facilidade. Assim, a deformação pode continuar ocorrendo sob uma tensão inferior aquela que seria necessária caso não houvesse a ativação térmica. O deslizamento cruzado também pode permitir que discordâncias em hélice suplantem obstáculos no seu plano de deslizamento, particularmente para materiais com estrutura CFC e elevada energia de falha de empilhamento [9, 10].

- Mecanismo de escalagem de discordâncias

Em geral, para tensões intermediárias e temperaturas elevadas, o controle de fluência no estado estacionário é dado pelo mecanismo da escalagem de discordância. Considera-se que o controle da deformação depende da movimentação de discordâncias por escalagem e deslizamento conjuntamente.

Acredita-se que, a influência mais importante do mecanismo de escalagem de discordância seja o de facilitar a ultrapassagem dos obstáculos para que haja continuidade do processo de fluência [9].

Os obstáculos ao deslizamento das discordâncias são superados pela ação de processos termicamente ativados, que promovem a movimentação de vacâncias e átomos intersticiais, sob a ação da tensão externa aplicada. Superada a barreira, o deslizamento volta a ocorrer em toda a extensão da linha de discordância.

- Mecanismo de deslizamento de contorno de grão

Envolve a movimentação de grãos em relação aos seus vizinhos e a acomodação interna da deformação como condição para continuidade estrutural.

A temperaturas elevadas, os grãos de metais policristalinos podem mover-se uns em relação aos outros por um processo de cisalhamento que ocorre na direção dos contornos, sendo esse movimento favorecido pelo aumento da temperatura e pelo decréscimo da taxa de deformação [5].

O deslizamento de contorno de grão não é um mecanismo de deformação independente. Pode ser interpretado como consequência da atuação combinada dos mecanismos de fluência por difusão e fluência por movimentação de discordâncias.

Geralmente não apresenta contribuição significativa para a taxa de deformação, no entanto, o deslizamento de contornos de grãos desempenha papel importante no estágio terciário de fluência devido ao controle que exerce sobre o mecanismo de fratura, estando relacionado com o início da fratura intergranular.

2.1.4 Mapas de mecanismos de deformação por fluência

Os mapas de mecanismos de deformação por fluência permitem identificar o mecanismo mais atuante na deformação no estado secundário de fluência em um material, dada uma determinada condição de tensão e temperatura.

A ideia inicial da construção de tais mapas é atribuída a Weertman [2], e posteriormente desenvolvida por Ashby [10] e Mohamed e Langdon [13]. Nos mapas, as regiões de predomínio de cada mecanismo são estabelecidas num campo definido por tensão normalizada versus temperatura homóloga, ou alternativamente, num campo definido por taxa de deformação no estágio secundário versus tensão normalizada ou temperatura homóloga.

A figura 2.7 apresenta o mapa de deformação de Frost e Ashby [14], o qual identifica domínios de mecanismos de fluência em um gráfico de tensão homóloga (razão entre a tensão de ensaio e o módulo de cisalhamento, σ/G) versus temperatura homóloga (razão entre a temperatura absoluta de ensaio e a temperatura absoluta de fusão, T/T_f). Os limites dos domínios são definidos por locais pontuais em que a taxa de deformação para dois ou mais mecanismos são idênticas.

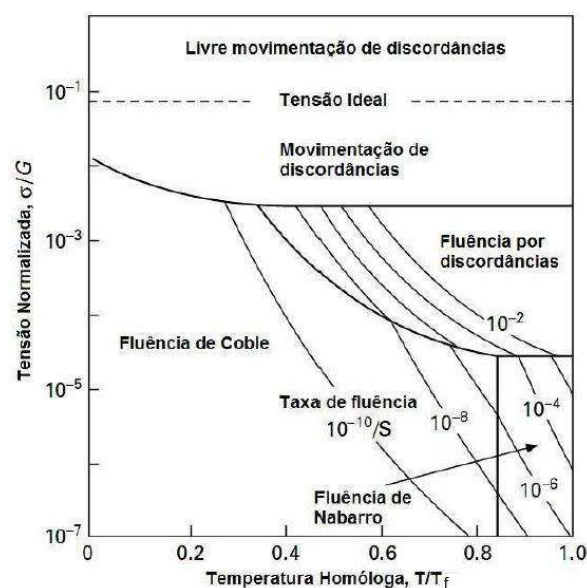


Figura 2.7 – Mapa esquemático de deformação como função da tensão homóloga e temperatura homóloga [Adaptado de 14].

2.1.5 Dano acumulado e fratura por fluência

Em temperaturas baixas e intermediárias a deformação de materiais policristalinos ocorre essencialmente através da deformação dos grãos e a fratura se dá de forma transgranular por clivagem. Com o aumento da temperatura (acima de $0,4.T_f$) a fratura geralmente ocorre de forma intergranular com uma acentuada redução na ductilidade [15].

De forma geral, a fratura intergranular por fluência ocorre em 04 etapas [15]:

- nucleação das cavidades intergranulares;
- crescimento destas cavidades;
- interligação das cavidades intergranulares formando micro-trincas;
- fratura intergranular através da propagação da trinca principal.

A nucleação das cavidades intergranulares ocorre preferencialmente na superfície dos contornos de grãos, sejam em suas faces (junção de dois grãos), arestas, (junção de três grãos) ou vértices (junção de três grãos ou mais) [15].

A nucleação das cavidades intergranulares pode ocorrer através de dois mecanismos, sendo esses trincamento em aresta (ou tipo w) e cavitação lenticular (ou tipo r).

As trincas em aresta (tipo w) geralmente são associadas a condições de fluência em altos níveis de tensão e temperaturas moderadas. Iniciam-se principalmente em pontos triplos de contornos de grãos como resultado do deslizamento dos contornos de grãos, como ilustrado na figura 2.8 a), e se propagam ao longo daqueles contornos que são aproximadamente normais à tensão aplicada [16].

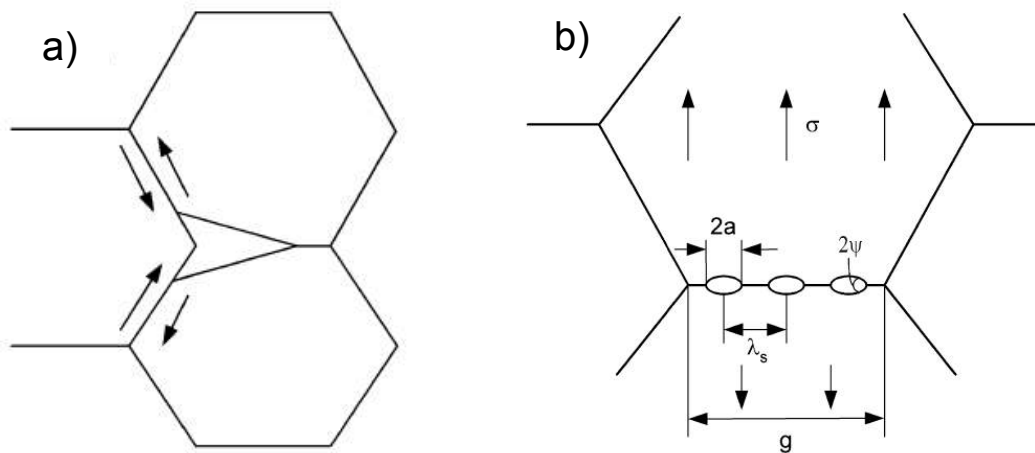


Figura 2.8 – a) Trinca em aresta (tipo w) formada na junção de três grãos, associada com o deslizamento de contornos de grão, b) cavitação lenticular (tipo-r) em contorno de grão transversal a tensão aplicada [16].

Cavidades lenticulares (tipo r) são formadas durante o estágio primário e secundário de fluência em ligas e metais policristalinos e podem levar diretamente ao estágio terciário de fluência e eventualmente a falha do metal [16]. Estão associados a temperaturas mais elevadas e tensões mais baixas e também dependem do escorregamento do contorno de grão. Acredita-se que essas cavidades se iniciam nos degraus dos contornos de grão e em partículas finas de fases precipitadas [5]. A figura 2.8 b) ilustra a ocorrência da cavitação lenticular na face de dois grãos.

2.1.6 Parametrização e representação da curva de fluência pelo método de Larson-Miller

Utilizando como ponto de partida uma relação existente para avaliar os efeitos do tempo e da temperatura no revenimento de aços, Larson e Miller [17] adaptaram esta relação para o comportamento em fluência e ruptura em fluência e a aplicaram aos dados existentes para diversas ligas.

Considerando que tanto a fluência quanto o revenimento são processos que obedecem a teorias baseadas em taxas, sendo a equação para as taxas expressa da seguinte forma

$$\dot{\varepsilon} = Ae^{-Q(S)/RT} \quad \text{Eq. (2.4)}$$

onde, $\dot{\varepsilon}$ é a taxa (de fluência ou revenimento), A uma constante, $Q(S)$ a energia de ativação para iniciar o processo nas condições consideradas, R a constante dos gases ideais e T a temperatura absoluta.

E no caso do revenimento, a relação entre o tempo de revenimento e a temperatura de revenimento para uma dada dureza pode ser derivada a partir da Equação (2.4) e escrita da forma abaixo

$$T(C + \log t) = \text{constante} \quad \text{Eq.(2.5)}$$

onde T é a temperatura absoluta, C uma constante do material e t o tempo.

Sendo assim, Larson e Miller [17] assumiram as semelhanças entre o processo de revenimento e fluência e adaptaram a Equação (2.5) para o parâmetro indicado abaixo

$$T(20 + \log tr) = \text{constante} \quad \text{Eq.(2.6)}$$

onde, T é a temperatura absoluta (em Rankine), t_r o tempo de ruptura (em horas) e no lugar da constante C adotou-se o valor 20.

Segundo os autores, se a tensão de ruptura for tomada como uma função do parâmetro (2.6), todos os pontos devem convergir para uma única curva, sem considerar a temperatura na qual o teste foi realizado. Tal curva foi chamada de “*curva mestra de ruptura por fluência*” visto que, na verdade, se trata de uma superposição de várias curvas de ruptura a diferentes temperaturas, onde o parâmetro (2.6) tem a função de modificar o tempo para que as várias curvas convergem para uma única linha.

Aplicando o parâmetro proposto em mais de 40 diferentes tipos de ligas e considerando a variedade dos materiais analisados e o grande intervalo de tempo e temperatura utilizados, uma notável correlação foi demonstrada, onde a maioria dos dados experimentais se manteve dentro de uma variação de $\pm 10\%$ em relação a curva de ruptura mestra e os desvios encontrados (máxima

variação encontrada de 25%) foram considerados serem devido a erros experimentais.

O método permite a representação completa da característica de ruptura por fluência de uma liga através de um único gráfico de onde e, a partir de testes de curta duração a temperaturas mais altas, permite determinar comparativamente, dados para longa duração a temperaturas mais baixas, prevendo um comportamento e economizando tempo e dinheiro.

Neste trabalho a metodologia de Larson-Miller será utilizada como ferramenta para a análise comparativa das ligas. Diversas outras metodologias de parametrização estão disponíveis, tais como Goldhoff-Sherby [18], Orr-Sherby-Dorn [19], Manson-Haferd [20], Manson-Succop [21], White-Le May [22], porém não serão aqui abordadas.

2.2 Mecanismos de aumento da resistência mecânica a altas temperaturas

Os métodos utilizados para o aumento das propriedades mecânicas de ligas metálicas em altas temperaturas, de forma geral, se utilizam da criação de meios que dificultem a ocorrência dos mecanismos de deformação (bloqueio de discordâncias). Contudo, estes mecanismos tendem a contribuir para a redução da ductilidade do material.

Entre os meios utilizados para o aumento das propriedades mecânicas a temperaturas elevadas, pode-se encontrar a formação de solução sólida, tanto substitucional quanto intersticial, a formação de precipitados, o encruamento por deformação e o ancoramento por contornos de grão, todos eles visando formas de bloqueio de discordâncias.

A formação de precipitados é um dos principais mecanismos de aumento da resistência mecânica atuante neste trabalho, por isso é brevemente abordado na sequência.

2.2.1 Formação de precipitados

Precipitados são compostos formados através da combinação química entre diferentes elementos químicos, vindo a ser uma segunda fase presente na microestrutura do material. Na precipitação o processo de formação é difusional sendo o tempo e a temperatura variáveis importantes [23].

Geralmente, elementos ligantes, tanto intersticiais, tais como C, N e B, quanto substitucionais, tais como Mo, Mn, Ti, Nb, Zr, V, W, Cu, Al, etc., são adicionados as ligas metálicas para se obter as propriedades necessárias.

Contudo, a adição de elementos ligantes, geralmente resulta na formação de carbonetos, nitretos, boretos e intermetálicos. Essas fases nem sempre são desejadas, sendo assim necessário um conhecimento das reações de precipitação, a fim de se evitar deterioração das propriedades mecânicas e químicas do material.

A manutenção das propriedades mecânicas dos materiais metálicos em altas temperaturas é dependente da estabilidade da microestrutura, particularmente da formação, dissolução e engrossamento de precipitados, bem como da interação destes com as discordâncias. O importante papel da precipitação na obtenção das propriedades de mecânicas tem sido extensivamente estudado e entendido [23].

Entre os precipitados de maior interesse para este trabalho, se destacam os carbonetos, que têm sua formação discutida na sequência.

2.2.2 Formação de Carbonetos

O termo carboneto, por convenção, só é aplicado a um composto formado por C e outro elemento de menor ou igual eletronegatividade [24].

Na formação dos carbonetos, três características são essenciais:

- i) a eletronegatividade dos elementos envolvidos;
- ii) o tamanho dos átomos dos elementos;

iii) a natureza do tipo de ligação desses átomos.

Os carbonetos podem ser divididos em 04 categorias, sendo as seguintes:

- i) Carbonetos intersticiais (formados pelos elementos Ti, Zr, Hf (Grupo IV), V, Nb, Ta (Grupo V), Cr, Mo e W (Grupo VI));
- ii) Carbonetos covalentes (formados pelos elementos B e Si);
- iii) Carbonetos intermediários (formados pelos metais de transição dos Grupos VII e VIII);
- iv) Carbonetos semelhantes ao sal (formados pelos elementos dos Grupos I, II e III).

Devido aos interesses deste trabalho, somente serão abordados os carbonetos do tipo intersticiais.

Carbonetos intersticiais são compostos cristalinos formados por um metal hospedeiro e C. Os átomos do metal geralmente estão arranjados em uma estrutura compacta e os átomos de C ocupam espaços intersticiais na estrutura [24,25].

Tal modelo estrutural estabelece restrições de tamanhos sobre os dois elementos envolvidos, pois a relação entre os átomos precisa proporcionar a disponibilidade de espaços intersticiais adequados aos átomos de C.

A razão entre o raio do átomo intersticial e o raio do átomo do metal hospedeiro deve ser menor que 0,59 para uma estrutura intersticial ser formada.

Dos elementos de transição, apenas 09 metais se ajustam ao critério das restrições de tamanho. Esses metais estão indicados na tabela 2.1 bem como o valor obtido para a razão entre os raios carbono/metal.

Tabela 2.1 – Razão entre o raio atômico de C e o raio atômico do metal hospedeiro [Adaptado de 24].

Grupo IV		Grupo V		Grupo VI	
C/Ti	0,526	C/V	0,576	C/Cr	0,609
C/Zr	0,483	C/Nb	0,530	C/Mo	0,556
C/Hf	0,486	C/Ta	0,529	C/W	0,553

Limite para a formação intersticial: 0,59.

A razão entre os raios atômicos dos elementos constituintes também é um fator determinante no tipo de estrutura cristalina a ser adotada pelo composto. As principais composições e estruturas dos carbonetos intersticiais estão reunidas na tabela 2.2. A tabela mostra que a complexidade da estrutura e da composição de um carboneto intersticial aumenta com o número do grupo, mas é similar dentro de cada grupo.

Tabela 2.2 – Principais estruturas e composições dos carbonetos intersticiais [24-27].

Grupo IV	Grupo V	Grupo VI
TiC _{1-x} (cfc)	V ₂ C (hcp)	Cr ₂₃ C ₆ (cfc)
	V ₄ C ₃ *	Cr ₇ C ₃ *
	V ₆ C ₅ *	Cr ₃ C ₂ (hex)
	V ₈ C ₇ *	
	VC (cfc)	
ZrC _{1-x} (cfc)	Nb ₂ C (hcp)	Mo ₂ C (hcp)
	Nb ₃ C ₂ *	Mo ₃ C ₂ *
	Nb ₄ C*	MoC (hex)
	NbC (cfc)	
HfC _{1-x} (cfc)	Ta ₂ C (hcp)	W ₂ C (hcp)
	Ta ₃ C ₂ *	WC (hex)
	Ta ₄ C ₃ *	
	TaC (cfc)	

cfc = cúbica de face centrada; hcp = hexagonal compacta; hex = hexagonal simples e * não identificada.

Na formação de um carboneto a diferença na eletronegatividade entre o C e o outro elemento é um fator importante na determinação da natureza do composto. Na formação de carbonetos intersticiais essa diferença é grande, onde, a eletronegatividade do C é alta (2,5) enquanto a eletronegatividade dos metais de transição é baixa. A diferença entre as eletronegatividades do C e a do metal hospedeiro é indicada na tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Diferença entre a eletronegatividade do C e do metal hospedeiro [24].

	Grupo IV		Grupo V		Grupo VI
C-Ti	1,0	C-V	0,9	C-Cr	0,9
C-Zr	1,1	C-Nb	0,9	C-Mo	0,7
C-Hf	1,2	C-Ta	1,0	C-W	0,8

Eletronegatividade do C: 2,5.

A temperatura de fusão de alguns carbonetos intersticiais bem como de seus respectivos metais hospedeiros estão indicadas na figura 2.9.

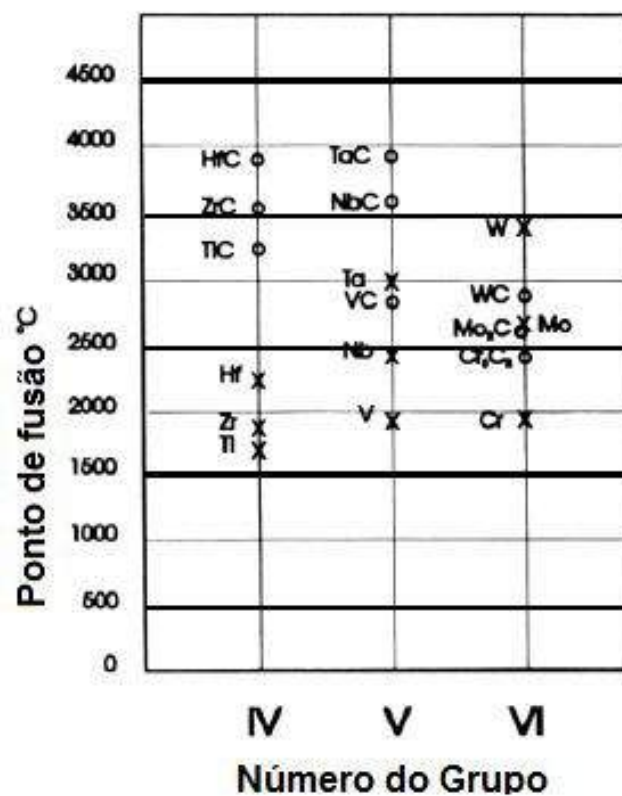


Figura 2.9 – Ponto de fusão de carbonetos intersticiais e seus respectivos metais hospedeiros [Adaptado de 24].

Pela figura 2.9 se tem que todos os carbonetos intersticiais apresentados possuem pontos de fusão superiores a 2000 °C, o que os classifica como refratários.

Nota-se também que os carbonetos do Grupo IV possuem maiores pontos de fusão do que seus metais hospedeiros. Essa diferença entre os pontos de fusão é menor para os carbonetos do Grupo V. Já nos carbonetos do Grupo VI ocorre o inverso, ou seja, os metais hospedeiros possuem maiores pontos de fusão do que seus respectivos metais hospedeiros.

O calor de formação de alguns carbonetos intersticiais são indicadas na figura 2.10.

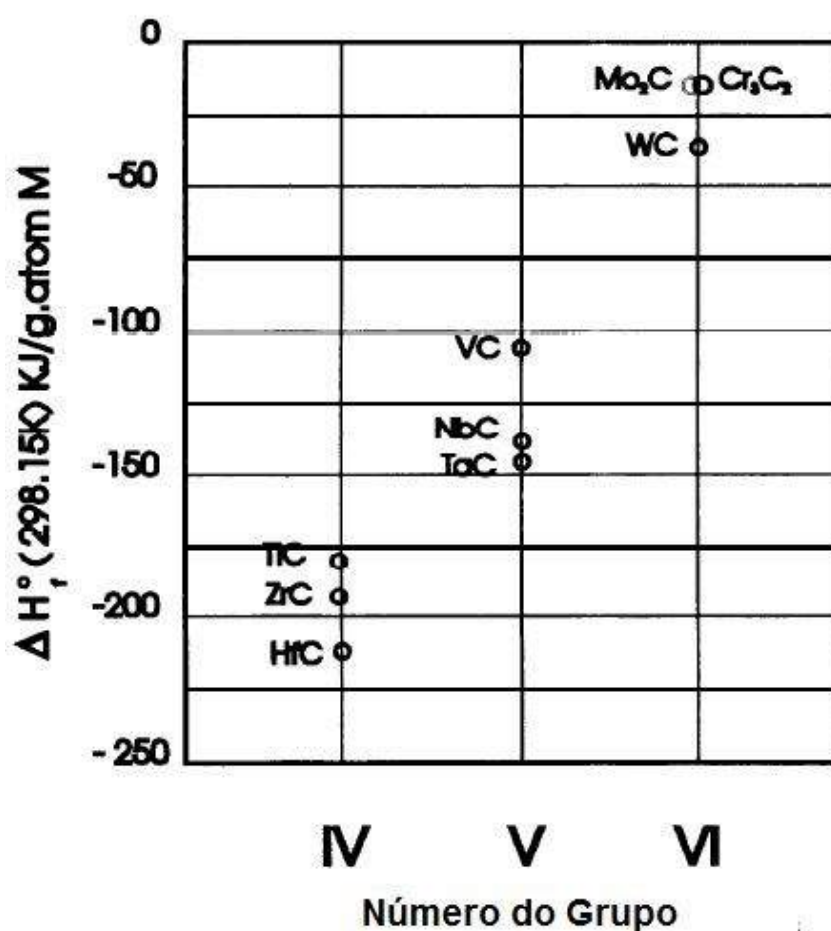


Figura 2.10 – Calor de formação dos carbonetos intersticiais [Adaptado de 24].

Pelas características dos pontos de fusão e calor de formação apresentados pelos carbonetos, nota-se que os carbonetos do Grupo IV possuem grande estabilidade, seguidos pelos carbonetos do Grupo V e VI.

Resumindo, para os carbonetos intersticiais, a diferença entre a eletronegatividade do C e do outro elemento é grande. O átomo de C possui

raio atômico muito menor do que o outro elemento, permitindo que o átomo de C ocupe espaços intersticiais. A ligação é parcialmente covalente e iônica, mas na maior parte metálica o que explica por que os carbonetos intersticiais se assemelham aos metais.

Destaca-se que, os carbonetos intersticiais possuem diversas características, como por exemplo:

- sua estrutura intersticial leva a uma combinação de ligações metálica, iônica e covalente;

- combinam as propriedades físicas das cerâmicas com as propriedades elétricas dos metais, isto é, elevada dureza e resistência e alta condutividade térmica e elétrica;

- possuem elevados ponto de fusão (> 1800 °C), estabilidade térmica e química. Por isso também são chamados de carbonetos intersticiais refratários.

2.2.3 Formação e precipitação de compostos intermetálicos

A adição de determinados elementos em aços inoxidáveis austeníticos e super-ligas, podem dar origem a diversos compostos intermetálicos ou influir na estabilidade de outras fases. Exemplo disso são as fases σ , χ , γ' , G, Laves, etc.

Neste trabalho, de forma especial é abordada a fase G. As demais fases não serão consideradas, pois as ligas estudadas apresentam balanço químico não favorável a precipitação destas fases.

A precipitação da fase G é resultado da instabilidade do NbC em relação a esta, e poderia ocorrer nos contornos de grão ou distribuída na matriz. Essa fase apresenta estrutura CFC com parâmetro de rede de 1,13 nm e estequiometria $Ni_{16}Nb_6Si_7$. A formação desta é favorecida não somente pela presença de Nb acima da relação estequiométrica, mas também pela presença de C não combinado [26,28].

Atualmente, a presença desta fase tem sido associada à queda de ductilidade a temperatura ambiente e redução do tempo de ruptura em fluência. Parte das propriedades mecânicas podem ser restauradas com o uso de

tratamento térmico de solubilização do material [29]. Estudos abordando a precipitação e influência desta fase ainda são escassos.

2.3 Fundição por centrifugação horizontal

O processo de fundição por centrifugação é um processo relativamente antigo, sendo a primeira patente do processo datada de 1809, na Inglaterra. O primeiro uso industrial da técnica ocorreu em 1849, nos Estados Unidos, produzindo tubos de ferro fundido, e finalmente na década de 1920, com o maior entendimento dos princípios aplicados à líquidos em rotação e extensão destes à líquidos metálicos, foi desenvolvido um modelo matemático para o processo [30].

A fundição por centrifugação pode se dar de duas formas, horizontal e vertical. De forma geral, ambas são muito semelhantes. Neste trabalho o método horizontal será abordado e utilizado.

No processo de fundição por gravidade, o molde onde o metal líquido é vazado e solidificado, é mantido estático durante todo o processo. Já no processo de fundição por centrifugação horizontal, o metal líquido é vazado em um molde de geometria cilíndrica em rotação em torno de seu eixo central. A força centrífuga gerada pela rotação do molde leva o metal líquido a preencher o molde em toda a sua extensão, e o empurra e o mantém contra a superfície interna do molde. A rotação do molde é mantida até a solidificação do metal, gerando assim peças fundidas na forma de tubos sem costura, com as dimensões delimitadas pelo molde utilizado [30-32].

O processo pode ser resumido nas seguintes etapas, apresentadas na figura 2.11.

1 – Após pronto, uma quantidade pré-determinada do metal líquido é transportada do forno para a centrífuga com a utilização de um cadinho de transferência (painel de transferência) (figura 2.11 a);

2 – Em paralelo, o molde é rotacionado lentamente enquanto é pré-aquecido à uma determinada temperatura e revestido de uma suspensão

cerâmica (tinta refratária), que seca e adere a superfície interna do molde (figura 2.11 b);

3 – Com o auxílio do funil de vazamento (bica de vazamento), o metal líquido é vazado para o interior do molde, que neste momento já se encontra na rotação pré-estabelecida (figura 2.11 c);

4 – O molde é mantido em rotação por um determinado período de tempo, permitindo que o metal líquido preencha-o uniformemente e inicie o processo de solidificação (figura 2.11 d);

5 – Na sequência, o molde é resfriado com o auxílio de jatos d'água, preservando o molde e aumentando a velocidade de solidificação do metal (figura 2.11 e);

6 – A peça, solidificada na forma de tubo sem costura, é então retirada do interior do molde (figura 2.11 f).

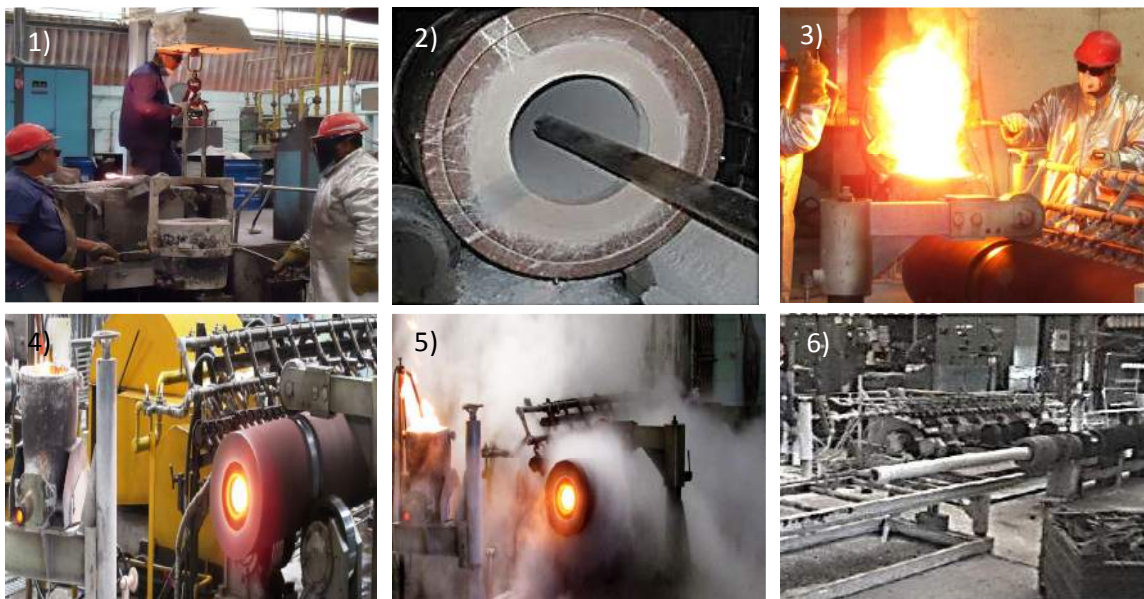


Figura 2.11 - Etapas características do processo de fundição por centrifugação horizontal.
Fotos: Cortesia da ENGEMASA Engenharia e Materiais Ltda.

O processo de fundição centrífuga apresenta grande flexibilidade dos materiais que podem ser fundidos por essa técnica, nas características e propriedades dos mesmos e nas dimensões dos produtos finais.

Além dos fatores citados acima, aços fundidos por centrifugação, bem como ligas não ferrosas, apresentam melhores propriedades mecânicas (como resistência, ductilidade e tenacidade) que análogos fundidos convencionalmente por gravidade em molde de areia. O principal motivo para tal melhoria está diretamente ligado à microestrutura menos grosseira obtida na centrifugação, devido a maior taxa de resfriamento imposta na fundição centrífuga, promovida pelo molde metálico geralmente empregado e pelo resfriamento forçado por água, bem como a menor quantidade de inclusões no interior da peça [30].

A centrífuga horizontal consiste, de forma geral, de um eixo horizontal ligado a roletes onde o molde, de geometria cilíndrica, é apoiado. Um motor elétrico ligado ao eixo horizontal proporciona a rotação, que é transmitida para o molde através dos roletes ligados ao eixo horizontal [32].

Na figura 2.12, é apresentado um desenho esquemático de uma centrífuga horizontal.

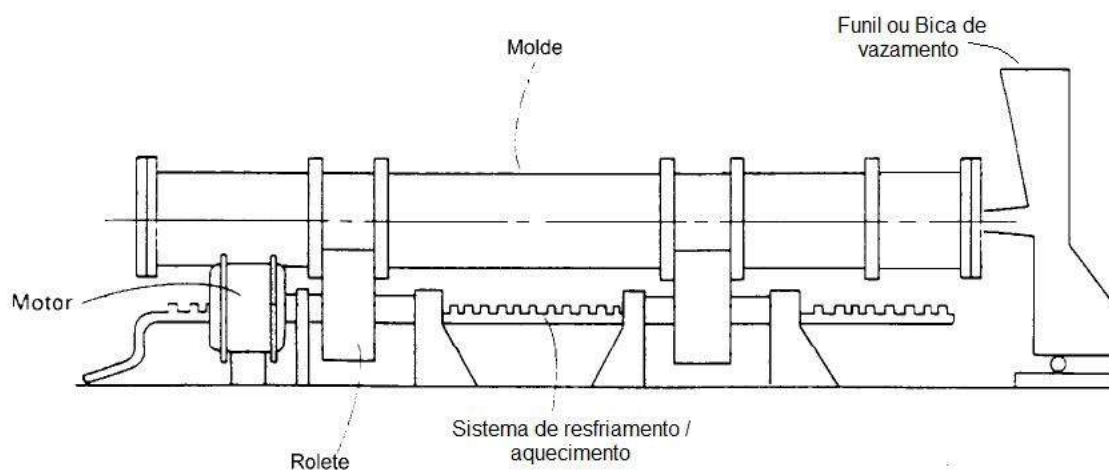


Figura 2.12 – Principais elementos de uma centrífuga horizontal [Adaptado de 33].

O molde pode ser produzido em vários materiais distintos, podendo ser confeccionados em ligas metálicas, areia e grafite. Os moldes em ligas metálicas são os mais comuns, sendo principalmente fabricados em ferro fundido, aços e ligas de cobre. Dentre os três, o mais comumente empregado é

o de aço, que resiste a maiores forças centrífugas e apresenta maiores vidas úteis [31,32].

Os principais parâmetros do processo de centrifugação são: temperatura de vazamento, temperatura do molde e velocidade de rotação. Na sequência breve descrição é dada sobre a influência de cada parâmetro.

Temperatura de vazamento

A temperatura de vazamento (grau de superaquecimento) do metal é estabelecida em função da liga a ser vazada, do tamanho do molde e de suas propriedades físicas [30]. No caso da centrifugação em moldes permanentes (caso mais comum na prática da fundição centrífuga), o superaquecimento necessário é frequentemente o mesmo necessário para a fundição estática em moldes permanentes [31]. Na prática, as temperaturas de vazamento podem ser menores que as necessárias para a fundição estática, pois a rotação do molde aumenta a velocidade e energia cinética do metal líquido, resultando em maior mobilidade deste, quando comparado à fundição estática [31].

Temperatura do molde

A temperatura inicial a qual o molde deve ser aquecido para o processo de centrifugação varia de acordo sua espessura, com o tipo da liga a ser fundida e espessura do produto a ser obtido [30].

A temperatura inicial do molde pode variar entre 70 e 400°C, dependendo do metal a ser fundido. Para executar a secagem do recobrimento a mínima temperatura de aquecimento é da ordem de 120°C, dependendo da composição do veículo utilizado. Molde de máquinas onde altas taxas de produção são exigidas, as temperaturas de aquecimento do molde podem variar de 200 à 260°C, inclusive com alguns tipos de peças necessitando de temperaturas da faixa de 315 à 425°C [31,32].

O aquecimento inicial do molde, além de reduzir o choque térmico promovido pelo vazamento do metal no molde, auxilia na evaporação do veículo do recobrimento interno do molde e, principalmente, retarda a solidificação do metal líquido, garantindo que a solidificação se inicie apenas

quando o molde estiver preenchido. A elevação da temperatura do molde, como verificado também para a fundição estática, exerce uma função semelhante a elevação da temperatura de vazamento. Em casos onde os moldes apresentam comprimentos relativamente grandes o metal líquido perde temperatura conforme preenche e percorre a extensão do molde.

Velocidade de rotação

A rotação do molde cilíndrico gera uma força centrífuga na direção radial, no sentido do seu centro para superfície interna, de forma que o metal líquido é empurrado contra a parede do molde. A força desenvolvida é função da velocidade de rotação, do diâmetro do molde e da densidade do metal líquido e é dada por:

$$F = \frac{2.\pi^2.m.N^2.D}{g} \quad \text{Eq. (2.7)}$$

onde m é a massa de metal, N é o a velocidade de rotação (revoluções por minuto), g a aceleração local da gravidade e D o diâmetro do molde.

A unidade usual de medida para a força centrífuga empregada nos processos de centrifugação é o G , que consiste em múltiplos da força gravitacional [30, 32].

As forças empregadas na fabricação de peças tubulares por centrifugação horizontal podem ser tão baixas quanto 20G, entretanto na prática industrial, tubos e dutos são produzidos utilizando-se forças na faixa entre 40 e 60G, e em alguns casos, forças maiores que 120G podem ser empregadas na produção de metais de alta liga [31].

A velocidade de rotação considerada ideal é aquela que causa rápida adesão do metal líquido ao molde com o mínimo de vibrações, para resultar em uma peça de estrutura mais uniforme. Velocidades muito baixas de rotação podem causa escorregamento entre a camada solidificada e o metal ainda no estado líquido, resultando em acabamento superficial ruim, enquanto velocidade muito elevadas podem levar a vibrações excessivas, resultando em

segregação circunferencial e mesmo tensões circunferenciais altas o suficiente para promoverem clivagem radial e trincas circulares durante a contração na solidificação [31,30].

A força centrífuga gera um gradiente de pressão no metal líquido através da espessura do tubo, causando separação de constituintes de menor densidade (como escórias, inclusões e impurezas não-metálicas) no diâmetro interno, bem como nas extremidades em decorrência da força centrípeta. Entretanto esta região rica em impurezas é pequena, podendo ser posteriormente removida por usinagem da superfície interna e por corte e descarte das pontas do tubo [31].

2.3.1 Solidificação de ligas fundidas por centrifugação

Na fundição centrífuga horizontal, a solidificação se inicia no metal líquido em contato com a superfície interna do molde e prossegue em direção radial no sentido do centro da circunferência, através da espessura da peça fundida. Independente da(s) fase(s) que primeiro solidifica(m), algumas características são comuns na macroestrutura de centrifugados. A macroestrutura mais comumente encontrada em centrifugados de ligas ferrosas é formada de uma região muito fina de grãos colunares (região coquilhada), seguida de uma região com grãos colunares maiores, paralelos e orientados radialmente e, por fim, uma região de grãos equiaxiais (figura 2.13 a)). A estrutura apresentada na figura 2.13 b) pode ser encontrada em aços que se solidificam como ferrita, onde as áreas colunares podem não estar presentes dependendo da combinação de superaquecimento e espessura de recobrimento do molde. Ligas ferrosas que se solidificam como austenita é bastante comum obter-se estruturas 100% colunares. Vibrações excessivas durante o processamento pode acarretar em microestruturas equiaxiais em bandas, devido a recirculação de líquido durante a solidificação (figura 2.13 c)) [30].

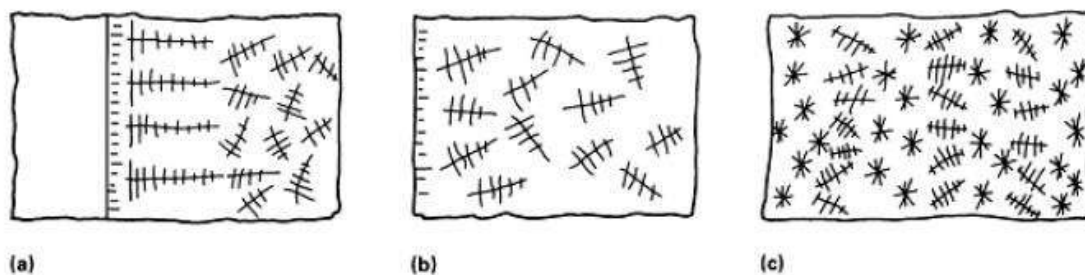


Figura 2.13 – Microestruturas típicas encontradas em ligas ferrosas centrifugadas. (a) Camada colunar fina, seguida de grãos colunares orientados e uma zona de grãos equiaxiais, (b) estrutura constituída completamente por grãos equiaxiais e (c) estrutura formada por bandas de grãos equiaxiais de várias faixas de tamanhos. [Adaptado de 30].

A fração da região colunar e, por consequência, a fração da região equiaxial, varia de acordo com vários fatores que podem ser controlados de forma a se obter uma fração determinada de cada região. Sendo esses:

Taxa de resfriamento: quanto menor, maior a fração de grãos colunares. Pode-se diminuir a taxa de resfriamento aumentando a temperatura de vazamento (superaquecimento), por diminuição do resfriamento, aumento da espessura da tinta refratária utilizada para recobrir a parede do molde e alterando-se o material do molde por um que apresente menor condutividade térmica.

Composição química: maiores teores de elementos de liga levam a uma diminuição da região colunar, devido ao maior efeito de rejeição de soluto na frente de solidificação, levando à maior superesfriamento constitucional.

Adição de inoculantes: promovem o aumento da taxa de nucleação de sólidos no seio do líquido, refinando a estrutura.

Turbulência no fluxo: vibrações ocasionadas por velocidades de rotação excessivas, mau alinhamento do eixo da centrífuga, ou mesmo turbulência intencional por aplicação de agitação magnética [34-36] favorecem o desenvolvimento de grãos equiaxiais por nucleação dinâmica [37], reduzindo o comprimento da região colunar.

2.4 A liga HP

A liga HP é um aço inoxidável austenítico da classe Fe-Ni-Cr que possui estabilidade mecânica a altas temperaturas e resistência a oxidação e carburização, sendo utilizado em aplicações até a temperatura de 1100 °C [38].

No nome HP, a letra H vindo do inglês “*heat*”, indicando que este aço pertence a uma classe de ligas com propósito de resistência ao calor, onde todas essas iniciam com a letra H, ex. HH, HK, HP, HW, etc. A letra P indica a concentração típica dos elementos Cr e Ni na liga, conforme indicado na figura 2.14, onde é possível verificar que a letra P corresponde a uma concentração nominal de 25,0 %p. de Cr e 35,0 %p. Níquel. Esse sistema de nomenclatura foi estabelecido pela antiga ACI (*Alloy Casting Institute*, atual *Steel Founders’ Society of America*) para a classe de aços inoxidáveis fundidos.

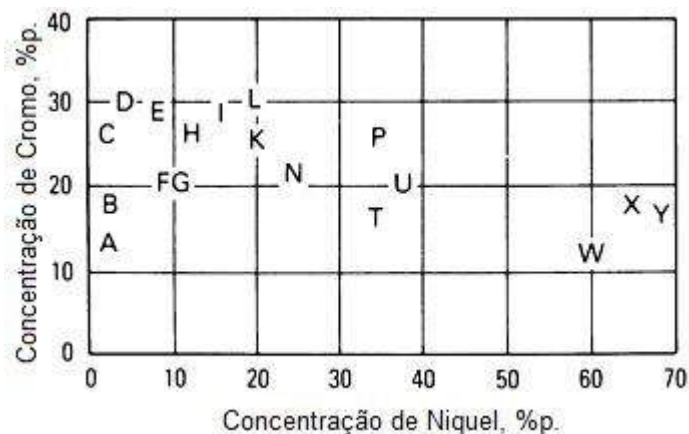


Figura 2.14 – Sistema de nomenclatura da antiga ACI para aços inoxidáveis fundidos, que relaciona a segunda letra do nome da liga com a concentração de Cr e Ni contido [Adaptado de 39].

No processo de fundição por gravidade, a liga HP possui seus requisitos químicos, mecânicos e de fabricação estabelecidos pela norma ASTM A297, sendo assim uma liga normatizada [40].

Sua composição química é indicada na tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Composição química estabelecida para a liga HP, fundida por gravidade [40].

Grau	Tipo	Composição (%p.)*							
		C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
HP	25 Cr / 35 Ni	0,35 – 0,75	2,00	2,50	0,040	0,040	24 – 28	33 – 37	0,50

* valor máximo onde o intervalo não é indicado.

Os requisitos mínimos exigidos para a liga HP em um teste de tração a temperatura ambiente estão apresentados na tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Requisitos mecânicos para o ensaio de tração da liga HP fundida por gravidade [40].

Grau	Tipo	Limite de resistência (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento (%)
HP	25 Cr / 35 Ni	Mín. 430	Mín. 235	Mín. 4,5

Após ser fundida por gravidade a liga HP não necessita de tratamento térmico.

Considerando o processo de fundição por centrifugação, neste caso, não há norma estabelecida por qualquer sociedade que estabeleça os requisitos químicos, mecânicos e de fabricação.

2.4.1 Características microestruturais da liga HP

A liga HP é classificada como sendo da classe Fe-Ni-Cr, possuindo matriz austenítica (γ) e não apresentando a formação de ferrita nem a precipitação de fases fragilizantes como, por exemplo, a fase sigma (σ) [39].

Essa estabilidade é devido ao seu elevado teor de Ni, como pode ser verificado no corte isotérmico a 900 °C do diagrama ternário Fe-Ni-Cr apresentado na figura 2.15 onde é indicado a região composicional da liga HP [41].

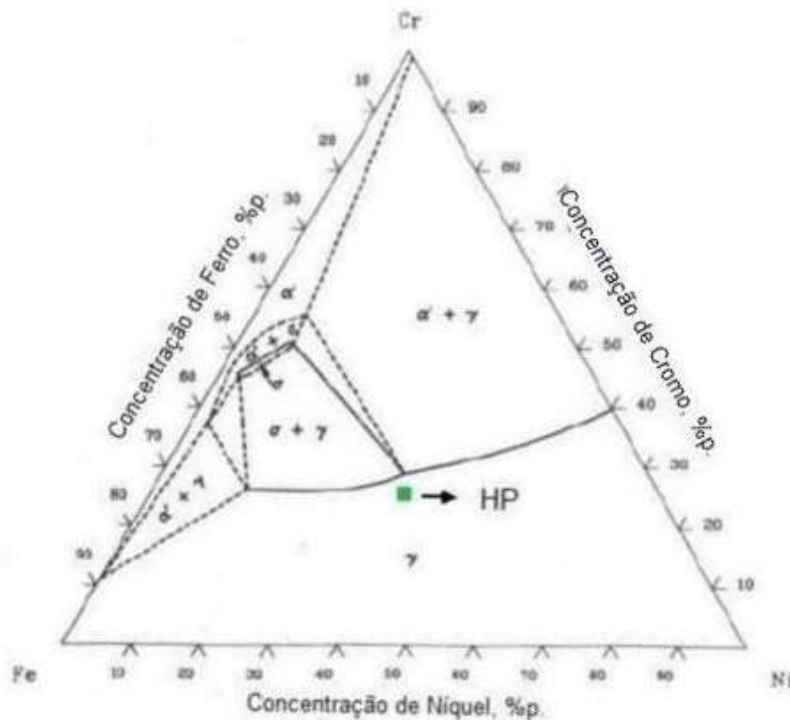
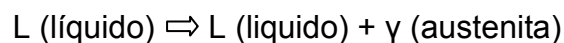


Figura 2.15 – Corte isotérmico a 900 °C em diagrama de fase Fe-Ni-Cr [Adaptado de 41].

Sua microestrutura é constituída de carbonetos de Cr nos contornos de grãos e nas regiões interdendríticas da matriz austenítica de morfologia dendrítica.

Pode-se descrever a sequência de solidificação como sendo a seguinte:



A primeira fase a se solidificar é a matriz austenítica (γ), composta basicamente por Ni, Fe e Cr. No decorrer da solidificação, os átomos de C e Cr (soluto) são segregados pela frente de solidificação para a parte líquida residual do metal. A concentração de soluto aumenta gradualmente no metal líquido residual até finalmente atingir a composição eutética, ocorrendo assim a formação dos carbonetos eutéticos.



Os espaços interdendríticos e os contornos de grão são os últimos locais a se solidificarem [42].

A figura 2.16 (a) apresenta a microestrutura típica para a liga HP na condição bruto de fundição.

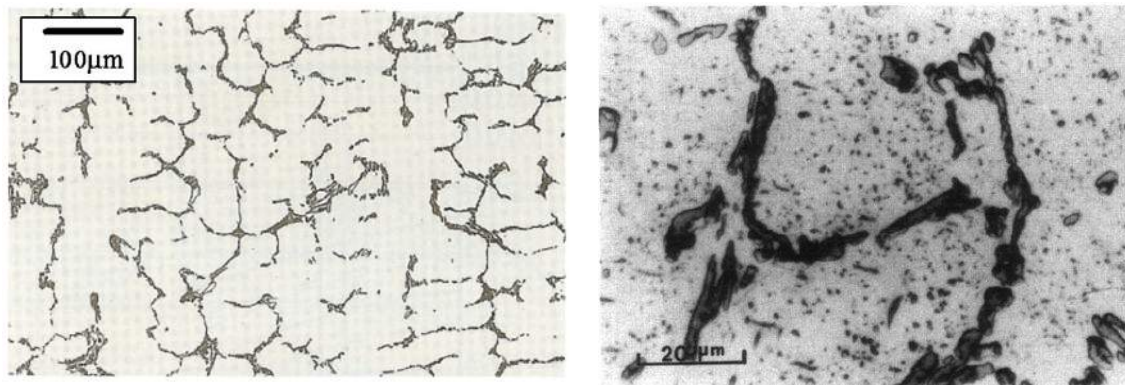


Figura 2.16 – Aspecto microestrutural típico da liga HP na condição a) bruto de fundição e b) envelhecida [43].

A microestrutura da liga HP se mantém austenítica em toda a faixa de temperatura de serviço. Após exposição a temperaturas elevadas, carbonetos intradendríticos são precipitados na matriz, geralmente, na forma $M_{23}C_6$, onde M significa metal, sendo em sua maioria Cr, possuindo também Fe e Mn. Isso ocorre devido ao C e Cr que estão em solução sólida supersaturada se combinarem formando assim os carbonetos precipitados no estado sólido. Os carbonetos eutéticos também sofrem uma mudança composicional de M_7C_3 para $M_{23}C_6$ devido à menor oferta de C disponível [44]. A figura 2.16 (b) indica a precipitação dos carbonetos intradendríticos na matriz da liga HP após envelhecimento.

2.4.2 Características mecânicas da liga HP a temperaturas elevadas

No intervalo de tensão e temperatura na qual esse tipo de material opera, o processo de fluência dominante é o de alta temperatura (ou de Andrade) onde as altas temperaturas permitem a escalagem de discordâncias promovida por difusão atômica. Nestes casos, os principais mecanismos de

deformação por fluência são difusão, movimentação de discordâncias e deslizamento de contornos de grão. Assim, pode-se dizer que a taxa de deformação por fluência é a soma da contribuição da taxa de deslizamento de grão e da contribuição da taxa de deformação de grão [45].

Para a liga HP, pode-se associar o controle da taxa de deslizamento de grão e da taxa de deformação de grão com os carbonetos interdendríticos e intradendríticos, respectivamente.

Assim, de forma genérica, pode-se ilustrar:

$$\begin{array}{ccccc}
 \text{Taxa de deformação} & = & \text{Taxa de deslizamento} & + & \text{Taxa de deformação} \\
 \text{por fluência} & & \text{de contornos de grão} & & \text{de grão} \\
 & & \downarrow & & \downarrow \\
 & & \text{Carbonetos} & & \text{Carbonetos} \\
 & & \text{interdendríticos} & & \text{intradendríticos}
 \end{array}$$

Poucas informações sobre as propriedades mecânicas a temperaturas elevadas estão disponíveis sobre a liga HP, sendo a maior fonte de dados o trabalho publicado pelo *National Research Institute for Metal* (NRIM) do Japão [46].

De forma resumida, os valores típicos para as propriedades de tração a temperaturas elevadas da liga HP são apresentados na tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Valores típicos para as propriedades de tração da liga HP* [39, 46, 47].

Temperatura (°C)	Limite de resistência (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Redução de área (%)
Ambiente	510	262	14	15
200	427	178	15	17
400	427	163	19	19
500	406	157	19	21
600	374	150	19	21
700	348	167	16	15
750	313	182	16	25
760	296	200	15	-
800	251	152	20	25
870	179	121	27	-
900	154	95	30	44
980	100	76	46	-
1050	68	63	38	-

* Taxa de deformação conforme norma.

O comportamento da resistência à tração, da tensão de escoamento, da redução de área e do alongamento em função da temperatura para liga HP está indicado na figura 2.17, elaborado a partir dos dados indicados na tabela anterior.

