

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
de Minas, Metalúrgica e Materiais

Willian Martins Pasini

Desenvolvimento de aços ligados ao Cr-W-V,  
resistentes à fluência, para aplicações em usinas  
geradoras de energia

Porto Alegre, 2019

**Willian Martins Pasini**

**Desenvolvimento de aços ligados ao Cr-W-V, resistentes à fluência, para aplicações em usinas geradoras de energia**

Dissertação de Mestrado realizada no Laboratório de Fundição, Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Processos de Fabricação.

**Orientador: Prof. Dr. Vinicius Karlinski de Barcellos**

Porto Alegre, 2019

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
de Minas, Metalúrgica e Materiais

Willian Martins Pasini

Desenvolvimento de aços ligados ao Cr-W-V, resistentes à  
fluência, para aplicações em usinas geradoras de energia

**Banca Examinadora:**

- Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt  
PPGE3M - UFRGS
- Prof. Dr. Cleber Rodrigo de Lima Lessa  
IFRS, Caxias do Sul
- Prof. Dr. Arlan Pacheco Figueiredo  
IFRS, Caxias do Sul

Porto Alegre, 2019

# Agradecimentos

Agradeço a Universidade Federal de Rio Grande do Sul, pelo ensino de qualidade proporcionado pelos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais fundamentais para minha formação como Mestre em Engenharia.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa de estudos durante a realização deste trabalho

Agradeço ao Prof. Dr. Vinicius Karlinski de Barcellos pela orientação no período de realização desta pesquisa e pelo incentivo para a continuidade da vida acadêmica em nível de doutorado e docência.

A minha família, pai, mãe e irmãos, por estarem sempre do meu lado e compreenderem as minhas ausências quando foi preciso durante todos esses anos de UFRGS (graduação e mestrado), eu não teria chegado tão longe sem vocês. Profundo agradecimento a minha companheira de vida Amanda Hermel, pelo carinho, cumplicidade e paciência no decorrer dos anos.

A equipe do Laboratório de Fundição, Dr. Sérgio Bartex, Msc. Régis Amaral, MSc José Vanderlei Feltrin, Eng. Leonardo Pereira, Tecnólogo Túlio Nascimento e o Graduando Matheus Bellé, pela ajuda na realização das corridas, desenvolvimento do ferramental moldes, ensaios e preparação das amostras e por seguirem comigo mesmo nos altos e baixos deste trabalho, sem o apoio de vocês este trabalho não seria possível.

# Resumo

O esforço em aumentar a eficiência na geração de energia, em centrais termelétricas, para redução das emissões de CO<sub>2</sub> implica no desenvolvimento novas aços martensíticos alto cromo resistentes à fluência, estes novos aços necessitam apresentar desempenho superior ao aço fundido C12A (P91) comumente usados para esta finalidade. O desempenho de fluência à longo prazo dos aços com 9-12%Cr é limitado pela precipitação grosseira do nitreto Z, Cr(V,Nb)N, consumindo/substituindo carbonitreto MX, Nb(C,N) ou V(N,C) dispersos na matriz martensítica vitais para a resistência à fluência. Para o desenvolvimento de novos aços, novas composições químicas foram planejadas com o objetivo de suprimir ou retardar a formação do nitreto Z. As novas composições são baseadas em trabalhos publicados na literatura e complementados por cálculos termodinâmicos para otimizar as frações das fases existentes na liga, para produzir uma microestrutura totalmente martensítica e maximizar a precipitação de carbonitreto MX. Para isso, o teor de vanádio na composição química proposta neste trabalho foi intencionalmente aumentado e modelado termodinamicamente para avaliar os fases constituintes para a composição química sugerida. Posteriormente, um lingote de pequena escala foi fundido para avaliação de propriedades mecânicas e análise microestrutural.

**Palavras-chave:** Aços resistentes à fluência; Precipitado Z; Resistência a fluência; Modelagem termodinâmica; Fundição de aço

# Abstract

The effort to improve the efficiency in energy generation at thermoelectrical plants, in order to reduce CO<sub>2</sub> emissions, implies on the development of new high-chromium creep resistant martensitic steels. These steels must have a superior performance than C12A (P91) cast steel, commonly used in this finality. The long-term creep performance of the 9-12% Cr steels is limited by the coarse precipitation of Z nitrate, Cr (V, Nb), consuming/substituting MX carbonitrides, Nb (C, N) or V (C, N) disperse in the martensitic matrix, which are vital to creep resistance. For the development of these steels, new chemical compositions were planned in order to suppress or detain the Z nitride formation. Those new compositions are based on published articles and complemented by thermodynamic calculations with the view to optimize the fractions of the phases present in the alloy, therefore generating a fully martensitic microstructure and maximizing MX carbonitrides precipitation. For this, vanadium content in the chemical composition proposed in this work was intentionally increased and thermodynamically modeled to evaluate the constituent phases in this condition. Posteriorly, a small-scale ingot was cast for microstructural analysis and mechanical properties evaluation.

**Keywords:** Creep-resistant steel, Z-phase precipitate, Long-term creep-resistance, Thermodynamic modelling, Steel foundry.

# Lista de Figuras

2.1	Evolução das temperaturas e pressões de operação, das usinas japonesas no decorrer das décadas . . . . .	15
2.2	a) Representação esquemática do equipamento necessário para ensaio b) Representação gráfica de um ensaio de fluência . . . . .	17
2.3	Representação de um Mapa de Mecanismo de deformação . . . . .	18
3.1	Ilustração esquemática da faixa de aplicação das diferentes classes de materiais resistentes à fluência e seus limites de temperatura do operação . . .	20
3.2	Ilustração esquemática do custo de produção das diferentes classes de materiais resistentes à fluência e seus limites de temperatura de operação . . .	21
3.3	Relação entre a DBTT após envelhecimento 873 K por 1000h e resistência à ruptura em fluência após envelhecimento em 873 K por 1000 h em aços (2-15) Cr-2W-0.1C. . . . .	22
3.4	Ilustração esquemática da microestrutura dos aços martensíticos alto cromo	25
3.5	Representação microestrutural dos aços martensíticos alto cromo . . . . .	25
3.6	Representação esquemática da evolução/envelhecimento da microestrutura dos aços martensíticos alto cromo . . . . .	26
3.7	Curvas de Tempo-Temperatura-Transformação mostrando a quantidade de MX transformada em nitreto Z . . . . .	27
3.8	Representação de partícula híbrida - MX-Z . . . . .	28
3.9	Representação do processo de crescimento do nitreto Z devido a difusão de Cromo . . . . .	28
3.10	Representação do processo de crescimento do nitreto Z devido a difusão de Cromo . . . . .	28
3.11	Representação esquemática da nucleação e crescimento do intermetálico Laves . . . . .	29
3.12	Crescimento do intermetálico Laves durante envelhecimento de aços alto cromo . . . . .	29
3.13	Representação esquemática da nucleação e crescimento do intermetálico Laves . . . . .	31
4.1	Força motriz para a precipitação da fase Z calculada em função da concentração de certos elementos a 650°C para um aço 12% Cr (% em massa, Fe - Bal): 12% Cr, 0,10% C, 0,21% V, 0,06% Nb 0,06% N. . . . .	35
5.1	Representação esquemática de um forno de indução de cadinho . . . . .	38
5.2	Mecanismo de dissolução de ligantes . . . . .	41
5.3	Representação esquemática dos processos de vazamento no lingotamento convencional . . . . .	43

5.4	Representação dos resultados de simulação numérica para os fenômenos durante o lingotamento convencional . . . . .	44
5.5	Representação dos resultados de simulação numérica para segregação de elementos durante o lingotamento convencional . . . . .	44
6.1	Fluxograma das etapas experimentais . . . . .	47
6.2	Representação gráfica da lingoteira projetada . . . . .	49
6.3	Forno de indução Inductotherm® do LAFUN-UFRGS . . . . .	50
6.4	A) Sequência de carregamento; B) Molde posicionado para o vazamento . .	52
6.5	Prática de Fusão: Adição de Ferro-ligas . . . . .	53
6.6	Prática de Fusão: Medição de temperatura . . . . .	53
6.7	Prática de Fusão: Basculamento e raspagem do forno . . . . .	53
6.8	Representação da posição dos corpos de provas usinados do lingote . . . . .	54
7.1	Diagramas de Fração de Fase $x$ Temperatura para os sistemas A)C12A-ETR; B)LFN1-ETR; C)LFN2-ETR D)LNF3-ETR; E)LNF4-ETR; F)LNF5-ETR	57
7.2	Diagramas de Fração de Fase $x$ Temperatura para os sistemas A)C12A-EET; B)LFN1-EET; C)LFN2-EET D)LNF3-EET; E)LNF4-EET; F)LNF5-EET .	59
7.3	A) Aumento na fração de fase dos carbonitretos do tipo MX em função do aumento do teor de vanádio presente na liga; B) Redução na fração de fase dos carbonetos $M_{23}C_6$ em função do aumento do teor de vanádio na liga. .	61
7.4	Comparativo entre as fases constituintes em equilíbrio nos diferentes estágios: A)ETR; B)EET . . . . .	62
7.5	A) Fração de fase do nitreto Z para diferentes teores de vanádio; B) Temperatura de dissolução da fase Z para diferentes teores de vanádio . . . . .	63
7.6	Comparativo entre Fração de Fase do intermetálico Laves para os sistemas multicomponentes . . . . .	64
7.7	Representação gráfica do lingote . . . . .	65
7.8	Representação gráfica do modelo projetado e descrição dos parâmetros de simulação. . . . .	66
7.9	Representação da evolução de preenchimento do molde. . . . .	66
7.10	Representação gráfica do seccionamento do lingote para comparação da localização do rechupe no lingote com a presença de cabeça quente e na ausência da cabeça quente. . . . .	67
7.11	Representação gráfica do avanço da frente de solidificação para o modelo avaliado. . . . .	67
7.12	Modelo em madeira e moldes em areia curada a frio da lingoteira . . . . .	68
7.13	Lingotes produzidos nas corridas F,G e H . . . . .	71
7.14	Metalografia da amostra retirada do CP de tração do lingote da Corrida G, região escura possivelmente martensita e região clara possível ferrita- $\delta$ .	72
7.15	Diagrama de Fração de Fase <i>vs.</i> Temperatura para a corrida G . . . . .	73
7.16	Representação da corrida G no diagrama de Schaeffler modificado . . . . .	73
7.17	Representação das composições LFN6 e LFN7 no diagrama de Schaeffler modificado . . . . .	75



# Lista de Tabelas

3.1	Resumo da influência dos elementos de liga nos aços resistentes a fluência .	23
4.1	Exemplo de programas computacionais comerciais para realizar cálculos termoquímicos usando o método CALPHAD . . . . .	33
5.1	Características da produção de aço em fornos de indutivos e fornos a arco .	39
6.1	Composição química dos sistemas multicomponentes (% em massa) . . . .	49
7.1	Fases consideradas nos diferentes estágios de precipitação . . . . .	57
7.2	Composição química das Ferro-ligas: Fornecedor A . . . . .	68
7.3	Avaliação do rendimento real do Fe-Cr(BC) . . . . .	69
7.4	Avaliação do rendimento real do Fe-V . . . . .	69
7.5	Avaliação do rendimento real do W . . . . .	69
7.6	Procedimento de produção dos lingote - Elaboração do aço LFN5 . . . . .	70
7.7	Composição química dos lingotes produzidos nas corridas F, G e H (%em massa) . . . . .	71
7.8	Propriedades mecânicas do lingote na corrida G . . . . .	71
7.9	Composições químicas finais propostas . . . . .	75

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>12</b>
1.1	Objetivos . . . . .	13
<b>I</b>	<b>Revisão de Literatura</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>Materiais para centrais termoelétricas</b>	<b>15</b>
2.1	Contextualização . . . . .	15
2.2	Resistência à fluência . . . . .	16
2.2.1	Fluência . . . . .	17
2.2.2	Ensaio de fluência . . . . .	17
2.2.3	Mecanismos de deformação por fluência . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Aços resistentes à fluência</b>	<b>20</b>
3.1	Aços martensíticos com 9%Cr . . . . .	21
3.2	Efeito dos elementos de liga . . . . .	22
3.3	Microestrutura dos aços martensíticos 9%Cr . . . . .	24
3.4	Mecanismos de redução da resistência à fluência em aços martensíticos 9%Cr	25
3.4.1	Nitreto Z . . . . .	26
3.4.2	Intermetálico Laves . . . . .	29
3.4.3	Ferrita- $\delta$ . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Modelamento termodinâmico</b>	<b>32</b>
4.1	Nitreto Z - Modelo termodinâmico . . . . .	34
<b>5</b>	<b>Fabricação do aço - Fusão e Solidificação</b>	<b>36</b>
5.1	Fusão em fornos de aquecimento indutivo . . . . .	36
5.1.1	Procedimento de fusão . . . . .	37
5.1.2	Aspectos metalúrgicos . . . . .	37
5.1.3	Vantagens da fusão por indução . . . . .	38
5.2	Refratários para fornos de fusão por indução . . . . .	39
5.3	Adição e dissolução de ligantes no aço . . . . .	40
5.4	Fabricação do aço - Desoxidação . . . . .	41
5.4.1	Práticas de desoxidação - Fundição de aço . . . . .	42
5.5	Solidificação do aço - Lingotamento Convencional e Simulação numérica . .	42
5.5.1	Lingotamento convencional - simulação numérica . . . . .	43

<b>II</b>	<b>Experimental</b>	<b>45</b>
<b>6</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>46</b>
6.1	Modelamento termodinâmico e numérico . . . . .	48
6.2	Produção do lingote em escala reduzida: Prática de Fusão e Solidificação .	50
6.3	Tratamento térmico e análise das propriedades mecânicas e microestrutural da liga . . . . .	54
6.4	Remodelamento termodinâmico: Determinação da composição química final	55
<b>7</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>56</b>
7.1	Modelamento termodinâmico e numérico . . . . .	56
7.1.1	Modelamento termodinâmico . . . . .	56
7.1.2	Modelamento Numérico . . . . .	64
7.2	Produção do lingote em escala reduzida: Prática de Fusão e Solidificação .	68
7.2.1	Determinação do rendimento real de ferro-ligas em forno de indução	68
7.2.2	Produção da liga 9Cr1W1V . . . . .	70
7.3	Análise das propriedades mecânicas da liga produzida . . . . .	71
7.4	Análise microestrutural da liga produzida . . . . .	72
7.5	Análise termodinâmica da liga produzida . . . . .	72
7.6	Remodelamento termodinâmico: Determinação da composição química final	74
<b>8</b>	<b>Conclusões</b>	<b>76</b>
<b>9</b>	<b>Trabalhos Futuros</b>	<b>77</b>
<b>10</b>	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>78</b>
<b>11</b>	<b>Apêndices</b>	<b>81</b>
11.1	Apêndice A - Metalografias . . . . .	81
11.2	Apêndice B - Ensaios Mecânicos . . . . .	82
11.3	Apêndice C - Rotinas - Software MatCalc . . . . .	83

# Capítulo 1

## Introdução

A crescente demanda mundial pela redução de custos ambientais e monetários, em relação à geração de energia, resultou na necessidade de aumento da eficiência energética das atuais centrais elétricas. Neste contexto, como alternativas para redução dos custos, apresentam-se as usinas térmicas - Ultra Super Críticas (USC) e modernas usinas nucleares (reatores de fissão nuclear III e IV geração e reatores de fusão). Entretanto, as novas tecnologias propostas operam em condições de temperaturas e pressões mais elevadas se comparadas com usinas atuais já consolidadas. A severidade das novas condições de trabalho requer a aplicação de materiais que mantenham sua integridade mecânica em altas temperaturas. (ABE, F. 2016)

Os aços martensíticos, com alto teor de cromo (9%-12% de Cr, em massa) já vêm sendo testados e aprimorados à décadas, para fabricação de fundidos com finalidades estruturais no projeto das unidades geradores das usinas USC. Os aços pertencentes a essa classe apresentam boas propriedades térmicas e o menor custo de produção comparados aos inoxidáveis austeníticos e superligas de níquel e cobalto. A resistência à fluência pode ser obtida através de uma microestrutura adequada. Para isso, estes aços apresentam uma matriz martensítica com alta densidade de discordâncias, carbonitretos tipo MX, finamente dispersos e carbonetos  $M_{23}C_6$  precipitados ancorando a movimentação das interfaces/discordâncias e também aliado ao endurecimento via solução sólida, o que possibilita elevada vida em fluência desses materiais. (KLUEH R.L., HARRIES D.R., 2001)

As condições de operação por longos períodos levam ao envelhecimento térmico destes aços, o que acarreta no coalescimento dos precipitados  $M_{23}C_6$  preexistentes e a formação de fases não existentes na condição inicial de operação do material (temperado e revenido), como a fase Laves e a fase Z. Estas alterações microestruturais citadas comprometem a resistência à fluência destes aços. O entendimento da evolução das fases constituintes e comportamento da microestrutura é a chave para a previsão do tempo de vida em operação destes componentes. (ABE F. 2014; DANIELSEN H.K. 2016)

A termodinâmica computacional apresenta-se como uma ferramenta importante para o entendimento da evolução microestrutural, bem como adequação da composição química dos materiais para obtenção de uma microestrutura favorável. Uma vez que permite versatilidade de composição química dos aços, permite simular as condições de trabalho por longos períodos em curto espaço de tempo, permitindo rápida previsão de dados

experimentais. Desta forma vem sendo muito utilizada como ferramenta auxiliar no desenvolvimento de novos aços martensíticos resistentes à fluência. (COSTA E SILVA A. *et al.* 2006; SCHNEIDER A., 2016)

## 1.1 Objetivos

A proposta deste trabalho é o desenvolvimento de um aço fundido ligado ao Cr-W-V, resistente à fluência. A nova composição química sugerida é baseada na composição química do aço C12A - ASTM A217 (aço martensítico com alto teor de cromo). A liga proposta apresenta uma extrapolação no teor de vanádio, em comparação ao aço fundido C12A, para o maior controle sobre o fenômeno de precipitação de fases prejudiciais à resistência à fluência.

Como suporte para o desenvolvimento e fabricação do lingote, em condições satisfatórias de qualidade, adotaram-se os seguintes objetivos secundários como etapas no processo de fabricação:

- Estudos das fases constituintes em função das temperaturas através da termodinâmica computacional;
- Simulação numérica para o desenvolvimento de lingoteira em escala reduzida para aços fundidos;
- Cálculo de carga e elaboração de etapas de refino do banho metálico para a produção do aço fundido em forno indutivo convencional;
- Análise microestrutural e de propriedades mecânicas da liga produzida.

Parte I

Revisão de Literatura

## Capítulo 2

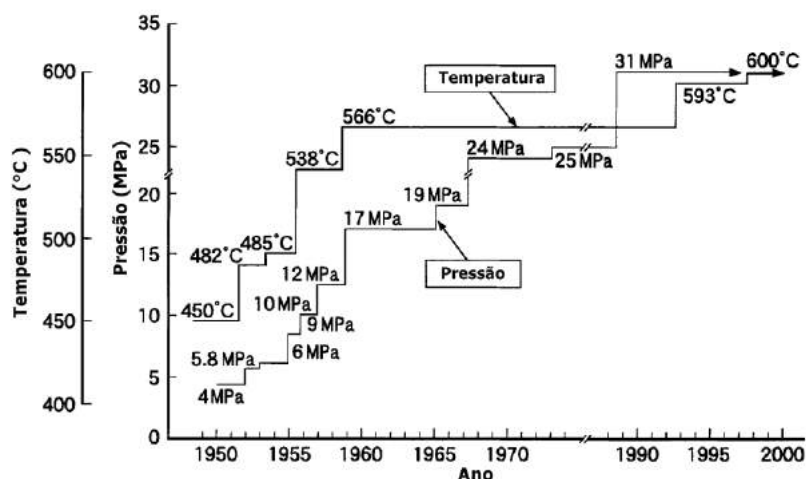
# Materiais para centrais termoelétricas

### 2.1 Contextualização

As usinas geradoras de energia elétrica movidas a combustíveis fósseis suprem, e irão suprir nas próximas décadas, parte significativa do consumo mundial de eletricidade. A demanda energética crescente e a necessidade inevitável de redução nas emissões de gases nocivos como  $\text{NO}_x$  e  $\text{CO}_x$  ao meio ambiente, implicam na necessidade de aumentar a eficiência de usinas de carvão para um fornecimento de energia elétrica com os menores níveis de emissão de poluentes. (HOLZER, I., 2010; ABE, F., 2016)

A maneira mais simples e econômica para aumentar a eficiência de usinas térmicas é através do aumento da temperatura e a pressão de trabalho. Portanto, nas últimas décadas desenvolveram-se tecnologias para elevar parâmetros de operação das usinas convencionais, do estado sub-crítico, que seria abaixo do ponto crítico da água (647K - 22,064MPa) para os estados supercríticos (SC) e ultra-supercríticos (USC), estas alterações necessitam de materiais que resistam as condições mais severas de trabalho. A evolução dos parâmetros de operação nas últimas décadas está resumido na Figura 2.1.(HOLZER, I., 2010; MASUYAMA F., 2001)

Figura 2.1: Evolução das temperaturas e pressões de operação, das usinas japonesas no decorrer das décadas



Fonte: Adaptado MASUYAMA F., 2001

De acordo com Abe F. (2008) e demais autores, os requisitos básicos para os componentes usados nas usinas geradoras de energia são, primordialmente, voltados para operação com maior confiabilidade e de maneira mais econômica da usina. Sendo assim, os componentes utilizados no projeto devem suprir com as seguintes condições:

- Capacidade operacional nas faixas médias e de pico da geração de energia;
- Eficiência de alto custo durante a produção e uso dos componentes da usina;
- Períodos curtos de manufatura e manutenção;
- Vida útil em operação de, pelo menos, 200000h;

Desta maneira, para que os componentes mantenham sua integridade mecânica ao serem expostos às severas condições de trabalho, é necessário que o material dos componentes a serem fabricados tenham as seguintes propriedades:

- Propriedades mecânicas satisfatórias em termos de processos de fabricação (fundição, forjamento, conformação a quente e soldagem);
- Alta resistência à oxidação em elevadas temperaturas de trabalho;
- Alta tenacidade a fratura;
- Alta ductilidade sob condições de fluência;
- Resistência à fluência de longo prazo superior, caracterizada pela resistência à ruptura à fluência de 100 MPa depois de  $10^5$  horas.

