Luis Shiguenobu Monobe

Caracterização do envelhecimento da liga 20Cr32Ni+Nb fundida por centrifugação e de seu efeito sobre o comportamento mecânico a frio

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia**

São Paulo

2007

Luis Shiguenobu Monobe

Caracterização do envelhecimento da liga 20Cr32Ni+Nb fundida por centrifugação e de seu efeito sobre o comportamento mecânico a frio

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia**

**Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de
Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr.
Cláudio Geraldo Schön**

São Paulo

2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 10 de Novembro de 2007.

Autor: Luis Shiguenobu Monobe

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Geraldo Schoen

Monobe, Luis Shiguenobu

Caracterização do envelhecimento da liga 20Cr32Ni+Nb fundida por centrifugação e de seu efeito sobre o comportamento mecânico a frio / Luis S. Monobe.

São Paulo, 2007

p. 110

Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

1. Materiais (Propriedades Mecânicas) 2. Indústria Petroquímica I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. II.t.

Ao seu João (in memorium)

e dona Luisa

À minha esposa Regina

À minha filha Marina

Agradecimentos

À minha querida esposa Regina pelo constante apoio e paciência durante toda a elaboração desse trabalho.

Ao Professor Doutor e amigo Cláudio Geraldo Schoen pela confiança depositada e orientação nesse trabalho.

Ao Professor Doutor Sérgio Duarte Brandi pelo estímulo e ajuda no meu retorno ao ambiente acadêmico.

Ao amigo Jovanio Oliveira (Laboratório de Fenômenos de Superfície – Departamento de Engenharia Mecânica) pelo auxílio e orientação nos ensaios.

A amiga Maria Cristina Moré Farias (Laboratório de Fenômenos de Superfície – Departamento de Engenharia Mecânica) pelo auxílio e orientação nos ensaios.

Ao amigo Vinicius Freire (Microscopia Eletrônica de Varredura – Departamento de Engenharia Metalurgia e de Materiais) pela disponibilidade e auxílio nos ensaios de microscopia.

Ao amigo Márcio Cuppari Vernieri (Laboratório de Fenômenos de Superfície – Departamento de Engenharia Mecânica) pelo auxílio e orientação nos cálculos.

Ao amigo Alexandre Sokolowski (Centro de Pesquisas – Villares Metals) pela atenção e ajuda nas técnicas metalográficas e na utilização das máquinas de fluência.

Ao amigo Rodrigo Ferraz Metler (Grupo Labmat) pelo auxílio nos exames metalográficos

A Schmidt+Clemens Brasil e colaboradores pela cessão de corpos de prova e disponibilização de equipamentos de ensaio.

A todos os amigos e parentes que direta ou indiretamente colaboraram na possibilidade dessa obra ser concretizada.

“Não é paradoxo dizer que nos nossos momentos de inspiração mais teórica podemos estar o mais próximo possível de nossas aplicações mais práticas”. A.N. Whitehead

RESUMO

Fornos petroquímicos constituem a parte mais importante da indústria de derivados de petróleo. São nesses fornos que se processam as reações químicas imprescindíveis ao processamento dos produtos que constituem nosso cotidiano, como os fertilizantes, polímeros, produtos farmacêuticos e alimentícios.

Devido ao caráter fortemente endotérmico dos processos, associado a reações catalíticas provocada numa mistura reacional de vapor de água com hidrocarbonetos (caso da reforma para obtenção de hidrogênio) ou craqueamento por pirólise (processo de pirólise), estes fornos são continuamente aquecidos. Com o objetivo de aumento de produção e produtividade, os fornos têm sido submetidos a condições de temperatura e pressão cada vez mais extremas. Nos fornos de pirólise, adicionalmente tem-se aumentado consideravelmente a velocidade do fluido e para tanto têm tido as seções transversais dos condutos diminuídas levando a um aumento das tensões de trabalho. Além disso, paradas e partidas desses fornos têm se mostrado um elemento crucial na operação.

É comum que durante a parada desses fornos se detecte fragilização desse material após certo tempo de serviço à temperatura de trabalho. Quedas significativas nos valores de alongamento têm sido reportadas sendo que em algumas situações, componentes apresentam valores nulos de alongamento à temperatura ambiente quando ensaios mecânicos são efetuados em corpos de prova retirados dos mesmos. Devido a essa fragilização, com conseqüente diminuição nos valores de alongamento, operações de reparo por soldagem têm se mostrado freqüentemente impraticáveis resultando no sucateamento do componente.

Nesse trabalho caracterizou-se a fragilização ocorrida no material 20Cr32Ni+Nb que é usado nos coletores de saída de fornos que embora operem em temperaturas mais baixas, estão sujeitos também aos mesmos requisitos de pressão do forno. Para melhor caracterizar o material em estudo, um tubo centrifugado foi analisado tomando-se o cuidado de extrair corpos de prova em regiões que propiciassem microestrutura

reprodutível. Para garantir que os corpos de prova fossem submetidos a temperaturas e tempos similares com boa precisão, estes foram envelhecidos em equipamento de ensaios de fluência, porém sem aplicação de tensão.

Os corpos de prova envelhecidos foram então ensaiados com tração à temperatura ambiente e o alongamento da fratura foi registrado, evidenciando a fragilização. A região da cabeça do corpo de prova foi examinada por metalografia óptica e por microscópio eletrônico de varredura (MEV). As fraturas foram igualmente examinadas no microscópio eletrônico de varredura.

Os resultados obtidos na microscopia ótica, com e sem ataque, bem como no MEV não evidenciaram quaisquer alterações microestruturais significativas que justificassem a alteração do comportamento mecânico com o envelhecimento. Análises fractográficas também não evidenciaram alteração significativa no mecanismo de fratura que ocorre pela nucleação de micro-cavidades (*dimples*).

Adicionalmente procurou-se comprovar ou rejeitar a hipótese de que a fragilização seria causada pela precipitação de um intermetálico frágil em contorno de grão: a chamada fase G (um silicieto misto de nióbio e níquel com estequiometria $\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$, estrutura cúbica de faces centradas e parâmetro de rede $a_0 = 1,13\text{nm}$). A análise dos resultados não evidencia fase nova, nem uma mudança de modo de fratura de trans para intergranular, que poderiam comprovar uma influência da fase G no processo de fragilização (ao menos até o limite de resolução das técnicas experimentais aqui empregadas).

ABSTRACT

Petrochemical furnaces play an important role in the oil industry. In these furnaces, the essential chemical reactions take place in order to get everyday products like fertilizers, polymers, products for pharmaceutical and food industry.

Due to the highly endothermic characteristics of these processes, these furnaces are heated up.

It is common during shutdowns and startups of these furnaces, to have fragilization of this material after an aging time at working temperatures. This fragilization impairs repair when needed.

In order to have an increase in production and productivity, the furnaces are continuously submitted to higher temperature and pressure working conditions. Pyrolysis furnaces have been also subjected to an increase in fluid speed and in order to reach this, the transverse area of tubes has been significantly decreased resulting in an increase in working stresses. Besides, shutdowns and startups have been a crucial part of operation.

Fragilization in this material in service at high temperatures is frequently detected during shutdowns. Significant losses in elongation have been reported and sometimes components show no elongation at room temperature when samples are subjected to tensile testing. Due to this fragilization and low elongation values, repair by welding is sometimes useless resulting in scrapping the component.

In this work the characterization of the fragilization that occurs in a 20Cr32Ni+Nb centrifugally cast tube, whose application is the outlet collectors that, though operate in lower temperature, are subjected to the pressure requirements of the furnace. In order to better characterize the material, one centrifugally cast tube was analysed taking care of having the test samples from regions that could provide similar microstructures. In order to assure that the samples were submitted to temperature and time with good accuracy, they were aged in a creep testing machine, but without application of load.

The aged samples were then tensile tested at room temperature and the fracture elongation was calculated, evidencing the fragilization. The head of the test sample was examined by optical metalography and Scanning Electron Microscopy (SEM). The fractured areas were also examined by SEM.

The results from optical microscopy, with or without etching, as well as SEM did not show any microstructural changes that could explain the changes in mechanical behavior with during aging.

Additionally one aims to confirm or reject the hypothesis of the fragilization being caused by the precipitation of an fragile intermetallics in the grain boundary: the so-called G-phase (a silicide of Niobium and Nickel with stoichiometry $\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$, face centered cubic and lattice parameter of $a_0 = 1,13\text{nm}$). The results did not either evidence this new phase nor a change in the fracture mode from trans to intergranular which could confirm the influence of this phase in the fragilization process (at least in the resolution limits of the experimental procedures here employed).

Sumário

	Página
1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	6
2.1. Relevância do projeto.....	6
3. Revisão da Literatura.....	7
3.1. Ligas utilizadas nos fornos petroquímicos.....	7
3.2. Principais elementos empregados nas ligas resistentes a altas temperaturas para Uso petroquímico.....	10
3.3. Microestrutura da liga 0,10%C-20%Cr-32%Ni + Nb.....	12
3.3.1. Formação de carbonetos M_xC_y	13
3.3.1.1. Carbonetos MC.....	13
3.3.1.2. Carbonetos $M_{23}C_6$	15
3.3.1.3. Outros carbonetos.....	16
3.3.2. Dimensionamento da composição química.....	16
3.3.3. Formação da fase G.....	18
3.3.4. Fases σ , χ e fases de Laves.....	20
4. Materiais e métodos.....	22
4.1. Fundição e preparação das amostras.....	22
4.2. Extração dos corpos de prova.....	23
4.3. Envelhecimento dos corpos de prova.....	26
4.4. Ensaaios de tração à temperatura ambiente.....	28
4.5. Microscopia óptica.....	28
4.6. Microscopia eletrônica por varredura.....	30
4.7. Verificação da presença da fase G.....	30
4.8. Ensaaios de micro-dureza Vickers convencional.....	30
4.9. Ensaaios de indentação Vickers instrumentada.....	31

5. Resultados e discussão.....	35
5.1.Comportamento mecânico.....	33
5.1.1. Ensaio de tração e micro-dureza Vickers convencional.....	35
5.1.2. Ensaio de micro-dureza Vickers instrumentada.....	42
5.2.3. Comparação do comportamento mecânico medido pelo ensaio de tração a frio com a micro-dureza.....	45
5.2. Caracterização microestrutural.....	45
5.2.1. Microestrutura fora da zona de fratura.....	45
5.2.2. Fractografia.....	52
5.2.3. Microestrutura na zona de fratura.....	61
5.2.4. Verificação da presença da fase G.....	78
5.3. Correlação entre comportamento mecânico e microestrutura.....	81
5.4. Análise do mecanismo de nucleação de micro-cavidades conforme modelo de McClintock	87
6. Conclusões	90
Apêndice A.....	92
Apêndice B.....	97
Apêndice C.....	101
7. Referências bibliográficas.....	113

Lista de tabelas

	Página
Tabela 1: Composições típicas dos principais materiais utilizados nos Fornos petroquímicos.....	8
Tabela 2: Resultados de análise química do tubo centrifugado	22
Tabela 3: Resultados de ensaios de tração a frio conforme norma ASTM A-370 nos corpos de prova brutos de fusão e após tratamentos Térmicos de envelhecimento	38
Tabela 4: Resultados dos ensaios de micro-dureza convencional Vickers.....	41
Tabela 5: Composição química conforme EDS.....	80
Tabela 6. Fator de Qualidade E_c em função do tipo de qualidade do fundido.....	95
Tabela 7: Variação do coeficiente Y em função do material empregado e temperatura de trabalho.....	95
Tabela 8: Resultados dos ensaios de indentação instrumentada Vickers nos corpos de prova BF e envelhecido a 670°C.....	97
Tabela 9: Resultados dos ensaios de indentação instrumentada Vickers nos corpos de prova envelhecidos a 720 e 750°C.....	98
Tabela 10: Resultados dos ensaios de indentação instrumentada Vickers nos corpos de prova envelhecidos a 770 e 820°C.....	99

Lista de Figuras

	Página
Figura 1: Curva de Larson Miller referente ao material 20Cr32Ni+Nb	3
Figura 2: Diagrama térmico de um coletor.....	4
Figura 3: Representação interna de reatores de reforma catalítica de hidrocarbonetos a vapor para produzir H ₂ e Co	5
Figura 4: Comparação de propriedades de fluência entre a liga fundida CT15C e a liga trabalhada Incoloy 800H.....	9
Figura 5: Micrografias da liga 20Cr32Ni+Nb com aumento de 100 e 500X sem ataque	13
Figura 6: Micrografias da liga 20Cr32Ni+Nb com aumento de 100X e 500X com ataque.....	13
Figura 7: Diagrama TTT de precipitação para as ligas tratadas termomecanicamente estudadas por Powell <i>et al.</i>	19
Figura 8. Espectro EDS da fase G e cálculo do parâmetro de reticulado.....	19
Figura 9: Representação do vazamento do tubo centrifugado indicando lado vazamento e lado oposto.....	23
Figura 10: Extração dos corpos de prova para ensaios.....	24
Figura 11: Posicionamento dos corpos de prova no tubo centrifugado.....	25
Figura 12: Corpos de prova brutos de fundição para ensaio de tração.....	25
Figura 13: Disposição dos corpos de prova envelhecidos em máquina de fluência.....	27
Figura 14: Corpos de prova envelhecidos para serem submetidos a usinagem final	27
Figura 15: Localização dos corpos de prova para MEV e microscopia óptica e Aspecto geral dos corpos de prova após ensaios de tração.....	29
Figura 16: Curva de carregamento – descarregamento em função da profundidade.....	32
Figura 17: Perfil da superfície durante o carregamento máximo e após a retirada	

da carga.....	32
Figura 18. Detalhe da ruptura do corpo de prova revelando redução de área Irregular.....	36
Figura 19: Macrografia da seção mostrada na fig. 14 mostrando a região colunar e e equiaxial do tubo centrifugado.....	36
Figura 20: Gráfico Limite de Escoamento médio em função da temperatura de envelhecimento.....	38
Figura 21: Gráfico Alongamento médio em função da temperatura de envelhecimento.....	39
Figura 22: Gráfico Limite de Resistência médio em função da temperatura de envelhecimento.....	39
Figura 23: Gráfico Limite de Resistência, limite de escoamento e alongamento em função da temperatura de envelhecimento.....	40
Figura 24. Aspecto da micro-indentação convencional Vickers. Aumento 1000X (MEV).....	41
Figura 25. Valores calculados de dureza em Gpa obtidos através dos ensaios de indentação instrumentada Vickers em função das temperaturas de envelhecimento.....	42
Figura 26. Valores calculados do módulo de elasticidade através dos ensaios de indentação instrumentada Vickers em função das temperaturas de envelhecimento.....	43
Figura 27. Valores calculados do coeficiente de encruamento através dos ensaios de indentação instrumentada Vickers em função das temperaturas de envelhecimento.....	43
Figura 28. Valores calculados do Limite de Escoamento através do ensaio de indentação Vickers instrumentada.....	44
Figura 29. Análise por MEV do carboneto interdendrítico.....	47
Figura 30. Micrografia do corpo de prova bruto de fusão, sem ataque, 500X.....	48
Figura 31. Micrografia do corpo de prova envelhecido a 750°C, sem ataque, 500X...	48

Figura 32. Micrografia do corpo de prova bruto de fusão, com ataque, 500X.....	49
Figura 33. Micrografia do corpo de prova envelhecido a 670°C, com ataque, 500X....	49
Figura 34. Micrografia do corpo de prova envelhecido a 720°C, com ataque, 500X.....	50
Figura 35. Micrografia do corpo de prova envelhecido a 750°C, com ataque, 500X....	50
Figura 36. Micrografia do corpo de prova envelhecido a 770°C, com ataque, 500X....	51
Figura 37. Micrografia do corpo de prova envelhecido a 820°C, com ataque, 500X....	51
Figura 38. Fratura típica de corpo de prova mostrando as regiões colunar e equiaxial.....	52
Figura 39. Fratura na região colunar do corpo de prova bruto de fusão. Aumento 100X (MEV).....	54
Figura 40. Fratura na região equiaxial do corpo de prova bruto de fusão. Aumento 100X (MEV).....	54
Figura 41. Fratura na região colunar do corpo de prova envelhecido a 750°C. Aumento 100X (MEV).....	54
Figura 42. Fratura na região equiaxial do corpo de prova envelhecido a 750°C. Aumento 100X (MEV).....	54
Figura 43. Fratura na região colunar do corpo de prova bruto de fusão. Aumento 800X (MEV).....	55
Figura 44. Fratura na região colunar do corpo de prova envelhecido a 750°C. Aumento 800X (MEV).....	55
Figura 45. Fratura na região equiaxial do corpo de prova bruto de fusão. Aumento 800X (MEV).....	55
Figura 46. Fratura na região equiaxial do corpo de prova envelhecido a 750°C. Aumento 800X (MEV).....	55
Figura 47. Fratura típica no corpo de prova bruto de fusão. Aumento 2000X (MEV).....	56
Figura 48. Fratura típica no corpo de prova envelhecido a 750°C. Aumento 2000X (MEV).....	56
Figura 49. Fratura típica no corpo de prova bruto de fusão. Aumento	

10000X (MEV).....	57
Figura 50. Fratura típica no corpo de prova envelhecido a 670°C. Aumento	
10000X (MEV).....	57
Figura 51. Fratura típica no corpo de prova envelhecido a 720°C. Aumento	
10000X (MEV).....	58
Figura 52. Fratura típica no corpo de prova envelhecido a 750°C. Aumento	
10000X (MEV).....	58
Figura 53. Fratura típica no corpo de prova envelhecido a 770°C. Aumento	
10000X (MEV).....	59
Figura 54. Fratura típica no corpo de prova envelhecido a 820°C. Aumento	
10000X (MEV).....	59
Figura 55. <i>Dimples</i> na fratura do corpo de prova envelhecido a 670°C. Aumento	
2000X (MEV).....	60
Figura 56. Detalhe da partícula geradora do <i>dimple</i> . Aumento 10000X (MEV).....	60
Figura 57. Detalhe da partícula geradora do <i>dimple</i> . Aumento 20000X (MEV).....	60
Figura 58. Análise da partícula ($M_{23}C_6$).....	60
Figura 59. Aspecto da fratura do corpo de prova BF, seção longitudinal	
Sem ataque.....	62
Figura 60. Nucleação de cavidades abaixo da superfície de fratura do corpo de	
prova bruto de fusão. Sem ataque. Aumento 100X.....	63
Figura 61. Nucleação de cavidades abaixo da superfície da fratura do corpo de	
prova bruto de fusão. Sem ataque. Aumento 200X.....	63
Figura 62. Aspecto longitudinal da fratura do corpo de prova BF. Aumento	
1500X (MEV). Carbonetos de Nióbio fraturados.....	64
Figura 63. Aspecto longitudinal da fratura do corpo de prova BF. Aumento	
25000X (MEV). Carbonetos de Nióbio fraturados.....	64
Figura 64. Aspecto da fratura do corpo de prova envelhecido a 670°C, seção	
longitudinal. Sem ataque.....	66
Figura 65. Aspecto da fratura do corpo de prova envelhecido a 670°C, seção	

longitudinal. Aumento 650X (MEV).....	67
Figura 66. Aspecto da fratura do corpo de prova envelhecido a 670°C, seção longitudinal. Aumento 650X (MEV).....	67
Figura 67. Aspecto da fratura do corpo de prova 720, seção longitudinal.	
Sem ataque.....	68
Figura 68. Aspecto da fratura do corpo de prova 720, seção longitudinal.	
Aumento 650X (MEV).	69
Figura 69. Aspecto da fratura do corpo de prova 720, seção longitudinal	
Aumento 650X (MEV).....	69
Figura 70. Aspecto da fratura do corpo de prova 750, seção longitudinal	
Sem ataque.....	70
Figura 71. Aspecto da fratura do corpo de prova 750, seção longitudinal.	
Aumento 100X. Sem ataque.....	71
Figura 72. Aspecto da fratura do corpo de prova 750, seção longitudinal.	
Aumento 100X. Sem ataque.....	71
Figura 73. Aspecto da fratura do corpo de prova 750, seção longitudinal.	
Aumento 1500X (MEV).....	72
Figura 74. Aspecto da fratura do corpo de prova 750, seção longitudinal.	
Aumento 5000X (MEV).....	72
Figura 75. Aspecto da fratura do corpo de prova 770, seção longitudinal.	
Sem ataque.....	73
Figura 76. Aspecto da fratura do corpo de prova 770, seção longitudinal.	
Aumento 1500X (MEV).....	74
Figura 77. Aspecto da fratura do corpo de prova 770, seção longitudinal.	
Aumento 1500X (MEV).....	74
Figura 78. Aspecto da fratura do corpo de prova 770, seção longitudinal.	
Aumento 5000X (MEV).....	75
Figura 79. Aspecto da fratura do corpo de prova 770, seção longitudinal.	
Aumento 5000X (MEV).....	75