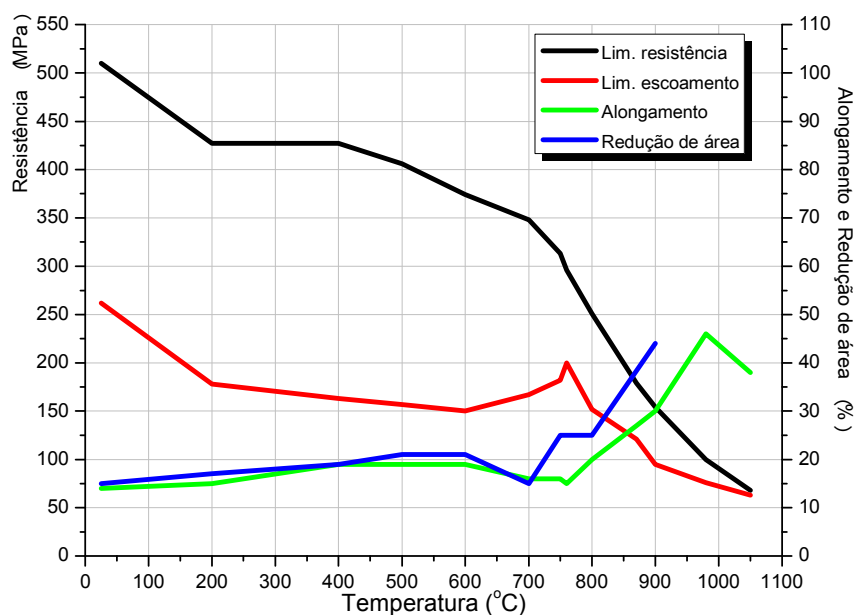


Figura 2.17 – Propriedades mecânicas da liga HP à temperaturas elevadas.

Esse gráfico apresenta boa correspondência com a figura 2.18, onde ambos indicam razoável manutenção das propriedades de tração da liga até temperaturas próximas a 700 °C, seguidos de diminuição da resistência e aumento da ductilidade para temperaturas mais altas.

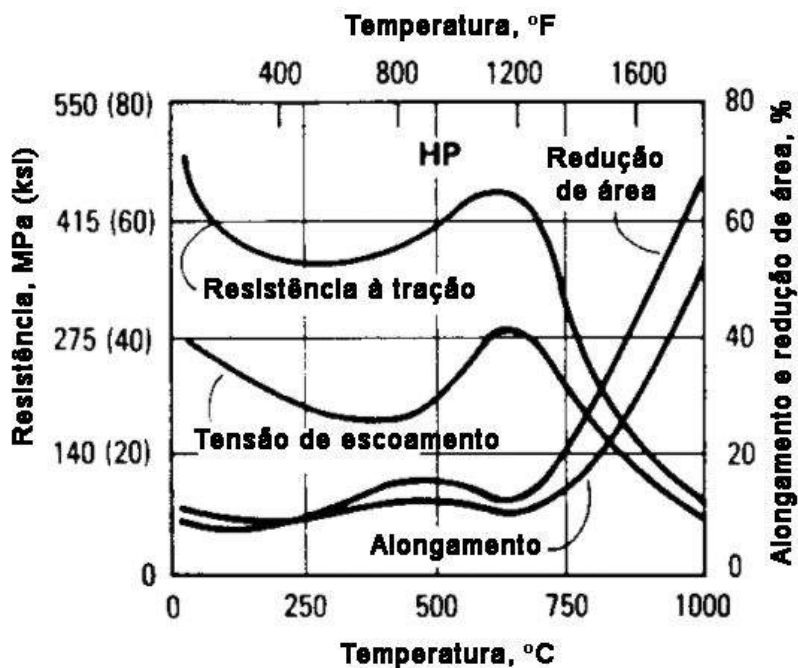


Figura 2.18 – Comportamento das propriedades de tração em função da temperatura para a liga HP [Adaptado de 39].

A tabela 2.7 indica valores típicos para as propriedades de fluência da liga HP, obtidos a partir das literaturas encontradas.

Tabela 2.7 – Valores típicos para ensaios de fluência para a liga HP [46, 47]

Tensão (MPa)	Temperatura (°C)	Tempo de ruptura (h)	Alongamento (%)	Redução de área (%)	Taxa de deformação mínima (1/h)
69	850	151	14	23	-
53	850	871	5	8	-
53	900	139	14	33	-
46	982	20	24	-	$6,2 \times 10^{-3}$
40	982	43	20	-	$2,2 \times 10^{-3}$
35	982	110	15	-	$8,0 \times 10^{-4}$
35	1050	8	23	-	-
33	900	2735	5	11	-
33	1000	102	21	42	-
30	1050	25	20	-	-
26	900	9998	4	5	-
26	950	2108	6	10	-
24	1050	111	16	-	-
20	900	33197	4	3	-
20	1000	2299	7	8	-
20	1050	252	10	-	-
20	1100	87	13	36	-
17	1050	700	9	-	-
14	1000	8041	8	11	-
14	1100	443	8	18	-
10	1000	30379	14	12	-
10	1100	1529	11	11	-

A partir dos resultados de fluência, obteve-se o expoente da lei potencial (n) para a liga HP no valor de 7,5.

Na liga HP, os carbonetos de Cr eutéticos formam uma rede contínua na maior parte dos contornos dendríticos. Esse arranjo de carbonetos beneficia o escorregamento de grão e, por conseguinte, a nucleação e o crescimento de cavidades [47].

Com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas a temperaturas elevadas, desde o início da década de 1990 pesquisadores [48-50] tem realizado estudos sobre os efeitos na microestrutura e propriedades mecânicas da liga HP devido a variações na concentração de elementos de liga, bem como a adição de outros elementos modificantes, não pertencentes a liga.

Na sequência é apresentada uma breve revisão contendo os efeitos na liga HP devido a essas variações e adições.

2.4.3 Efeitos das variações nos elementos de liga e adição de elementos modificantes na liga HP

2.4.3.1 Influência da adição de Nb na liga HP

Barbabela e co-autores [48] realizaram uma investigação do papel do Nb em modificar a microestrutura de ligas HP na condição bruto de fundição e envelhecida, através da fabricação de 04 ligas com diferentes teores para o elemento Nb (0; 0,69; 1,23 e 1,97 %p) pela técnica de fundição por gravidade. Assim as ligas passaram a serem conhecidas como ligas HPNb, significando ligas HP modificadas com a adição de Nb.

Na Figura 2.19 a) os autores apresentam a microestrutura obtida para a amostra sem adição de Nb na condição bruto de fundição. Esta apresenta matriz austenítica e carbonetos de Cr interdendríticos do tipo M_7C_3 .

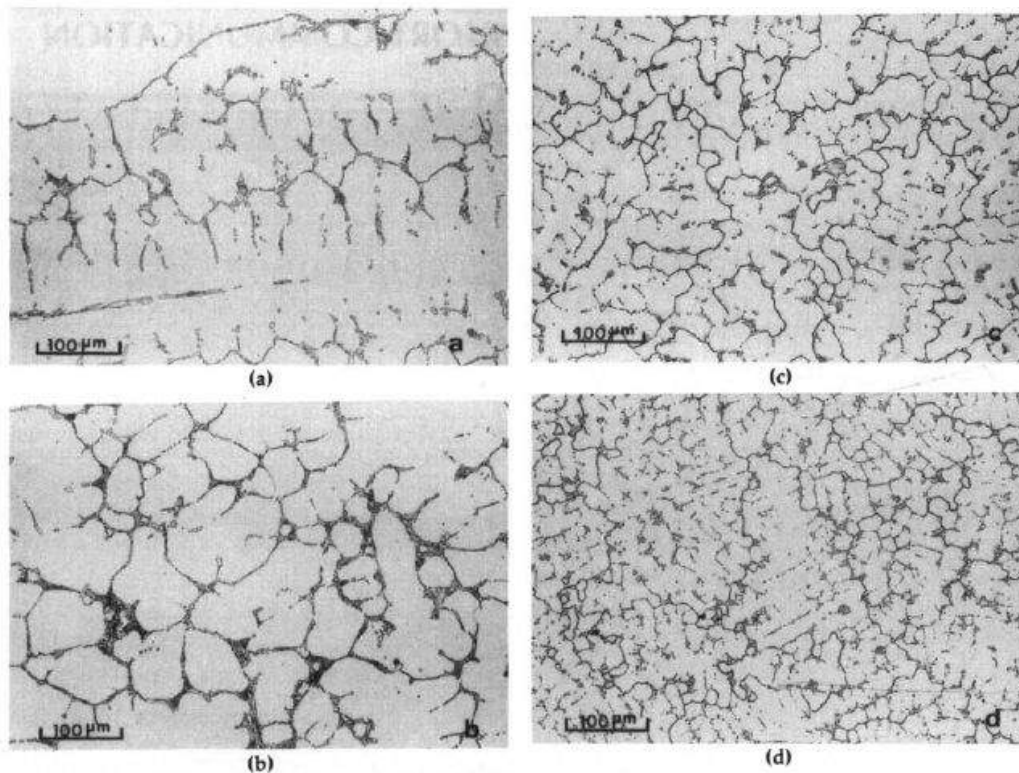


Figura 2.19 – Microestruturas das ligas HPNb com diferentes concentrações de Nb: a) 0 %p., b) 0,69 %p., c) 1,23 %p. e d) 1,97 %p [12].

Quanto maior a adição de Nb maior o refinamento da microestrutura bruta de fundição, como pode ser visto na figura 2.19 de b) a d), como consequência da formação de carbonetos do tipo NbC. Nestas amostras a concentração de M_7C_3 diminui com o aumento da concentração de Nb e consequente aumento da formação de NbC.

Na liga com maior adição de Nb (figura 2.19 d)) a concentração de NbC predomina sobre a concentração de carbonetos de Cr, e estes se apresentam na forma $M_{23}C_6$.

Após envelhecimento a 900 °C por 1000 horas todas as amostras apresentam precipitados intradendríticos do tipo $M_{23}C_6$ sendo essa precipitação mais refinada a medida que a adição de Nb aumenta, e os carbonetos eutéticos M_7C_3 transformaram-se completamente em $M_{23}C_6$. As amostras com adição de Nb exibiram uma transformação parcial dos NbC em um complexo siliceto contendo Ni e Nb, conhecido como fase G ($Ni_{16}Nb_6Si_7$), com estrutura do tipo CFC e parâmetro de rede $a_0 \sim 1,07$ nm.

Em continuação ao trabalho citado acima [48], Soares e co-autores [49] investigaram a estabilidade estrutural de ligas do tipo HP contendo Nb. Para isso, examinaram as mudanças microestruturais resultantes de diferentes temperaturas de envelhecimento (700, 900 e 1100 °C) e da adição de Nb em diferentes concentrações (0; 0,69; 1,23 e 1,97 %p). No final, relacionaram as mudanças microestruturais com os resultados obtidos nos testes de fluência em cada condição.

A figura 2.20 apresenta um diagrama de barras indicando a fração em peso (%p.) de cada tipo de carboneto precipitado na condição como fundido em função da adição de Nb. Pode-se notar que a concentração de carbonetos de Cr (Cr_7C_3) diminui com o aumento da concentração de Nb e há um conseqüente aumento de carbonetos de Nb (NbC).

Após envelhecimento a 700 °C por 1000 horas, os carbonetos de Cr eutéticos mantêm suas estequiometria M_7C_3 , mas após envelhecimento a 900 e 1100 °C por 1000 horas, todos os carbonetos de Cr sofreram transformação para $M_{23}C_6$.

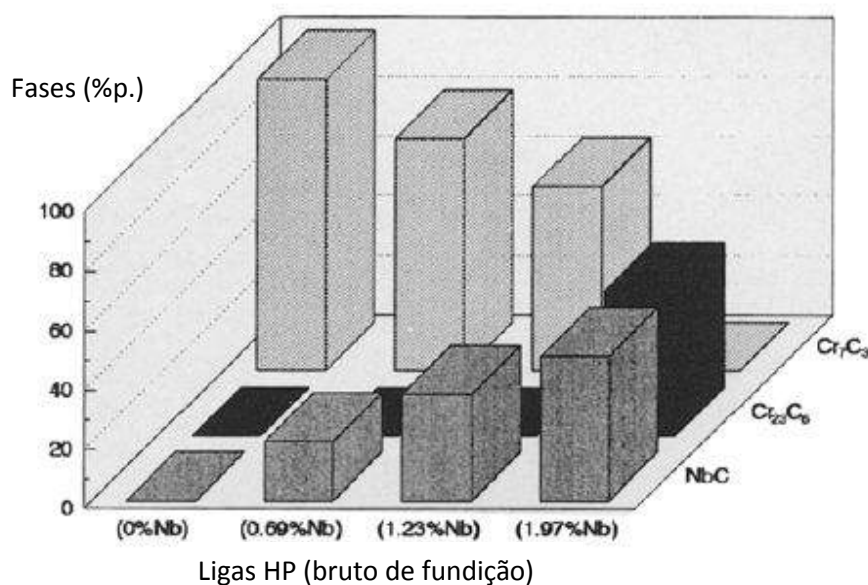


Figura 2.20 - Diagrama de barras indicando a fração em peso para cada carboneto identificado em função da concentração de Nb [Adaptado de 49].

Geralmente, na condição como fundido, os NbC são descritos com uma morfologia do tipo “escrita chinesa” conforme pode ser verificado na figura 2.21.

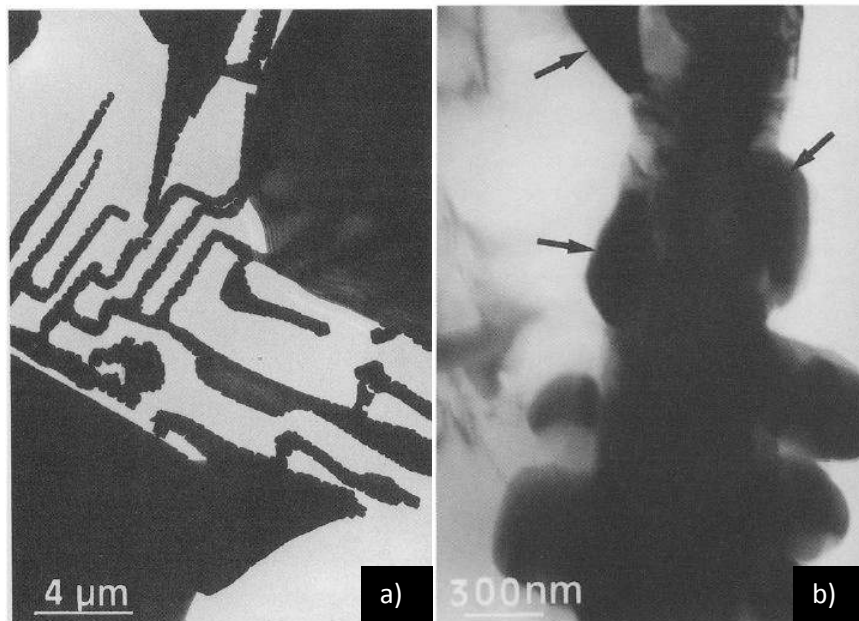


Figura 2.21 – a) Carboneto do tipo NbC exibindo morfologia do tipo “escrita chinesa” na liga contendo 0,69 %p. de Nb e bruta de fundição. b) Partículas de fase G com formas arredondadas na liga contendo 0,69 %p. de Nb e envelhecida a 700 °C por 1000 horas [49].

Já Buchanan [50], analisando duas diferentes amostras da liga HPNb na condição como fundida, encontra dois tipos diferentes de morfologia para os NbC, sendo essas: morfologia do tipo I) formato de placas lamelares sólidas exibindo uma ampla interface planar com a austenita; morfologia do tipo II) formato de placas reticuladas ou de rede com interface lamelar ondulada. A figura 2.22 apresenta os dois tipos de morfologias encontradas.

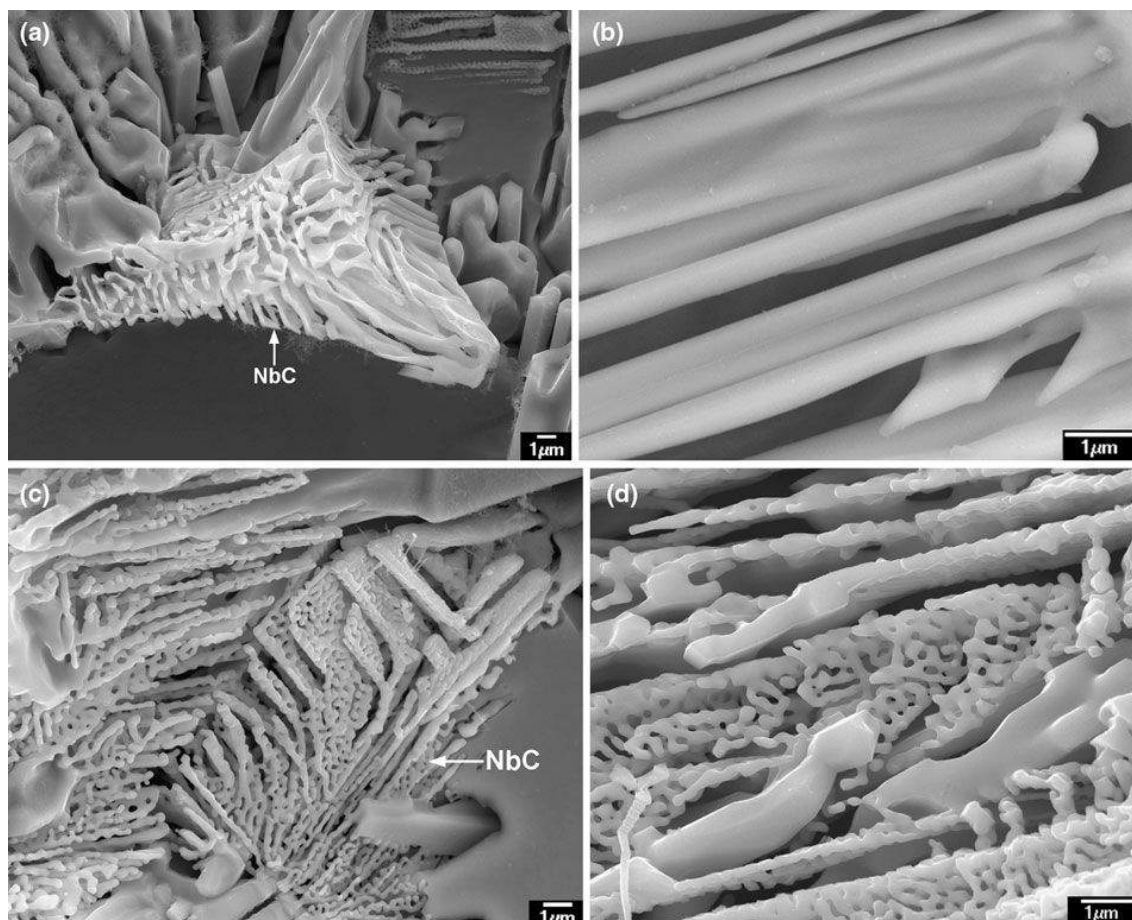


Figura 2.22 – Análise tridimensional da morfologia dos carbonetos de Nb, a) e b) tipo I, c) e d) tipo II [50]. As figuras b) e d) são ampliações de a) e c), respectivamente.

Após envelhecimentos a 700 e 900 °C por 1000 horas, os carbonetos de Nb se mostram instáveis com relação a fase G ($\text{Ni}_{16}\text{Nb}_7\text{Si}_6$). O mesmo não ocorre para envelhecimentos a 1100 °C por 1000 horas.

A fase G se apresenta em todas as amostras contendo Nb e envelhecidas a 700 e 900 °C por 1000 horas, como partículas secundárias encontradas na interface entre matriz e carbonetos de Cr possuindo forma arredondada conforme apresentado na figura 2.21 (b).

A figura 2.23 apresenta dois espectros de raios x para a amostra contendo 1,23 %p. de Nb na condição como fundida (figura 2.23 a) e após envelhecimento a 900 °C por 1000 horas (figura 2.23 b).

Após o envelhecimento, nota-se a transformação dos carbonetos de Cr M_7C_3 em M_{23}C_6 , a precipitação da fase G e a diminuição da intensidade dos picos de NbC.

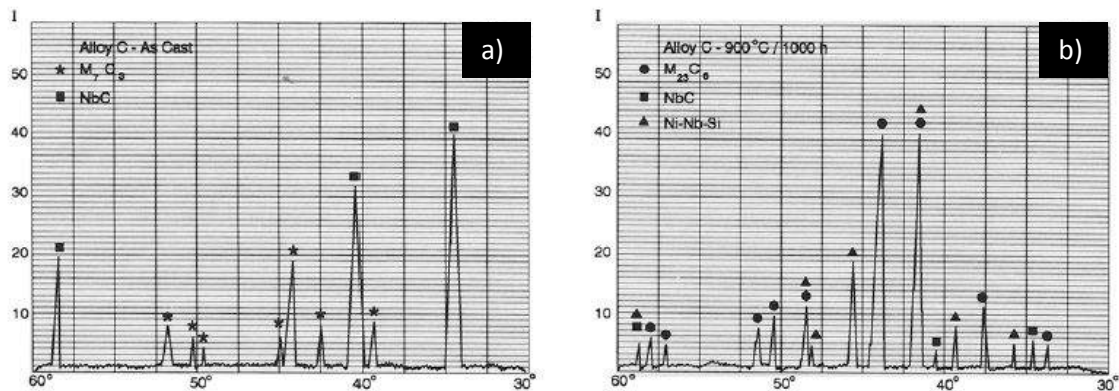


Figura 2.23 – Espectro de difração de raios x para a liga contendo 1,29 %p. de Nb. a) como fundida e b) envelhecida a 900 °C por 1000 horas [49].

Para determinar o intervalo de instabilidade do NbC, a partir de testes adicionais os autores [49] obtiveram a curva tempo-temperatura-transformação (TTT) para este carboneto com a amostra contendo 1,97%p. de Nb conforme indicado na figura 2.24.

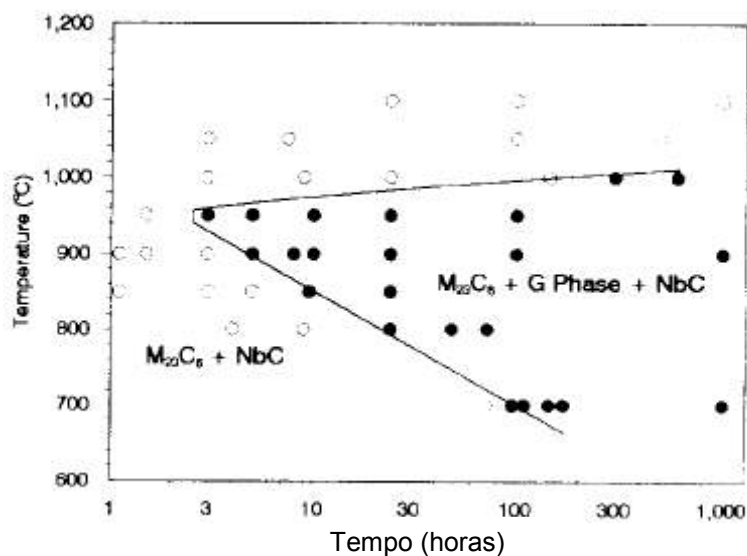


Figura 2.24 – Curva TTT elaborada com a liga HP contendo 1,97 %p. de Nb. Os círculos sólidos indicam onde as fases $M_{23}C_6$, G e NbC coexistem [Adaptado de 49].

Resumindo, os autores [49] destacam que durante o envelhecimento, os precipitados na estrutura bruta de fundição (M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e NbC) são

parcialmente transformados e ocorre a precipitação de outras fases (fase G e $M_{23}C_6$ intradendrítico). As mudanças estruturais são dependentes da composição e da temperatura. Com o aumento da concentração de Nb, a fragmentação da rede de carbonetos é mais acentuada, há a redução da precipitação de interdendríticos, e a coalescência das fases precipitadas é diminuída.

As figuras 2.25 a) e b) apresentam, respectivamente, o tempo de ruptura (horas) e a taxa mínima de fluência (s^{-1}) em função da temperatura de envelhecimento para os testes de fluência realizados a 925 °C e 45 MPa nas amostras contendo diferentes concentrações de Nb.

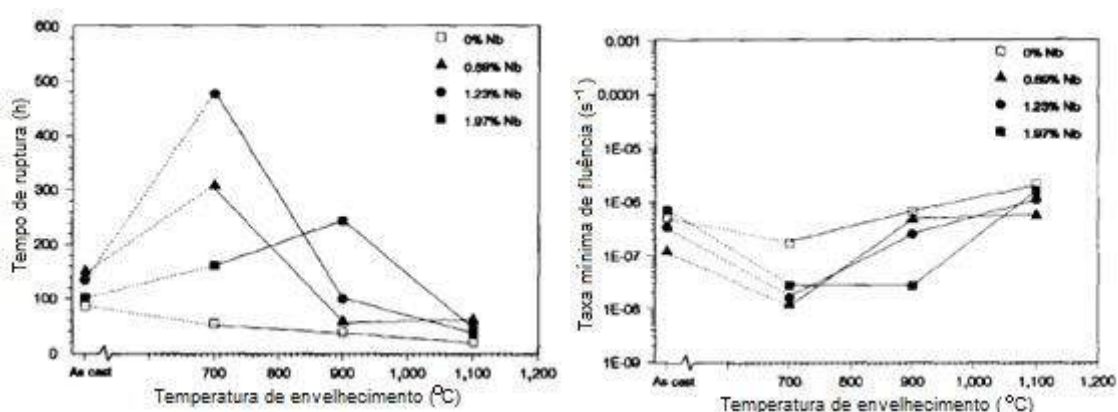


Figura 2.25 – Testes de fluência a 925 °C e 45 MPa. a) tempo de ruptura por fluência em função do tempo de envelhecimento para as 04 ligas analisadas e b) taxa mínima de fluência em função do tempo de envelhecimento para as 04 ligas analisadas [49].

Os menores tempos de ruptura e os maiores valores para a taxa mínima de fluência podem ser encontrados para a liga HP sem a adição de Nb. Comportamento similar pode ser encontrado para todas as ligas contendo Nb e envelhecidas a 1100 °C. Todas as ligas contendo Nb mostram melhora nas propriedades de fluência quando envelhecidas a 700 e 900 °C.

Os autores [49] atribuem a essa melhora das propriedades de fluência como consequência da fragmentação dos carbonetos e devido a refinada precipitação de fases secundárias contendo a fase G, ambos causadas pela adição de Nb.

Analisando amostras de ligas HPNb extraídas de equipamentos submetidos a condições de serviço, com temperaturas entre 900 e 1050 °C e tempos de exposição superiores a 100.000 horas, Kenik [51] e Xiang [52] descrevem a presença de uma nova fase rica em Ni, Cr, Nb, Si e Fe, sendo essa similar a fase η (ETA) observada em outros aços inoxidáveis austeníticos, com estequiometria M_6C .

A figura 2.26 indica as fases identificadas por Kenik [51], onde (M) indica carboneto de Cr com a presença de pequenas quantidades de Fe e Ni, com estrutura do tipo CFC, estequiometria $M_{23}C_6$ e parâmetro de rede $a_0 \sim 1,05$ nm; (E) indica a fase η (M_6C) com estrutura cúbica de diamante e parâmetro de rede $a_0 = 1,10$ nm; (N) carboneto de Nb com a presença de pequenas quantidades de Cr e Fe, com estrutura do tipo CFC, estequiometria MC e parâmetro de rede $a_0 \sim 0,43$ nm.

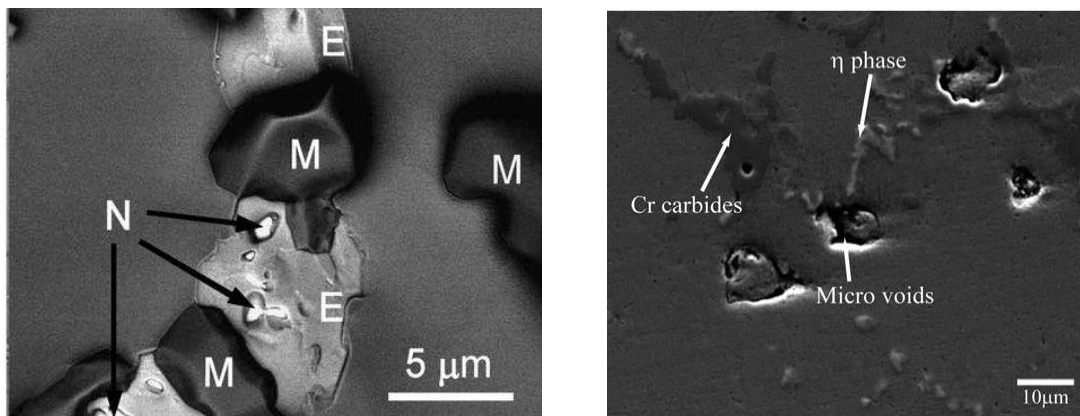


Figura 2.26 – Evidências da presença da fase η em ligas HPNb expostas por longos períodos a condições de serviço [51, 52].

Os autores também destacam a ausência de precipitados intradendríticos, nas amostras expostas à temperatura por longos períodos. Essa significativa diminuição dos precipitados do tipo $M_{23}C_6$, também é evidenciada por Shi e Lippold [53] em amostras de ligas HPNb submetidas a condições de serviço por mais de 10 anos.

Já a fração superficial dos carbonetos interdendríticos tende a aumentar continuamente enquanto expostos a temperatura, devido ao espessamento e coalescimento dos mesmos, conforme evidenciado por Liu [54] na figura 2.27.

Neste trabalho, amostras da liga HPNb submetidas a 900 °C por diferentes tempos de exposição têm sua microestrutura analisada e quantificada com relação a fração superficial de carbonetos interdendríticos.

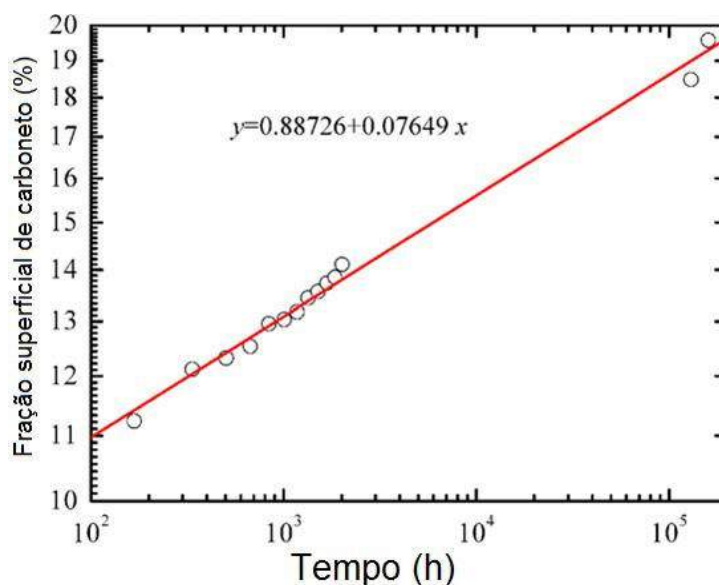


Figura 2.27 – Variação da fração superficial de carbonetos interdendríticos com o tempo na temperatura de 900 °C [adaptado de 54].

A instabilidade dos carbonetos intradendríticos e interdendríticos com a temperatura é investigada por Wang e co-autores [55]. Através de análise quantitativa dos carbonetos em imagens de amostras da liga HPNb envelhecidas entre as temperaturas de 900 a 1250 °C por 100 horas, os autores elaboraram o gráfico apresentado na figura 2.28.

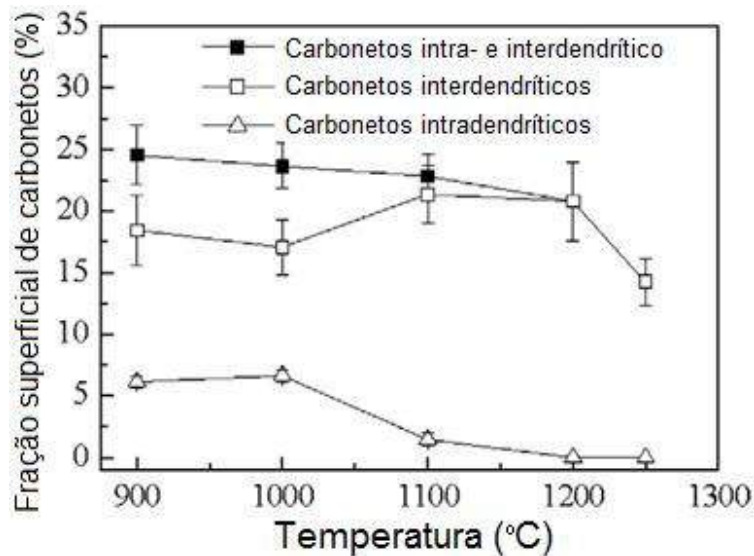


Figura 2.28 – Variação da fração superficial de carbonetos com a temperatura [adaptado de 55].

Pelo resultado, pode ser verificado que a quantidade superficial de carbonetos intra- e interdendríticos não varia significante até a temperatura de 1100 °C. Contudo, nessa temperatura, a fração superficial de carbonetos interdendríticos atinge seu valor máximo. A temperaturas acima de 1100 °C, a fração superficial de ambos os carbonetos reduz significativamente até a temperatura de 1250 °C, indicando a dissolução dos mesmos.

Em estudo sobre as propriedades de fluência e tração a temperaturas elevadas da liga HPNb, Voicu e colaboradores [56] demonstraram que as propriedades mecânicas deste material não variam significativamente quanto a orientação do corpo de prova e quando testadas em atmosfera não controlada (ambiente) e atmosfera redutora. Porém significativa diferença é encontrada quando são testados corpos de prova de tamanho reduzido com diferentes dimensões, em uma mesma condição. Essa diferença é atribuída ao tamanho do espaçamento primário e secundário das dendritas serem representativos no volume da pequena amostra testada.

Para os resultados de tração à temperaturas elevadas é evidenciada uma diminuição da resistência com o aumento da temperatura e/ou diminuição da taxa de deformação. Na temperatura de 1000 °C um coeficiente de sensibilidade a taxa de deformação (m') igual a 0,11 é obtido.

Nos resultados de fluência, uma análise do tipo Norton (lei potencial) indica uma mudança no mecanismo de fluência de um comportamento visco-plástico para um comportamento plástico em torno de 30 MPa. Um coeficiente de Norton (n) igual a 8 é obtido.

Analisando os corpos de provas fraturados, os autores destacam que as trincas por fluência ocorrem na interface entre os carbonetos e as dendritas de forma intergranular, conforme apresentado na figura 2.29 (a) e (b).

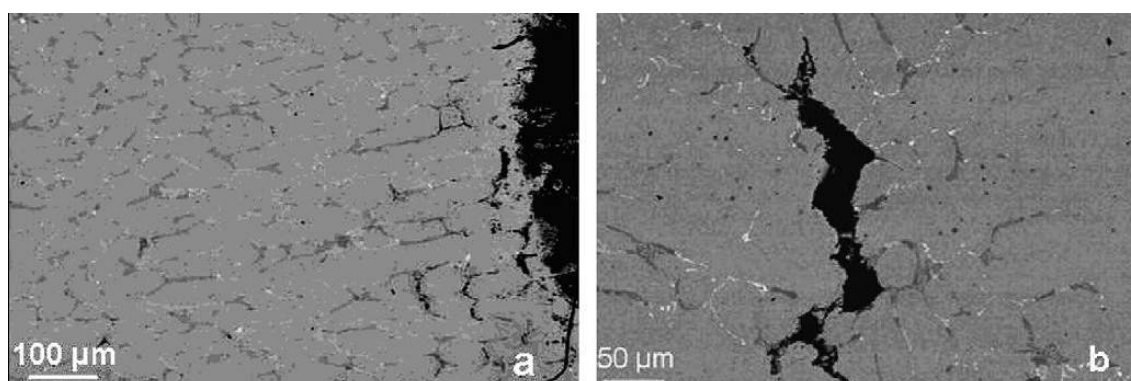


Figura 2.29 – Propagação das trincas por fluência de forma intergranular, na interface entre dendritas e carbonetos [56].

De forma resumida, os valores típicos para as propriedades de tração a temperaturas elevadas da liga HPNb, obtidos a partir das literaturas encontradas, são apresentados na tabela 2.8.

Tabela 2.8 – Valores típicos para as propriedades de tração da liga HPNb [38, 56].

Temperatura (°C)	Limite de resistência (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Taxa de deformação (s ⁻¹)
Ambiente	524	255	20	(Norma)
760	310	138	22	(Norma)
870	193	97	36	(Norma)
980	110	66	48	(Norma)
980	57	-	26	10 ⁻⁵
1000	92	-	21	10 ⁻³
1000	55	-	21	10 ⁻⁵

A tabela 2.9 indica valores típicos para as propriedades de fluência da liga HPNb encontrados no trabalho de revisão.

Tabela 2.9 – Valores típicos para ensaios de fluência para a liga HPNb [56].

Tensão (MPa)	Temperatura (°C)	Tempo de ruptura (h)	Alongamento (%)	Taxa de deformação mínima (1/s)
50	1050	1,2	22	$3,2 \times 10^{-5}$
50	980	5,2	19	$1,0 \times 10^{-5}$
40	980	45	14	$2,7 \times 10^{-7}$
30	980	228	1,1	$1,2 \times 10^{-8}$
20	980	722	1,2	$2,5 \times 10^{-9}$

Revisando as informações levantadas acima, tem-se que a adição de Nb na liga HP:

- Induz o surgimento do carboneto de Nb em posição interdendrítica (MC, CFC, $a_0 \sim 0,43$ nm) e a quantidade de carbonetos aumenta com o aumento da concentração de Nb na liga;

- Fragmenta a rede de carbonetos eutéticos (MC e M_7C_3) e refina a microestrutura, sendo que o grau de fragmentação e de refinamento aumenta com a concentração de Nb na liga;

- Diminui a quantidade de carbonetos intradendríticos ($M_{23}C_6$);

- NbC é instável com o tempo no intervalo de temperatura entre 700 e 900 °C, se transformando em fase G ($Ni_{16}Nb_7Si_6$) ou fase η (M_6C , M = Ni, Cr, Nb, Si e Fe), sendo que estas nucleiam na interface entre carbonetos e matriz;

- A fragmentação da rede de carbonetos eutéticos interdendríticos favorece as propriedades de fluência, pois possui uma grande influência na taxa de deslizamento de grão e assim na taxa de deformação por fluência.

A fim de se otimizar as propriedades a temperaturas elevadas, e evitar a precipitação de fases deletérias, as ligas estudadas nesta tese possuirão Nb entre os teores de 0,80 e 1,0 %p.

2.4.3.2 Influência da variação da concentração de C na liga HP

Em estudo publicado em 1990, Zhu e co-autores [57] apresentam a influência da concentração de C na taxa de crescimento da trinca de fluência em ligas do tipo HPNb fundidas por centrifugação. Neste trabalho os autores

mostram que a taxa de crescimento da trinca por fluência diminui com o aumento da concentração de C, quando este varia entre o intervalo composicional de 0,35 a 0,56 %p. Essa maior resistência a taxa de crescimento da trinca se mostra devido ao aumento da fração volumétrica de carbonetos eutéticos resultantes da maior concentração de C.

Para os testes os autores utilizaram amostras retiradas de 03 tubos fundidos por centrifugação, onde, na tabela 2.10 é apresentada a composição química das ligas HPNb testadas.

Tabela 2.10 – Composição química das ligas HPNb testadas [57].

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Nb	Mo
0,35	0,84	0,79	0,013	0,008	25,06	35,70	0,89	0,08
0,44	0,50	0,82	0,017	0,010	24,25	34,00	0,89	0,08
0,56	0,98	0,96	0,014	0,008	25,00	34,91	1,03	0,08

A tabela 2.11 resume o aumento percentual volumétrico de carbonetos encontrado pelos autores, em função da concentração de C para as amostras na condição bruto de fundição.

Tabela 2.11 – Percentual volumétrico dos carbonetos em função da concentração de C [57].

Concentração de C (%p.)	Fração volumétrica (%)		
	M_7C_3	NbC	$M_7C_3 + NbC$
0,35	3,5	4,8	8,3
0,44	6,2	5,1	11,3
0,56	7,9	5,0	12,9

Apresentando as metalografias mostradas nas figuras 2.30 a) e b) os autores confirmam a maior quantidade de carbonetos para a liga com 0,56 %p de C quando comparada com as ligas com menores concentrações de C.

Os autores também destacam que durante o tratamento térmico de envelhecimento houve a transformação dos carbonetos do tipo M_7C_3 em $M_{23}C_6$, e que estes também precipitaram na matriz.

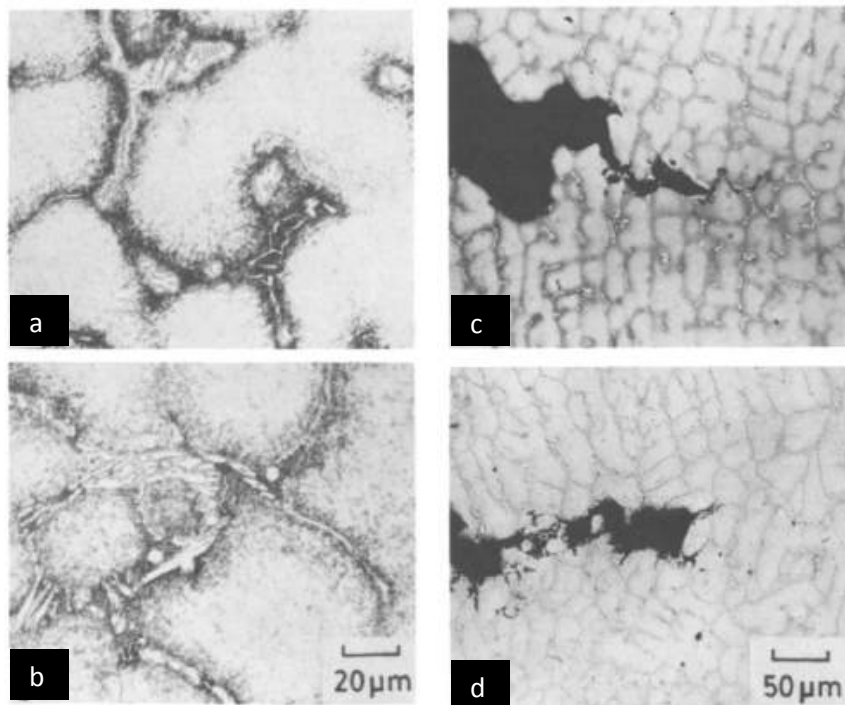


Figura 2.30 – Microestrutura da liga HPNb a) contendo 0,35 %p. de C e envelhecida por 3 horas a 871 °C e b) contendo 0,56 %p. de C e envelhecida por 16 horas a 871 °C. Propagação da microtrinca na liga HPNb c) contendo 0,35 %p. de C e d) contendo 0,56 %p. de C [Adaptado de 57].

Através da micrografia apresentada na figura 2.30 c) os autores destacam que a frente de propagação da microtrinca intergranular devido a fluência é mais larga para a liga que possui maior concentração de C (0,56 %p.) quando comparada com a frente de propagação da microtrinca apresentada para a liga com menor concentração de C (0,35 %p., figura 2.30 d), indicando assim superior resistência a taxa de crescimento da microtrinca devido ao aumento da concentração de carbonetos.

Em continuação ao trabalho apresentado anteriormente [57], Wang e colaboradores [58] apresentam resultados de testes de ruptura por fluência nas temperaturas de 871 °C e 950 °C, em ligas HPNb fundidas por centrifugação com a concentração de C variando de 0,35 a 0,62 %p.

A figura 2.31 apresenta os resultados obtidos pelos autores nos testes de ruptura por fluência executados a temperatura de 871 °C sobre tensões entre 70 e 90 MPa, nas ligas com diferentes concentrações de C.

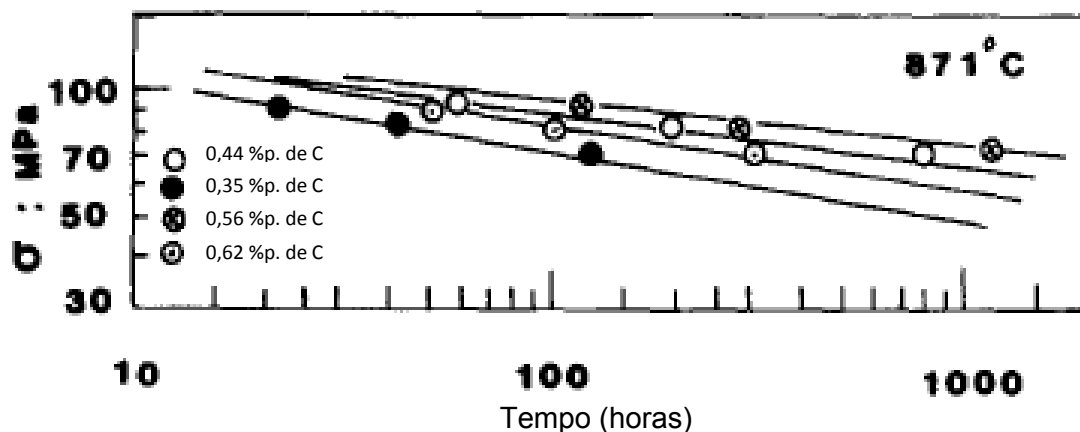


Figura 2.31 – Resultados dos testes de ruptura por fluência em função da concentração de C a 871 °C [Adaptado de 58].

A liga com 0,56 %p. de C apresentou os maiores tempos de rupturas por fluência nos testes, seguida das ligas com 0,44, 0,62 e 0,35 %p. de C.

A figura 2.32 apresenta os resultados obtidos pelos autores nos testes de ruptura por fluência executados a temperatura de 950 °C sobre tensões entre 50 e 80 MPa, nas ligas com diferentes concentrações de C.

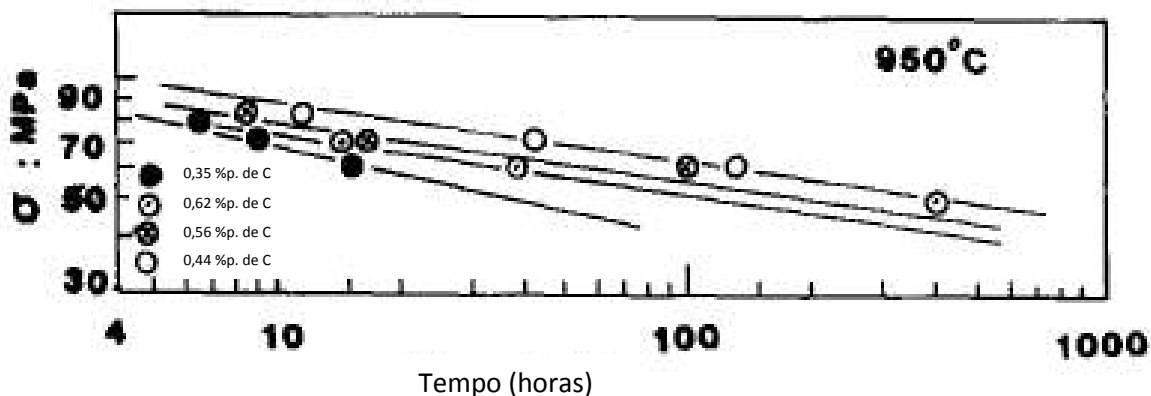


Figura 2.32 – Resultados dos testes de ruptura por fluência em função da concentração de C a 950 °C [Adaptado de 58].

A liga com 0,44 %p. de C apresentou os maiores tempos de rupturas por fluência nos testes, seguida das ligas com 0,56, 0,62 e 0,35 %p. de C.

Os autores também mensuraram as ductilidades encontradas nos testes de ruptura por fluência nas temperaturas de 871 e 950 °C sobre diferentes

tensões. Esses resultados estão reunidos na tabela 2.12 em função da concentração de C nas ligas.

Tabela 2.12 – Ductilidade em função da concentração de C [58].

%p. de C	Ductilidade na ruptura por fluência (%)					
	871 °C			950 °C		
	70 MPa	80 MPa	90 MPa	60 MPa	70 MPa	80 MPa
0,35	6,5	11,7	12,9	14,6	10,6	14,0
0,44	50,8	21,8	17,3	25,7	17,9	25,5
0,56	32,7	19,8	19,4	16,0	19,7	25,5
0,62	21,0	22,2	7,3	13,0	16,2	14,1

Os autores destacam que, no geral, as maiores ductilidades nos testes de ruptura por fluências foram encontradas nas ligas com concentração de C de 0,44 e 0,56 %p.

De acordo com as informações levantadas acima, nota-se que:

- O C, atuando através de solução sólida intersticial e na formação de precipitados, possui uma grande influência na microestrutura e no aumento da resistência a altas temperaturas na liga HPNb.

- O aumento da concentração de C de 0,35 a 0,62 %p. aumentou a quantidade de carbonetos inter e intradendríticos a base de Cr. A quantidade de carbonetos do tipo NbC se manteve constante.

- Aumento da concentração de C na liga indica aumento da resistência a taxa de crescimento da microtrinca de fluência devido ao aumento da concentração de carbonetos.

- As melhores propriedades de fluência foram obtidas para as ligas 0,44 e 0,56 %p. de C.

A fim de se otimizar as propriedades a temperaturas elevadas, nesta tese, as ligas estudadas possuirão C entre os teores de 0,45 e 0,55 %p.

2.4.3.3 Influência da variação da concentração de Si na liga HP

Para caracterizar o efeito da adição de Si na estabilidade dos NbC a temperaturas elevadas e na microestrutura de uma forma geral, Ibañez e colaboradores [59], investigaram duas ligas do tipo HPNb com diferentes concentrações de Si (1,84 e 2,62 %p.). As características microestruturais foram analisadas no estado bruto de fundição e após envelhecimento.

Na condição como fundido, a liga com maior concentração de Si (2,62 %p.) apresenta quantidade superior de eutéticos ricos em Nb quando comparada com a liga com menor concentração de Si (1,84 %p.), como pode ser verificado na figura 2.33.

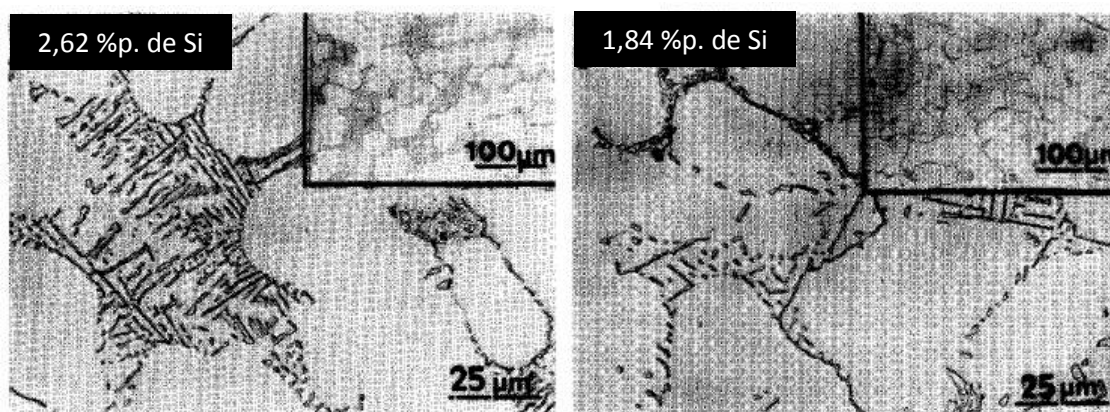


Figura 2.33 – Microestrutura das ligas HPNb com diferentes concentrações de Si, na condição como fundido [59].

O comportamento acima pode ser confirmado no espectro de raios x apresentado na figura 2.34 para as a duas ligas, onde também verifica-se em menor quantidade a presença de carbonetos precipitados do tipo Cr_7C_3 .

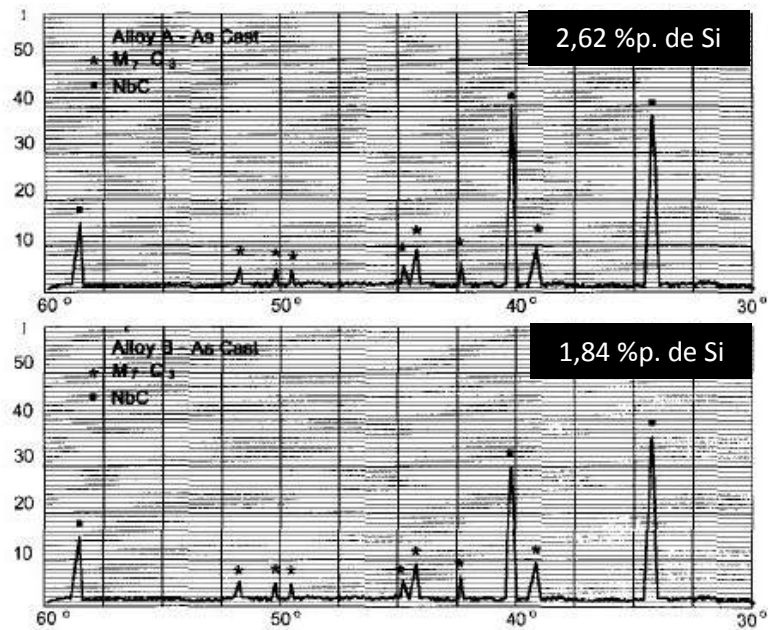


Figura 2.34 – Espectros de raios x para as ligas HPNb com diferentes concentrações de Si, na condição como fundida [59].