## 2.2 Resistência à fluência

Frequentemente as condições de projetos necessitam submeter componentes críticos da estrutura à temperaturas elevadas e carregamentos estáticos por longos períodos. Essas condições são favoráveis a mudanças de comportamento dos materiais em função dos processos de difusão atômica, movimento de discordâncias, escorregamento dos contornos de grão e recristalização. A fluência é um fenômeno indesejável e que consiste em um fator determinante da vida útil de um componente. (GARCIA A. *et al.*, 2012; DIETER G.E. 1986.)

A aplicação cada vez maior de componentes em condições de serviço às altas temperaturas, como em turbinas de motores a jato, geradores de energia nuclear, instalações químicas e petroquímicas, linhas de vapores de alta pressão, levaram ao desenvolvimento de ligas metálicas especiais e materiais compostos que resistam as solicitações impostas e temperaturas da ordem de 1000°C. (GARCIA A. *et al.*, 2012 ).



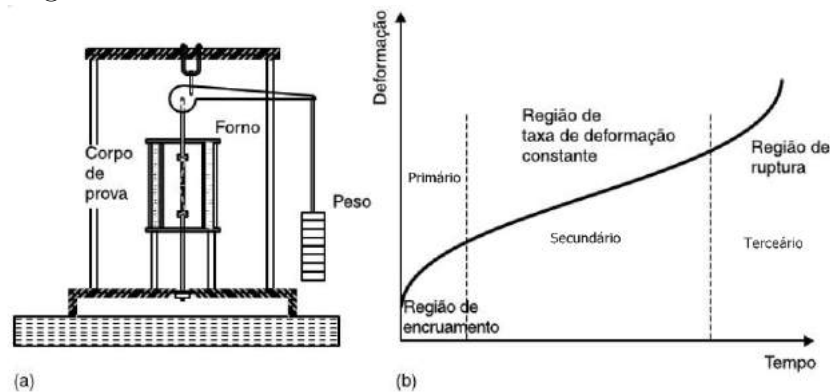
### 2.2.1 Fluência

Fluência pode ser definida como a deformação plástica contínua de materiais durante longos períodos sob solicitações mecânicas. Embora a fluência possa ocorrer em todas as temperaturas acima do zero absoluto, tradicionalmente fluência é associada com a deformação plástica em função do tempo à temperaturas elevadas, frequentemente superiores a cerca de  $0,4T_m$  ( $T_m$ : temperatura absoluta de fusão do material). Particularmente com relação aos materiais metálicos, a temperatura exerce uma enorme influência no fenômeno. Em temperaturas elevadas, a resistência se torna muito dependente do tempo em que o material é submetido a um carregamento como também a velocidade de deformação durante a solicitação. (GARCIA A. *et al.*, 2012; SOUZA, S.A., 1982).

### 2.2.2 Ensaio de fluência

O ensaio de fluência é executado através de um carregamento uniaxial constante a um corpo de prova de mesma geometria dos utilizados em um ensaio de tração convencional, a uma temperatura elevada e constante, representação esquemática na Figura 2.2.

Figura 2.2: a) Representação esquemática do equipamento necessário para ensaio  
b) Representação gráfica de um ensaio de fluência



Fonte: Adaptado GARCIA A. *et al.*, 2012

As deformações que ocorrem no corpo de prova são medidas em função do tempo de realização do ensaio e indicadas na forma de um gráfico deformação x tempo. A curva obtida durante a realização do ensaio pode ser dividida em três estágios: primário, secundário e terciário (GARCIA A. *et al.*, 2012).

A curva típica obtida durante o ensaio de fluência pode ser dividida em 3 regiões distintas, representado na Figura 2.2b, representando os diferentes estágios de fluência do material.

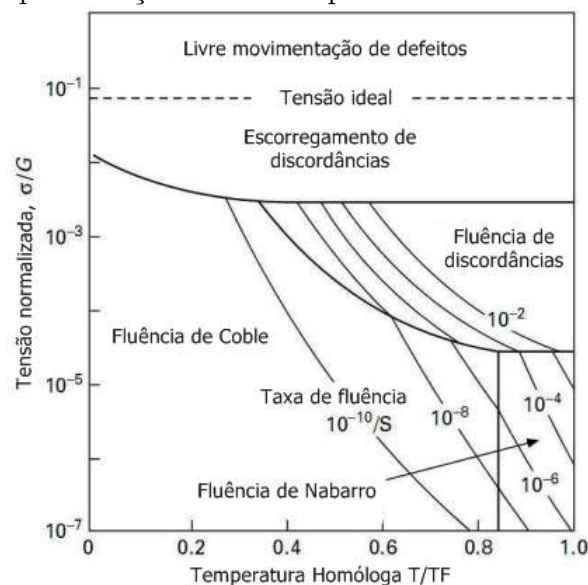
- Estágio primário - Região de Encruamento;
- Estágio secundário - Região de taxa de deformação constante;
- Estágio terciário - Região de ruptura.

O estágio primário da curva de ensaio, ou fluência primária, é caracterizado pelo decréscimo contínuo da taxa de fluência. Uma vez que a deformação plástica vai se tornando progressivamente mais difícil devido a interação das discordâncias, que acabam por ancorar-se nos contornos dos grãos atuando como barreiras ao escorregamento dos planos cristalográficos. O estágio secundário à taxa de fluência é essencialmente constante e a curva apresenta um aspecto linear devido ao equilíbrio entre os fenômenos competitivos de encruamento e recuperação atuantes no sistema. No estágio terciário o fenômeno de recuperação predomina no processo. Iniciam-se os micromecanismos de fratura, esta fase ocorre frequentemente associada com variações metalúrgicas tais como crescimento de partículas de precipitado, deslizamento de contorno de grão, recristalização, ou variações difusionais nas fases presentes. (GARCIA A. *et al.*, 2012)

### 2.2.3 Mecanismos de deformação por fluência

O estado de tensões em que o material encontra-se submetido, juntamente com a temperatura exercem grande influência sobre os mecanismos de deformação por fluência que também são afetados pela microestrutura e pelas propriedades do próprio material. Os diferentes mecanismos de deformação por fluência podem ser estudados através do mapa de mecanismos de deformação, proposto por Ashby (1972), ilustrado na Figura 2.3. Este mapa relaciona a Tensão Normalizada (razão entre a tensão aplicada pelo módulo de cisalhamento do material) em que o material está submetido com a temperatura homóloga (razão entre a temperatura de aplicação pela temperatura de fusão - valores numéricos de temperatura em Kelvin). O mapa de mecanismos divide-se em regiões distintas onde cada uma delas apresenta um mecanismo preferencial de deformação. A deformação por fluência de um material pode ser resultado da influência de mais de um mecanismo. (DIETER, G.E. 1986)

Figura 2.3: Representação de um Mapa de Mecanismo de deformação



Fonte: Adaptado ABE F. *et al.*, 2008

Os mecanismos de deformação por fluência são:

- Escorregamento de discordâncias:
  - Movimentação de discordâncias através dos planos de escorregamento;
  - Superação de barreiras por ativação térmica;
  - Ocorre sob altas tensões;
- Fluência por discordâncias:
  - Movimentação de discordâncias assistido por difusão de vacâncias e intersticiais;
  - Movimentação por escalagem;
  - Maior difusão de vacâncias ou intersticiais.
- Fluência de Coble:
  - Transporte de material por difusão;
  - Difusão ocorre predominantemente através dos contornos de grão;
  - Ocorre à baixas temperaturas e baixas tensões;
- Fluência de Nabarro:
  - Transporte de material por difusão;
  - Difusão ocorre internamente nos grãos;
  - Ocorre à altas temperaturas e baixas tensões.

A problemática para o desenvolvimento de ligas resistentes à fluência pode ser pautada sobre dois aspectos, a resistência à deformação dos grãos e contornos de grãos deve ser aumentada e os fenômenos de recuperação e recristalização minimizados. Nas faixas de temperatura e tensão em que a maioria das ligas comerciais são usadas, o controle da deformação por fluência pode ser feito através do controle da movimentação das discordâncias dentro dos grãos. Portanto, os mecanismos de endurecimento tradicionais para as ligas metálicas como endurecimento por solução sólida, precipitação de segunda fase podem ser aplicados no desenvolvimento de ligas resistentes à fluência. A combinação deste dois mecanismos, citados anteriormente, normalmente são utilizados no desenvolvimento de aços para trabalho em temperaturas elevadas.(DIETER, G.E. 1986; SOUZA, S.A., 1982).

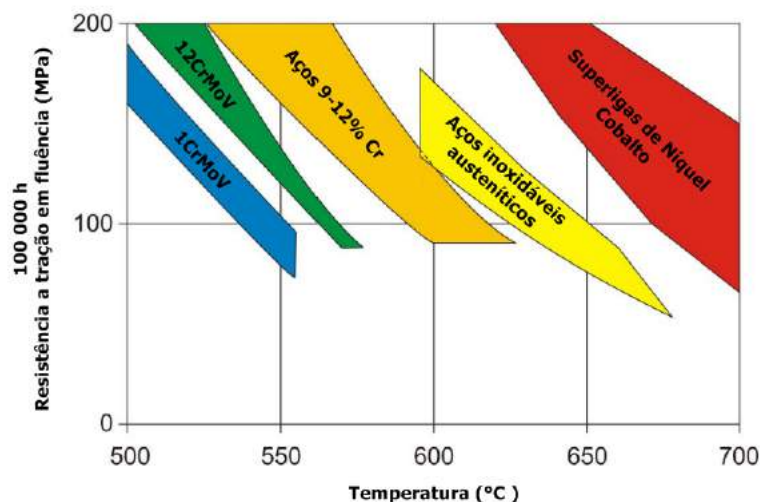
## Capítulo 3

### Aços resistentes à fluência

Basicamente, quatro grupos de ligas metálicas são atualmente utilizados como matéria prima para fabricação de componentes para trabalho em altas temperaturas em usinas termoelétricas. Dependendo das condições de aplicação utilizam-se: aços de baixa liga; aços martensíticos/ferríticos com 9-12%Cr; aços austeníticos e superligas de Ni ou Co. (HOLZER I., 2010)

Os aços de baixa liga são comumente usados em unidades sub-críticas com temperaturas e pressões de vapor relativamente baixas, tais como tubulações e trocadores de calor, placas para caldeiras e vasos de pressão ou pequenos forjados para turbinas de vapor. Os mais representativos deste grupo de aços são os aços 0.1C-1Cr-0.5Mo e o 0.1C-2.25Cr-1Mo, caracterizados por uma microestrutura ferrítica-bainítica, tipicamente observadas em aços de baixo teores de cromo em sua composição química. ((HOLZER I., 2010; ABE F *et al.* 2008) A faixa de temperatura típica em que aços de baixa liga são usados é de até 550°C, como é esquematicamente ilustrado na Figura 3.1.

Figura 3.1: Ilustração esquemática da faixa de aplicação das diferentes classes de materiais resistentes à fluência e seus limites de temperatura do operação

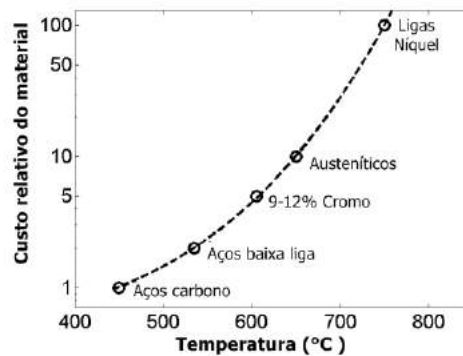


Fonte: Adaptado HOLZER I., 2010

Para os componentes da usina expostos a máxima carga térmica, aços austeníticos e superligas de níquel são materiais utilizados. Esses materiais apresentam elevada resis-

tência à fluência e à oxidação até mesmo nas maiores temperaturas alcançadas em usinas super-ultracríticas. Diferentes projetos de pesquisa foram realizados no passado para estudar o potencial de aplicação desses materiais, para utilização como matéria prima para a fabricação de componentes resistentes à altas temperaturas das novas usinas geradoras, para operação com temperaturas na ordem de 700°C. Entretanto, apesar da elevada resistência à fluência e à oxidação, o alcance de aplicação desses materiais é limitado devido ao alto custo de fabricação, bem como as propriedades térmicas não favoráveis (condutividade e expansão). Em comparação aos aços austeníticos e ligas de níquel, os aços 9-12% Cr apresentam melhor efetividade de custo e propriedades térmicas favoráveis em relação às demais ligas, resultando em menores custos de investimento para fabricação dos componentes, como ilustrado na Figura 3.2. Sendo assim, essa classe de aços têm sido considerada como um grupo de materiais favoráveis para aplicação em componentes de parede espessa nas usinas termoeletricas.(HOLZER I.,2010; ABE F. 2015)

Figura 3.2: Ilustração esquemática do custo de produção das diferentes classes de materiais resistentes à fluência e seus limites de temperatura de operação



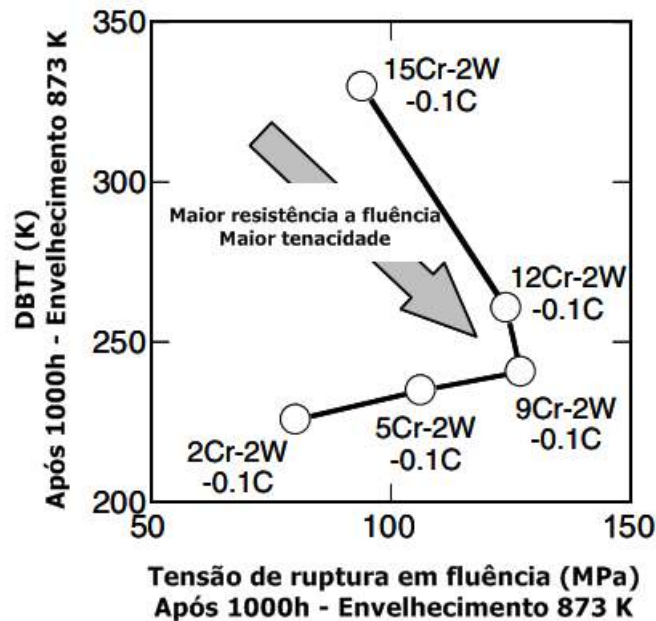
Fonte: Adaptado HOLZER I. 2010

### 3.1 Aços martensíticos com 9%Cr

Os aços ferríticos apresentam estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, mas sua microestrutura pode variar entre ferrita, bainita ou martensita revenida, dependendo da concentração de elementos de liga, tal como o Cromo e das condições de tratamento térmico. A Figura 3.3 mostra o efeito da concentração de Cr na relação entre a temperatura de transição dúctil-frágil (DBTT) após envelhecimento a 600°C por 1000h e a resistência de fratura à fluência nas mesmas condições de temperatura e tempo para aços (2–15)Cr-2W-0.1C. (ABEF., 2008).

Nessa figura, a linha conectando os todos pontos dos dados mostra o efeito do aumento da concentração de Cr, exclusivamente. V, Nb e N não foram adicionados para que não houvesse precipitação de carbonitretos nos aços. Para aumentos nos percentuais de Cr de 2-5-9% em massa, faixa onde os aços apresentam microestrutura bainítica (2-5% Cr) ou martensita revenida 9%Cr, a resistência à fluência aumenta consideravelmente, porém a transição dúctil-frágil aumenta minimamente. A evolução microestrutural durante a fluência, tal como fenômenos de recuperação e o coalescimento de carbonetos e crescimento

Figura 3.3: Relação entre a DBTT após envelhecimento 873 K por 1000h e resistência à ruptura em fluência após envelhecimento em 873 K por 1000 h em aços (2–15) Cr-2W-0.1C.



de subgrãos, é maior nos aços bainíticos com baixo Cr do que nos aços martensíticos com alto Cr. Isto reflete a menor resistência de ruptura à fluência do aço bainítico 2Cr-2W do que do aço martensítico 9Cr-2W (ABE F., 2008).

Recentemente, investigou-se o efeito da concentração de Cr no tempo de ruptura dos aços 0.1C-0.2Ni-0.1Mo-0.15V-0.06Nb-3.5W-3Co-0.02N-0.01B contendo 8.5, 9.0, 9.5, 10.0, 10.5 e 11.5% Cr para rotores de turbinas sujeitos à temperatura de 923K. Seus resultados mostram que o tempo de ruptura é máximo para aços com 9%Cr para uma tensão de ruptura da ordem de 100 MPa. Em altas concentrações de Cr, acima de 10%, os aços são constituídos de uma fase dupla, martensita e ferrita- $\delta$ . Portanto, a resistência de ruptura à fluência diminui e a temperatura de transição dúctil-frágil aumenta conforme o aumento da concentração de Cr, isto é, com o aumento da fração de volume da ferrita- $\delta$ . As microestruturas bainítica e martensítica apresentam melhores resultados para a tenacidade se comparadas com a matriz ferrítica da ferrita- $\delta$ . Assim sendo, a ótima concentração de Cr partindo do ponto de vista da resistência à fluência e tenacidade é considerada 9% em massa (ABE F., 2008).

## 3.2 Efeito dos elementos de liga

Como mencionado na seção 3.1, os elementos ligantes são responsáveis pelo endurecimento e/ou estabilização dos mecanismos de endurecimentos nos aços. O Cromo, por exemplo, é o elemento de liga normalmente utilizado para aumentar a resistência à corrosão e oxidação. Para o endurecimento via solução sólida, Mo e W são comumente adicionados. O endurecimento por precipitação de segunda fase se faz necessária a presença dos elementos formadores dos precipitados, no caso dos carbonitretos termicamente

estáveis, é necessária a presença de C e N juntamente dos demais elementos formadores das fases como V, Nb, Ti e Ta (MARUYAMA, K., *et al.*, 2001 ). A influência dos elementos de liga nos aços resistentes à fluência está resumida na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Resumo da influência dos elementos de liga nos aços resistentes a fluência

<b>Elemento</b>	<b>Benefício</b>	<b>Malefício</b>
B	Aumento na resistência a tração; Aumento na temperabilidade; Estabilizador do $M_{23}C_6$ .	Reduz a tenacidade ao impacto.
C	Necessário para a precipitação de MX e $M_{23}C_6$ .	-
Co	Supressão da formação de ferrita- $\delta$ .	
Cr	Melhora a resistência a corrosão Melhora e resistencia a oxidação; Diminui a temperatura da $M_s$ .	Aumenta o coeficiente de difusão
Cu	Supressão da formação de ferrita- $\delta$ .	Promove a precipitação da fase Fe2M.
Mn		Aumenta o coeficiente de difusão Diminuiu a resistência a tração; Precipitação do carboneto $M_6C$ .
Mo	Diminui a temperatura da $M_s$ ; Endurecimento por solução sólida;	Acelera o crescimento/coalescimento dos carbonetos $M_{23}C_6$ .
N	Precipitação dos MX e VN.	
Nb	Precipitação dos MX	Facilitador da precipitação da fase Z
Ni		Aumenta o coeficiente de difusão; Diminuiu a resistência a tração.
Si	Melhora a resistência a oxidação	Aumenta o coeficiente de difusão; Diminui a resistência a tração.
V	Precipitação dos MX e VN	
W	Diminui a temperatura da $M_s$ ;	

---

Fonte: Adaptado MARUYAMA, K., *et al.*, 2001

### 3.3 Microestrutura dos aços martensíticos 9%Cr

A microestrutura dos aços martensíticos 9-12% Cr é resultado da sua composição química complexa, bem como do processamento térmico após solidificação. A composição química destes aços é em primeiro lugar caracterizada por uma quantidade relativamente baixa de C e um elevado teor de Cr, que varia de 9 a 12% em massa. Outros importantes elementos de liga presentes são o Mo e/ou W, adicionados para atuarem no endurecimento via solução sólida. Os elementos V, Nb e N, também fazem parte da composição química dessa classe, adicionados para formarem pequenas partículas de segunda fase finamente distribuídas na matriz. Uma discussão muito mais detalhada dos elementos de liga e seu efeito nas propriedades são descritos na literatura (HALD, J., KORCAKOVA, L., 2003 ; MARUYAMA, K., *et al.*, 2001).

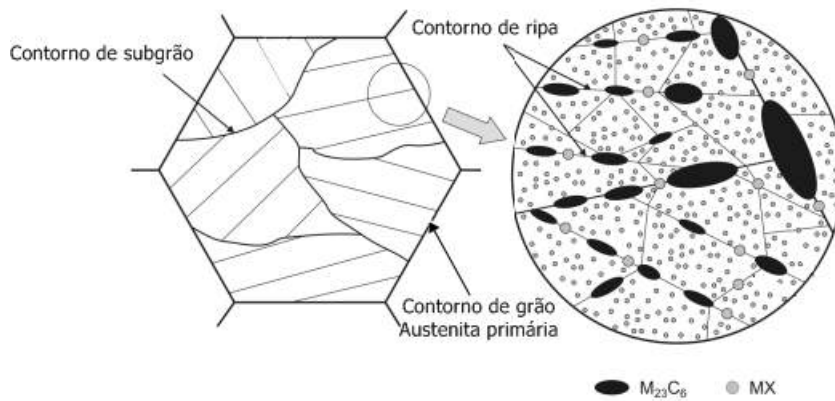
O tratamento térmico dos aços martensíticos alto Cromo é caracterizado por um tratamento de normalização no regime de austenítico (geralmente entre 1040°C e 1100°C) e vários ciclos de revenimento entre 650°C e 780°C, dependendo do tipo de componente (por exemplo rotores, tubos de caldeira ou tubos). Após a austenitização, a têmpera pode ser realizada em óleo ou, para certas composições químicas, temperados ao ar (YAN, W., *et al.*, 2015).