Figura 80. Aspecto da fratura do corpo de prova 820, seção longitudinal. Sem ataque.....	76
Figura 81. Aspecto da fratura do corpo de prova 820, seção longitudinal Aumento 1500X (MEV).....	77
Figura 82. Aspecto da fratura do corpo de prova 820, seção longitudinal Aumento 2500X (MEV).....	77
Figura 83. Aspecto do carboneto de Níobio no corpo de prova 750 e locais de análise por EDS.....	78
Figura 84. Relação entre valores de alongamento e micrografias ópticas sem Ataque. Aumento 500X.....	82
Figura 85. Relação entre valores de alongamento e imagens no MEV. Aumento 24X. Fratura nas regiões colunar e equiaxial.....	83
Figura 86. Relação entre valores de alongamento e imagens no MEV. Aumento 100X. Fratura nas regiões colunar e equiaxial.....	84
Figura 87. Relação entre valores de alongamento e imagens no MEV. Aumento 800X.....	85
Figura 88. Relação entre valores de alongamento e imagens no MEV. Aumento 2000X.....	86
Figura 89. Representação do reticulado de precipitados usada construção do modelo de McClintock.....	87
Figura 90. Curva de carregamento e descarregamento típica do ensaio de Indentação instrumentada Vickers.....	100

Lista de Siglas e/ou Abreviaturas

ASTM: American Society for Testing and Materials

ppm: partes por milhão

nm: nanometro = 10^{-9} metro

a_0 : parâmetro de rede

CFC: Estrutura cristalina cúbica de faces centradas

ASME: American Society for Mechanical Engineers

μm : micrometro = 10^{-6} metro

MPa: MegaPascal = 10^6 Pascal

GPa: GigaPascal = 10^9 Pascal

Hv: Dureza Vickers

n : coeficiente de encruamento

E: Módulo de Elasticidade

E_r : Módulo de Elasticidade reduzido

P_{max} = Carga máxima no ensaio de indentação instrumentada

H_{max} = profundidade máxima no ensaio de indentação instrumentada

EDS: Energy Dispersive Spectroscopy

1. Introdução

Tubos centrifugados e peças fundidas estaticamente têm tido larga aplicação na fabricação de componentes de equipamentos para processamentos metalúrgicos como suportes, grelhas transportadoras, grelhas para tratamentos térmicos, rolos transportadores, grelhas para pelotização, e fornos petroquímicos. Dentre os fornos petroquímicos podemos destacar os processos de reforma catalítica de gás natural com vapor de água para obtenção de hidrogênio e craqueamento de nafta com vapor de água para obtenção, principalmente de eteno (processo de pirólise) (1).

Enquanto que para equipamentos de processamentos metalúrgicos, acima citados, se requer resistência mecânica a altas temperaturas aliada a resistência à corrosão (especialmente em fornos de cementação), nos fornos petroquímicos se requer adicionalmente resistência à fluência, em função das pressões a que estão sujeitos os componentes em altas temperaturas e dos longos tempos previstos para operação a quente. Particularmente, nos fornos de pirólise requer-se boa resistência a carburização. Fornos petroquímicos possuem zonas de radiação onde as principais reações são processadas com temperaturas usualmente situadas entre 850 e 1000°C (processo de reforma) e 980 a 1100°C (processo de pirólise). Zonas de saída, regiões posteriores a zona de radiação, usualmente possuem temperaturas de trabalho inferiores, situadas entre 600 – 800°C.

Componentes na zona de saída, devido à queda brusca de temperatura, devem atender a um requisito adicional importante. Devido à necessidade de resfriar o produto, o componente deve apresentar boa ductilidade para suportar a queda brusca de temperatura.

Devido ao requisito combinado de pressão e temperatura, o projeto dos tubos envolvendo o cálculo de espessuras é feito a partir de especificações como a American Petroleum Institute API-530 (2) ou American Society for Mechanical Engineers ASME B31.3 (3). A tendência de engenharia é utilizar-se essa última devido ao maior número

de variáveis essenciais que a especificação permite no cálculo das espessuras. A vida útil dos tubos de reforma está estimada em 10 a 12 anos enquanto que nos tubos de pirólise está em 5 a 7 anos , sendo que o tempo considerado para o projeto é usualmente 100.000 horas. Projetos atuais têm objetivado diminuir a espessura dos componentes cujas principais vantagens são: melhoria da troca térmica com paredes mais finas, bem como diminuição do gradiente térmico e conseqüente diminuição de tensões radiais (5). Devido aos menores esforços de fluência a que estão submetidos os materiais utilizados nos componentes de saída, cálculos de espessuras nesses componentes resultam em espessuras maiores do que nos componentes da zona de radiação. Exemplo de cálculo de espessuras conforme API530 e ASME B31.3 estão no Apêndice 1.

A figura 1 mostra uma curva de Larson-Miller para o material 20Cr32Ni+Nb. As curvas para esses materiais são disponibilizadas por fabricantes, não se encontrando publicados na literatura. O parâmetro de Larson-Miller (PLM) para o material em questão é dado pela fórmula:

$$PLM = T(K + \log t_r)/1000$$

Onde t_r é o tempo de ruptura

K é uma constante que varia de acordo com o material. Segundo Larson e Miller esse valor pode variar de 15 a 23 (6). No material considerado o valor de K é 18,3.

T é a temperatura absoluta

Além das alterações causadas por fluência, outras propriedades são afetadas pela exposição prolongada em altas temperaturas como uma queda significativa no alongamento que dificulta sobremaneira serviços de reparo.

Tratamentos térmicos de solubilização são capazes de restaurar parcialmente o alongamento (4,8,9), porém, muitas vezes sem efeitos práticos devido às dimensões e condições de fixação (9).

Fig.1: Curva Larson - Miller referente ao material 20Cr32Ni+Nb (10)

A figura 2 mostra um diagrama térmico típico de um coletor com a respectiva variação de temperaturas. A seção mostra a grelha de catalisador localizada na altura da base do forno. Os tubos catalíticos localizados na seção superior à grelha são fabricados em aços inoxidáveis resistentes ao calor com requisito adicional de boa resistência à fluência. Os tubos catalíticos são preenchidos com catalisadores à base de Níquel cuja função é catalisar a reação de reforma. Após a passagem pela grelha do catalisador ocorre brusca queda de temperaturas razão pela qual o material do coletor necessita possuir boa ductilidade.

Fig.2. Diagrama térmico de um coletor (*manifold*) (12)

A figura 3 mostra a representação de dois reatores de reforma catalítica para hidrocarbonetos com vapor de água sendo o da figura 3 A, de concepção mais moderna. A tendência atual tem sido o posicionamento de queimadores na posição vertical voltados para baixo na concepção “top fired”. A figura 3 B mostra um reator de concepção mais antiga com queimadores na posição vertical para cima.

Fig. 3 A

Fig. 3 B

Fig.3. Representação interna de reatores de reforma catalítica de hidrocarbonetos com vapor de água para produzir H_2 e CO (12,13)

2. Objetivos

Face às variações de propriedades mecânicas caracterizadas pelo ensaio de tração a frio, em particular as variações no alongamento, após o envelhecimento, esse trabalho terá como objetivo caracterizar as variações de alongamento obtidas durante ensaios de tração a frio, em corpos de prova submetidos a tratamentos de envelhecimento de 670, 720, 750, 770 e 820°C com tempos fixos de 200 horas.

Os valores obtidos sugerirão a caracterização fenomenológica do envelhecimento do material.

Será também verificada a validade da hipótese da influência da fase G nas propriedades de alongamento desse material.

2.1. Relevância do Projeto

Espera-se com os resultados obtidos concluir não somente a caracterização futura do mecanismo de envelhecimento, como também sugerir otimização da composição química do material adequada ao uso industrial. A otimização da composição deverá eliminar ou minimizar problemas operacionais nas paradas e partidas dos fornos de reforma, garantindo economias nos tempos de manutenção corretiva ou preventiva, cujos tempos estão atualmente estimados em 5 a 7 dias.

3. Revisão da Literatura

3.1. Ligas utilizadas nos fornos petroquímicos

Ligas utilizadas em fornos petroquímicos podem ser fundidas por centrifugação ou estaticamente.

Essas ligas fundidas devem possuir:

- boa estabilidade superficial (resistência à oxidação e corrosão) em várias atmosferas e temperaturas de trabalho
- boa resistência à fluência e ductilidade para atender às condições de trabalho em altas temperaturas. Particularmente, nos fornos de pirólise, boa resistência à carburização.

A tabela 1 apresenta as principais ligas utilizadas nos fornos petroquímicos e suas faixas de composição química.

Na zona radiante, as ligas baseadas na especificação ASTM A351 grau HK40 (0,40%C – 25%Cr-20%Ni) constituíram o padrão de utilização até meados da década de 60. Posteriormente, essa liga foi substituída pela liga ASTM A297 grau HP (0,40%C-25%Cr-35%Ni) modificada com adições de Nb, Ti, Zr, W a qual apresenta maior resistência à fluência (13-20).

Tabela 1. Principais materiais utilizados em fornos petroquímicos									
Materiais fundidos									
Especificação	Grau	Tipo	Carbono	Manganês	Silício	Cromo	Níquel	Molibdênio	Outros
ASTM A297	HF	19Cr-9Ni	0,20 - 0,40	2,00 máx	2,00 máx	18,0 - 23,0	8,0 - 12,0	0,50 máx	
	HH	25Cr-12Ni	0,20 - 0,50	2,00 máx	2,00 máx	24,0 - 28,0	11,0 - 14,0	0,50 máx	
	HK	25Cr-20Ni	0,20 - 0,60	2,00 máx	2,00 máx	24,0 - 28,0	18,0 - 22,0	0,50 máx	
	HT	15Cr-35Ni	0,35 - 0,75	2,00 máx	2,00 máx	15,0 - 19,0	33,0 - 37,0	0,50 máx	
	HN	20Cr-25Ni	0,20 - 0,50	2,00 máx	2,00 máx	19,0 - 23,0	23,0 - 27,0	0,50 máx	
	HP	25Cr-35Ni	0,35 - 0,75	2,00 máx	2,00 máx	24,0 - 28,0	33,0 - 37,0	0,50 máx	Nb, Ti, W, Zr
ASTM A351	HK40	25Cr-20Ni	0,35 - 0,45	1,50 máx	1,75 máx	23,0 - 27,0	19,0 - 22,0	0,50 máx	
	CT15C	20Cr-32Ni	0,05 - 0,15	1,20 máx	1,00 máx	19,0 - 21,0	31,0 - 34,0	-	Nb=0,50 - 1,50
DIN	1.4848(22)	GX40CrNiSi25-20	0,30 - 0,50	1,50 máx	1,00 - 2,50	24,0 - 26,0	19,0 - 21,0	-	
DIN	1.4852(22)	GX40NiCrSiNb35-25	0,35 - 0,45	1,50 máx	1,00 - 2,50	24,0 - 26,0	33,0 - 35,0	-	Nb=0,80 - 1,80
DIN	1.4855(22)	GX30CrNiSiNb24-24	0,25-0,40	1,50 máx	0,50 - 2,00	23,0 - 25,0	23,0 - 25,0	-	Nb=1,20 - 1,80
DIN	1.4859(22)	GX10NiCrNb32-20	0,05 - 0,15	0,50 - 1,50	0,50 - 1,50	19,0 - 21,0	31,0 - 33,0	-	Nb=0,50 - 1,50
DIN	2.4879(22)	G-NiCr28W	0,35 - 0,55	0,50 - 1,50	0,50 - 2,00	27,0 - 30,0	47,0 - 50,0	-	W=4,00 - 5,50
Materiais trabalhados									
ASTM B407/8/9	UNS 06800	20Cr-32Ni	0,10 máx	1,50 máx	1,0 máx	19,0 - 23,0	30,0 - 35,0	-	
	UNS 06810	20Cr-32Ni	0,05 - 0,10	1,50 máx	1,0 máx	19,0 - 23,0	30,0 - 35,0	-	
	UNS 06811	20Cr-32Ni	0,06 - 0,10	1,50 máx	1,0 máx	19,0 - 23,0	30,0 - 35,0	-	Al + Ti=0,85 - 1,20

Nos coletores de saída (*manifolds* de saída), a liga Incoloy 800¹ (21), foi substituída pela liga fundida CT15C contendo 0,1%C – 20%Cr-32%Ni + Nb cuja resistência à fluência é superior (figura 4), (4, 5, 7, 23, 24). O material Incoloy 800 apresenta matriz austenítica com carbonetos de cromo e titânio enquanto que a liga fundida CT15C apresenta a mesma matriz austenítica com carbonetos de cromo e nióbio adicionais provenientes do líquido eutético.

Fig. 4. Comparação de propriedades de fluência entre a liga fundida CT15C e a liga trabalhada Incoloy 800H (8)

Devido aos altos teores de Níquel, tanto a liga 0,40%C-25%Cr-35%Ni + Nb como a liga 0,10%C-20%Cr-32%Ni + Nb apresentam boa resistência à formação de fase sigma (5).

Trataremos aqui da liga fundida 0,10%C-20%Cr-32%Ni + Nb, denominada ASTM A351 CT15C ou simplesmente CT15C (25), cuja utilização em fornos de reforma tem gerado inúmeros estudos (4,5,7,8,25,26,27). Essa liga pode ser fundida por centrifugação ou fundição estática, dependendo do produto a ser fabricado.

Durante o processo de fabricação desse material, é comum requisitar-se um ensaio adicional de tração a frio após envelhecimento a 750°C por 200 horas. Esse

¹ Incoloy 800 é uma denominação comercial de propriedade da Nickel Alloys (Canadá). As características químicas e físicas estão descritas nas especificações ASTM B407, B408, B409 e B564

envelhecimento causa uma significativa queda no alongamento desse material. Esse requisito está claramente determinado em especificações como a ABB Lummus² TS.BA. 2.3.4 (28). Vários estudos têm sido efetuados no sentido de melhor balancear a relação Nb/C de modo a objetivar minimizar esta queda na ductilidade a frio.

Embora esse material apresente boa ductilidade na temperatura de trabalho, a queda no alongamento em ensaios mecânicos a temperatura ambiente, após envelhecimento, tem efeitos deletérios durante paradas e reparos nos coletores dos fornos de reforma dificultando soldas de reparo nos equipamentos bem como cuidados durante o resfriamento/aquecimento dos componentes durante a parada e partida para operação. Tratamentos térmicos de solubilização são capazes de restaurar o alongamento (7, 8), porém, muitas vezes, sem efeitos práticos devido às dimensões e condições de fixação do equipamento (9).

3.2. Principais elementos empregados nas ligas resistentes a altas temperaturas para uso petroquímico

Os materiais resistentes ao calor foram desenvolvidos com altos teores de Cromo e Níquel de modo a garantir resistência à corrosão, resistência mecânica e estabilidade da austenita, propriedades essas necessárias para o trabalho em altas temperaturas.

O Carbono é empregado para aumento da resistência por solução sólida e para promover a formação de carbonetos inter e intragranulares. É um forte estabilizador da austenita, no entanto, para teores muito elevados resulta em uma acentuada redução na ductilidade à temperatura ambiente.

² ABB Lummus: Asea Brown Boveri, divisão Lummus Heat Transfer, empresa de engenharia especializada no projeto de fornos petroquímicos

O Cromo promove boa resistência à oxidação e carburização pela formação de óxidos resistentes à penetração de oxigênio ou carbono no material. Forma com o carbono, carbonetos de cromo tipo $M_{23}C_6$ além do M_6C e M_7C_3 , esses últimos em ligas utilizadas nas zonas de radiação. Cromo é um poderoso estabilizador de ferrita, podendo promover a formação de fase sigma em alguns materiais, especialmente após longos períodos de exposição em altas temperaturas (9). Esse elemento é um forte formador de ferrita e aumenta moderadamente a resistência à fluência.

Níquel aumenta a resistência mecânica em altas temperaturas e a resistência à carburação. Aumenta a resistência da camada de óxidos evitando o seu rompimento e conseqüente ataque do meio oxidante no metal. O Níquel reduz a diferença do coeficiente de expansão térmica entre o metal base e o filme de óxidos, desse modo reduzindo tensões que possam danificar a camada de óxidos. Adicionalmente é um forte formador da austenita, prevenindo a formação de fases intermetálicas frágeis. Pode, no entanto, nos aços inoxidáveis com baixos teores de Carbono, como a liga 20Cr32Ni+Nb, em presença de Silício e Nióbio formar uma fase intermetálica denominada Fase G.

Silício é adicionado aos materiais resistentes a altas temperaturas para aumentar a resistência à oxidação e à carburização, porém tende a diminuir a resistência à fluência bem como o alongamento. É adicionado em teores de até 2% em peso. A adição superior a esses valores não garante maior resistência à carburização, porém causa significativa queda nas propriedades mecânicas além de trincas de solidificação durante o processo de soldagem (29).

Manganês é forte formador de sulfetos diminuindo a fragilização causada por esse elemento quando combinado ao ferro. É um estabilizador da austenita. Na liga

20C32Ni+Nb, aumenta os valores de alongamento conforme fórmula do fator P^3 (26,30).

Nióbio é um forte formador de carbonetos. Sua adição aumenta a estabilidade estrutural devido a estabilidade do carboneto NbC ser superior aos carbonetos secundários de Cromo, dificultando a movimentação de discordâncias. O ancoramento de discordâncias tem como consequência o aumento da resistência à fluência. A adição de Nb pode reduzir a resistência à oxidação, porém aumenta a resistência à carburização (9).

Além destes, adições de W, Ti, Zr objetivam o aumento da resistência à fluência através da atuação na distribuição e natureza de carbonetos secundários e diminuindo a suscetibilidade ao seu coalescimento.

3.3. Microestrutura da liga 0,10%C-20%Cr-32%Ni + Nb

A microestrutura do material CT15C, bruta de fundição, possui matriz austenítica com carbonetos de Nióbio eutéticos interdendríticos, na morfologia conhecida como “escrita chinesa” (figuras 5 e 6). Durante o envelhecimento ocorre precipitação de carbonetos secundários tipo $M_{23}C_6$. O baixo teor de Carbono na liga não favorece a precipitação de outros carbonetos na estrutura bruta de fundição, porém durante o envelhecimento outras fases como carbonitretos de Nióbio (Nb,N)C e fases intermetálicas como $Ni_{16}Nb_6Si_7$ podem eventualmente precipitar.