Como consequência do tratamento de envelhecimento a 900 °C por 1000 horas, pode-se observar na figura 2.35 que as fases primárias observadas anteriormente na condição como fundido apresentam coalescência, especialmente na liga com maior teor de Si (2,62 %p). Também se destaca a ocorrência de precipitados interdendríticos.

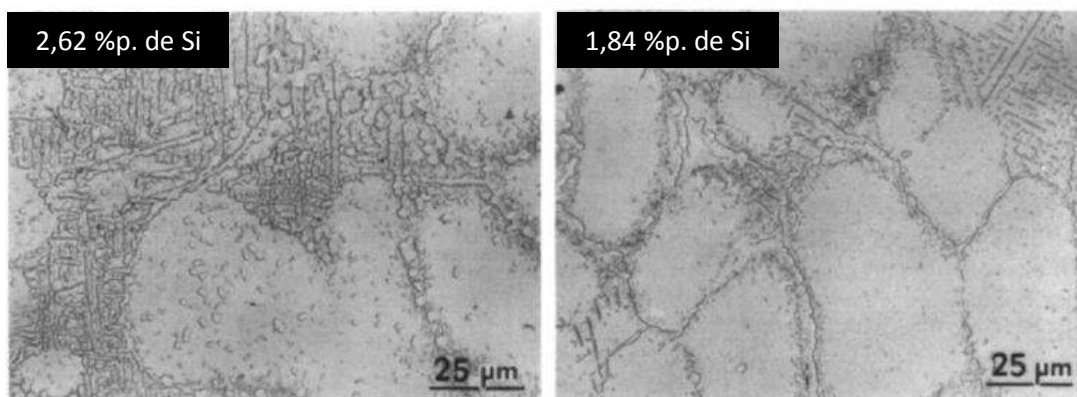


Figura 2.35 – Microestrutura das ligas HPNb com diferentes concentrações de Si, envelhecida a 900 °C por 1000 horas [59].

Quando comparado com o espectro de raios x para a condição como fundido, o espectro mostrado na figura 2.36 indica que, para ambas as ligas na condição envelhecida, os carbonetos do tipo Cr_7C_3 transformaram-se completamente em $Cr_{23}C_6$. Nota-se também uma diminuição substancial na intensidade dos picos do NbC, como resultado da transformação deste em fase G ($Ni_{16}Nb_6Si_7$). Essa diminuição de intensidade é mais evidente para a liga com maior concentração de Si (2,62 %p.).

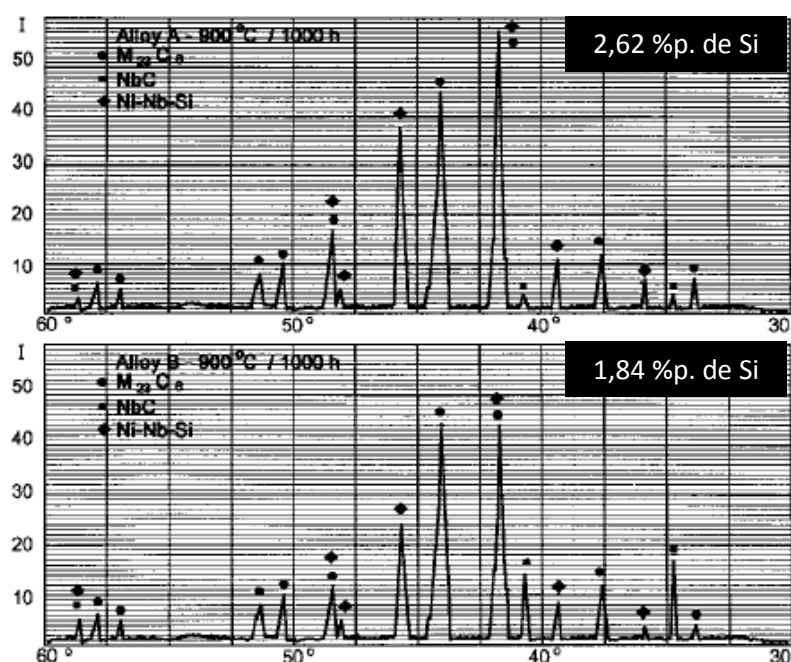


Figura 2.36 – Espectros de raios x para as ligas HPNb com diferentes concentrações de Si, na condição envelhecida a 900 °C por 1000 horas [59].

Os autores indicam que a fase secundária G parece substituir a fase primária de carboneto de Nb, e que o local preferencial para a precipitação da fase G é em contato com carbonetos de Cr.

A figura 2.37 mostra a curva tempo-temperatura-transformação (TTT) obtida pelos autores para ambas as ligas. Os autores acrescentaram a curva TTT, o resultado obtido para liga HPNb e teor de Si de 1,63 %p. em estudo semelhante [49].

A partir do resultado final obtido nota-se que o tempo para atingir a curva de transformação de NbC em fase G diminui com o aumento da concentração

de Si, indicando que o Si atua favorecendo a decomposição dos carbonetos de Nb.

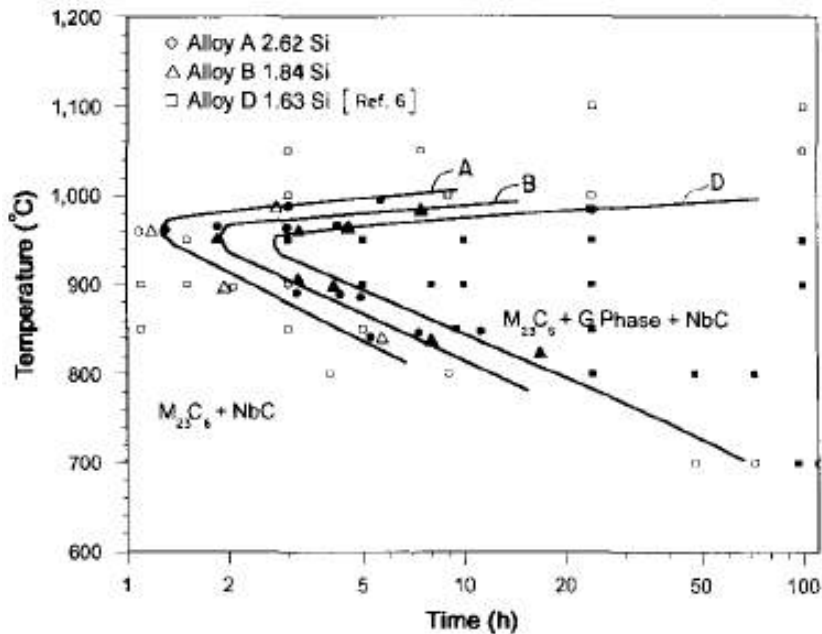


Figure 2.37 - Curvas TTT para diferentes concentrações de Si em ligas HPNb. Os pontos sólidos indicam condições onde as fases $M_{23}C_6$, G e NbC coexistem [Adaptado de 59].

Neste trabalho, as ligas estudadas possuirão teores inferiores a 1,0 %p. para o Si e para o Nb a fim de se evitar a formação da fase G, pois se entende que esta é uma fase deletéria as propriedades mecânicas a altas temperaturas da liga HP.

2.4.3.4 Influência da adição (ou micro adição) de Ti na liga HP

Em trabalho publicado em 2003, Almeida e co-autores [60] caracterizaram duas ligas do tipo HP modificadas e fundidas por centrifugação, tanto na condição como fundido como após tratamento de envelhecimento. Uma delas foi modificada com a adição de 1,34 %p. de Nb (HPNb) e a outra com a adição em conjunto de Nb e Ti, na concentração de 0,78 e 0,04 %p., respectivamente (HPNbTi).

Os autores destacam que na condição como fundida, a liga modificada com adição de Nb e Ti apresenta uma rede de carbonetos dendríticos menos contínua e ausência de precipitados na matriz austenítica, quando comparada com a liga modificada com Nb, conforme pode ser visto na figura 2.38.

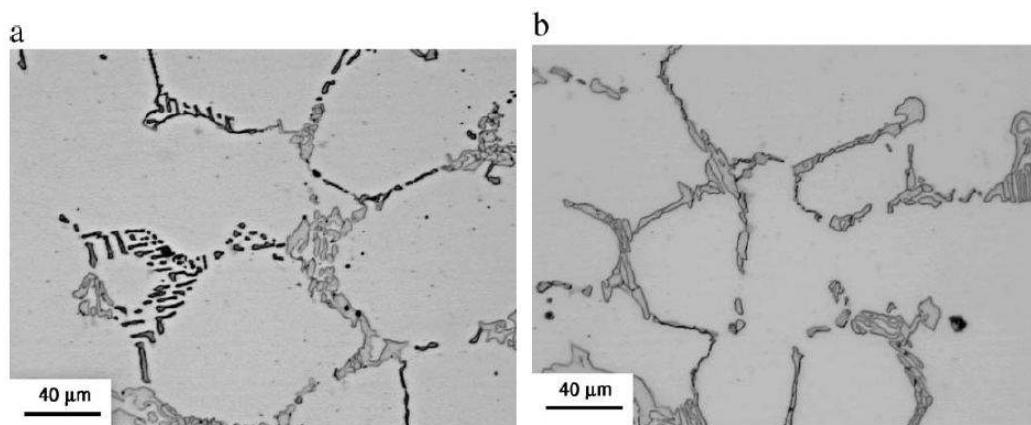


Figura 2.38 – Microestrutura das ligas a) HPNb e b) HPNbTi, ambas na condição como fundida [60].

Após tratamento térmico de envelhecimento em ambas as ligas a 900 °C por 1000 horas, a liga HPNbTi apresenta uma precipitação secundária mais distribuída e refinada do que a liga HPNb, como apresentado na figura 2.39.

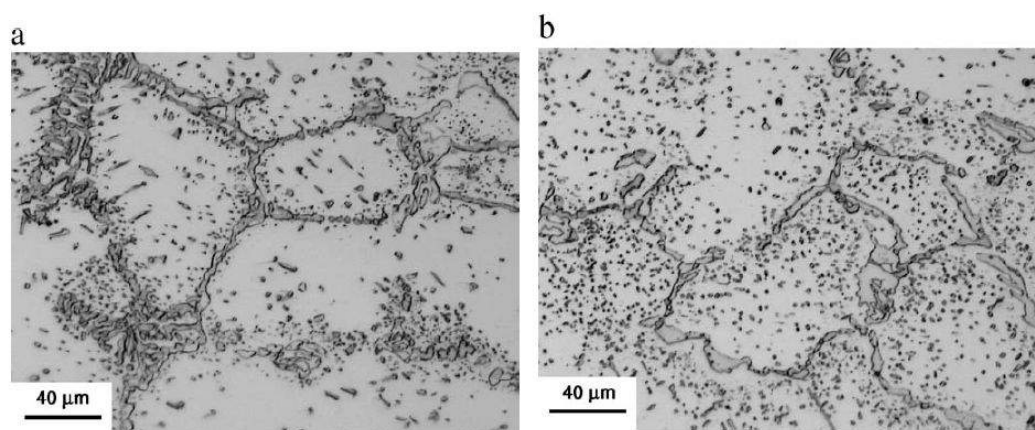


Figura 2.39 – Microestrutura das ligas a) HPNb e b) HPNbTi, ambas após envelhecimento a 900 °C por 1000 horas [60].

O coalescimento dos carbonetos de Cr, tanto interdendrítico quanto intradendrítico, é mais pronunciado quando envelhecido em atmosfera controlada sob altas pressões de hidrogênio (5 GPa) [61].

A liga HPNb possui duas fases precipitadas, sendo estas carbonetos de Cr e fase G, enquanto que a liga HPNbTi apresenta três fases precipitadas, carbonetos de Cr, fase G e carbonetos de Nb-Ti. As fases precipitadas na liga HPNbTi estão indicadas na figura 2.40.

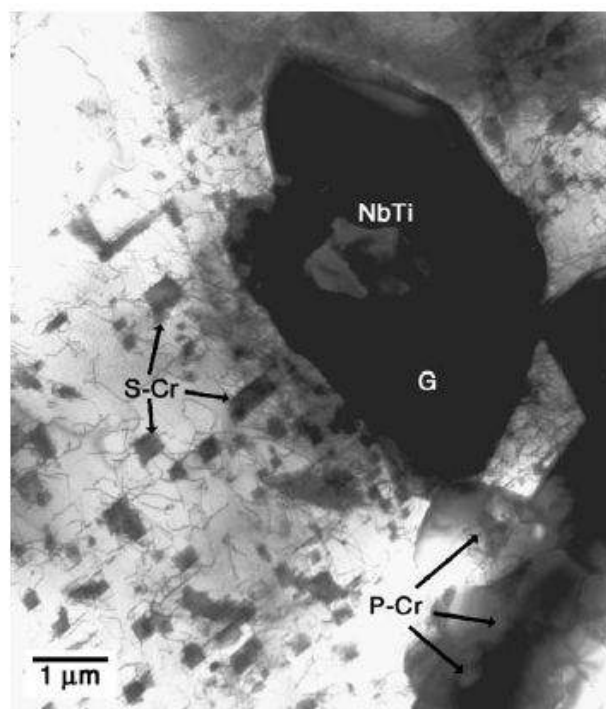


Figura 2.40 – Imagem obtida através de MET indicando os fases encontradas na liga HPNbTi após envelhecimento a 900 °C por 1000 horas [60].

Na figura 2.40 estão indicados os carbonetos de Cr coalescidos (P-Cr), o carboneto de Nb-tiânio parcialmente transformado (NbTi), a fase G (G) e os refinados carbonetos de Cr intradendríticos (S-Cr) com forma cubóide.

Os autores destacam que a presença de Ti inibe a formação da fase G, pois esta não dissolve o Ti e que a fase G é deletéria ao material devido ao seu volume e, portanto, local preferência para o surgimento das microtincas de fluência.

Em trabalho semelhante, onde amostras de ligas HPNbTi contendo aproximadamente 1,0 e 0,08 %p. de Nb e Ti, respectivamente, foram envelhecidas em laboratório a 1000 °C por 3, 6 e 9 meses, em atmosfera ambiente, os autores [62] não evidenciam a presença da fase G em nenhum dos casos. Porém em regiões próximas a superfície das amostras, próximas da região empobrecida em Cr, é evidenciada a presença de uma fase tetragonal do tipo NbCrC, conforme indicado na figura 2.41.

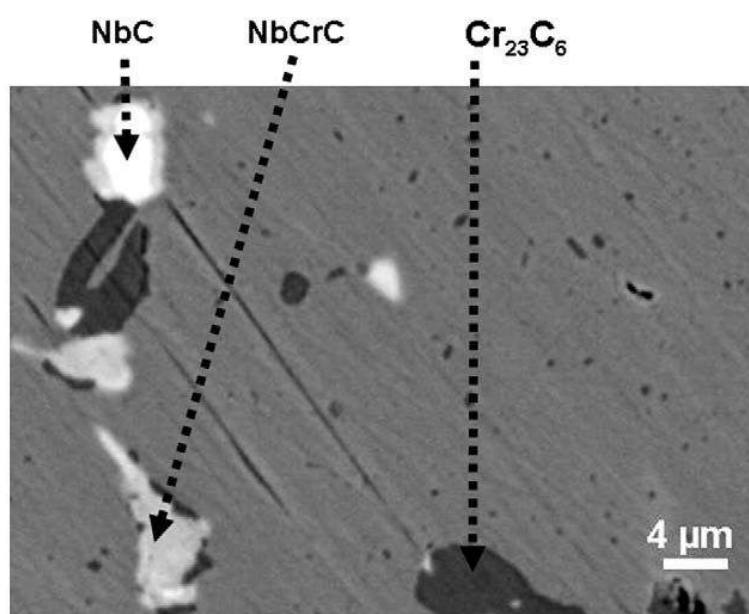


Figura 2.41 – Evidência da precipitação de NbCrC em liga HPNbTi envelhecida a 900 °C por 6 meses [62].

Em investigação sobre o efeito da adição de Nb e Ti em liga HP, Ribeiro [47] destaca que estes causam o aumento da resistência à fluência, o aumento do alongamento total na fratura e a diminuição da taxa mínima de deformação, quando os resultados são comparados com uma liga HP convencional. A partir dos resultados de fluência, o autor obteve para o expoente da lei potencial (n) valores entre 8,8 e 10,7 para a liga HPNbTi.

De forma resumida, os valores típicos para as propriedades de tração a temperaturas elevadas da liga HPNbTi, obtidos a partir das literaturas encontradas, são apresentados na tabela 2.13.

Tabela 2.13 – Valores típicos para as propriedades de tração da liga HPNbTi [38, 47].

Temperatura (°C)	Limite de resistência (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento (%)
Ambiente	547	327	17
760	317	138	26
870	193	110	41
980	97	62	49
1050	74	67	45

A tabela 2.14 indica valores típicos para as propriedades de fluência da liga HPNbTi encontrados no trabalho de revisão.

Tabela 2.14 – Valores típicos para ensaios de fluência para a liga HPNbTi [47, 63].

Tensão (MPa)	Temperatura (°C)	Tempo de ruptura (h)	Alongamento (%)	Taxa de deformação mínima (1/h)
46	982	55	34	$4,0 \times 10^{-3}$
41,3	982	70	-	-
40	982	117	27	$1,1 \times 10^{-3}$
35	982	363	21	$3,2 \times 10^{-4}$
35	1050	24	33	-
30	1050	71	29	-
24	1050	234	20	-
20	1050	654	14	-
17	1050	1323	11	-

Assim, segundo as literaturas destacadas acima, se tem que a adição em conjunto de Nb e Ti na liga HP:

- Aumenta a complexidade do carboneto de Nb (NbTiC) retardando assim sua transformação em fase G;

- Aumenta a fragmentação e refino da rede de carbonetos eutéticos e refina a dendrita;

- Diminui a quantidade e refina os carbonetos intradendríticos ($M_{23}C_6$) influenciando assim na taxa de deformação de grão e consequentemente na taxa de deformação por fluência.

Nesta tese, as ligas com adição conjunta de Nb e Ti, possuirão 0,8 a 1,0%p e 0,08 a 0,12%p., respectivamente, com o objetivo de se aperfeiçoar as propriedades a temperaturas elevadas.

2.4.3.5 Influência da adição (ou micro adição) de Y na liga HP

Em 2007 Nunes e colaboradores [64] apresentaram um trabalho onde o objetivo foi entender o efeito do Y na microestrutura da liga HP e sua influência nas propriedades mecânicas a altas temperaturas.

Neste trabalho Y foi adicionado em diferentes concentrações (0,0007, 0,012 e 0,070 %p.) a ligas do tipo HP modificadas com Nb e Ti (HPNbTi) e fundidas por centrifugação.

Todas as ligas que tiveram a adição de Y apresentaram maior nível de fragmentação da rede de carbonetos eutéticos quando comparadas com ligas semelhantes composicionalmente, porém sem a adição de Y.

Os autores [64] também evidenciam o fator dessulfurizante do Y, visto que a liga com menor teor de Y (0,0007 %p.) apresentou a formação de MnS, conforme apresentado na figura 2.42. Esse fator dessulfurizante, bem como o poder desoxidante do Y também foi destacado em trabalhos anteriores [63, 65].

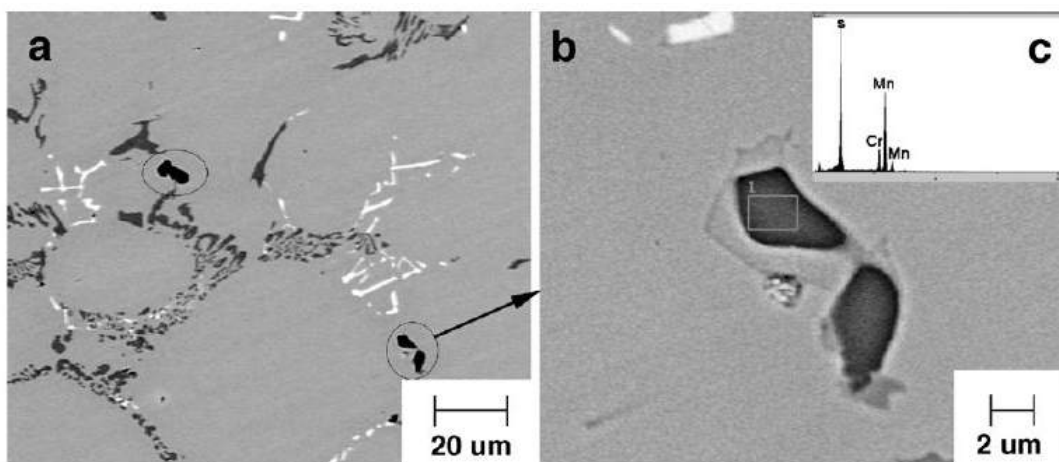


Figura 2.42 – Micrografia indicando a presença de MnS na liga HPNbTi com 0,0007 %p. de Y, na condição como fundida, a) vista geral, b) vista aproximada e c) espectro obtido através de EDS [64].

Já nas ligas com maior concentração de Y (0,012 e 0,070 %p.), foram encontrados sulfetos de Y do tipo Y_2S_3 , indicado na figura 2.43, comprovando o efeito dessulfurizante desse elemento.

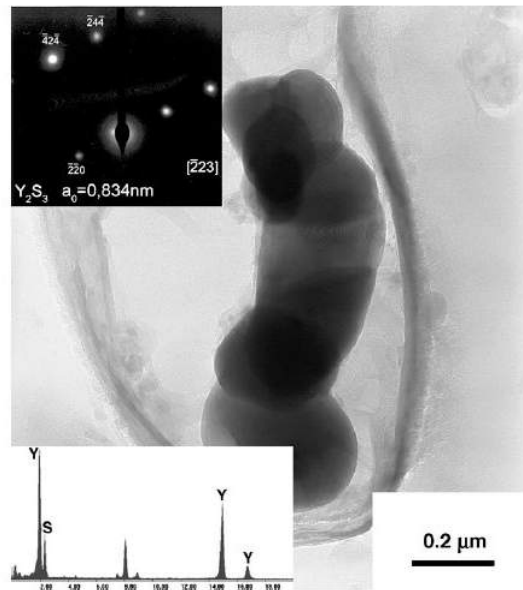


Figura 2.43 – Micrografia indicando a presença de Y_2S_3 na liga HPNbTi com 0,070 %p. de Y, na condição como fundido [64].

Também foi possível identificar uma grande quantidade de partículas ricas em Y nas ligas HPNbTi com maiores concentrações para esse elemento (0,012 e 0,070 %p.). Essas partículas parecem estar associadas com carbonetos de Cr e de Nb-Ti. Pode-se encontrar um núcleo rico em Y envolvido por carbonetos de Nb-Ti na figura 2.44 a) e por carboneto de Cr na figura 2.44 b).

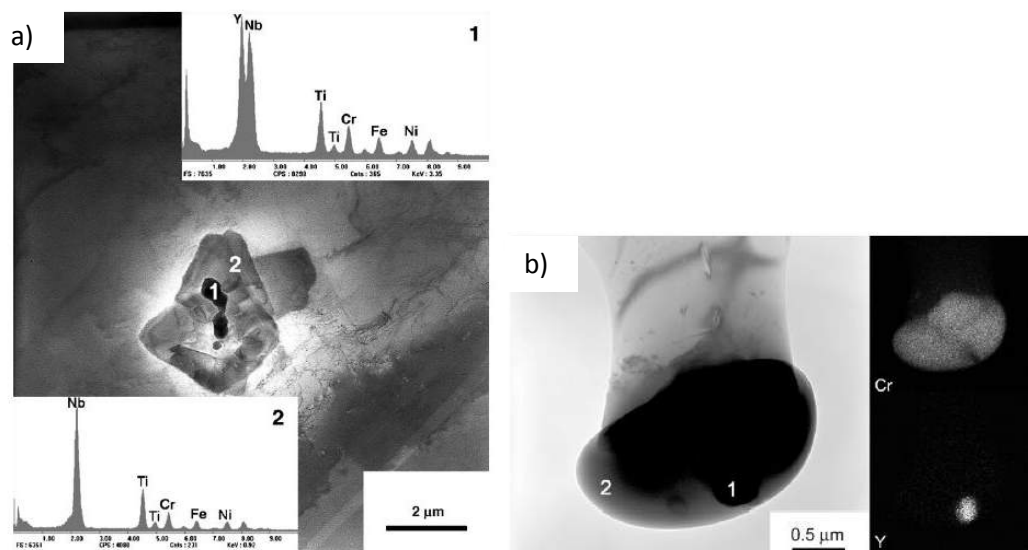


Figura 2.44 – a) Partícula rica em Y (identificada por 1) cercada por carbonetos de Nb-Ti (identificado por 2). b) Partícula rica em Y (identificada por 1) cercada por carboneto de Cr (identificado por 2) [64].

Essas partículas ricas em Y foram identificadas como carbonetos de Y, possuindo estequiometria Y_3C , como apresentado na figura 2.45.

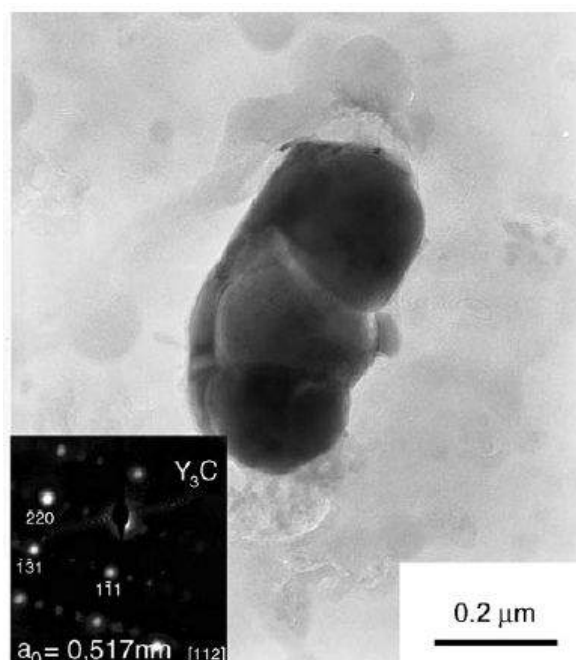


Figura 2.45 – Carboneto de Y identificado como Y_3C [64].

Essas evidências experimentais indicam que o carboneto de Y solidifica primeiro, servindo assim como sítios para a nucleação heterogênea de outros carbonetos, isto é, carbonetos de Cr e carbonetos de Nb-Ti. Esse parece ser o principal fator associado com a fragmentação da rede de carbonetos observada nas ligas com adição de Y [66].

Após tratamento térmico de envelhecimento a 980 °C por 100 horas, as 03 ligas apresentaram refinada precipitação secundária de carbonetos de Cr e precipitação de partículas da fase G, sendo esta fase encontrada em menor fração volumétrica para a liga HPNbTi contendo 0,012%p. do que nas demais. A figura 2.46 indica a presença de fase G na liga HPNbTi contendo 0,070 %p. de Y após envelhecimento a 980 °C por 100 horas.

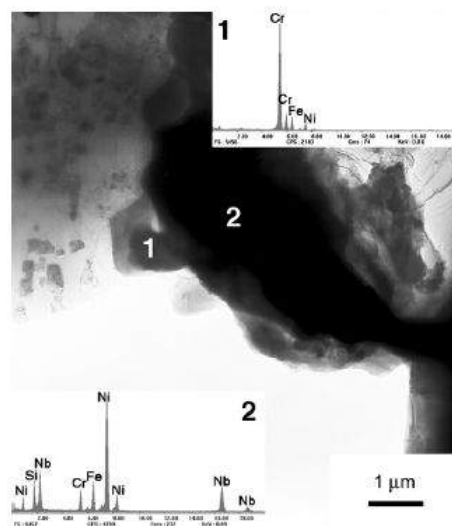


Figura 2.46 – Presença de fase G (indicada por 2) próxima a carbonetos de Cr (indicado por 1), na liga HPNbTi contendo 0,070 %p. de Y após envelhecimento a 980 °C por 100 horas [64].

Nos testes de fluência acelerada, executados a 980 °C a uma carga constante equivalente a 41,3 MPa, a liga HP contendo 0,012 %p. de Y obteve o melhor desempenho entre as três ligas estudadas. Os valores dos tempos de ruptura obtidos para as três ligas são apresentados na tabela 2.15 [67].

Tabela 2.15 – Tempos de ruptura por fluência (em horas) em função da concentração de Y nas ligas HP. Ensaios realizados a 980 °C e 41,3 MPa. [67].

Ensaio	0,0007 %p.	0,070 %p.	0,012 %p.
1	45,42 h	52,50 h	84,00 h
2	52,50 h	64,50 h	96,00 h
3	64,66 h	80,50 h	113,00 h
4	67,46 h	88,33 h	141,00 h
5	70,23 h	116,93 h	142,50 h
6	88,00 h	131,83 h	182,46 h
Média	64,71 h	89,10 h	126,49 h
Desvio padrão	14,84 h	30,40 h	36,10 h

Um conjunto de fatores são associados a melhora no desempenho em fluência para a liga contendo 0,012%p., sendo estes, uma rede de carboneto de Cr mais fragmentada, uma menor fração volumétrica para a fase G e a existência de partículas nanométricas ricas em Y .

Até o momento, a principal desvantagem apresentada pelo uso do Y em ligas HP é seu baixo rendimento nos métodos utilizados para adicionar esse elemento ao banho metálico [63, 67, 68]. Devido a sua grande reatividade com O e S a efetiva incorporação deste elemento a liga é limitada e instável. Um melhor entendimento sobre o método de adição do Y na liga e sua real contribuição à resistência a quente da liga HP necessita de maior aprofundamento. Devido a esses motivos, decidiu-se pelo não uso do Y neste trabalho.

Conforme visto na revisão acima, a adição individual de Nb e conjunta de Nb e Ti na liga HP possui grande influência na dendrita, na solidificação, formação e precipitação dos carbonetos inter e intradendríticos, bem como em suas morfologias. Durante o trabalho de revisão não foi encontrada nenhuma referência sobre a investigação do uso de Zr nesta liga.

Apesar das décadas de uso desse material na engenharia, poucos trabalhos científicos são encontrados, provavelmente devido aos maiores volumes de informações pertencerem aos principais fabricantes. Quando disponível, em sua maioria, os trabalhos objetivam o estudo da microestrutura da liga, bem como sua evolução quando exposta a temperatura em laboratório

ou em condições de uso. Poucos trabalhos fazem a correlação entre microestrutura obtida e as propriedades mecânicas do material.

As diferentes rotas de fabricação empregadas (fundição por gravidade em molde estático de areia, fundição por gravidade em estático metálico e fundição por centrifugação) nos materiais nos quais os estudos são desenvolvidos também dificultam a análise e o intercâmbio de informações. Em alguns trabalhos não fica claro o processo de fabricação do material investigado.

Assim esse trabalho objetiva investigar de forma sistemática e utilizando componentes reais a influência dos elementos Nb, Ti e Zr nas propriedades de fluência e tração à quente da liga HP fundida por centrifugação.

Os elementos Nb e Ti foram selecionados em virtudes dos resultados apresentados nos trabalhos levantados. A escolha do Zr deu-se devido a esse já ter sido empregado em outras ligas como formador de precipitados [69] e a sua elevada afinidade com o C [24]. Afinidade essa tão alta quanto a do elemento Ti, esperando-se assim influência semelhante ou superior a este na liga HP.

A forma sistemática de análise bem como os métodos utilizados estão descritos na sequência.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A figura 3.1 apresenta o fluxograma experimental deste trabalho ilustrado as etapas de materiais e métodos empregadas. Na sequência essas etapas são abordadas.

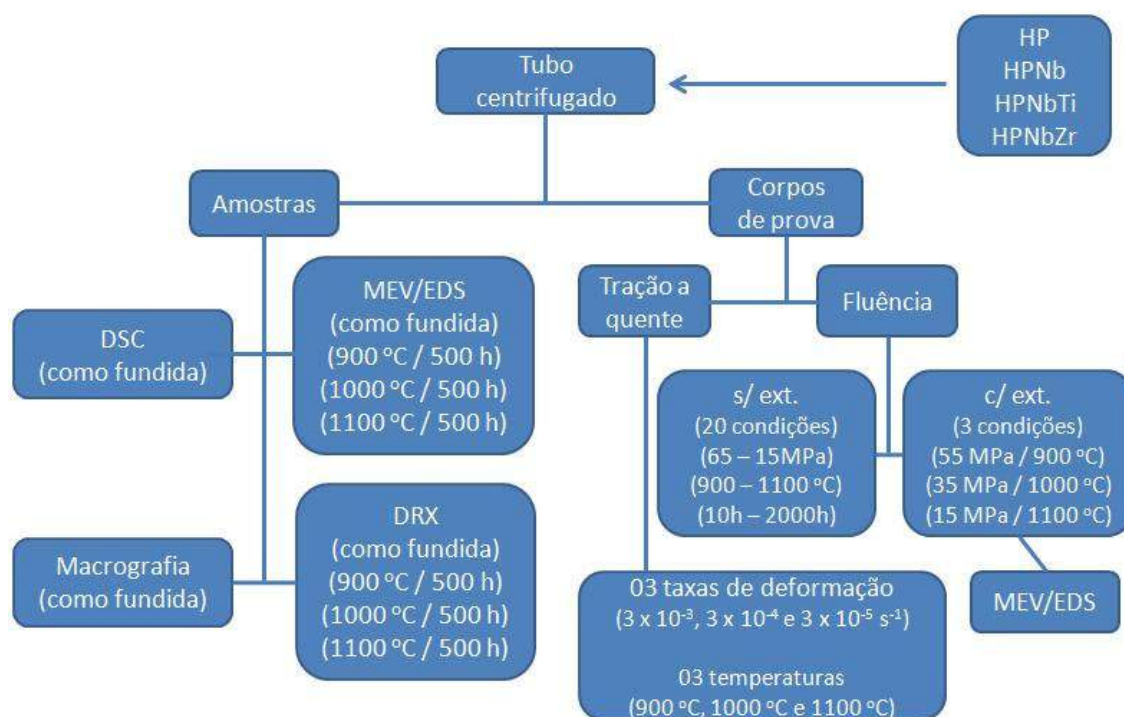


Figura 3.1 – Fluxograma experimental ilustrando as etapas de materiais e métodos empregadas.

3.1 Materiais

Para a presente tese foram fabricados, na ENGEMASA – Engenharia e Materiais Ltda., quatro tubos sem costura através do processo de fundição por centrifugação horizontal.

Os quatro tubos foram fabricados na liga HP. Dentre esses, em três tubos, foi realizada a adição individual ou em conjunto dos elementos modificantes Nb, Ti e Zr, conforme descrito na sequência:

- 01 tubo na liga HP;

- 01 tubo na liga HP, com a adição de Nb (liga HPNb);
- 01 tubo na liga HP, com a adição conjunta de Nb e Ti (liga HPNbTi);
- 01 tubo na liga HP, com a adição conjunta de Nb e Zr (liga HPNbZr).

A composição química objetivada para cada um dos tubos está indicada na tabela 3.1, bem como a identificação adotada para cada uma das ligas.

Tabela 3.1 – Ligas investigadas e composição química objetivada (%p.)

Identificação	Liga base					Elementos modificantes			
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	Ti	Zr	
HP	0,50	1,0	0,80	25,0	35,0	-	-	-	
HPNb	0,50	1,0	0,80	25,0	35,0	0,90	-	-	
HPNbTi	0,50	1,0	0,80	25,0	35,0	0,90	0,10	-	
HPNbZr	0,50	1,0	0,80	25,0	35,0	0,90	-	0,10	

A justificativa para as concentrações objetivadas dos elementos C, Si, Nb, Ti e Zr, foram discutidas no item 2.4.3.

Para a produção dos tubos nas ligas descritas acima, foram utilizadas as matérias primas indicadas na tabela 3.2. Na tabela também esta indicada a composição química típica de cada matéria prima.

Tabela 3.2 – Matérias primas utilizadas para a produção das ligas (%p.)

Matéria prima	C	Cr	Fe	Mn	Nb	Ni	Si	Ti	Zr
Fe-Cr	-	65	Rest.	-	-	-	-	-	-
Fe-Nb	-	-	Rest.	-	-	66	-	-	-
Fe-Si-Zr	-	-	Rest.	-	-	-	20	-	35
Fe-Ti	-	-	Rest.	-	-	-	-	70	-
Grafite	85	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn metálico	-	-	-	99,0	-	-	-	-	-
Ni metálico	-	-	-	-	-	99,9	-	-	-
Si metálico	-	-	-	-	-	-	99,0	-	-
Aço inox. 304	0,05	18,5	Rest.	1,0	-	8,5	0,50	-	-

3.2 Métodos

3.2.1 Produção das ligas pelo processo de fundição por centrifugação

A produção das ligas na forma de tubos centrifugados pode ser dividida em três etapas principais, sendo essas, preparação da carga “fria” (ou carga

sólida), fusão da carga “fria” e centrifugação do metal líquido. As etapas são apresentadas na sequência.

A preparação da carga “fria” constituiu da seleção, cálculo e pesagem das matérias primas a serem utilizadas.

A tabela 3.3 apresenta a carga “fria” utilizada para a fabricação de cada liga, indicando as matérias primas, bem como a quantidade, usada em cada uma.

Tabela 3.3 – Carga “fria” utilizada na preparação das ligas (kg).

Matéria prima	Liga			
	HP	HPNb	HPNbTi	HPNbZr
Fe-Cr	58,0	58,0	58,0	60,0
Fe-Nb	-	2,84	3,0	2,85
Fe-Si-Zr	-	-	-	1,50
Fe-Ti	-	-	2,20	-
Grafite	0,98	1,1	1,05	1,2
Mn metálico	0,70	0,75	0,60	0,6
Ni metálico	71,7	69,0	70,5	72,0
Si metálico	1,09	0,88	0,80	0,50
Aço inóx. 304	84,0	82,0	72,0	78,0

Na sequência, para uma liga de cada vez, a carga fria foi fundida em forno de indução eletromagnética (marca: Inductotherm, potência: 125 kW, capacidade máxima: 220 kg), sob atmosfera ambiente. Quando a carga encontrava-se líquida e homogeneizada uma amostra foi retirada e analisada quimicamente para verificar a composição obtida na fusão da carga fria.

Com a utilização do cadinho de transferência (panela de transferência), o metal líquido foi então retirado do forno de indução e transferido para o funil de vazamento (bica de vazamento) da centrífuga horizontal.

Um desenho esquemático de uma centrífuga horizontal é apresentado na figura 3.1.

O funil de vazamento direciona o metal líquido do cadinho de transferência para dentro do molde metálico permanente (coquilha). O molde metálico permanente foi isolado internamente por um revestimento refratário (pintura) que evita o contato do metal líquido com o material do molde, além de diminuir a troca térmica entre eles.

No momento da transferência do metal líquido pelo funil de vazamento da centrífuga, o molde metálico (coquilha) se encontrava pré-aquecido a uma determinada temperatura e em alta rotação em torno de seu eixo central (horizontal).

A rotação do molde metálico (coquilha) foi mantida durante um tempo pré-determinado e então resfriado com água.

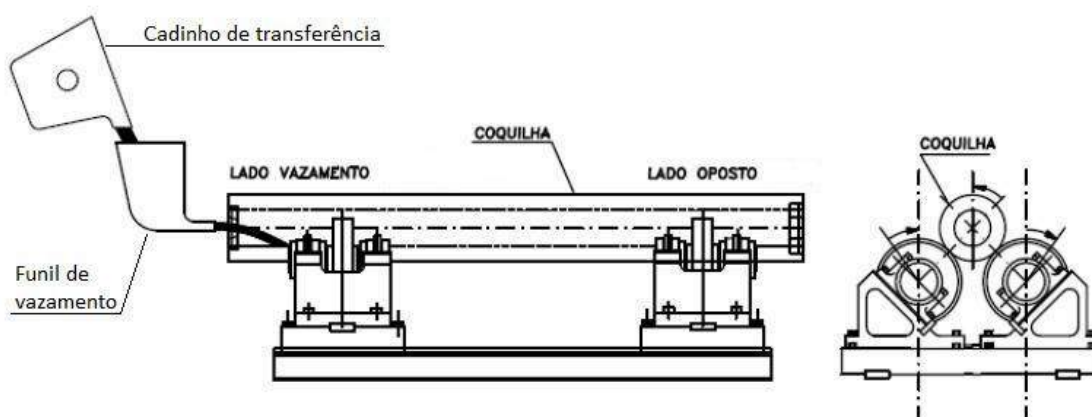


Figura 3.1 – Centrífuga horizontal [Adaptado de 70].

A tabela 3.4 apresenta os parâmetros principais envolvidos no processo de fundição por centrifugação horizontal das ligas estudadas.

Tabela 3.4 – Parâmetros do processo de centrifugação.

Parâmetro	HP	HPNb	HPNbTi	HPNbZr
Temperatura de vazamento do metal líquido* (°C)	1639	1638	1652	1650
Temperatura do molde metálico (°C)	190	200	220	215
Velocidade de rotação do molde metálico (rpm)	1660	1660	1660	1660
Tempo de rotação do molde metálico (min)	2,0	2,0	2,0	2,0

* Medida realizada no metal líquido no interior do forno de indução.

Neste trabalho, entre as 04 ligas investigadas e dentro dos limites industriais, buscou-se manter o mais constante possível os principais parâmetros envolvidos no processo de centrifugação horizontal, a fim de se evitar a influência de alterações no processamento na análise das ligas.

Depois de fabricados, os tubos sem costura fundidos por centrifugação horizontal apresentaram as características dimensionais descritas na tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Dimensões e peso aproximados para cada tubo.

Diâmetro externo	Diâmetro interno	Comprimento	Peso total
≈ 144,0 mm	≈ 104,0 mm	≈ 3000,0 mm	≈ 210,0 kg

3.2.2 Caracterização das ligas

3.2.2.1 Retirada de amostras e corpos de prova

Para a realização dos ensaios e análises, amostras foram removidas dos tubos centrifugados através de serra de fita com refrigeração (corte à frio), conforme ilustrado na figura 3.2. A partir de segmentos extraídos dos tubos centrifugados (figura 3.2 a), cortes longitudinais foram realizados para retirada de amostras (figura 3.2 b, retirada de “fatias”).

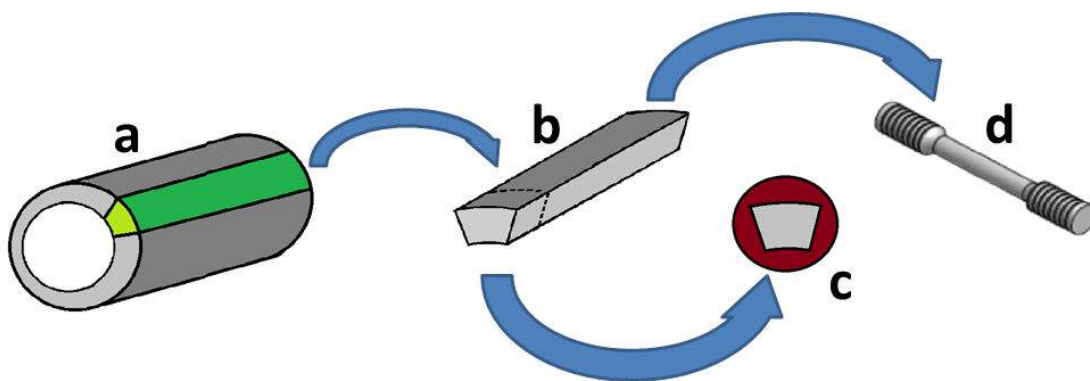


Figura 3.2 - Metodologia para a retirada de amostras dos tubos centrifugados: (a) Posição da amostra orientada longitudinalmente no tubo antes de ser retirada; (b) amostra longitudinal removida do tubo; (c) amostra embutida em resina, com a seção transversal do tubo orientada para observação microestrutural; (d) corpo de prova de ensaio mecânico, já usinado (fluência e tração à temperaturas elevadas).

Esses cortes longitudinais (fatias) eram então destinados a preparação de amostras ou corpos de prova conforme o ensaio a ser realizado, podendo ser:

- análise da seção transversal (figura 3.2 c) nos ensaios de análise química, macrografia e observação microestrutural com auxílio do microscópio eletrônico de varredura com análise de composição por espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS);

- processo de usinagem (figura 3.2 d) para retirada de corpos de prova na realização dos ensaios mecânicos (ensaio de tração à temperaturas elevadas e ensaio de ruptura por fluência).

Para os ensaios de ruptura por fluência, após usinados e antes dos ensaios, os corpos de prova foram envelhecidos a 1000 °C por 24 horas em forno de resistência elétrica.

Nestes casos, optou-se pela realização do envelhecimento prévio, pois, a partir de resultados anteriores e da literatura [71, 72], constatou-se que os ensaios realizados em corpos de provas envelhecidos, apresentavam menor variação entre os resultados de testes realizados em uma mesma condição, quando comparado com ensaios realizados em corpos de prova não envelhecidos.

Essa maior regularidade nos resultados acredita-se ser ao fato de, ao realizar os ensaios a temperaturas elevadas em corpos de prova envelhecidos, estes já se encontrarem em uma condição mais estabilizada com relação a precipitação de carbonetos no estado sólido.

A temperatura de 1000 °C foi utilizada por ser o valor médio do intervalo de temperatura testado (900 a 1100 °C) e 24 horas o tempo adequado para a precipitação das fases [48,49,59].

3.2.2.2 Análise química

A análise química foi realizada na seção transversal de amostra retirada diretamente dos tubos produzidos.

Os elementos Si, Mn, Cr, Ni, Nb, Ti, Zr e P foram analisados em um espectrômetro de centelha da marca Jarrell Ash, modelo ICAP 9000, através da técnica ICP-OES (*Ark/Spark optical emission spectrometry*).

Os elementos C e S foram analisados em determinadores de Carbono/Enxofre da marca LECO, modelo CS-400.

Ambos os equipamentos estão localizados no Laboratório de Controle de Processo e Desenvolvimento da empresa ENGEMASA – Engenharia e Materiais Ltda.

3.2.2.3 Observação macrográfica

As macroestruturas das ligas foram observadas a partir de amostras retiradas da seção transversal dos tubos. As amostras tiveram a face transversal usinada e retificada, e na sequência, utilizando o reagente Aqua Regia (3:1, HCl:HNO₃), foram atacadas quimicamente por imersão.

O objetivo foi analisar a orientação, o tamanho e distribuição das regiões de grãos colunares e equiaxiais, quando presente.

3.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS)

Com a utilização de microscópio eletrônico de varredura e da técnica de espectroscopia de raios x por dispersão de energia, objetivou-se realizar análise da morfologia, distribuição e análise química semi-quantitativa das fases presentes em cada um das 04 ligas, tanto na condição bruta de solidificação quanto envelhecida em diferentes condições.

A preparação das amostras foi realizada em politriz rotativa (marca: Struers, modelo: DP-10) seguindo os passos: lixamento das amostras em lixas d'água, com granulometrias 120, 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh, seguido de polimento em feltro com alumina granulometria 1 µm.

Para revelar o contraste na microestrutura, as amostra foram atacadas quimicamente por imersão com o reagente Aqua Regia (3:1, HCl:HNO₃).

Para a observação por microscopia eletrônica foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura FEI, Quanta 400, equipado com EDS (Oxford), do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM).

3.2.2.4.1 Análise da fratura

Para a análise da superfície da fratura, os corpos de prova rompidos foram recobertos com ouro (Sputter Coater, Marca: Balzer, Modelo: SCD 050), utilizando, corrente: 20 mA e tempo: 120 s.

Após o recobrimento, para total aterramento das amostras, utilizou-se tinta de prata na base das mesmas. A figura 3.3 a) ilustra os corpos de prova rompidos após a preparação acima.

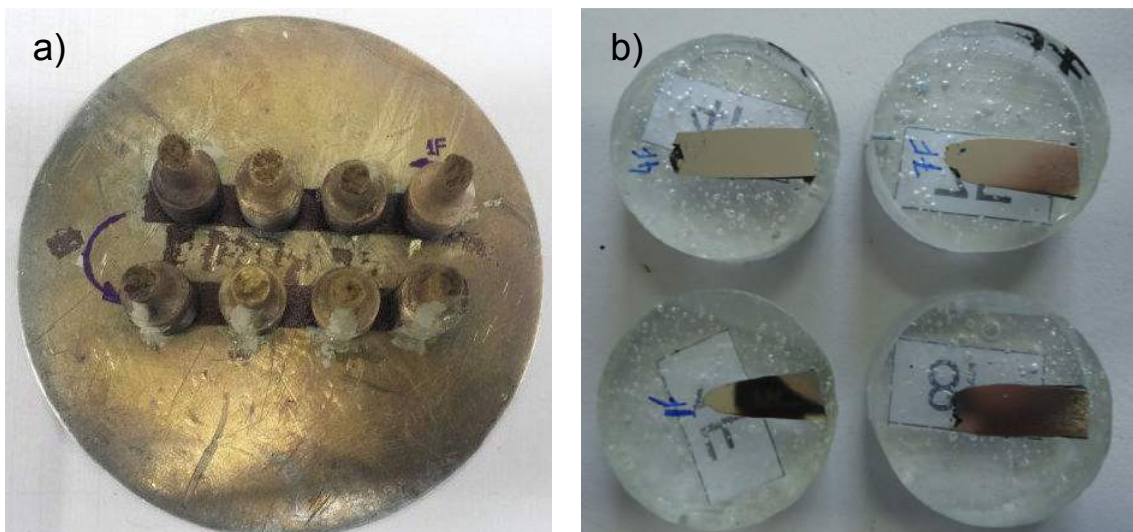


Figura 3.3 – Amostras de corpos de prova rompidos para análise da fratura. a) Análise da superfície da fratura. b) análise micrográfica da região da fratura (corte longitudinal).

Para análise micrográfica da região da fratura, os corpos de prova rompidos foram embutidos em resina poliéster e, após secagem, lixados com lixa d'água granulometria 120 mesh até a região central longitudinal do corpo de prova.

As demais etapas da preparação ocorreram conforme descrito no item 3.2.2.4. Porém, no final, foram acrescentadas mais 02 etapas consecutivas de polimento seguido de ataque químico.

Os autores dessa metodologia [73] confirmam que uma série de três polimentos seguidos de ataque químico evidenciam os danos causados por fluência na microestrutura de um material metálico.

A figura 3.3 b) ilustra os corpos de prova rompidos preparados para a análise micrográfica da região da fratura.

3.2.2.5 Analisador de Imagem

As imagens obtidas por MEV tiveram as frações superficiais dos carbonetos obtidas através da ferramenta de contagem de fases de programas analisadores de imagens. O procedimento para obtenção da fração superficial de cada imagem esta descrito a seguir:

- a) Calibração da imagem utilizando a sua barra micrométrica como referência;
- b) Medida da área total da imagem;
- c) Ajuste dos níveis de cinza para seleção exclusiva dos carbonetos a serem quantificados, deixando de fora outras fases que apresentavam tons mais claros ou escuros;
- d) Medida da área total dos carbonetos selecionados;
- e) Divisão da área ocupada pelos carbonetos pela área total da imagem.

Para levantamento das curvas de frações superficiais foi calculada a sua média em 5 imagens e o desvio padrão foi utilizado como estimativa do erro.