A microestrutura do material é caracterizada pela estrutura de martensita em ripas e alta densidade de discordâncias. Durante o tratamento de revenimento, a densidade de discordâncias é reduzida. Dependendo da composição química efetiva do material, diferentes fases secundárias precipitam durante o revenido. Os carbonetos de Cr  $M_{23}C_6$  estão geralmente localizados nos limites de grãos e subgrãos. Durante o serviço à temperaturas elevadas, estes precipitados geralmente mostram uma tendência de coalescimento. Os carbonitretos MX são comumente classificados em VN e NbC. Os precipitados de MX, apresentam diâmetro médio inferior ao  $M_{23}C_6$  e mostram uma tendência muito menor para o coalescimento em comparação com os precipitados de  $M_{23}C_6$  (ABE F., 2008; HOLZER I., 2010).

Assim, o efeito destes precipitados na resistência à fluência dos aços 9-12% Cr é considerado superior aos precipitados  $M_{23}C_6$ . Os precipitados são finamente dispersos na matriz. Assim, após têmpera e revenimento, a microestrutura dos aços 9-12% Cr é caracterizada por ripas de martensita revenida, com carbonetos  $M_{23}C_6$  nas fronteiras de austenita primária e nos contornos de ripas, juntamente com pequenos precipitados finamente distribuídos, como mostrado esquematicamente na Figura 3.4. Este estado de microestrutura corresponde à microestrutura "ideal" para aços martensíticos com alta resistência à fluência à temperaturas elevadas. No entanto, durante o serviço, essa microestrutura muda novamente. Por um lado, observa-se uma diminuição adicional na densidade de discordâncias, assim como evolução/engrossamento das ripas de martensita. Por outro lado, uma mudança na microestrutura, dos precipitados pode ser identificada. (HOLZER I., 2010).

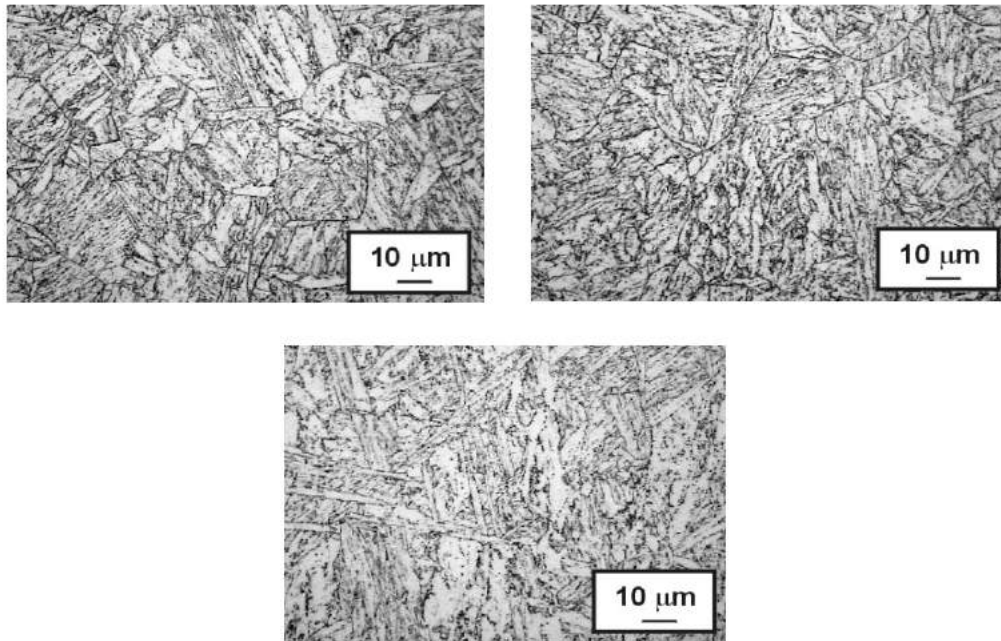


Figura 3.4: Ilustração esquemática da microestrutura dos aços martensíticos alto cromo



Fonte: Adaptado HOLZER I. 2010

Figura 3.5: Representação microestrutural dos aços martensíticos alto cromo



Fonte: Adaptado GOLANSKI G. 2010

### 3.4 Mecanismos de redução da resistência à fluência em aços martensíticos 9%Cr

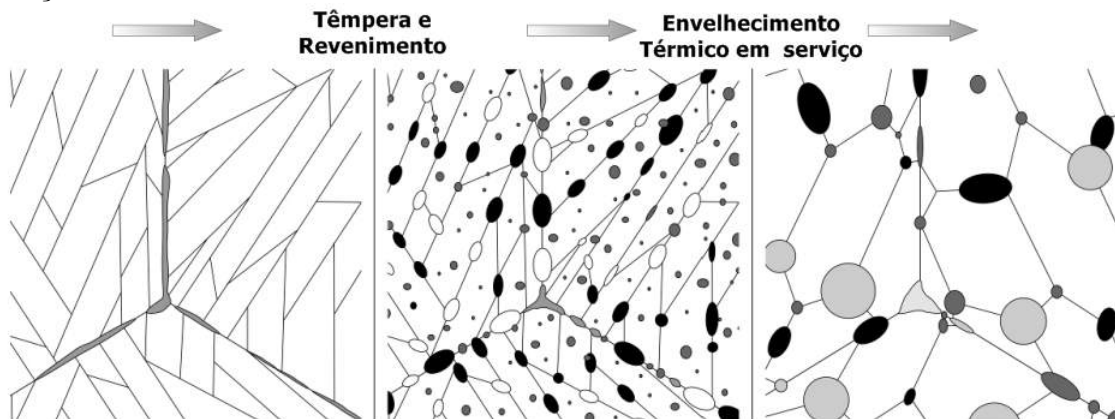
Como descrito anteriormente na seção 3.1, um critério importante para a resistência à fluência, é usualmente a resistência de ruptura à fluência de  $10^5$ h em temperatura de operação. Esta resistência de ruptura é definida como a tensão em que uma amostra se

deforma gradualmente com o tempo até o ponto de ruptura no ensaio de fluência. O valor alvo para a resistência de ruptura à fluência de  $10^5$ h para o estudo/desenvolvimento de aços martensíticos, alto Cromo, é geralmente 100 MPa na temperatura de operação (ABE F., 2008).

Diversos estudos foram realizados para esclarecer os mecanismos de perda de resistência à fluência dos aços martensíticos 9-12% Cr acima de  $500^\circ\text{C}$ . Os principais mecanismos levantados estão relacionados com a perda da fração de endurecimento por precipitação durante a fluência (MARUYAMA K., *et al.*, 2001). A redução na resistência à fluência, devido à perda da fração de endurecimento por precipitação, acelera a evolução microestrutural causando engrossamento/crescimento das ripas e blocos martensíticos, resultando na perda de endurecimento pelos subgrãos (ABE F., 2008, MARUYAMA K., *et al.*, 2001).

A precipitação da fase Z, M6X e  $\text{Fe}_2(\text{W},\text{Mo})$  (laves), durante a fluência, causa uma perda a longo prazo na resistência à fluência, pois tais fases consomem os precipitados finos existentes ou átomos de endurecimento de soluto (ABE, F., 2008).

Figura 3.6: Representação esquemática da evolução/envelhecimento da microestrutura dos aços martensíticos alto cromo



Fonte: Adaptado HOLZER I. 2010

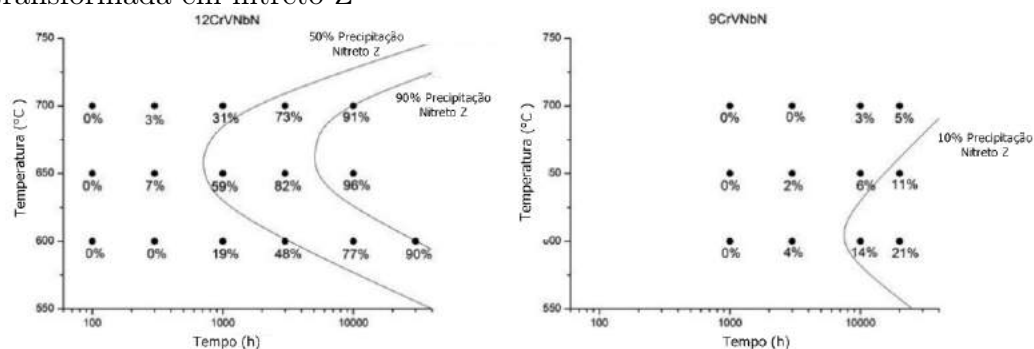
### 3.4.1 Nitreto Z

Recentemente, relatou-se a presença de uma nova fase, o nitreto Z, uma fase complexa de Cr (V, Nb) N, desenvolvida em aços 9-12% Cr durante a exposição em longo prazo na faixa de temperatura  $600-700^\circ\text{C}$ . O desenvolvimento da fase Z é responsável por um efeito prejudicial na resistência à fluência, pois está associado ao consumo de pequenos nitretos, termicamente estáveis e finamente dispersos, (V, Nb) N, considerados os mais importantes agentes retardadores ao movimento das discordâncias/interfaces para a resistência à fluência. Infelizmente, a fase Z se desenvolve-se como partículas grandes e, portanto, não pode compensar a perda de fluência como consequência da dissolução de MX (CIPOLLA L., *et al.*, 2010; DANIELSEN H.K., 2016)

Um modelo termodinâmico para a fase Z foi recentemente proposto com base na literatura e em dados experimentais. O modelo prevê que a fase Z é o nitreto mais estável em aços 9-12% Cr na faixa de temperatura de serviço de fluência  $600-700^\circ\text{C}$  e, portanto, ten-

tará substituir totalmente os nitretos MX finamente dispersos, que precipitam-se durante o tratamento térmico de têmpera e revenimento. O modelo termodinâmico comprovou que o teor de Cr tem uma grande influência na força motriz para a formação da fase Z, favorecendo a cinética de precipitação da fase, conforme pode ser interpretado pela leitura das curvas TTT (Tempo-Temperatura-Transformação) para aços 12CrVNbN e 9CrVNbN, conforme Figura 3.5, o que justifica os aços 12% Cr apresentarem maiores frações de fase Z, enquanto os aços 9% Cr não. (DANIELSEN, H.K., HALD, J. 2007; DANIELSEN H.K., 2016) .

Figura 3.7: Curvas de Tempo-Temperatura-Transformação mostrando a quantidade de MX transformada em nitreto Z



Fonte: Adaptado DANIELSEN H.K., 2016

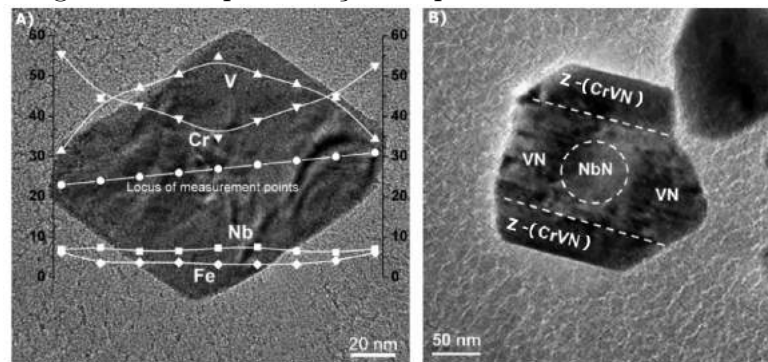
### Nucleação e crescimento

A precipitação da fase Z em aços com 9–12% Cr é um processo lento de nucleação contínua. Do ponto de vista termodinâmico, uma nucleação normal na matriz é de difícil explicação, uma vez que os elementos críticos formadores desta fase não se encontram em excesso na matriz e sim formado as partículas MX, desta forma a nucleação do nitreto Z ocorre junto às regiões dos precipitados MX. Observações experimentais mostram precipitados que continham ambas composições de fases MX e Z simultaneamente (uma dentro da outra), conforme ilustrado na Figura 3.6 b. Investigações mais detalhadas revelaram gradientes reais na composição química dentro da fase MX / Z, conforme ilustrado na Figura 3.6 a identificando-os como partículas híbridas. (DANIELSEN H.K., 2016; CIPOLLA L. *et al.*, 2010).

As áreas com composição de fase Z geralmente são formadas nas bordas das partículas MX, mas isso não é nucleação da fase Z ocorrendo nas partículas MX, mas sim, uma transformação gradual de MX em fase Z que ocorre por difusão de Cr, conforme mecanismo ilustrado Figura 3.7 e Figura 3.8. À medida que o Cr se difunde da matriz para as partículas MX, elas são transformadas quimicamente e cristalograficamente em fase Z. O Cr necessário para esta transformação pode ser facilmente fornecido pela matriz. (DANIELSEN H.K., 2016; CIPOLLA L. *et al.*, 2010).

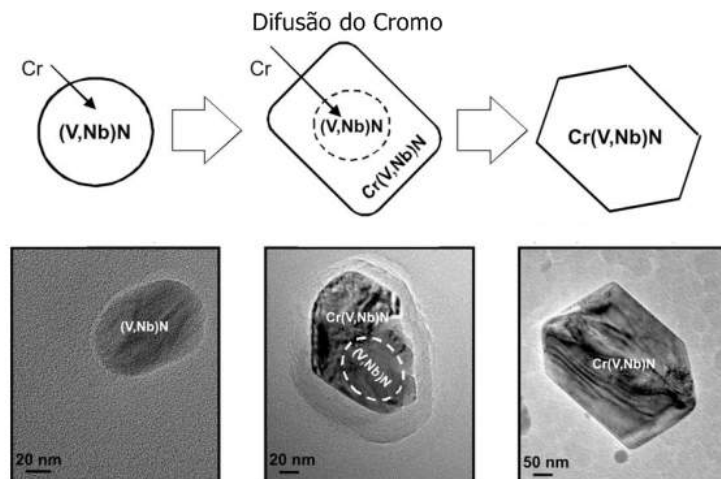
A transformação da fase MX para Z é lenta, mas quando algumas partículas se transformaram na fase Z, elas crescerão rapidamente consumindo outras partículas MX que não foram transformadas, eventualmente substituindo a população fina de MX por uma população grosseira da fase Z (DANIELSEN H.K., 2016).

Figura 3.8: Representação de partícula híbrida - MX-Z



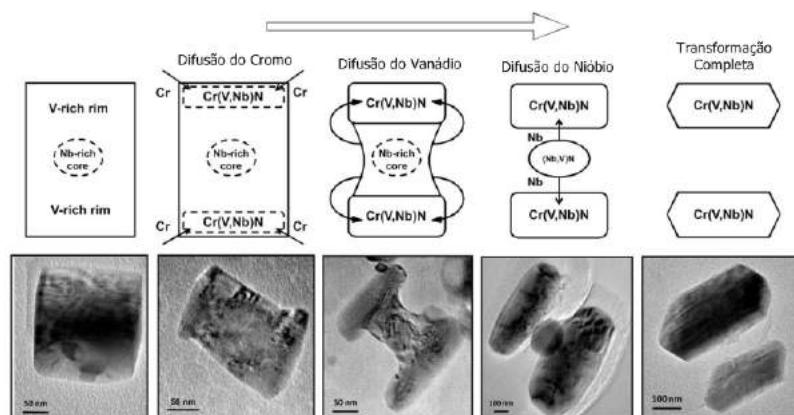
Fonte: Adaptado DANIELSEN H.K., *et al.* 2013

Figura 3.9: Representação do processo de crescimento do nitreto Z devido a difusão de Cromo



Fonte: Adaptado CIPOLLA *et al.* 2010

Figura 3.10: Representação do processo de crescimento do nitreto Z devido a difusão de Cromo

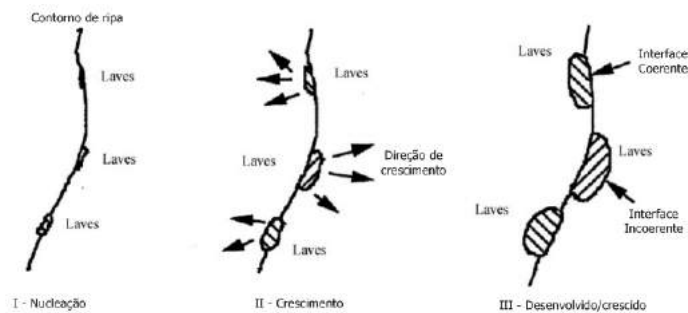


Fonte: Adaptado CIPOLLA *et al.* 2010

### 3.4.2 Intermetálico Laves

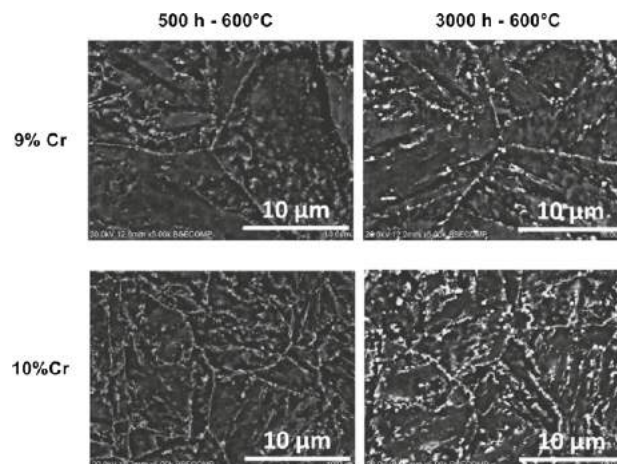
As partículas da fase Laves nos aços são geralmente precipitados ricos em W ou Mo e apresentam estequiometria como  $\text{Fe}_2\text{W}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  ou  $(\text{Fe,Cr})_2(\text{W,Mo})$  em aços martensíticos-ferríticos com 9-12% Cr resistentes ao calor. Portanto, após uma exposição prolongada à temperatura, as partículas da fase Laves são geralmente apresentadas como grandes partículas retangulares, com uma de suas faces estreitamente ligada aos contornos das ripas ou limites de grãos na matriz martensítica temperada dos aços resistentes à fluência, o mecanismo de nucleação e crescimento da fase Laves é representado na Figura 3.9 Geralmente, a fase Laves não é desejável e deve ser evitada em aços resistentes à fluência. Inicialmente, a formação da fase Laves é à custa do W e Mo dissolvido na matriz de aço, reduzindo o efeito de endurecimento via solução sólida. A fase Laves não apenas é prejudicial à propriedade de fluência, mas também à resistência ao impacto dessa classe de aços. (YAN, W., 2013).

Figura 3.11: Representação esquemática da nucleação e crescimento do intermetálico Laves



Fonte: Adaptado YAN, W.,2013

Figura 3.12: Crescimento do intermetálico Laves durante envelhecimento de aços alto cromo



Fonte: Adaptado YAN, W.,2013

### 3.4.3 Ferrita- $\delta$

As propriedades mecânicas e suas modificações/alterações em operação nos aços ferríticos/martensíticos com altos teores de Cr dependem da composição química e da microestrutura inicial, bem como das condições de serviço. A microestrutura inicial desejada para os aços 9% Cr é martensita temperada sem ferrita- $\delta$ , após têmpera e revenimento. Em altas concentrações de Cr, acima de 10%, os aços são constituídos de uma microestrutura bifásica, martensita e ferrita- $\delta$ , portanto, a resistência de ruptura à fluência diminui e a temperatura de transição dúctil-frágil aumenta conforme aumento na concentração de Cr. (ABE, F., 2008; SCHNEIDER, A., 2016.)

No âmbito da elaboração da composição química de um novo aço, os elementos ligantes são classificados de acordo com o seu efeito estabilizador nas fases constituintes do aço, como a ferrita ou austenita. O efeito estabilizador de um elemento é determinado pelo seu efeito nos limites da fase. Assim, um elemento que aumenta a estabilidade do campo da fase ferrita é chamado de estabilizador ferrítico. O mesmo conceito vale para elementos estabilizadores da fase austenítica. Para simplificar a análise da influência de diferentes ligantes na estabilidade das fases majoritárias, ferrita e austenita, escalonou-se quantitativamente o efeito de diferentes elementos de maneira que fosse possível a representação em função de um ligante como referência. Normalmente os elementos estabilizadores ferríticos são representados em referência ao Cr, e os elementos estabilizadores austeníticos são referenciados ao Ni (SCHNEIDER, A., 2016; KNEZEVIC, V., *et al.*, 2002).

As adições de elementos de liga aos aços, tais como Cr, Mo e W para melhorar a resistência à fluência tendem a aumentar o potencial de formação de ferrita- $\delta$ . Como esta fase é dificilmente eliminada via tratamento térmico ou trabalho mecânico a quente, sua formação durante a solidificação de um lingote/componente deve ser evitada (TANAKA, Y., 2008).