³ O fator P correlacionando estatisticamente valores de composições químicas com resultados de ensaios de tração a frio foi apresentado por Shibasaki, Mohri e Takemura (27) na AIChe Ammonia Safety Symposium, Orlando FL, Sept 1993

Fig.5. Micrografia da liga 20Cr32Ni+Nb com aumento de 100 e 500X sem ataque

Fig. 6. Micrografia da liga 20Cr32Ni+Nb com aumento de 100X e 500X com ataque (água régia)

3.3.1. Formação de carbonetos M_xC_y

3.3.1.1. Carbonetos MC

Carbonetos MC ($M = \text{Nb, Ti, Zr, Mo}$) são muito estáveis e são empregados como armadilhas de carbono (“*carbon traps*”) para dificultar a formação do carboneto $M_{23}C_6$ que estaria associado à queda de resistência à corrosão intergranular. Os carbonetos MC têm estrutura CFC e o carboneto NbC em particular possui parâmetro de reticulado

$a_0 = 0,443$ nm. A adição de elementos formadores de carbonetos MC não suprime totalmente a precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ secundários por razões cinéticas uma vez que esses carbonetos precipitam mais rapidamente em temperaturas em torno de 600°C (31).

Carbonetos primários tipo MC são grosseiros, com interfaces incoerentes com a matriz e têm, portanto, pouca influência na resistência mecânica. Carbonetos secundários por sua vez são finos e precipitam em discordâncias e defeitos de empilhamento dentro dos grãos aumentando significativamente a resistência mecânica. Em aços inoxidáveis, a baixa difusividade do formador de carbonetos MC favorece a precipitação do carboneto metaestável $M_{23}C_6$ no estado sólido (32), porém deve-se ressaltar que no caso de ligas para trabalho a quente, já há uma grande quantidade de carboneto NbC primário precipitado o que possivelmente modifica esse raciocínio.

A solubilidade do Carboneto MC na austenita, como no caso NbC, é dada pela relação:

$$\text{Log } [M] [C] = A - H/T$$

Onde $[M] [C]$ é o produto de solubilidade, $[M]$ e $[C]$ são concentrações de metal e carbono em solução à temperatura T , sendo T é temperatura absoluta, A é uma constante e H é a entalpia de solução (13, 32, 33).

Para a liga 20Cr-25NiNb, mais próxima a liga em estudo, Sourmail (32) reportou os valores de $H = 7900 \text{ K}^{-1}$ e $A = 4,92$

Segundo Padilha, Petoilho e Falleiros (33) e Guedes (13), nos valores acima de $[M]$ e $[X]$ devem ser considerados que:

- a quantidade do metal M no aço é igual a $[M] + \langle M \rangle$ onde $\langle M \rangle$ é a quantidade combinada
- a quantidade do carbono no aço é igual a $[C] + \langle C \rangle$ onde $\langle C \rangle$ é a quantidade combinada.

Padilha, Petoilho e Falleiros (33) e Guedes (13), reportam ainda que, para um aço inoxidável 18%Cr-13%Ni estabilizado ao Nióbio, a 1150°C, cerca de 65% do carbono estaria combinada na forma de NbC e que a 750°C praticamente todo o carbono (98,2%) estaria combinado.

Segundo Sourmail (32), a otimização das propriedades mecânicas desse material seria então dependente do produto de solubilidade e das quantidades de M e C para maximizar a quantidade de precipitados MC e evitar a precipitação de fases deletérias (32). A solubilidade é um fator importante para as propriedades de fluência. Esse autor discute que a adição de M ou X em excesso do limite de solubilidade resultaria em um precipitado MX mais grosseiro na matriz e induziria a um coalescimento mais rápido dos precipitados MX. É importante notar que outro fator, além da solubilidade, seria a proporção de cada elemento M ou X a ser adicionado, pois além da estequiometria exigida, o excesso iria influir na seqüência de precipitação. Essas afirmações se referem a aços inoxidáveis convencionais.

3.3.1.2. Carbonetos $M_{23}C_6$.

Carbonetos $M_{23}C_6$ possuem estrutura CFC e parâmetro de rede entre 1,057 e 1,068 nm dependendo da relação Cr/Fe (32). Possuem padrões de difração similares aos dos carbonetos tipo MC o que torna difícil a identificação dos parâmetros de reticulado por técnicas difratométricas. A precipitação desse carboneto obedece à seguinte ordem de sítios: contornos de grão, contornos de macla coerentes e incoerentes, sítios intragranulares.

Segundo Padilha e Rios (31), os carbonetos $M_{23}C_6$ são normalmente os primeiros a se formarem nos aços inoxidáveis austeníticos não estabilizados e dependendo do teor de carbono uma significativa quantidade pode-se formar em alguns minutos em temperaturas entre 650 e 750°C. A presença desse carboneto está associada à corrosão intergranular e a sensitização em aços inoxidáveis resistentes à corrosão, porém está demonstrado que a presença desse nos contornos de grão dificulta o escorregamento dos contornos aumentando a resistência à fluência (31, 34).

3.3.1.3. Outros carbonetos

Carbonetos tipo M_6C também chamados carbonetos η , estrutura cristalina CFC com parâmetros de rede na faixa de 1,085 a 1,111nm, não são freqüentemente encontrados na maioria dos aços inoxidáveis austeníticos. A similaridade com o carboneto $M_{23}C_6$ dificulta a sua identificação com Microscópios Eletrônicos de Transmissão (13).

Carbonetos tipo M_7C_3 não são encontrados em aços inoxidáveis com teores de carbono menores do que 0,1%. Têm estrutura pseudo-hexagonal com parâmetro de rede 0,453 nm. Esses carbonetos somente podem ser encontrados em aços quando há uma alta relação Carbono/Cromo, por exemplo, em condições de carburização (31). No entanto esse carboneto está presente em aços fundidos para utilização na zona radiante de fornos de reforma e pirólise, devido ao alto teor de Carbono e Cromo. A estrutura desses materiais (tabela 1) apresenta na condição bruta de fundição, uma matriz austenítica com carbonetos M_7C_3 , além de outros carbonetos resultantes de microadições (18). Durante o serviço, o carboneto M_7C_3 transforma-se no carboneto mais estável $M_{23}C_6$. (13).

A possibilidade da presença de carbonetos M_7C_3 na liga 20Cr32Ni+Nb na estrutura bruta de fusão foi descartada por Chen, Thomas e Knowles (28) através de padrões de difração de carbonetos.

3.3.2. Dimensionamento da composição química

Sourmail (32) sugere objetivar relações atômicas $Nb/C = 1:1$, as quais constituem uma relação em peso de aproximadamente 7,7:1. Cox, G.J. (5), por outro lado, propõe uma relação Nb/C em peso inferior a 7,7, com a redução do teor de Nb para otimização das propriedades de fluência a partir da hipótese de que o efeito sobre essa propriedade seria atribuído ao tipo e quantidade de carbonetos secundários com o serviço.

Os problemas relacionados à queda de ductilidade com o envelhecimento têm gerado o desenvolvimento de expressões algébricas relacionando a ductilidade com a composição química.

Shibasaki T., Mohri T., Takemura K. (26) e Colwell e Hoffman (30) descreveram o fator P como:

$$P = 7 \times \%C + 5 \times \%Si - 3 \times \%Mn + 8 \times \%Nb$$

Onde os valores são porcentagens em peso

A ductilidade do material diminuiria com o aumento fator P, indicando assim o efeito prejudicial do C, Si e Nb. Dados experimentais (25,30) comprovaram que esse material apresentaria ductilidade inaceitável se o fator P fosse maior do que 9.

Collins P.A. (35) estudou a variação das propriedades mecânicas desse material a partir de amostras fundidas e submetidas a envelhecimento em temperaturas de 788°C por tempos de 100, 500, 2500, 5000 e 7500 horas. Collins (35) com base em dados experimentais recomenda uma relação Nb/C >7,5 de modo a garantir que a maioria dos carbonetos formados seja de Nióbio e que Nb/C <10-12 devido ao efeito negativo do Nióbio sobre a resistência a oxidação. Os resultados de ensaios de tração resultaram em alongamentos até um mínimo de 5%. Resultados de análise de regressão a partir de um tempo considerado de 2500 horas, resultaram na seguinte equação com uma precisão de +/- 5% no alongamento:

$$\% \text{ alongamento (t = 2500 horas)} = 28,0 - 38,3(\%C) - 10,7(\%Si) - 5,1 (\%Nb) - 13,4(\%Cu) + 801,9 (\%S) - 59,8 (\%Co) - 1,4 (Nb/C) + 0,032 (Nb/C)^2$$

Onde os valores são porcentagens em peso.

A relação acima demonstra similaridade com Shibasaki, Mohri e Takemura pois Nb, C e Si demonstraram em ambos os trabalhos terem efeitos prejudiciais ao alongamento da liga após envelhecimento.

3.3.3. Formação da Fase G

Lobb, R.C., Ecob, R.C. e Kohler, V.L. (36) concluíram que a instabilidade do carboneto NbC observada em temperaturas de envelhecimento entre 700 e 900°C resulta na formação da fase intermetálica denominada “G” que precipita preferencialmente em contorno de grão. Essa fase é caracterizada pela estrutura CFC com parâmetro de reticulado de 1,13 nm e composição $\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$. A formação da fase G seria favorecida não somente pela presença de Nióbio acima da relação estequiométrica como também pela presença de Carbono não combinado.

Ecob R.C., Lobb, R.C. e Kohler, V.L (36), estudando uma liga 20Cr-25NiNb, mostraram que na curva de transformação tempo x temperatura a formação fase G (figura 7) apresenta um cotovelo a aproximadamente 3,6kseg a 1048°K e outro a aproximadamente 18 Mseg a 973°K para precipitação no contorno de grão e matriz respectivamente. Em temperaturas mais elevadas, a fase G somente precipitaria nos contornos de grão. O experimento de Ecob, partiu de uma liga 20Cr-25NiNb contendo basicamente 20,4%Cr-25,1%Ni-0,02%C-0,56%Si-0,60%Nb cuja relação Nb/C = 28 está longe daquela relatada por Sourmail (32). Considerando a estequiometria ideal proposta de N/C =7,7 em peso, bem como Padilha, Petoilho e Falleiros (33), a expectativa de formação de Silicetos de Nb é alta.

Powell, Pilkington e Miller (37) relatam que para relações $\text{Nb}/(\text{C}+\text{N}) < 7,7$ o envelhecimento da liga resultaria na precipitação de NbC e M_{23}C_6 , enquanto que para relações $\text{Nb}/(\text{C}+\text{N}) > 7,7$ resultaria na precipitação de NbC e M_6C ambos os casos para ligas 20Cr-25NiNb. Para relações $\text{Nb}/(\text{C}+\text{N}) > 23$ a liga formaria durante o envelhecimento um composto de Nb + Fe. Trabalhos mais recentes têm demonstrado a formação da fase G ao invés de M_6C (reportada em trabalhos anteriores), porém não há trabalhos concludentes no sentido da precipitação preferencial de M_6C ou G.

Almeida, Ribeiro e Le May (38) reportaram a presença da fase G em tubos fundidos da série ASTM A297 grau HP modificado com adição de Nióbio após envelhecimento por

1000 horas a 980°C (figura 8). Resultados semelhantes haviam sido reportados por Barbabela *et al* (39) e Soares *et al* (40).

Fig.7. Diagrama TTT de precipitação para as ligas tratadas termomecanicamente estudadas por Powell *et al* (22,36)

Fig.8. Espectro de EDS da fase G com o seu parâmetro de reticulado calculado (38)

Knowles D.M.; Thomas, C.W.; Keen D.J.; Chen, Q.Z (7) constataram a presença de fase G em amostras envelhecidas por 4 anos, nas quais se verificou significativa queda no alongamento em ensaios de tração a frio. Também constataram que após o tratamento térmico de solubilização a 1100°C, o alongamento foi restaurado parcialmente e a soldabilidade melhorou. Em análises metalográficas, foi verificado que após esse tratamento térmico essa fase não estava mais presente, razão pela qual Knowles D.M *et al* (7) atribuíram o estado fragilizante à presença da fase G.

Não há, contudo, estudos conclusivos a respeito da influência dessa fase no comportamento do material a frio após envelhecimento.

3.3.4. Fases σ , χ e fases de Laves

As ligas utilizadas nas zonas de radiação dos fornos petroquímicos (temperaturas de trabalho superiores a 850°C) usualmente não apresentam fragilização por fase σ . Para as ligas utilizadas nos coletores de saída, embora sejam empregadas em temperaturas de trabalho entre 600 e 800°C, propícias à precipitação dessa fase, apresentam balanceamento químico suficiente para garantir a sua ausência.

A fase χ está associada em aços inoxidáveis, à presença de Molibdênio e Titânio e não será considerada, pois o material em estudo não contém esses elementos.

Para a fase de Laves, considerando as ligas utilizadas em fornos petroquímicos, há a possibilidade de formação de Fe_2Ti e Fe_2Nb . Segundo Guedes (13), é possível reter até cerca de 0,5% em excesso de Ti em solução sólida, valores esses muito superiores ao adicionados nessas ligas a título de microadição (18). Devido aos teores de Ti serem inferiores a esses valores, a formação de Fe_2Ti pode ser descartada. No caso do Fe_2Nb , o excesso de 0,07% sobre a relação estequiométrica já pode acarretar a precipitação dessa fase após longos períodos de recozimento. A fase de Laves Fe_2Nb pode ser coerente com a matriz e causa significativo endurecimento por precipitação (13).

A previsão da precipitação das fases σ , χ e Laves, no entanto pode ser prevista considerando a relação empírica abaixo (33):

$$Cr_{eq} = \%Cr + 0,13\%Mn + 1,76\%Mo + 0,97\%W + 2,02\%V + 1,58\%Si + 2,44\%Ti + 1,70\%Nb + 1,22\%Ta - 0,226\%Ni - 1,77Co$$

Onde as porcentagens são em peso

Para a liga considerada CT15C, o valor de $Cr_{eq} < 17,8$ não deve favorecer a precipitação dessas fases.

4. Materiais e métodos

4.1. Fundição e preparação das amostras

Um tubo com dimensões: 247mm de diâmetro externo, 182mm de diâmetro interno e 2000mm de comprimento foi centrifugado no material 20Cr32Ni+Nb com a composição mostrada na tabela 2. A relação Nb/C obtida foi de 8,16, ligeiramente acima da relação estequiométrica, o que deveria garantir que todo o Carbono deve estar sob forma de carboneto de Nióbio, dificultando assim a precipitação de carbonetos secundários $M_{23}C_6$ durante o envelhecimento. Esse fator, no entanto, não irá considerar a possível formação de silicetos de Nióbio no envelhecimento que pode afetar a ductilidade do material, fato esse que deverá ser comprovado durante os ensaios.

Tabela 2: Análise química do tubo centrifugado

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co
CT15C (25)	0,05- 0,15	0,50- 1,50	0,15- 1,50	0,030	0,030	19,00- 21,00	N.E	31,00- 34,00	N.E	N.E
Obtido	0,12	0,86	1,08	0,017	0,007	19,80	0,01	31,90	0,008	0,02

	Nb	Ti	V	W	Pb	Sn	As	Zr	Bi
CT15C	0,50- 1,50	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
Obtido	0,98	0,004	0,02	0,01	<0,0025	<0,005	0,0033	0,009	<0,005

	Cu	Ca	Ce	Sb	Se	B	N	Fe
CT15C	N.E.	N.E.	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
Obtido	0,02	0,0043	0,0066	0,0027	<0,001	0,0012	0,056	<45,26

N.E: Não Especificado

Os teores de P e S mantidos bem abaixo de 0,03% devem minimizar os efeitos da segregação acarretada pela grande espessura do fundido.

Foi descartado o tratamento térmico dessas amostras visto que o experimento visou simular as mesmas condições de utilização do produto, ou seja, bruto de fundição (“*as cast*”).

4.2. Extração dos corpos de prova

A figura 9 representa o esquema de centrifugação do tubo em uma centrífuga. A coquilha (molde metálico) é rotacionada por meio de dois conjuntos de roletes. O tubo centrifugado é assimétrico com o lado vazamento (região por onde ocorre o enchimento do molde – região mais quente) e lado oposto (região oposta – mais fria e mais sujeita a conter impurezas do processo).

O tubo foi dividido em três anéis com aproximadamente 140 mm de comprimento (fig. 10) sendo desconsiderado o descarte (*sobra*)

A maioria dos corpos de prova foram inicialmente retirada da seção 1, mais distante da extremidade do tubo, exceto para os corpos de prova relativos as temperatura de envelhecimento 750°C que foram retirados da seção 2. As seções 1,2 e 3 foram retiradas do lado do vazamento (região mais quente), que apresenta menor concentração de impurezas resultantes da centrifugação (figura 10). A região 1 encontra-se mais distante da extremidade do lado vazamento enquanto que a região 3 encontra-se mais próxima. As três regiões, no entanto, guardam segura distância da extremidade pelo comprimento da região denominada “sobra”.

Três (03) corpos de prova no estado bruto de fusão, identificados como BF-1, BF-2 e BF-3 (figura 11) foram usinados conforme norma ASTM A-370, diâmetro da seção resistente em torno de 8,75mm (41). O ensaio executado tomou como base o comprimento útil $L = 4 \times \text{diâmetro}$.

Os demais corpos de prova foram desbastados deixando um sobremetal de 2mm no raio exterior para posterior usinagem para as dimensões finais eliminando uma eventual camada oxidada ou descarbonetada que possa existir na superfície. Para cada temperatura de envelhecimento foram envelhecidos 3 (três) corpos de prova (figura 12).

Fig.10. Extração dos corpos de prova para ensaios

Procurou-se manter a mesma distância da seção resistente do corpo de prova em relação ao diâmetro externo do tubo conforme figura 11 para garantir que a microestrutura fosse reproduzível em todas as seções úteis dos corpos de prova.

Fig. 12. Corpos de prova brutos de fundição para ensaio de tração, note setor original do anel à esquerda.

4.3. Envelhecimento dos corpos de prova

Com o objetivo de caracterizar a cinética de reação, foi adotado o procedimento de envelhecimento por 200 horas nas temperaturas: 670, 720, 750, 770 e 820°C. As temperaturas de envelhecimento foram mantidas dentro de uma tolerância de $\pm 5^\circ\text{C}$ (figura 13). No planejamento inicial dos experimentos decidiu-se por tratamentos de envelhecimento com intervalos de temperatura de 50°C . A amostra a 750°C foi introduzida posteriormente. Por esse motivo os corpos de prova relativos a essa temperatura foram extraídos do anel 2, ao contrário dos demais.

Os corpos de prova para tratamento térmico de envelhecimento foram colocados em conjuntos de 3 em máquina de ensaio de fluência ATS⁴ sem aplicação de carga. Foram dispostos radialmente no interior do forno de aquecimento, sendo instalados termopares tipo K previamente aferidos para monitoramento das temperaturas de envelhecimento.

O acionamento elétrico do forno a resistência foi efetuado através de um corpo de prova de sacrifício cuja função foi exercer uma força peso suficiente para acionamento elétrico do interruptor do forno (figura 13). Tomou-se o cuidado de evitar acoplamento mecânico entre o corpo de prova de sacrifício e os corpos de prova a serem envelhecidos. A contagem de tempo de ensaio esteve vinculada ao interruptor de acionamento.