3.2.2.6 Difração de raios x e extração de precipitados

Na técnica de difração de raios x, os difratogramas obtidos são utilizados para a identificação, e se possível quantificação, das fases cristalinas

presentes nas amostras. Para isso utilizou-se o programa X'Pert HighScore Plus, versão 2.3 e fichas cristalográficas do banco de dados "Powder Diffraction Files" (PDF).

Para obtenção dos difratogramas, utilizou-se o difratômetro de raios x da Philips, modelo PANanalytical X'Pert PRO MRD, com radiação $\text{CoK}\alpha$ (λ : 1,7889 Å) tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura de 40 a 95°, passo de 0,02° a cada 3 segundos, pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, campus de São Carlos.

Os ensaios de difração por raios x foram realizados em amostras das 04 ligas, nas condições como fundida e envelhecidas à 900, 1000 e 1100 °C por 500 horas.

Para permitir um estudo mais adequado dos precipitados presentes, as amostras foram previamente submetidas ao reagente de Berzelius [74] para extração dos precipitados. Esta técnica de extração tem como objetivo separar os precipitados da matriz austenítica do material para poder identificá-los posteriormente mediante difração de raios x.

Para 4,0 gramas de amostra, na forma e cavacos obtidos por fresamento, 400 mL do reagente de Berzelius foram preparadas da seguinte forma:

- 64,0 g de Cloreto cúprico di-hidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
- 56,0 g de Cloreto de potássio (KCl);
- 4,0 g de Ácido tartárico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$);
- 30 mL de Ácido clorídrico (HCl);
- 370 mL de Água destilada.

Cada amostra permaneceu imersa no reagente por aproximadamente 40 horas, á temperatura ambiente, sob agitação constante em placa magnética.

Após a dissolução das amostras, o eletrólito foi filtrado num sistema de filtragem à vácuo ATM Vaccum, modelo M340-1500, com papel de filtro quantitativo de diâmetro 110 mm e retenção de partículas menores que 2 μm (faixa azul). Após filtragem, os precipitados foram lavados com água destilada e então seco a 80 °C por 3 horas.

A quantidade de precipitados retido no filtro foi pesada em balança analítica, marca Toledo, modelo AR3130, com menor divisão de 0,001 g.

3.2.2.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica de análise térmica que registra qualquer variação de calor exotérmico ou endotérmico causada pelas mudanças químicas, estruturais ou de transformações de fases ocorridas em uma amostra em função da temperatura.

A análise de DSC foi empregada com a finalidade de se determinar a temperatura *solidus*, *liquidus* e possíveis transformações no estado sólido das ligas estudadas, verificando assim influências dos elementos modificantes nessas características.

Foi empregado o equipamento de DSC por fluxo de calor da marca Netzsch, modelo 404 F3 (*Pegasus*), do Departamento de Engenharia de Materiais da USP de São Carlos. Amostras de cada liga no estado bruto de fundição, com massa aproximada de 20 mg, foram aquecidas a 1500 °C, mantidas nessa temperatura por 10 minutos, e na sequência resfriadas até 200 °C, sempre com uma taxa de 20 K/min e atmosfera com pressão positiva e fluxo constante de Ar (fluxo: 20 ml/min). Como porta amostra e referência, utilizaram-se cadinhos de alumina.

3.2.2.8 Ensaios de tração a temperaturas elevadas

Os ensaios de tração a temperaturas elevadas foram realizados em máquina universal de ensaio do tipo servo-mecânica, marca EMIC, modelo DL-100, equipada com forno tubular de resistência elétrica com uma única zona de aquecimento. Dois termopares do tipo K (Chromel-Alumel) ligados diretamente ao corpo de prova foram utilizados para a medição e controle da temperatura.

Os ensaios foram realizados em atmosfera ambiente, sem o uso de extensometria e seguindo as recomendações da norma ASTM E21 [75], exceto pelo uso de 3 diferentes taxas de deformação (3×10^{-3} , 3×10^{-4} e $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), mantidas constantes durante todo o ensaio, nas temperaturas de 900, 1000 e 1100 °C. A tabela 3.6 indica as condições de teste empregadas para cada uma das ligas.

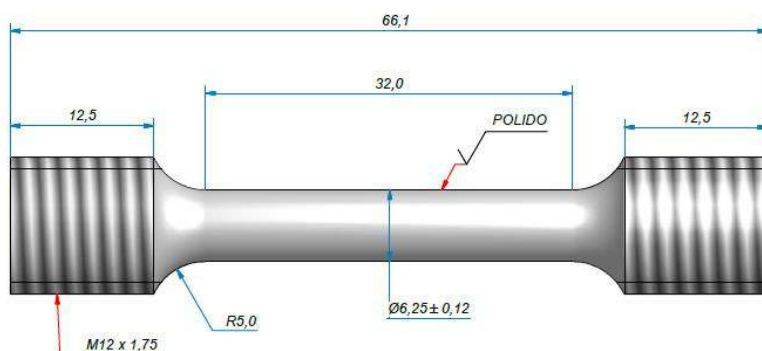
Tabela 3.6 – Parâmetros utilizados nos ensaios de tração a quente para cada uma das ligas.

Temperatura	Taxa de deformação		
	$3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
900 °C	X	X	X
1000 °C	X	X	X
1100 °C	X	X	X

O objetivo foi obter valores para o limite de resistência, limite de escoamento (0,2%), alongamento e redução de área a uma determinada temperatura de teste, mantida constante durante todo o ensaio. Também se buscou obter resultados que permitissem aplicar as metodologias para a obtenção dos parâmetros n' , k' , m' e C' , para cada um dos materiais envolvidos no estudo e assim analisar possíveis efeitos de mecanismos de endurecimento e amolecimento.

A figura 3.4 a) indica as dimensões dos corpos de prova utilizados. Aqui, os corpos de prova foram ensaiados na condição como fundido.

a)



b)

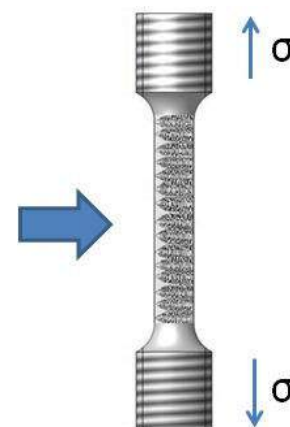


Figura 3.4 – a) Dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de fluência e tração a temperaturas elevadas. Dimensões em mm. b) Desenho esquemático indicando a relação de orientação entre braços dendríticos primários e tensão trativa aplicada.

A figura 3.4b) ilustra o sentido da orientação dos braços dendríticos primários com relação ao eixo central de simetria do corpo de prova, estando esses em sentido perpendicular a aplicação da tensão trativa.

3.2.2.9 Ensaios de fluência

Os ensaios de fluência foram realizados em máquinas do tipo carga constante, equipadas com forno de resistência elétrica, semelhante ao descrito no item anterior.

Os ensaios foram realizados em atmosfera ambiente e executados de acordo com a norma ASTM E139 [76]. A temperatura foi monitorada e controlada por 2 termopares do tipo K (Chromel-Alumel) ligados diretamente ao corpo de prova. Para a obtenção da carga necessária em cada teste, foi utilizada uma célula de carga.

A figura 3.5 ilustra o laboratório de fluência da ENGEMASA, o qual possui atualmente 16 máquinas de fluência, das quais 4 foram dedicadas aos ensaios dessa tese.

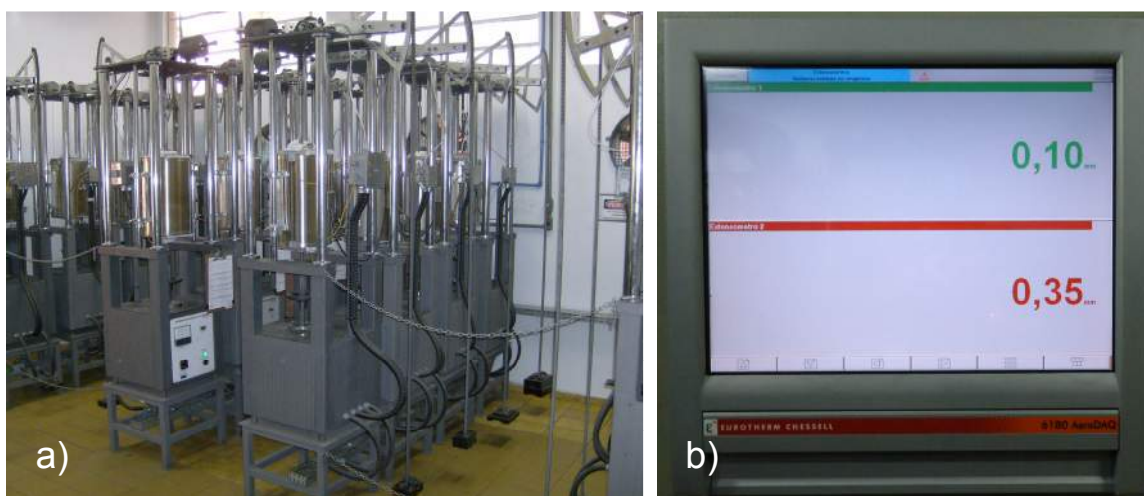


Figura 3.5 – a) Visão geral das máquinas de fluência, b) painel do registrador de temperatura e descolamento do LVDT.

Os ensaios executados podem ser divididos em dois grupos.

No primeiro grupo, ensaios de ruptura por fluência foram executados em duplicata de acordo com os parâmetros indicados na tabela 3.6, sem o uso de extensometria, para cada uma das 04 ligas estudadas.

Tabela 3.6 – Parâmetros para os ensaios de ruptura por fluência sem extensometria. Realizados em duplicata para cada liga investigada.

Temperatura	Tensão (MPa)											
	65	60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	
900 °C	X	X	X									
950 °C			X	X	X	X						
1000 °C				X	X	X	X	X				
1050 °C						X	X	X	X	X		
1100 °C									X	X	X	

Neste caso, o objetivo foi obter o tempo de ruptura por fluência mantendo a temperatura e a carga de teste constante durante todo o ensaio.

Para o segundo grupo, fez-se o uso de extensometria para os ensaios realizados de acordo com os parâmetros indicados na tabela 3.7, para cada liga estudada.

Tabela 3.7 – Parâmetros para os ensaios de ruptura por fluência com extensometria.

Tensão (MPa)	55	35	15
Temperatura (°C)	900	1000	1100

O sistema de extensometria utilizado é composto por um sistema de transferência da deformação do corpo de prova no interno do forno para seu externo e por um sensor do tipo LVDT (*Linear Variable Differential Transformer*) capaz de medir esta deformação. O LVDT empregado foi da marca SCHAEVITZ SENSORS, modelo CGD-121-1000, e este ligado ao registrador indicado na figura 3.6. A figura 3.6 mostra o sistema de extensometria utilizado.



Figura 3.6 – a) Detalhes do sistema de transferência da deformação do corpo de prova e b) detalhe da localização do LVDT.

Em todos os ensaios de fluência, foram utilizados corpos de prova como descrito na figura 3.4, com tratamento térmico de envelhecimento à 1000 °C por 24 horas, como discutido no item 3.2.2.1.

De forma geral, se buscou obter resultados que permitissem aplicar as metodologias para a obtenção dos parâmetros de Monkman-Grant, Norton, Arrhenius e Larson-Miller, para cada um dos materiais envolvidos no estudo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Química

A tabela 4.1 mostra o resultado da análise da composição química (em %p.) das 04 ligas produzidas pelo processo de fundição por centrifugação.

Tabela 4.1 – Composição química obtida para as ligas estudadas (%p.).

Liga	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Nb	Ti	Zr
HP	0,48	0,91	0,75	0,022	0,003	25,3	35,1	-	-	-
HPNb	0,51	0,96	0,87	0,022	0,004	25,6	35,0	0,85	-	-
HPNbTi	0,49	0,97	0,78	0,021	0,004	25,0	35,0	0,89	0,13	-
HPNbZr	0,52	1,01	0,79	0,023	0,005	25,5	35,0	0,90	-	0,05

É possível notar que os elementos químicos que são comuns para as 04 ligas, isto é, C, Si, Mn, Cr e Ni, possuem valores muito próximos entre si, conforme objetivado na elaboração da carga de forno.

Para as ligas onde o elemento Nb foi adicionado, também se obteve o resultado objetivado, apresentando valores muito similares.

A adição de Ti e Zr na liga HPNb, formando assim as ligas HPNbTi e HPNbZr, respectivamente, também foi eficaz, porém com um desvio para mais no caso do Ti e para menos do caso do Zr.

O menor teor obtido para o elemento Zr, provavelmente, é devido a alta reatividade que este apresenta com o oxigênio, formando assim Zr_2O . Portanto, no momento da adição do Zr no banho metálico é provável que parte deste tenha sido incorporado a liga, e outra parte tenha reagido com o oxigênio da atmosfera ou residual do banho metálico, formando assim o óxido Zr_2O . Esse óxido, devido a sua menor densidade, é transportado para o diâmetro interno do tubo devido a força centrífuga resultante do processo de centrifugação, sendo posteriormente removido por usinagem.

Os resultados obtidos na análise química viabilizaram a análise sistemática do efeito da adição do elemento Nb, bem como da adição conjunta de NbTi e NbZr, na liga HP fundida por centrifugação.

4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A figura 4.1 apresenta os termogramas das 04 composições processadas.

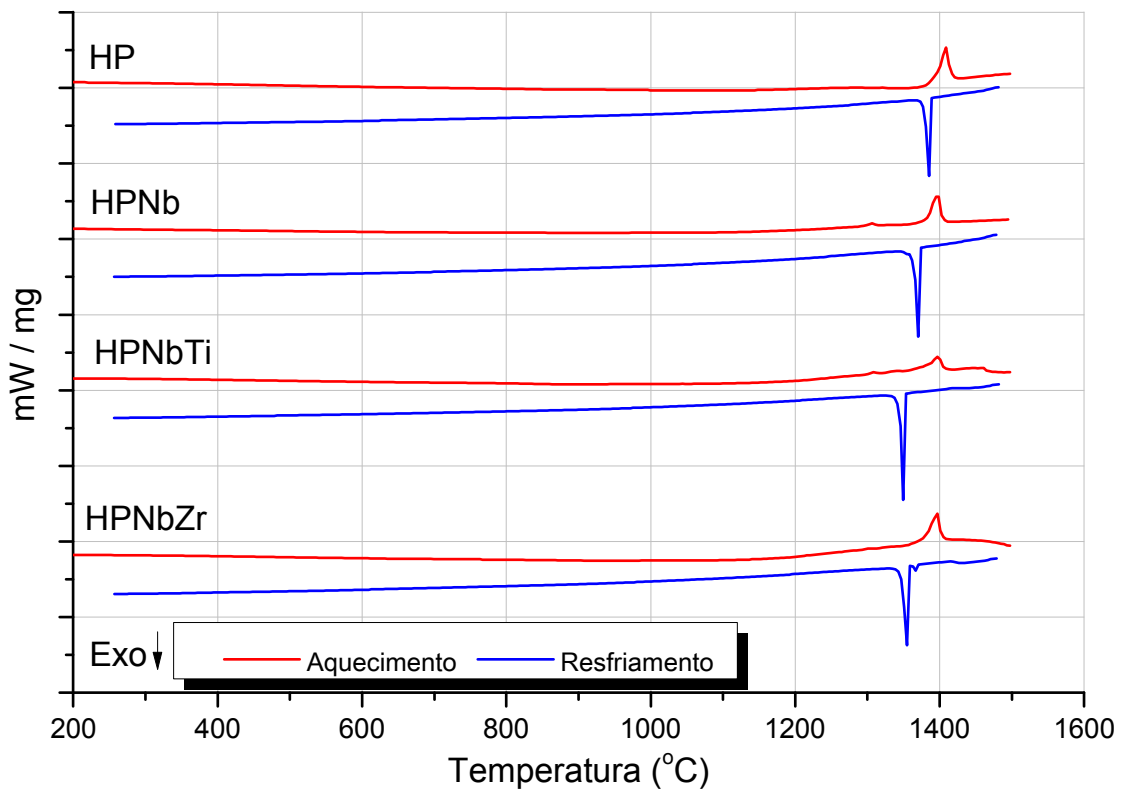


Figura 4.1 – Termograma das 04 ligas investigadas. Curvas em vermelho e azul representam os processos de aquecimento e resfriamento, respectivamente.

Nas curvas de aquecimento, é possível evidenciar o deslocamento para a esquerda (menores temperaturas) dos picos de fusão das ligas HPNb, HPNbTi e HPNbZr, quando comparados com o pico de fusão apresentado pela liga HP. As temperaturas *liquidus* (Tl) e *solidus* (Ts) apresentadas pelas ligas HPNb, HPNbTi e HPNbZr são muito próximas, conforme indicado na tabela 4.2.

Para as curvas de resfriamento, o mesmo deslocamento para a esquerda é visto entre os picos de solidificação das ligas HPNb, HPNbTi e HPNbZr e o pico de solidificação da liga HP. Porém, neste caso, o deslocamento para a esquerda é ainda maior para os picos de solidificação das ligas HPNbTi e HPNbZr.

A tabela 4.2 indica os valores térmicos obtidos para as ligas investigadas.

Tabela 4.2 – Temperaturas *solidus* e *liquidus* obtidas na análise por DSC (°C).

	HP		HPNb		HPNbTi		HPNbZr	
	Ts	Tl	Ts	Tl	Ts	Tl	Ts	Tl
Aquecimento	1391	1418	1382	1404	1381	1407	1376	1403
ΔT_{SL}	27		22		26		27	
Resfriamento	1378	1389	1360	1374	1340	1353	1345	1370
ΔT_{SL}	11		14		13		25	

Pelos valores indicados na tabela acima, a adição de Nb, NbZr e NbTi, nesta ordem, diminuem ligeiramente as temperaturas *solidus* e *liquidus* da liga HP. O mesmo comportamento foi descrito por Piekarski [77] em uma liga austenítica contendo 0.30C-30Ni-18Cr onde a adição separada ou conjunta dos elementos Nb e Ti diminuiram as temperaturas *solidus* e *liquidus* e aumentaram o intervalo de solidificação das ligas (ΔT_{SL}). No presente trabalho não foi possível afirmar se houve alteração no intervalo de solidificação das ligas investigadas.

No resfriamento da liga HPNbZr, um pequeno pico exotérmico pode ser visto antes do pico maior, também exotérmico. Esse pequeno pico evidência a

ocorrência de solidificação de fase primária antes da formação da matriz dendrítica e subseqüentes carbonetos eutéticos. Essa fase primária, provavelmente trata-se de ZrC, porém não foi possível realizar sua identificação neste estudo.

Nos termogramas das demais ligas não foi possível evidenciar a ocorrência de solidificação de fase primária anterior a formação da matriz dendrítica.

4.3 Macrografia

As figuras 4.2 de a) a d) apresentam as macrografias obtidas dos tubos centrifugados nas ligas HP, HPNb, HPNbTi e HPNbZr, respectivamente, no estado como fundido.

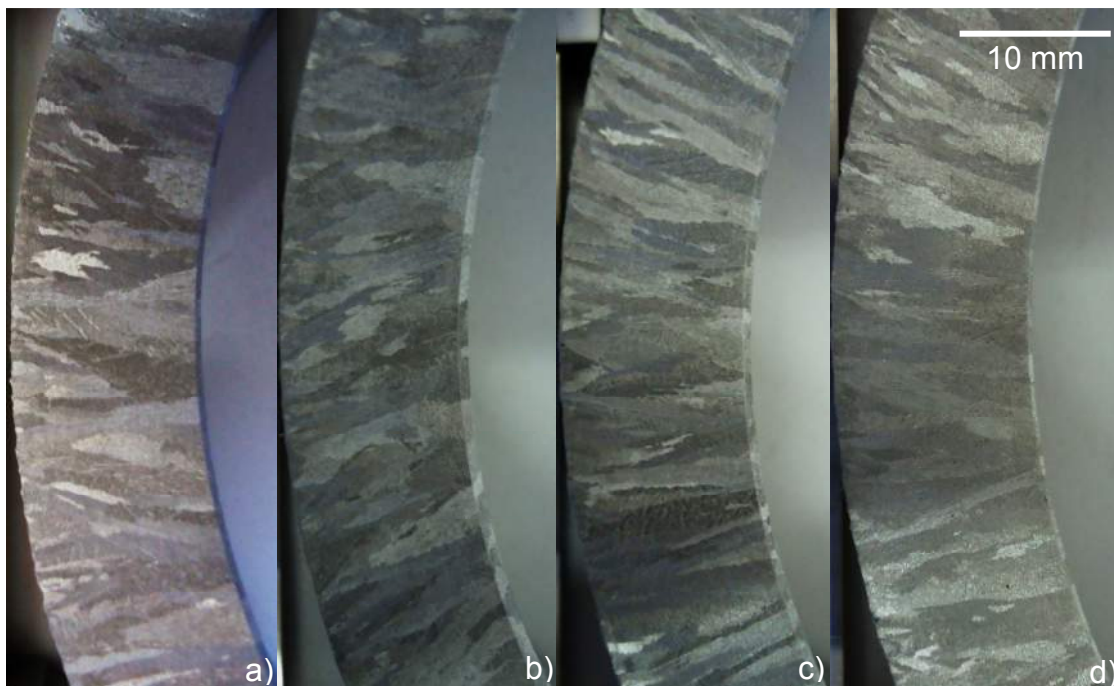


Figura 4.2 – Macroestrutura dos tubos centrifugados das liga a) HP, b) HPNb, c) HPNbTi e d) HPNbZr.

Exceto por uma pequena faixa de região coquilhada que pode ser vista próximo ao diâmetro externo dos tubos centrifugados, as 04 ligas apresentam grãos colunares em toda a espessura dos tubos, orientados radialmente e homoganeamente distribuídos.

Não é possível evidenciar nenhum tipo de alteração macroestrutural com a adição dos elementos Nb, NbTi e NbZr. Assim, de forma geral, o aspecto dos grãos é muito semelhante entre as ligas investigadas.

4.4 Análise micrografica (como fundida e envelhecida)

A microestrutura da liga HP no estado como fundido é mostrada na figura 4.3 a) sendo formada por uma matriz austenítica dendrítica e uma rede de carbonetos eutéticos interdendríticos e intergranulares ricos em Cr (fase contraste escuro) apresentando uma morfologia do tipo espinha de peixe.

Após envelhecimento a 900 °C, conforme verificado na figura 4.3 b), uma refinada e extensiva precipitação de carbonetos intradendríticos ricos em Cr é vista no interior da matriz, principalmente em regiões vizinhas aos eutéticos interdendríticos. Quando envelhecido a 1000 °C (figura 4.3 c), os carbonetos intradendríticos se tornam mais espessos (*coarsening*). No envelhecimento a 1100 °C, esse grau de engrossamento se torna ainda mais visível, indicando o espessamento e coalescimento dos carbonetos intradendríticos. Estes se mantêm em regiões próximas aos carbonetos interdendríticos. Os carbonetos interdendríticos também aparentam engrossamento com o aumento da temperatura de envelhecimento.

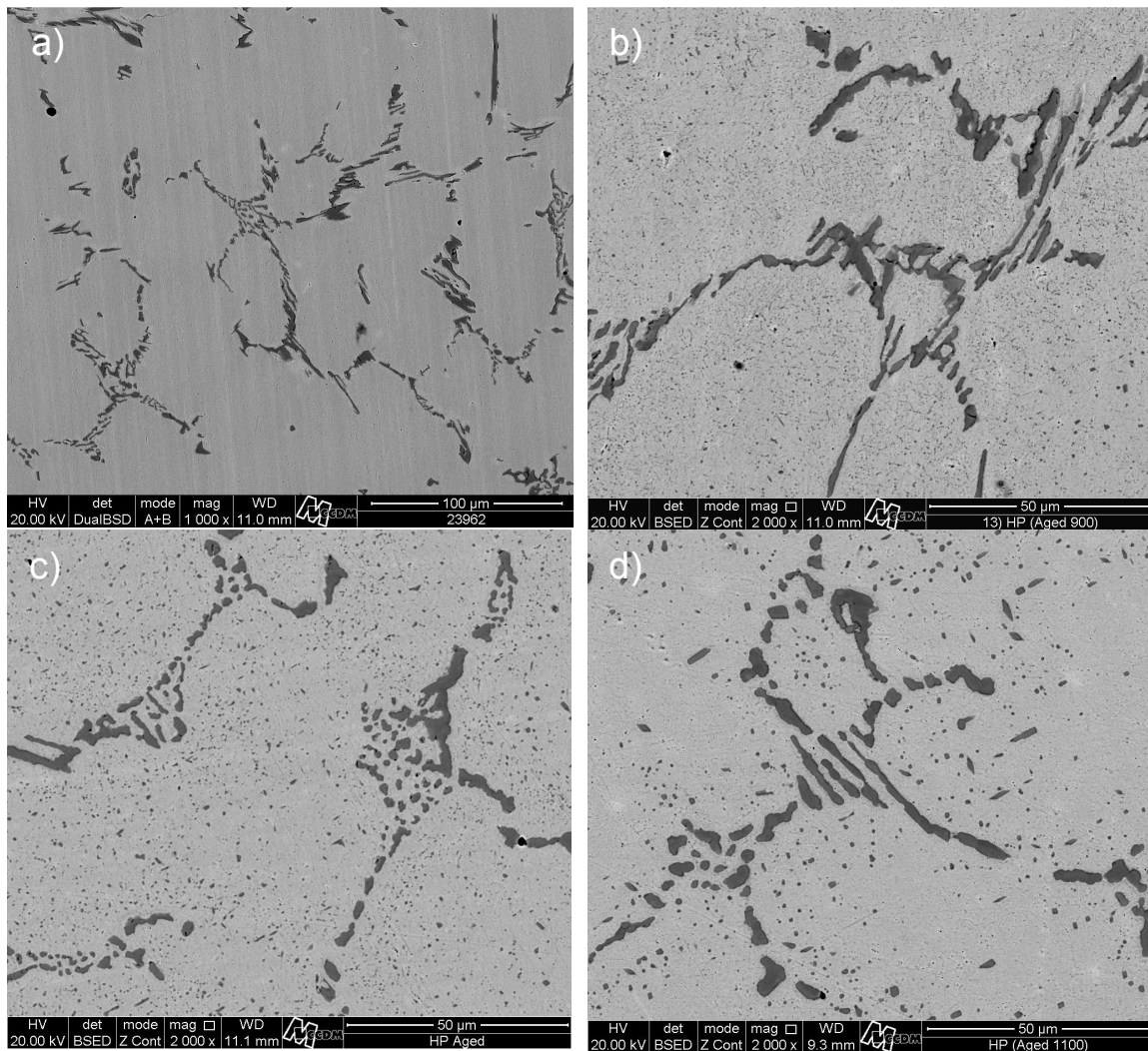


Figura 4.3 – Micrografia em MEV da liga HP no estado a) como fundido e após envelhecimento por 500 horas a 900, 1000, 1100 °C, b), c) e d), respectivamente. Figuras b), c) e d) possuem a mesma magnificação.

O resultado obtido na análise por EDS para a liga HP pode ser visto na tabela 4.3. Na condição como fundido é evidenciada a presença de carbonetos ricos em Cr, muito provável, com estequiometria M_7C_3 (onde M = metal, sendo principalmente Cr, Fe e Ni). O teor de Ni presente neste carboneto parece aumentar sob o efeito do envelhecimento.

A matriz possui composição rica em Fe, Ni e Cr. Para o tempo de envelhecimento estudado, ocorre um decréscimo na concentração de Cr com o aumento da temperatura de envelhecimento.

Na matriz, o aumento do teor de C após o envelhecimento, provavelmente, se deve ao volume de interação do feixe estar também levando em conta precipitados intradendríticos.

Tabela 4.3 – Resultado do EDS para a liga HP na condição como fundida e envelhecida por 500 horas a 900, 1000 e 1100 °C.

			C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe
Fase contraste escuro	Como fundida	%p.	7,9	0,05	0,9	76,6	2,5	11,6
		± %p.	0,4	0,04	0,2	0,4	0,1	0,2
		%at.	27,4	0,08	0,7	61,2	1,8	8,6
	Envelhecida (900 °C / 500 h)	%p.	6,8	0,11	0,8	70,8	8,0	13,5
		± %p.	0,3	0,05	0,2	0,3	0,2	0,2
		%at.	24,2	0,17	0,6	58,7	5,9	10,4
	Envelhecida (1000 °C / 500 h)	%p.	7,3	0,04	0,9	75,5	4,9	11,4
		± %p.	0,3	0,04	0,1	0,3	0,1	0,1
		%at.	25,6	0,06	0,7	61,5	3,5	8,7
	Envelhecida (1100 °C / 500 h)	%p.	6,9	0,04	0,9	72,8	5,7	13,7
		± %p.	0,3	0,04	0,1	0,3	0,1	0,2
		%at.	24,7	0,06	0,7	60,0	4,1	10,5
Matriz	Como fundida	%p.	1,0	0,7	0,8	23,3	36,2	37,9
		± %p.	0,3	0,06	0,1	0,2	0,3	0,2
		%at.	4,5	1,3	0,8	24,0	33,0	36,3
	Envelhecida (900 °C / 500 h)	%p.	2,0	0,8	1,0	22,8	35,6	37,8
		± %p.	0,3	0,06	0,1	0,2	0,3	0,2
		%at.	8,7	1,4	0,9	22,6	31,4	35,0
	Envelhecida (1000 °C / 500 h)	%p.	1,6	1,0	0,9	20,8	37,0	38,7
		± %p.	0,2	0,06	0,1	0,2	0,2	0,2
		%at.	7,0	1,9	0,8	21,0	33,0	36,3
	Envelhecida (1100 °C / 500 h)	%p.	1,5	0,9	0,9	20,4	37,6	38,6
		± %p.	0,2	0,05	0,1	0,2	0,2	0,2
		%at.	6,7	1,7	0,9	20,6	33,7	36,4

A adição de Nb na liga HP causa o aparecimento de carbonetos interdendríticos ricos em Nb (fase com contraste claro) que apresentam uma morfologia do tipo escrita chinesa, conforme visto na figura 4.4 a). Na liga HPNb os carbonetos eutéticos são formados por uma rede intercalada de carbonetos de Cr e Nb, homoganeamente distribuída na matriz austenítica dendrítica. Pode-se constatar um refinamento microestrutural causado pelo Nb, quando comparado com a liga HP sem a adição de Nb.

Na condição envelhecida a 900 °C, a quantidade de carbonetos precipitados na matriz é menor quando comparado com a liga HP sem Nb, contudo, estes precipitados aparentam ser mais refinados quando próximos aos carbonetos intergranulares e mais grosseiros quando mais próximos da região central da dendrita. Quando envelhecida a 1000 °C, os carbonetos

intradendríticos aumentam de tamanho e alguns apresentam morfologia acicular. Aumento do grau de engrossamento e ausência dos carbonetos intradendríticos com morfologia acicular pode ser verificado quando envelhecida a 1100 °C.

Sob o envelhecimento, os carbonetos de Nb interdendríticos se mostram estáveis, mantendo sua aparência e quantidade. Já os carbonetos de Cr interdendríticos aparentam espessamento e arredondamento de sua morfologia original.

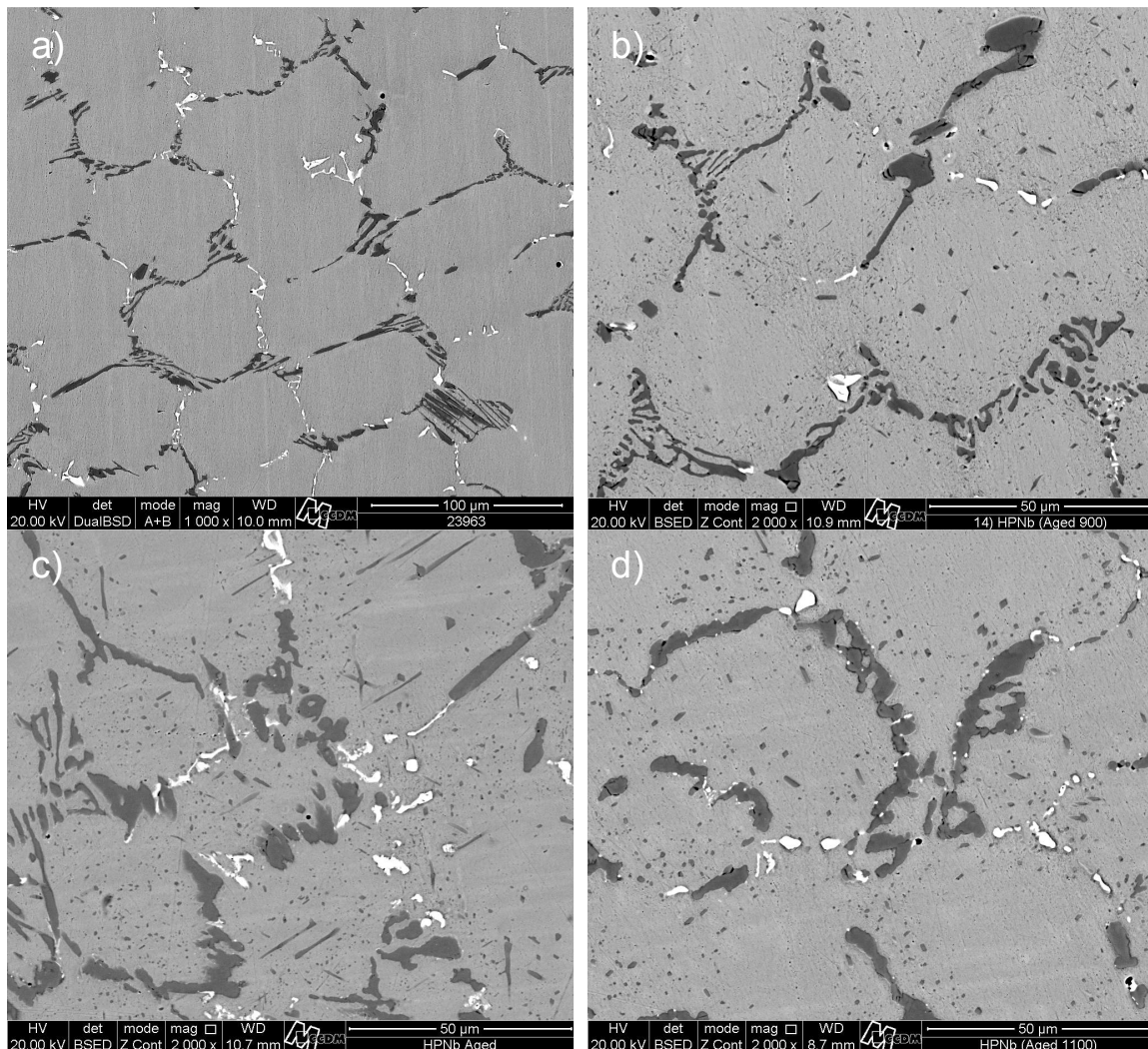


Figura 4.4 – Micrografia da liga HPNb no estado a) como fundida e após envelhecimento por 500 horas a 900, 1000, 1100 °C, b), c) e d), respectivamente. Figura a) possui ampliação diferente das demais.

A tabela 4.4 indica a composição química obtida para as fases e matriz da liga HPNb, nas condições investigadas.

O carboneto de Cr interdendríticos (contraste escuro), na condição como fundido, apresenta-se na forma M_7C_3 , e sob o efeito da temperatura transforma-se em $M_{23}C_6$. A quantidade de Ni e Fe presente neste carboneto aumentam com o envelhecimento.

O carboneto de Nb interdendrítico (contraste claro), na condição como fundido, se apresenta na forma MC, mantendo esta estequiometria quando envelhecido a 900 °C e temperaturas superiores.

Tabela 4.4 – Resultado do EDS para a liga HPNb na condição como fundida e envelhecida por 500 horas a 900, 1000 e 1100 °C.

			C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Nb
Fase contraste escuro	Como fundida	%p.	8,6	-	0,9	79,1	1,4	9,2	0,2
		± %p.	0,5	-	0,2	0,5	0,1	0,2	0,2
		%at.	29,2	-	0,7	62	1,0	6,7	0,1
	Envelhecida (900 °C / 500 h)	%p.	5,7	0,06	1,1	78,8	4,8	9,8	-
		± %p.	0,4	0,05	0,2	0,5	0,2	0,2	-
		%at.	21,0	0,09	0,9	66,8	3,6	7,8	-
	Envelhecida (1000 °C / 500 h)	%p.	5,5	0,05	0,8	75,6	6,2	11,9	-
		± %p.	0,4	0,05	0,2	0,4	0,2	0,2	-
		%at.	20,3	0,09	0,6	64,8	4,7	9,5	-
	Envelhecida (1100 °C / 500 h)	%p.	5,0	0,08	1,0	76,7	4,9	12,5	-
		± %p.	0,4	0,05	0,2	0,4	0,2	0,2	-
		%at.	18,9	0,1	0,8	66,5	3,8	10,1	-
Fase contraste claro	Como fundida	%p.	11,0	-	-	3,4	1,6	1,6	82,4
		± %p.	1,4	-	-	0,2	0,1	0,1	1,2
		%at.	47,6	-	-	3,4	1,4	1,5	46,1
	Envelhecida (900 °C / 500 h)	%p.	10,1	-	-	3,2	1,3	1,4	84,0
		± %p.	1,3	-	-	0,1	0,1	0,1	1,2
		%at.	45,4	-	-	3,3	1,2	1,3	48,7
	Envelhecida (1000 °C / 500 h)	%p.	4,6	-	0,2	6,1	2,5	2,4	84,3
		± %p.	1,4	-	0,1	0,2	0,2	0,1	1,3
		%at.	25,6	-	0,2	7,9	2,8	2,9	60,8
	Envelhecida (1100 °C / 500 h)	%p.	5,9	-	0,1	3,3	1,2	1,2	88,4
		± %p.	1,5	-	0,1	0,1	0,1	0,1	1,5
		%at.	31,5	-	0,1	4,1	1,3	1,4	61,6
Matriz	Como fundida	%p.	0,2	0,8	0,9	23,0	36,6	38,2	0,3
		± %p.	0,3	0,10	0,06	0,2	0,3	0,3	0,1
		%at.	1,0	1,6	0,91	24,3	34,3	37,7	0,2
	Envelhecida (900 °C / 500 h)	%p.	-	0,9	1,1	21,5	37,6	38,8	0,2
		± %p.	-	0,06	0,1	0,2	0,3	0,3	0,1
		%at.	-	1,9	1,1	22,9	35,6	38,6	0,1
	Envelhecida (1000 °C / 500 h)	%p.	0,2	1,0	1,0	21,3	38,0	38,8	0,2
		± %p.	0,4	0,06	0,1	0,2	0,3	0,3	0,1
		%at.	1,0	2,0	1,0	23,0	36,2	38,8	0,1
	Envelhecida (1100 °C / 500 h)	%p.	-	1,0	1,1	21,1	38,7	38,3	-
		± %p.	-	0,06	0,1	0,2	0,3	0,3	-
		%at.	-	2,0	1,1	22,6	36,7	38,2	-

A matriz da liga HPNb, se mantém quimicamente estável sob o efeito do envelhecimento, indicando pequeno decréscimo na concentração de Cr. A matriz também indica possuir pequena concentração de Nb em sua composição, provavelmente em solução sólida substitucional.

A adição de Ti na liga HPNb não resulta no aparecimento de uma nova fase, conforme visto na figura 4.5 a) que indica a liga na condição como fundida. Porém nota-se um aumento do grau de refinamento tanto das dendritas quanto dos carbonetos interdendríticos, quando comparado com as ligas HP e HPNb.

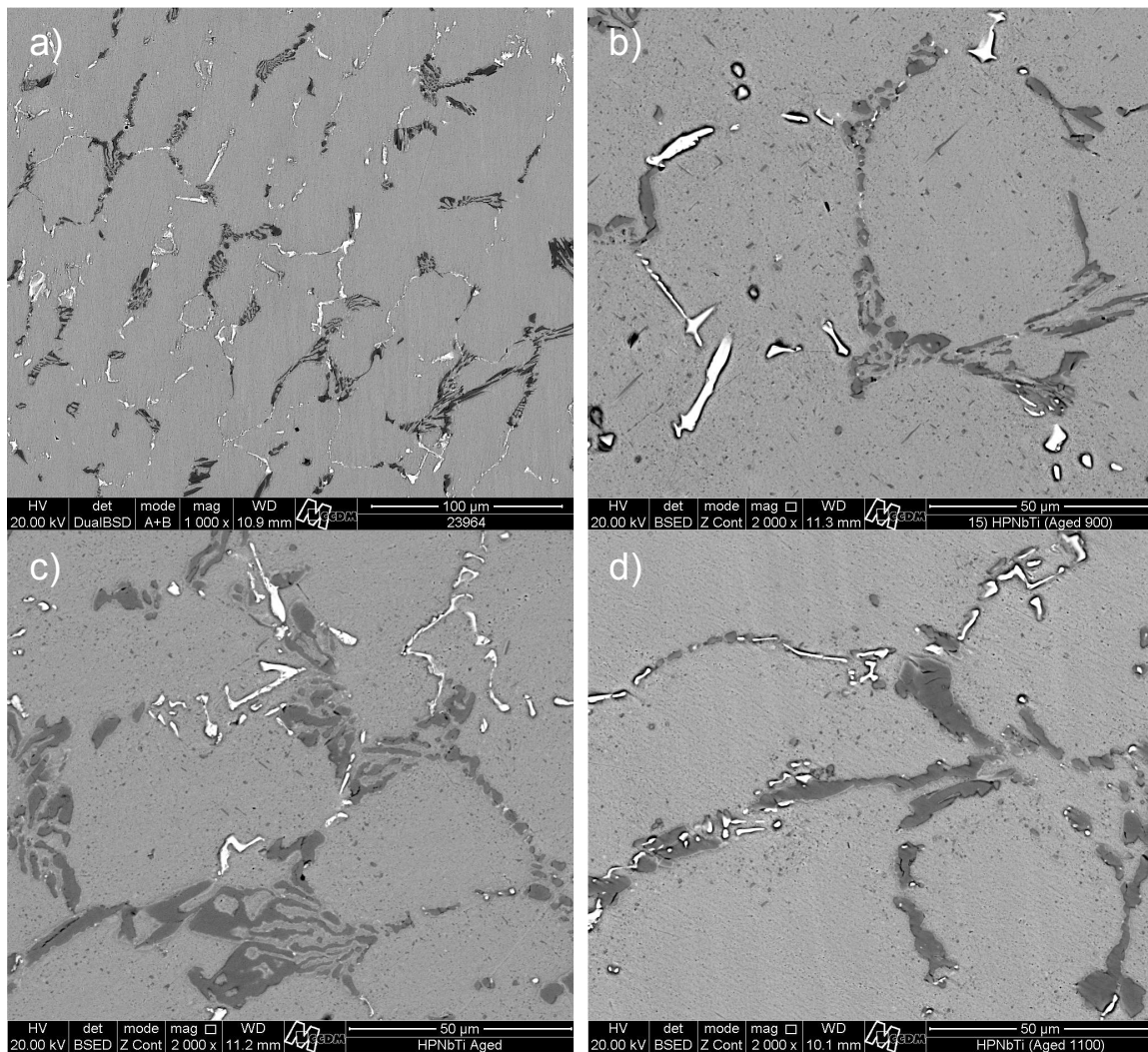


Figura 4.5 – Micrografia da liga HPNbTi no estado a) como fundida e após envelhecimento por 500 horas a 900, 1000, 1100 °C, b), c) e d), respectivamente. Figuras b), c) e d) possuem a mesma magnificação.

Após envelhecimento, a precipitação, a cinética de engrossamento e o coalescimento dos carbonetos intradendríticos são menores quando comparado com as ligas HP e HPNb.

Assim como na liga HP e HPNb, os carbonetos de Cr interdendríticos apresentam espessamento e arredondamento de sua morfologia no envelhecimento. Já os carbonetos de Nb interdendríticos se mostram estáveis, mantendo sua aparência e quantidade.

Os resultados da análise por EDS na micrografia da liga HPNbTi podem ser vistos na tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Resultado do EDS para a liga HPNbTi na condição como fundida e envelhecida por 500 horas a 900, 1000 e 1100 °C.

			C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Nb	Ti
Fase contraste escuro	Como fundida	%p.	7,6	-	1,0	79,6	1,5	9,8	0,2	0,1
		± %p.	0,4	-	0,2	0,5	0,1	0,2	0,1	0,05
		%at.	26,4	-	0,7	64,1	1,1	7,3	0,1	0,1
	Envelhecida (900 °C / 500 h)	%p.	5,3	0,04	0,97	79,5	3,9	10,0	0,3	0,05
		± %p.	0,5	0,05	0,2	0,5	0,1	0,2	0,1	0,04
		%at.	19,8	0,06	0,8	68,3	3,0	8,0	0,1	0,05
	Envelhecida (1000 °C / 500 h)	%p.	4,9	-	0,8	79,6	4,8	10,1	0,3	0,07
		± %p.	0,5	-	0,2	0,5	0,2	0,2	0,1	0,05
		%at.	18,5	-	0,7	69,1	3,7	8,2	0,2	0,07
	Envelhecida (1100 °C / 500 h)	%p.	6,0	0,01	0,8	75,7	5,1	12,5	-	0,07
		± %p.	0,5	0,05	0,2	0,5	0,2	0,2	-	0,05
		%at.	22,0	0,02	0,7	63,8	3,8	9,8	-	0,07
Fase contraste claro	Como fundida	%p.	13,6	-	-	3,6	2,4	2,6	65,1	12,3
		± %p.	0,9	-	-	0,1	0,1	0,1	0,7	0,2
		%at.	50,1	-	-	3,0	1,8	2,1	31,1	11,4
	Envelhecida (900 °C / 500 h)	%p.	14,5	-	0,07	3,0	1,1	1,2	71,6	8,6
		± %p.	1,0	-	0,08	0,1	0,1	0,09	0,9	0,2
		%at.	53,6	-	0,06	2,6	0,8	0,97	34,1	7,9
	Envelhecida (1000 °C / 500 h)	%p.	14,0	0,06	-	5,4	2,0	2,4	61,1	14,9
		± %p.	1,0	0,04	-	0,1	0,1	0,1	0,7	0,2
		%at.	50,3	0,09	-	4,5	1,5	1,9	28,3	13,4
	Envelhecida (1100 °C / 500 h)	%p.	15,0	0,05	0,2	4,1	2,8	3,3	62,0	12,7
		± %p.	0,9	0,05	0,08	0,1	0,1	0,1	0,7	0,2
		%at.	52,7	0,08	0,1	3,3	2,0	2,5	28,1	11,2
Matriz	Como fundida	%p.	0,4	0,8	0,9	23,0	36,1	38,7	0,2	0,1
		± %p.	0,3	0,06	0,1	0,2	0,3	0,3	0,1	0,05
		%at.	1,7	1,5	0,9	24,2	33,7	38,0	0,1	0,1
	Envelhecida (900 °C / 500 h)	%p.	0,3	1,0	1,0	22,2	36,8	38,4	0,3	0,01
		± %p.	0,4	0,06	0,1	0,2	0,3	0,3	0,2	0,05
		%at.	1,3	2,0	1,0	23,4	34,4	37,8	0,2	0,01
	Envelhecida (1000 °C / 500 h)	%p.	0,1	1,0	1,0	21,8	37,8	38,4	0,1	0,1
		± %p.	0,4	0,06	0,1	0,2	0,3	0,3	0,1	0,05
		%at.	0,4	1,9	1,0	23,3	35,8	38,2	0,04	0,1
	Envelhecida (1100 °C / 500 h)	%p.	-	1,1	0,9	21,3	37,9	38,7	0,1	0,06
		± %p.	-	0,07	0,1	0,2	0,3	0,3	0,1	0,05
		%at.	-	2,2	0,9	22,8	36,0	38,7	0,08	0,07

Na condição como fundida, o carboneto de Cr interdendrítico apresenta composição do tipo M_7C_3 , onde, após envelhecimento esse se transforma em $M_{23}C_6$. Nesta transformação ocorre o aumento dos teores de Ni e Fe na composição do carboneto.

Na sua maioria, o Ti adicionado na liga se mostra presente na composição do carboneto de Nb interdendrítico, com composição do tipo MC. Essa composição se mostra estável sob o efeito do envelhecimento.

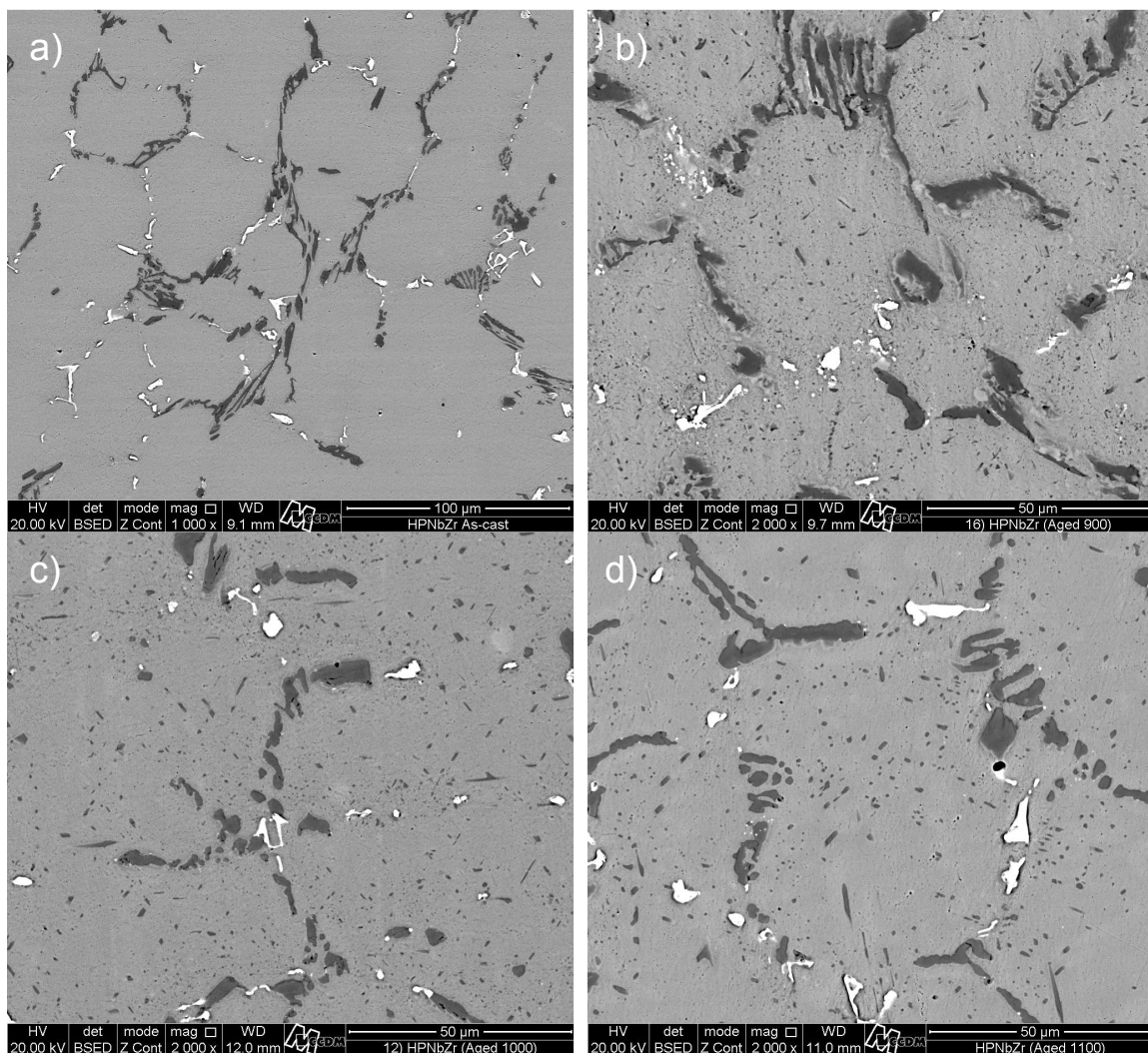


Figura 4.6 – Micrografia da liga HPNbZr no estado a) como fundida e após envelhecimento por 500 horas a 900, 1000, 1100 °C, b), c) e d), respectivamente. Figura a) possui ampliação diferente das demais.