Considerando o efeito dos estabilizadores austeníticos no cálculo do valor equivalente de Cr, a susceptibilidade de formação de ferrita- $\delta$  depende da composição química do material e é dado da seguinte forma:

$$Cr_{eqA} = Cr + 6Si + 4Mo + 1.5W + 11V + 5Nb - 40C - 30N - 4Ni - 2Mn - 2Co \text{ (\%)} \dots \dots \dots (1)$$

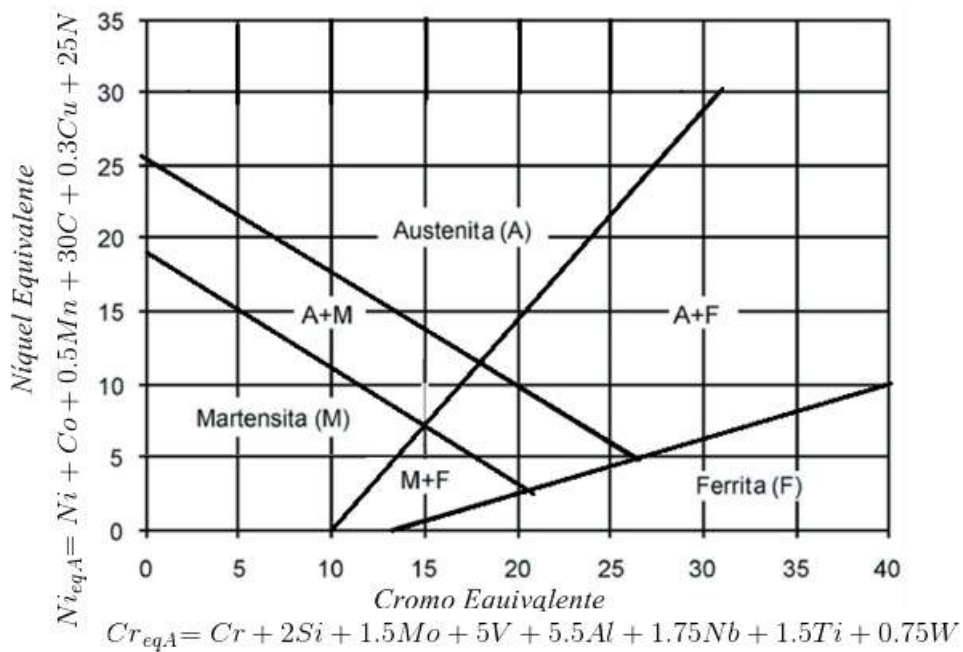
Considera-se que a ferrita- $\delta$  não estará presente em aços cujo  $Cr_{eqA}$  seja inferior a 10%. O potencial para a formação de ferrita- $\delta$ , no entanto, depende fortemente não só da composição química, mas também taxa de solidificação que é significativamente afetada pelo tamanho do lingote (TANAKA, Y., 2008).

O controle da formação de ferrita delta pode ser efetuado também pelo cálculo dos valores de  $Cr_{eqB}$  e  $Ni_{eqB}$  para a construção do diagrama de Schaffler-Schneider, variação proposta por H. Schneider (Schneider H., 1960) com bases nos diagramas de Schaffler para previsão de microestruturas na soldagem ilustrado na Figura 3.10

$$Cr_{eqB} = Cr + 2Si + 1,5Mo + 0,75W + 5V + 5Al + 1,75Nb + 1,5Ti \text{ (\%)} \dots \dots \dots (2)$$

$$Ni_{eqB} = Ni + Co + 0,5Mn + 40C - 25N + 0,3Cu \text{ (\%)} \dots \dots \dots (3)$$

Figura 3.13: Representação esquemática da nucleação e crescimento do intermetálico Laves



Fonte: Schneider, A. 2016

# Capítulo 4

## Modelamento termodinâmico

A utilização do modelamento termodinâmico nos estudos de transformações e estabilidade de fases em materiais metálicos é uma importante ferramenta para o desenvolvimento de novos materiais com comportamento e propriedades específicas devido às fases constituintes em sua microestrutura. Durante anos uma das dificuldades para a expansão do modelamento termodinâmico dos materiais era impossibilidade de execução de cálculos matemáticos extensos. Com o aumento da capacidade de cálculo devido aos computadores, tornou-se possível o modelamento termodinâmico de sistemas multicomponentes, baseados na minimização da energia livre de Gibbs. (COSTA E SILVA, A. *et al.*, 2007; GARZÓN, C.M; TSCHIPTSCHIN, A.P., 2006)

Kaufman e Bernstein (1970) realizaram trabalho pioneiro na criação do grupo CALPHAD (*Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*). O objetivo deste grupo é usar a termodinâmica computacional para:

- Representar as propriedades termodinâmicas de sistemas multicomponentes;
- Avaliar e validar dados experimentais (e teóricos) para incorporá-los às bases de dados auto-consistentes;
- Modelar processos tecnológicos.

Os algoritmos baseados no CALPHAD expressam a energia livre de Gibbs de sistemas multicomponentes, por meio de equações algébricas, em função da pressão, da temperatura e da composição química. São partes fundamentais do método os modelos numéricos que representam a estabilidade termodinâmica das diferentes estruturas cristalinas envolvidas no sistema, e o procedimento numérico de minimização da energia livre de Gibbs (cálculo do equilíbrio). As equações para estimar a energia livre de Gibbs são construídas seguindo o esquema geral da termodinâmica clássica das soluções, contendo uma série de parâmetros de ajuste que podem ser otimizados em função de informações experimentais ou valores estimados por outros métodos (GARZÓN, C.M; TSCHIPTSCHIN, A.P., 2006).

Na literatura, observa-se uma grande quantidade de bases de dados para diversos tipos de materiais e diferentes softwares. A Tabela 4.1 apresenta alguns dos programas computacionais comerciais para realizar cálculos termoquímicos usando o método CALPHAD, bem como uma breve resenha das suas principais características (GARZÓN, C.M; TSCHIPTSCHIN, A.P., 2006).



Tabela 4.1: Exemplo de programas computacionais comerciais para realizar cálculos termoquímicos usando o método CALPHAD

---

ThermoSuit:	Bases de dados de binários (600) e ternários (130), como também de 5000 substâncias. Cálculo de diagramas de equilíbrio e comparação entre dados experimentais e calculados.
PANDAT:	Cálculo de diagramas de fase, previsão da microestrutura bruta de fusão usando o modelo Scheil.
FactSage:	É uma fusão do FACT e ChemSage. É usado para cálculo do equilíbrio termodinâmico. Tem 11 modelos de solução diferentes, 4400 compostos e 3400 substâncias puras (SGTE).
MTDATA:	Cálculo de diagramas de fase, e cálculo do equilíbrio termodinâmico, tem 18 bases de dados.
ThermoCalc:	Cálculo de diagramas de fase, cálculo do equilíbrio termodinâmico, tem 22 bases dedados e 30 modelos de solução diferentes.
DICTRA:	(diffusion controlled transformations) - simulação numa dimensão de transformações de fase controladas por difusão.

---

Fonte: Adaptado GARZÓN, C.M; TSCHIPTSCHIN, A.P., 2006

O software MatCalc® é um programa de simulação computacional de transformações de fases e evolução microestrutural de sistemas metálicos multicomponentes. O MatCalc® é um programa baseado no método CALPHAD, que consiste em expressar a energia livre de Gibbs de sistemas multicomponentes por meio de equações algébricas em função da pressão, da temperatura e da composição química.

O projeto do software MatCalc® foi iniciado em 1993 por Ernst Kozeschnik na Universidade de Graz. O desenvolvimento do software MatCalc® é um projeto contínuo, que continua em operação na Universidade de Tecnologia de Viena. MatCalc® é destinado para apoio nas áreas de desenvolvimento de materiais, simulação e otimização de processamento de materiais e análise e interpretação de problemas metalúrgicos.

O software MatCalc® apresenta as seguintes características - funções:

- Equilíbrios de fases;
- Cinética de Precipitação;
- Difusão de longo alcance;
- Difusão e precipitação simultâneas;
- Cinética Monte Carlo;
- Microsegregação e formação de precipitados primários;

- Evolução microestrutural (densidade de discordâncias, tamanho de grão)
- Propriedades termo-físicas.

As funções/subrotinas rotinas descritas anteriormente permites as seguintes aplicações práticas:

- Tratamentos térmicos para engenharia de precipitação;
- Processamento termo-mecânico;
- Previsão de estabilidade microestrutural;

## 4.1 Nitreto Z - Modelo termodinâmico

Danielsen H. K. e Hald J. (2007) desenvolveram um modelo termodinâmico para o nitreto Z com base na aplicação do modelo de solução regular para compostos estequiométricos. A fase Z apresenta estequiometria ABC e consiste em três sub-redes nas quais os átomos A, B e C residem. A sub-rede 1 contém átomos de A (Cr e Fe), a sub-rede 2 contém átomos de B (V, Nb e Mo) e a sub-rede 3 contém átomos de C (N e vacâncias). A fórmula empírica é assim (Cr,Fe) (V,Nb, Mo) (N,Va).

A energia de Gibbs da fase Z é calculada de acordo com o modelo de sub-rede:

$$G_m = \sum y_I^1 y_J^2 y_K^3 {}^0G_{I:J:K} + G^{ideal} + {}^{xs}G \dots\dots\dots (4)$$

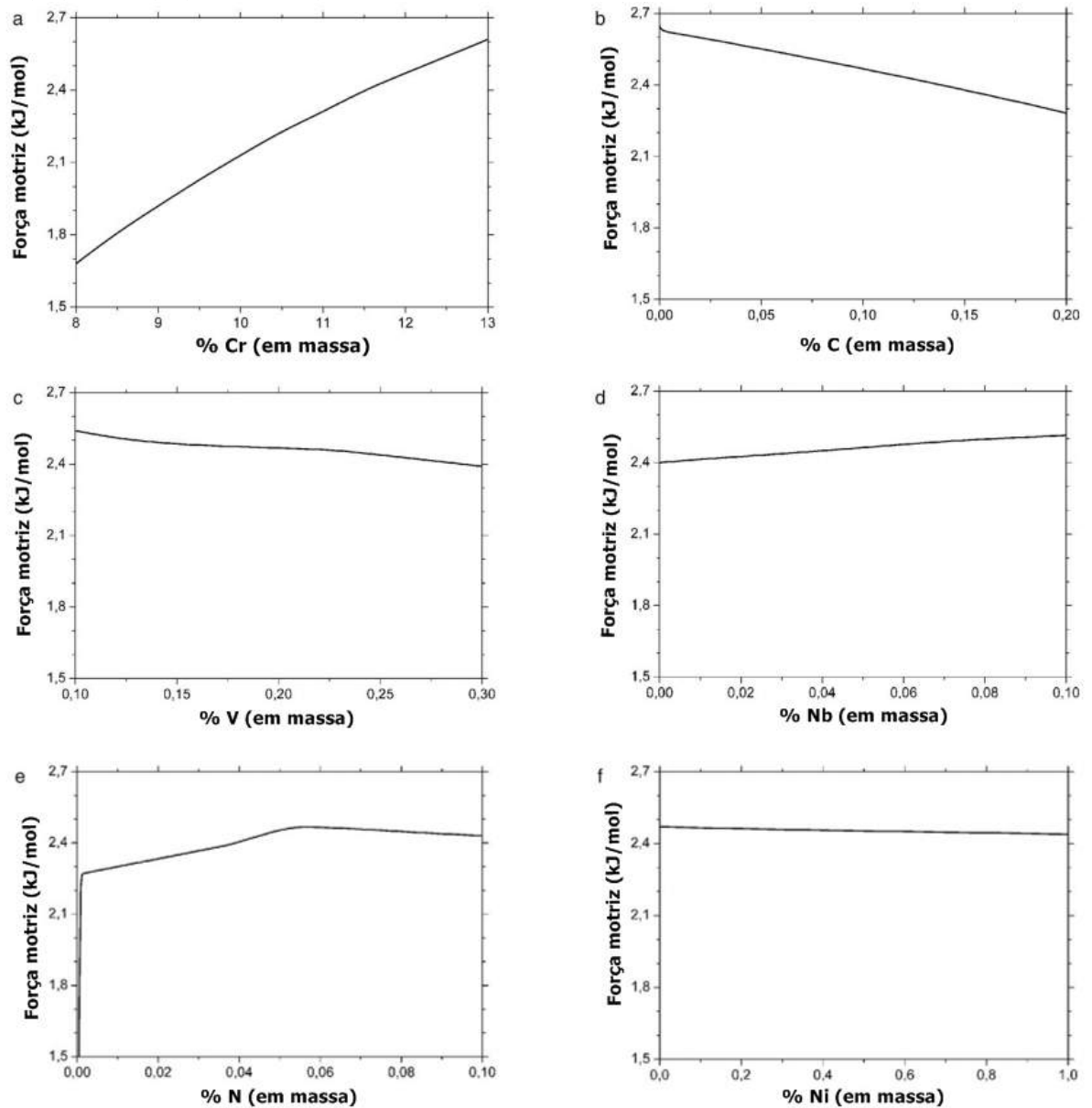
Onde:

- $y_c^s$  é a fração do local do componente c (I,J,K) na sub-rede s (1,2,3);
- ${}^0G$  - corresponde à energia de Gibbs da mistura mecânica dos elementos da fase;
- $G^{ideal}$  - é a entropia de mistura para uma solução ideal do átomos em cada uma das três sub-redes:  $G^{ideal} = RT \sum y_c^s \ln(y_c^s)$
- ${}^{xs}G$  - representa o excesso de energia de Gibbs de mistura, que expressa o desvio do comportamento de mistura ideal quando uma sub-rede contém dois elementos diferentes, Cr(V,Nb)N em vez de CrVN ou CrNbN.

O modelo prevê que o sistema multicomponente apresenta menor energia livre na presença da fase Z ao substituir totalmente as partículas MX nos aços resistentes a fluência com 9% –12% Cr, resultado de acordo com as observações experimentais. Os cálculos da força motriz, para os modelos multicomponentes, permitem estimativas da influência dos elementos de liga individuais na taxa de precipitação da fase Z e podem, assim, contribuir com informações úteis para o modelamento de ligas metálicas, retardando a precipitação na fase Z. A Figura 4.1 ilustra a força motriz de precipitação do nitreto Z em função da concentração de certos elementos para uma aço 12%Cr.

Baseado nos cálculos de força motriz entende-se que o Cromo é o elemento que desempenha maior influência na força motriz de precipitação, uma vez que o mesmo precisa difundir para a rede cristalina do (Nb,V)N, para a completa transformação de fase. Para a grande maioria dos elementos constituintes do nitreto Z o aumento de sua concentração no modelo multicomponente implica no aumento da força motriz de precipitação, exceto o Vanádio que para o regime de concentração avaliado apresentou um pequeno decréscimo (DANIELSEN H. K., HALD J., 2007).

Figura 4.1: Força motriz para a precipitação da fase Z calculada em função da concentração de certos elementos a 650°C para um aço 12% Cr (% em massa, Fe - Bal): 12% Cr, 0,10% C, 0,21% V, 0,06% Nb 0,06% N.



Fonte: Adaptado DANIELSEN H.K., HALD J.,2007

# Capítulo 5

## Fabricação do aço - Fusão e Solidificação

### 5.1 Fusão em fornos de aquecimento indutivo

A fabricação do aço, em usinas de refusão, pode ser realizada por meio do uso da eletricidade em fornos de aquecimento indutivo, bem como em Forno Elétrico a Arco (FEA). Um forno de indução consiste essencialmente em uma fonte de energia, uma bobina, um recipiente/alojamento para a bobina e um revestimento refratário para formar o cadinho. Em essência, o funcionamento do forno é semelhante ao de um transformador. Sempre que uma fonte de energia alternada é conectada à bobina (semelhante ao primário de um transformador), o cadinho e, portanto, a carga (semelhante ao secundário do transformador) é submetida a um campo eletromagnético alternado. A carga, por ser um condutor elétrico, tem corrente elétrica induzida em seu interior e é aquecida rapidamente para acima de seu ponto de fusão (CHAABET M., DÖTSCH E., 2012; JACKSON W.J., HUBBARD M.W., 1979).

O crescimento inicial do procedimento de fusão por indução foi rápido nas usinas produtoras de aço. Este meio de fusão foi bem adaptado ao mercado de aços inoxidáveis, devido sua característica de rápida fusão minimizando as perdas de elementos de liga por oxidação do banho metálico e também porque não havia possibilidade de absorção de carbono dos eletrodos, comparado ao processo em um FEA. No entanto, após o desenvolvimento das etapas de oxidação do banho em FEA, fusões por indução ficaram limitadas a produção específicas de composições químicas.(ZILLMANN R.W., GALL E.M., 1973).

As fundições utilizam a versatilidade da fusão por indução, uma vez que muitas vezes, são necessárias pequenas quantidades de metal fundido à temperaturas de vazamento controladas para a produção de peças com geometrias complexas. Assim, é um método de fusão comum usado na produção de peças fundidas centrífugas como nos processo de fusão a vácuo de ligas altamente oxidáveis onde o processo de fusão por indução é dominante (ZILLMANN R.W., GALL E.M., 1973; JACKSON W.J., HUBBARD M.W., 1979).

### 5.1.1 Procedimento de fusão

Procedimento de fusão por indução para aços ligas consiste basicamente em: carregar o interior do cadinho com a carga base (retorno de outras corridas e sucata classificada), após a fusão da carga base, são feitas as adições de ligas necessárias para atender a composição química requerida, o banho líquido pode ser transferido do forno para uma panela de vazamento ou vazado diretamente no molde. A carga base consiste em sucata cuidadosamente selecionada, cuja composição química deve ser conhecida. Deve possuir geometria adequada para que permita o correto acoplamento das correntes na carga. (ZILLMANN R.W., GALL E.M., 1973; JACKSON W.J., HUBBARD M.W., 1979)

O cuidado com a composição química da carga base é de extrema importância uma vez que os fornos de indução não possuem mesma versatilidade de refino de composição química que uma planta semi-integrada com Fornos Elétricos a Arco (FEA). Desta forma, a composição química da carga base deve ser aproximada do aço que está sendo fabricado. Como o tempo de produção de metal líquido e vazamento dos moldes é menor que em uma planta industrial operando com FEA, a janela para verificações de composição química é menor, uma operação ineficiente nesta etapa aumentaria o tempo de fusão e isso não apenas diminuiria a produção, mas também aumentaria o custo operacional. (ZILLMANN R.W., GALL E.M., 1973; JACKSON W.J., HUBBARD M.W., 1979)

As perdas por oxidação são geralmente baixas, uma vez que a sucata/carga base usada é relativamente limpa de ferrugem e o procedimento de fusão da carga é rápida. Desta forma, há pouca oxidação do banho, até mesmo quando o oxigênio é adicionado na forma de óxidos ou oxigênio gasoso, este último menos usual, a fim de aumentar o intervalo de oxidação do banho. As correções na composição do banho metálico podem ser feitas através da adição de ferroligas ou adições metálicas comercialmente puras. Normalmente, não é feita nenhuma ação para refino do metal líquido em fornos de indução. Portanto, atenta-se na utilização de cargas base com baixo teores de fósforo e enxofre. Isso não significa que é impossível refinar o banho metálico na fusão por indução, uma vez que é possível tanto dessulfurar como desfosforizar usando escórias compostas de cal, alumina, sílica e fluorita (CHAABET M., DÖTSCH E., 2012; JACKSON W.J., HUBBARD M.W., 1979).

### 5.1.2 Aspectos metalúrgicos

As características metalúrgicas da fusão por indução são as seguintes:

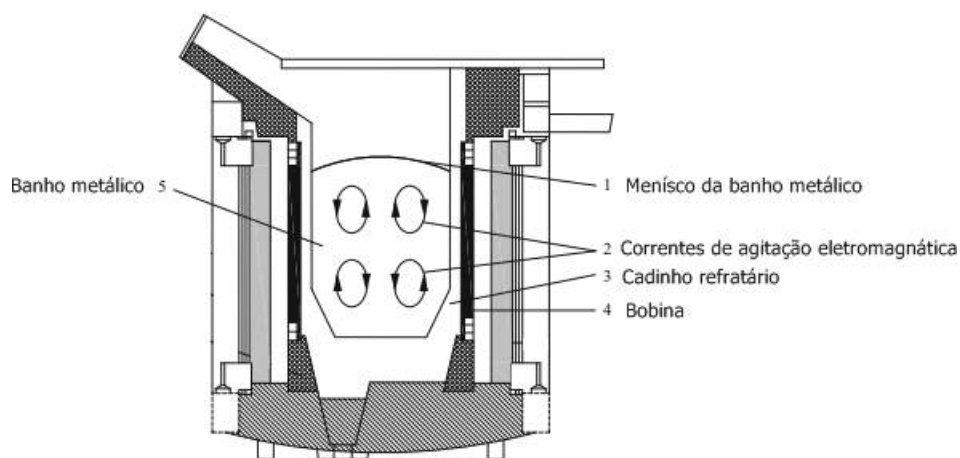
- A excelente ação de agitação do banho;
- Baixas perdas por oxidação para o banho líquido;
- A única fonte de inclusões não-metálicas oriundas da sucata, tem origem do refratário do forno ou escória não removida totalmente;
- Facilidade de controle de temperatura.

Das características acima, agitação eletromagnética do banho é a mais importante. Por se tratar dessa característica, um banho homogêneo sempre é obtido, independentemente

da complexidade da liga produzida, até mesmo na fusão de metais refratários de altíssimos pontos de fusão, como o Cobalto. Além disso, a adição de ligas ao banho metálico é rapidamente assimilada/absorvida pelo banho metálico por causa dessa agitação. As perdas de oxidação (discutidas anteriormente) pela fusão por indução na atmosfera aberta são muito baixas. Mesmo essas perdas podem ser minimizadas ainda mais por fusão sob atmosfera de gás inerte ou vácuo. No entanto, é desejável que algumas classes de aços tenham alguma oxidação de Silício, Manganês, e mesmo Carbono, até a desoxidação final. Estas práticas tendem a produzir metal de menor contagem de inclusão e porosidades (CHAABET M., DÖTSCH E., 2012; JACKSON W.J., HUBBARD M.W., 1979).

A Figura 5.1 ilustra as principais partes do forno de aquecimento indutivo de cadinho.

Figura 5.1: Representação esquemática de um forno de indução de cadinho



Fonte: Adaptado LUPPI S., 2017

### 5.1.3 Vantagens da fusão por indução

A Tabela 5.1, apresentada a seguir, compara as principais características para produção de aço líquido em fornos de aquecimento indutivo e fornos a arco. A produção de aço via aquecimento indutivo apresenta os seguinte benefícios econômicos/técnicos.