⁴ ATS (Applied Testing System, Butler, PA, fabricante norte-americano de equipamentos para ensaio de fluência

Fig. 13. Posicionamento dos corpos de prova de envelhecimento na máquina de fluência

Fig.14. Corpos de prova envelhecidos para serem submetidos a usinagem final, note o aspecto da superfície após a oxidação durante o tratamento térmico

4.4. Ensaios de tração à temperatura ambiente

Após tratamento térmico de envelhecimento por 200 horas (figura 14) e usinagem para as dimensões finais (com a eliminação do sobremetal), os corpos de prova foram submetidos a ensaio por líquidos penetrantes com o propósito de identificar eventuais indicações superficiais que pudessem causar desvios nos resultados. Esses corpos de prova foram ensaiados a temperatura ambiente em uma máquina de tração hidráulica Wolpert /Amsler série 1018, em escala 6000 com taxa de incremento de carga de 9,80MPa/seg. Os resultados obtidos dispostos em gráfico em função da temperatura de envelhecimento a partir dos quais se determinou o valor do limite de escoamento e limite de resistência. O alongamento na fratura foi determinado tomando-se como comprimento inicial de 35mm (4 x diâmetro inicial), conforme ASTM A370.

4.5. Microscopia óptica

Os corpos de prova para microscopia óptica (figura 15) foram retirados de duas regiões: uma relativa à extremidade do corpo de prova de ensaio de tração (cabeça), porém não submetida aos esforços do ensaio (não tracionada) e outra relativa à seção longitudinal do corpo de prova após ruptura (na zona de fratura). Foram lixados até a lixa 1200 e polidos com alumina até 1 micron, e observados com e sem ataque químico. O corpo de prova sem ataque permitiu evidenciar a morfologia dos carbonetos de Nióbio, que ficam evidenciados pelo relevo diferencial pelo polimento final com alumina. O ataque serve, portanto, para evidenciar os carbonetos $M_{23}C_6$. O ataque químico foi efetuado à temperatura ambiente, com água régia com 50% HCl e 50% HNO_3 . As amostras foram examinadas em microscópio óptico Olympus modelo CB. Foram considerados aumentos de 100X e 500X para ambas as condições para o primeiro conjunto e 50X e 100X para o segundo conjunto (seção longitudinal o corpo de prova).

Figura 15. Localização dos corpos de prova para MEV, microscopia ótica e Aspecto geral dos corpos de prova após ruptura

4.6. Microscopia eletrônica por varredura

As análises fractográficas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram efetuadas a partir de uma das metades dos corpos de prova fraturados conforme figura 15. A outra metade que já havia sido usada na análise metalográfica na seção longitudinal do corpo de prova previamente polido foi também observada no MEV para análise do perfil de fratura (seção 90° da superfície de fratura). Nesses experimentos utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura. Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura Philips modelo XL30 acoplado a EDS⁵ (equipamento com espectroscopia de raios X por dispersão) com aumentos de 24X, 100X, 800X, 2000X, 10000X e 20.000X e outros aumentos quando se fez necessário. As imagens do MEV na superfície de fratura foram feitas no modo elétrons secundários e na seção longitudinal do corpo de prova, no modo elétrons retroespalhados.

4.7. Verificação da presença da fase G

Um experimento adicional foi desenhado para a verificação da presença da Fase G a partir do equipamento de EDS utilizando um aumento de 8000X na região interdendrítica. Essa região seria o local preferencial para a precipitação dessa fase. A verificação foi efetuada no corpo de prova relativo ao envelhecimento a 750°C em uma região interdendrítica contendo carbonetos de Nióbio onde a probabilidade de precipitação em curtos intervalos de envelhecimento (200 horas) seria maior.

4.8. Ensaios de micro-dureza convencional Vickers

Os ensaios de micro-dureza foram efetuados em micro-durômetro Micromet Buehler modelo 2100 com carga de 300 gramas com aumento de 1000X. Os corpos de prova

⁵ EDS: Electron Diffraction Spectroscopy

foram polidos e submetidos ao ensaio sem ataque. Tomou-se a precaução de amostrar somente regiões interiores das dendritas distantes portanto, de carbonetos precipitados.

4.9. Ensaaios de indentação Vickers instrumentada

Os ensaios de indentação instrumentada foram efetuados em nano-durômetro Fischerscope H100V-HCU. Os corpos de prova para ensaios foram os mesmos utilizados no ensaio anterior. Inicialmente procurou-se aplicar uma carga máxima de 10 mN, porém devido à falta de homogeneidade da matriz, provavelmente devido à presença de carbonetos, os resultados foram muito dispersos. Foram experimentadas cargas de 50 mN e posteriormente 75 mN. Essa última carga proporcionou resultados mais satisfatórios. Para cada corpo de prova foram efetuados 20 ciclos de carregamento e descarregamento em diferentes partes. Tomou-se o cuidado de localizar opticamente regiões dentro da matriz distanciados dos contornos de grão de modo a evitar a influência de carbonetos NbC.

Os ensaios foram efetuados utilizando-se os seguintes parâmetros:

- Carregamento: 75 mN/ 100 passos com 0,1 segundo/ passo
- Creep (patamar): 40,0 segundos
- Descarregamento: 0,4 mN/100 passos com 0,1 segundo/ passo
- Creep (patamar): 40,0 segundos

Fig. 16. Curva de carregamento – descarregamento esquemática em função da profundidade (42)

Fig. 17. Perfil da superfície durante o carregamento máximo e após a retirada da carga (42)

Para se obter as propriedades mecânicas da matriz, foi utilizado o método de Oliver e Pharr (42, 43, 46) e Dao *et al* (50) que levam em consideração a interação entre o penetrador e o material através da análise de carregamento e descarregamento. As principais propriedades descritas através das figuras 16 e 17 são:

$$\text{Rigidez de contato (S)} = \frac{\partial P}{\partial H} \quad (\text{eq. 1})$$

Módulo de elasticidade reduzido (E_r) pode ser determinado na forma modificada por Oliver e Pharr

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \times S}{2 \times \beta \times \sqrt{A}} \quad (\text{eq. 2})$$

Onde β depende da geometria do penetrador ($\beta = 1,012$ para penetrador Vickers) e A é o valor máximo da área de contato.

O Módulo de elasticidade do material a ser testado é então calculado a partir da equação abaixo:

$$\frac{1}{E_r} = \left(\frac{1 - \nu^2}{E} \right) + \left(\frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right) \quad (\text{eq. 3})$$

Onde E e ν são respectivamente módulo de elasticidade e constante de Poisson do corpo de prova ($\nu = 0,30$ foi adotado para o material a ser testado), E_i e ν_i são parâmetros do penetrador ($E_i = 1141 \text{ GPa}$ e $\nu_i = 0,07$), no caso, do penetrador de diamante.

A Dureza é dada pela fórmula abaixo:

$$\text{Dureza (H}_v\text{)} = \frac{P_{\max}}{A} \quad (\text{eq. 4})$$

Onde $P_{\max}$ é a carga máxima e A é a área de contato projetada para a carga máxima (figura 16). A é obtida a partir da determinação da profundidade de contato h_c onde:

$$A = f(h_c) \text{ na profundidade de contato } h_c \text{ e}$$

$$A(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{\frac{1}{2}} + C_3 h_c^{\frac{1}{4}} + C_4 h_c^{\frac{1}{8}} \dots \quad (\text{eq. 5})$$

Para o penetrador ideal, $A = C_0 h_c^2$ e o restante dos termos reflete o desgaste do penetrador (43).

$$h_c = h_{\max} - h_s \quad (\text{eq. 6})$$

e

$$h_s = \varepsilon \times \frac{P_{\max}}{S} \quad (\text{eq. 7})$$

onde ε pode ser considerado igual a 0,75 (46)

Com os valores de $P_{\max}$, $h_{\max}$ e S pode-se calcular E_r e pela equação 2, o módulo de elasticidade E .

A partir das curvas Carga em mN versus Deslocamento (μm), foram calculados os valores do módulo de elasticidade (GPa), dureza (GPa), seguindo o procedimento sugerido por Oliver e Pharr (42,43,46). Para o coeficiente de encruamento (n) e o Limite de Escoamento (GPa) foi seguido o procedimento sugerido por Dao *et al* (50). Ambos com auxílio do software Matlab⁶.

As planilhas calculadas usando este procedimento são dadas no Apêndice B.

⁶ Matlab, versão 6.50180913a Release B, The Mathworks, Inc

5. Resultados e discussão

5.1. Comportamento mecânico

5.1.1. Ensaios de tração e micro-dureza Vickers convencional

A tabela 3 mostra os resultados de ensaios de tração a frio nos corpos de prova brutos de fundição e envelhecidos nas diversas temperaturas, e tempo fixado em 200 horas.

Os valores obtidos nos ensaios mecânicos foram colocados em gráfico (figuras 20 a 23) em função da temperatura de envelhecimento.

A figura 23 apresenta novamente os resultados em conjunto para permitir apreciação global da evolução do comportamento mecânico.

As linhas de tendência foram calculadas por um modelo linear ($X = mT + b$) ou parabólico ($X = aT^2 + mT + b$) dependendo do caso. A regressão linear, em ambos os casos, foi obtida usando o algoritmo “*fit*” do program gnuplot⁷ versão 4.0 patchlevel 0 operando em um sistema Linux versão 2.4.31 instalado em um servidor Compaq Alpha XP1000. Nestes, e em todos os outros casos que serão discutidos no presente trabalho, os coeficientes de correlação foram superiores a $r = 0,998$, o que leva a coeficientes de determinação (r^2) superiores a 0,996. Ambos indicam um alto grau de confiabilidade para as regressões aqui apresentadas.

Os resultados relativos à redução de área foram desconsiderados face à incerteza resultante da irregularidade da superfície após ensaios que inviabilizou o cálculo das áreas finais (figura 18).

⁷ <http://www.gnuplot.info>, acesso em 01/08/2007

Fig. 18. Detalhe da ruptura do corpo de prova revelando o aspecto irregular da zona útil do corpo de prova ensaiado

Fig. 19. Macrografia da seção mostrada na figura 15 mostrando a região colunar e equiaxial do tubo centrifugado

A figura 19 apresenta a seção típica do anel original do tubo centrifugado de onde foram extraídos os corpos de prova, mostrando que os mesmos apresentam uma região colunar e uma equiaxial na seção resistente.

Pode-se notar pelo gráfico Limite de Escoamento (MPa) x Temperatura que há um aumento de aproximadamente 29% a 750°C com relação ao valor médio do corpo de prova BF e que o gráfico Limite de Resistência (MPa) x Temperatura segue a mesma tendência, porém, com um aumento de aproximadamente 5% a 670°C no valor médio. A curva obtida pela linha de tendência estima um máximo no valor do limite de escoamento a 761°C. Em todos os casos, os valores de Limite de Escoamento e Limite de Resistência continuam atendendo à especificação da norma ASTM A351 CT15C.

No gráfico Alongamento (%) x Temperatura ocorre uma redução aproximada de 60% no valor médio a 770°C quando comparado ao corpo de prova BF. A curva obtida pela linha de tendência estima um valor de alongamento mínimo a uma temperatura de 778°C, 28 graus acima da temperatura de envelhecimento requerida pela especificação ABB Lummus TS.BA. 2.3.4.

Pode-se notar que nas temperaturas de envelhecimento de 720, 750 e 770°C, os valores de alongamento não mais atendem a especificação CT15C embora os valores de Limite de Resistência e Limite de Escoamento atendam satisfatoriamente.

Há uma pequena discrepância nos valores de Limite de Escoamento e Alongamento para os corpos de prova envelhecidos a 750°C, provavelmente devido a terem sido retirados de uma posição mais próxima à extremidade do tubo centrifugado, seção 2, enquanto que os demais corpos de prova foram retirados da seção 1.

Os resultados da figura 21 concordam qualitativamente com os resultados apresentados por Magman e Hoffmann (8) e Gommans (27), porém, a redução de ductilidade é mais pronunciada no presente caso se comparada com (27).

Tabela 3: Resultados de ensaios de tração a frio conforme ASTM A-370 nos corpos de prova brutos de fusão e após tratamento térmico de envelhecimento.

CP	Øi	Área	LE		LR		Alongamento		
	mm	mm ²	Kgf	MPa	Kgf	MPa	Lo(mm)	L(mm)	%
Especi- ficado				170min		425min			20min
BF-1	8,82	61,10	1210	194	3274	525	35	49,5	41
BF-2	8,86	61,65	1250	199	3302	525	35	50,8	45
BF-3	8,84	61,38	1230	197	3263	520	35	48,4	38
670-1	8,79	60,68	1305	211	3382	545	35	44,5	27
670-2	8,68	59,17	1290	214	3333	555	35	44,8	28
670-3	8,77	60,41	1340	218	3439	560	35	45,4	30
720-1	8,79	60,68	1500	242	3432	555	35	42,4	21
720-2	8,79	60,68	1480	240	3363	545	35	42,1	20
720-3	8,80	60,82	1460	235	3357	540	35	41,7	19
750-1	8,77	60,41	1550	252	3343	545	35	41,9	20
750-2	8,78	60,55	1585	257	3354	545	35	41,8	19
750-3	8,77	60,41	1550	252	3291	535	35	41,8	19
770-1	8,80	60,82	1550	250	3271	525	35	40,6	16
770-2	8,77	60,40	1490	242	3312	540	35	44	17
770-3	8,81	60,96	1530	246	3294	530	35	40,7	16
820-1	8,80	60,82	1445	233	3107	500	35	40,6	16
820-2	8,82	61,10	1485	239	3273	525	35	42,3	21
820-3	8,79	60,68	1425	230	3245	525	35	41,9	20

Fig.20. Gráfico Limite de Escoamento x temperatura de envelhecimento por 200 horas

Fig.21. Gráfico Alongamento x temperatura de envelhecimento por 200 horas

Fig.22. Gráfico Limite de Resistência x Temperatura de envelhecimento por 200 horas

Fig. 23. Limite de Resistência, Limite de Escoamento e Alongamento em função da temperatura de envelhecimento

A tabela 4 mostra os resultados dos ensaios de micro-indentação convencional com os valores médios e desvios padrão. Os resultados evidenciam valores superiores na amostra BF, porém, nas amostras envelhecidas não há variações significativas que caracterizem as variações nas propriedades mecânicas obtidas pelo ensaio de tração a frio. Figura 24 ilustra a marca da indentação provocada pelo ensaio evidenciando o posicionamento do indentador dentro da matriz.

Fig. 24. Aspecto da micro-indentação convencional Vickers evidenciando o posicionamento na matriz (1000X, MEV)

Tabela 4. Resultados dos ensaios de micro-dureza convencional em HV

Medida	Temperatura de envelhecimento					
	BF	670	720	750	770	820
1	198	164	164	180	171	153
2	212	164	162	174	169	162
3	177	166	150	178	171	153
4	182	157	180	170	150	163
5	185	149	165	180	179	166
6	187	169	151	168	155	172
7	197	183	166	172	171	161
8	191	157	179	151	158	167
9	190	161	171	166	151	148
10	182	170	178	162	183	151
11	190	167	180	174	166	161
12	200	149	164	168	162	159
13	177	157	144	159	139	163
14	176	154	175	172	165	155
15	186	159	174	164	178	162
16	184	154	177	179	160	167
17	183	158	173	161	163	154
18	186	147	168	173	167	161
19	179	158	169	182	162	174
20	190	154	171	176	172	160
Média	187,6	159,85	168,05	170,45	164,6	160,6
Desvio padrão	8,93	8,53	10,23	8,13	10,65	6,81

5.1.2. Micro-dureza Vickers instrumentada

Os resultados dos ensaios de indentação Vickers instrumentada estão apresentados no Apêndice B. Os resultados foram compilados através do software Matlab⁸. Os valores obtidos pelo software foram colocados em gráfico sendo que para cada conjunto de passos por corpo de prova foi levantada uma curva polinomial de grau 2. O gráfico da figura 90 representa curvas típicas do ensaio.

Fig. 25: Valores calculados de dureza em GPa obtidos através dos ensaios de indentação instrumentada Vickers em função das temperaturas de envelhecimento

⁸ Matlab versão 6.5.0180913a Release B, The Mathworks, Inc,

Fig. 26. Valores calculados do módulo de Elasticidade em Gpa através dos ensaios de indentação instrumentada Vickers em função das temperaturas de envelhecimento

Fig.27. Valores calculados do coeficiente de encruamento através dos ensaios de indentação instrumentada Vickers em função das temperaturas de envelhecimento

Fig.28. Valores calculados do limite de escoamento através dos ensaios de indentação instrumentada Vickers em função das temperaturas de envelhecimento

A figura 25 mostra as variações de dureza calculadas na matriz com a temperatura de envelhecimento. As variações apresentadas apresentam ligeira discordância com os valores obtidos no ensaio de micro-dureza convencional, porém não é possível estabelecer critérios. As variações obtidas em ambas figuras não justificam os valores obtidos nos ensaios de tração.

A figura 28 mostra as variações do limite de escoamento calculadas na matriz com a temperatura de envelhecimento. A comparação com a figura 20 (Limite de Escoamento x temperatura de envelhecimento) mostra que o limite de escoamento varia em sentido inverso ao calculado a partir dos dados da indentação instrumentada.

A figura 27 mostra a variação do coeficiente de encruamento em função da temperatura de envelhecimento. Quanto maior o coeficiente, maior a capacidade do material de se deformar em tração após o limite elástico sem que haja estricção.

5.1.3. Comparação do comportamento mecânico medido pelo ensaio de tração a frio com a micro-dureza

A figura 20 mostra a variação do Limite de Escoamento com a temperatura de envelhecimento no ensaio de tração a frio. A figura 28 mostra a mesma propriedade calculada a partir do ensaio de indentação instrumentada. Pode-se notar que a curva da figura 20 apresenta um máximo para a temperatura de 761°C enquanto que a curva da figura 28 apresenta um mínimo para a temperatura 796,2°C. A curva calculada pelo ensaio de indentação apresenta um comportamento oposto aos resultados dos ensaios mecânicos.

O coeficiente de encruamento n não apresenta variações significativas que pudessem justificar, a partir da equação de Hollomon, a queda no Limite de Resistência obtido no ensaio de tração (figura 22).

Do exposto pode-se concluir que as propriedades mecânicas obtidas pelos ensaios de tração estão sendo governadas por fenômenos ocorrendo nos contornos de grão e não na matriz.

5.2. Caracterização microestrutural

5.2.1. Microestrutura fora da zona de fratura

A figura 29 mostra a imagem típica de um carboneto de Nióbio e a análise por EDS confirma a composição química do carboneto.

As amostras analisadas por microscopia óptica com ou sem ataque não evidenciaram diferenças estruturais que justificassem as mudanças significativas nas propriedades mecânicas apresentadas nas figuras 20 a 23. As figuras 30 a 31 mostram as micrografias sem ataque com aumento de 500X nos corpos de prova BF e 750, como se pode notar, não há diferença visível entre essas microestruturas, justificando a não apresentação dos demais corpos de prova. A figura 29 apresenta uma análise por MEV do carboneto interdendrítico que aparece nessas microestruturas evidenciando que esses carbonetos são de Nióbio, como esperado.