Exceto por uma pequena tendência de redução da concentração de Cr, a matriz da liga HPNbTi não sofre variação composicional quando envelhecida nas temperaturas investigadas.

Nenhuma nova fase é encontrada com a adição de Zr na liga HPNb. Na condição como fundida, a adição de Zr resulta em uma maior fragmentação do carboneto de Cr interdendrítico, conforme visto na figura 4.6 a). Com o envelhecimento ocorre o espessamento deste carboneto. O carboneto de Nb interdendrítico mantém sua morfologia estável durante o envelhecimento.

Nos carbonetos intradendríticos, a adição de Zr parece não influenciar sua precipitação, engrossamento e coalescimento, se comportando como na liga HPNb sem Zr.

A tabela 4.6 mostra o resultado para o EDS da liga HPNbZr, nas 04 condições avaliadas.

Novamente é vista a transformação dos carbonetos de Cr interdendríticos de M_7C_3 para $M_{23}C_6$ no intervalo de temperaturas avaliadas. Também nota-se a tendência de aumento nas concentrações de Ni e Fe nesta transformação.

Em sua maioria, o Zr adicionado encontra-se presente no carboneto de Nb interdendrítico, com composição do tipo MC. Esse se mostra estável sob o efeito do envelhecimento.

A matriz da liga HPNbZr também apresenta leve tendência na redução do teor de Cr quando exposta ao calor.

Avaliando os resultados apresentados acima, nas 04 ligas os carbonetos interdendríticos M_7C_3 , presentes na condição como fundido, possuem composições químicas muito similares. Nas ligas HPNb, HPNbTi e HPNbZr esses se transformaram em $M_{23}C_6$ durante o envelhecimento nas temperaturas ensaiadas. O mesmo não parece ter ocorrido na liga HP, onde a transformação de M_7C_3 para $M_{23}C_6$ é marcada pelo aumento da concentração de Ni e Fe no carboneto.

Tabela 4.6 – Resultado do EDS para a liga HPNbZr na condição como fundida e envelhecida por 500 horas a 900, 1000 e 1100 °C.

			C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Nb	Zr
Fase contraste escuro	Como fundida	%p.	8,3	0,08	0,9	78,7	1,8	10,0	0,3	0,01
		± %p.	0,4	0,05	0,2	0,5	0,1	0,2	0,2	0,2
		%at.	28,3	0,1	0,7	62,2	1,2	7,4	0,1	-
	Envelhecida (900 °C / 500 h)	%p.	5,9	0,1	0,9	74,3	6,6	12,2	0,08	-
		± %p.	0,4	0,05	0,2	0,5	0,2	0,2	0,2	-
		%at.	21,7	0,2	0,7	62,9	5,0	9,6	0,04	-
	Envelhecida (1000 °C / 500 h)	%p.	5,7	0,03	0,7	77,4	5,2	11,2	0,03	-
		± %p.	0,4	0,05	0,2	0,5	0,2	0,2	0,2	-
		%at.	20,9	0,05	0,6	65,8	3,9	8,8	0,01	-
Envelhecida (1100 °C / 500 h)	%p.	6,2	0,07	0,8	74,6	5,3	13,2	-	-	
	± %p.	0,4	0,05	0,2	0,4	0,2	0,2	-	-	
	%at.	22,6	0,1	0,7	62,5	3,9	10,3	-	-	
Fase contraste claro	Como fundida	%p.	11,7	0,05	0,2	5,9	2,2	2,2	80,7	-
		± %p.	1,2	0,05	0,1	0,1	0,2	0,1	1,2	-
		%at.	48,5	0,09	0,2	5,7	1,9	2,0	43,3	-
	Envelhecida (900 °C / 500 h)	%p.	9,3	0,06	0,05	3,2	1,4	1,6	80,3	4,0
		± %p.	1,4	0,05	0,09	0,1	0,1	0,1	1,3	0,4
		%at.	43,1	0,12	0,05	3,4	1,3	1,6	47,9	2,5
	Envelhecida (1000 °C / 500 h)	%p.	5,5	0,05	0,1	4,6	2,3	2,8	70,9	13,7
		± %p.	1,5	0,06	0,1	0,2	0,2	0,1	1,2	0,5
		%at.	29,4	0,12	0,2	5,8	2,5	3,2	49,2	9,7
Envelhecida (1100 °C / 500 h)	%p.	8,9	-	0,2	3,0	1,4	1,6	85,0	0,01	
	± %p.	1,4	-	0,1	0,1	0,1	0,1	1,4	0,4	
	%at.	42,0	-	0,2	3,2	1,3	1,6	51,7	0,01	
Matriz	Como fundida	%p.	0,4	0,9	0,9	22,5	36,7	38,5	0,2	-
		± %p.	0,3	0,06	0,1	0,2	0,3	0,3	0,2	-
		%at.	1,9	1,7	0,9	23,6	34,1	37,6	0,1	-
	Envelhecida (900 °C / 500 h)	%p.	-	1,0	1,1	20,6	37,8	39,5	0,3	0,3
		± %p.	-	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2
		%at.	-	2,1	1,1	22,4	36,4	40,1	0,2	0,2
	Envelhecida (1000 °C / 500 h)	%p.	-	1,1	1,1	21,4	37,8	39,0	0,08	0,1
		± %p.	-	0,07	0,1	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2
		%at.	-	2,2	1,1	23,3	36,4	39,5	0,05	0,1
	Envelhecida (1100 °C / 500 h)	%p.	-	1,2	1,0	20,9	38,5	39,0	-	-
		± %p.	-	0,06	0,1	0,2	0,3	0,3	-	-
		%at.	-	2,4	1,0	22,6	36,8	39,1	-	-

A adição de Nb origina carbonetos de Nb interdendríticos do tipo MC. Quando adicionado os elementos Ti e Zr, estes se encontram na composição do carboneto de Nb. Nas ligas HPNbTi e HPNbZr os carbonetos MC se mantêm estáveis durante o envelhecimento nas temperaturas testadas.

Com a adição dos elementos modificantes na liga HP, a precipitação dos carbonetos intradendríticos $M_{23}C_6$, formados durante tratamento térmico de envelhecimento, se torna mais concentrada a regiões próximas aos carbonetos interdendríticos. Com a adição de Ti, a redução de precipitados intradendríticos é notória.

Para as 04 ligas investigadas, a matriz apresentou tendência de redução do teor de Cr durante o processo de envelhecimento nas temperaturas testadas. Os elementos adicionados apresentam-se em teores residuais na composição da matriz, estando muito provavelmente em solução sólida substitucional.

Com o objetivo de avaliar o refinamento e posterior engrossamento dos carbonetos, a tabela 4.7 quantifica a fração superficial e a área média dos carbonetos inter e intradendríticos presentes nas 04 ligas investigadas e nas 04 condições analisadas. O valor indicado entre parênteses refere-se ao desvio padrão encontrado para a medida.

Tabela 4.7 – Fração superficial e área média dos carbonetos encontrados nas 04 ligas e condições investigadas.

Liga	Condição	Carboneto rico em Cr (Interdendrítico)		Carboneto rico em Cr (Intradendrítico)		Carboneto rico em Nb (Interdendrítico)	
		Fração superficial (%)	Área média (μm^2)	Fração superficial (%)	Área média (μm^2)	Fração superficial (%)	Área média (μm^2)
HP	Como fundida	5,9 (0,2)	18 (3,6)	-	-	-	-
	Envelhecido (900 °C / 500 h)	6,4 (0,4)	21,8 (4,5)	2,3 (0,6)	0,25 (0,05)	-	-
	Envelhecido (1000 °C / 500 h)	5,4 (0,9)	11,2 (3,6)	3,3 (0,3)	0,33 (0,05)	-	-
	Envelhecido (1100 °C / 500 h)	7,0 (0,7)	25,8 (5,9)	3,1 (0,4)	0,8 (0,08)	-	-
HPNb	Como fundida	5,6 (0,2)	17 (5,8)	-	-	0,9 (0,1)	2,8 (0,3)
	Envelhecido (900 °C / 500 h)	6,2 (0,9)	24,9 (3,8)	3,2 (0,6)	0,38 (0,02)	0,8 (0,2)	2,2 (0,4)
	Envelhecido (1000 °C / 500 h)	8,1 (0,5)	33,5 (7,8)	4,3 (0,2)	0,44 (0,02)	1,2 (0,4)	2,5 (1,2)
	Envelhecido (1100 °C / 500 h)	7,5 (1,0)	34,7 (7,4)	3,5 (0,5)	0,58 (0,05)	1,3 (0,2)	1,2 (0,5)
HPNbTi	Como fundida	4,7 (0,2)	7,3 (0,3)	-	-	1,5 (0,2)	1,2 (0,2)
	Envelhecido (900 °C / 500 h)	5,8 (0,9)	17,8 (2,2)	2,2 (0,6)	0,32 (0,04)	1,0 (0,2)	2,3 (0,7)
	Envelhecido (1000 °C / 500 h)	8,0 (1,2)	16,6 (0,2)	2,4 (0,6)	0,31 (0,06)	1,3 (0,2)	1,5 (0,2)
	Envelhecido (1100 °C / 500 h)	8,5 (0,9)	22,1 (2,9)	2,0 (0,6)	0,27 (0,06)	1,2 (0,3)	0,9 (0,3)
HPNbZr	Como fundida	5,9 (0,3)	13,4 (5,0)	-	-	1,2 (0,1)	2,7 (0,4)
	Envelhecido (900 °C / 500 h)	9,4 (1,2)	43,6 (2,3)	4,2 (0,4)	0,41 (0,05)	1,2 (0,2)	1,5 (0,2)
	Envelhecido (1000 °C / 500 h)	7,8 (1,7)	34,6 (5,3)	3,8 (0,3)	0,46 (0,04)	1,2 (0,2)	2,6 (0,6)
	Envelhecido (1100 °C / 500 h)	6,7 (0,3)	29,6 (6,7)	3,3 (0,2)	0,66 (0,05)	1,3 (0,2)	1,8 (0,5)

Para melhor avaliar a tabela acima, seus resultados foram retrabalhados e apresentados nas figuras 4.7 e 4.8.

Na figura 4.7 esta apresentada a fração superficial de cada carboneto presente em cada uma das ligas nas 04 condições avaliadas.

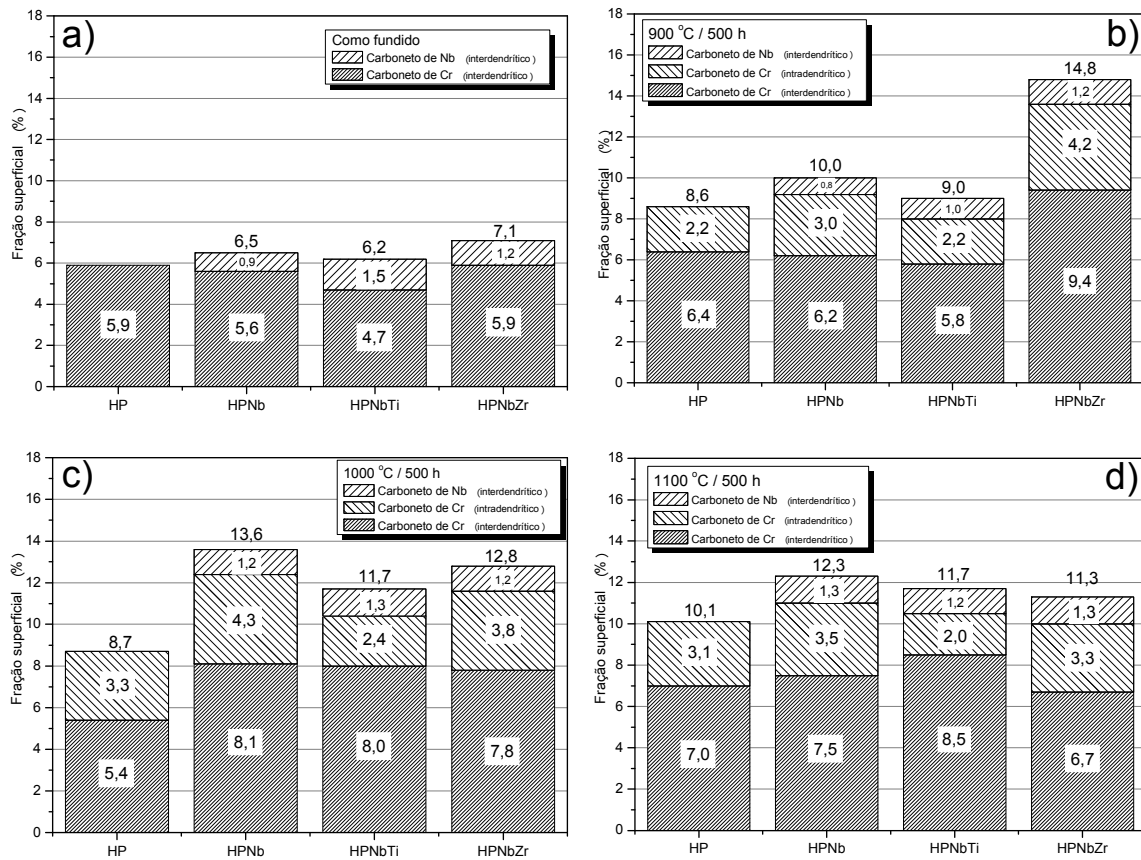


Figura 4.7 – Fração superficial dos carbonetos presentes nas ligas investigadas nas condições a) como fundida, e envelhecidas por 500 horas a b) 900 °C, c) 1000 °C e d) 1100 °C.

Após esta análise foi possível confirmar que a fração superficial dos carbonetos de Cr interdendríticos aumenta com a temperatura de envelhecimento, que a fração superficial do carboneto de Nb tende a ser constante e que a adição conjunta de Nb e Ti na liga HP resulta em menores frações superficiais dos carbonetos de Cr intradendríticos.

A variação da área média dos carbonetos de Cr interdendríticos e intradendríticos presentes em cada uma das ligas com a temperatura é mostrada na figura 4.8.

A adição conjunta de Nb e Ti na liga HP causa refinamento do carboneto de Cr interdendrítico e diminui a precipitação de carbonetos de Cr

intradendríticos. A cinética de engrossamento destes carbonetos também é diminuída.

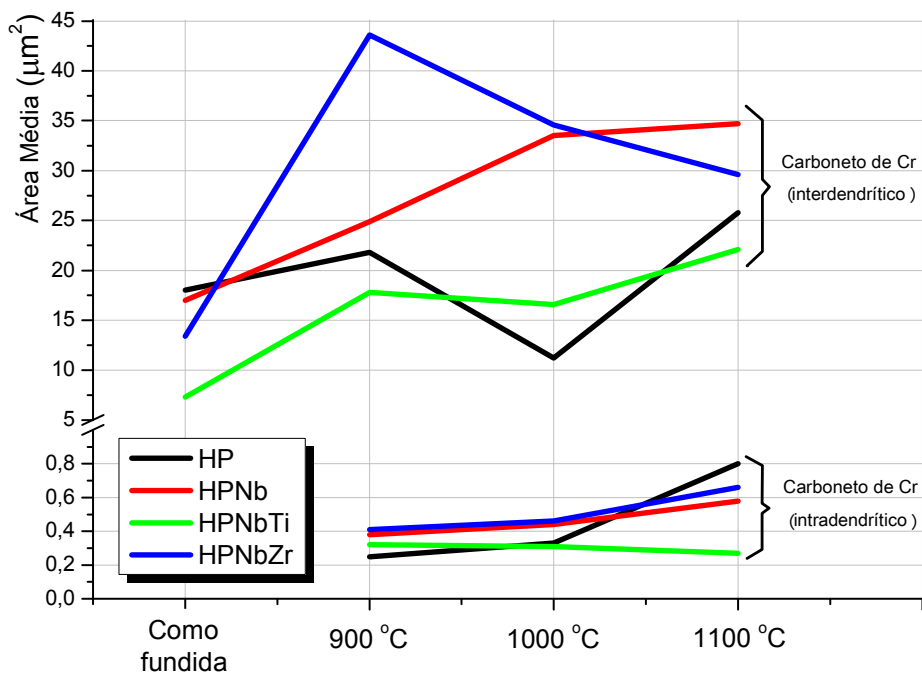


Figura 4.8 – Variação da área média dos carbonetos inter e intradendríticos com a temperatura.

A tabela 4.8 apresenta o resultado da análise do refino da microestrutura realizado através da medição do espaçamento secundário interdendrítico (λ_2).

Tabela 4.8 – Espaçamento médio entre braços dendríticos secundários.

	HP (μm)	HPNb (μm)	HPNbTi (μm)	HPNbZr (μm)
λ_2 médio	46,3	35,8	29,9	38,8
Desvio padrão	4,3	4,0	4,3	7,3

Pelo resultado acima, a adição dos elementos modificantes Nb, NbZr e NbTi aumentam o refino da dendrita.

4.5 Difração de raios x dos precipitados extraídos

A figura 4.9 mostra os difratogramas obtidos para a liga HP na condição envelhecida por 500 horas a 900, 1000 e 1100 °C. Não foi possível obter o difratograma para a liga HP na condição como fundida devido a problemas durante a preparação da amostra.

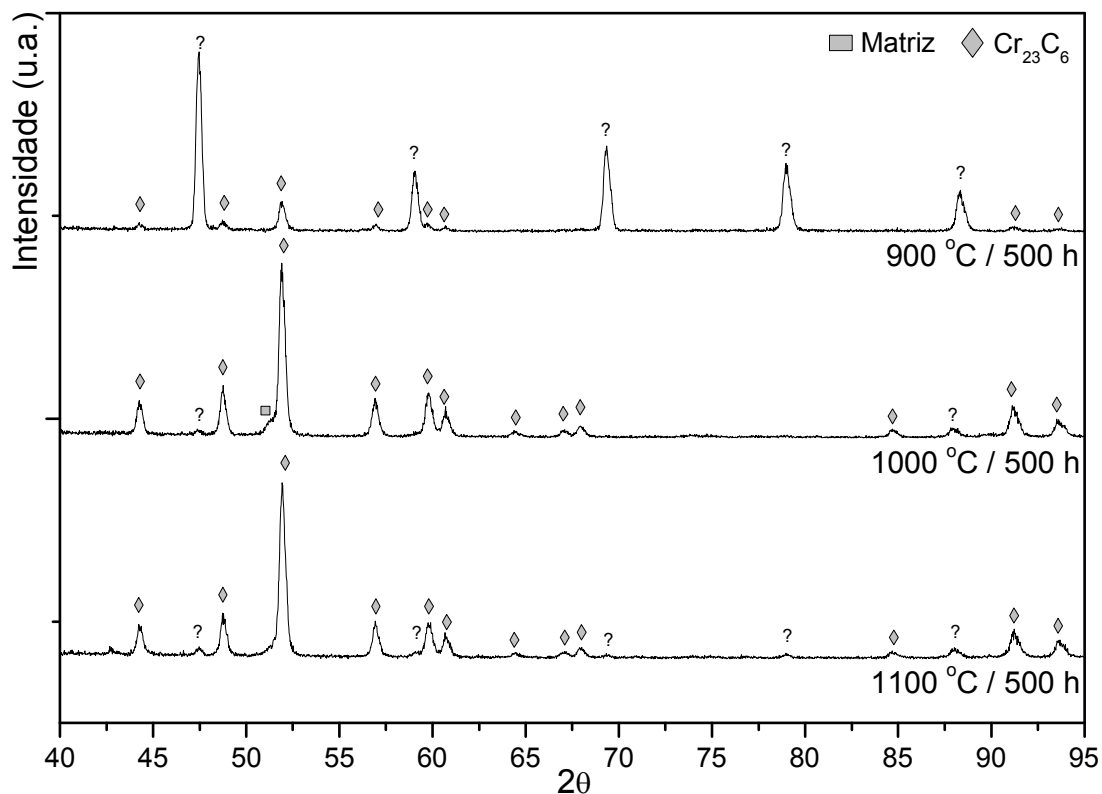


Figura 4.9 – Difratogramas obtidos para a liga HP.

Foi possível identificar todos os picos presentes. Na liga HP, nas três condições acima, os carbonetos presentes foram identificados como sendo Cr₂₃C₆.

Os picos marcados com um ponto de interrogação (?) foram identificados como sendo KCl. Esses aparecem em maior (900 °C) ou menor

(1000 e 1100 °C) intensidade nos difratogramas. KCl foi um dos reagentes utilizados na dissolução da matriz e possivelmente se manteve como resíduo durante a filtragem. Exceto por isso, a dissolução se mostrou eficiente, pois praticamente não se detectou a presença da matriz austenítica.

Os difratogramas obtidos para a liga HPNb são apresentados na figura 4.10.

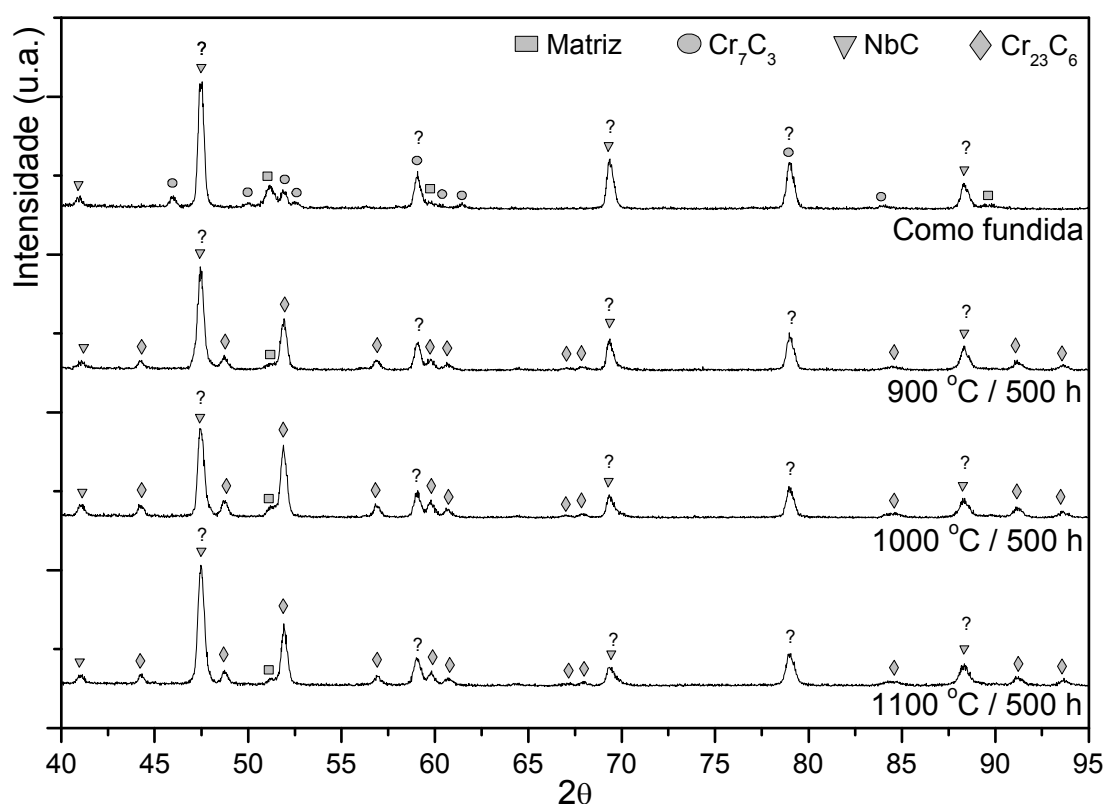


Figura 4.10 – Difratogramas obtidos para a liga HPNb.

Na condição como fundida os carbonetos presente são do tipo Cr_7C_3 e NbC. Após envelhecimento nas condições acima, os carbonetos foram identificados como Cr_{23}C_6 e NbC. A presença do composto KCl também é indicada nos difratogramas. Em alguns casos este tem seus picos covoluídos com outras fases. Pequena presença da matriz também é identificada.

A figura 4.11 apresenta os difratogramas para a liga HPNbTi.

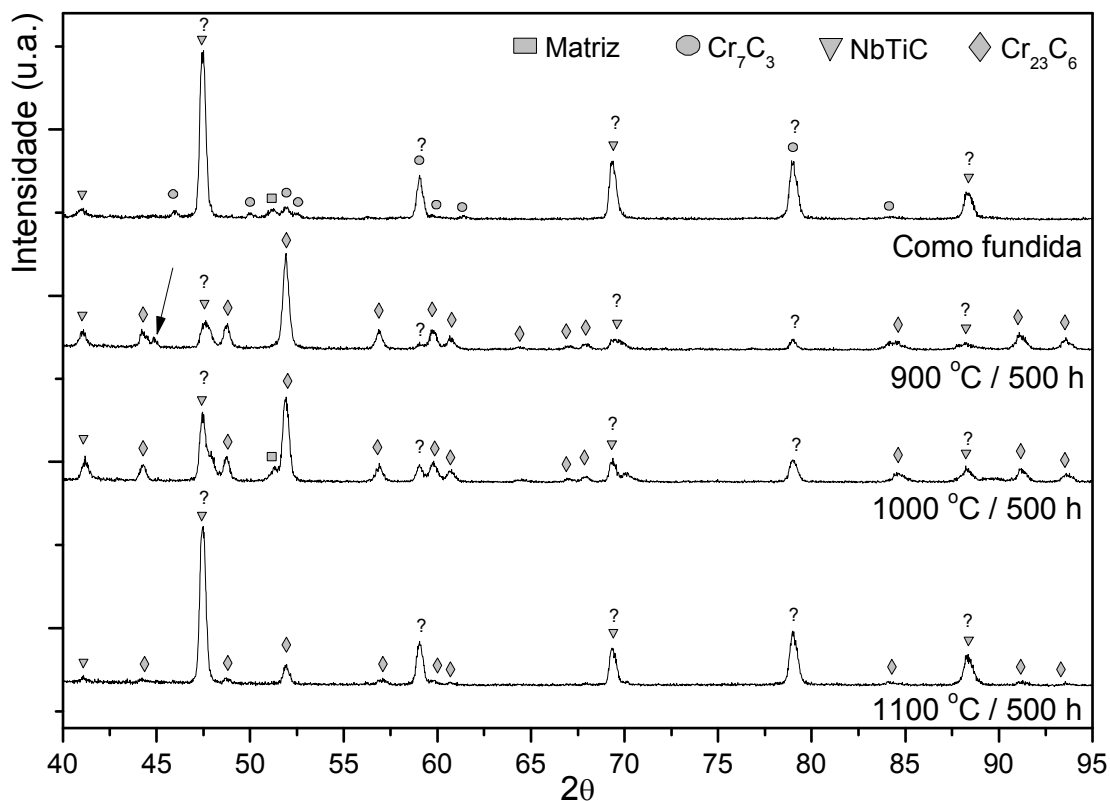


Figura 4.11 – Difratomogramas obtidos para a liga HPNbTi.

De forma semelhante, na condição como fundida, a liga HPNbTi apresenta carbonetos do tipo NbTiC e Cr_7C_3 , sendo este transformado em $M_{23}C_6$ durante o processo de envelhecimento. A seta no difratograma para a condição envelhecida a 900 °C por 500 horas, indica o único pico onde não foi possível identificação.

Na figura 4.12 estão presentes os difratogramas obtidos para a liga HPNbZr, nas 04 condições investigadas.

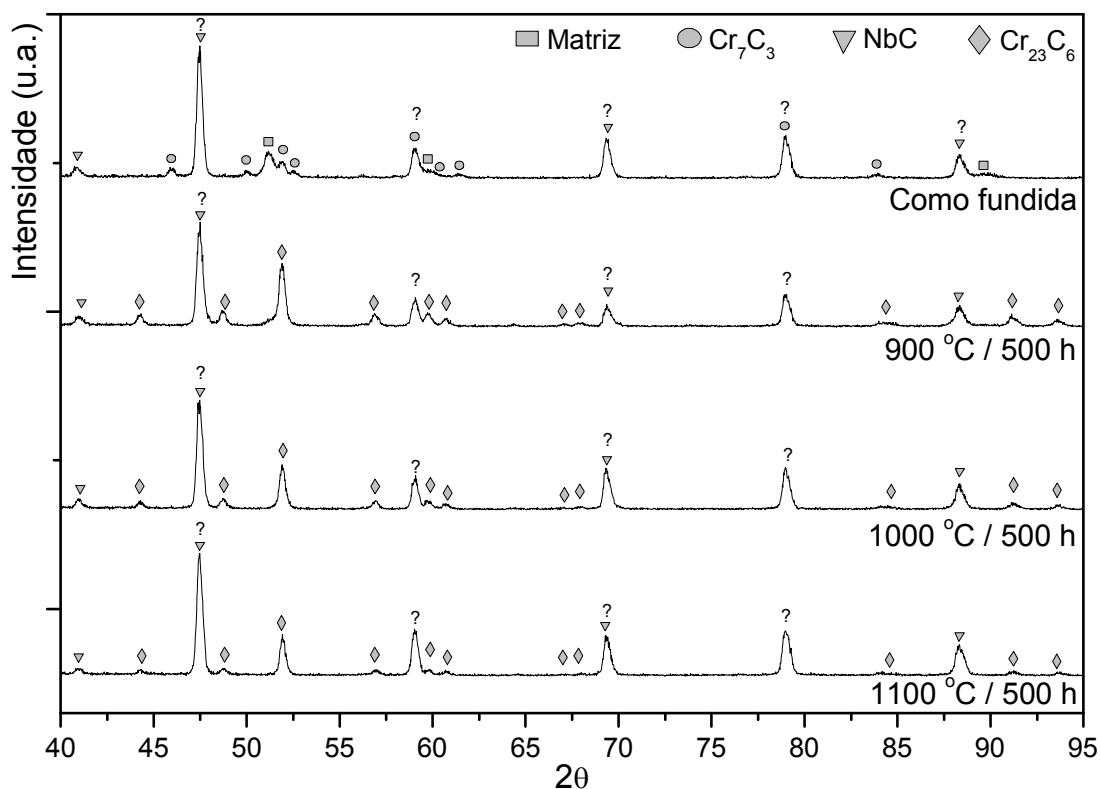


Figura 4.12 – Difratogramas obtidos para a liga HPNbZr.

Não se encontrou ficha catalográfica para possível carboneto do tipo NbZrC. Porém boa correlação foi obtida com o uso do carboneto NbC. Assim, a liga HPNbZr na condição como fundida apresenta os carbonetos Cr_7C_3 e NbC. Semelhante as demais ligas, durante o envelhecimento, houve a transformação dos carbonetos Cr_7C_3 em Cr_{23}C_6 .

A tabela 4.9 resume os carbonetos identificados nas 04 ligas nos difratogramas apresentados.

Tabela 4.9 – Fases identificadas nos difratogramas.

Liga	Condição			
	Como fundida	900 °C / 500 h	1000 °C / 500 h	1100 °C / 500 h
HP	Cr_7C_3	Cr_{23}C_6	Cr_{23}C_6	Cr_{23}C_6
HPNb	Cr_7C_3 , NbC	Cr_{23}C_6 , NbC	Cr_{23}C_6 , NbC	Cr_{23}C_6 , NbC
HPNbTi	Cr_7C_3 , NbTiC	Cr_{23}C_6 , NbTiC	Cr_{23}C_6 , NbTiC	Cr_{23}C_6 , NbTiC
HPNbZr	Cr_7C_3 , Nb(Zr)C	Cr_{23}C_6 , Nb(Zr)C	Cr_{23}C_6 , Nb(Zr)C	Cr_{23}C_6 , Nb(Zr)C

Assim, para as quatro ligas investigadas, todos os carbonetos de Cr formados durante a solidificação são do tipo M_7C_3 , e esses se transformam em $M_{23}C_6$ quando envelhecidos, ocorrendo também a precipitação intradendrítica de $M_{23}C_6$.

Em nenhum dos difratogramas identificou-se a presença da fase G, ou de qualquer outro composto intermetálico.

A tabela 4.10 reúne as informações das fichas catalográficas que foram indicadas como compatíveis com as fases presentes.

Tabela 4.10 – Informações das fichas catalográficas indicadas.

Nome	Fórmula	Estrutura	Parâmetro da célula (Å)	Volume da célula (Å ³)	Qualidade	Referência ICDD*
Carboneto de Cr	Cr_7C_3	Ortorrômbica	a = 7,0149 b = 12,153 c = 4,532	386,36	* (Excellent)	00-036-1482
Carboneto de Cr	$Cr_{23}C_6$	Cúbica	a = 10,65	1207,95	C (Calculated)	00-071-0552
Carboneto de Nb	NbC	Cúbica	a = 4,4698	89,3	* (Excellent)	00-038-1364
Carboneto de Nb Ti	(Nb,Ti)C	Cúbica	a = 4,427	86,76	B (None)	00-047-1418

* ICDD – International Centre for Diffraction Data

Na tabela 4.11 o resultado obtido na quantificação das fases extraídas foi indicado.

Com a utilização do programa de análise dos difratogramas, os valores abaixo estão corrigidos, desconsiderando a parcela (em peso) referente ao composto KCl presente.

Tabela 4.11 – Quantificação após ataque seletivo da matriz (%p.).

	HP	HPNb	HPNbTi	HPNbZr
Como fundido	11,9	11,1	7,9	8,8
Envelhecido (900 °C / 500 h)	7,1	12,5	10,5	11,7
Envelhecido (1000 °C / 500 h)	14,6	10,5	10,7	11,5
Envelhecido (1100 °C / 500 h)	18,6	13,9	8,6	14,0

Os valores acima não podem ser tomados como absolutos, porém indicam uma menor, formação, precipitação e cinética de espessamento dos carbonetos com a adição de Nb, NbZr e NbTi, nesta ordem.

Os baixos valores obtidos para as ligas HP e HPNbTi, nas condições envelhecidas a 900 °C e 1100 °C, respectivamente, provavelmente são devido aos precipitados intradendríticos serem mais refinados nessas condições e ficarem retidos em menor quantidade na filtragem.

4.6 Ensaios de tração à temperaturas elevadas

As figuras 4.13 a), b) e c) apresentam as curvas de tensão real versus deformação real, para as temperaturas de 900, 1000 e 1100 °C, respectivamente, nos 03 níveis de taxa de deformação e para as 04 ligas investigadas, na condição como fundida.

Nota-se que nas temperaturas em que os ensaios foram realizados a variação da taxa de deformação resultou em variações significativas em todas as ligas abordadas. É nítida a diminuição da resistência das ligas com a diminuição da taxa de deformação.

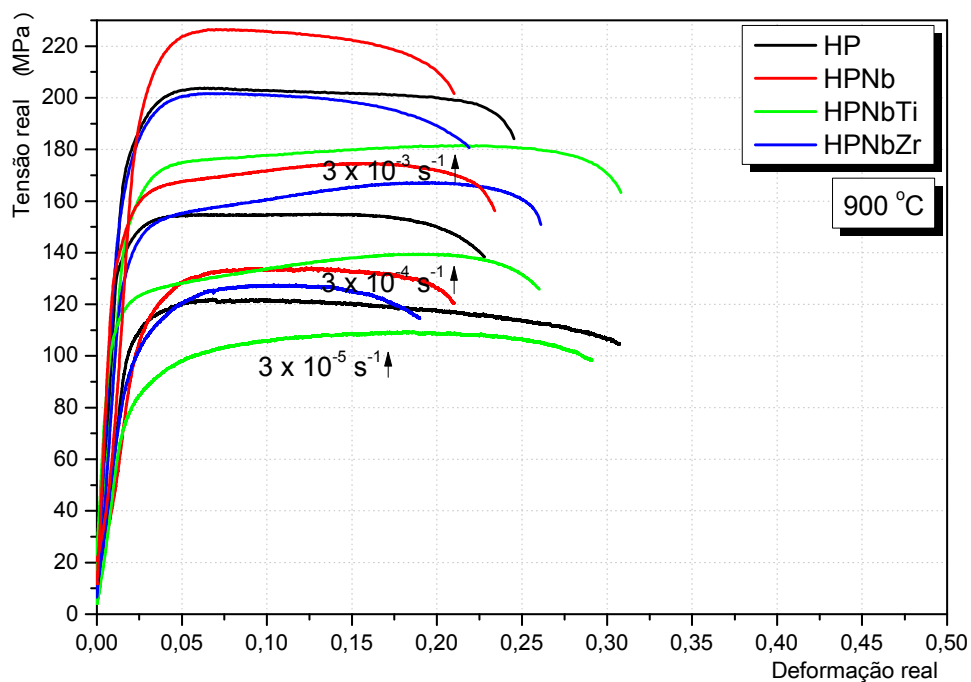


Figura 4.13 – a) Tensão real versus deformação real a 900 °C.

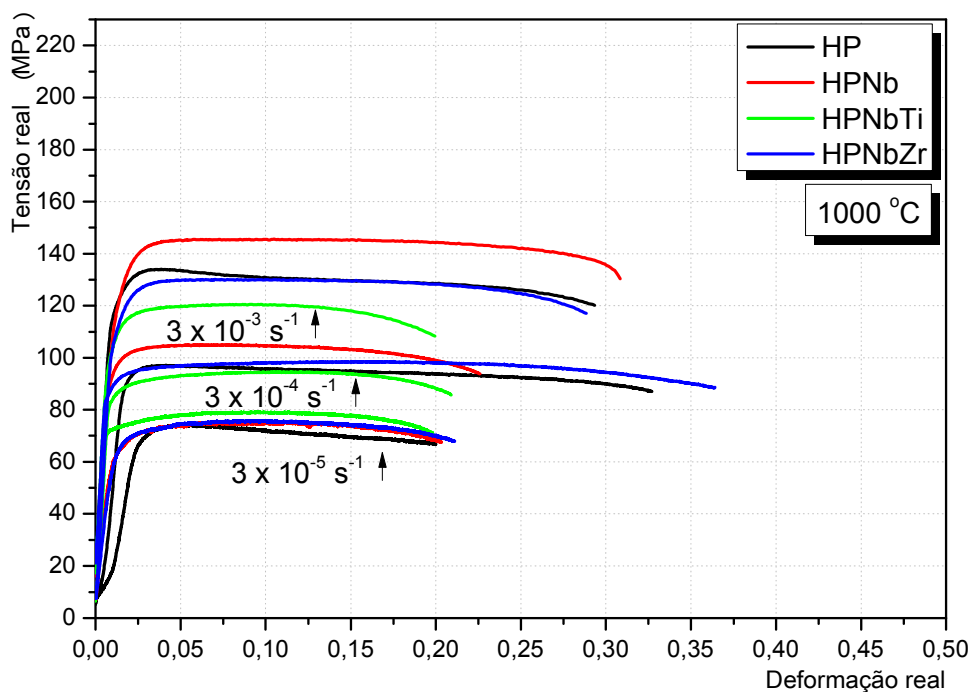


Figura 4.13 – b) Tensão real versus deformação real a 1000 °C.

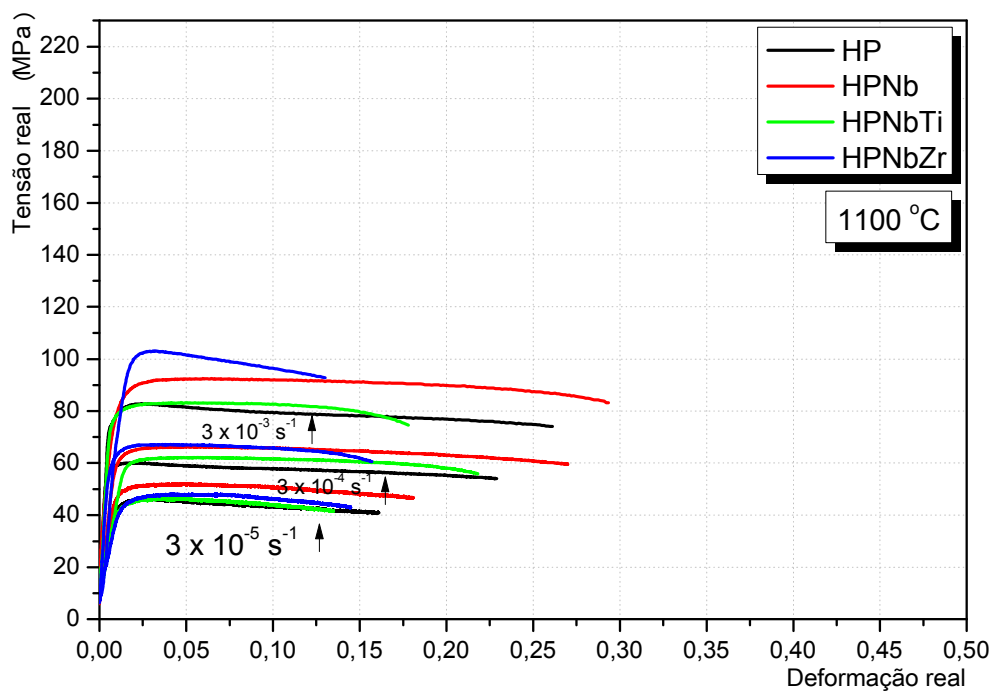


Figura 4.13 – c) Tensão real versus deformação real a 1100 °C.

Nas figuras 4.14 a), b) e c) as curvas tensão real em função da deformação real foram reagrupadas para exibir os resultados nas taxas de deformação ensaiadas, ou seja, $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

Dessa forma é possível evidenciar o efeito da temperatura nas propriedades das ligas investigadas, sendo notório o efeito da diminuição da resistência das ligas com o aumento da temperatura.

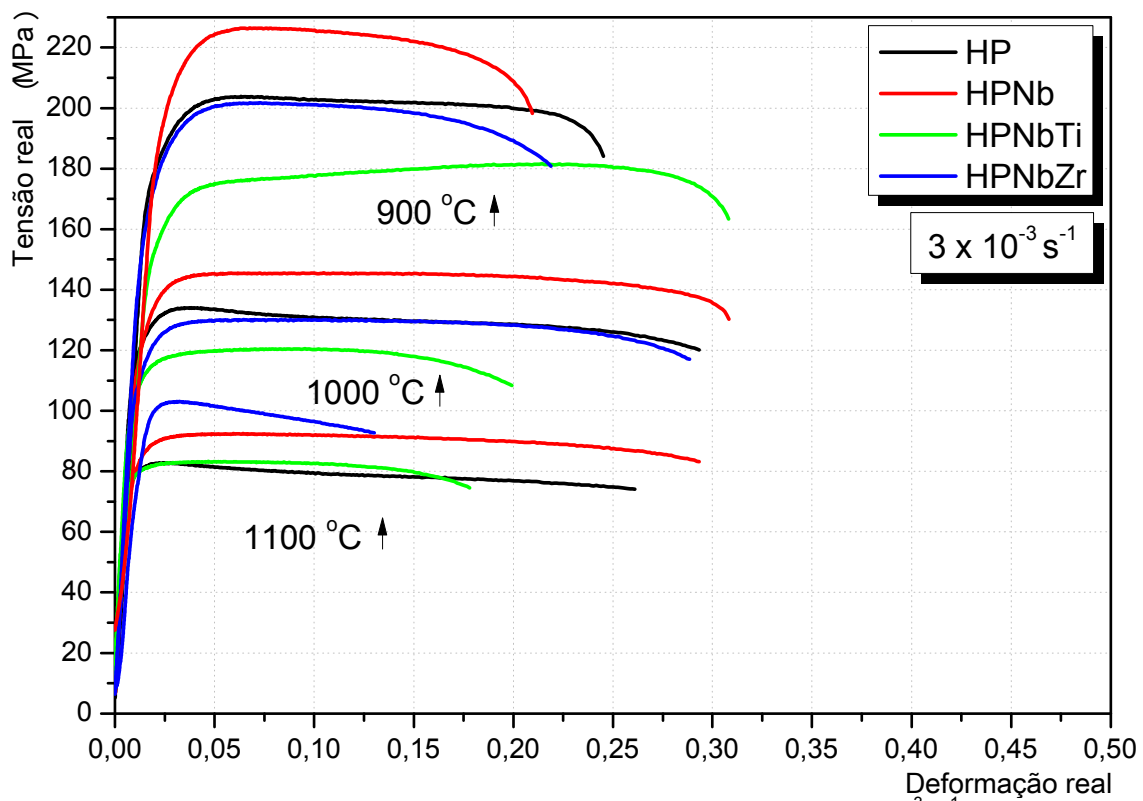
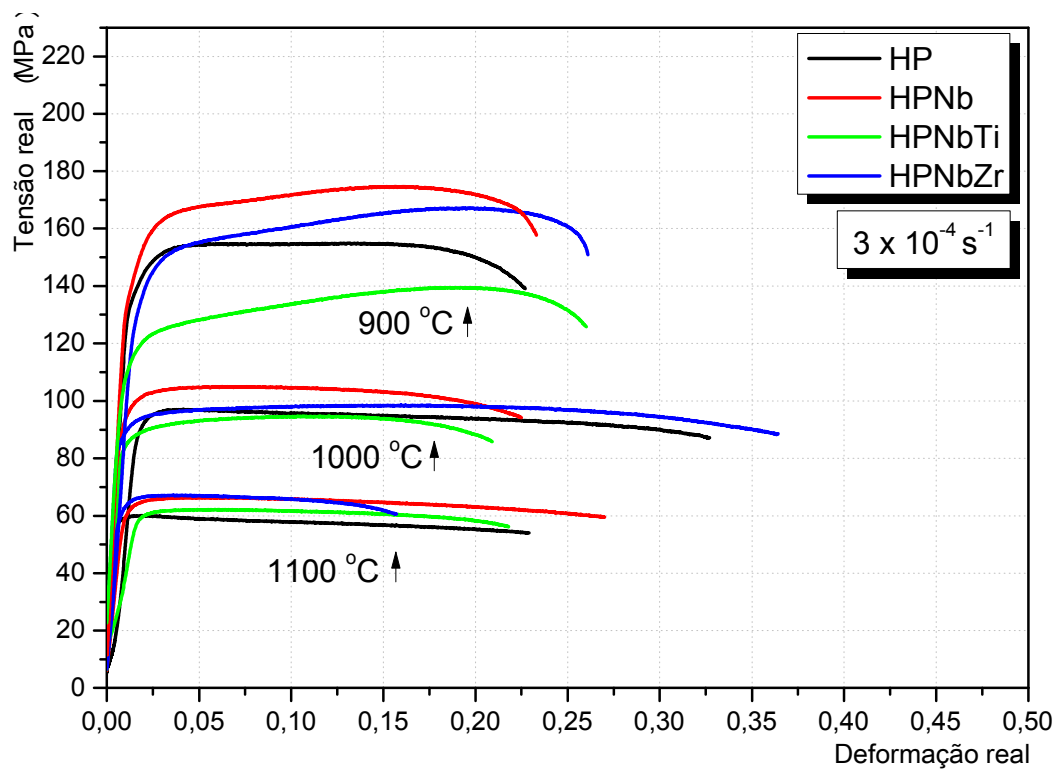
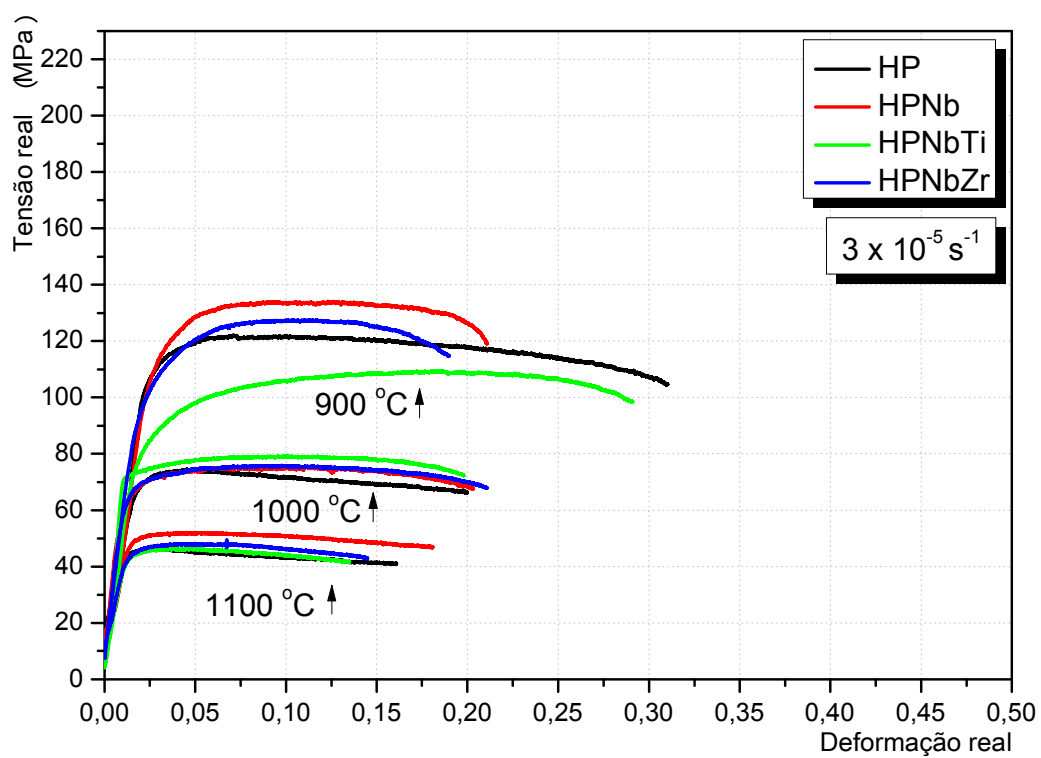


Figura 4.14 – a) Tensão real versus deformação real a $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Figura 4.14 – b) Tensão real versus deformação real a $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.Figura 4.14 – c) Tensão real versus deformação real a $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

A tabela 4.12 reúne as propriedades obtidas a partir dos ensaios de tração a temperaturas elevadas em diferentes temperaturas e taxas de deformação.

Tabela 4.12 – Propriedades de tração a temperaturas elevadas.

Temperatura (°C)	Taxa deform (s ⁻¹)	Liga	σ_r (MPa)	$\sigma_{e(0,2\%)}$ (MPa)	A_{uni} (%)	A_{frat} (%)	Φ (%)	E (MPa)
900	3×10^{-3}	HP	203,7	171,4	6,6	24,5	36,7	11933
		HPNb	226,5	187,6	7,2	20,9	35,4	9850
		HPNbTi	181,2	147,5	20,9	30,8	51,9	9372
		HPNbZr	201,7	158,3	6,8	21,8	41	11309
	3×10^{-4}	HP	154,8	133,5	10,6	22,7	58,3	11228
		HPNb	174,7	135,7	15,6	23,3	31,1	12464
		HPNbTi	139,5	105,9	18,8	26	59,8	11042
		HPNbZr	167,2	128,6	19,7	26,1	46,7	9514
	3×10^{-5}	HP	121,5	102,5	8,5	31,1	57	5714
		HPNb	133,7	105	11,2	21	38,7	4665
		HPNbTi	109,3	74	18,5	29,1	65,5	5053
		HPNbZr	127,2	91,5	10,7	19	57,5	5064
1000	3×10^{-3}	HP	134	116,5	3,9	29,3	71,3	11588
		HPNb	145,4	117,3	5,5	30,8	38,6	10486
		HPNbTi	120,4	101,2	8,5	19,9	59,3	11573
		HPNbZr	130	106,3	8,1	28,8	53,4	11712
	3×10^{-4}	HP	96,9	89,4	4,8	32,7	70,1	6966
		HPNb	104,9	89,2	6,9	22,5	50,4	11364
		HPNbTi	95,6	83,6	11,1	20,9	61	10841
		HPNbZr	98,3	85,8	15	36,4	66,3	11934
	3×10^{-5}	HP	74,5	66	5,3	20	55,4	3915
		HPNb	75,2	61,1	8,9	20,3	67,1	5464
		HPNbTi	79,3	71,5	9,6	19,8	31	8967
		HPNbZr	75,5	61,2	9,1	21,1	69,7	5562
1100	3×10^{-3}	HP	82,6	75	2,5	26,1	75,6	14112
		HPNb	92,5	78	6,1	29,3	59,8	7309
		HPNbTi	83,2	75,6	5,5	17,7	60,6	12363
		HPNbZr	103	92,4	3,2	13	37	6702
	3×10^{-4}	HP	60	57,5	2,0	22,9	64,2	10402
		HPNb	66,3	60	5,6	27	50,4	6394
		HPNbTi	62,1	58,9	5,7	21,8	68,8	3423
		HPNbZr	67,2	59,4	4,0	15,7	42,3	10175
	3×10^{-5}	HP	46,2	42	2,9	16,1	37,4	3467
		HPNb	51,9	47,6	4,9	18,1	65	3475
		HPNbTi	46,4	42,3	4,1	13,5	62	3293
		HPNbZr	48,1	42,8	5,5	14,5	59,6	2992

A figura 4.15 evidencia a diminuição do limite de resistência das 04 ligas com o aumento da temperatura e diminuição da taxa de deformação.