Fusão no forno de indução é rápida porque o aquecimento é gerado na própria carga e, como resultado, a carga é a parte mais quente do forno. Devido a rápida fusão, a oxidação dos elementos de liga é inferior a quantidade perdida em fusões no FEA sendo nesse aspecto um forno mais rentável. A flexibilidade da fusão por indução permite a produção de quantidades reduzidas de uma variedade quase ilimitada de aços e ligas. Já que o aquecimento é gerado dentro da própria carga por um campo eletromagnético, não há possibilidade de captação de carbono a partir de eletrodos como no FEA, a temperatura do banho metálico no forno de indução pode ser controlada variando a entrada de energia para a bobina. Esta vantagem aquecimento/fusão por indução é extremamente importante nas fundições de aço quando o quantidade de metal líquido precisa ser retirada do forno para painéis de vazamento, enquanto o restante da carga é mantida no forno para manter a temperatura desejada (CHAABET M., DÖTSCH E., 2012; JACKSON W.J., HUBBARD M.W., 1979).

Tabela 5.1: Características da produção de aço em fornos de indutivos e fornos a arco

Características	Forno Elétrico a Arco	Forno Indutivo
Custos operacionais:		
- Energia elétrica	500 KWh/ton	540 kWh/ton
- Refratários	4 kg/ton	3.5 kg/ton
- Eletrodos	2.5 kg/ton	0
- Oxigênio	15 Nm <sup>3</sup>	0
Fusão:		
- Perdas de fusão	7 - 10 %	1 - 2 %
- Adição de ligantes	Não exata	Simples e exata
Operações de refino:		
- Descarburacão	Ambas possíveis atra-	Através de reações com
- Desulfuração	vés de sopro de oxigênio	escória e limitada
- Desfosforacão	e reações com a escória	ao desgaste de refratário
Condições de ambiente:		
- Poeira/Fumos	5-10 kg/ton	1 kg/ton
- Ruídos	90-120 dB(A)	80 - 85 dB(A)
- Escória	60-70 kg/ton	10-15 kg/ton
Custo médio de produção (ton)	US\$ 357,8	343,2

Fonte: Adaptado CHAABET M., DÖTSCH E., 2012

As desvantagens da fusão por indução são que a sucata usada no forno deve ser cuidadosamente selecionada para produzir as composições metálicas específicas e produção de uma aço limpo . A composição química da carga base deve ser igual ou pouco diferente da análise final da corrida, uma vez que não é possível etapas de refino oxidante, desta forma as correções de composição devem ocorrer por diluição. A ação de agitação pode fazer com que as inclusões exógenas sejam homogeneizadas no banho metálico, em vez de fazê-las flutuar até a superfície. Além disso, o investimento de capital de energia por tonelada de produção são maiores do que o forno a arco (ZILLMANN R.W., GALL E.M., 1973; JACKSON W.J., HUBBARD M.W., 1979).

Considerando as vantagens e desvantagens do processo indutivo, os fornos indutivos são sistemas de fusão competitivos, oferecem flexibilidade de produção de uma variedade de ligas, em pequenos lotes, em bateladas e cargas específicas.

## 5.2 Refratários para fornos de fusão por indução

De maneira geral, os fornos de indução de cadinho são revestidos com massas secas em pó, na sequência estes são sinterizados para a formação de um cadinho monolítico. O processo de fusão por aquecimento indutivo implica em requisitos particulares no revestimento refratário:

- Menor espessura de parede possível, para manter a eficiência elétrica do conjunto.

- O metal não pode penetrar na parede refratária e chegar até a bobina, este fenômeno irá resultar em um curto-circuito.
- Alta resistência mecânica e química, a fim de suportar o carregamento causado pela agitação do banho.

Estes requisitos são cumpridos para a fusão/fabricação de ferro fundido por massas secas a base de sílica. Entretanto, este tipo de refratário não é adequado para a produção de aço devido à sua resistência térmica e química inadequada.

Massas secas base  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  são os materiais de revestimento mais adequados para esta aplicação. Eles são caracterizados por um limite de aplicação de alta temperatura, superior a  $1.750\text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto ao mesmo tempo tem uma estabilidade térmica favorável (CHAABET M., DÖTSCH E., 2012).

### 5.3 Adição e dissolução de ligantes no aço

A adição de ligantes, ferroligas ou metais puros, pode ser feita em diferentes estágios do processo de fabricação do aço para obtenção da composição química específica. A natureza química do ligante tempo de adição e a rota de fabricação tem relação direta com a composição química final do aço (DEO B., 1993).

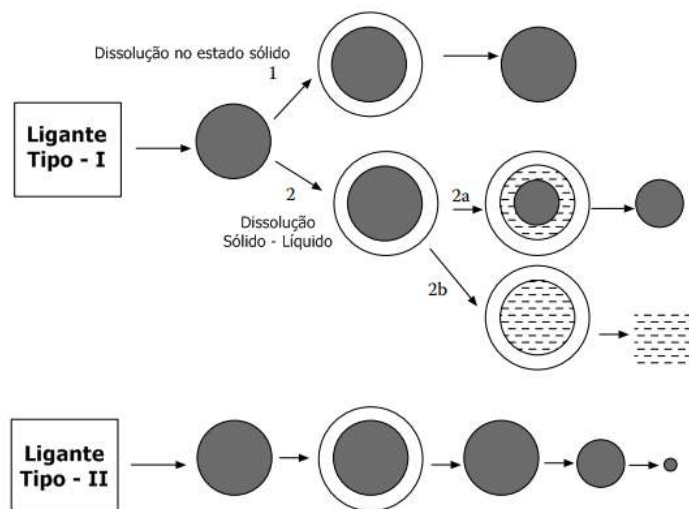
As adições ligantes (Ferroligas ou metais puros) são agrupadas em duas classes distintas:

- **Ligantes Tipo I:** O ponto de fusão do ligante é menor que a temperatura do aço líquido, desta forma, quando o ligante é adicionado ao banho metálico, uma casca de aço se solidifica em torno do ligante devido ao super-resfriamento local. O ligante no interior da casca superaquece acima do seu ponto de fusão ficando líquido no seu interior, quando a casca de aço que envolve o ligante se dissolve, libera a adição de liga na fase líquida dentro do banho. (MAZUMDAR D., EVANS J.W., 2010; DEO B., 1993)
- **Ligantes Tipo II:** O ponto de fusão do ligante é maior que a temperatura do aço líquido, portanto diferentemente da situação anterior, o ligante não é incorporado na fase líquida, a cinética de dissolução é mais lenta que para os ligantes da Tipo I, a dissolução ocorre por transferência de massa no banho líquido (MAZUMDAR D., EVANS J.W., 2010; DEO B., 1993)

A representação dos mecanismos de dissolução das duas classes de ligantes é apresentada na Figura 5.2.



Figura 5.2: Mecanismo de dissolução de ligantes



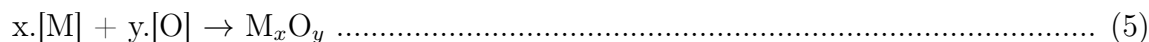
Fonte: Adaptado MAZUMDAR D., EVANS J.W., 2010

## 5.4 Fabricação do aço - Desoxidação

Durante a solidificação do aço seja ela para a produção de lingotes de grande seção via lingotamento convencional, operações de lingotamento contínuo para produção e tarugos ou peças fundidas de geometria complexas, em todos os casos o excesso de oxigênio é rejeitado. Este excesso de oxigênio causa defeitos, como bolhas e inclusões não metálicas em peças fundidas, influenciando significativamente a qualidade do produto final. Portanto, é necessário controlar o teor de oxigênio no aço líquido antes do vazamento. Na verdade, o teor de oxigênio do banho no forno é elevado, e é necessário reduzi-lo realizando a desoxidação do aço antes do vazamento em lingoteira ou molde. (GOSH, A., 2012)

A desoxidação do aço líquido é realizada principalmente na panela de vazamento. Entretanto, mesmo no forno, os desoxidantes são frequentemente adicionados diretamente no banho metálico para o melhor controle do teor de oxigênio. O produto da desoxidação é um óxido ou uma solução de mais de um óxido, formando precipitado/inclusões. A reação de desoxidação pode ser realizada por um único elemento desoxidante, a chamada desoxidação simples, ou mais de um elemento desoxidante, a chamada desoxidação composta. (GOHSH, A., 2012)

Uma desoxidação simples ocorre de acordo com a seguinte reação química:



A cinética de uma reação de desoxidação consiste nas seguintes etapas:

- Dissolução do elemento desoxidante no aço líquido;
- Reação química entre o oxigênio dissolvido no banho e o elemento desoxidante disponível;
- Nucleação e crescimento dos óxidos (produtos de desoxidação)

### 5.4.1 Práticas de desoxidação - Fundição de aço

A fabricação de componentes/peças em aços fundidos envolve a realização de operações de desoxidação e tratamento do banho líquido, de modo a assegurar a qualidade do metal e dos componentes obtidos. A presença de gases dissolvidos no banho pode resultar tanto na presença de diversos tipos de inclusões de óxidos, bem como na formação de porosidades, oriundas de causas metalúrgicas, inerentes à qualidade do metal vazado nos moldes. (JACKSON W.J., HUBBARD M.W., 1979)

Nas fundições de aços comumente são utilizados como elemento desoxidantes Alumínio metálico puro, Cálcio-Silício (Ca-Si), Ferro-Silício-Zircônio (Fe-Si-Zr), Ferro-Silício-Titânio (Fe-Si-Ti). A escolha do desoxidante e da prática de desoxidação tem influência direta na qualidade microestrutural do fundido.

A desoxidação de aços alta-liga produzidas em forno de indução é uma etapa de extrema importância, onde a correta escolha do desoxidante desempenha um papel fundamental na qualidade do fundido final. Aços ligados ao cromo tendem a uma maior absorção de Nitrogênio quando fundidos em atmosfera aberta, nesta situação uma desoxidação final somente com Alumínio metálico poderia resultar além da desoxidação do banho também na formação de Nitreto de Alumínio (AlN), este nitreto muitas vezes é reponsável pela fratura intergranular em fundidos, logo seu controle é fundamental. ( JACKSON W.J., HUBBARD M.W., 1979)

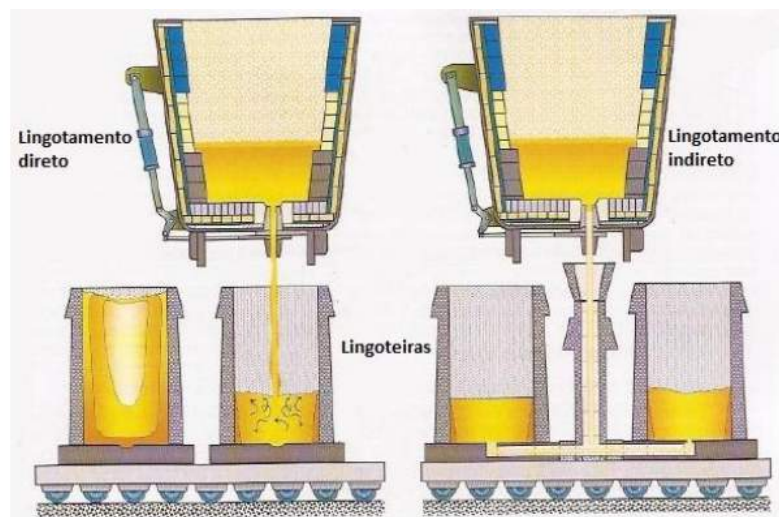
O uso de Alumínio para a desoxidação final de aço líquido para fundidos é praticamente universal e as adições variam de aproximadamente 0,1% no caso de aços de médio carbono a 0,2% para aços com baixo teor de carbono (0,12%). A adição é quase invariavelmente feita na panela de vazamento. Entretanto, as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis fundidos podem ser melhoradas substituindo a adição de Alumínio por Ca-Si, tornando possível a produção de peças fundidas livres de porosidade e conferindo melhores propriedades de ductilidade e impacto, resultado de refinamento da microestrutura final do fundido. Adição de 0,15% de Ca como Ca-Si são consideradas boas práticas de desoxidação em aços alta-liga. (JACKSON W.J., HUBBARD M.W., 1979)

## 5.5 Solidificação do aço - Lingotamento Convencional e Simulação numérica

Embora a porcentagem de aço produzido no mundo através do processo de lingotamento convencional representa valores percentuais significativamente pequenos em comparação ao valor total de aço produzido nas últimas décadas, algumas classes de aço de baixa liga e aço alta liga para aplicações especiais e lingotes de grande sessões só podem ser produzidas por este processo. O processo de lingotamento convencional é caracterizado pela solidificação progressiva do aço das paredes laterais da lingoteira em direção ao centro e a cabeça quente. Os fenômenos durante este processo devem ser controlados para obter uma boa qualidade do produto final. Isso é influenciado por inúmeros fatores, tais como a composição química do aço, o superaquecimento do banho metálico, as dimensões do molde e tipo de vazamento (HAHN, I., *et al.* 2012.; ZANG L. *et al.*, 2006)

O vazamento pode ser realizado de duas maneiras, direto e indireto, o primeiro, mais simples, ocorre com a abertura da panela de vazamento sobre o topo da lingoteira, porém, não é adequado para a produção de aços de alta qualidade, pois gera defeitos superficiais e internos. O vazamento indireto, o mais adequado para obtenção de lingotes com menores quantidades de defeitos, ocorre com o preenchimento da lingoteira através de um canal central, dividindo o fluxo de metal líquido em canais de distribuição e preenchimento ascendente do molde, conforme ilustrado na Figura 5.3. Fatores dimensionais e de projeto do molde tais como, razão altura/diâmetro médio, conicidade, correto dimensionamento de canais, utilização de filtros cerâmicos e uso de cabeça quente são fundamentais para obtenção de um lingote de qualidade, com grande redução no percentual de porosidades e controle de inclusões não metálicas(ZHANG, L. *et al.* 2006; ZHANG C. *et al.*, 2016).

Figura 5.3: Representação esquemática dos processos de vazamento no lingotamento convencional



Fonte: Adaptado RIZZO, 2005

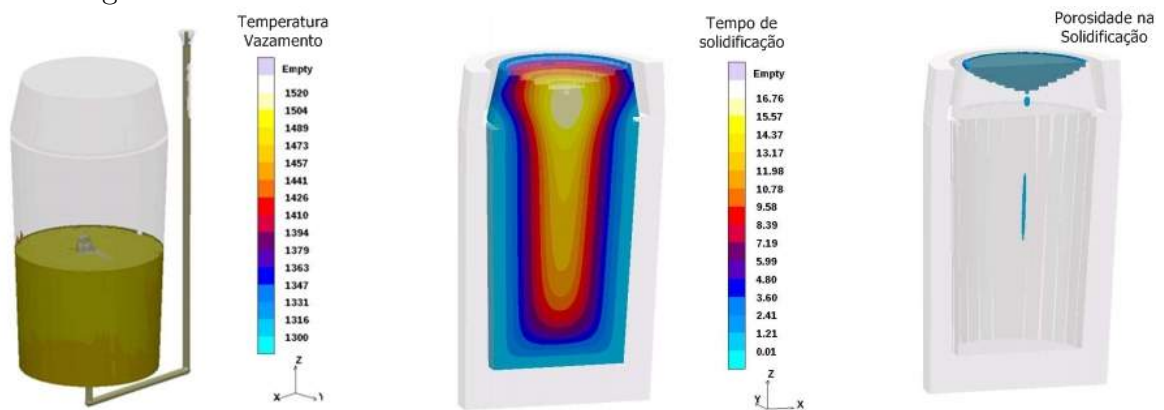
### 5.5.1 Lingotamento convencional - simulação numérica

A simulação numérica no processo de fundição é uma ferramenta já consolidada no dia-a-dia nas fundições modernas. A sua utilização é fundamental no desenvolvimento nas diferentes etapas do processo de fundição de um componente, de modo a garantir a melhor qualidade possível com os menores custos de produção. Nas fundições de aço, a simulação é aplicada para otimizar o processo. A simulação numérica permite a visualização dos sistemas de preenchimento, para verificar se a disposição proposta irá resultar em um preenchimento não turbulento da cavidade do molde, bem como o correto posicionamento de massalotes e resfriadores. Por meio de uma disposição otimizada dos componentes de projetos (massalotes, resfriadores, machos), garante-se que a solidificação seja sempre tão direcional quanto possível. Isso garante baixos níveis de rechupes, porosidades e mínima segregação.(BROWN J., 2000)

Do ponto de vista numérico, a produção de lingotes de grande seção é um processo de solidificação muito especializado. Devido ao fato de que a simulação do processo de

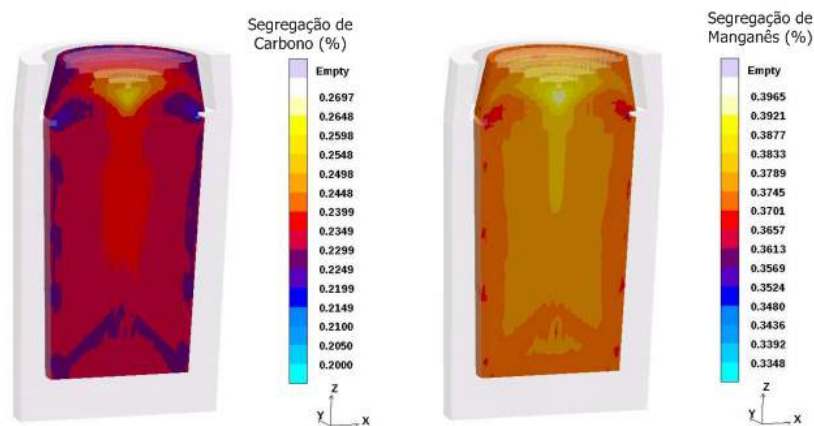
fundição está bem estabelecida na indústria de fundição de aço, há um interesse crescente em aplicar simulação numérica no monitoramento da qualidade de lingotes e otimizar a produção para obter defeitos mínimos e rendimento máximo em usinas siderúrgicas. Com a simulação, é possível avaliar os aspectos significativos do processo de lingotamento. O fluxo de aço líquido durante o preenchimento pode ser simulado e otimizado, bem como a solidificação e resfriamento do lingote. Por último, mas não menos importante, as tensões residuais e a formação de descontinuidades e trincas a quentes podem ser previstas, conforme representado nas Figuras 5.4 e 5.5 (HAHN, I., *et al.* 2012.)

Figura 5.4: Representação dos resultados de simulação numérica para os fenômenos durante o lingotamento convencional



Fonte: Adaptado HAHN, I., *et al.* 2012.

Figura 5.5: Representação dos resultados de simulação numérica para segregação de elementos durante o lingotamento convencional



Fonte: Adaptado HAHN, I., *et al.* 2012.

Parte II  
Experimental

# Capítulo 6

## Materiais e Métodos

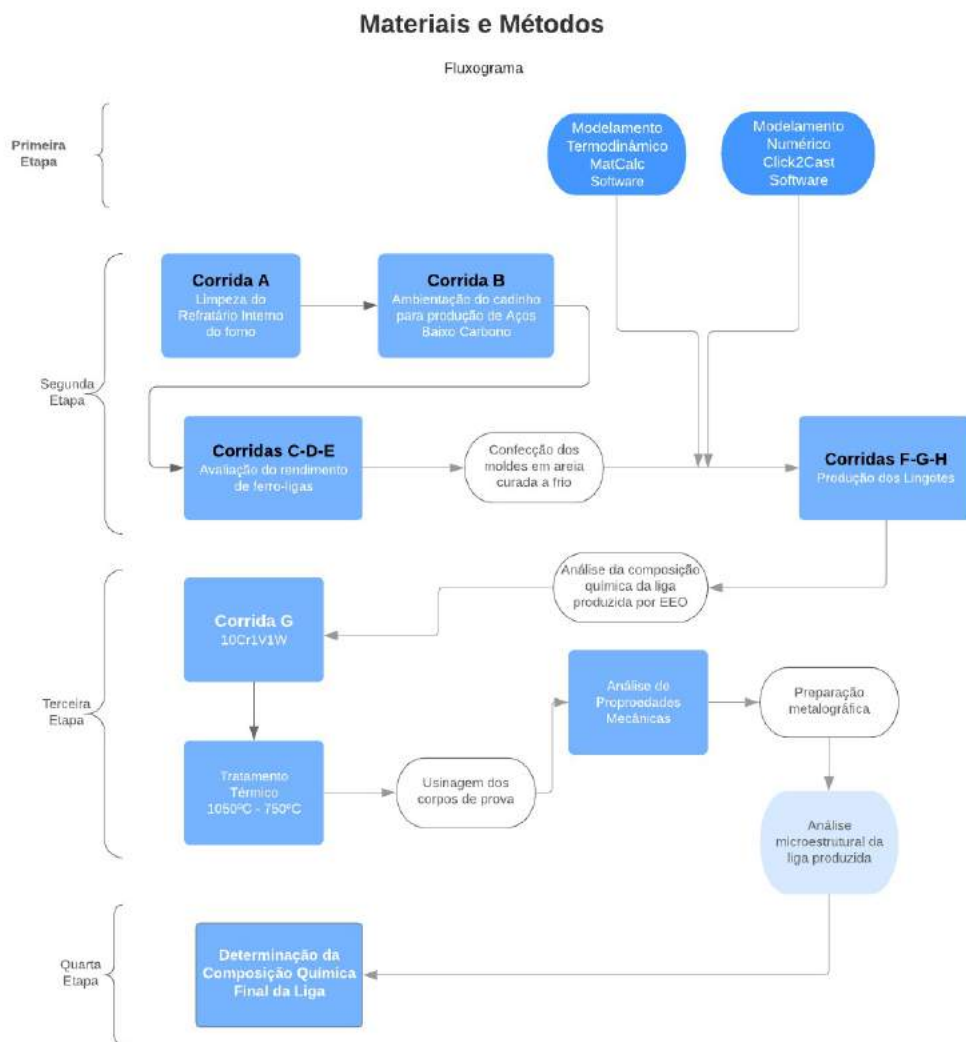
Esta pesquisa foi realizada no Laboratório de Fundição do Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O planejamento e execução do projeto de pesquisa dividiu-se nas seguintes etapas descritas abaixo e representadas no fluxograma da Figura 6.1

- 1ª Etapa: Modelamento termodinâmico e numérico;
- 2ª Etapa: Produção do lingote em escala reduzida: Prática de Fusão e Solidificação;
- 3ª Etapa: Tratamento térmico e análise das propriedades mecânicas e microestrutural da liga;
- 4ª Etapa: Remodelamento termodinâmico - Determinação da composição química final.