As figuras 32 a 37 mostram as micrografias com ataque, com aumento 500X dos corpos de prova BF, 670, 720, 750, 770 e 820. Com exceção do corpo de prova BF, onde não há carbonetos secundários visíveis, todos os demais apresentam diferenças imperceptíveis na quantidade de carbonetos precipitados. Aparentemente a micrografia da amostra envelhecida a 750°C apresenta uma densidade maior de carbonetos secundários, entretanto deve se lembrar que essa amostra foi extraída do anel 2 ao contrário das demais que foram extraídas do anel 1. Essas diferenças, portanto, devem resultar das condições distintas de solidificação do tubo e não da variação da temperatura de envelhecimento. Estas figuras mostram a presença de precipitados próximos às regiões interdendríticas, provavelmente carbonetos tipo $M_{23}C_6$ conforme previsto na literatura. Novamente não há grandes diferenças entre as micrografias relativas a cada temperatura de envelhecimento. Conforme mencionado por Padilha e Guedes (13), os carbonetos tipo $M_{23}C_6$ precipitariam preferencialmente nos contornos de grão em aços inoxidáveis convencionais. Os presentes resultados discordam com essa hipótese já que os carbonetos secundários encontram-se dispersos na matriz austenítica. A maior densidade de precipitação na região interdendrítica se deve provavelmente à micro-segregação dos elementos de liga para estas regiões.

Fig 29A

Fig. 29. Análise por MEV do carboneto de Nióbio interdendrítico. (A): imagem de elétrons retro-espalhados do corpo de prova 750 e (B): espectro de EDS obtido em uma das partículas.

Fig. 29B

Fig.30. Micrografia do corpo de prova BF sem ataque. Aumento 500X

Fig.31. Micrografia do corpo de prova envelhecido a 750°C sem ataque. Aumento 500X

Fig.32. Micrografia do corpo de prova BF. Aumento 500X. Ataque: água régia

Fig. 33. Micrografia do corpo de prova envelhecido a 670°C. Aumento 500X. Ataque: água régia

Fig.34. Micrografia do corpo de prova envelhecido a 720°C. Aumento 500X. Ataque: água régia

Fig.35. Micrografia do corpo de prova envelhecido a 750°C. Aumento 500X. Ataque: água régia

Fig.36. Micrografia do corpo de prova envelhecido a 770°C. Aumento 500X. Ataque: água régia

Fig.37. Micrografia do corpo de prova envelhecido a 820°C. Aumento 500X. Ataque: água régia

5.2.2. Fractografia

As superfícies das fraturas analisadas no MEV mostraram a 24X de aumento fraturas nas regiões colunar e equiaxial do tubo (figura 38).

A comparação da figura 38 com a macrografia do tubo (figura 19) permite concluir que essas duas regiões correspondem uma região colunar (dendrítica, partindo do diâmetro externo do tubo para o interior) e outra equiaxial, na região próxima à superfície interna.

Fig. 38 Fratura típica dos corpos de prova mostrando a região colunar (abaixo) e equiaxial (acima) (24X, MEV)

As figuras 39 a 46 mostram as fraturas nas regiões colunar e equiaxial dos corpos de prova BF e envelhecidos a 750°C, em diferentes escalas. Como no caso da microestrutura fora da zona de fratura, a superfície de fratura das demais amostras não apresentou características diferenciadas justificando a continuação da análise

com base apenas nos corpos de prova BF (máximo de alongamento na fratura) e 750 (mínimo de alongamento na fratura).

A análise da superfície de fratura mostra que a distinção entre as regiões colunar e equiaxial é observada apenas nas imagens com 100X de aumento. Para as imagens com 800X de aumento as superfícies de fratura das duas regiões passam a ser indistinguíveis embora ainda apresentem uma clara morfologia interdendrítica. Para aumentos maiores, portanto, não há necessidade de se repetir as análises para as regiões colunares e equiaxiais.

Para aumentos maiores torna-se cada vez mais evidente a presença de *dimples* nas superfícies de fratura (figuras 47 a 54).

As figuras 55 a 58 mostram *dimples* no corpo de prova 670 com aumentos de 2000X, 10000X e 20000X respectivamente. A figura 58 mostra a análise química por EDS da partícula geradora do *dimple*. A análise da partícula demonstrou ser um carboneto tipo $M_{23}C_6$ onde $M = (Fe, Cr)$.

Fig.39. Fratura na região colunar do corpo de prova BF. Aumento 100X (MEV)

Fig.40. Fratura na região equiaxial do corpo de prova BF. Aumento 100X (MEV)

Fig.41. Fratura na região colunar do corpo de prova envelhecido a 750°C. Aumento 100X (MEV)

Fig. 42. Fratura na região equiaxial do corpo de prova envelhecido a 750°C. Aumento 100X (MEV)

Fig.43. Fratura na região colunar do corpo de prova BF. Aumento 800X (MEV)

Fig.44. Fratura na região colunar do corpo de prova envelhecido a 750°C. Aumento 800X (MEV)

Fig.45. Fratura na região equiaxial do corpo de prova BF. Aumento 800X (MEV)

Fig.46. Fratura na região equiaxial do corpo de prova envelhecido a 750°C. Aumento 800X (MEV)

Fig. 47. Fratura típica no corpo de prova BF. Aumento 2000X (MEV)

Fig.48. Fratura típica no corpo de prova envelhecido a 750°C. Aumento 2000X (MEV)

Fig. 49. Fratura típica no corpo de prova BF. Aumento 10000X (MEV)

Fig.50. Fratura típica no corpo de prova envelhecido a 670°C. Aumento 10000X (MEV)

Fig.51. Fratura típica no corpo de prova envelhecido a 720°C. Aumento 10000X (MEV)

Fig. 52.Fratura típica no corpo de prova envelhecido a 750°C. Aumento 10000X (MEV)

Fig. 53. Fratura típica no corpo de prova envelhecido a 770°C. Aumento 10000X (MEV)

Fig. 54. Fratura típica no corpo de prova envelhecido a 820°C. Aumento 10000X (MEV)

Fig. 55. *Dimples* na fratura do corpo de prova 670 (2000X, MEV)

Fig. 56. Detalhe da partícula geradora do *dimple* (10 000X, MEV)

Fig. 57. Detalhe da partícula geradora do *dimple* (20 000X, MEV)

Fig. 58. Análise da Partícula ($M_{23}C_6$)

5.2.3. Microestrutura na zona de fratura

As figuras 59 a 82 mostram os aspectos das fraturas nos corpos de prova BF, 670, 720, 750, 770 e 820 na seção longitudinal. Observa-se nessas figuras tanto a linha de intersecção com a superfície de fratura quanto o volume de material logo abaixo dessa. Como descrito anteriormente iremos denominá-las como imagens da zona de fratura. A discussão que se segue irá abordar ambos os assuntos.

A figura 59 apresenta uma composição em mosaico da seção completa de um dos corpos de prova BF e dois detalhes da mesma. Nessa seção não se observa a zona equiaxial e toda a linha de fratura segue na zona colunar. Nota-se que em diversos pontos o material apresenta-se nitidamente deformado enquanto que em outros a fratura segue a linha de carbonetos eutéticos (fratura interdendrítica). Isso demonstra que a trinca principal se move, ora pelos contornos dendríticos, ora pela matriz.

As figuras 60 e 61 evidenciam a presença de microcavidades associadas à região interdendrítica logo abaixo da superfície de fratura além de micro trincas secundárias avançando por essa região. Isso mostra claramente que a nucleação de cavidades ocorre nas regiões interdendríticas mesmo no corpo de prova BF que apresenta maior alongamento.

As figura 62 mostra o aspecto das micro-cavidades associadas às regiões interdendríticas e a figura 63, em maior magnificação, mostra carbonetos de Nióbio fraturados nessas micro-cavidades.

Fig. 59. Aspecto da fratura do corpo de prova BF, seção longitudinal

Fig. 60. Nucleação de cavidades abaixo da superfície de fratura no corpo de prova BF. Sem ataque. Aumento 100X.

Fig. 61. Nucleação de cavidades abaixo da superfície de fratura no corpo de prova BF. Sem ataque. Aumento 200X. A seta indica o sentido de tração do corpo de prova.

Fig.62. Aspecto da fratura do corpo de prova BF, seção longitudinal (1500X, MEV). Carbonetos de Nióbio fraturados.

Fig.63. Aspecto da fratura do corpo de prova BF, seção longitudinal (25 000X, MEV). Carbonetos de Nióbio fraturados. A seta indica o sentido da tração do corpo de prova.

A figura 64 apresenta a composição em mosaico do corpo de prova 670 e dois detalhes da mesma. Como no caso da amostra BF, não se observa a presença de zona equiaxial nessa seção. Há evidências também que a trinca caminha tanto pela região interdendrítica quanto pela matriz. As figuras 65 e 66 mostram novamente cavidades associadas aos carbonetos de Nióbio.

Essas observações se repetem na amostra 720, figuras 67 a 69, na amostra 750°C, figuras 70 a 74; amostra 770, figuras 75 a 79, e amostra 820, figuras 80 a 82.

As figuras 73 e 74 mostram o detalhe do carboneto de Nióbio fraturado. É interessante notar que o carboneto orientado ao longo da direção de carregamento encontra-se fraturado, enquanto os carbonetos ao longo da figura 73 não apresentam evidências de fratura. Isso mostra o comportamento clássico de materiais compósitos reforçados por fibras curtas indicando que a partícula apresenta um comprimento crítico da ordem de 10 μ m (45). Isso nos permite especular que uma forma de melhorar o alongamento poderia ser reduzir o comprimento do carboneto ao longo da direção de carregamento. Esse comportamento também é observado nas figuras 77 e 79.

Como no caso da análise fora da zona de fratura e fractográfica não se evidenciam diferenças significativas nas microestruturas da zona de fratura com a variação da temperatura de envelhecimento. Isso mostra que o processo de nucleação de micro-cavidades não está associado à queda de alongamento observada nos resultados de ensaios de tração, já que ocorre em todos os corpos de prova, independente da temperatura de envelhecimento.

Fig. 64. Aspecto da fratura do corpo de prova 670, seção longitudinal

Fig.65. Aspecto da fratura do corpo de prova 670, seção longitudinal (650X, MEV). Carbonetos de Níóbio e micro-vazios

Fig. 66. Aspecto da fratura do corpo de prova 670, seção longitudinal (650X, MEV) Carbonetos de Niobio fraturados. A seta indica o sentido da tração do corpo de prova.

Fig. 67. Aspecto da fratura do corpo de prova 720, seção longitudinal

Fig.68. Aspecto da fratura do corpo de prova 720, seção longitudinal (650X, MEV). Carbonetos de Níóbio interdendríticos e processo de formação de micro-cavidades

Fig.69. Aspecto da fratura do corpo de prova 720, seção longitudinal (650X, MEV). Carbonetos de Níóbio interdendríticos e processo de formação de micro-cavidades. A seta indica o sentido de tração do corpo de prova.

Fig. 70. Aspecto da fratura do corpo de prova 750, seção longitudinal

Fig.71. Aspecto da fratura do corpo de prova 750, seção longitudinal (150X) e processo de formação de micro-cavidades

Fig.72. Aspecto da fratura do corpo de prova 750, seção longitudinal (650X). Processo de formação de micro-cavidades. A seta indica o sentido de tração do corpo de prova

Fig.73 Aspecto da fratura do corpo de prova 750, seção longitudinal (1500X, MEV)

Fig.74. Aspecto da fratura do corpo de prova 750, seção longitudinal (5000X, MEV). Carbonetos de Níóbio fraturados. A seta indica o sentido de tração do corpo de prova.

Fig. 75. Aspecto da fratura do corpo de prova 770, seção longitudinal

Fig.76. Aspecto da fratura do corpo de prova 770, seção longitudinal (1500X, MEV). Formação de micro-cavidades próximas aos carbonetos de Nióbio fraturados

Fig.77. Aspecto da fratura do corpo de prova 770, seção longitudinal (1500X, MEV). Formação de micro-cavidades próximas aos carbonetos de Nióbio fraturados. A seta indica o sentido de tração do corpo de prova.

Fig.78. Aspecto da fratura do corpo de prova 770, seção longitudinal (5000X, MEV). Formação de micro-cavidades próximas aos carbonetos de Nióbio.

Fig.79. Aspecto da fratura do corpo de prova 770, seção longitudinal (5000X, MEV). Formação de micro-cavidades próximas aos carbonetos de Nióbio. A seta indica o sentido de tração do corpo de prova.

Fig.80. Aspecto da fratura do corpo de prova 820 , seção longitudinal

Fig.81. Aspecto da fratura do corpo de prova 820, seção longitudinal (1500X, MEV)

Fig.82. Aspecto da fratura do corpo de prova 820, seção longitudinal (2500X, MEV). Carbonetos de Nióbio quebrados. Seta indica o sentido de tração do corpo de prova.

5.2.4. Verificação da presença da fase G

A verificação da presença da fase G foi efetuada no corpo de prova envelhecido a 750°C, temperatura em que a precipitação dessa fase ocorre em tempo mais curto. O aumento considerado foi de 8000X no MEV, suficiente para que sítios próximos aos carbonetos de Nióbio fossem analisados.

Fig 83. Aspecto do carboneto de Nióbio no corpo de prova 750 e locais de análise por EDS (8000X, MEV)

Os resultados das análises químicas dos principais elementos estão na Tabela 5. O detalhamento das análises químicas está no apêndice C. As análises 1M, 2M, 3M, 4M e 5M referem-se à análises na matriz, tomadas a uma distância de 2 μm mínimo do carboneto, as análises 1 A e 1B referem-se a análises sobre os carbonetos e as análises 6,7,8,9 e 10 referem-se à matriz tomadas distantes dos

carbonetos. Os resultados obtidos apresentam diferenças em relação aos valores descritos na tabela 2 devido à ausência de calibração específica para o EDS. A tabela 5A permite concluir que a análise química na região próxima aos carbonetos de Nióbio corresponde à análise da matriz conforme tabela 2, não havendo composições que correspondam à estequiometria próxima à fase G (16Ni-6Nb-7Si). A tabela 5B nos permite concluir que a análise química obtida refere-se ao Carboneto de Nióbio. A tabela 5C nos permite concluir que a análise química corresponde à matriz conforme tabela 2. A presença da estequiometria 16Ni-6Nb-7Si não garantiria por si a presença dessa fase pois se faz necessária a determinação do parâmetro de rede por intermédio de difração de raios X, mas a ausência dessa estequiometria garante a ausência da fase G.

Tabela 5A. Análise química dos principais elementos da figura 83, na matriz próxima aos carbonetos de Nióbio, conforme EDS

Ponto	Al		Si		Nb		Cr		Fe		Ni	
	% peso	Fração atômica	% peso	Fração atômica	% peso	Fração atômica	% peso	Fração atômica	% peso	Fração atômica	% peso	Fração atômica
1M	0,93	1,87	2,02	3,93	2,30	1,35	22,35	23,49	40,96	40,08	31,45	29,27
2M	0,49	0,99	1,64	3,21	1,29	1,17	20,80	21,92	42,04	41,23	33,74	31,49
3M	0,69	1,39	1,77	3,45	1,07	0,63	20,33	21,42	42,49	41,69	33,65	31,41
4M	0,08	0,16	1,33	2,62	0,99	0,59	19,21	20,48	44,56	44,22	33,82	31,93
5M	0,45	0,92	1,41	2,76	1,18	0,70	23,12	24,45	41,96	41,31	31,89	29,87

Tabela 5B. Análise química dos principais elementos da figura 83 nos carbonetos de Nióbio conforme EDS

Ponto	Al		Si		Nb		Cr		Fe		Ni	
	% peso	Fração atômica	% peso	Fração atômica	% peso	Fração atômica	% peso	Fração atômica	% peso	Fração atômica	% peso	Fração atômica
1C	1,51	4,24	2,54	6,85	76,90	62,70	6,83	9,95	7,29	9,89	4,93	6,36
2C	0,48	1,52	1,89	5,73	92,20	84,35	2,22	3,63	1,80	2,74	1,40	2,03

Tabela 5C. Análise química dos principais elementos da figura 83 na matriz

Ponto	Al		Si		Nb		Cr		Fe		Ni	
	% peso	Fração atômica	% peso	Fração atômica	% peso	Fração atômica	% peso	Fração atômica	% peso	Fração atômica	% peso	Fração atômica
1	0,35	0,72	1,35	2,64	0,89	0,53	21,01	22,27	44,15	43,57	32,24	30,27
2	0,59	1,20	1,40	2,74	0,66	0,39	20,22	21,35	45,21	44,46	31,92	29,85
3	0,74	1,49	1,86	3,62	1,40	0,82	20,87	21,97	42,74	41,89	32,40	30,20
4	0,63	1,29	1,57	3,07	1,04	0,62	20,83	21,98	44,13	43,34	31,79	29,71
5	0,46	0,94	1,47	2,88	1,02	0,60	20,64	21,83	45,06	44,38	31,35	29,37

5.3. Correlação entre comportamento mecânico e microestrutura

As figuras 84 a 88 resumem as observações feitas até agora entre as micrografias e fractografias correlacionando-as com a curva de alongamento médio. Essas figuras reforçam a observação de que não há alterações microestruturais significativas que justifiquem a variação do alongamento medido, ao mesmo na escala das técnicas aqui utilizadas.

A explicação para o fenômeno deve estar em uma escala mais fina requerendo o uso de técnicas como Microscopia eletrônica de transmissão ou mesmo análise da evolução da textura do material durante a deformação plástica.

Figura 84. Relação entre valores de alongamento e micrografias sem ataque.
Aumento 500X

Figura 85. Relação entre valores de alongamento e imagens no MEV. Aumento 24X
Fratura nas regiões colunar e equiaxial

Figura 86. Relação entre valores de alongamento e imagens no MEV. Aumento 100X
Fratura nas regiões colunar e equiaxial

Figura 87. Relação entre valores de alongamento e imagens no MEV. Aumento 800X

Figura 88. Relação entre valores de alongamento e imagens no MEV. Aumento 2000X

5.4. Análise do mecanismo de nucleação de micro-cavidades conforme modelo de McClintock

Considerando o modelo de McClintock para o mecanismo de nucleação de micro-cavidades a partir de uma rede de inclusões cuja geometria está esquematicamente representada na figura 89,

Fig. 89. Representação do reticulado de precipitados usado na construção do modelo de McClintock (48)

O fator de crescimento relativo das micro-cavidades seria dado por (44):

$$F_{za} = \frac{\frac{a}{l_a}}{\frac{a^i}{l_a^i}} \quad \text{e} \quad F_{zb} = \frac{\frac{b}{l_b}}{\frac{b^i}{l_b^i}} \quad (\text{eq. 9})$$

Onde:

$2a$ e $2b$ são respectivamente as dimensões das micro-cavidades

l_a e l_b são as distâncias entre as micro-cavidades

a_i, b_i, l_a^i, l_b^i são os valores iniciais

A fratura iria ocorrer quando as micro-cavidades se tocassem, portanto o fator de crescimento no sentido transversal fosse tal que:

$$F_{zb}^f \leq \frac{l_b^i}{2b^i} \quad (\text{eq. 10})$$

McClintock assume então que o material é governado pela relação constitutiva de Hollomon no regime plástico.

$$\sigma^r = \sigma_I (\varepsilon^r)^n \quad (\text{eq. 11})$$

onde σ^r = tensão real

σ_I = característica do material e

ε^r = deformação ou alongamento real

n = taxa ou coeficiente de encruamento

Com isso, ele deduz que o alongamento de fratura, ε_f , seria dado por:

$$\varepsilon_f = \frac{\left[(1-n) \ln \left(\frac{l_b^i}{2b_i} \right) \right]}{\sinh[(1-n)\beta]} \quad (\text{eq. 12})$$

$$\text{Onde } \beta = \frac{\sqrt{3}}{2\bar{\sigma}} (\sigma_\alpha + \sigma_\beta) \quad (\text{eq. 13})$$

Onde β é o grau de triaxialidade das tensões, σ_α e σ_β tensões transversais e $\bar{\sigma}$ tensão equivalente de Von Mises (48).