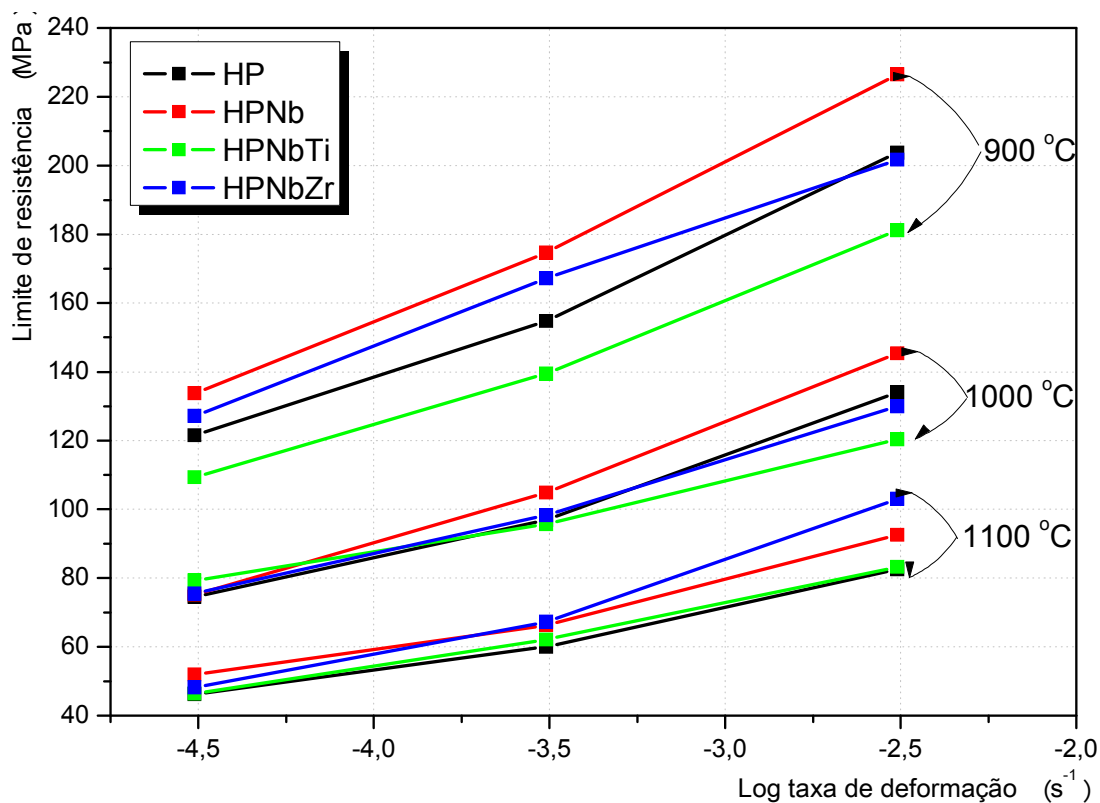


Figura 4.15 – Dependência do limite de resistência com a variação da taxa de deformação e da temperatura.

De forma análoga, a figura 4.16 ilustra o comportamento do limite de escoamento com a variação da temperatura e da taxa de deformação, nos testes realizados nas 04 ligas investigadas. Assim como para o limite de resistência ocorre a diminuição do limite de escoamento com o aumento da temperatura e diminuição da taxa de deformação.

Em ambos os casos, com a diminuição da taxa de deformação e aumento da temperatura, ocorre a aproximação dos valores obtidos para o limite de resistência e limite de escoamento. Também ocorre a diminuição na diferença entre os valores encontrados para as ligas.

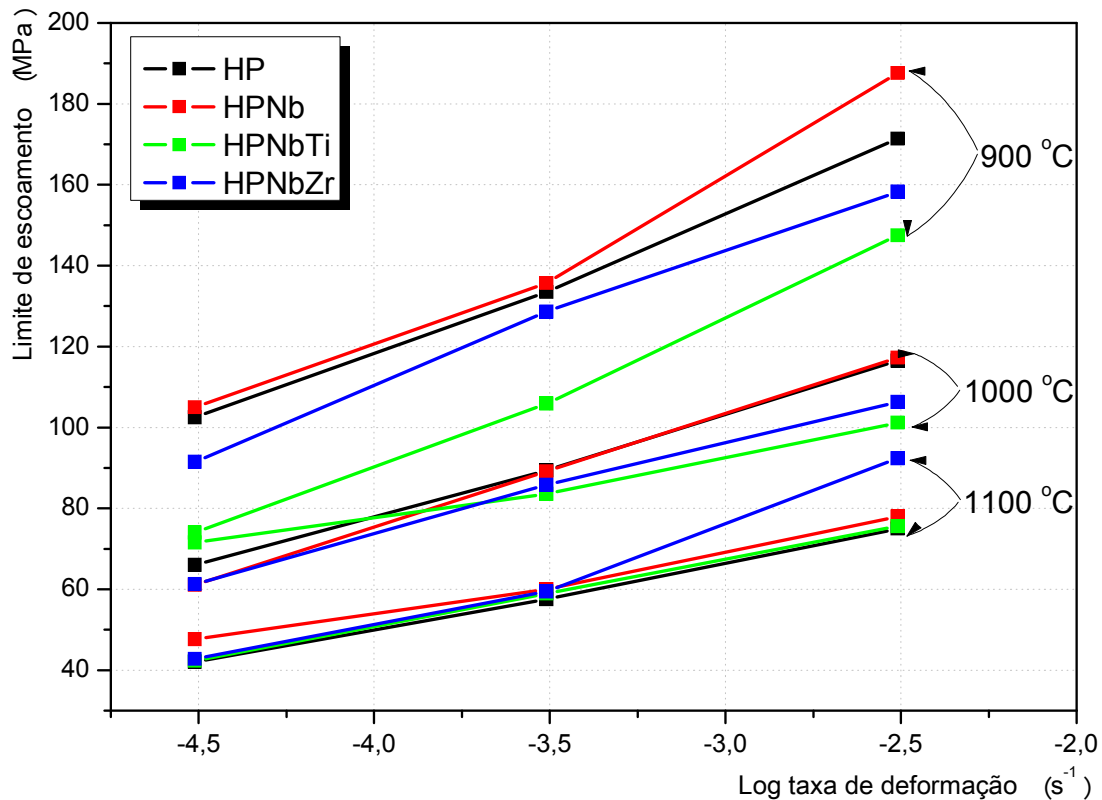


Figura 4.16 – Dependência do limite de escoamento com a variação da taxa de deformação e da temperatura.

O alongamento na fratura encontrado para as ligas variou entre 25 e 45%. Nota-se evidência de existir dependência com a temperatura e/ou taxa de deformação. Quando a temperatura é alterada de 900 °C para 1000 °C, os valores do alongamento na fratura aumentam. Esses valores tendem a se manterem quando a temperatura é então aumentada para 1100 °C. No geral, o alongamento na fratura tende a diminuir com a diminuição da taxa de deformação.

Já o alongamento da região de deformação plástica uniforme tende a diminuir com o aumento da temperatura, como pode ser visto na figura 4.17. O mesmo aumenta quando a taxa de deformação é alterada de $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Quando a taxa de deformação é alterada de $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, os valores do alongamento da região de deformação plástica uniforme tendem a se manterem.

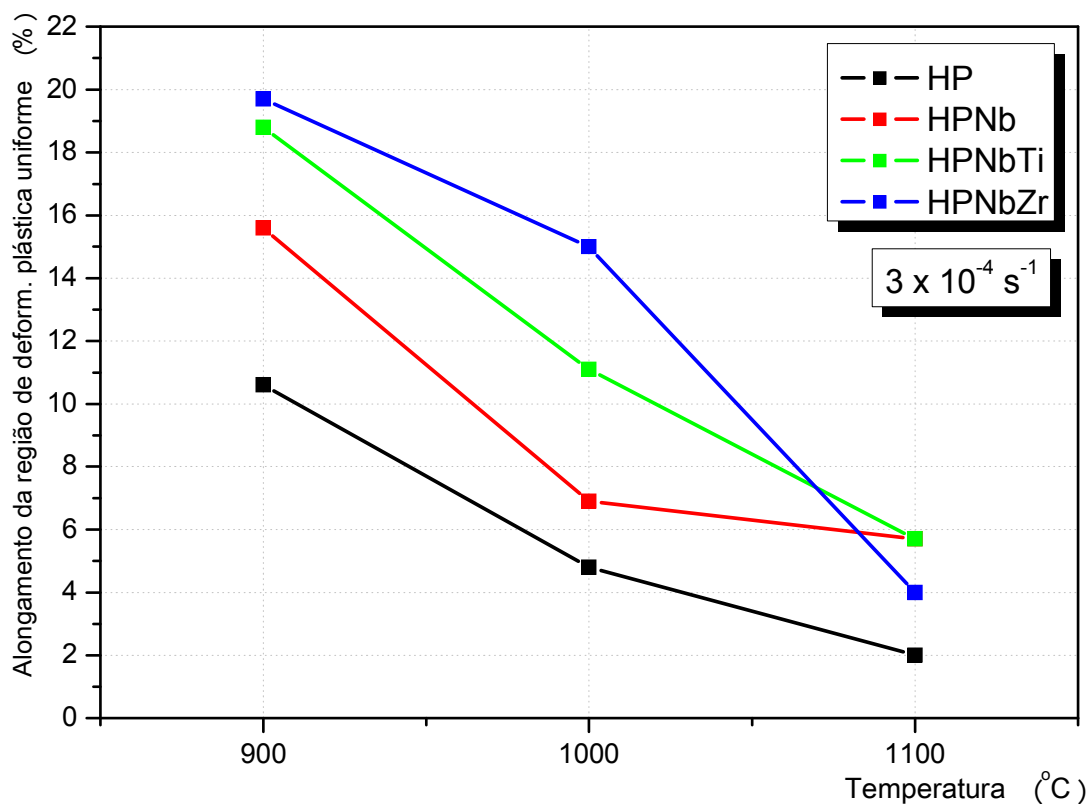


Figura 4.17 - Dependência do alongamento da região de deformação plástica uniforme com a variação da temperatura para uma mesma taxa de deformação.

A redução de área das ligas variou entre 30 e 75% e seu comportamento é muito semelhante ao apresentado pelo alongamento na fratura.

Dos resultados acima nota-se que, em temperaturas elevadas, os parâmetros de resistência mecânica (σ_r e σ_e) de todas as ligas estudadas decrescem com o aumento da temperatura e com a diminuição da taxa de deformação, enquanto que os parâmetros de ductilidade (A_{frat} e Φ) inicialmente aumentam e tendem a permanecerem constantes nessas mesmas condições.

A adição de Nb na liga HP resulta em aumento nos valores dos limites de resistência e escoamento a temperaturas elevadas. Já a redução de área e o alongamento diminuem com a adição de Nb, porém essa diferença tende a diminuir com o aumento da temperatura, sendo notável a recuperação da redução de área da liga HPNb.

Esse comportamento pode ser explicado devido provavelmente a fatores microestruturais como: Nb em solução sólida substitucional e a formação de NbC, além da diminuição do tamanho médio da célula dendrítica, aumentarem as propriedades mecânicas da liga HPNb.

Com a adição de Ti na liga HPNb ocorre a diminuição dos parâmetros de resistência mecânica (σ_r e σ_e) e manutenção dos parâmetros de ductilidade (A_{frat} e Φ).

Neste caso a redução da resistência mecânica é atribuída a menor quantidade de C em solução sólida intersticial e, conseqüentemente, menor quantidade de precipitados do tipo $M_{23}C_6$ no interior da matriz e menor endurecimento da liga.

A adição de Zr na liga HPNb produz efeito semelhante ao da adição de Ti, porém em menor magnitude.

As ligas HPNb, HPNbTi e HPNbZr apresentaram sensível incremento no alongamento da região de deformação plástica uniforme, indicando maior capacidade de se deformar plasticamente de maneira uniforme, ou seja, maior resistência ao “empescoçamento” e retardamento do regime de instabilidade mecânica (etapa final da curva tensão versus deformação). Esse incremento é mais evidente para a liga HPNbTi.

A partir dos resultados acima, o expoente de encruamento (n') foi calculado para as ligas investigadas. Esse foi calculado na região de deformação plástica uniforme, ou seja, entre σ_e e σ_r , utilizando a metodologia recomendada pela norma ASTM E646 [79] e a equação de Hollomon [78] descrita abaixo:

$$\sigma = k' \cdot \varepsilon^{n'}$$

onde k' é o coeficiente de resistência do material e n' o expoente de encruamento.

O expoente de encruamento pode variar de $n' = 0$ (sólido perfeitamente plástico) a $n' = 1$ (sólido perfeitamente elástico).

A figura 4.18 exemplifica o método para obtenção dos parâmetros de encruamento e da sensibilidade a taxa de deformação.

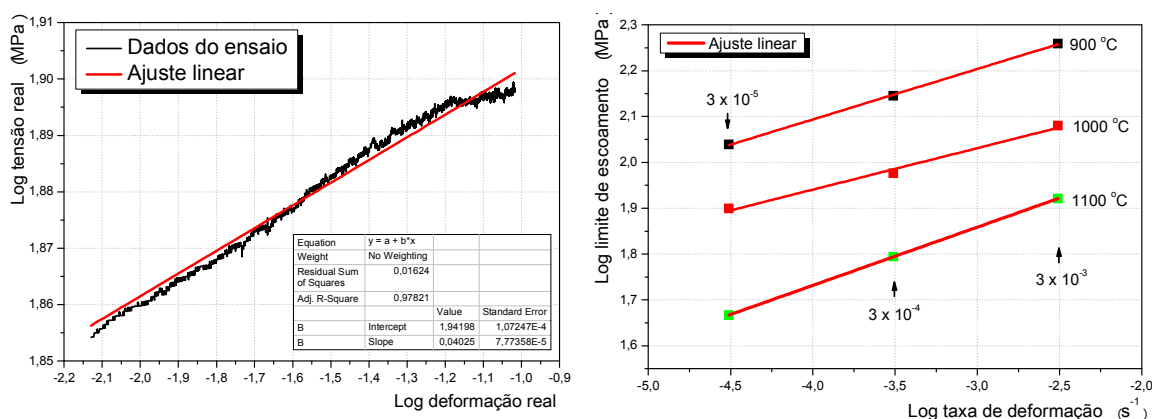


Figura 4.18 – Exemplo do método para obtenção dos a) parâmetros de encruamento e da b) sensibilidade a taxa de deformação.

A tabela 4.13 apresenta o resultado obtido para o expoente de encruamento (n') e a constante de resistência do material (k') calculado para cada liga, temperatura e taxa de deformação.

No geral, para uma taxa de deformação constante, o expoente do encruamento (n') tende a diminuir com o aumento da temperatura. Para o inverso, ou seja, a uma temperatura constante, o expoente do encruamento (n') diminui com a diminuição da taxa de deformação de $3 \times 10^{-3} s^{-1}$ para $3 \times 10^{-4} s^{-1}$, e volta a aumentar com a diminuição da taxa de deformação de $3 \times 10^{-4} s^{-1}$ para $3 \times 10^{-5} s^{-1}$.

Já a constante de resistência do material (k') tende a diminuir com o aumento da temperatura e com a diminuição da taxa de deformação.

Tabela 4.13 – Parâmetros de encruamento n' e k' .

Temperatura (°C)	Taxa de deformação (s ⁻¹)	Liga	n'	k' (MPa)	Correlação
900	3×10^{-3}	HP	0,13	295,5	0,92
		HPNb	0,18	373,7	0,86
		HPNbTi	0,06	205	0,78
		HPNbZr	0,15	316,2	0,90
	3×10^{-4}	HP	0,05	175,7	0,71
		HPNb	0,07	200,9	0,84
		HPNbTi	0,07	158,5	0,97
		HPNbZr	0,07	189,7	0,93
	3×10^{-5}	HP	0,20	201,5	0,91
		HPNb	0,12	180,6	0,82
		HPNbTi	0,12	139,1	0,90
		HPNbZr	0,16	189,4	0,90
1000	3×10^{-3}	HP	0,11	195,6	0,93
		HPNb	0,09	191,4	0,76
		HPNbTi	0,06	144,9	0,81
		HPNbZr	0,09	169,1	0,79
	3×10^{-4}	HP	0,06	117,5	0,75
		HPNb	0,06	124,9	0,82
		HPNbTi	0,04	104,5	0,92
		HPNbZr	0,02	105,7	0,85
	3×10^{-5}	HP	0,13	110,1	0,88
		HPNb	0,07	91,5	0,85
		HPNbTi	0,04	87,5	0,98
		HPNbZr	0,07	91,5	0,89
1100	3×10^{-3}	HP	0,08	110,9	0,92
		HPNb	0,08	118	0,81
		HPNbTi	0,04	94,9	0,83
		HPNbZr	0,12	160,4	0,82
	3×10^{-4}	HP	0,03	69	0,91
		HPNb	0,04	76	0,80
		HPNbTi	0,04	69,4	0,74
		HPNbZr	0,06	82,4	0,83
	3×10^{-5}	HP	0,07	59,9	0,87
		HPNb	0,08	65	0,76
		HPNbTi	0,07	57,9	0,79
		HPNbZr	0,06	58,1	0,82

Utilizando os resultados dos ensaios de tração à quente realizados, o expoente da sensibilidade da tensão com a taxa de deformação (m') foi calculado para as ligas investigadas utilizando a equação abaixo:

$$\sigma = C' \cdot \dot{\epsilon}^{m'}$$

onde C' é o coeficiente e m' é o expoente da sensibilidade da tensão com a taxa de deformação.

Neste caso utilizou-se o resultado da tensão de escoamento obtido em diferentes ensaios realizados na mesma temperatura, porém com diferentes taxas de deformação.

Os resultados obtidos para os parâmetros de sensibilidade do material a taxa de deformação estão reunidos na tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Sensibilidade a taxa de deformação.

Temperatura (°C)	Liga	m'	C'	Correlação
900	HP	0,11	327,1	0,999
	HPNb	0,13	384,2	0,992
	HPNbTi	0,15	352,8	0,999
	HPNbZr	0,12	321,6	0,961
1000	HP	0,12	238,5	0,997
	HPNb	0,14	270,2	0,983
	HPNbTi	0,08	155,6	0,993
	HPNbZr	0,12	217,2	0,969
1100	HP	0,13	156,6	0,995
	HPNb	0,11	144,0	0,997
	HPNbTi	0,13	159,3	0,987
	HPNbZr	0,17	238,9	0,986

Avaliando os resultados acima, tem-se que o coeficiente C' diminui e o expoente m' aumenta com o aumento da temperatura.

4.7 Ensaios de fluência

Na tabela 4.15 estão resumidos os valores obtidos nos ensaios de ruptura por fluência realizados nas 04 ligas abordadas.

Tabela 4.15 – Resultados obtidos para os ensaios de ruptura por fluência.

T (°C)	HP				HPNb			HPNbTi			HPNbZr			
	σ (MPa)	tr (h)	ϵ_r (%)	Φ (%)	tr (h)	ϵ_r (%)	Φ (%)	tr (h)	ϵ_r (%)	Φ (%)	tr (h)	ϵ_r (%)	Φ (%)	
900	65	56,8	29,8	44,9	65,9	5,2	-	22,6	18,6	70,0	147,9	24,7	56,2	
	65	39,8	39,8	23,8	58,0	6,6	26,3	58,9	IOM	5,7	139,6	20,1	54,7	
	60	107,4	19,5	35,2	163,1	22,6	53,5	154,8	37,6	67,8	228,4	IOM	59,8	
	60	67,0	18,3	77,6	262,3	8,5	26,8	105,1	26,4	63,3	241,2	23,7	46,2	
	55	271,6	15,1	49,5	694,7	9,4	21,2	451,1	23,5	63,2	432,2	22,8	52,4	
	55	197,3	18,0	50,6	544	9,9	31,8	276,2	9,8	67,2	457,9	13,1	66,1	
950	55	38,5	20,5	52,6	54,4	21,0	64,4	33,2	35,0	69,0	92,9	18,4	59,7	
	55	19,6	23,5	67,8	23,3	18,8	45,4	25,8	IOM	78,2	75,3	19,2	60,4	
	50	73,2	28,9	60,4	101,7	18,7	46,2	130,0	21,4	48,7	163,1	22,5	71,0	
	50	136,5	18,5	62,9	161,5	10,2	25,5	119,1	24,7	59,2	174,0	24,1	53,9	
	45	248,8	25,5	45,8	647,1	IOM	IOM	432,0	19,2	62,9	276,2	18,8	30,6	
	45	253,6	24,6	14,8	397,5	12,5	14,3	466,3	11,6	33,3	288,0	IOM	28,8	
	40	474,1	13,0	19,9	1990,8	5,6	16,8	1325,3	9,6	25,9	485,5	6,2	14,8	
	40	761,8	16,8	36,3	1420,1	6,3	18,1	1404,9	IOM	24,1	512,9	7,8	16,9	
1000	50	8,5	28,5	70,3	21,9	46,7	64,8	11,2	30,0	73,8	20,3	22,2	67,7	
	50	5,6	26,7	66,0	18,8	18,7	62,8	11,4	15,4	78,1	18,6	27,6	70,1	
	45	34,9	25,9	20,3	34,5	32,5	71,5	42,5	30,2	64,6	38,4	19,1	73,9	
	45	25,5	32,9	52,5	66,7	14,6	48,7	36,4	28,4	68,6	52,0	23,6	50,2	
	40	23,3	5,8	4,2	89,7	18,8	51,8	100,4	20,4	45,0	216,1	13,6	35,8	
	40	79,5	24,5	29,0	110,4	18,2	32,3	184,1	IOM	33,4	110,7	12,2	62,4	
	35	218,4	14,8	32,3	468,7	7,1	11,7	447,8	17,3	30,6	784,6	12,4	31,4	
	35	284,3	22,4	25,5	447,8	7,0	24,4	401,0	5,6	10,0	494,4	2,7	9,9	
	35	213,0	8,4	14,8	-	-	-	-	513,2	5,3	23,5	-	-	
	30	394,2	2,9	7,4	262,3	1,5	0,3	1289,4	13,5	18,4	426,8	IOM	7,3	
	30	229,1	9,3	17,2	572,1	8,43	20,2	1783,0	IOM	6,3	321,2	3,1	0,3	
	1050	40	12,1	54,1	63,7	22,6	22,4	43,2	10,0	21,4	46,4	15,9	21,5	64,1
		40	8,2	21,6	54,1	-	-	-	11,1	25,4	71,6	17,8	22,3	75,3
35		18,4	22,0	55,2	54,4	18,5	60,3	31,9	23,9	60,2	55,1	12,6	50,8	
35		30,2	21,2	43,5	69,4	10,0	14,3	34,0	8,3	25,5	38,0	23,6	45,2	
35		20,4	21,6	49,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
30		117,7	18,4	27,4	191,8	10,9	10,0	162,3	7,9	19,5	274,4	15,1	37,4	
30		70,6	17,4	37,7	180,7	12,0	2,2	100,0	17,8	48,3	127,7	IOM	29,9	
25		318,1	13,9	18,9	623,7	13,2	11,1	646,5	15,2	27,4	711,2	IOM	20,2	
25		203,4	14,1	27,3	457,8	IOM	5,9	486,1	19,6	45,7	602,0	13,2	19,1	
20		342,5	6,2	14,2	401,3	IOM	28,6	1872,2	IOM	17,9	-	-	-	
20		371,2	IOM	30,9	-	-	-	2224,6	IOM	8,9	-	-	-	
1100	25	53,8	14,9	23,5	40,7	17,6	28,9	52,2	35,2	48,7	70,1	IOM	27,4	
	25	49,3	13,5	47,8	29,1	7,0	16,7	53,9	20,2	42,0	47,7	IOM	52,9	
	25	-	-	-	44,7	21,6	18,7	-	-	-	-	-	-	
	20	248,8	IOM	14,4	197,0	0,8	5,8	158,0	16,7	16,6	284,5	8,8	11,5	
	20	245,3	14,0	18,4	121,8	4,3	8,6	160,6	15,2	26,0	127,8	12,2	31,1	
	20	184,7	11,7	29,2	144,3	5,0	2,2	-	-	-	-	-	-	
	15	560,7	IOM	13,6	633,6	4,6	3,2	833,1	IOM	20,2	893,0	IOM	14,1	
	15	557,9	6,5	17,0	566,1	6,7	24,6	998,9	IOM	14,7	621,7	IOM	15,1	
	15	-	-	-	-	-	-	1002,1	6,7	15,0	618,7	6,8	26,3	

IOM = impossível a obtenção da medida

Os resultados dos ensaios de fluência realizados com o uso de extensometria são apresentados na tabela 4.16.

Tabela 4.16 – Resumo dos principais parâmetros obtidos nos ensaios de fluência realizados com extensometria.

Liga	σ (MPa)	T (°C)	tr (h)	$\dot{\epsilon}_{min}$ (h ⁻¹)	ϵ_0 (%)	ϵ_r (%)	Φ (%)
HP	55	900	197,3	$5,4 \times 10^{-5}$	0,25	18,0	50,6
	35	1000	213	$9,6 \times 10^{-5}$	0,2	8,4	14,8
	15	1100	557,9	$3,1 \times 10^{-5}$	0,1	6,5	17,0
HPNb	55	900	544	$1,5 \times 10^{-5}$	0,24	9,9	31,8
	35	1000	447,8	$4,6 \times 10^{-5}$	0,16	7,0	24,4
	15	1100	566,1	$6,9 \times 10^{-6}$	0,09	6,7	23,6
HPNbTi	55	900	276,2	$1,1 \times 10^{-4}$	0,28	9,8	67,2
	35	1000	462	$2,7 \times 10^{-5}$	0,18	5,3	23,5
	15	1100	1002,1	$3,2 \times 10^{-6}$	0,1	6,7	15,0
HPNbZr	55	900	457,9	$1,1 \times 10^{-5}$	0,22	13,1	66,1
	35	1000	494,4	$1,5 \times 10^{-5}$	0,12	2,7	9,9
	15	1100	618,7	$3,6 \times 10^{-6}$	0,1	6,8	26,3

As curvas de fluência tempo versus deformação real são apresentadas na sequência nas figuras 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22, para as ligas HP, HPNb, HPNbTi e HPNbZr, respectivamente.

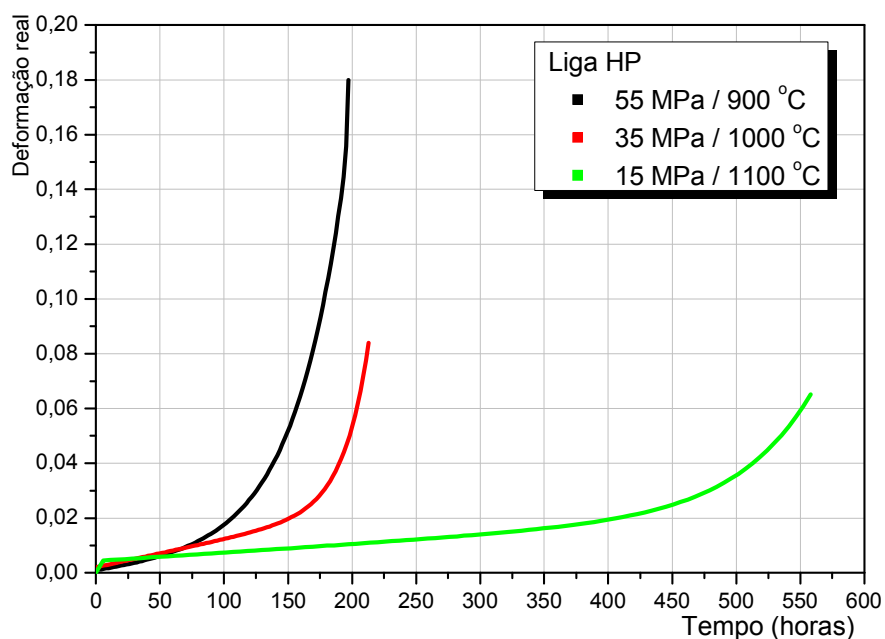


Figura 4.19 – Ensaios de fluência com extensometria para a liga HP.

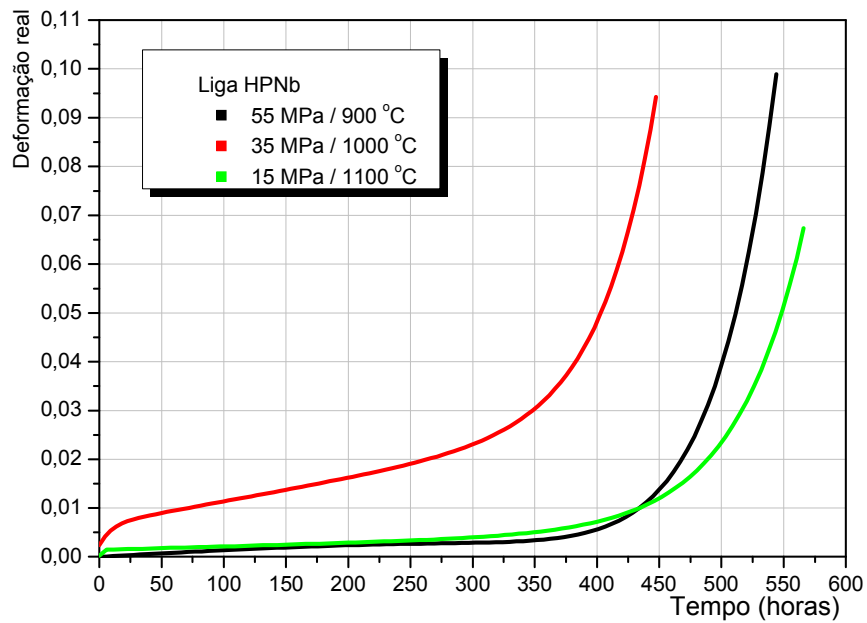


Figura 4.20 – Ensaio de fluência com extensometria para a liga HPNb.

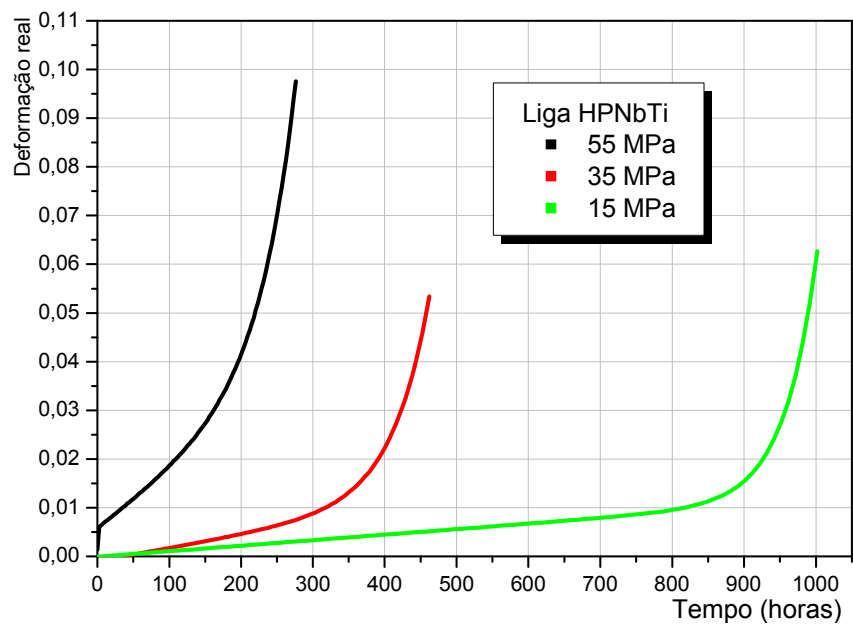


Figura 4.21 – Ensaio de fluência com extensometria para a liga HPNbTi.

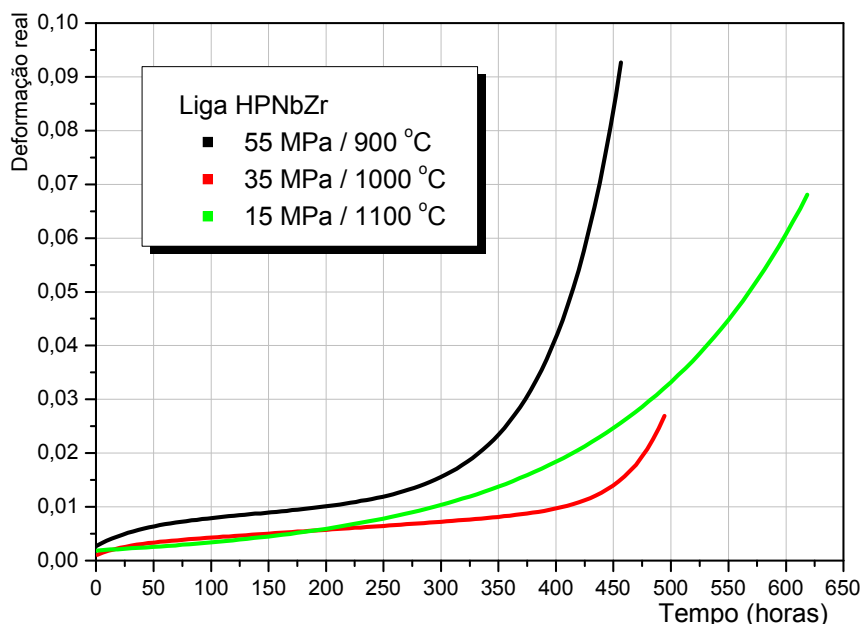


Figura 4.22 – Ensaio de fluência com extensometria para a liga HPNbZr.

As curvas foram ajustadas segundo a equação de Wilshire [87], que procura descrever a variação da deformação ao longo do tempo durante os estágios primário, secundário e terciário de fluência, sendo:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_T \cdot [1 - \exp(-m \cdot t)] + \dot{\varepsilon}_{\min} \cdot t + \varepsilon_L \cdot [\exp(-p(t-t_T))] \quad \text{Eq. (A.1)}$$

onde,

ε_0 = deformação instantânea no carregamento;

ε_T = deformação no estágio transiente;

m = parâmetro relacionado com a taxa de exaustão do estágio transiente;

$\dot{\varepsilon}_{\min}$ = taxa de deformação no secundário;

ε_L, p = parâmetros do estágio terciário;

t_T = tempo de início do estágio terciário.

Assim como neste trabalho, Sordi e Perdigão [88,89] encontraram resultados satisfatórios utilizando a equação acima para descrever a curva de fluência completa para os materiais 18Cr-12Ni-Nb e HK40 (0.4C-25Cr-20Ni), respectivamente.

Para cada temperatura selecionada foram utilizados de três a cinco diferentes níveis de tensão. Devido a essa combinação se possibilitou a construção do gráfico do logaritmo da tensão aplicada em função do logaritmo do tempo de ruptura obtido, para cada nível de temperatura empregado. Esses gráficos estão apresentados na figura 4.23 para cada uma das ligas estudadas.

Nesses gráficos, em geral, pode-se observar que para temperatura constante o tempo de ruptura é inversamente proporcional a tensão aplicada.

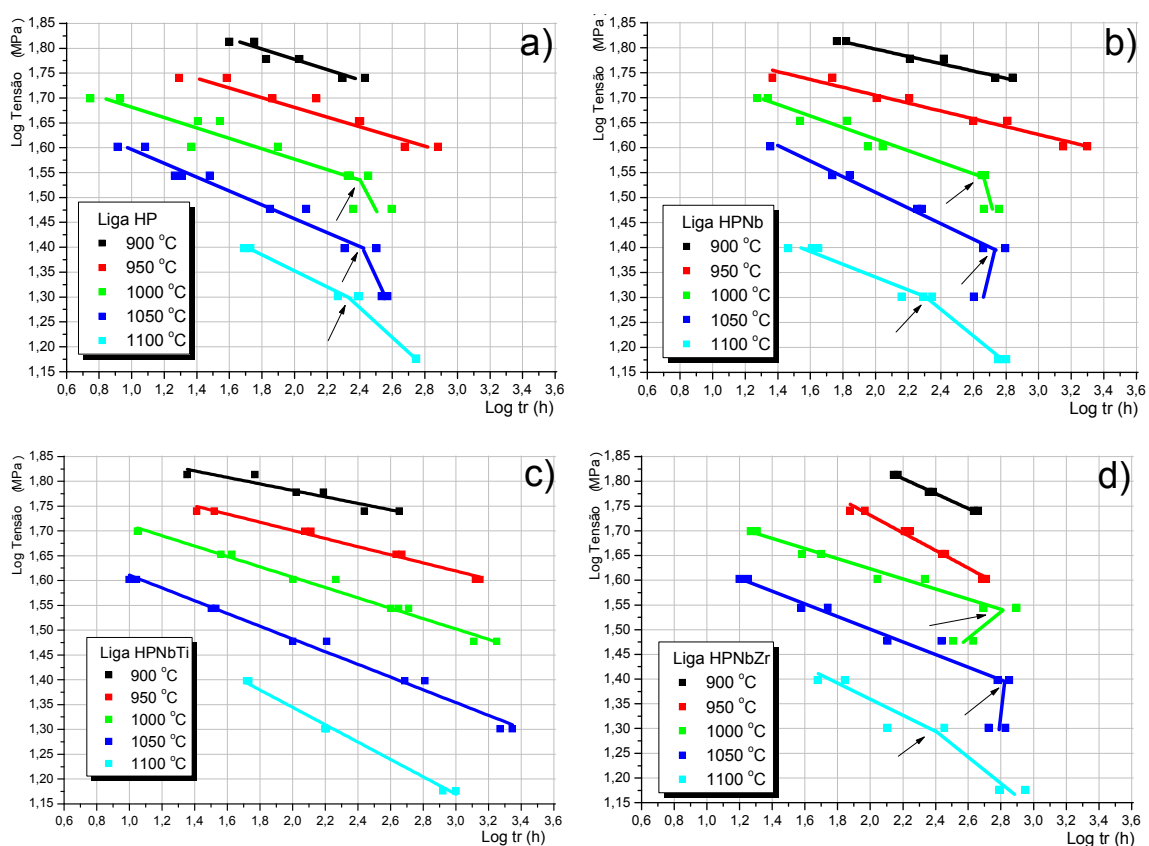


Figura 4.23 – Isotermas indicando a mudança no modo de fratura por fluência para as ligas a) HP, b) HPNb, c) HPNbTi e d) HPNbZr.

Para as ligas HP, HPNb e HPNbZr, ocorre uma mudança na inclinação (“quebra”) da reta de isoterma nas temperaturas de 1000, 1050 e 1100 °C, sendo que as setas nos gráficos da figura 4.19 indicam os locais dessas mudanças. Esse tipo de alteração está associado a uma mudança gradual no

modo de fratura por fluência, passando de transgranular em um regime de temperaturas mais baixas e tensões mais altas para intergranular a temperaturas mais altas e tensões mais baixas. O mesmo comportamento não é evidenciado para a liga HPNbTi.

Sobre os tempos de ruptura, de forma geral, a adição de Nb na liga HP aumenta o tempo de ruptura por fluência, trasladando as curvas de isotemperatura para a direita, no sentido de tempos mais longos para as mesmas condições de teste. Já a adição de Ti e Zr na liga HPNb resulta em comportamentos diferentes. A adição de Ti leva a tempos de rupturas maiores no regime de menores tensões e maiores temperaturas. O contrário ocorre com a adição de Zr, sendo os maiores efeitos encontrados no regime de maiores tensões e menores temperaturas.

A figura 4.24 apresenta o alongamento na ruptura (ϵ_r) obtido nos ensaios de ruptura por fluência em função da tensão e da temperatura de teste, para cada uma das ligas investigadas. Como todos os ensaios de fluência foram realizados em duplicata, para essa análise, se fez uso do alongamento final médio obtido em cada condição.

De forma geral, para as 04 ligas, dada uma temperatura constante o alongamento final aumenta com o aumento da tensão. No caso de tensão constante, o alongamento final aumenta com o aumento da temperatura. Assim, para as 04 ligas investigadas o alongamento final aumenta com o aumento da tensão e/ou temperatura aplicada.

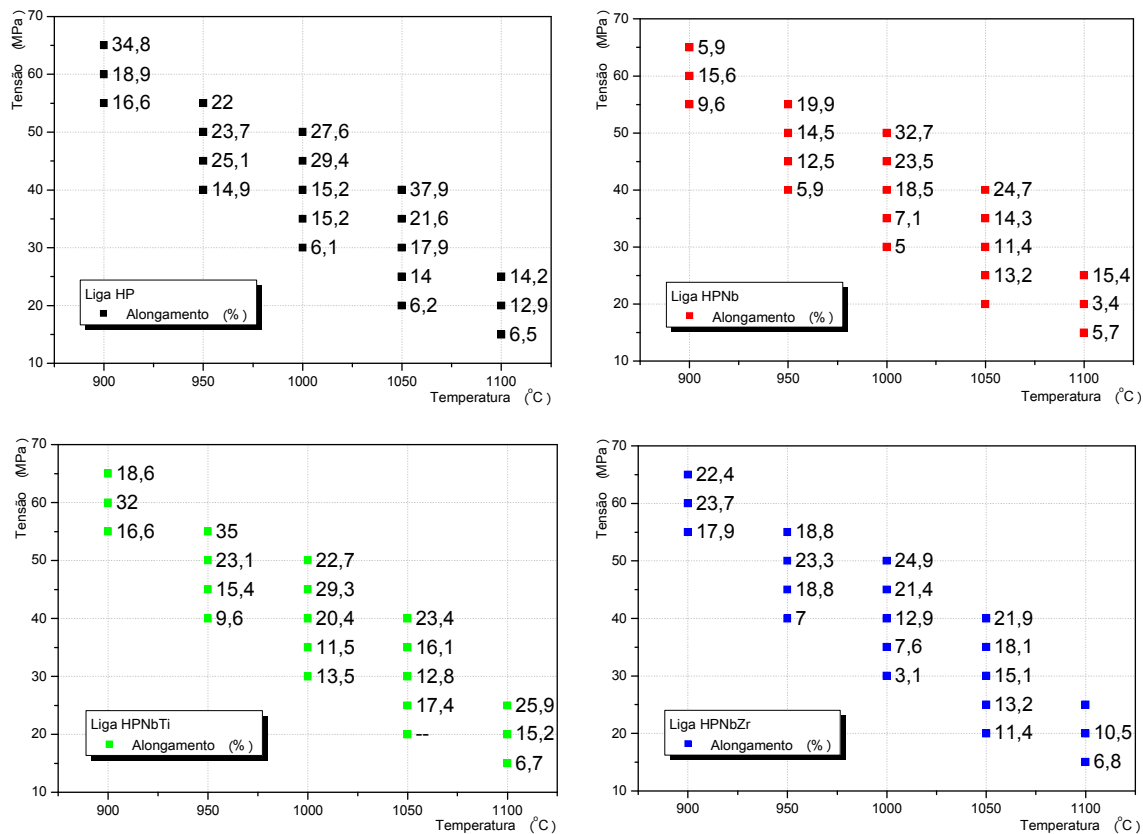


Figura 4.24 – Alongamento final por fluência em função da tensão e da temperatura.

Comparando as figuras 4.23 e 4.24 é possível evidenciar uma acentuada diminuição no alongamento final obtido nas condições de ensaio que estão na região onde é indicada a mudança no modo de fratura por fluência.

Sobre os valores dos alongamentos finais, numa visão geral, a adição de Nb na liga HP resulta na diminuição do alongamento final em fluência. Por outro lado, a adição de Ti e Zr na liga HPNb restaura os valores de alongamento, sendo essa recuperação mais acentuada com a adição de Ti.

A figura 4.25 reúne, para cada uma das ligas, a redução de área média obtida nos ensaios de ruptura por fluência.

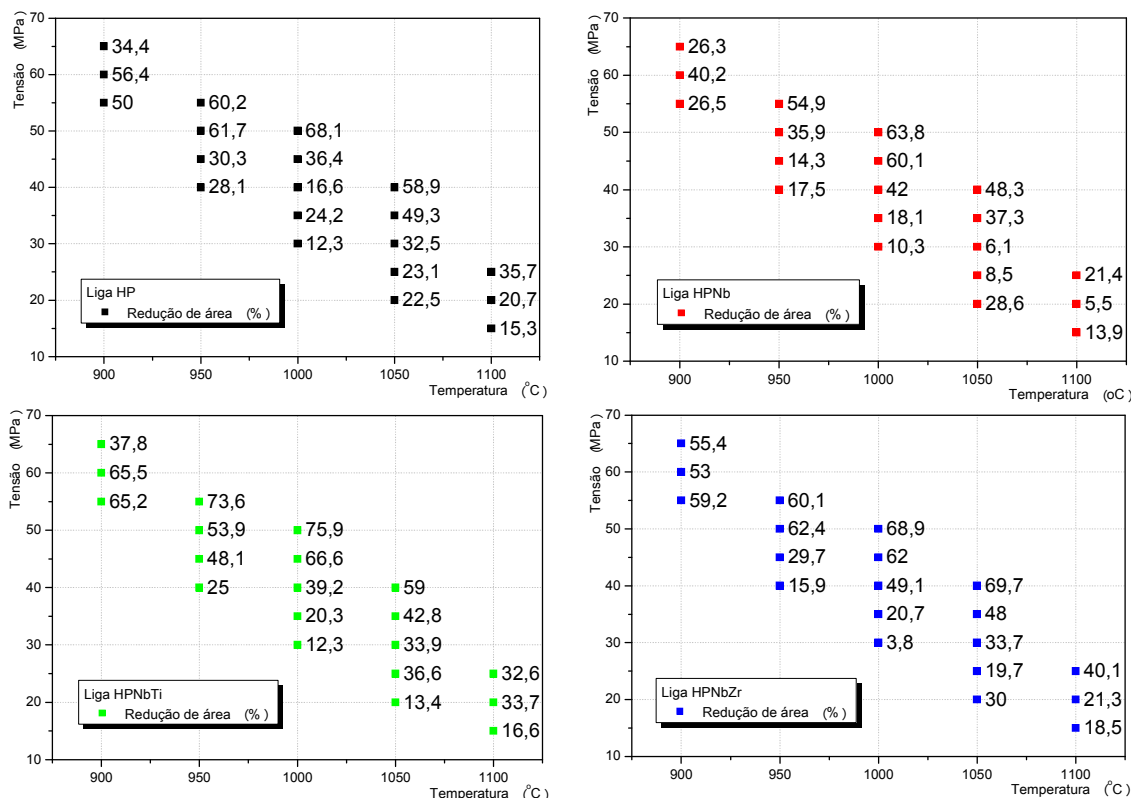


Figura 4.25 – Redução de área por fluência em função da tensão e da temperatura.

O resultado aqui visto é muito semelhante ao obtido no alongamento final por fluência, ou seja, a redução de área aumenta com o aumento da tensão e/ou temperatura em todas as ligas.

O efeito na redução de área causado pela adição de cada um dos elementos também é similar ao efeito apresentado no alongamento final, onde, de forma geral, a adição do Nb na liga HP diminui, e a adição de Ti e Zr na liga HPNb restauram os valores obtidos para a redução de área.

A parametrização dos dados de tensão em função do tempo de ruptura e temperatura foi realizada utilizando a metodologia de Larson-Miller [17] e o resultado é apresentado na figura 4.26.

Na figura 4.26 são apresentadas somente as “curvas mestras de ruptura por fluência” de cada liga. Essas curvas foram obtidas através do ajuste matemático de um polinômio de terceiro grau aos pontos de ruptura por fluência de cada liga. Os pontos foram ocultados, pois seu espalhamento

dificultaria a visualização dos resultados. Na caixa de legenda, entre os parênteses, é indicado o valor da correlação dos dados de fluência com a curva ajustada para cada liga.

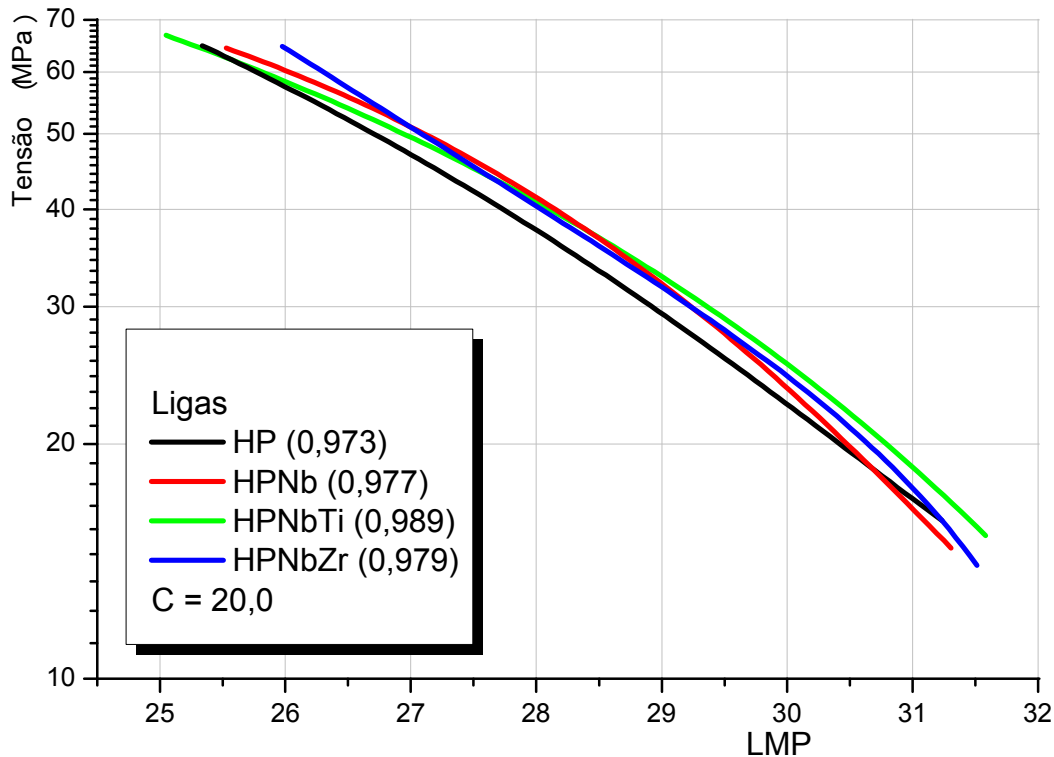


Figura 4.26 – Parametrização dos dados de ruptura por fluência pelo método de Larson-Miller (LMP).

Para permitir a comparação da curva mestra de fluência de cada liga, utilizou-se a constante C igual a 20 para todas elas, mesmo sabendo que este valor varia para cada material e condição deste, tendo sido reportado valores entre 10 e 40 [80,81]. Porém neste caso, através da construção do gráfico do logaritmo do tempo de ruptura em função de $1/T$, encontrou-se para as 04 ligas isotensões convergindo para valores próximos de 20 (entre 16 e 24).

A figura 4.27 apresenta as curvas mestras de ruptura por fluência separadas em 4 gráficos para possibilitar melhor análise dos resultados.