As simulações termodinâmicas mencionadas na 1ª Etapa e 4ª Etapa, foram realizadas no software MatCalc® versão 6.01 (rel 1.003), software escrito por Ernst Kozeschnik (Vienna University of Technology, Austria; Graz University of Technology, Austria; Materials Center Leoben Forschungsgesellschaft, Austria).

O software MatCalc® é um programa baseado no método CALPHAD, que consiste em expressar a energia livre de Gibbs de sistemas multicomponentes por meio de equações algébricas em função da pressão, da temperatura e da composição química. Os modelos numéricos representam a estabilidade termodinâmica das diferentes fases envolvidas no processo, devido a minimização da energia livre de Gibbs (cálculo do equilíbrio) das fases constituintes do sistema multicomponente. As simulações numéricas mencionadas na 1ª Etapa foram realizadas no software Click2Cast®

Figura 6.1: Fluxograma das etapas experimentais



Fonte: Autor

## 6.1 Modelamento termodinâmico e numérico

### Objetivos da Etapa

- Determinação da composição química baseadas em cálculos de equilíbrio termodinâmico das fases constituintes vs. temperatura;
- Determinação da janela de tratamento térmico através de dados de equilíbrio termodinâmico das fases constituintes vs. temperatura;
- Projeto de lingoteira em escala reduzida para aços fundidos, via simulação numérica.

### Detalhamento da Etapa

Para a avaliação de fases constituintes nas condições de equilíbrio em diferentes temperaturas usou-se a base de dados `mc.x.FeAlCCrMnMoNNbSiVW.tdb`, exemplo de livre acesso do programa. A base de dados apresenta os seguintes elementos e fases constituintes:

Elementos disponíveis: Fe, Al, C, Cr, Mn, Mo, N, Nb, Si, V, W.

Fases constituintes disponíveis:

- Matriz: FCC A1 (Austenita) - BCC A2 (Ferrita);
- Intermetálico: Laves;
- Carbonetos: Fe<sub>3</sub>C - M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> - M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> - NbC;
- Nitretos: AlN - VN - Z.

Para as análises das fases constituintes em equilíbrio aplicou-se a rotina “*Stepped Equilibrium Calculations*” (SEC), que calcula as fases presentes em equilíbrio em diferentes intervalos de temperatura. Para as simulações SEC apresentadas na 1ª Etapa e 4ª Etapa as condições de contorno utilizadas foram:

- Temperatura inicial: 1500°C;
- Temperatura final: 400°C;
- Intervalo de temperatura para SEC: 5°C.

Para a determinação da composição química, para o desenvolvimento da nova liga resistente à fluência, devido ao melhor controle sobre o fenômeno de precipitação do nitreto Z. Cálculos de equilíbrio termodinâmicos foram realizados para o estudo das fases constituintes e determinação da janela de tratamento térmico, avaliaram-se as simulações termodinâmicas das composições descritas na Tabela 6.1, que apresenta como referência a composição C12A - ASTM217 e os diferentes sistemas com diferentes teores de vanádio representados na tabela pela abreviatura (LFNX, x:1,2,3 ...)

Devido às diferentes condições de cinética de precipitação das fases constituintes das composições conforme a Tabela 6.1, definiu-se dois estágios distintos para a realização das



Tabela 6.1: Composição química dos sistemas multicomponentes (% em massa)

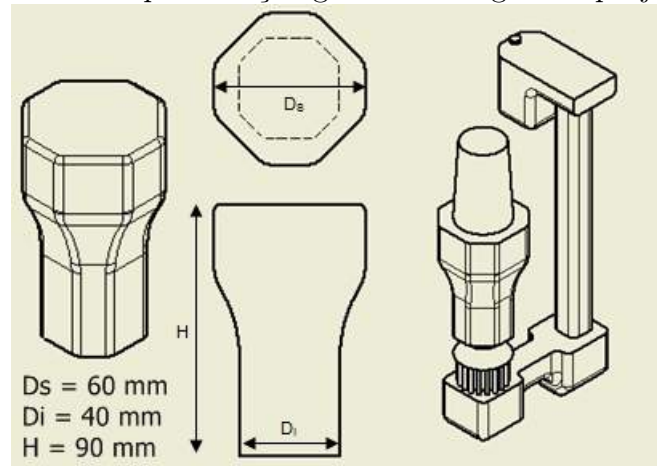
	C	Cr	Mn	Mo	N	Nb	Si	V	W
C12A	0,1	9,0	0,45	1,0	0,05	0,08	0,35	0,2	-
LFN1	0,1	9,0	0,45	-	0,05	-	0,35	0,2	1,0
LFN2	0,1	9,0	0,45	-	0,05	-	0,35	0,4	1,0
LFN3	0,1	9,0	0,45	-	0,05	-	0,35	0,6	1,0
LFN4	0,1	9,0	0,45	-	0,05	-	0,35	0,8	1,0
LFN5	0,1	9,0	0,45	-	0,05	-	0,35	1,0	1,0

Fonte: Autor

simulações: Estágio Temperado e Revenido (ETR), condição microestrutural inicial do aço quando submetido às condições de operação e o Estágio após Envelhecimento Térmico (EET), condição após envelhecimento e evolução das fases após a aplicação em serviço. As fases consideradas para a simulação no estágio ETR foram aquelas reportadas na literatura como fases de rápida cinética de precipitação e para o estágio EET tanto as fases com rápida cinética de precipitação ou lenta cinética de precipitação foram consideradas.

Para o projeto da lingoteira em escala reduzida para aços, ilustrada na Figura 6.2, em coerência com parâmetros geométricos de lingote da patente US 3254867, a simulação numérica com uso do software Click2Cast®, foi utilizada como ferramenta para o dimensionamento e estudo da solidificação. Considerou-se na simulação o uso de materiais de fácil acesso no mercado de fundição, tais como areia cura-frio, para estruturar o corpo da lingoteira, e luvas exotérmicas, para desempenhar a função de cabeça quente.

Figura 6.2: Representação gráfica da lingoteira projetada



Fonte: Autor

## 6.2 Produção do lingote em escala reduzida: Prática de Fusão e Solidificação

Com o propósito de produção e caracterização de um aço fundido com composição química similar a composição dos sistemas multicomponentes mostrados na Tabela 6.1, desenvolveu-se a 2ª Etapa.

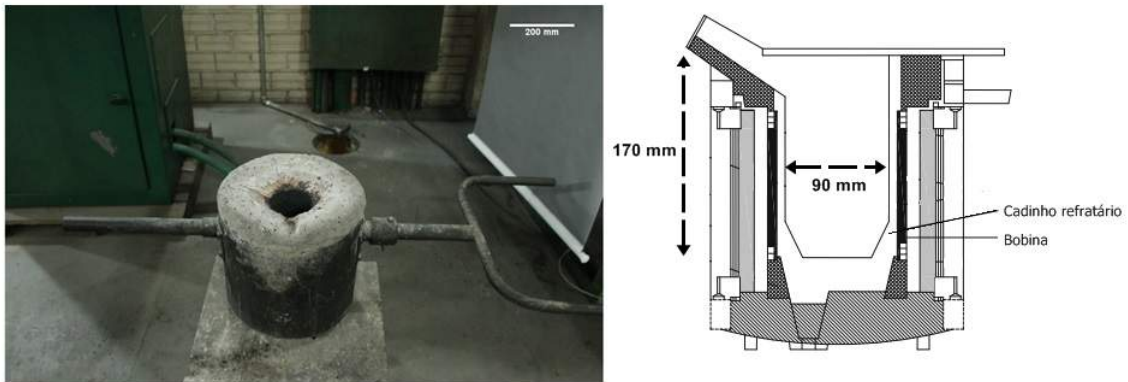
### Objetivos da Etapa

- Determinação de cálculo de carga e sequência de carregamento para fusão em forno de indução convencional;
- Desenvolvimento de lingoteira em escala reduzida para aços fundidos;
- Etapas de refino para fusão em forno de indução convencional: desoxidação e adição de elementos de liga.

### Detalhamento da Etapa

As etapas de fusão foram realizadas em forno de indução, Inductotherm® de 25 kVA e 9,0 kHz, com cadinho de capacidade de 1 litro (D=90mm - H=170 mm), ilustrado na Figura 6.3

Figura 6.3: Forno de indução Inductotherm® do LAFUN-UFRGS



Fonte: Autor

Para as práticas de fusão e produção final do lingote de aço ligado ao Cr-W-V, resistente à fluência foram realizadas uma sequência de corridas desde a limpeza do refratário interno do forno, avaliação das perdas de fusão dos ligantes adicionados na carga em aços médio-carbono e baixo carbono, determinação da sequência de carregamento do forno e práticas de desoxidação, a fim de se obter o aço fundido com a composição química desejada, no caso o LFN5. As sequência das corridas realizadas estão descritas a seguir.

**Corrida A: Corrida para limpeza do refratário interno do forno**

- Carga Base: Ferro-gusa;
- Procedimento: Fusão completa da carga de ferro-gusa para retirada de impurezas do interior do forno e limpeza do refratário.

**Corrida B: Ambientação do cadinho para produção de aço baixo carbono**

- Carga Base: SAE 1045;
- Procedimento: Fusão completa da carga para adequar o refratário do forno para cargas com baixos teores de carbono e remoção/dissolução de algum vestígio da corrida com ferro-gusa.

**Corrida C: Avaliação do rendimento de ferro-ligas**

- Carga Base: SAE 1045; Ferro Cromo Baixo Carbono; Ferro-Vanádio ;
- Procedimento: Fusão completa da carga de aço SAE 1045 e adição das ferro-ligas no metal líquido para posterior determinação do rendimento dos ligantes através de análise de Espectroscopia de Emissão Óptica (EEO).

**Corrida D: Avaliação do rendimento das ferro-ligas e W**

- Carga Base: SAE 1008; Tungstênio; Ferro-Cromo Baixo Carbono - (FeCr-BC); Ferro-Vanádio - (Fe-V);
- Procedimento: Carregamento do forno com carga fria de SAE 1008, Tungstênio e FeCr-BC, após fusão completa da carga fria realizou-se a desoxidação do banho metálico com 0,1% Alumínio, adição do Fe-V, após dissolução do Fe-V realizou-se desoxidação final com 0,3% de Ca-Si e vazamento da carga próxima a 1600°C, análise da composição química do aço via EEO

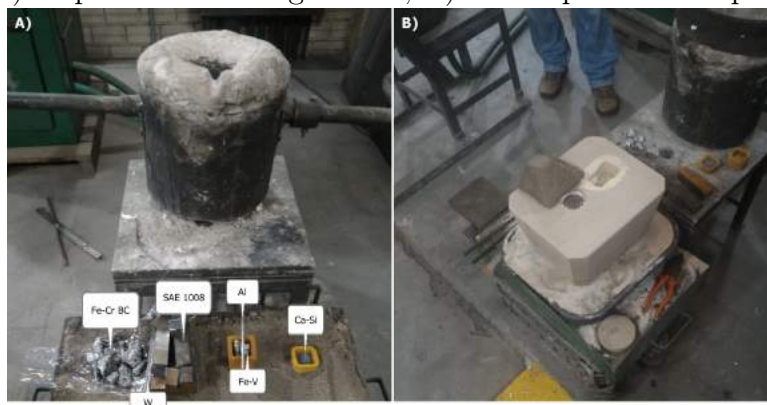
**Corrida E: Avaliação do rendimento das ferro-ligas e W - (Réplica)**

- Carga Base: SAE 1008; Tungstênio; Ferro-Cromo Baixo Carbono - (FeCr - BC); Ferro-Vanádio - (Fe-V);
- Procedimento: Carregamento do forno com carga fria de SAE 1008, Tungstênio e FeCr-BC, após a fusão completa da carga fria realizou-se a desoxidação do banho metálico com 0,1% (em massa) Alumínio, adição do Fe-V, após dissolução do Fe-V realizou-se desoxidação final com 0,3% (em massa) de Ca-Si e vazamento da carga próxima a 1600°C, análise da composição química do aço via EEO.

**Corrida F: Produção do lingote I - Elaboração do aço LFN5**

- Carga Base: SAE 1008; Tungstênio; Ferro Cromo Baixo Carbono - (FeCr - BC); Ferro Vanádio - (Fe-V); - (Figura 6.2)
- Procedimento: Carregamento do forno com carga fria de SAE 1008, tungstênio metálico e FeCr-BC, após a carga fria fundir completamente realizou-se a desoxidação com 0,1% (em massa) de Alumínio, adição de Fe-V, após dissolução do Fe-V realizou-se desoxidação final com 0,3% (em massa) de Ca-Si e vazamento da carga próxima a 1610°C, análise da composição química do aço via EEO.  
A Figura 6.4 apresenta a sequência de carregamento do forno e molde pronto para vazamento na área de fusão do laboratório.

Figura 6.4: A) Sequência de carregamento; B) Molde posicionado para o vazamento



Fonte: Autor

**Corrida G: Produção do lingote II - Elaboração do aço LFN5**

- Carga Base: SAE 1008; Tungstênio; Retorno de carga da corrida E ; Ferro Cromo Baixo Carbono - (FeCr - BC); Ferro Vanádio - (Fe-V);
- Procedimento: Carregamento do forno com carga fria de SAE 1008, retorno da corrida E, Tungstênio metálico e FeCr-BC, após a carga fria fundir completamente realizou-se a desoxidação com 0,1% de Alumínio e adição do Fe-V, após dissolução do Fe-V realizou-se a desoxidação final com 0,15% de Ca-Si e vazamento da carga próxima a 1630°C, análise da composição química do aço via EEO.

**Corrida H: Produção do lingote III - Elaboração do aço LFN5**

- Carga Base: SAE 1008; Tungstênio, Retorno de carga da corrida E; Ferro Cromo Baixo Carbono - (FeCr - BC); Ferro Vanádio - (Fe-V).
- Procedimento: Carregamento do forno com carga fria de SAE 1008, tungstênio, retorno da 2ª tentativa de produção e FeCr-BC, após a fusão completa da carga fria realizou-se a desoxidação do banho metálico com 0,1% de Alumínio e adição do Fe-V, após a dissolução do Fe-V realizou-se a desoxidação final com 0,15% de Ca-Si e vazamento da carga próxima a 1590°C, análise da composição química do aço via EEO.

A Figura 6.5, Figura 6.6 e Figura 6.7 na sequência ilustram as operações realizadas na prática de fusão para a produção dos lingotes, sendo as representações do processo de adição de ligantes no banho metálico, a medição da temperatura do banho metálico com pirômetro de imersão, operação de basculamento do forno.

Figura 6.5: Prática de Fusão: Adição de Ferro-ligas



Fonte: Autor

Figura 6.6: Prática de Fusão: Medição de temperatura



Fonte: Autor

Figura 6.7: Prática de Fusão: Basculamento e raspagem do forno



Fonte: Autor

### 6.3 Tratamento térmico e análise das propriedades mecânicas e microestrutural da liga

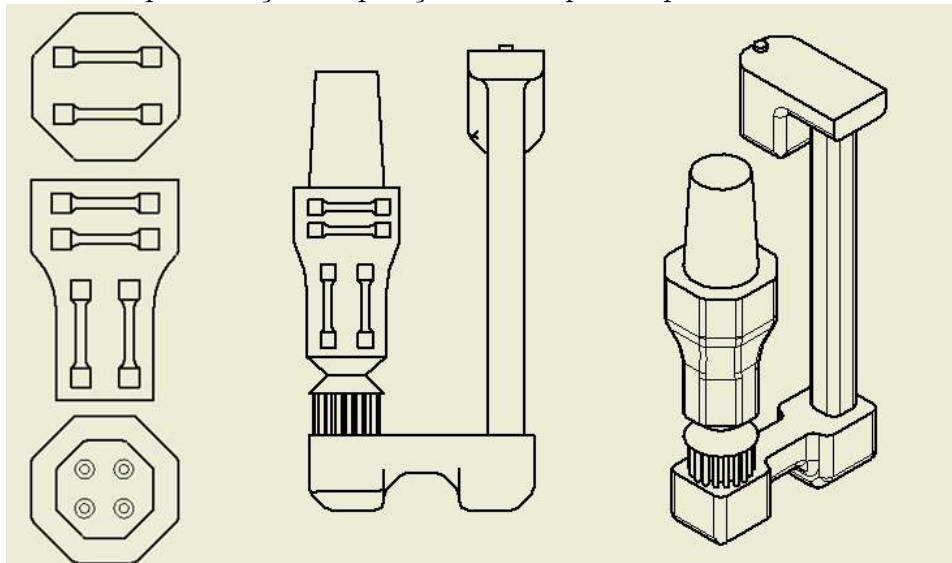
#### Objetivos da Etapa

- Tratamento térmico de têmpera e revenimento da liga produzida;
- Análise das propriedades mecânicas da liga produzida;
- Análise microestrutural da liga produzida.

#### Detalhamento da Etapa

- **Tratamento térmico:** Realizou-se tratamento térmico de austenitização a 1050°C por 2 h, temperatura dentro do campo austenítico determinado pela simulação do software MatCalc® e de acordo com a norma ASTM A217 em forno mufla com atmosfera inerte de nitrogênio gasoso, na sequência o lingote foi temperado em óleo e depois realizado tratamento térmico de duplo revenimento a 750°C por 3h.
- **Análise de propriedades mecânicas da liga:** Partindo do lingote temperado e revenido usinou-se 8 corpos de prova de tração, retirados do lingote conforme ilustrado na Figura 6.8, de acordo com a norma ASTM A370, escala reduzida - 4mm de diâmetro e 20 mm de comprimento útil, para análise das propriedades mecânicas. Os ensaios de tração foram realizados na máquina EMIC DL-500B com capacidade de 2000 kgf, faixa de velocidade 0,02 a 500 mm/min.

Figura 6.8: Representação da posição dos corpos de provas usinados do lingote



Fonte: Autor



- **Análise microestrutural da liga:** Dos corpos de provas ensaiados seccionou-se da parte superior as amostras para embutimento a quente e preparação metalográfica de acordo com procedimento da norma ASTM E3-11, revelação da microestrutura com reagente água régia, solução de HNO<sub>3</sub> e HCl [1:3] e análise de imagens em microscópio óptico da marca Olympus, modelo BX60M.

## 6.4 Remodelamento termodinâmico: Determinação da composição química final

### Objetivos da Etapa

Adequar a composição química final da liga a ser produzida, baseada em cálculos de equilíbrio termodinâmicos das fases constituintes vs. temperatura, diagrama de Schaeffler modificado e relação empírica para Cr equivalente.

### Detalhamento da Etapa

Após a análise microestrutural da liga produzida em escala laboratorial, realizou-se um novo modelamento termodinâmico, que determinou uma nova composição química final baseada novamente nos diagramas de equilíbrio e no diagrama de Schaeffler modificado para futura obtenção de uma liga totalmente martensítica.

# Capítulo 7

## Resultados e Discussão

Nesta seção será apresentado e discutido os resultados obtidos em cada uma das etapas descritas anteriormente. Os resultados estão organizados em seções referentes a cada uma das etapas do processo.

### 7.1 Modelamento termodinâmico e numérico

#### 7.1.1 Modelamento termodinâmico

As propriedades mecânicas durante serviço (envelhecimento térmico de longo prazo) nos aços de 9-12%Cr são fortemente dependentes da evolução das fases constituintes destes aços. Dados experimentais sobre fases de equilíbrio em temperaturas específicas podem não ser possíveis de serem obtidas em condições laboratoriais, desde que num intervalo tempo razoável não seja possível atingir o equilíbrio termodinâmico. Assim, modelos preditivos sobre o comportamento de carbonetos e fases intermetálicas durante a temperatura e envelhecimento podem ser uma ferramenta útil para estimar a vida útil restante dos componentes. No método CALPHAD, as propriedades de um sistema em equilíbrio termodinâmico são avaliadas modelando a dependência da temperatura e composição química dos sistemas através da energia de Gibbs das fases individuais. Os estados de equilíbrio do sistema são calculados através da minimização da sua energia livre de Gibbs, apresentando as fases presentes em diferentes temperaturas. (DANON C.A., SERVANT c.; 2005)

Os diagramas de equilíbrio de fases em função da temperatura para as simulações termodinâmicas nos distintos estágios de precipitação Estágio Temperado e Revenido(ETR), Figura 7.1 e o Estágio de Envelhecimento Térmico(EET) Figura 7.2 serão apresentados nas subseções a seguir para discussão sobre a evolução microestrutural das composições avaliadas. As fases consideradas em cada estágio das simulações e a cinética de precipitação estão resumidas na Tabela 7.1.