Com relação ao problema aqui discutido podemos assumir que o estado de tensões não é significativamente afetado pelo envelhecimento do material, logo, de acordo com esse modelo, quedas de alongamento poderiam ser causadas por: (1) aumento da fração volumétrica de precipitados ou (2) diminuição do coeficiente de encruamento do material. A hipótese (1) requer que a distância entre os *dimples* diminua para amostras com menor alongamento, portanto, consistente com um aumento na fração volumétrica de precipitados. As fractografias aqui apresentadas

não evidenciam variações significativas nas distâncias médias entre *dimples*. A hipótese (2), entretanto também deve ser descartada já que os resultados obtidos no ensaio de micro- indentação instrumentada mostram que a variação de n ou é desprezível ou atua no sentido de aumento com a temperatura de envelhecimento. Dessa forma não se pode justificar a queda de alongamento pelo modelo de McClintock.

6. Conclusões

Os ensaios mecânicos de tração a frio evidenciaram a queda significativa nos valores de alongamento da liga aqui estudada após 200 horas de envelhecimento.

A partir da equação polinomial de grau 2 obtida a partir dos dados dos ensaios, foi calculada a temperatura de envelhecimento que causa o mínimo valor no alongamento como 778,2°C, porém, considerando a tolerância na medição de temperatura, os valores apontados estão bem próximos daqueles sugeridos por projetistas (750°C), justificando esses requisitos de projeto.

Com auxílio de MEV e EDS não foi constatada no corpo de prova envelhecido a 750°C, portanto em temperaturas próximas aos valores mínimos de alongamento, a presença de fase G através da análise química.

Em todos os corpos de prova aqui analisados observa-se a presença de microcavidades associadas aos carbonetos de Nióbio eutéticos mesmo a grandes distâncias da superfície de fratura. Essa observação mostra que essas microcavidades não estão associadas à variação de alongamento. Observou-se fragmentação do carboneto de Nióbio, quando esse se encontra alinhado com a direção de carregamento.

A análise fractográfica mostra que em aumentos menores a fratura apresenta um aspecto nitidamente interdendrítico, porém, em aumentos maiores (acima de 1000X) fica evidente a presença de *dimples* independente da posição na amostra. Em alguns casos foram observados carbonetos de Cromo associados a esses *dimples* o que sugere que nesta escala a trinca segue ao longo da matriz ou de contornos de grão.

A observação dessa dependência da morfologia da superfície de fratura em relação à magnificação (interdendrítica em baixa magnificação e “dúctil” em grandes magnificações) mostra que o processo de fratura é complexo nesse material.

A combinação dessas observações mostra que não se pode correlacionar a variação de alongamento a nenhuma característica microestrutural durante o envelhecimento do material.

Apêndice A

Exemplo de dimensionamento de um componente conforme especificações API 530 e ASME B31.3

1. Utilizando API 530

$$T_s = \frac{(P_r \times D_o)}{(2 \times S_r + P_r)} \quad \text{ou} \quad T_s = \frac{(P_r D_i')}{(2 \times S_r - P_r)} \quad (\text{eq. 12})$$

e

$$T_m = T_s + f CA \quad (\text{eq. 13})$$

onde:

- P_r = pressão de ruptura (MPa)
- D_o = diâmetro externo (mm)
- D_i' = diâmetro interno desconsiderando o fator de corrosão (mm)
- S_r = tensão de ruptura a temperatura de projeto e vida projetada (MPa)
- T_s = espessura calculada (mm)
- T_m = espessura calculada incluindo o fator de corrosão

Adicionalmente T_m pode incluir a rugosidade na superfície do fundido.

Considerando os dados de projeto utilizados para a operação e projeto abaixo,

Temperatura de projeto (°C)	Pressão de projeto (kg/cm ²)
870	28,1

E utilizando a curva Larson Miller da figura 1, teremos:

$$PLM = \frac{T(18,3 + \log t_r)}{1000} \quad (\text{eq. 14})$$

Onde t_r = tempo de ruptura de 100.000 horas

T = temperatura em graus Kelvin

Portanto,

$$PLM = \frac{1143(25,3)}{1000} = 28,9$$

Para a temperatura de projeto de 870°C,

A tensão admissível $S = 10$ MPa (considerando valor conservador a partir do *scatter band* inferior) para o tempo de 100.000 horas.

Nota: as curvas da Larson Miller disponíveis industrialmente normalmente possuem valores inferiores do intervalo de confiança (*scatter bands* inferiores), ou inferiores e superiores, com o intuito de demonstrar a dispersão dos resultados dos ensaios.

Considerando os seguintes dados:

- Material: 20Cr32Ni+Nb
- Pressão de trabalho: 28,1 kg/cm²g (2,755 MPa)
- Temperatura de trabalho: 870°C (1143°.K)

- Diâmetro interno: 200 mm ou
- Diâmetro externo: 300 mm
- Fator de qualidade = 0,85

$$T_s = \frac{(P_r \times D_i)}{(2 \times S_r - P_r)} = \frac{(2,755 \times 200)}{(2 \times 10 - 2,755)} = 32 \text{ mm}$$

2. Utilizando ASME B31.3

Analogamente à API 530,

$$T_m = T + C$$

Onde T_m = espessura requerida

T = espessura calculada

C = fator de corrosão

Caso a espessura a ser calculada seja $T < D/6$, a equação a ser utilizada será:

$$T = \frac{(P \times D)}{2 \times (S \times E + P \times Y)} \quad (\text{eq. 10}) \quad \text{ou} \quad T = \frac{P \times D}{2 \times S \times E} \quad (\text{eq. 15})$$

Onde D = diâmetro externo do tubo

P = pressão interna

E = fator de qualidade

S = tensão admissível

Y = coeficiente que depende da temperatura de utilização do componente e do tipo de material. No caso de aço inoxidável austenítico para aplicação acima de 621°C, $Y = 0,7$

Notar que quanto menor o fator de qualidade do fundido, maior a espessura calculada. Analogamente, quanto maior a temperatura de aplicação do fundido, também maior a espessura calculada. A tabela a seguir mostra a variação de Y em função do material e da temperatura

Tabela 6: Fator de Qualidade E_c em função do tipo de qualidade a ser controlado no fundido

Fator de qualidade E_c	Qualidade exigida no fundido
0,85	Peça com acabamento 6,4 μ m, com ensaio visual
0,85	Peça com superfície examinada por ensaio por líquidos penetrantes ou partículas magnéticas
0,90	Peça com acabamento 6,4 μ m com ensaio por líquidos penetrantes ou partículas magnéticas
0,95	Peça com ensaio por ultra-som ou ensaio radiográfico
1,00	Peça com acabamento 6,4 μ m, com ensaio por ultra-som ou ensaio radiográfico
1,00	Peça com superfície examinada por ensaio por líquidos penetrantes ou partículas magnéticas e por ensaio de ultra-som ou ensaio radiográfico

Tabela 7: Variação de coeficiente Y em função do material empregado e temperatura de trabalho

Material	< 482°C	510°C	538°C	566°C	593°C	>621°C
Aços ferríticos	0,4	0,5	0,7	0,7	0,7	0,7
Aços austeníticos	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,7
Outros metais dúcteis	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Ferros fundidos	0	0	0	0	0	0

Considerando:

- Diâmetro interno: 200 mm ou
- Diâmetro externo: 300 mm
- Fator de qualidade = 0,85

$$T = \frac{(P \times D)}{2 \times (S \times E + P \times Y)} = \frac{(2,755 \times 300)}{2(10 \times 0,85 + 2,755)} = 39,74 \text{ mm}$$

A espessura do componente calculada conforme ASME B31.3 é maior do que a mesma espessura calculada conforme API 530 uma vez que considera não somente características do material como também características de aplicação e fabricação

Apêndice B

Resultados dos ensaios de indentação instrumentada Vickers

Tabela 8: Resultados dos corpos de prova envelhecidos a B.F e envelhecido a 670°C

Resultados com o corpo de prova BF															
no.	Pmax [mN]	hf [um]	hmax [um]	hf/hmax	hc [um]	e	m	Su	E [GPa]	diag [um]	HV [GPa]	HP [GPa]	HU [GPa]	Sy[GPa]	n
1	74,987	1,0211	1,113214	0,9173	1,0666	0,7526	1,469	1211,065	200,5566	8,4551	1,9751	2,2004	2,036	325,3876	0,2512
2	74,987	0,9509	1,048462	0,907	0,9996	0,7523	1,4725	1155,508	203,4087	7,974	2,2206	2,4739	2,2699	433,1114	0,2245
3	74,987	0,9835	1,080124	0,9105	1,0308	0,7532	1,4619	1145,045	194,5451	8,1978	2,101	2,3407	2,1507	389,8107	0,234
4	74,987	0,9927	1,083796	0,916	1,0358	0,7552	1,4401	1178,965	200,4837	8,2335	2,0828	2,3204	2,1375	372,2627	0,2389
5	74,987	1,0227	1,112351	0,9194	1,0658	0,755	1,4421	1215,647	201,6521	8,4491	1,9779	2,2035	2,0389	324,5462	0,2517
6	74,987	0,9148	1,011196	0,9046	0,9603	0,7559	1,4327	1112,775	203,0252	7,691	2,387	2,6593	2,4232	515,5564	0,2076
7	74,987	0,9901	1,081047	0,9159	1,0333	0,7551	1,4415	1185,421	202,3485	8,2157	2,0919	2,3305	2,1474	373,7606	0,2387
8	74,987	0,9992	1,093874	0,9134	1,0483	0,7488	1,5159	1231,079	208,5498	8,3233	2,0381	2,2706	2,1019	343,2285	0,2465
9	74,987	1,0031	1,094647	0,9163	1,0467	0,7541	1,4518	1179,91	198,3774	8,3122	2,0436	2,2767	2,0992	357,8998	0,2423
10	74,987	0,9875	1,07885	0,9153	1,0308	0,7546	1,4462	1177,101	201,1603	8,1977	2,1011	2,3408	2,1553	379,7455	0,237
11	74,987	0,9782	1,071669	0,9128	1,0239	0,7531	1,4633	1181,289	203,5272	8,148	2,1268	2,3694	2,1816	388,5744	0,2349
12	74,987	1,0476	1,139024	0,9197	1,0927	0,7511	1,4861	1216,335	196,3298	8,6426	1,8903	2,1059	1,9528	295,3986	0,2596
13	74,987	0,9959	1,087466	0,9158	1,0389	0,7561	1,4308	1167,031	197,3766	8,2559	2,0715	2,3079	2,1245	371,3176	0,239
14	74,987	1,0144	1,106258	0,917	1,0577	0,7555	1,4366	1167,868	193,7013	8,3914	2,0052	2,2339	2,0593	347,0147	0,245
15	74,987	0,954	1,044619	0,9132	0,995	0,7597	1,3958	1148,5	202,9382	7,9408	2,2392	2,4947	2,285	440,3312	0,2235
16	74,987	0,9717	1,065677	0,9118	1,017	0,7528	1,4664	1160,863	200,7242	8,0991	2,1526	2,3981	2,2039	404,7082	0,2308
17	74,987	1,007	1,095604	0,9191	1,0476	0,7594	1,3994	1185,863	199,4095	8,3184	2,0405	2,2733	2,0959	353,6678	0,2439
18	74,987	0,9761	1,069037	0,913	1,02	0,7568	1,4233	1156,37	199,1594	8,12	2,1415	2,3858	2,1914	400,619	0,232
19	74,987	0,958	1,052601	0,9102	1,0018	0,7577	1,4151	1118,162	195,0133	7,9894	2,212	2,4644	2,2537	440,3784	0,2227
20	74,987	0,9861	1,081263	0,912	1,0289	0,7604	1,39	1088,244	183,3881	8,184	2,1081	2,3486	2,1466	408,3949	0,2293
media	74,987	0,9877	1,080539	0,914	1,0321	0,755	1,444	1169,152	199,2838	8,207	2,1003	2,3399	2,1527	383,2857	0,2367
desvio	0	0,0296	0,028254	0,004	0,0294	0,0029	0,0312	36,05736	5,179073	0,211	0,1099	0,1224	0,1038	49,88871	0,0119
coefvar [porcet.]	0	2,9996	2,614843	0,4364	2,8465	0,3882	2,1615	3,084061	2,598844	2,5715	5,2306	5,2306	4,8205	13,01606	5,0423

Resultados com o corpo de prova envelhecido a 670o.C															
no.	Pmax [mN]	hf [um]	hmax [um]	hf/hmax	hc [um]	e	m	Su	E [GPa]	diag [um]	HV [GPa]	HP [GPa]	HU [GPa]	Sy[GPa]	n
1	74,987	1,028	1,119	0,918	1,07	0,759	1,404	1157	189	8,48	1,964	2,188	2,016	334,4	0,248
2	74,987	0,989	1,082	0,914	1,032	0,756	1,435	1145	194,3	8,209	2,095	2,334	2,144	386,7	0,235
3	74,987	0,955	1,049	0,91	0,995	0,765	1,349	1056	183,3	7,941	2,239	2,494	2,266	470,9	0,216
4	74,987	0,974	1,067	0,913	1,018	0,755	1,443	1173	202,9	8,109	2,147	2,392	2,2	398,4	0,233
5	74,987	0,949	1,044	0,91	0,994	0,757	1,425	1142	201,8	7,933	2,244	2,5	2,289	445,4	0,222
6	74,987	0,947	1,04	0,911	0,99	0,757	1,426	1137	201,7	7,905	2,259	2,517	2,304	453,2	0,22
7	74,987	1,006	1,098	0,917	1,05	0,755	1,446	1180	197,8	8,333	2,033	2,265	2,089	354	0,243
8	74,987	0,954	1,05	0,908	0,998	0,761	1,383	1081	188,1	7,96	2,229	2,483	2,262	458,9	0,218
9	74,987	0,999	1,093	0,914	1,041	0,761	1,384	1104	184,2	8,27	2,064	2,3	2,107	386,4	0,235
10	74,987	0,99	1,084	0,913	1,034	0,757	1,422	1136	192	8,224	2,088	2,326	2,135	386,3	0,235
11	74,987	0,99	1,085	0,912	1,035	0,756	1,429	1138	192,2	8,228	2,086	2,323	2,134	385,2	0,235
12	74,987	1,027	1,119	0,918	1,068	0,761	1,388	1126	183,5	8,465	1,971	2,195	2,018	344,9	0,245
13	74,987	1,025	1,119	0,916	1,071	0,755	1,439	1187	194,9	8,487	1,96	2,184	2,018	325,9	0,251
14	74,987	1,02	1,112	0,917	1,064	0,756	1,436	1181	194,9	8,438	1,983	2,209	2,039	335,5	0,248
15	74,987	1,017	1,11	0,917	1,061	0,756	1,434	1168	193	8,418	1,993	2,22	2,047	342,3	0,246
16	74,987	1,012	1,104	0,917	1,054	0,761	1,387	1140	188,7	8,366	2,017	2,247	2,066	358	0,242
17	74,987	1,024	1,114	0,92	1,063	0,761	1,386	1133	185,8	8,43	1,987	2,213	2,035	348,7	0,244
18	74,987	1,029	1,12	0,919	1,071	0,758	1,408	1154	188,4	8,485	1,961	2,185	2,014	334,4	0,248
19	74,987	0,971	1,066	0,911	1,015	0,758	1,415	1111	190,7	8,085	2,16	2,407	2,202	422,3	0,226
20	74,987	0,894	0,991	0,902	0,938	0,762	1,376	1074	199,6	7,53	2,49	2,774	2,513	574,3	0,197
media	74,987	0,99	1,083	0,914	1,033	0,758	1,411	1136	192,3	8,215	2,098	2,338	2,145	392,3	0,234
desvio	0	0,036	0,035	0,004	0,036	0,003	0,027	36,21	6,137	0,259	0,139	0,154	0,131	62,81	0,014
coefvar [porcet.]	0	3,667	3,22	0,475	3,484	0,385	1,921	3,187	3,19	3,148	6,608	6,608	6,108	16,01	6,009

Tabela 9: Resultados dos corpos de prova envelhecidos a 720°C e 750°C

Resultados com o corpo de prova envelhecido a 720o.C															
no.	Pmax [mN]	hf [um]	hmax [um]	hf/hmax	hc [um]	e	m	Su	E [GPa]	diag [um]	HV [GPa]	HP [GPa]	HU [GPa]	Sy[GPa]	n
1	74,987	1,013807	1,110886	0,912611	0,58643	0,759138	1,401327	1089,634544	178,10468	8,397856	2,002101	2,230495	2,043759	367,802633	0,238613
2	74,987	1,009257	1,10691	0,911779	1,054591	0,75879	1,404568	1087,559356	178,436661	8,368749	2,016051	2,246037	2,057131	373,782658	0,237094
3	74,987	1,034221	1,130922	0,914493	1,078457	0,760095	1,384627	1087,669399	174,212539	8,540185	1,935923	2,156768	1,97832	343,451113	0,244826
4	74,987	1,058898	1,151679	0,919438	1,098351	0,765754	1,345883	1076,767458	168,805697	8,683083	1,872729	2,086364	1,913792	322,604941	0,250531
5	74,987	1,058333	1,152698	0,918136	1,100925	0,760719	1,387046	1101,814864	173,019843	8,701574	1,864778	2,077507	1,910705	314,13446	0,252906
6	74,987	1,054194	1,146358	0,919602	1,094471	0,763888	1,360425	1103,962404	174,520372	8,655214	1,884808	2,099822	1,930028	319,76168	0,251679
7	74,987	1,026665	1,120176	0,916521	1,068184	0,763095	1,36685	1100,584482	178,501578	8,466388	1,969819	2,194531	2,013019	351,439692	0,24324
8	74,987	1,009346	1,106262	0,912393	1,054342	0,757426	1,417611	1093,933377	179,77792	8,36696	2,016914	2,246998	2,059321	372,539171	0,2374
9	74,987	0,976656	1,076366	0,907365	1,02315	0,758088	1,411212	1068,234696	180,451731	8,142886	2,129443	2,272364	2,164377	424,297909	0,225103
10	74,987	1,021098	1,111191	0,918922	1,063014	0,75547	1,437344	1175,872878	194,246712	8,429253	1,987213	2,213909	2,042737	338,379578	0,247342
11	74,987	1,059793	1,14602	0,924759	1,098458	0,759822	1,395064	1197,951419	191,653039	8,683855	1,872396	2,085993	1,931067	291,937131	0,260969
12	74,987	1,1115	1,1995	0,926636	1,154848	0,75381	1,455135	1265,903417	193,879462	9,08886	1,709234	1,904218	1,776625	225,96617	0,283624
13	74,987	1,04358	1,130646	0,922294	1,084228	0,756893	1,422862	1222,716396	199,277601	8,581634	1,917268	2,135984	1,9792	301,526373	0,258358
14	74,987	1,103311	1,18919	0,927784	1,14299	0,759002	1,402589	1231,917967	189,769473	9,003713	1,741724	1,940415	1,804922	242,159747	0,277522
15	74,987	1,050006	1,145155	0,916912	1,093882	0,759703	1,396142	1111,07983	175,957889	8,505983	1,886652	2,101876	1,93373	319,522824	0,251517
16	74,987	1,011028	1,106452	0,913757	1,052714	0,763411	1,364278	1065,271947	174,436575	8,35526	2,022566	2,253295	2,05868	381,874285	0,235132
17	74,987	1,067787	1,158506	0,921693	1,110887	0,755154	1,440663	1189,153276	187,642863	8,773128	1,834483	2,043756	1,893255	282,568855	0,263258
18	74,987	1,050217	1,143214	0,918653	1,092335	0,759534	1,397687	1119,433551	177,801906	8,639871	1,891508	2,107286	1,939722	318,979394	0,251814
19	74,987	1,064465	1,151704	0,924252	1,104817	0,758093	1,411166	1212,416969	193,219305	8,79526	1,852855	2,064223	1,913715	282,317162	0,263977
20	74,987	1,045235	1,138025	0,918464	1,088766	0,756459	1,427214	1151,570161	184,5584	8,614236	1,902783	2,119847	1,955878	315,014073	0,253255
media	74,987	1,04347	1,136093	0,918358	1,085903	0,759262	1,401485	1137,67242	182,411212	8,593662	1,915562	2,134084	1,964999	324,502992	0,251408
desvio	0	0,03226	0,029198	0,005347	0,031098	0,003095	0,028299	62,375588	8,688684	0,223377	0,098848	0,110124	0,091587	47,591418	0,014166
coefvar [porcet.]	0	3,091561	2,570015	0,582229	2,863764	0,407674	2,019194	5,482737	4,76324	2,599328	5,160251	5,160251	4,660915	14,665941	5,63465