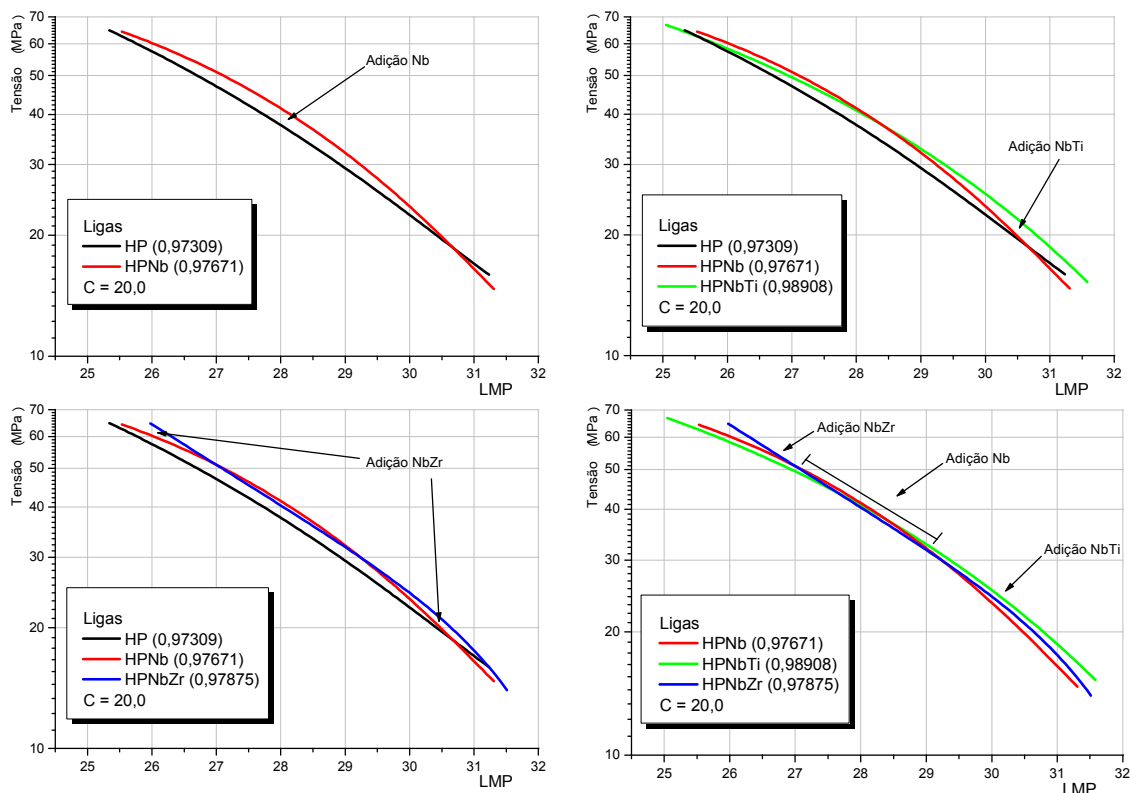


Figura 4.27 – Análise comparativa das curvas mestras de ruptura por fluência.

Nota-se que a curva mestra para a liga HPNb apresenta valores superiores aos encontrados para a liga HP no intervalo de tensão de 65 a 20 MPa. Isso indica que neste intervalo de tensões, dada a mesma tensão e temperatura, a liga HPNb apresenta maiores tempos de ruptura, ou dada a mesma tensão e previsão de tempo de ruptura a liga HPNb permite a aplicação de maiores temperaturas. Abaixo de 20 MPa os valores tornam-se muito próximos.

Como pode ser visto, a adição de Ti na liga HPNb resultou em uma diminuição na curva mestra para tensões acima de 40 MPa e um ganho no regime de baixas tensões (e geralmente associado a altas temperaturas ou longos tempos de ruptura).

Já a adição de Zr na liga HPNb apresentou a manutenção da curva mestra no intervalo entre 50 e 30 MPa e ganhos em regiões acima e abaixo destes valores.

As taxas mínimas de fluência foram relacionadas com os respectivos tempos de ruptura conforme proposto por Monkman e Grant [82], através da relação

$$\dot{\epsilon}_{\min} \cdot t_r^m = k$$

onde m e k são constantes adimensionais.

Segundo os autores, o tempo de ruptura é linearmente proporcional a taxa de deformação mínima no estágio secundário de fluência, sendo o valor da constante m próximo a 1. Por sua vez, a constante k pode ser relacionada com a ductilidade do material, visto que este é o resultado do produto das duas variáveis citadas acima.

Além dos ensaios de fluência com extensometria realizados neste trabalho, para esta análise e outras análises, também foram utilizados os dados de fluência obtidos durante a revisão da literatura e os resultados dos ensaios de tração a quente utilizando a metodologia sugerida por Reis Sobrinho [83].

A figura 4.28 apresenta os gráficos elaborados para a obtenção dos parâmetros segundo a metodologia de Monkman-Grant, para cada uma das ligas investigadas.

Nota-se que as 04 ligas apresentam boa correlação para a linearidade sugerida entre a taxa de deformação e o tempo de ruptura. Início de um desvio desta linearidade é visto no final da reta, na região de menores taxas de deformação e maiores tempo de ruptura.

Esse princípio de desvio é explicado devido a relação de Monkman-Grant ser válida quando a taxa de deformação é controlada pela deformação na matriz, sendo essa a principal contribuição para a deformação total. Caso contrário, a taxa de deformação é controlada pelo deslizamento de contornos de grão.

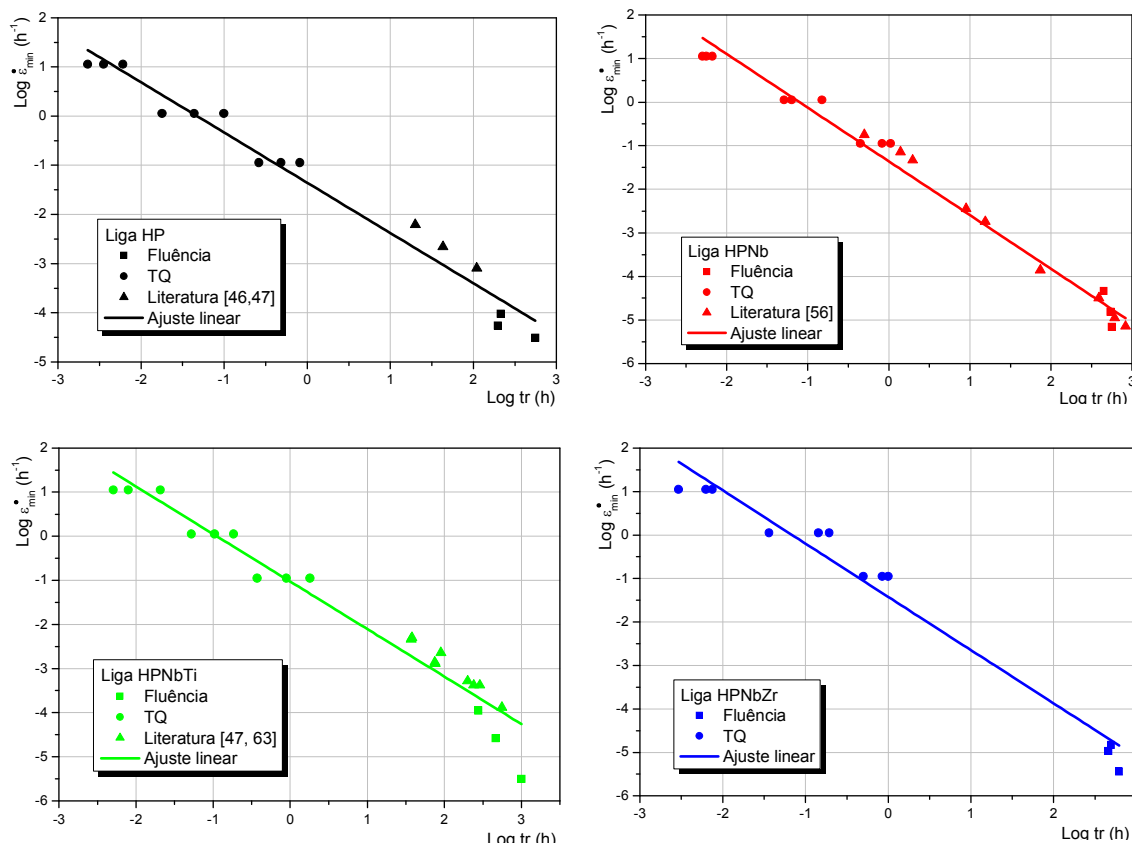


Figura 4.28 – Obtenção dos parâmetros da relação de Monkman-Grant.

A tabela 4.17 reúne os parâmetros encontrados para a relação de Monkman-Grant para as 04 ligas.

Tabela 4.17 – Parâmetros da relação de Monkman-Grant.

Liga	m	k	Correlação
HP	1,02	0,0439	0,970
HPNb	1,22	0,0449	0,983
HPNbTi	1,08	0,0937	0,951
HPNbZr	1,25	0,0356	0,968

As 04 ligas apresentaram valores próximos a unidade para o expoente *m*, conforme sugerido pelos autores. Boa correlação entre os dados e o ajuste linear também foi obtido, conforme indicado na tabela 4.17. O maior valor da constante *k* obtido para a liga HPNbTi pode ser associado a sua maior ductilidade em fluência.

A dependência da taxa de deformação por fluência no estágio secundário com a tensão aplicada foi avaliada através da aplicação da relação de Norton ou lei potencial, conforme equação abaixo

$$\dot{\epsilon}_{\min} = A \cdot \sigma^n$$

onde n é o expoente da tensão, σ a tensão aplicada e A é uma constante do material.

Para cada uma das ligas a variação da taxa mínima de fluência com a tensão aplicada em cada nível de temperatura é apresentada na figura 4.29.

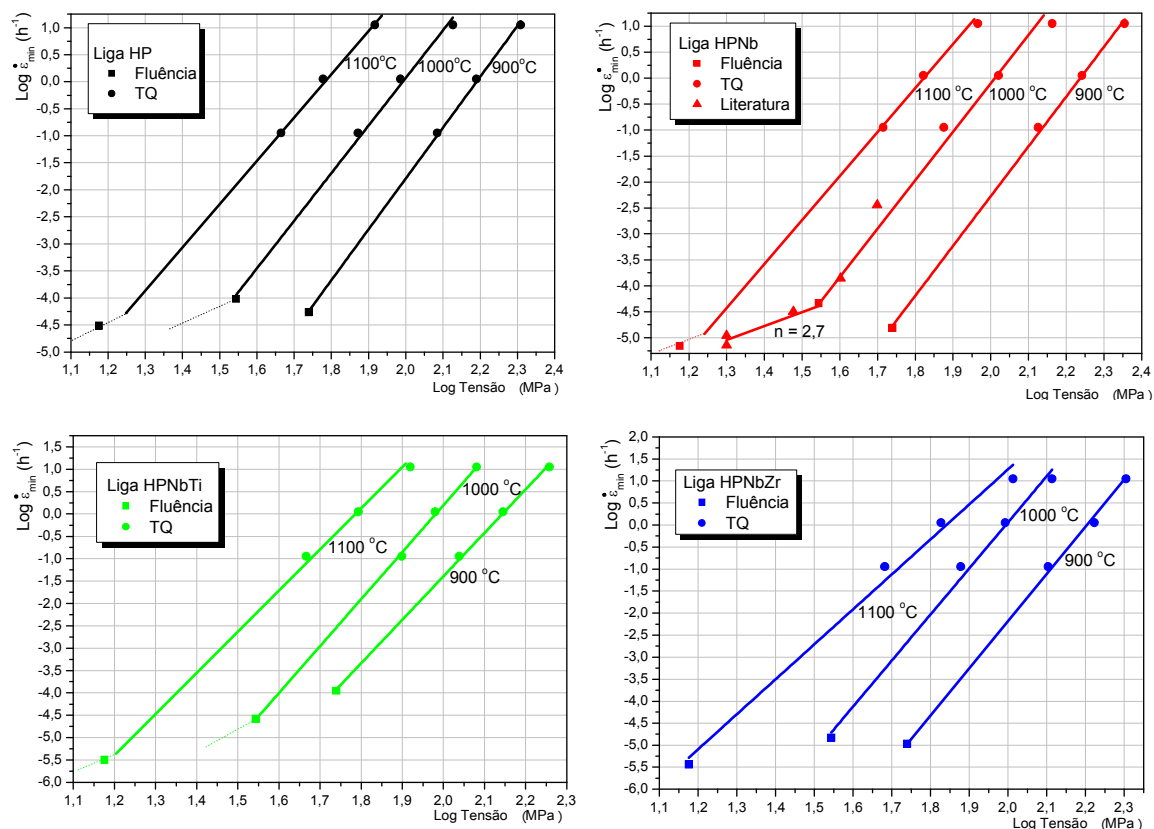


Figura 4.29 – Obtenção dos parâmetros da relação de Norton (lei potencial).

O valor do expoente n e da constante A correspondente para cada material e em cada temperatura estão indicados na tabela 4.18.

Tabela 4.18 – Parâmetros da relação de Norton (lei potencial de fluência).

Liga	Temperatura (°C)	n	A	Correlação
HP	900	9,4	$2,45 \times 10^{-21}$	0,999
	1000	8,8	$2,82 \times 10^{-18}$	0,995
	1100	7,5	$4,27 \times 10^{-14}$	0,999
HPNb	900	9,6	$3,55 \times 10^{-22}$	0,998
	1000	8,9	$1,1 \times 10^{-18}$	0,983
	1100	7,9	$3,39 \times 10^{-15}$	0,999
HPNbTi	900	9,7	$1,48 \times 10^{-21}$	0,999
	1000	10,5	$1,55 \times 10^{-21}$	0,999
	1100	8,9	$1,29 \times 10^{-16}$	0,998
HPNbZr	900	10,6	$4,50 \times 10^{-24}$	0,998
	1000	10,5	$1,35 \times 10^{-21}$	0,990
	1100	7,9	$2,40 \times 10^{-15}$	0,985

A tabela 4.18 mostra que o valor do expoente n para as 04 ligas varia entre 7,5 a 10,5. Esse intervalo de valor de n , geralmente, é associado ao mecanismo de deformação por fluência por escalagem de discordância.

Em uma análise mais detalhada, é possível notar que alguns pontos em níveis de tensão mais baixos e temperaturas mais altas apresentam uma tendência de mudança de inclinação na reta, indicando uma transição para um regime onde o mecanismo de deformação por fluência é governado por difusão, e onde o valor do expoente n tende a unidade.

A avaliação da dependência da taxa de deformação por fluência no estágio secundário com a temperatura aplicada foi realizado com o uso da relação de Arrhenius, conforme equação abaixo

$$\dot{\epsilon}_{\min} = B \cdot \exp^{(-Q_f / RT)}$$

onde, B é uma constante do material, Q_f a energia aparente de ativação por fluência, R a constante universal dos gases ($R = 8,314 \text{ J/mol.K}$) e T a temperatura.

A figura 4.30 apresenta para cada uma das ligas a variação da taxa mínima de fluência com o inverso da temperatura em cada nível de tensão.

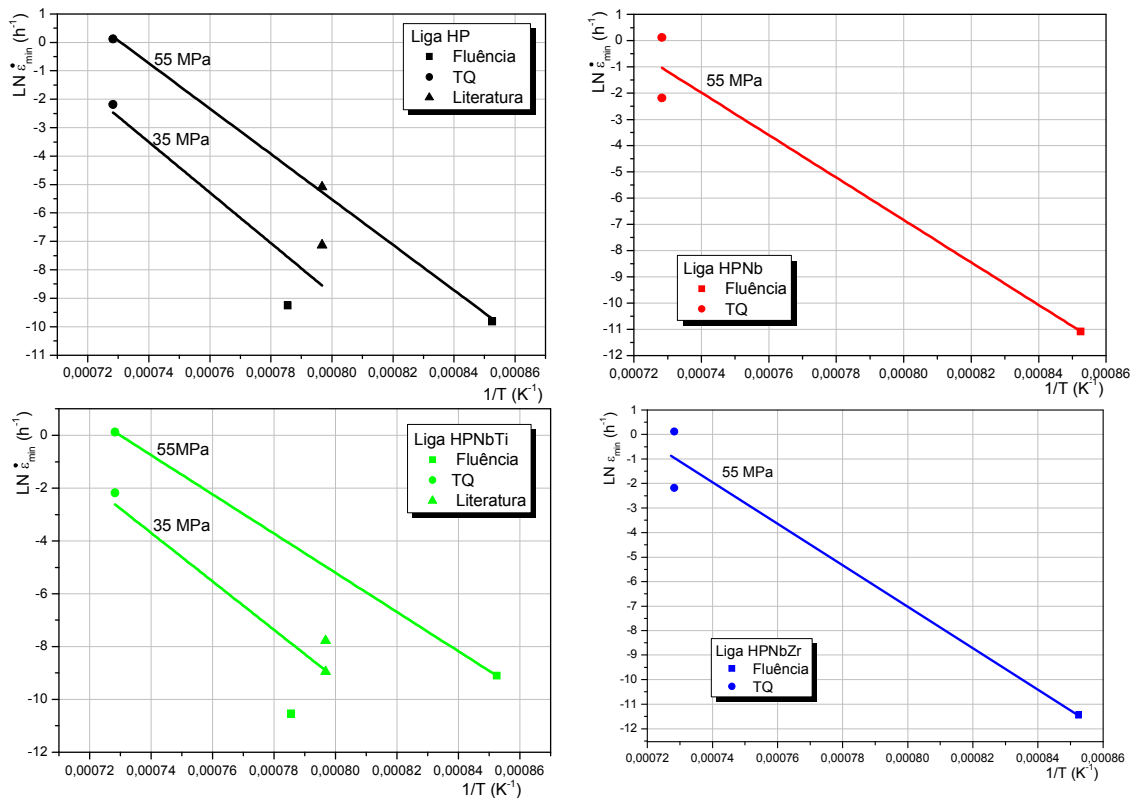


Figura 4.30 - Obtenção dos parâmetros da relação de Arrhenius.

O valor da energia de ativação aparente por fluência e da constante B correspondente para cada material e em cada isotensão estão indicados na tabela 4.19.

Tabela 4.19 – Parâmetros da relação de Arrhenius.

Liga	Tensão (MPa)	Q_f (kJ/mol.K)	B	Correlação
HP	55	663,8	$2,2 \times 10^{25}$	0,998
	35	739	$1,1 \times 10^{27}$	0,620
HPNb	55	672,5	$1,37 \times 10^{25}$	0,924
	35	-	-	-
HPNbTi	55	617,4	$3,5 \times 10^{23}$	-
	35	762,9	$7,6 \times 10^{27}$	0,669
HPNbZr	55	696,8	$1,2 \times 10^{26}$	0,929
	35	-	-	-

Devido a combinação de ensaios realizados, não há dados suficiente para obtenção dos parâmetros da relação de Arrhenius para as isotensões de 35 MPa (para as ligas HPNb e HPNbZr) e 15 MPa (todas a ligas).

O conceito de tensão interna (σ_0) do inglês “*threshold stress*”, foi introduzido para metais endurecidos por precipitação para poder se levar em conta o efeito das partículas precipitadas no movimento das discordância. Essa atuando como uma tensão oposta ao movimento da discordância.

Com isso a equação da taxa de fluência assume a seguinte forma

$$\dot{\epsilon} = A \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{G} \right)^n \exp\left(\frac{-Q_c}{RT}\right) \quad \text{Eq.(4.1)}$$

Considerando a tensão efetiva normalizada pela tensão de escoamento do material na temperatura correspondente, Evans e Harrison [84] obtiveram uma expressão universal para descrever as taxas de deformação no estágio secundário de fluência, descrita como segue

$$\dot{\epsilon}_{\min} = B \cdot ((\sigma - \sigma_0)/\sigma_{0,05})^{3,5}$$

onde B é uma constante no valor de $B = 2,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

A equação acima foi utilizada neste trabalho para a obtenção da tensão interna, porém utilizando-se a tensão de escoamento $\sigma_{e(0,2\%)}$. O resultado para o cálculo da tensão interna encontra-se na tabela 4.20.

Os valores acima não podem ser interpretados como absolutos, porém, de forma qualitativa, possuem boa correlação com os resultados apresentados pelas ligas na parametrização segundo Larson-Miller e nos gráficos de isotemperaturas (logaritmo da tensão versus logaritmo do tempo de ruptura).

Segundo os resultados da tabela 4.20, a liga HP apresenta os menores valores para a tensão interna nas três condições testadas, resultado assim em maiores valores de tensão efetiva ($\sigma - \sigma_0$), e conseqüentemente, nos menores tempos de ruptura obtidos entre as 04 ligas.

Tabela 4.20 – Cálculo da tensão interna.

Liga	Tensão (MPa) - σ	Temperatura (°C)	Limite escoamento (MPa) - $\sigma_{e(0,2\%)}$	Tensão interna (MPa) - σ_0
HP	55	900	102,5	42,7
	35	1000	66	25,7
	15	1100	42	10,7
HPNb	55	900	105	46,2
	35	1000	61,1	28,0
	15	1100	47,6	11,8
HPNbTi	55	900	74	44,1
	35	1000	71,5	28,0
	15	1100	42,3	12,7
HPNbZr	55	900	91,5	48,1
	35	1000	61,2	29,9
	15	1100	42,8	12,6

Já as ligas HPNb, HPNbTi e HPNbZr apresentam valores para a tensão efetiva que são, respectivamente, medianos, menores em baixa tensão e alta temperatura e menores em alta tensão e baixa temperatura.

4.8 Fractografia

As superfícies das fraturas por fluência em 03 diferentes condições de testes podem ser observadas na figura 4.31.

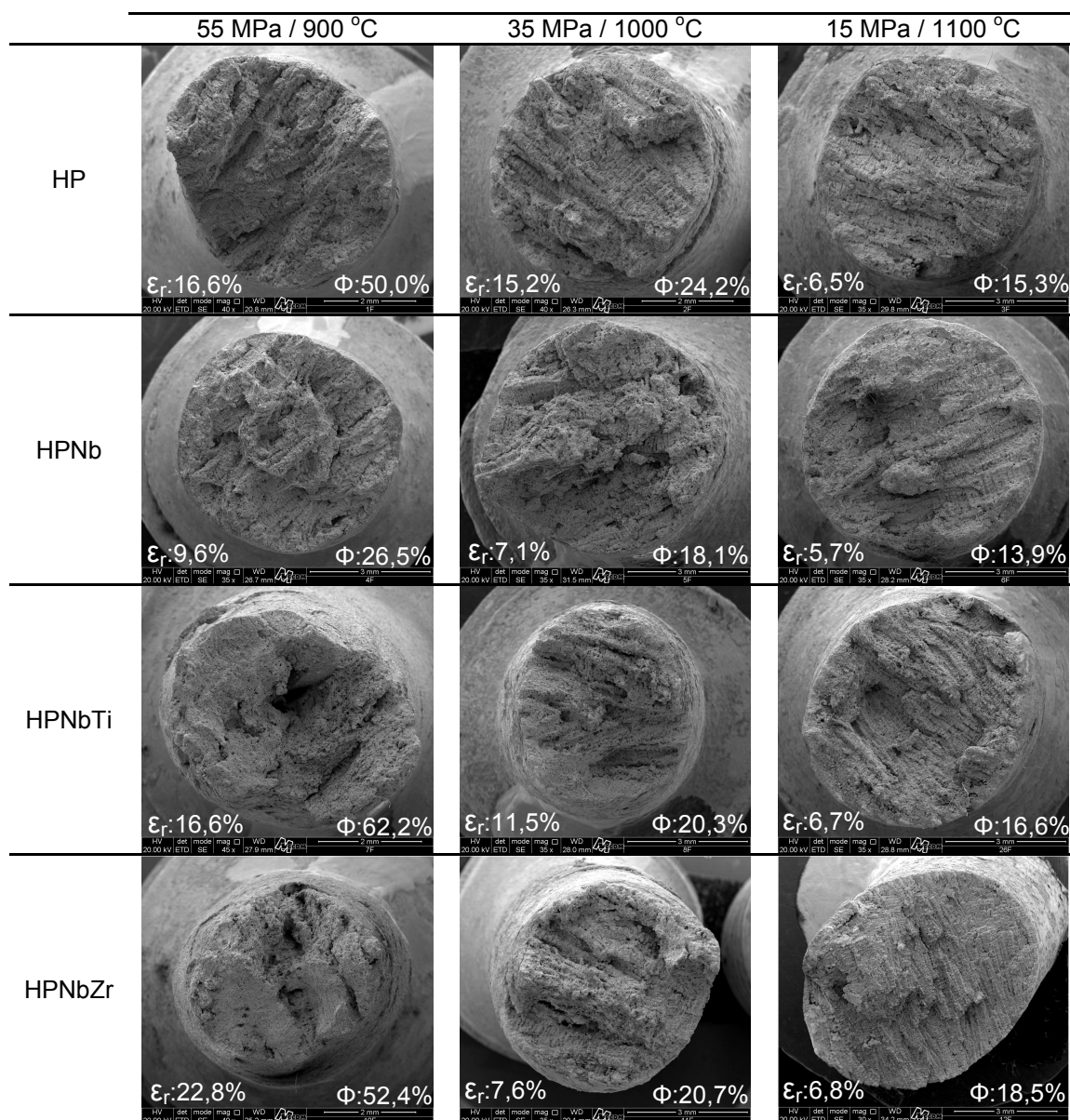


Figura 4.31 – Superfícies das fraturas por fluência das 04 ligas investigadas em 03 condições diferentes de teste.

Em cada fratura apresentada na figura 4.31, os valores indicados no canto inferior esquerdo e canto inferior direito são referentes aos valores médios de alongamento na ruptura (ϵ_r) e redução de área (Φ), respectivamente.

É observado que, nas condições ensaiadas, as superfícies indicam que as fraturas ocorreram predominantemente de forma intergranular, pois é possível evidenciar o contorno das dendritas orientadas das ligas solidificadas direcionalmente. Na figura 4.32 é possível observar tanto os braços primários (figura 4.32 a) quanto os braços secundários e terciários das dendritas (figura 4.32 b). Essa constatação é mais nítida no regime de menor tensão e maior temperatura, ou seja, para os testes realizados a 15 MPa e 1100 °C.

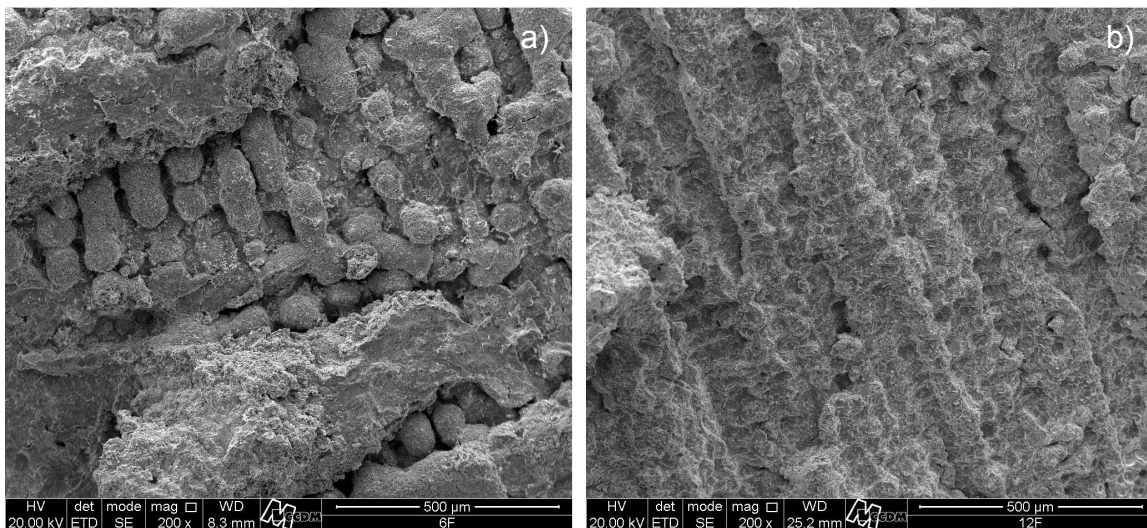


Figura 4.32 – Dendritas orientadas a) liga HPNb, 15 MPa, 1100 °C, t_f : 633,6 horas, b) liga HPNbZr, 15 MPa, 1100 °C, t_f : 893 horas.

Em todas as superfícies também fica evidente a ausência de região de grãos equiaxiais dendríticos. Assim, conforme constatado no item 4.3 as 04 ligas apresentam macroestrutura completamente formada por grãos colunares dendríticos. Constatação importante, pois ratifica que todos os corpos de provas das ligas investigadas foram testados com a mesma condição macroestrutural.

É notório um aumento da ductilidade na fratura no sentido dos testes realizados em condições de maior tensão e menor temperatura. Esse aumento da ductilidade também é notado no sentido da adição dos elementos NbTi e NbZr.

Para aumentos maiores, é possível constatar a presença de *dimples* (coalescência de microvazios) nas superfícies das fraturas, conforme figura 4.33. Os *dimples* são mais evidentes no regime de maior tensão e menor temperatura

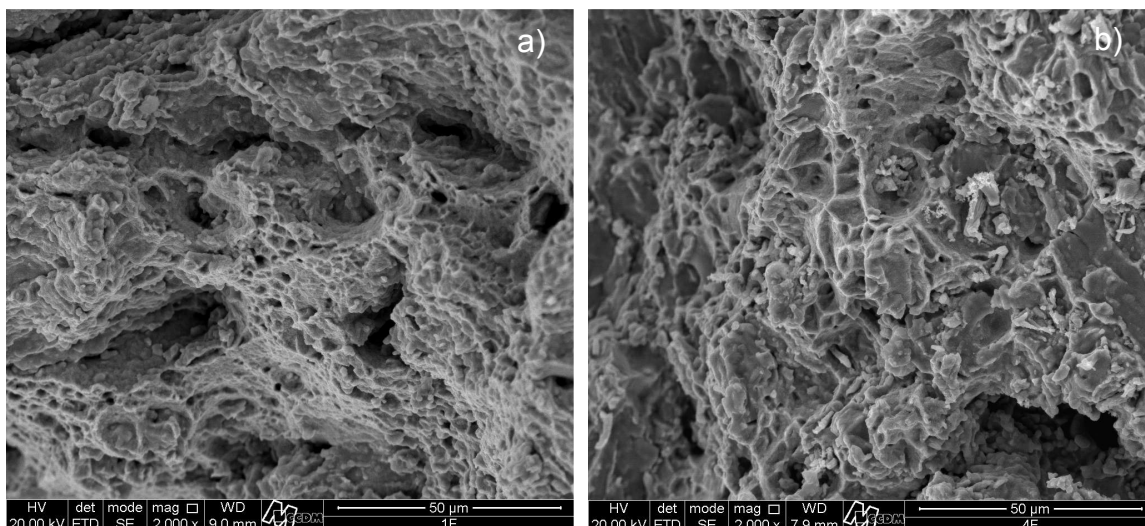


Figura 4.33 – Presença de *dimples* na superfície da fratura das ligas a) HP, 55MPa, 900 °C, t_r : 271,6 horas; b) HPNb, 55MPa, 900 °C, t_r : 468,7 horas.

Na sequência, a seção longitudinal da fratura por fluência é avaliada. Devido ao grande número de amostras e condições de testes, deu-se ênfase para os testes executados a 55 MPa e 900 °C, e a 15 MPa e 1100 °C, portanto alta tensão e baixa temperatura e baixa tensão e alta temperatura pois as morfologias de fratura são distintas.

A figura 4.34 a) mostra o aspecto da fratura da liga HP testada a 55 MPa e 900 °C. Na seção analisada, nenhuma microtrinca secundária foi encontrada no volume do material. Poucos vazios de fluência são vistos e os mesmos se mostram dispersos e não alinhados. Microtrincas formadas a partir da

superfície do corpo de prova podem ser vistas. A fratura principal apresenta alguns pontos de evidente deformação da matriz, indicando que a mesma se propagou ora pela matriz (fratura transgranular), ora pela linha de carbonetos eutéticos (fratura interdendrítica).

Na figura 4.34 b) pode-se notar a presença de uma pequena região (camada) próximo a superfície do material onde há a ausência de carbonetos e provavelmente empobrecida de Cr. Também encontra-se regiões próximas a superfície apresentando oxidação interna.

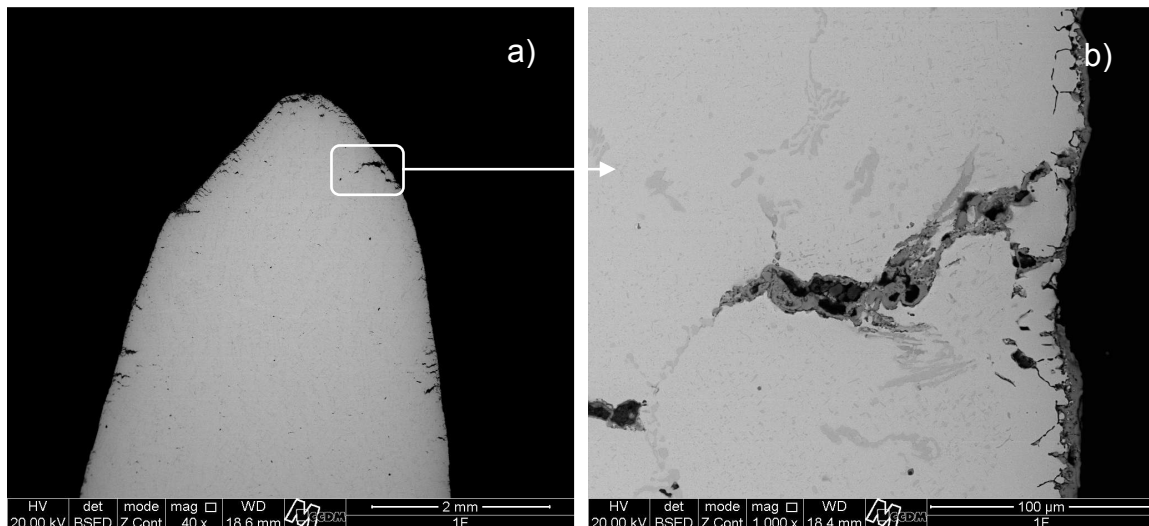


Figura 4.34 – Liga HP testada a 55 MPa, 900 °C, tempo de ruptura 271,6 horas, A: 15,1% e Φ : 49,5%.

O resultado do teste a 15 MPa e 1100 °C para a liga HP pode ser conferido na figura 4.35. Ao contrário da figura anterior (figura 4.34), além da fratura principal, diversas microtrincas secundárias podem ser vistas no volume do material (figura 4.35 a). Microtrincas formadas a partir da superfície do corpo de prova também estão presentes.

A fratura principal e as microtrincas se propagam de forma interdendrítica, conforme visto nas figuras 4.35 a) e c). As microcavidades se originam na interface entre a matriz e os carbonetos eutéticos (figura 4.35 d),

para na sequência se alinharem e se ligarem, dando origem a novas microtrincas.

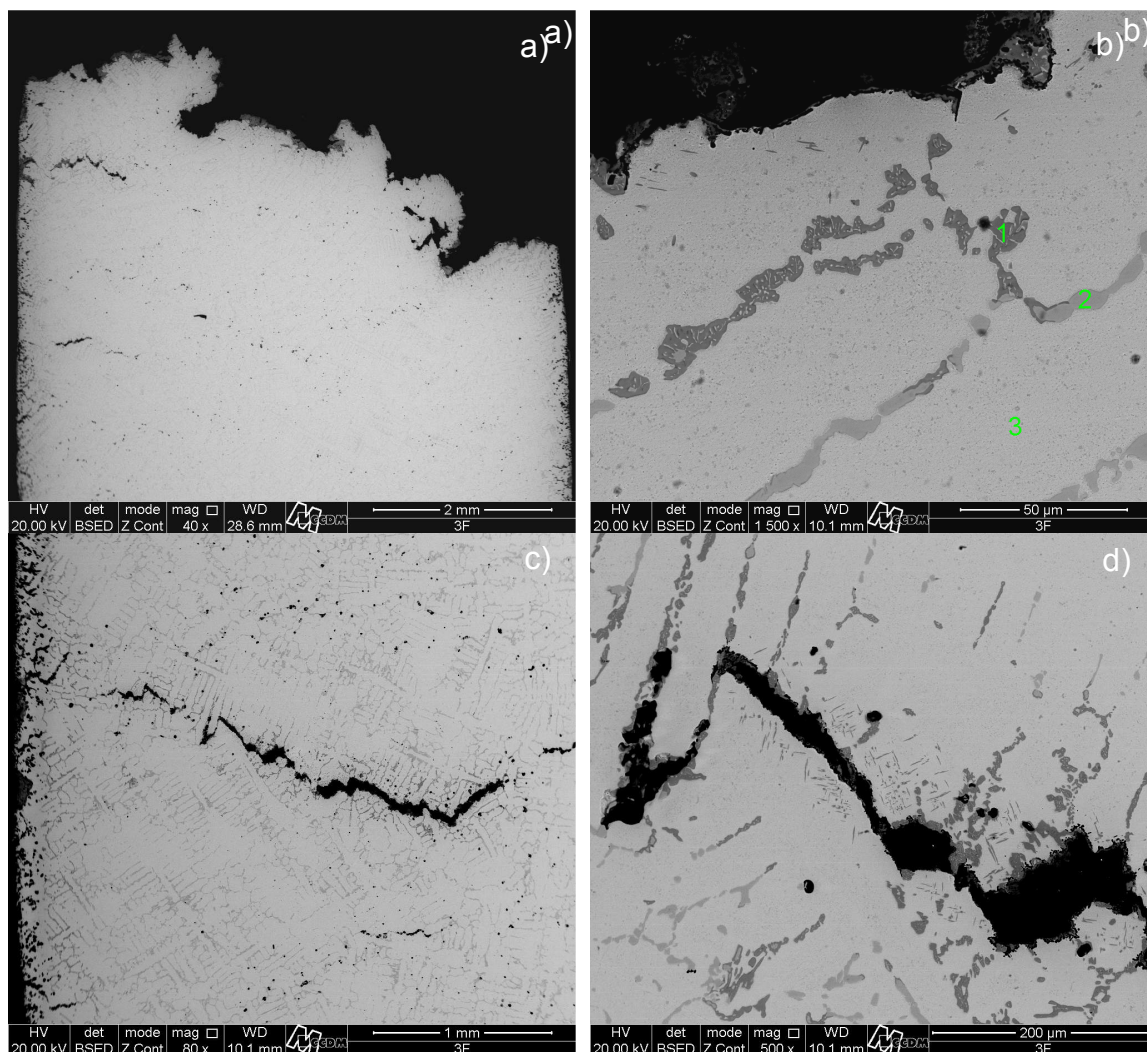


Figura 4.35 – Liga HP testada a 15 MPa, 1100 °C, tempo de ruptura 560,7 horas, A: 6,5% e Φ : 13,6%.

Nota-se a precipitação de carbonetos com morfologia alongada no interior da matriz na região do entorno das microtrincas e da fratura principal (figura 4.35 c) e d)). Essa precipitação é maior no entorno das microtrincas no volume do material. Muito provavelmente essa precipitação é devido a difusão do Cr, presente no carboneto, para a matriz, pois parte da interface do carboneto foi destacada da matriz pelo surgimento ou propagação da trinca. Na

região da fratura essa precipitação é menor, pois parte do Cr se difunde para a matriz e parte reage com o oxigênio, auxiliando a formação da camada de óxido na superfície da fratura.

Os carbonetos eutéticos próximos da fratura principal e das microtrincas secundárias apresentam uma morfologia lamelar e maior contraste de cor com a matriz (cinza escuro), ao contrário dos carbonetos mais distantes que apresentam uma morfologia maciça e menor contraste de cor com a matriz.

A tabela 4.21 mostra o resultado obtido para a análise por EDS dos locais indicados na figura 4.35 (b).

Tabela 4.21 – Resultado do EDS dos pontos indicados na figura 4.31 b), para a liga HP.

		C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Identificação
1	%p.	7,5	0,23	0,84	65,7	10,2	14,1	M ₂₃ C ₆
	± %p.	0,6	0,06	0,2	0,6	0,2	0,2	
	%at.	25,8	0,34	0,63	52,4	7,2	10,5	
2	%p.	9,9	0,19	0,54	55,4	12,6	17,8	M ₂₃ C ₆
	± %p.	0,5	0,05	0,2	0,4	0,2	0,2	
	%at.	32,3	0,27	0,38	41,5	8,3	13,8	
3	%p.	8,1	0,76	0,86	20,7	33,3	34,5	Matriz
	± %p.	0,4	0,06	0,1	0,2	0,3	0,3	
	%at.	28,1	1,12	0,65	16,6	23,5	25,7	

Na tabela, os pontos 1 e 2 referem-se a carbonetos do tipo M₂₃C₆, ricos em Cr. A fase 1 apresenta maior teor de Cr e menores teores de Ni e Fe, quando comparada a fase 2. O ponto 3 é a matriz, que aparenta sofrer empobrecimento de Cr.

A fratura resultante do teste a 55 MPa e 900 °C para a liga HPNb é exibida na figura 4.36.

Nota-se a ocorrência de microtrincas secundárias no volume e na superfície do material, (figura 4.36 a). O carboneto de Cr eutético apresenta morfologia maciça e há a ausência de precipitados intradendríticos com morfologia alongada no interior da matriz na região do entorno da fratura e microtrincas (figura 4.36 b,d). Nota-se que o surgimento dos microvazios de

fluência ocorre preferencialmente na interface entre matriz e carboneto de Cr eutético (figura 4.36 c), similar a liga HP.

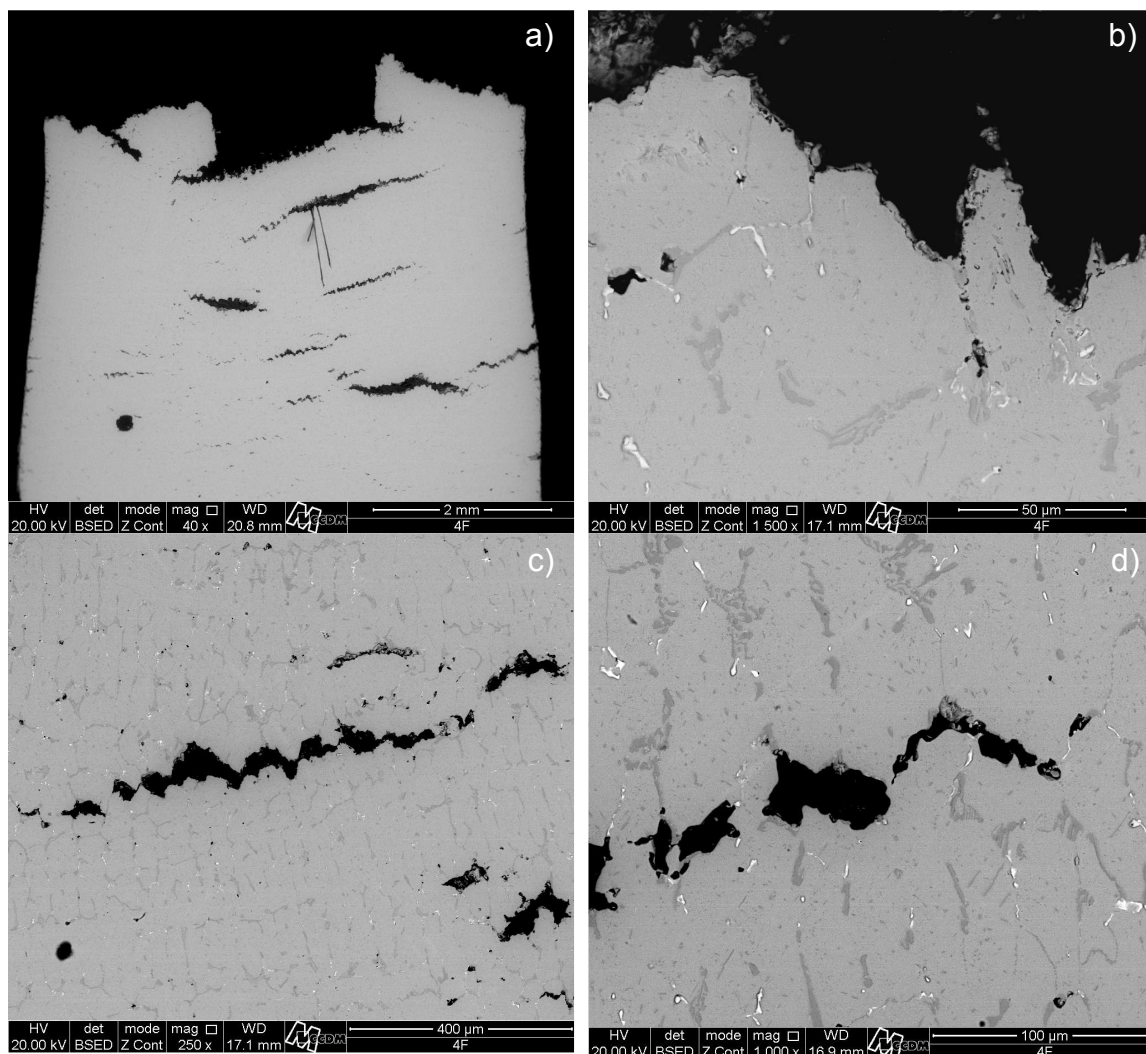


Figura 4.36 – Liga HPNb testada a 55 MPa, 900 °C, tempo de ruptura 694,7 horas, A: 9,4% e Φ : 21,2%.

Na figura 4.37 encontra-se a fratura obtida para o ensaio realizado a 15 MPa e 1100 °C na HPNb.

Nesta situação há a presença de precipitados com morfologia alongada no interior da matriz na região do entorno da fratura e microtrincas (figura 4.37 b,d). A morfologia do carboneto de Cr eutético próximo a fratura é lamelar, por

outro lado, esse apresenta morfologia maciça quando distante da fratura (figura 4.37 b).

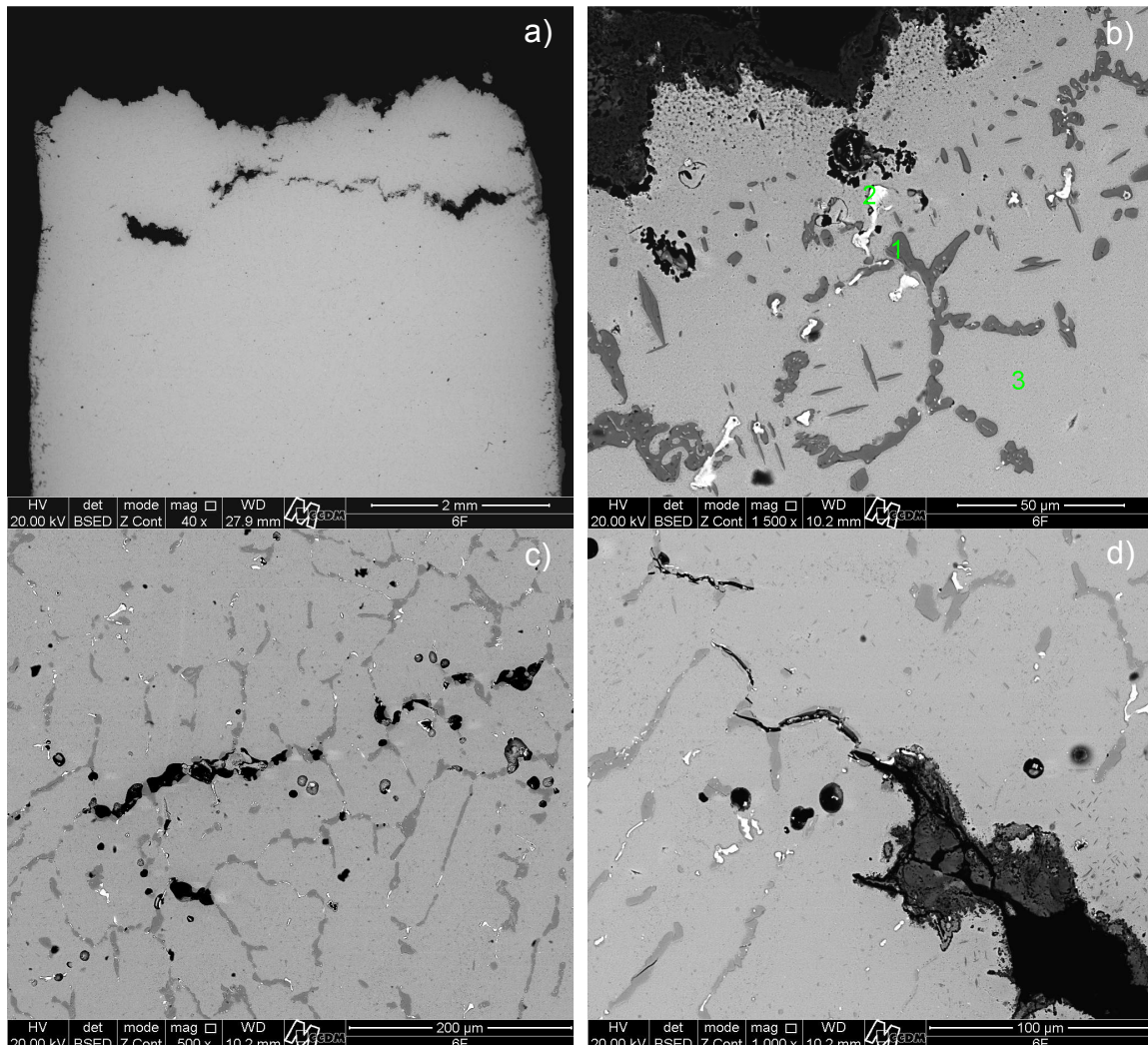


Figura 4.37 – Liga HPNb testada a 15 MPa, 1100 °C, tempo de ruptura 633,6 horas, A: 4,6% e Φ : 3,2%.

O surgimento dos microvazios ocorre preferencialmente na interface entre matriz e carboneto de Cr eutético (figura 4.37 c). É possível notar o trincamento de carbonetos de Cr eutéticos, conforme apontado na figura 4.37 d).

Os pontos 1, 2 e 3, mostrados na figura 4.37 b), indicam fases investigadas por EDS, e o resultado obtido esta na tabela 4.22.

A análise química dos pontos 1 e 2 na tabela, são referentes a carbonetos ricos em Cr e Nb, do tipo $M_{23}C_6$ e MC, respectivamente. A composição química encontrada para o ponto 1, exceto pela presença de Nb, é muito semelhante a apresentada também para a liga HP (ponto 1 na tabela 4.21). O baixo teor de Si no ponto 2 (NbC) indica a não transformação deste em fase G. O ponto 3 indica a matriz, a qual apresenta empobrecimento de Cr.

Tabela 4.22 – Resultado do EDS dos pontos indicados na figura 4.33 b), para a liga HPNb.

		C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Nb	Identificação
1	%p.	7,4	0,33	0,62	65,6	10,1	13,1	1,1	$M_{23}C_6$
	± %p.	0,7	0,06	0,2	0,7	0,2	0,2	0,2	
	%at.	25,3	0,49	0,47	52,1	7,1	9,7	0,47	
2	%p.	19,8	0,25	0,19	7,5	7,5	8,7	51,8	NbC
	± %p.	1,1	0,05	0,1	0,2	0,2	0,2	0,8	
	%at.	56,7	0,31	0,12	5,0	4,4	5,3	19,2	
3	%p.	8,2	0,88	0,79	17,8	34,1	35,4	0,20	Matriz
	± %p.	0,6	0,07	0,1	0,2	0,4	0,4	0,17	
	%at.	28,0	1,28	0,58	13,9	23,7	25,9	0,09	

A figura 4.38 a) mostra o aspecto da fratura da liga HPNbTi, após ensaio de ruptura por fluência realizado a 55 MPa e 900 °C. Regiões de evidente deformação da matriz podem ser vistos na fratura principal (figura 4.38 b), indicando que a mesma se propagou ora de forma transgranular, ora de forma interdendrítica.

Assim como em casos anteriores, o carboneto de Cr também apresenta morfologia maciça em todo volume da amostra. Nota-se também a ausência de precipitados intradendríticos com morfologia alongada na região do entorno da fratura e microtrincas (figura 4.38 b,c,d).