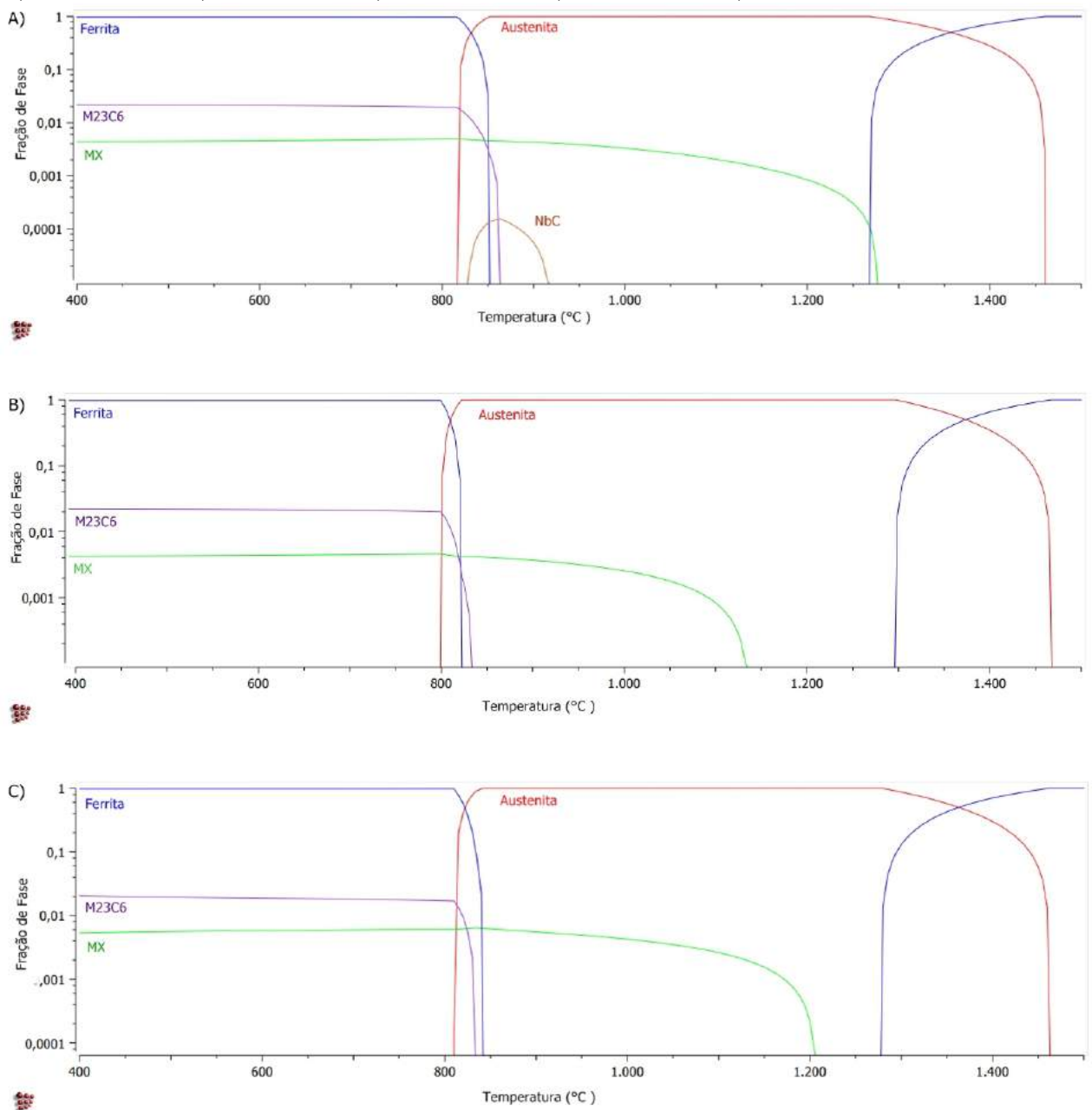


Tabela 7.1: Fases consideradas nos diferentes estágios de precipitação

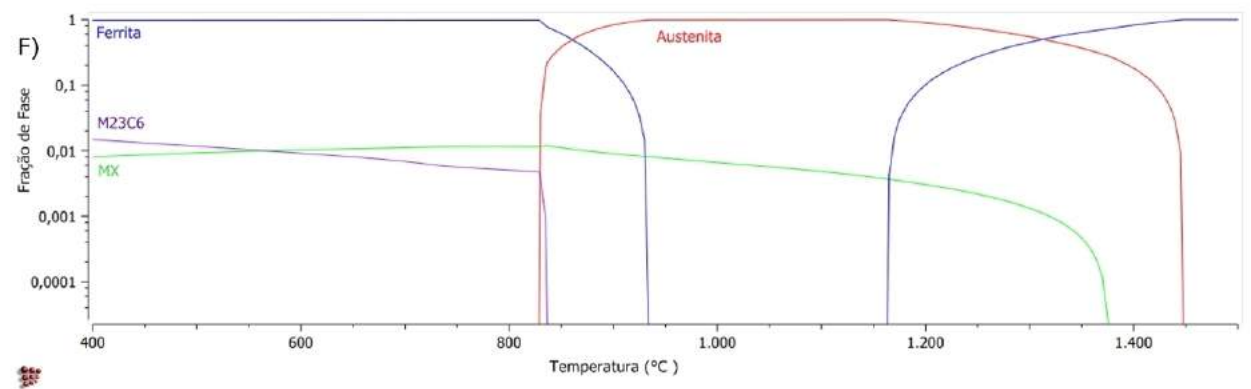
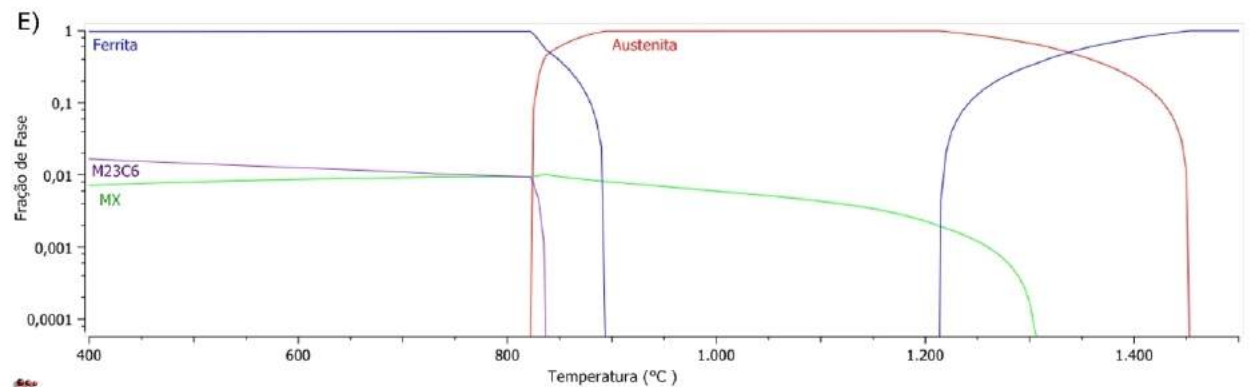
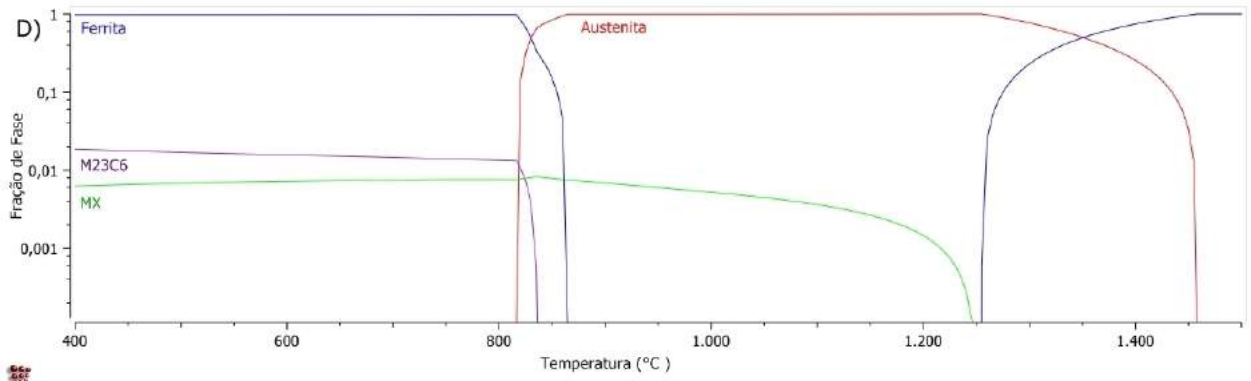
Fases	Cinética de precipitação	ETR	EET
M23C6	Rápida	Presente	Presente
MX	Rápida	Presente	Presente
Laves	Lenta	Ausente	Presente
Z	Lenta	Ausente	Presente

Fonte: Autor

Figura 7.1: Diagramas de Fração de Fase x Temperatura para os sistemas A) C12A-ETR; B) LFN1-ETR; C) LFN2-ETR; D) LNF3-ETR; E) LNF4-ETR; F) LNF5-ETR

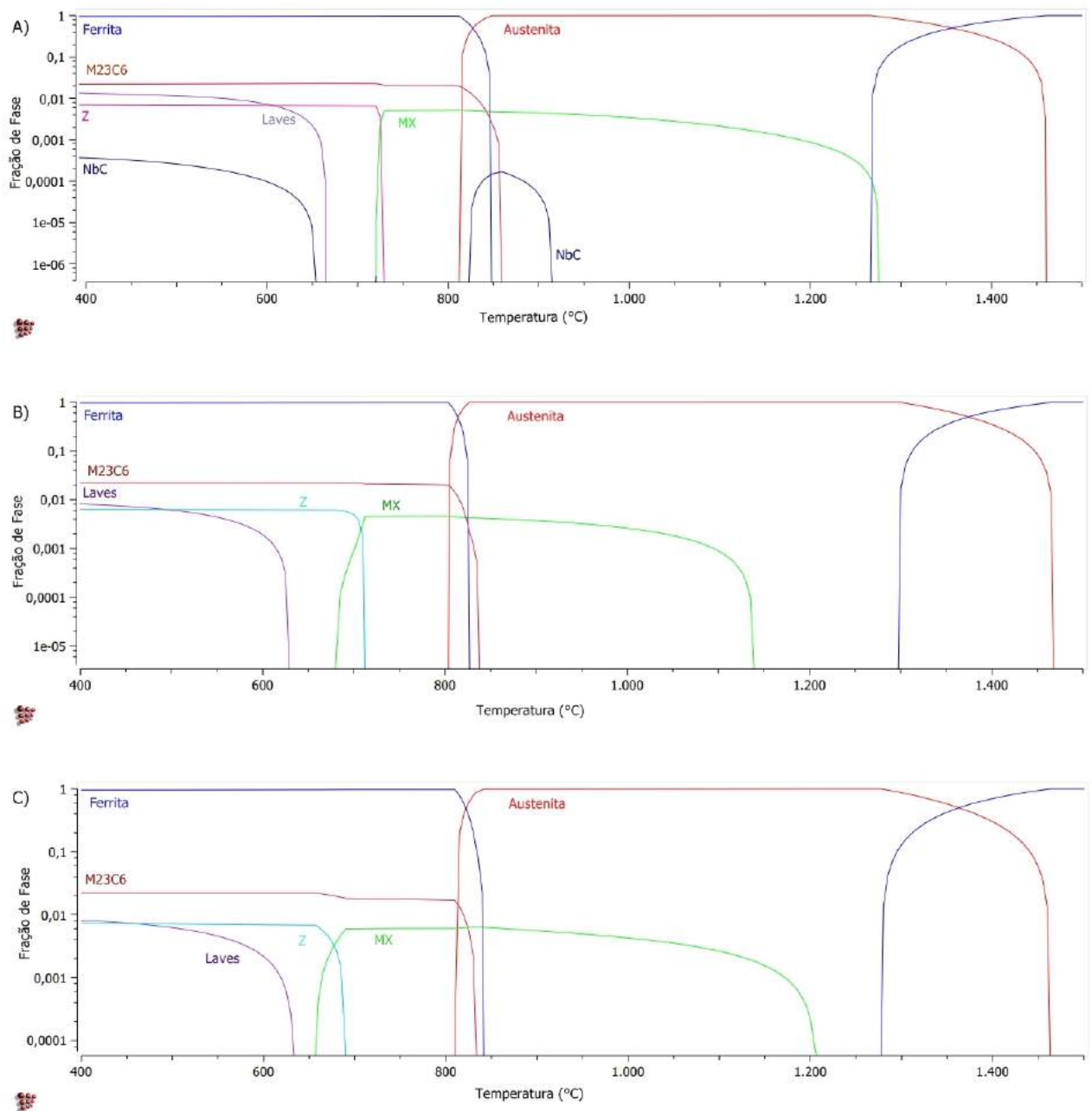


Fonte: Autor

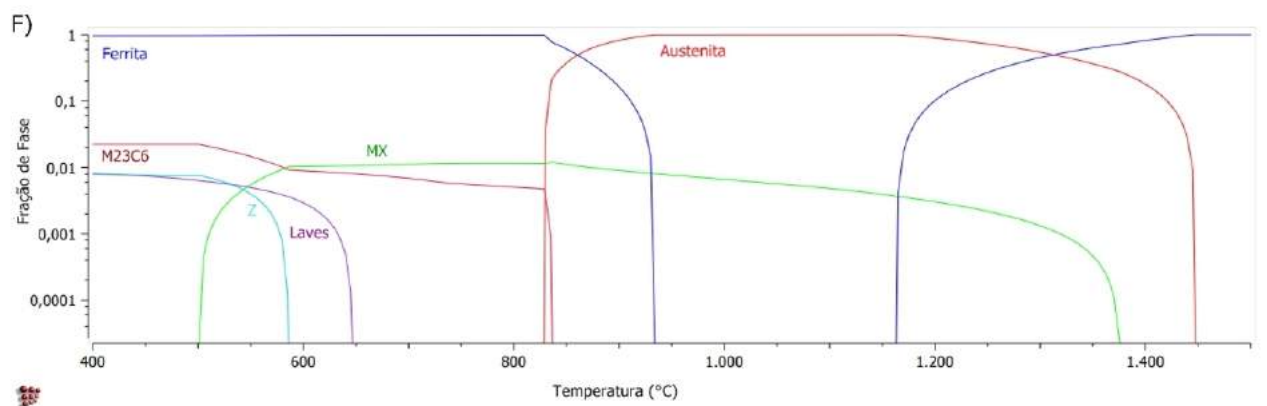
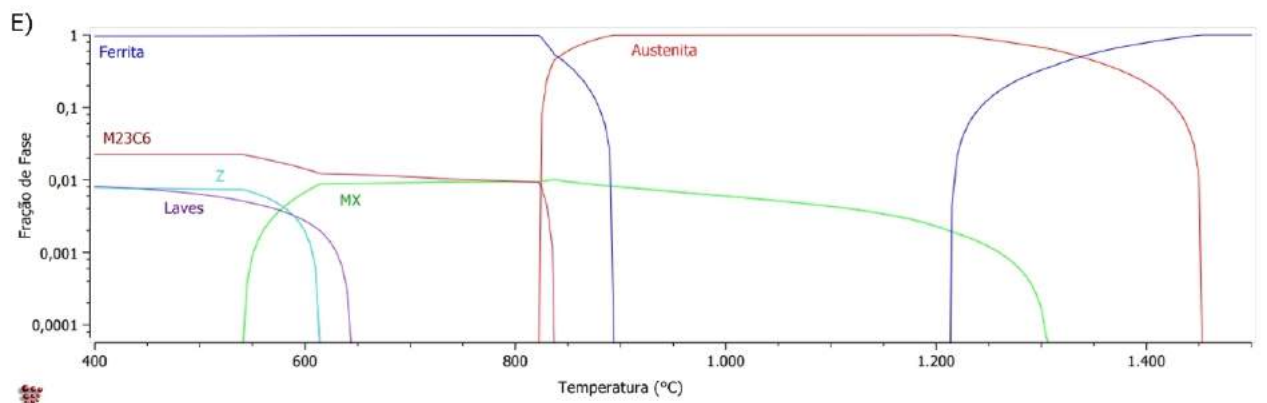
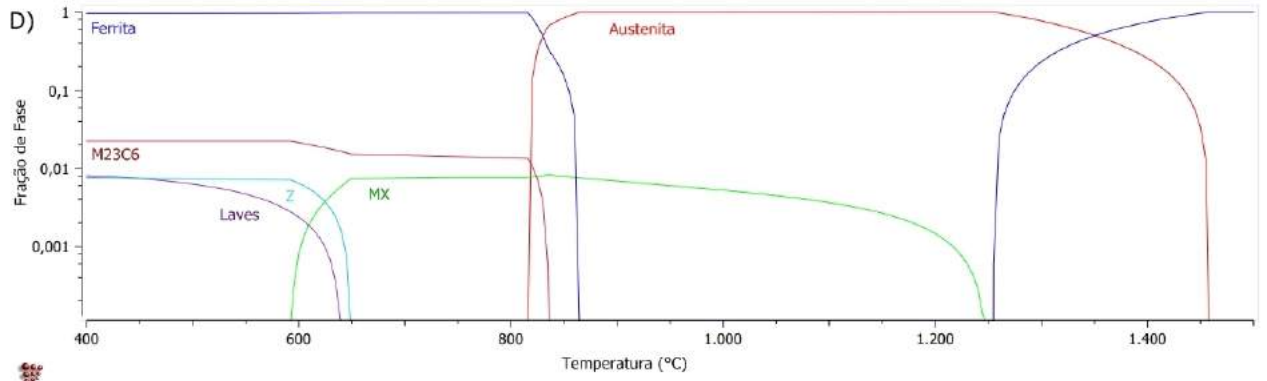


Fonte: Autor

Figura 7.2: Diagramas de Fração de Fase x Temperatura para os sistemas A) C12A-EET; B) LFN1-EET; C) LFN2-EET D) LNF3-EET; E) LNF4-EET; F) LNF5-EET



Fonte: Autor



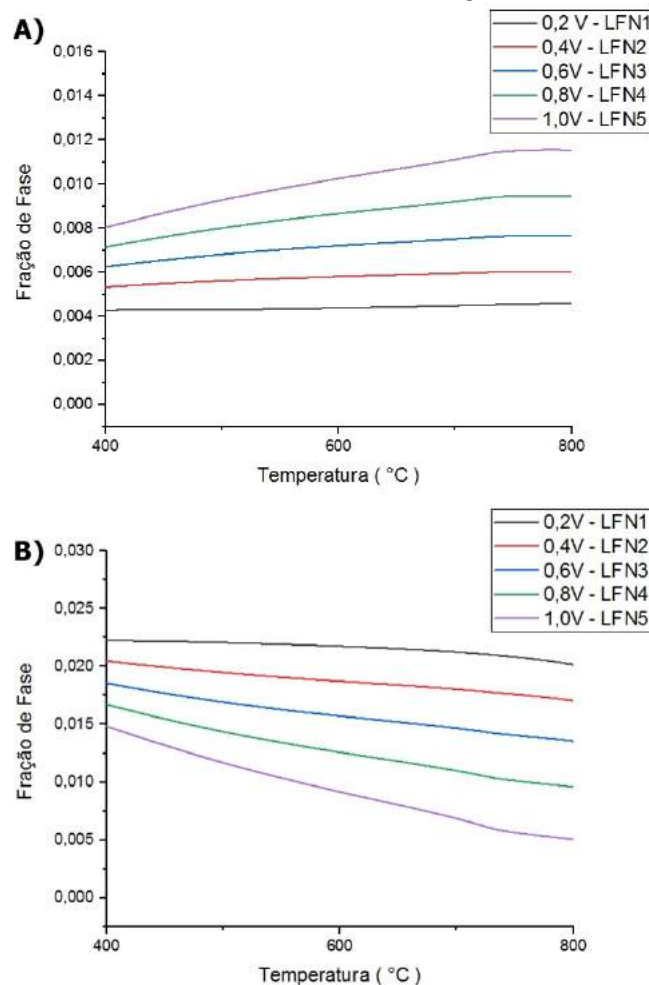
Fonte: Autor

### Carbonitreto MX e carboneto M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>: Frações de fase e coalescimento

A resistência à fluência dos aços ferríticos/martensíticos com altos teores de Cromo é obtida através de uma microestrutura favorável com dispersão fina de precipitados aliada ao endurecimento via solução sólida. Estes aços apresentam uma matriz martensítica temperada com alta densidade de discordâncias, carbonitreto tipo MX (M:Nb/V, X:C/N), carbonetos M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (M:Cr majoritário) precipitados e átomos de Molibdênio e Tungstênio para o endurecimento via solução sólida. Os precipitados ancoram os movimentos das discordâncias e retardam a movimentação das interfaces durante o envelhecimento, que leva ao aumento da vida em fluência do material. (ABE F., *et al.*, 2007)

Os dados da simulação termodinâmica mostrados nas Figura 7.1B à 7.1F mostram que o aumento gradativo no teor de Vanádio nos sistemas multicomponentes propostos, resulta em um aumento na fração de fase dos carbonitreto do tipo MX e redução na fração de fase dos carbonetos M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> conforme ilustrado na Figura 7.3, favorecendo a precipitação dos carbonitreto estáveis em comparação aos carbonetos de Cromo.

Figura 7.3: A) Aumento na fração de fase dos carbonitreto do tipo MX em função do aumento do teor de vanádio presente na liga; B) Redução na fração de fase dos carbonetos M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> em função do aumento do teor de vanádio na liga.