Resultados com o corpo de prova envelhecido a 750o.C															
no.	Pmax [mN]	hf [um]	hmax [um]	hf/hmax	hc [um]	e	m	Su	E [GPa]	diag [um]	HV [GPa]	HP [GPa]	HU [GPa]	Sy[GPa]	n
1	74,987	1,0854	1,182163	0,9181	1,1306	0,7595	1,3976	1103,81	168,5085	8,9145	1,7768	1,9795	1,8246	283,7077	0,2616
2	74,987	1,0795	1,176122	0,9178	1,1258	0,7558	1,4339	1126,813	173,4483	8,8804	1,7904	1,9947	1,8418	283,2793	0,2619
3	74,987	0,9621	1,065778	0,9027	1,0088	0,7587	1,4053	998,3206	169,0724	8,0397	2,1844	2,4336	2,2035	472,4384	0,2134
4	74,987	1,1168	1,21095	0,9222	1,1613	0,7569	1,423	1143,77	170,7258	9,1354	1,6919	1,8849	1,746	246,8538	0,2741
5	74,987	1,0777	1,171148	0,9202	1,1187	0,7621	1,3748	1090,291	167,9647	8,8295	1,8111	2,0178	1,8561	298,3065	0,2573
6	74,987	1,0963	1,190745	0,9207	1,1416	0,7541	1,4524	1150,891	175,1951	8,9938	1,7456	1,9447	1,8006	262,9537	0,2686
7	74,987	1,1038	1,195803	0,923	1,1444	0,7628	1,3691	1111,839	167,7549	9,0135	1,7379	1,9362	1,7867	268,0571	0,2669
8	74,987	1,0623	1,159762	0,916	1,1082	0,7582	1,4097	1102,944	172,005	8,7539	1,8425	2,0527	1,8895	306,7049	0,2548
9	74,987	1,0712	1,167551	0,9175	1,1156	0,7569	1,4226	1091,817	168,754	8,8067	1,8205	2,0282	1,8666	302,3989	0,2557
10	74,987	1,0874	1,183609	0,9187	1,1342	0,7547	1,4456	1145,244	175,408	8,9405	1,7664	1,9679	1,8205	270,9882	0,266
11	74,987	1,1331	1,228191	0,9226	1,1753	0,7655	1,3475	1084,881	158,4039	9,2356	1,6554	1,8442	1,7013	247,3175	0,2734
12	74,987	1,0493	1,148232	0,9139	1,0952	0,7582	1,41	1071,142	168,2914	8,6601	1,8827	2,0975	1,9243	329,7575	0,2478
13	74,987	1,0993	1,192376	0,9219	1,1427	0,7585	1,4071	1144,235	173,8212	9,0014	1,7426	1,9414	1,7961	262,6429	0,269
14	74,987	0,9299	1,039092	0,8949	0,9869	0,7482	1,5235	1075,407	189,1105	7,8826	2,2724	2,5316	2,307	483,9482	0,212
15	74,987	1,0427	1,139938	0,9147	1,0916	0,7497	1,5034	1164,135	186,4358	8,6349	1,8937	2,1097	1,9499	310,2009	0,2543
16	74,987	1,0393	1,133644	0,9168	1,0834	0,758	1,4121	1130,572	181,5212	8,5755	1,92	2,1391	1,9697	326,3618	0,2499
17	74,987	0,9728	1,075582	0,9044	1,0256	0,7485	1,5198	1122,284	190,9486	8,1603	2,1204	2,3623	2,1672	405,8669	0,2294
18	74,987	1,1031	1,197266	0,9214	1,1467	0,7586	1,4064	1124,923	169,7116	9,0304	1,7315	1,929	1,7827	263,6665	0,2683
19	74,987	1,1012	1,195325	0,9213	1,1458	0,7555	1,4368	1142,836	173,0648	9,0236	1,7341	1,9319	1,788	260,8546	0,2693
20	74,987	1,0395	1,136577	0,9146	1,0853	0,7579	1,4135	1108,802	177,0224	8,5895	1,9138	2,1321	1,9604	330,2398	0,2484
media	74,987	1,0626	1,159493	0,9162	1,1084	0,7569	1,4257	1111,748	173,8584	8,7551	1,8517	2,0629	1,8991	310,8273	0,2551
desvio	0	0,0535	0,049763	0,0074	0,0505	0,0044	0,0461	37,60994	7,968563	0,3628	0,1653	0,1841	0,1593	68,33169	0,018
coefvar [porcet.]	0	5,0334	4,291752	0,8087	4,5574	0,5853	3,2355	3,382956	4,583364	4,1444	8,9253	8,9253	8,3897	21,98382	7,0677

Tabela 10: Resultados dos corpos de prova envelhecidos a 770°C e 820°C

Resultados com o corpo de prova envelhecido a 770o.C																
no.	Pmax [mN]	hf [um]	hmax [um]	hf/hmax	hc [um]	e	m	in	Su	E [GPa]	diag [um]	HV [GPa]	HP [GPa]	HU [GPa]	Sy[GPa]	n
1	74,987	0,9972	1,091152	0,9139	1,038	0,7632	1,3664	1076,083	179,2369	8,2494	2,0748	2,3115	2,3115	2,1114	398,5499	0,2315
2	74,987	1,0487	1,142811	0,9177	1,0937	0,7551	1,441	1151,871	183,7208	8,6493	1,8874	2,1027	2,1027	1,941	309,9279	0,2546
3	74,987	1,0165	1,114215	0,9123	1,0641	0,7541	1,452	1128,087	184,6004	8,437	1,9836	2,2099	2,2099	2,0327	350,9317	0,2431
4	74,987	1,0713	1,161827	0,9221	1,1116	0,7608	1,3867	1135,784	177,5086	8,7783	1,8323	2,0414	2,0414	1,8834	293,9446	0,2593
5	74,987	1,0138	1,110594	0,9128	1,0591	0,7558	1,4341	1100,485	180,1349	8,4011	2,0006	2,2288	2,2288	2,0447	364,8936	0,2392
6	74,987	1,0799	1,170193	0,9229	1,1182	0,7652	1,3497	1103,76	170,5016	8,8257	1,8127	2,0195	2,0195	1,8589	294,5253	0,2589
7	74,987	1,0381	1,136687	0,9132	1,086	0,754	1,4532	1114,843	178,0547	8,5942	1,9117	2,1298	2,1298	1,9601	328,8183	0,2486
8	74,987	1,0308	1,128455	0,9135	1,0761	0,7601	1,3924	1088,718	174,8223	8,5233	1,9436	2,1653	2,1653	1,9862	346,1895	0,2441
9	74,987	1,0094	1,1109014	0,9102	1,0563	0,7586	1,4063	1078,539	176,3769	8,3808	2,0103	2,2396	2,2396	1,9567	374,4593	0,2367
10	74,987	1,0386	1,137767	0,9128	1,0862	0,7561	1,4305	1099,873	175,1763	8,5959	1,9109	2,1289	2,1289	1,9567	332,2065	0,2476
11	74,987	1,0552	1,152273	0,9157	1,1015	0,7553	1,4393	1114,636	175,3165	8,7054	1,8631	2,0757	2,0757	1,912	311,4352	0,2534
12	74,987	1,0692	1,164393	0,9183	1,1139	0,7563	1,4284	1123,407	174,8224	8,7948	1,8254	2,0337	2,0337	1,8758	295,8578	0,2582
13	74,987	1,0378	1,135386	0,914	1,0829	0,7606	1,3877	1086,789	173,2777	8,5721	1,9215	2,1407	2,1407	1,9642	338,5818	0,246
14	74,987	1,022	1,121133	0,9116	1,0683	0,758	1,4117	1075,521	173,6693	8,4671	1,9695	2,1942	2,1942	2,0099	360,2691	0,2401
15	74,987	1,0577	1,152813	0,9175	1,1005	0,7621	1,3753	1092,424	171,3475	8,6985	1,8661	2,079	2,079	1,9104	316,8311	0,2521
16	74,987	1,0365	1,134094	0,914	1,0796	0,7649	1,3522	1051,908	167,2817	8,5481	1,9323	2,1528	2,1528	1,9683	351,7023	0,2423
17	74,987	1,0225	1,120832	0,9123	1,0683	0,7588	1,4049	1083,592	175,2077	8,4674	1,9694	2,194	2,194	2,0109	357,5593	0,241
18	74,987	1,0315	1,129905	0,9129	1,0791	0,7535	1,459	1112,236	178,7791	8,5449	1,9338	2,1544	2,1544	1,9816	337,627	0,2462
19	74,987	1,0349	1,130644	0,9153	1,1072	0,7646	1,3546	1052,397	167,939	8,5237	1,9434	2,1651	2,1651	1,9792	355,7537	0,2413
20	74,987	1,0702	1,160518	0,9221	1,1117	0,759	1,4023	1164,912	182,9356	8,7787	1,8322	2,0412	2,0412	1,8873	286,9064	0,2618
media	74,987	1,0391	1,135235	0,9153	1,0836	0,7588	1,4064	1101,793	176,0355	8,5768	1,9212	2,1404	2,1404	1,9662	335,3485	0,2473
desvio	0	0,0227	0,020859	0,0037	0,0216	0,0038	0,0352	29,81955	4,77852	0,1549	0,0696	0,0776	0,0776	0,0661	30,32422	0,0084
coefvar [porcet.]	0	2,183	1,837403	0,4023	1,9898	0,5008	2,5021	2,706456	2,714521	1,8057	3,6252	3,6252	3,6252	3,3621	9,0426	3,3887

Resultados com o corpo de prova envelhecido a 820o.C																
no.	Pmax [mN]	hf [um]	hmax [um]	hf/hmax	hc [um]	e	m	in	Su	E [GPa]	diag [um]	HV [GPa]	HP [GPa]	HU [GPa]	Sy[GPa]	n
1	74,987	1,076244	1,171048	0,919043	1,119158	0,761433	1,380824	1100,351623	169,724447	8,832539	1,809887	2,016354	2,016354	1,856381	295,378432	0,258273
2	74,987	1,04011	1,194276	0,924418	1,142961	0,767945	1,329772	1122,199666	169,822444	9,00351	1,741803	1,940503	1,940503	1,90878	265,657566	0,268333
3	74,987	1,045915	1,143772	0,914443	1,093487	0,753028	1,463859	1122,937428	178,260919	8,648144	1,887891	2,103256	2,103256	1,937995	318,407505	0,251479
4	74,987	1,077753	1,16907	0,921889	1,116558	0,769275	1,320468	1098,50476	169,812063	8,81386	1,817567	2,02491	2,02491	1,862124	296,594673	0,258563
5	74,987	1,047489	1,142229	0,917057	1,090017	0,761077	1,383915	1093,072412	173,240957	8,623223	1,898818	2,115431	2,115431	1,942773	328,50543	0,248856
6	74,987	1,024057	1,122927	0,911953	1,072789	0,754151	1,451394	1127,91705	182,945969	8,499471	1,954515	2,17748	2,17748	2,00405	340,429282	0,245802
7	74,987	1,02347	1,11987	0,913919	1,067176	0,759688	1,396277	1081,09752	174,931351	8,459152	1,97319	2,198287	2,198287	2,014022	359,472057	0,24053
8	74,987	1,00794	1,104939	0,912213	1,053349	0,758751	1,404928	1102,849954	181,660167	8,359825	2,020358	2,250835	2,250835	2,063806	370,705862	0,238144
9	74,987	1,073981	1,169368	0,918428	1,119568	0,754168	1,451217	1135,597809	176,109186	8,835483	1,808681	2,015011	2,015011	1,861259	287,552558	0,260666
10	74,987	1,07504	1,171316	0,917805	1,118731	0,758971	1,402881	1082,301129	166,515863	8,82947	1,811146	2,017757	2,017757	1,855606	301,226147	0,255998
11	74,987	1,03212	1,196498	0,922034	1,146777	0,75788	1,413202	1142,999669	170,927122	9,030919	1,731246	1,93742	1,93742	1,784795	259,400396	0,269935
12	74,987	1,03432	1,195159	0,923251	1,144386	0,764476	1,35576	1129,043311	170,816931	9,013742	1,737851	1,9361	1,9361	1,788457	263,469529	0,268881
13	74,987	1,03095	1,193971	0,923887	1,141711	0,765881	1,344921	1098,938414	165,877129	8,994529	1,745283	1,94438	1,94438	1,791716	273,003448	0,265382
14	74,987	1,086095	1,178846	0,92132	1,130065	0,758458	1,407688	1165,900353	179,884566	8,91088	1,778204	1,981057	1,981057	1,833995	269,004815	0,267318
15	74,987	1,068692	1,160549	0,92085	1,11061	0,762038	1,375659	1144,250854	179,256505	8,771138	1,835316	2,044684	2,044684	1,887175	292,476688	0,260023
16	74,987	1,054432	1,150734	0,916312	1,099501	0,764237	1,427572	1107,139687	174,253278	8,691348	1,869169	2,082398	2,082398	1,916659	315,301656	0,252314
17	74,987	1,088463	1,18104	0,921614	1,128078	0,767655	1,331853	1086,905897	165,864725	8,896611	1,783912	1,987416	1,987416	1,827772	288,593271	0,260546
18	74,987	1,039702	1,132556	0,918013	1,082385	0,760569	1,388372	1136,768869	182,889195	8,568401	1,923194	2,142587	2,142587	1,973124	325,108512	0,25057
19	74,987	1,060154	1,153497	0,919078	1,099701	0,770424	1,312705	1073,312705	168,054801	8,692783	1,868551	2,08171	2,08171	1,908288	320,711638	0,251409
20	74,987	1,031464	1,126977	0,915249	1,075319	0,760375	1,390099	1103,76657	177,834414	8,517642	1,946184	2,168199	2,168199	1,990956	342,660417	0,245297
media	74,987	1,064732	1,158932	0,918639	1,107616	0,761133	1,386668	1112,822244	174,034102	8,749634	1,847634	2,057855	2,057855	1,894592	305,682994	0,255916
desvio	0	0,279572	0,027778	0,003784	0,027928	0,005091	0,044005	24,889893	5,651512	0,200604	0,085552	0,095312	0,095312	0,083731	32,458502	0,009489
coefvar [porcet.]	0	2,77747	2,396819	0,411881	2,521427	0,668819	3,247344	2,236646	3,247344	2,292709	4,631608	4,631608	4,631608	4,419496	10,618354	3,707996

Fig. 90. Curva de carregamento e descarregamento típica do ensaio de indentação instrumentada Vickers

Apêndice C

Resultados da análise EDS:

1. Ponto 1M da figura 83

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F

AlK	0.93	1.87	0.0031	1.0766	0.3127	1.0011
SiK	2.02	3.93	0.0095	1.1075	0.4241	1.0015
NbL	2.30	1.35	0.0151	0.9034	0.7256	1.0016
CrK	22.35	23.49	0.2402	0.9906	0.9829	1.1037
FeK	40.96	40.08	0.4073	0.9929	0.9585	1.0451
NiK	31.45	29.27	0.2944	1.0102	0.9266	1.0000

Total 100.00 100.00

Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

AlK	7.16	9.48	14.28	0.76
SiK	20.37	12.29	6.58	1.66
NbL	12.77	15.25	10.31	0.84
CrK	198.57	10.44	1.49	19.01
FeK	250.03	7.92	1.30	31.56
NiK	128.58	6.08	1.85	21.14

c:\edax32\genesis\genspc.spc

Label :

Acquisition Time : 16:39:48 Date : 6-Nov-2007

kV: 20.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.03 AmpT: 3.2

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 168.90 Lsec: 24

2. Ponto 2M da figura 83

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F

AlK	0.49	0.99	0.0016	1.0756	0.3054	1.0008
SiK	1.64	3.21	0.0076	1.1064	0.4173	1.0011
NbL	1.29	1.17	0.0019	0.9024	0.7198	1.0015
CrK	20.80	21.92	0.2259	0.9896	0.9855	1.1138
FeK	42.04	41.23	0.4310	0.9918	0.9626	1.0490
NiK	33.74	31.49	0.3155	1.0092	0.9266	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

AlK	3.92	13.30	15.78	0.29
SiK	17.34	17.04	4.63	1.02
NbL	1.70	21.58	44.03	0.08
CrK	198.88	12.35	0.84	16.11
FeK	281.71	9.57	0.69	29.43
NiK	146.71	7.64	0.97	19.19

c:\edax32\genesis\genspc.spc

Label :

Acquisition Time : 17:09:27 Date : 6-Nov-2007

kV: 20.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.03 AmpT: 3.2

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 168.90 Lsec: 79

3. Ponto 3M da figura 83

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F

AlK	0.69	1.39	0.0023	1.0758	0.3072	1.0009
SiK	1.77	3.45	0.0082	1.1066	0.4186	1.0012
NbL	1.07	0.63	0.0070	0.9027	0.7205	1.0014
CrK	20.33	21.42	0.2203	0.9898	0.9843	1.1121
FeK	42.49	41.69	0.4257	0.9921	0.9626	1.0491
NiK	33.65	31.41	0.3150	1.0094	0.9273	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

AlK	5.79	11.37	15.10	0.51
SiK	19.53	14.27	5.81	1.37
NbL	6.54	17.01	15.94	0.38
CrK	202.14	12.69	1.22	15.93
FeK	290.04	9.92	0.99	29.22
NiK	152.71	8.05	1.39	18.98

c:\edax32\genesis\genspc.spc

Label :

Acquisition Time : 17:21:47 Date : 6-Nov-2007

kV: 20.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.03 AmpT: 3.2

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 168.90 Lsec: 37

4. Ponto 4M da Figura 83

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F

AlK	0.08	0.16	0.0003	1.0768	0.3040	1.0009
SiK	1.33	2.62	0.0061	1.1077	0.4172	1.0012
NbL	0.99	0.59	0.0065	0.9038	0.7216	1.0014
CrK	19.21	20.48	0.2096	0.9909	0.9845	1.1180
FeK	44.56	44.22	0.4480	0.9932	0.9647	1.0493
NiK	33.82	31.93	0.3165	1.0106	0.9260	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Backgrd	Inte.	Error	P/B

AlK	0.65	15.45	112.82	0.04	
SiK	14.38	19.34	6.64	0.74	
NbL	5.99	20.08	14.86	0.30	
CrK	189.16	14.56	1.02	13.00	
FeK	300.19	11.45	0.78	26.22	
NiK	150.91	9.27	1.13	16.28	

c:\edax32\genesis\genspc.spc

Label :