Poucos microvazios são vistos no volume do material e estes se encontram distribuídos de forma aleatória (figura 4.38 a). O surgimento dos microvazios acontece preferencialmente na interface entre matriz e carboneto de Cr eutético. É possível notar a fratura de carbonetos de Cr e NbTi (figura 4.38 b,d).

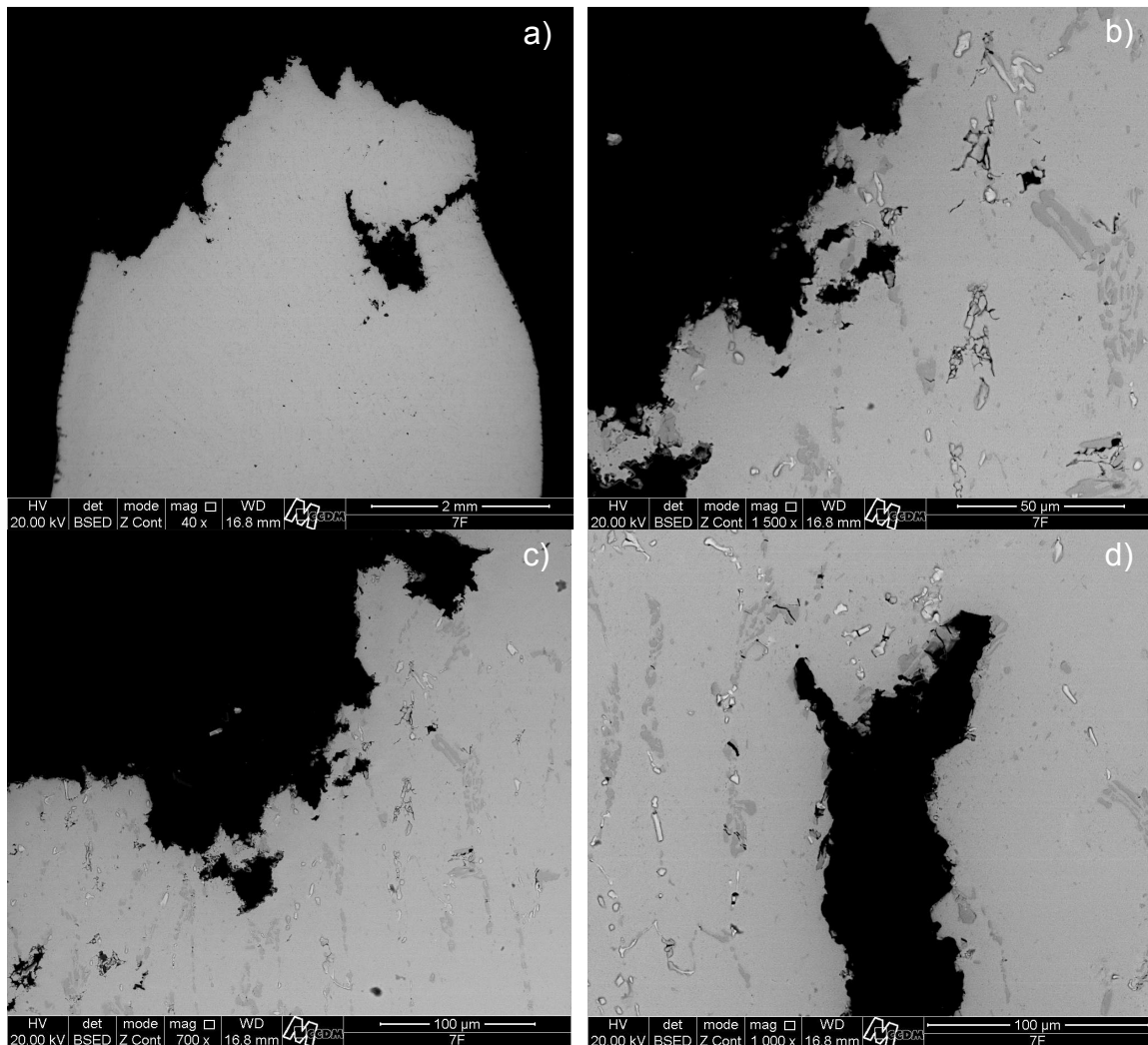


Figura 4.38 – Liga HPNbTi testada a 55 MPa, 900 °C, tempo de ruptura 451,1 horas, A: 23,5% e Φ : 63,2%.

O resultado do ensaio a 15 MPa e 1100 °C para a liga HPNbTi pode ser conferido na figura 4.39. Além da fratura principal, diversas microtrincas secundárias podem ser vistas no volume do material (figura 4.39 a).

A fratura principal e as microtrincas se propagam de forma interdendrítica, conforme visto nas figuras 4.39 a) e c), e as microcavidades tem origem na interface entre a matriz e o carboneto de Cr eutético (figura 4.39 d).

Nota-se a presença de precipitados intradendríticos com morfologia alongada na região do entorno da fratura e microtrincas secundárias. A morfologia do carboneto de Cr eutético próximo a fratura é lamelar, contrário quando distante da fratura, apresentando morfologia maciça (figura 4.39 b).

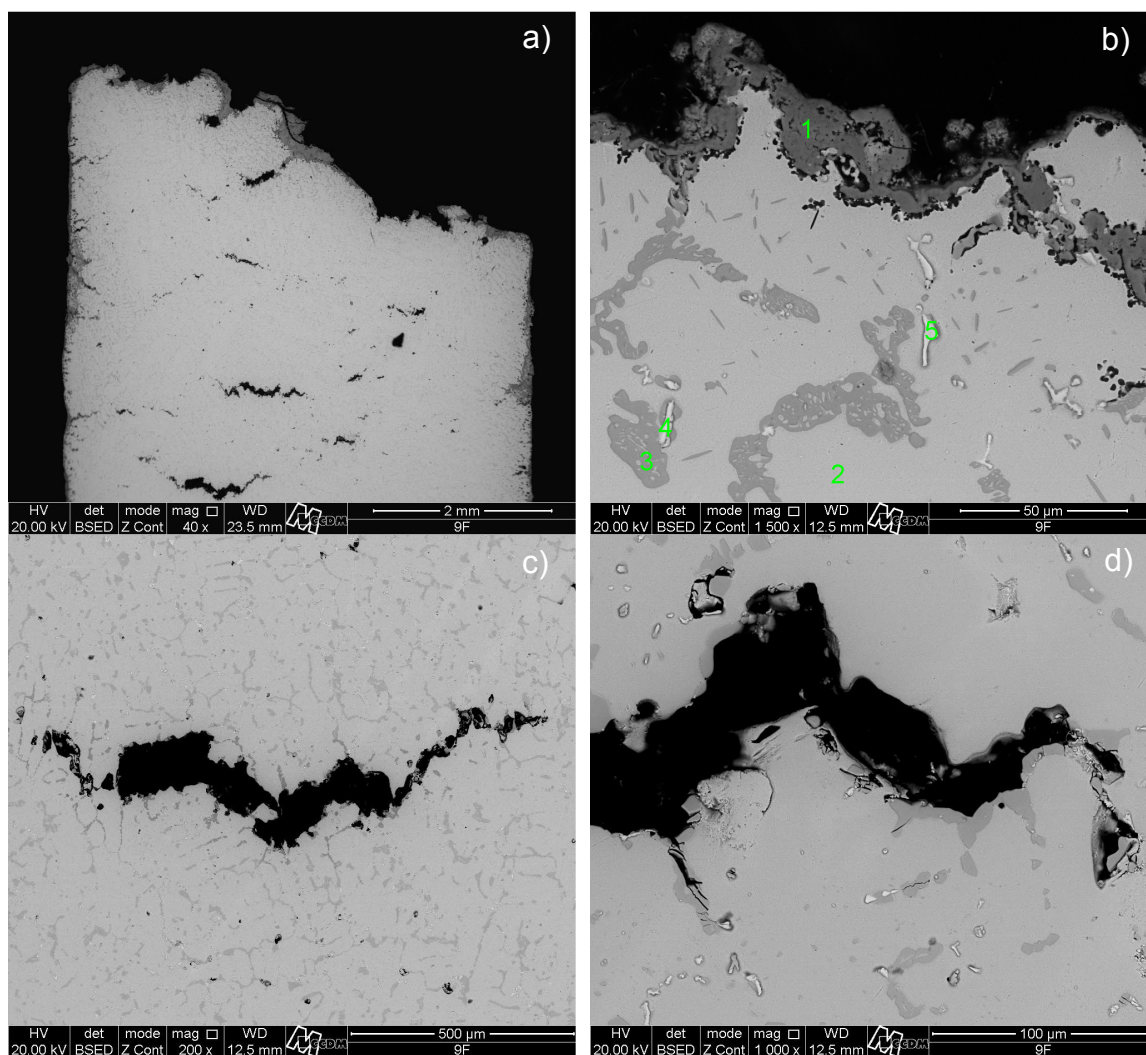


Figura 4.39 – Liga HPNbTi testada a 15 MPa, 1100 °C, tempo de ruptura 998,9 horas, A: 6,7% e Φ : 14,7%.

A tabela 4.23 reúne os resultados obtidos para a análise por EDS dos locais indicados na figura 4.39 b).

A análise no ponto 1 indica óxidos. No ponto 2 a matriz é analisada e esta apresenta redução no teor de Cr. O ponto 3 é um carboneto rico em Cr, do

tipo $M_{23}C_6$, com composição muito semelhante aos indicados nas tabelas anteriores (4.21 e 4.22). As análises para as fases 4 e 5 (NbTiC) são muito semelhantes entre si, e indicam carboneto de NbTi. O baixo teor de Si indicado por estes, mostra a não transformação dos mesmos em fase G.

Tabela 4.23 – Resultado do EDS dos pontos indicados na figura 4.35 b), para a liga HPNbTi.

		C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Nb	Ti	Identificação
2	%p.	9,9	0,81	0,84	18,0	33,1	34,6	0,29	0,05	Matriz
	± %p.	0,6	0,07	0,1	0,2	0,4	0,4	0,15	0,06	
	%at.	32,4	1,13	0,60	13,6	22,1	24,3	0,12	0,04	
3	%p.	9,0	0,25	0,79	63,2	10,1	13,5	0,49	0,10	$M_{23}C_6$
	± %p.	0,7	0,06	0,2	0,6	0,2	0,2	0,2	0,06	
	%at.	29,2	0,35	0,56	47,4	6,7	9,4	0,21	0,08	
4	%p.	20,6	0,16	0,26	12,9	8,5	9,5	37,1	7,0	NbTiC
	± %p.	0,9	0,05	0,1	0,2	0,2	0,2	0,56	0,2	
	%at.	55,8	0,19	0,15	8,1	4,7	5,5	13,0	4,8	
5	%p.	21,2	0,10	0,36	8,5	8,4	9,4	39,2	7,4	NbTiC
	± %p.	0,9	0,05	0,09	0,2	0,2	0,2	0,6	0,2	
	%at.	55,7	0,12	0,2	5,2	4,5	5,3	13,4	4,9	

A figura 4.40 a) apresenta o aspecto da fratura da liga HPNbZr testada a 55 MPa e 900 °C. Microtrincas formadas a partir da superfície do corpo de prova podem ser vistas. Poucas microcavidades de fluência são vistos no volume do material e as mesmas se mostram dispersos e não alinhados. A fratura principal apresenta alguns pontos de evidente deformação do material, indicando uma contribuição transgranular na fratura.

Os carbonetos de Cr apresentam morfologia maciça tanto no volume quanto próximo a fratura principal e secundária. Não há alteração na morfologia dos precipitados intradendríticos na região do entorno da fratura e microtrincas secundárias.

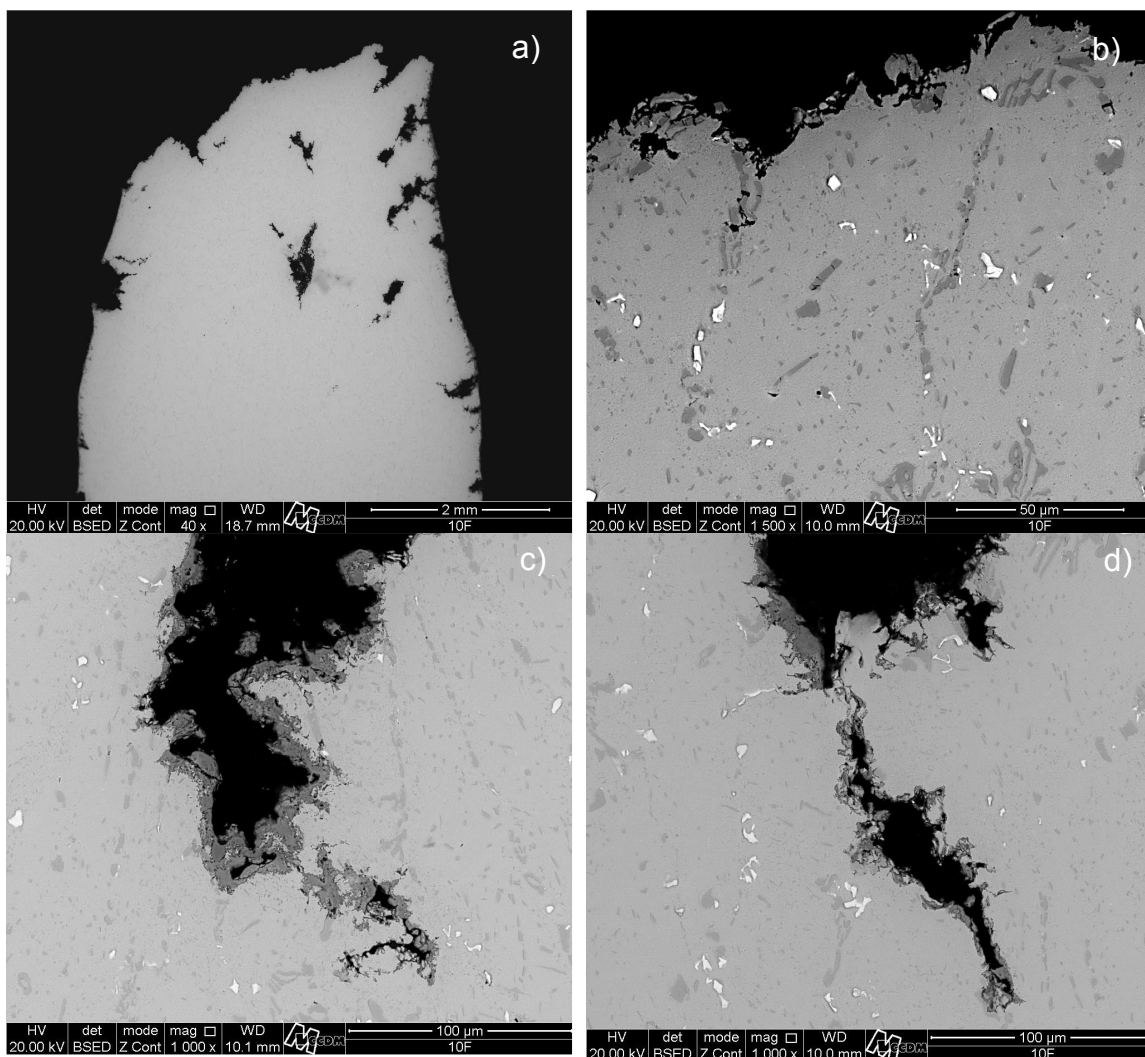


Figura 4.40 – Liga HPNbZr testada a 55 MPa, 900 °C, tempo de ruptura 432,2 horas, A: 22,8% e Φ : 52,4%.

Na figura 4.41 encontra-se a fratura obtida para o ensaio realizado a 15 MPa e 1100 °C na HPNbZr.

De forma muito semelhante, há a presença de precipitados com morfologia alongada no interior da matriz na região do entorno da fratura e microtrincas (figura 4.41 b,c). A morfologia do carboneto de Cr eutético próximo a fratura é lamelar, e esse apresenta morfologia maciça quando distante da fratura (figura 4.41 c,d).

Na figura 4.41 c) nota-se a presença de uma pequena região (camada) próxima a superfície do material onde há a ausência de carbonetos e, provavelmente, empobrecida de Cr.

Tanto a fratura principal quanto as microtrincas se propagam de forma interdendrítica, conforme visto nas figuras 4.41 a) e c), e as microcavidades tem origem na interface entre a matriz e o carboneto de Cr eutético (figura 4.41 d).

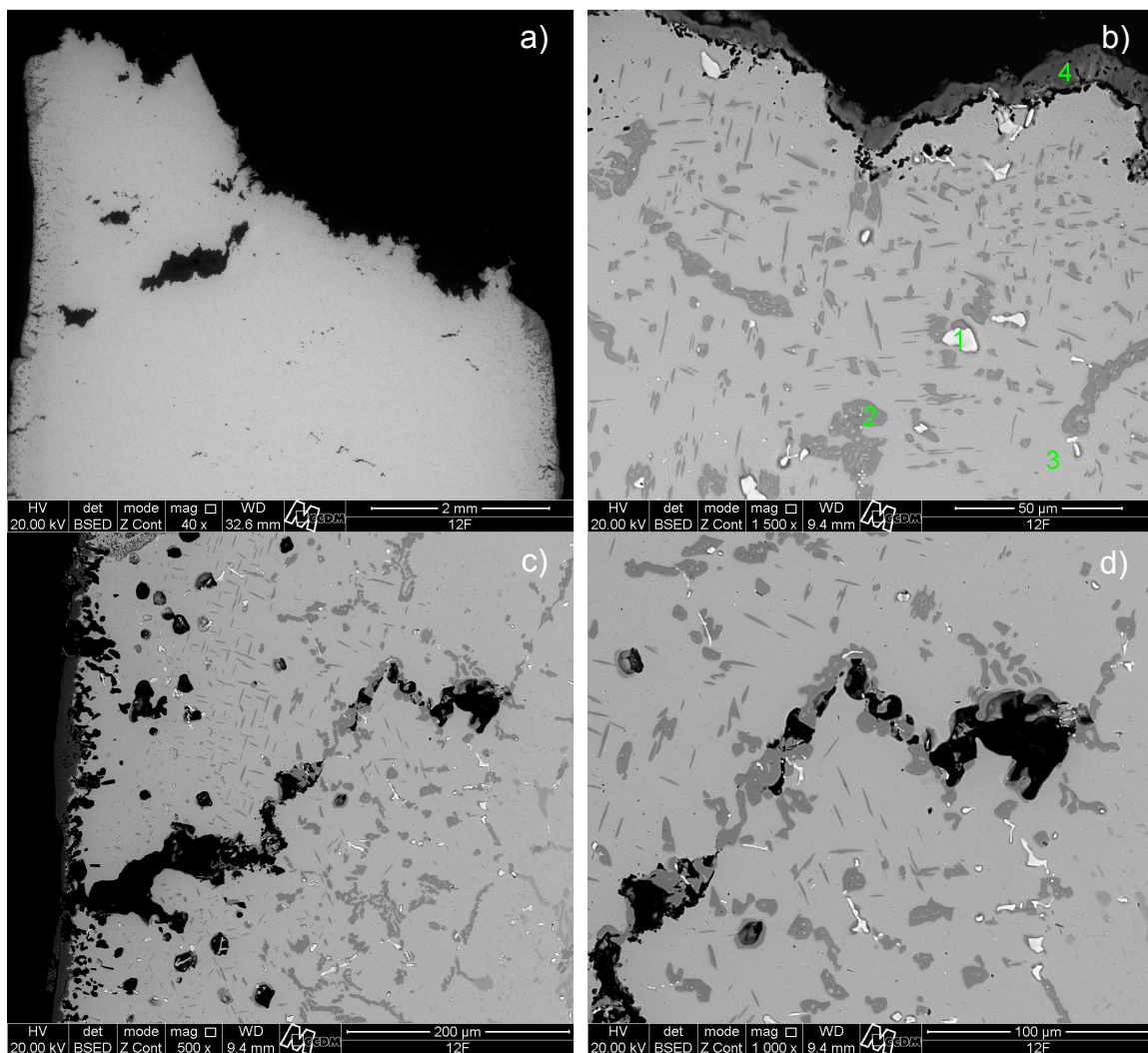


Figura 4.41 – Liga HPNbZr testada a 15 MPa, 1100 °C, tempo de ruptura 893,0 horas, A: 6,8% e Φ : 14,1%.

A tabela 4.24 reúne os resultados obtidos para a análise por EDS dos locais indicados na figura 4.41 b).

Na tabela 4.24, o ponto 2 é referente a carboneto rico em Cr, do tipo $M_{23}C_6$, com composição muito semelhante aos indicados nas demais ligas. O ponto 1 indica carboneto de NbZr com baixo teor de Si indicando a não transformação deste em fase G. O ponto 3 é a matriz, que também aparenta sofrer empobrecimento de Cr.

Tabela 4.24 – Resultado do EDS dos pontos indicados na figura 4.37 b), para a liga HPNbZr.

		C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Nb	Zr	Identificação
1	%p.	24,2	0,2	0,3	9,1	7,5	8,5	47,5	2,8	NbZrC
	± %p.	0,8	0,04	0,1	0,2	0,2	0,2	0,6	0,3	
	%at.	66,6	0,2	0,2	5,8	4,2	5,0	16,9	1,0	
2	%p.	8,1	0,2	0,9	67,8	9,2	13,1	0,7	-	$M_{23}C_6$
	± %p.	0,6	0,05	0,1	0,5	0,2	0,2	0,2	-	
	%at.	28,1	0,4	0,7	54,3	6,5	9,8	0,3	-	
3	%p.	9,9	1,0	0,9	16,4	34,9	36,5	0,5	-	Matriz
	± %p.	0,5	0,05	0,1	0,2	0,3	0,3	0,2	-	
	%at.	33,8	1,4	0,6	12,9	24,3	26,8	0,2	-	

5. DISCUSSÃO CONJUNTA DOS RESULTADOS

A adição dos elementos modificantes não influenciou a macroestrutura final das ligas, pois nenhuma alteração significativa foi possível de ser constatada. Neste caso, os parâmetros utilizados no processo de centrifugação horizontal são os principais fatores de definição da macroestrutura, pois atuam na velocidade de solidificação e gradiente térmico [85], governando assim a macroestrutura final.

Por outro lado, a obtenção de semelhante macroestrutura entre as ligas, ratificou que as variáveis controladas no processamento dos tubos centrifugados foram mantidas constantes e não influenciaram na análise entre as ligas estudadas.

Diminuição das temperaturas *liquidus* e *solidus* foram observadas com a adição dos elementos modificantes, tanto no aquecimento quanto no resfriamento, porém nenhuma alteração expressiva no intervalo de solidificação foi obtida para as 04 ligas.

Para as ligas HP, HPNb e HPNbTi, a solidificação se inicia com a nucleação e crescimento da matriz dendrítica seguida da formação dos carbonetos eutéticos interdendríticos.

Já na liga HPNbZr, a solidificação aparenta iniciar-se pela formação de um carboneto primário, seguido da formação da matriz dendrítica e posteriormente os carbonetos eutéticos interdendríticos. É provável que este carboneto primário ocupe espaços interdendríticos, porém sua presença e localização não puderam ser confirmadas nas demais análises realizadas.

Algumas literaturas revisadas descrevem a microestrutura da liga HP, e de suas variações, como constituída por carbonetos primários interdendríticos, o que pelo resultado obtido acima parece ser equivocado, exceto para a liga HPNbZr.

Na liga HP, durante a solidificação, os elementos C e Cr fazem parte da matriz na forma de solução sólida intersticial e substitucional, respectivamente. Porém com o teor de C acima da solubilidade admitida pela austenita e ao elevado teor de Cr, parte destes é arrastada pela frente de solidificação da dendrita até atingir a composição do eutético e se solidificar na forma de carboneto, ocupando espaços interdendríticos. Devido a alta relação C/Cr e a afinidade entre esses elementos, o carboneto de Cr assume a composição M_7C_3 .

Com a adição de Nb, devido sua maior afinidade com o C, ocorre a formação de carbonetos interdendríticos do tipo NbC, preferencialmente ao carboneto M_7C_3 . Porém parte do teor de Nb também é encontrada em solução sólida substitucional na matriz.

Devido a preferência na formação do NbC ao M_7C_3 , é possível verificar a ocorrência da diminuição da fração superficial e área média deste em detrimento ao outro. A presença desse novo carboneto eutético (NbC), também representa uma segunda fase aumentando assim a quantidade de carbonetos ocupando espaço interdendrítico dificultando o espessamento do braço dendrítico ainda durante a solidificação, resultando em braços dendríticos mais refinados. Esse refino foi evidenciado pela diminuição no espaçamento médio entre os braços secundários da dendrita.

A formação do carboneto NbC também requer maior consumo de C do que a do carboneto M_7C_3 , pois em peso (%p.) possuem a proporção Metal:Carbono de 8:1 e 11:1, respectivamente. Assim a quantidade de C em solução sólida intersticial é menor.

Essa menor quantidade de C resulta numa precipitação interdendrítica mais grosseira e concentrada em regiões da dendrita mais próximas a espaços interdendríticos, quando envelhecida a 900 °C. Esses precipitados são do tipo $M_{23}C_6$, devido a menor relação C/Cr disponível, pois este possui uma proporção Metal:Carbono de aproximadamente 16:1 (%p.). Durante o processo de envelhecimento também ocorre a transformação dos carbonetos

interdendríticos M_7C_3 em $M_{23}C_6$, pela razão já apresentada acima. Interessante destacar que os teores de Fe e Ni também aumentam nessa transformação. Quando envelhecida nas temperaturas de 1000 e 1100 °C, ocorre o espessamento dos carbonetos de Cr inter e intradendríticos, e o coalescimento desse último.

A adição conjunta NbTi e NbZr na liga HP resulta em aspectos semelhantes aos discutidos acima para a adição individual de Nb, porém ao invés da formação de NbC, ocorre a formação de um carboneto de Nb mais complexo do tipo NbTiC e NbZrC, respectivamente.

Para a liga HPNbZr, microestruturalmente, vale destacar também a ocorrência de uma maior fragmentação do carboneto de Cr interdendrítico (M_7C_3), muito provavelmente pela ocorrência de uma solidificação primária, e a maior quantidade formada de M_7C_3 . Essa maior quantidade de carboneto de Cr interdendrítico deve-se a menor quantidade de C necessária para a formação de NbZrC (aproximadamente uma proporção Metal:Carbono de 10:1, %p.), resultando em mais C disponível para a formação de M_7C_3 , durante a solidificação.

Já para a liga HPNbTi ocorre o contrário. Há uma menor formação de M_7C_3 interdendrítico devido ao aumento de consumo de C pelo também carboneto interdendrítico NbTiC, devido a sua relação Metal:Carbono de aproximadamente 6:1 (%p.). No envelhecimento, essa menor quantidade de C disponível também resulta em uma mais refinada e menor quantidade de carboneto intradendrítico $M_{23}C_6$ e, com posterior processo de envelhecimento a temperaturas mais altas, em um menor espessamento dos carbonetos de Cr presentes. A adição conjunta de NbTi também resulta no menor espaçamento médio dos braços secundários da dendrita.

Outro fator microestrutural em comum para as 04 ligas foi a diminuição do teor de Cr da matriz com o aumento da temperatura. Esse empobrecimento é justificado pela difusão do Cr para a superfície da amostra para manutenção

da camada de óxido do tipo Cr_2O_3 e ao espessamento dos carbonetos de Cr captar Cr da matriz para sua continuidade.

Vale ressaltar que a utilização conjunta das técnicas de difração de raios x e espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS) se mostraram eficientes na identificação dos carbonetos presentes bem como de suas estequiometrias. A utilização individual da técnica de EDS pode levar a identificações errôneas quanto a estequiometria apresentada pelos carbonetos, conforme verificado aqui e também indicado por Laigo [86].

De forma geral, a liga HPNb apresentou os maiores parâmetros de resistência (σ_r e σ_e) e os menores parâmetros de ductilidade (A_{frat} e Φ) nos resultados dos ensaios de tração à quente, nas condições investigadas. Esse comportamento é justificado pela atuação dos mecanismos de aumento da resistência criados, tais como, Nb em solução sólida substitucional, formação de NbC e diminuição do espaçamento dendrítico.

Os resultados obtidos na liga HPNbZr se aproximam dos resultados da liga HPNb para maiores temperaturas e/ou menores taxas de deformação.

Já para a liga HPNbTi, ao contrário da liga HPNb, ocorre a diminuição dos parâmetros de resistência mecânica (σ_r e σ_e) e manutenção dos parâmetros de ductilidade (A_{frat} e Φ). Isso se deve a menor quantidade de C em solução sólida intersticial e, conseqüentemente, menor quantidade de precipitados do tipo $M_{23}C_6$ no interior da matriz e menor endurecimento da liga.

Os valores obtidos para o expoente de encruamento (n') vêm a corroborar os resultados obtidos e discutidos acima. Um aumento de n' significa um aumento na capacidade de encruamento do material e, por conseguinte um aumento da resistência mecânica do mesmo.

Na temperatura de 900 °C e taxa de deformação $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, os maiores valores de n' para as ligas HPNb e HPNbZr são devido as maiores concentrações de Nb em solução sólida substitucional nestas ligas. Com uma taxa de deformação mais elevada e uma menor temperatura de teste não há

tempo para que ocorra difusão significativa durante a deformação plástica, não permitindo que haja precipitação. Assim, esse aumento da resistência mecânica é atribuído por causa do efeito do Nb em solução sólida. O oposto ocorre com a liga HPNbTi.

No regime de maior temperatura e menor taxa de deformação ($1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $3 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$) a diferença no valor de n' , bem como nos valores das propriedades de resistência das ligas tende a diminuir. Neste caso, há condições para que ocorra difusão existindo assim a formação de precipitados finos e possibilitando uma somatória dos efeitos de aumento de resistência por precipitação dos carbonetos intradendríticos e por solução sólida substitucional do Nb. Apesar disso, é esperado que de forma geral a resistência das ligas diminua devido ao aumento da cinética de ativação térmica.

A diminuição do espaçamento interdendrítico resultou no incremento do alongamento da região de deformação plástica uniforme, para as ligas HPNb, HPNbZr e HPNbTi, nesta ordem. Esse resultado vem ao encontro do obtido para o expoente da sensibilidade a taxa de deformação (m'), pois ambos, de certa forma, representam a resistência do material ao “empescoçamento”, retardando assim o regime de instabilidade mecânica.

A adição dos elementos modificantes na liga HP, surtiu diferentes alterações nas propriedades de fluência da liga. A adição de Nb na liga HP resultou num aumento geral do tempo de ruptura por fluência da liga HP, pois sua adição gerou mecanismos que dificultam a geração e propagação da trinca por fluência, com solução sólida substitucional, a formação do carboneto MC e refino do espaçamento dendrítico. Por outro lado, esses mecanismos reduziram a ductilidade em fluência da liga.

A adição de NbTi gerou a menor quantidade de carbonetos interdendríticos formados e intradendríticos precipitados, e o maior refino dendrítico obtido, o que resultou nos maiores tempos de ruptura nos ensaios executados em alta temperatura e baixa tensão. Esse incremento é devido a menor cinética de espessamento e coalescimento dos carbonetos presentes

nesta liga, mantendo ativos os mecanismos de aumento da resistência e evitando que um grande aumento de volume destes carbonetos crie tensões internas no material, favorecendo a nucleação e crescimento das trinca por fluência. O maior refino da dendrita apresentado pela liga HPNbTi auxilia no incremento do tempo de ruptura e no aumento da ductilidade em fluência pois este tem papel importante no mecanismo de deslizamento de contornos de grão que ocorre no estágio terciário de fluência, sendo maior sua contribuição para a deformação total por fluência quanto menor for a dendrita.

Por sua vez, a adição de NbZr na liga HP apresenta seu melhor incremento no tempo de ruptura por fluência na região oposta ao apresentado pela liga HPNbTi, ou seja, em ambiente de maior tensão e menor temperatura. Isso é consequência do maior volume de carbonetos interdendrítico formados e de carbonetos intradendríticos precipitados.

Nas 04 ligas investigadas, as fraturas principais indicam predominância intergranular, considerado aqui como região interdendrítica, porém com contribuição transgranular (do interior da dendrita), no regime de maior tensão e menor temperatura. No regime oposto, as fraturas principais e secundárias ocorrem integralmente de forma intergranular. Essa mudança também pode ser evidenciada através da morfologia da nucleação do vazio de fluência, passando de trincamento e aresta (tipo w) para cavitação lenticular (tipo r).

6. CONCLUSÃO

- Nas proporções utilizadas, as adições dos elementos modificantes não alteram a macroestrutura do produto final, sendo esta governada pelos parâmetros de processamento.

- Do ponto de vista microestrutural, a adição dos elementos modificantes influenciaram a formação, fragmentação, tamanho, quantidade, distribuição, espessamento e coalescência dos carbonetos presentes.

- Na condição como fundida, todas as ligas apresentam matriz austenítica dendrítica rica em Fe-Ni-Cr e carbonetos interdendríticos do tipo M_7C_3 . As ligas HPNb, HPNbTi e HPNbZr, além do carboneto interdendrítico M_7C_3 , apresentam também carbonetos interdendríticos do tipo NbC, NbTiC e NbZrC, respectivamente. Refino do espaçamento dendrítico ocorreu para todas as ligas adicionadas, sendo maior o refino na ordem HPNb, HPNbZr e HPNbTi.

- No envelhecimento, nas temperaturas investigadas, para todas as ligas ocorreu a transformação do carboneto M_7C_3 em $M_{23}C_6$, e também a precipitação deste de forma interdendrítica. Essa precipitação é mais refinada na ordem de adição NbZr, Nb e NbTi. Dentre as condições analisadas e técnicas utilizadas não foi possível evidenciar a presença de fase G.

- A adição de Nb e NbTi na liga HP resultou em comportamentos opostos para os ensaios de tração à quente realizados. O Nb, principalmente devido a formação de solução sólida e maior formação e precipitação de carbonetos, confere a liga HP os maiores valores de resistência. O NbTi, por sua vez,

apresenta os menores valores de resistência devido a menor formação e precipitação de carbonetos e endurecimento por solução sólida. A adição de NbZr resulta em valores intermediários.

- A adição de Nb, NbTi, NbZr, nos ensaios de fluência realizados, destacam-se no aumento do tempo de ruptura em fluência da liga HP em diferentes condições de teste, de forma geral, o Nb compreendendo o intervalo entre 50 e 30 MPa, o NbZr acima de 50 MPa e o NbTi abaixo de 30 MPa.

- Nas 04 ligas investigadas, as fraturas principais indicam predominância intergranular, porém com contribuição transgranular, no regime de tensão mais alta e temperatura mais baixa. A nucleação das cavidades intergranulares ocorre através de trincamento em aresta (ou tipo w) em altas tensões e baixas temperaturas, e cavitação lenticular (ou tipo r) no inverso.

- Todas as curvas de fluência, para todas as ligas investigadas, puderam ser satisfatoriamente representadas utilizando a equação de Wilshare (Eq. A.1). Pequenos desvios foram encontrados nos parâmetros ϵ_0 , ϵ_T e t_T . Boa correlação com o parâmetro $\dot{\epsilon}_{min}$.

- O método de conversão de resultados de tração à quente para resultados de fluência, apresentou boa correlação auxiliando na obtenção de dados e análise das propriedades de fluência através dos métodos clássicos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Observação da microestrutura por microscopia eletrônica de transmissão das amostras submetidas aos ensaios de fluência e tração à quente, com o objetivo de investigar efeitos de interação dos precipitados com o movimento de discordâncias.

- Extração de precipitados e análise por raios-X da região deformada (fraturada) de amostras submetidas aos ensaios de fluência e tração à quente, com o objetivo de analisar a precipitação sob tensão com os resultados obtidos na precipitação “estática” durante tratamento de envelhecimento em laboratório.

- Investigação das propriedades de fluência e tração a quente em amostra da liga HP com a adição conjunta de Nb, Ti e Zr (HPNbTiZr).

- Investigação da influência da adição de Nb, Ti e Zr nas propriedades de oxidação e carburização da liga HP.

- Analisar a influência da adição de outros elementos, tais como, Hf, Y, Ta, W, Al, entre outros, nas propriedades de fluência da liga HP.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] J.E. Dorn. Mechanical behavior of materials at elevated temperatures. University of California, Engineering Extension Series, McGraw-Hill, 1961.

[2] J. Weertman. Dislocation climb theory of steady state creep. Trans. ASM, v.61, p. 681-694, 1968.

[3] J.R. Weertman. Physical metallurgy. North Holland, cap. 20, p. 1310, 1970.

[4] J. Gittus. Creep, viscoelasticity and creep fracture in solids. Applied Sci. Publ., 1975.

[5] G.E. Dieter. Mechanical metallurgy. 2nd ed, McGraw Hill, 1976.

[6] R.W. Evans, B. Wilshire. Creep of metals and alloys. The Institute of Metals, London, 1985.

[7] F. Abe, T.U. Kern, R. Viswanathan. Creep-resistant steel. Cambridge, England. Woodhead Publishing Limited.

[8] M.F. Kassner. Fundamentals of creep in metal and alloy. Elsevier, Second edition, 2009.

[9] R.E. Reed-Hill. Physical metallurgy principles. D. Van Nostrand Co., New York, 2nd ed., Cap. 20, 1973.

[10] M.F. Ashby. A first report on deformation – Mechanism Maps. Acta Metallurgica, v. 20, p. 887-889, 1972.

[11] T.G. Langdon. The significance of diffusion creep and Harper-Dorn creep at low stresses. Key Engineering Materials, 171-174, p. 205-215, 2000.

[12] M.F. Ashby, D. Jones. Engineering materials. Oxford, Pergamon Press, 1982.

[13] F.A. Mohamed, T.G. Langdon. Metall Trans. V. 5, p. 23-39, 1974.

[14] H.J. Frost, M.F. Ashby. Deformation mechanism maps. Oxford, Pergamon, 1982.

[15] V. Sklenicka. High temperature intergranular damage and fracture. Materials Science and Engineering A234-236 (1997), p. 30-36.

[16] M.E. Kassner, T.A. Hayes. Creep cavitation in metals. International Journal of Plasticity 19 (2003), p. 1715-1748.

[17] F.R. Larson, J. Miller. A time-temperature relationship for rupture and creep stresses. Transactions ASME Vol. 74 (1952), p. 765-775.

[18] R.M. Goldhoff Comparison of parameter methods for extrapolating high temperature data. Trans ASME, Vol. 81, p. 629, 1959. Goldhoff-Sherby

[19] R.L. Orr, O.D. Sherby, J.E. Dorn. Correlations of rupture data for metals at elevated temperatures. Trans. ASM, Vol. 46, p. 113-118, 1954.

[20] S.S. Manson, G. Succop. Stress rupture properties of Inconel 700 and correlation on the basis of several time-temperature parameters. ASTM Special Technical Publication. No 174, p. 40, 1956.

[21] S.S. Manson, A. Mendelsohn. Optimization of parametric constants for creep-rupture data by means of least-squares. NASA Memorandum, n.3-10-59E, p.1-34, 1959. Manson-Succop

[22] W.E. White, I. Le May. On the time-temperature parameters for correlation of creep-rupture data in stainless steel weldments. Trans. ASME, J. of Eng. Matls. and Technol., Vol. 100, 1978, p. 319-332.

[23] T. Sourmail. Precipitation in creep resistant austenite stainless steels. Literature review. Materials Science and Technology. Vol. 17, p. 1-14, 2001.

[24] H.O. Pierson. Handbook of refractory carbides and nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications. Noyes Publications (1996).

[25] G.S. Upadhyaya. Nature and Properties of Refractory Carbides. Commack-NY-USA, Nova Science Publishers Inc., 1996.

[26] A.J. De Ardo, J.M. Gray, L. Meyer. Proceeding of the International Symposium Niobium. São Francisco, Califórnia, Nov., 1981.

[27] N.P. Lyakishev, N.A. Tulin, Y.L. Pliner. Niobium in steels and Alloys. São Paulo, CBMM, 1984.

[28] R.C. Ecob, R.C. Lobb, V.L. Kohler. The formation of G-phase in 20/25Nb stainless steel AGR fuel cladding alloy and its effect on creep properties. Journal of Material Science. V. 22, p. 2867-2880, 1987.

[29] D.M. Knowles, C.W. Thomas, D.J. Keen, Q.Z. Chen. In service embrittlement of cast 20Cr32Ni1Nb components used in steam reformer

applications. International Journal of Pressure Vessels and Piping 81, p. 499-506, 2004.

[30] American Society of Metal. ASM Handbook, vol. 15, Casting. ASM International, Materials Park, OH, 1990.

[31] N. Janco. Centrifugal Casting. American Foundry Society, Schaumburg, 1988.

[32] Associação Brasileira de Metais. Curso de fundição. 6ª ed. São Paulo, 1985.

[33] ASM International. ASM Handbook Volume 15: Casting. 1998.

[34] X.Q. Wu, Q. Zhan, Y.S. Yang, Z. Hu. Q. Difference in As-cast Structures of Centrifugal Casting Heat-Resistant Alloy Caused by Exerted Electromagnetic Field and Cooling Conditions. Journal Of Materials Science Letters 17 (1998), p. 1403-1405.

[35] X.Q. Wu, Y.S. Yang, J.S. Zhang, G.L. Jia, Z.Q. Hu. Structure characteristics in industrially centrifugally cast 25Cr20Ni stainless steel tubes solidified under different electromagnetic field intensity. Journal of Materials Engineering and Performance Volume 8(5) October 1999.

[36] X.Q. Wu, H.M. Jing, Y.G. Zheng, Z.M. Yao, W. Ke, Z.Q. Hu. The eutectic carbides and creep rupture strength of 25Cr20Ni heat-resistant steel tubes centrifugally cast with different solidification conditions. Materials Science and Engineering A 293 (2000), p. 252–260.

[37] A. Garcia. Solidificação: Fundamentos e Aplicações. 2ª edição. Campinas: Editora da Unicamp, 2007.

[38] ASM International. ASM Specialty Handbook: Heat-Resistant Materials. 1997.

[39] ASM International. ASM Handbook Volume 1. Properties and Selection: Irons, Steels and High Performance Alloys. 1998.

[40] ASTM A 297/A 297M. Standard Specification for Steel Castings, Iron-Chromium and Iron-Chromium-Nickel, Heat-Resistant, for General Application. ASTM International. 2003.

[41] ASM International. ASM Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams. 1998.

[42] X.Q. Wu, H.M. Jing, Y.G. Zheng, Z.M. Yao, W. Ke, Z.Q. Hu. The eutectic carbides and creep rupture strength of 25Cr20Ni heat-resistant steel tubes centrifugally cast with different solidification conditions. *Materials Science and Engineering A*, 293 (2000), p. 252-260.

[43] M. Whittaker, B. Wilshire, J. Brear. Creep fracture of the centrifugally-cast superaustenitic steels HK40 and HP40. *Material Science and Engineering A*. 580 (2013), p. 391-396.

[44] H. Wen-Tai, R.W.K. Honeycombe. Structure of centrifugally cast austenitic stainless steels: Part 1 – HK40 as cast and after creep between 750 and 1000 °C. *Materials Science and Technology*, 1 (1985), p. 385-389.

[45] G.D. Barbabela. Estabilidade estrutural de aços resistentes ao calor do tipo HP com adição de Nb. Tese de doutorado, COPPE / Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1990.

[46] National Research Institute for Metals. Datasheets on the elevated temperature properties of centrifugally cast tubes and cast block of 25Cr–35Ni–0.4C steel for reformer furnaces (SCH24). Creep Data Sheet 38A, Japan, 1991.

[47] E.A.A.G. Ribeiro. Efeitos do Nb, Ti e tungstênio sobre a resistência à fluência e resistência à carburização da liga 25Cr-35Ni-0,45C (ASTM A297 grau HP). 1991, 114p. Tese de doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

[48] G.D. Barbabela, L.H. Almeida, T.L. Silveira, I. Le May. Role of Nb in modifying the microstructure of heat-resistant cast HP steel. *Materials Characterization*, 26 (1991), p. 193-197.

[49] G.D.A Soares, L.H. Almeida, T.L. Silveira, I. Le May. Niobium additions in HP heat-resistant cast stainless steels. *Materials Characterization*, 29 (1992), p. 387-396.

[50] K. G. Buchanan, M. V. Kral. Crystallography and morphology of niobium carbide in as-cast HP-niobium reformer tubes. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43A (2012), p. 1760-1769.

[51] E.A. Kenik, P.J. Maziasz, R.W. Swindeman, J. Cervenca, D. May. Structure and phase stability in a cast modified-HP austenite after long-term ageing. *Scripta Materialia*, 49 (2003), p. 117-122.

[52] Y. Xiang, M. Deng, F. Xuan, C. Liu. Cumulative second-harmonic analysis of ultrasonic Lamb waves for ageing behavior study of modified-HP austenite steel. *Ultrasonics*, 51 (2011), p. 974-981.

[53] S. Shi, J.C. Lippold. Microstructural evolution during service exposure of two cast heat-resisting stainless steel - HP-Nb modified and 20-32Nb. *Materials Characterization*, 59 (2008), p. 1029-1040.

[54] C.J. Liu, Y. Chen. Variations of the microstructure and mechanical properties of HP40Nb hydrogen reformer tube with time at elevated temperature. *Materials and Design*, 32 (2011), p. 2507-2512.

[55] W.Z. Wang, F.Z. Xuan, Z.D. Wang, B. Wang, C.J. Liu. Effect of overheating temperature on the microstructure and creep behavior of HP40Nb alloy. *Materials and Design*, 32 (2011), p. 4010-4016.

[56] R. Voicu, J. Lacaze, E. Andrieu, D. Poquillon, J. Furtado. Creep and tensile behaviour of austenitic Fe-Cr-Ni stainless steels. *Materials Science and Engineering A*, 2009.

[57] S.J. Zhu, Y. Wang, S.G. Xu, F.G. Wang. Influence of carbon on creep crack growth of a cast HP alloy. *Materials Science and Engineering*, A127 (1990) L7-L10.

[58] F. Wang, D.O. Northwood. The effect of carbon content on the microstructure of an experimental heat-resistant steel. *Materials Characterization*, 31 (1993), p. 3-10.

[59] R.A.P. Ibañez, G.D.A Soares, L.H. Almeida, I. Le May. Effects of Si content on the microstructure of modified-HP austenitic steels. *Materials Characterization*, 30 (1993), p. 243-249.

[60] L.H. Almeida, A.F. Ribeiro, I. Le May. Microstructural characterization of modified 25Cr-35Ni centrifugally cast steel furnace tubes. *Materials Characterization*, 49 (2003), p. 219-229.

[61] A.F. Ribeiro, L.H. de Almeida, D.S. dos Santos, D. Fruchart, G.S. Bobrovnitchii. Microstructural modifications induced by hydrogen in a heat resistant steel type HP-45 with Nb and Ti additions. *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357 (2003), p. 693-696.

[62] R. Voicu, J. Lacaze, E. Andrieu, D. Poquillon, J. Furtado. Microstructure evolution of HP40-Nb alloys during aging under air at 1000 °C. *Materials Characterization*, 60 (2009), p. 1020-1027.

[63] R. B. M. Tavares. Estudos da adição de Y em tubos de aço HP centrifugado. Dissertação de mestrado, 2000, COPPE / Universidade Federal do Rio de Janeiro.

[64] F.C. Nunes, L.H. Almeida, J. Dille, J.-L. Delplancke, I. Le May. Microstructural changes caused by yttrium addition to NbTi-modified centrifugally cast HP-type stainless steels. *Materials Characterization*, 58 (2007), p. 132-142.

[65] N.C.C.P. Furtado. Adição de Y em aços inoxidáveis para altas temperaturas. Tese de doutorado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1997.

[66] F.C. Nunes, J. Dille, J.-L. Delplancke, L.H. de Almeida. Yttrium addition to heat-resistant cast stainless steel. *Scripta Materialia*, 54 (2006), p. 1553-1556.

[67] Nunes, F.C. Alteração da microestrutura e das propriedades mecânicas pela adição de Y em aços inoxidáveis do tipo HP-modificado fundidos por centrifugação. Tese de doutorado. COPPE/UFRJ. 2005.

[68] M. J. Noronha. Comportamento em fluência de aços HP-modificados com adições de Nb, Ti e Y. Dissertação de mestrado, 2006, COPPE / Universidade Federal do Rio de Janeiro.

[69] H. Wen-Tai, R.W.K. Honeycombe. Structure of centrifugally cast austenitic stainless steel: Part 2 – Effects of Nb, Ti and Zr. *Materials Science and Technology*. Vol 1 (1985), p. 390-397.

[70] L.S. Monobe. Caracterização do envelhecimento da liga 20Cr32Ni+Nb fundida por centrifugação e de seu efeito sobre o comportamento mecânico a frio. Dissertação de Mestrado, Politécnica, USP, 2007.

[71] C.D. Souza Filho. Carburização na liga de aço inox HP modificada utilizada em fornos de pirólise. Dissertação de mestrado. USP, Instituto de Física, São Carlos/ SP, 204p, 2012.

[72] S. J. Zhu, P. E. Li, J. Zhao, Z. B. Cao. The effect of prior aging on the creep crack growth behavior of austenitic HK40 steel. *Materials Science and Engineering*, A114 (1989), p. 7-12.

[73] T.L. da Silveira, I. Le May. Effects of metallographic preparation procedures on creep damage assessment. *Materials Characterization* 28, p. 75-85 (1992).

[74] K. Burke. Chemical extraction of refractory inclusions from iron-and-nickel base alloys. *Metallography*, v. 8, p. 473-488, 1975.

[75] ASTM E21. Standard Test Methods for Elevated Temperature Tension Tests of Metallic Materials. 2003.

[76] ASTM E139. Standard Test Methods for Conducting Creep, Creep-Rupture, and Stress-Rupture Tests of Metallic Materials. 2000.

[77] B. Piekarski. The influence of Nb, Ti, and Si additions on the liquidus and solidus temperatures and primary microstructure refinement in 0.30C-30Ni-18Cr cast steel. *Materials Characterization* 61 (2010), p. 899-906.

[78] J.H. Hollomon. *Trans. AIME*, Vol.162, 1945, p.268.

[79] ASTM E646. Standard test method for tensile strain-hardening exponents (n-Value) of metallic sheet materials. 2000.

[80] F.T. Furillo, S. Purushothaman and J.K. Tien. Understanding the Larson-Miller parameter. *Scripta Metallurgica*. Vol 11, p. 493-496, 1977.

[81] F.T. Furillo, S. Purushothaman and J.K. Tien. Further discussion on "Understanding the Larson-Miller parameter". *Scripta Metallurgica*. Vol 12, p. 331-332, 1978.

[82] F.C. Monkman, N.J. Grant. An empirical relationship between rupture life and minimum creep rate in creep-rupture tests. *Proceedings of ASTM*, V. 56, p. 563-605, 1956.

[83] J.F. dos Reis Sobrinho. Correlação entre os comportamentos de tração a quente e fluência do aço 2,25Cr-1Mo na faixa de temperatura de 500 °C a 700 °C. Tese de Doutorado, PPGCEM/UFSCar, 212 p., 2004.

[84] W.J. Evas, G.F. Harrison. The development of a universal equation for secondary creep rates in pure metals and engineering alloys. *Metal Science*, p. 307-313, 1976.

[85] M. P. Campos Filho e G.J. Davies. Solidificação e fundição de metais e suas ligas. LTC, Rio de Janeiro, 1978.

[86] J. Laigo, F. Christien, R. Le Gall, F. Tancret, J. Furtado. SEM, EDS, EPMA-WDS and EBSD characterization of carbides in HP type heat resistant alloys. *Materials Characterization*, 59 (2008), p. 1580-1586.

[87] B. Wilshire. Some grain size effects in creep and fracture. *Scripta Metallurgica*. Vol.4, p. 361-366, 1970.

[88] M.N.R.V. Perdigão. Correlações entre os parâmetros dos estágios primário, secundário e terciário de fluência para o aço HK40. Dissertação de mestrado, PPGCEM / UFSCar, 108 p., 1991.

[89] V.L. Sordi. Comportamento de fluência de aços inoxidáveis austeníticos 18Cr-12Ni com adições de Nb. Tese de doutorado, PPGCEM / UFSCar, 260 p., 1998.