Acquisition Time : 17:36:49 Date : 6-Nov-2007

kV: 20.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.03 AmpT: 3.2
 Det Type:SUTW, Sapphire Res: 168.90 Lsec: 58

5. Ponto 5M da figura 83

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F

AlK	0.45	0.92	0.0015	1.0771	0.3084	1.0009
SiK	1.41	2.76	0.0066	1.1079	0.4211	1.0013
NbL	1.18	0.70	0.0077	0.9037	0.7259	1.0016
CrK	23.12	24.45	0.2497	0.9910	0.9848	1.1065
FeK	41.96	41.31	0.4175	0.9933	0.9583	1.0453

NiK 31.89 29.87 0.2982 1.0106 0.9252 1.0000

Total 100.00 100.00

Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

```
-----
AlK    3.83    14.35    30.20    0.27
SiK    15.76    18.80     9.41    0.84
NbL     7.30    18.55    18.54    0.39
CrK   230.59    12.28     1.41   18.77
FeK   286.24     9.65     1.24   29.68
NiK   145.47     7.83     1.77   18.57
```

c:\ledax32\genesis\genspc.spc

Label :

Acquisition Time : 17:43:29 Date : 6-Nov-2007

kV: 20.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.03 AmpT: 3.2

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 168.90 Lsec: 24

6. Ponto 1C da figura 83

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

```
-----
Elem   Wt %  At % K-Ratio  Z    A    F
-----
AlK    1.51  4.24 0.0088 1.1389 0.5046 1.0133
SiK    2.54  6.85 0.0188 1.1712 0.6177 1.0232
NbL   76.90 62.70 0.6865 0.9694 0.9205 1.0004
CrK    6.83  9.95 0.0649 1.0565 0.8893 1.0117
FeK    7.29  9.89 0.0722 1.0621 0.9255 1.0072
NiK    4.93  6.36 0.0507 1.0840 0.9479 1.0000
Total 100.00 100.00
```

Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

```
-----
AlK  21.92   9.22   5.60   2.38
SiK  43.65  11.95   3.64   3.65
NbL  629.29  14.83   0.79  42.45
CrK  58.18  11.65   3.00   4.99
FeK  48.02   8.93   3.27   5.38
NiK  23.97   7.10   4.98   3.38
```

c:\ledax32\genesis\genspc.spc

Label :

Acquisition Time : 17:03:45 Date : 6-Nov-2007

kV: 20.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.03 AmpT: 3.2

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 168.90 Lsec: 26

7. Ponto 2C da figura 83

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

```
Elem  Wt %  At % K-Ratio  Z    A    F
-----
AlK   0.48  1.52  0.0031  1.1561  0.5482  1.0171
SiK   1.89  5.73  0.0154  1.1888  0.6652  1.0305
NbL  92.20  84.35  0.8822  0.9876  0.9686  1.0001
CrK   2.22  3.63  0.0209  1.0746  0.8721  1.0029
FeK   1.80  2.74  0.0180  1.0810  0.9212  1.0021
NiK   1.40  2.03  0.0147  1.1042  0.9519  1.0000
```

Total 100.00 100.00

Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

AlK	8.15	30.13	18.18	0.27
SiK	37.75	30.07	4.70	1.26
NbL	851.81	25.06	0.63	33.99
CrK	19.70	13.77	6.25	1.43
FeK	12.58	11.36	8.46	1.11
NiK	7.35	9.76	12.63	0.75

Label :

Acquisition Time : 17:05:46 Date : 6-Nov-2007

kV: 20.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.03 AmpT: 3.2

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 168.90 Lsec: 31

8. Ponto 6 da Figura 83

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F

AlK	0.35	0.72	0.0012	1.0769	0.3093	1.0009
SiK	1.35	2.64	0.0063	1.1077	0.4226	1.0012
NbL	0.89	0.53	0.0059	0.9036	0.7262	1.0015
CrK	21.01	22.27	0.2286	0.9909	0.9852	1.1142
FeK	44.15	43.57	0.4415	0.9931	0.9624	1.0463
NiK	32.24	30.27	0.3016	1.0105	0.9258	1.0000

Total 100.00 100.00

Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

AlK	1.98	9.30	32.87	0.21
SiK	9.87	12.89	8.70	0.77
NbL	3.62	14.03	22.37	0.26

CrK	137.55	8.74	1.30	15.74
FeK	197.27	6.86	1.06	28.76
NiK	95.88	5.52	1.55	17.38

c:\ledax32\genesis\genspc.spc

Label :

Acquisition Time : 07:52:50 Date : 8-Nov-2007

kV: 20.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.59 AmpT: 3.2

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 168.90 Lsec: 48

9. Ponto 7 da Figura 83

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
AlK	0.59	1.20	0.0020	1.0765	0.3094	1.0009
SiK	1.40	2.74	0.0066	1.1073	0.4218	1.0012
NbL	0.66	0.39	0.0043	0.9032	0.7249	1.0014
CrK	20.22	21.35	0.2205	0.9904	0.9854	1.1173
FeK	45.21	44.46	0.4525	0.9927	0.9638	1.0460
NiK	31.92	29.85	0.2983	1.0100	0.9254	1.0000

Total 100.00 100.00

Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

AlK	3.34	8.81	17.32	0.38
SiK	10.39	11.70	7.07	0.89
NbL	2.72	14.10	25.87	0.19
CrK	134.54	7.94	1.15	16.94
FeK	204.97	6.18	0.91	33.14

NiK 96.14 4.94 1.35 19.47

c:\edax32\genesis\genspc.spc

Label :

Acquisition Time : 07:55:29 Date : 8-Nov-2007

kV: 20.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.59 AmpT: 3.2

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 168.90 Lsec: 62

10. Ponto 8 da figura 83

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
------	------	------	---------	---	---	---

AlK	0.74	1.49	0.0025	1.0761	0.3121	1.0010
SiK	1.86	3.62	0.0087	1.1070	0.4242	1.0013
NbL	1.40	0.82	0.0092	0.9029	0.7250	1.0015
CrK	20.87	21.97	0.2259	0.9902	0.9842	1.1109
FeK	42.74	41.89	0.4273	0.9924	0.9621	1.0470
NiK	32.40	30.20	0.3033	1.0097	0.9273	1.0000

Total 100.00 100.00

Element	Net Inte.	Backgrd	Inte. Error	P/B
---------	-----------	---------	-------------	-----

AlK	4.21	8.23	15.59	0.51
SiK	13.84	10.40	6.14	1.33
NbL	5.75	12.55	13.94	0.46
CrK	137.88	8.92	1.31	15.46
FeK	193.60	6.88	1.07	28.15
NiK	97.78	5.50	1.54	17.77

c:\ledax32\genesis\genspc.spc

Label :

Acquisition Time : 07:57:22 Date : 8-Nov-2007

kV: 20.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.59 AmpT: 3.2

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 168.90 Lsec: 47

11. Ponto 9 da Figura 83

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
AlK	0.63	1.29	0.0021	1.0765	0.3109	1.0009
SiK	1.57	3.07	0.0074	1.1073	0.4233	1.0013
NbL	1.04	0.62	0.0068	0.9032	0.7257	1.0015
CrK	20.83	21.98	0.2263	0.9905	0.9849	1.1137
FeK	44.13	43.34	0.4409	0.9927	0.9625	1.0457
NiK	31.79	29.71	0.2973	1.0101	0.9259	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

AlK	3.67	9.07	20.46	0.40
SiK	11.92	11.57	7.98	1.03
NbL	4.37	13.56	20.66	0.32
CrK	140.61	7.18	1.42	19.58
FeK	203.35	5.58	1.16	36.45
NiK	97.56	4.42	1.70	22.09

c:\edax32\genesis\genspc.spc

Label :

Acquisition Time : 07:58:55 Date : 8-Nov-2007

kV: 20.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.59 AmpT: 3.2

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 168.90 Lsec: 38

12. Ponto 10 da figura 83

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
AlK	0.46	0.94	0.0015	1.0769	0.3104	1.0009
SiK	1.47	2.88	0.0069	1.1077	0.4235	1.0013
NbL	1.02	0.60	0.0067	0.9036	0.7265	1.0015
CrK	20.64	21.83	0.2247	0.9909	0.9850	1.1155
FeK	45.06	44.38	0.4503	0.9931	0.9629	1.0449
NiK	31.35	29.37	0.2930	1.0105	0.9250	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

AlK	2.63	9.07	27.57	0.29
SiK	10.98	11.70	8.49	0.94
NbL	4.22	12.89	20.63	0.33
CrK	137.62	7.28	1.42	18.91
FeK	204.72	5.91	1.14	34.63
NiK	94.77	4.80	1.71	19.74

c:\edax32\genesis\genspc.spc

Label :

Acquisition Time : 00:00:00 Date : 8-Nov-2007

kV: 20.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.59 AmpT: 3.2

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 168.90 Lsec: 39

7. Referências bibliográficas

1. Sokolowski, Alexandre; **Efeito da adição de Nióbio e Titânio e alterações nos teores de Cromo e Níquel sobre a microestrutura e propriedades mecânicas da liga ASTM A608 grau HK40**, Dissertação apresentada à EPUSP para obtenção do Título de Mestre em Engenharia, São Paulo, 1993, p. 13
2. American Petroleum Institute. **API 530 Recommended practice for calculation of heater tube thickness in petroleum refineries**. Washington D.C.,
3. ASME B31.3 **Process Piping**. American Society for Mechanical Engineers, 1993 Edition, 1993, pp. 14-19
4. Chen Q.Z.; Thomas C.W.; Knowles D.M. **Characterization of 20Cr32Ni1Nb alloy in as-cast and ex-service conditions by SEM. TEM and EDX**, Materials Science and Engineering, (s.l.) A374.(2004), pp 398-408
5. Cox, G.J. **A re-examination of compositional effects in cast, austenitic heat-resistant steels with particular reference to the use of Niobium**; The British Foundryman, Chesterfield, Vol. 78. December 1978. pp 265-278
6. Larson F.R.; Miller J. **A Time-Temperature relationship for rupture and creep stresses**; Transactions of ASME, Atlantic City, July 1952. pp.765-775
7. Knowles, D.M.; Thomas, C.W.; Keen D.J.; Chen, Q.Z.; **In service embrittlement of cast 20Cr32Ni1Nb components used in steam reformer applications**, International Journal of Pressure Vessels and Piping 81. 2004, pp. 499-506
8. Magnan J.; Hoffman J.J.; **Cast 20Cr32Ni1Nb alloy aged mechanical property improvements via chemistry modifications**. NACE International. Corrosion 2003. Houston, TX. Paper 03469.203 pp.1-11. 2003
9. Shi, Shu **Repair Weldability of heat-resistant stainless steel castings – HP45Nb, HP50Nb and 20-32Nb alloys**; Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the Graduate School of the Ohio State University, The Ohio State University, 2006

10. Schmidt+Clemens Edeslthlwerk GmbH; **Curva Larson-Miller para o material G4859 (20CR32Ni1Nb)**, Alemanha, (198?)
11. ThyssenKrupp, “Hydrogen”, Catálogo, 2005
12. Shreve, R. Norrris; Brink, Joseph A; **Indústria de Processos Químicos: Gases Industriais: Hidrogênio**, 4ª. Edição. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, pp. 87-93 (1987)
13. Padilha A.F., Guedes, L.C.: **Aços inoxidáveis austeníticos, microestruturas e propriedades : Precipitação de carbonetos**; Hemus Editora, São Paulo. 1994. pp.79-94
14. Jakobi, D; Ganser, Benno **Centralloy 60HT – Alloy development for high temperature operation and reduced coking**; 17th annual Ethylene Producers Conference, April 2005, Atlanta, GA, pp. 2-3
15. Steinkusch, W; **Reformerrohre aus Schleuderguss**; Materialwissenschaft und Wekstofftech, vol 23, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, 1992, p.p. 151-156
16. Rodríguez Julián et al; **A metallographic study of aging in a cast heat-resistant alloy**; Materials Characterization 45, Elsevier Science Inc; (s.l.); 2000, pp.-2529
17. Maziasz, P.J. et al; **Improved creep-resistance of austenitic stainless steel for compact gas turbine recuperators**; Materials at High Temperatures 16 ; Science and Technology Letters, 1999, (s.l.), pp-207-210
18. Ribeiro, Eduardo A.A.G., Sokolowski A, Barbosa C.A; **Liga 25Cr35Ni-Nb + microadições: uma maior segurança para as indústrias petroquímicas** , I Seminário Brasileiro sobre Aços Inoxidáveis, (S.d.), p 1-2
19. Wen-Tai, Hou, Honeycombe, RWK; **Structure of Centrifugally Cast Austenitic Stainless Steels – Part 2: Effects of Nb, Ti and Zr**, Materials Science and Technology, Cambridge, 1985, pp 390-396
20. Schillmoller, C.M., **Use these Materials to retrofit ethylene furnaces**; Hydrocarbon Processing, Houston, Sept. 1985, pp 101-102

21. American Society for Testing and Materials. Annual Book of ASTM Standards, **B407 Standard specifications for Nickel-Iron –Chromium alloys seamless pipe and tube, B408 Standard Specification for Nickel-Iron-Chromium alloy rods and bars; B409 Standard Specification for Nickel-Iron-Chromium alloy plate, sheet and strip**
22. American Society for Testing and Materials. Section 01, Vol. 01.02, Ferrous Castings, Ferroalloys, 2003; **ASTM A351 Standard Specifications for casting, austenitic, austenitic-ferritic (duplex), for pressure-containing parts**. Annual Book of ASTM standards. Philadelphia., PA. 2003
23. Especificação VdTüV Blat 471, **G-XNiCrNb3220 – Werkstoff 1.4859**, Verband der Technischen Überwachungs Vereine e.V. , Essen, Alemanha
24. DIN – Deutsche Institut für Normum e.V., **DIN 10216-5, Seamless tubes for pressure purposes**, Berlin, 1004, tabela A
25. Teixeira, J.C.G. et al. **Propriedades mecânicas a quente da liga 20Cr32Ni1Nb**; 8ª. Coteq – Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, ABENDE (Associação Brasileira de Ensaio Não Destrutivos, Bahia, 2005
26. Shibasaki T., Mohri T., Takemura K, **Experience with cast material for steam reformer furnaces**, Boston Symposium, 1986. Boston. pp. 166-176
27. Gommans, Rob J. **Changes in micro-structure and properties of cast low-carbon steel Fe-32Ni-25Cr-Nb and Fe-35Ni-25Cr-Nb after long-term ageing between 600 and 1000°C**, Gommans Metallurgical Services, Stevensweert, NL, 5th. S+C Group Symposium, Shah Alam, Selangor, Malaysia, Jan, 2002.
28. ABB-Lummus TS.BA. 2.3.4 **Alloy 20Cr-32Ni – Nb, cast tubes and fittings for fired heaters** (s.l.; s.d.)
29. Sokolowski A, Ribeiro, E.A.A.G, Barbosa C., **Efeito da microestrutura na resistência à carburação e na resistência à fluência do aço HK-40**; 6º. Simpósio Brasileiro sobre Tubulações e Vasos de Pressão” , Salvador, Outubro 1988, p. 2

30. Colwell R.L. and Hoffman, J.J. **Weld cracking in Nb modified heat resistant castings, a microstructural investigation**, NACE International, NACE Corrosion 98 paper 423, Houston TX, 1998. pp. 423/1-423/20
31. Padilha, A.F.; Rios P.R.; **Decomposition of austenite in austenitic stainless steels**; ISIJ International, vol 42; The Iron and Steel Institute, Tokyo, 2001, pp. 325-330
32. Sourmail, T., **Precipitation in creep resistant stainless steels**. Materials Science and Technology. (s.l). Vol. 17. 2001. pp. 1-14
33. Padilha, A.F.; Petoilho J.C.; Falleiros I.G.S, **Uma discussão sobre os efeitos de adição de Zr, Ti, Nb, e V na microestrutura de aços inoxidáveis austeníticos** (s.d., s.l.)
34. Voke, D.P.; Rankiw R.I., Muralidharan G, Evans, N.D.; Stevens, C.O., Liu K.C.I Santelall M.L.; **Precipitation and its effect on the design of cast heat resistant alloys**, NACE Corrosion 2007, paper 07424, Houston, Texas, 2007, pp. 1-9
35. Collins P.A.; **Effect of elevated temperature exposure on the mechanical properties of a cast Niobium-containing alloy**; NACE International, NACE Corrosion 1980 Paper 170; Chicago, Illinois. 1980. pp. 170/1 – 170/7.
36. Ecob, R.C., Lobb, R.C., Kohler. V.L, **The formation of G-phase in 20/25Nb stainless steel AGR fuel cladding alloy and its effect on creep properties**. Journal of Materials Science. (s.l.) vol 22. 1987. pp. 2867 – 2880.
37. Powell, D.J.; Pilkington ,R.; Miller, D.A., **The precipitation characteristics of 20%/25% Ni-Nb stabilised stainless steel**, Acta Metallurgica, Vol. 36 no. 3, Bristol, (s.d.) pp. 713-724
38. Almeida, L.H; Ribeiro, André F.; Le May, I; **Microstructural characterization of modified 25Cr-35Ni centrifugally cast steel furnace tubes**, Materials Characterization 49, Dec. 2003, pp 219-229

39. Barbabela, G.D.; Almeida, L.H.; Silveira, T.L.; Le May, I; **Role of Nb in modifying the microstructure of heat-resistant cast HP steel**; Materials Characterization 26, New York 1991, pp.193-197
40. Soares, G.D.A; Almeida, L.H.; Silveira, T.L.; Le May, I; **Niobium additions in HP heat-resistant cast stainless steels**; Materials Characterization 29, New York 1992, pp. 387-96
41. American Society for Testing and Materials. , Section 01 Vol. 01.02 **A-370 Standard test methods and definitions for mechanical testing of steel products**. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials. Philadelphia, P.A., 2006. pp. 162-207
42. Souza, Julia Fátima Prestes; **Propriedades mecânicas de aços inoxidáveis austeníticos nitretados submetidos a hidrogenação catódica**, Dissertação apresentada para obtenção de grau de Mestre em Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006, Capítulo 3.2, pp. 28-32.
43. Hay, J.L.; Pharr, G.M; **Instrumental Indentation Testing**, ASM Handbook vol. 8, Mechanical Testing and Evaluation; ASM International, Materials Park, Ohio, USA, p.p. 231-242
44. McClintock, Frank A. **Ductility**, Capítulo 9 “On the mechanics of fracture from inclusions”, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1967
45. Meyers, Marc André; Chawla, Krishan Kumar; **Mechanical Behavior of Materials: Heat-resistant materials**; Prentice-Hall 10a. Edição, New Jersey, 1999, pp. 566-570
46. Van Landingham, Mark. R, **Review of Instrumented indentation**, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, Aberdeen Proving Ground, MD, USA, July-August 2003, Vol 108 Number 4, pp. 250-256
48. Schoen, Cláudio Geraldo; **Mecânica dos Materiais – Apostila redigida para os cursos PMT 2405 - Mecânica dos materiais e PMT 5860 – Teoria da plasticidade e fratura dos materiais**, São Paulo, 2007, Cap. 7.3.3, pp.124-125
49. Costa Neto, P.L.O; **Estatística**; Edgard Bluecher, São Paulo, 1977

50. Dao, M.; Chollacoop, N.; Van Vliet, J. Venkatesh, T.A.; Suresh, S.; **Computational modeling of the forward and reverse problems in instrumented sharp indentation**, Acta Materialia 49, 2001, pp 3899-3918