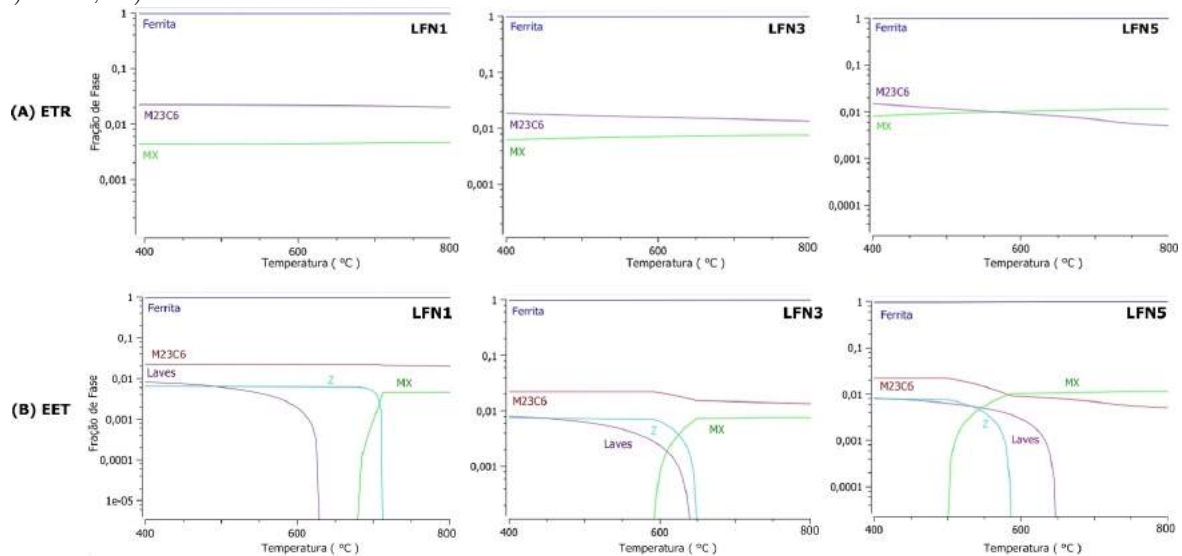


Fonte: Autor

Devido a uma maior quantidade de fase MX estável termicamente, que atua como barreira para a movimentação de interfaces após o envelhecimento, e pela redução da fração de fase  $M_{23}C_6$ , os dados de equilíbrio termodinâmico indicam uma tendência de formação de uma microestrutura favorável para o aumento da resistência à fluência. A diminuição da presença do carboneto  $M_{23}C_6$  é benéfica, pois o mesmo não apresenta boa estabilidade térmica e, portanto, coalesce. Desta forma não atua como barreira efetiva para movimentação de interfaces durante o crescimento dos subgrãos (TAN, *L. et al.*, 2015).

A análise dos valores de fração de fases nos diferentes estágios simulados mostra que apenas a fase MX apresenta uma mudança drástica entre faixa de temperatura de 400°C - 800°C, conforme ilustrado na 7.4. A justificativa para essa alteração, no valor da fração de fase, é a nucleação e crescimento da fase Z, termodinamicamente mais estável nos aços 9-12% Cr resistentes ao calor. Sua nucleação ocorre na interface com os nitretos estáveis em toda faixa de temperaturas no estágio ETR (CIPOLLA, *L. et al.*, 2010).

Figura 7.4: Comparativo entre as fases constituintes em equilíbrio nos diferentes estágios: A) ETR; B) EET



Fonte: Autor

Os valores de fração de fase para os carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  não apresentam alterações significativas quando comparados os diferentes estágios (ETR e EET). Entretanto, como já foi reportado na literatura, por meio de simulação termodinâmica e resultados experimentais, há influência dos elementos de liga V e W sobre o coalescimento do carboneto de Cromo. A taxa de coalescimento na matriz ferrítica diminui com a adição de V e W, uma vez que estes elementos de liga alteram o coeficiente de difusão do Cr na matriz. Em maiores intervalos de tempo de envelhecimento, o teor de V no carboneto aumenta e substitui os átomos de Fe e W, desta maneira desempenha um papel fundamental no controle do coalescimento desta fase (RAVIKIRANA, *et al.*, 2014; XU, Y., *et al.*, 2016). A composição química LFN5 teoricamente apresenta menores taxas de coalescimento, já que possui o maior teor de V entre as composições simuladas.

### Precipitação durante a exposição a longo prazo e a alta temperatura

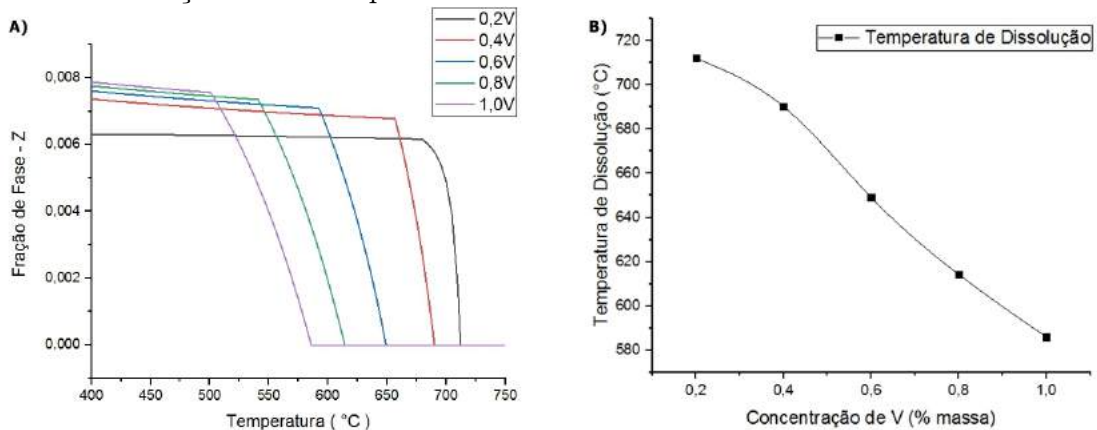
Além dos carbonetos M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> e dos carbonitretos MX, existem outros dois precipitados não presentes na microestrutura inicial dos aços: a fase Laves e fase Z. Ambas precipitam durante a exposição a maiores intervalos de tempo nas temperaturas de operação. Os diagramas de frações de fases no estágio EET, diferentemente do estágio ETR, preveem a existência destas novas fases.

Quanto ao efeito da fase Z sobre a integridade das propriedades mecânicas, a temperaturas elevadas, a precipitação da fase Z é prejudicial. A mesma ao precipitar às custas de uma fração dos precipitados MX benéficos, leva ao desaparecimento parcial ou total desses precipitados e a supressão do endurecimento desta fração de MX na microestrutura dos aços alto cromo resistentes à fluência (YAN, W., *et al.*, 2013).

### Modelagem termodinâmica para controle da precipitação da fase-Z

Os resultados das simulações termodinâmicas dos sistemas multicomponentes sugerem que a composição proposta LFN5, extrapolando os valores usuais para o percentual em massa de vanádio na liga, indicam que a liga proposta apresentará uma maior estabilidade microestrutural uma vez que os resultados indicam uma redução no intervalo de precipitação da fase no Z no estágio EET, conforme ilustrado na Figura 7.5.

Figura 7.5: A) Fração de fase do nitreto Z para diferentes teores de vanádio; B) Temperatura de dissolução da fase Z para diferentes teores de vanádio



Fonte: Autor

Nesta etapa de modelagem termodinâmica optou-se por remover dos sistemas multicomponentes o Nióbio uma vez que o mesmo é reportado na literatura como um facilitador para a cinética de precipitação do nitreto Z. (DANIELSEN, H. K., 2016; CIPOLLA, L. *et al.*, 2010). Desta forma sua ausência na composição química da liga a ser produzida, é mais uma maneira de controle para a prevenção de uma futura precipitação da fase Z durante o envelhecimento.

Para composições de sistemas multicomponentes com teores de Vanádio acima de 0,6% em massa, as simulações não indicam a presença do nitreto Z, na faixa de temperatura de trabalho das usinas geradoras de energia USC. Indicando que o fenômeno de reversão



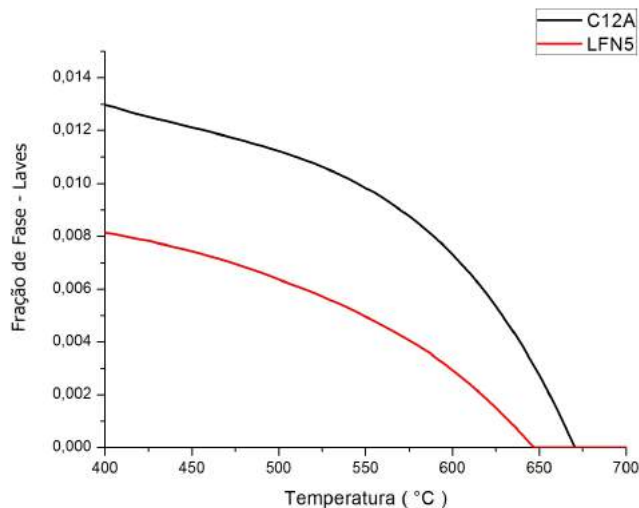
do carbonitreto MX em nitreto Z não é termodinamicamente previsto. Então assim não comprometendo a resistência à fluência da liga proposta.

### Intermetálico Laves

A fase de Laves é um precipitado intermetálico  $[(Fe,Cr)_2(Mo,W)]$  presente nos aços resistentes ao calor após longos períodos de envelhecimento entre 500-700°C. Apresentam-se como grandes partículas retangulares com uma interface coerente com os limites de grão e subgrãos na matriz martensítica (interface de nucleação) e geralmente é indesejável, portanto, deve-se evitá-la. Sua presença afeta as propriedades mecânicas do material, uma vez que sua formação consome o W dissolvido na matriz, o que reduz o efeito de endurecimento via solução sólida. Também devido sua precipitação, a temperatura de transição dúctil-frágil desloca-se para direita e a energia de impacto diminui (XIA,Z.N., *et al.*, 2015). Desta maneira, entende-se que os valores da fração de fases devem ser minimizados/controlados, pois sua formação é inevitável.

A substituição do Molibdênio, 1% em massa na composição da química do aço C12A - ASTM A217, por Tungstênio, 1% em massa na composição química do sistema multicomponente, levou a uma redução da quantidade de fase Laves prevista nas simulações de equilíbrio termodinâmico, conforme ilustrado na Figura 7.6.

Figura 7.6: Comparativo entre Fração de Fase do intermetálico Laves para os sistemas multicomponentes



Fonte: Autor

## 7.1.2 Modelamento Numérico

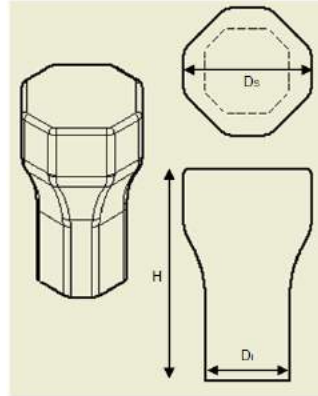
### Dimensionamento da lingoteira

Para o dimensionamento da lingoteira em escala reduzida, foi projetado um lingote, representado na Figura 7.7, com dimensões:  $D_S = 60$  mm,  $D_I = 40$  mm,  $H = 90$  mm e conicidade



positiva, para padrão de solidificação em V, de acordo com as relações geométricas sugeridas pela patente US3254867. Apresentando razão entre  $H/D_m$  igual a 1,8 valor mínimo sugerido pela patente ( $1,8 < H/D_m < 2,15$ ).

Figura 7.7: Representação gráfica do lingote



Fonte: Autor

### Parâmetros de simulação

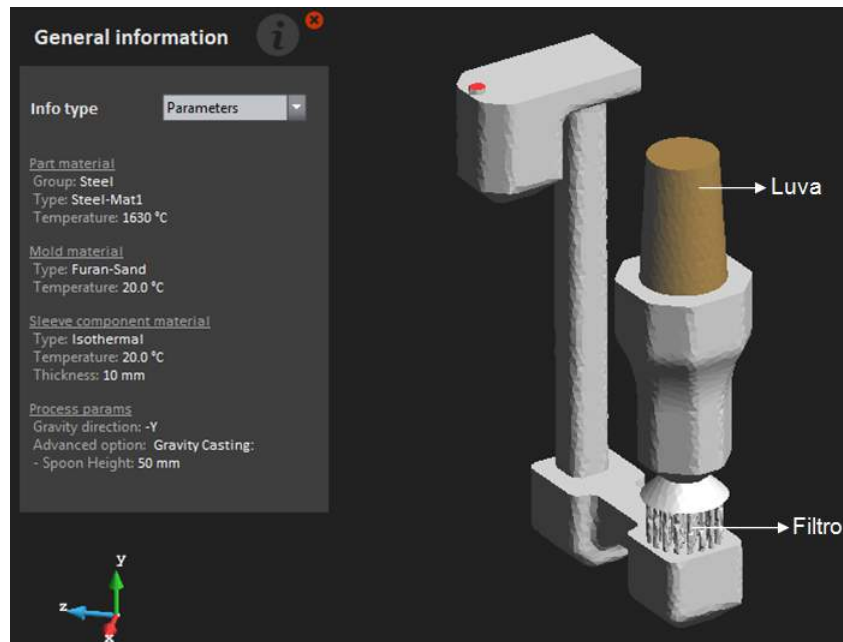
Considerou-se a utilização de filtro cerâmico na parte inferior do lingote para controle efetivo de inclusões de escórias oriundas do basculamento do forno e obtenção de fluxo laminar ascendente. Já para a cabeça quente, considerou-se a utilização de luvas exotérmicas para o direcionamento da frente de solidificação, em concordância com o método dos módulos parciais de Wlodawer (WLODAWER, R., 1966).

Para a simulação utilizou-se os valores de referência da liga C12A adicionados ao banco de dados do programa (Steel-Mat1). Os parâmetros referentes ao corpo do molde em areia cura frio (resina furânica) e luva isotérmica tratam-se de valores fixos do banco de dados do software, o conjunto simulado está representado na Figura 7.8.

### Preenchimento da lingoteira

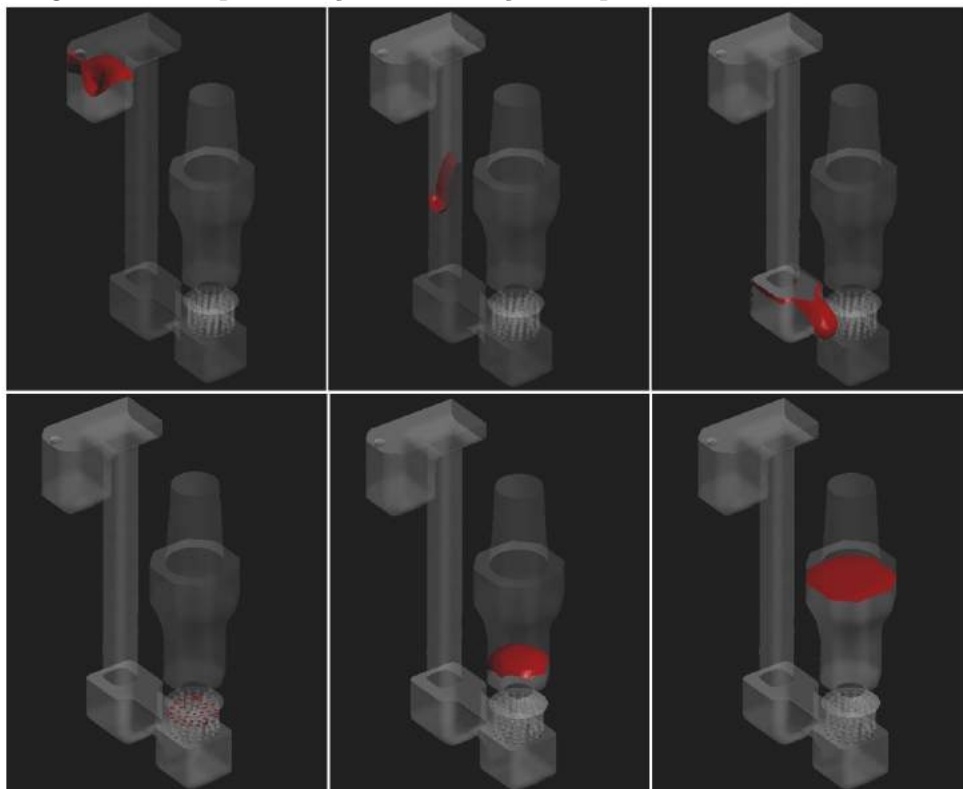
Os resultados apresentados pelo software indicam que o correto dimensionamento de bacias e canais de alimentação levou ao preenchimento com baixa turbulência, evitando a quebra do filme de óxidos e prevenindo a geração de inclusões. O posicionamento do filtro cerâmico na parte inferior do lingote colabora para a homogeneidade do fluxo e controle da taxa de preenchimento, conforme ilustrado na Figura 7.9.

Figura 7.8: Representação gráfica do modelo projetado e descrição dos parâmetros de simulação.



Fonte: Autor

Figura 7.9: Representação da evolução de preenchimento do molde.



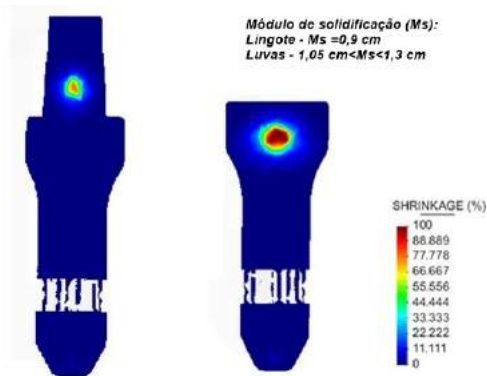
Fonte: Autor

### Solidificação e Resfriamento

O modelo avaliado apresentou um padrão de solidificação em V devido à conicidade positiva e influência da cabeça quente, desta forma resulta em um lingote ausente de poro-

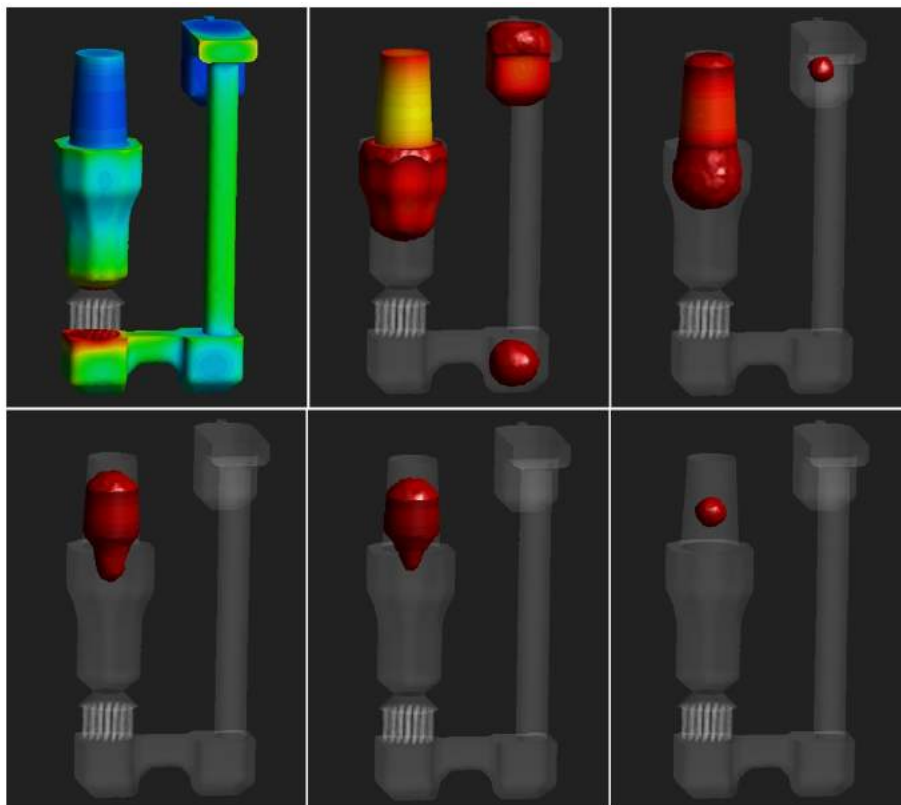
sidades. A evolução da frente de solidificação está representada na Figura 7.11. Uma vez que o módulo de solidificação do massalote utilizado na simulação é superior ao módulo de solidificação do lingote, o modelo respeita o método de alimentação direcionada proposta por Wlodawer (WLODAWER, R., 1966), deslocando os rechupes/porosidades para a cabeça quente, como mostra Figura 7.10.

Figura 7.10: Representação gráfica do seccionamento do lingote para comparação da localização do rechupe no lingote com a presença de cabeça quente e na ausência da cabeça quente.



Fonte: Autor

Figura 7.11: Representação gráfica do avanço da frente de solidificação para o modelo avaliado.



Fonte: Autor

Os resultados das simulações fornecidas pelo software Click2Cast® confirmaram as hipóteses levantadas sobre a geometria da peça e dimensionando de canais de alimentação, desta maneira foi fabricado o ferramental para a obtenção dos bolos de areia, tipo cura a frio, para a lingoteira em escala laboratorial, conforme ilustrado na Figura 7.14.

Figura 7.12: Modelo em madeira e moldes em areia curada a frio da lingoteira



Fonte: Autor

## 7.2 Produção do lingote em escala reduzida: Prática de Fusão e Solidificação

- As corridas A e B descritas anteriormente tiveram como objetivo a limpeza e adequação do refratário do interior do forno para a realização dos experimentos com aço;
- As corridas C, D e E foram realizadas para determinar o rendimento real das adições de ferro-ligas e metais puros para o cálculo de carga;
- As corridas F, G e H foram realizadas para a fabricação dos lingotes, com a composição LFN5 proposta a serem caracterizados.

### 7.2.1 Determinação do rendimento real de ferro-ligas em forno de indução

Após a limpeza e ambientação do cadinho do forno, realizadas nas corridas A e B. Na sequência realizaram-se as corridas para determinação do rendimento de elementos ligantes Fe-Cr(BC) e Fe-V, adquiridos em um fornecedor externo a universidade. A Tabela 7.2 apresenta a composição química do laudo técnico das ferro-ligas recebidas do fornecedor.

Tabela 7.2: Composição química das Ferro-ligas: Fornecedor A

Composição química [%]	C	Cr	N	Si	V	Fe
Ferro-Cromo - BC	0,05	75,4	0,075	0,4	-	Bal.
Ferro-Vanádio	0,08	-	-	0,5	80	Bal.

Fonte: Autor

Para a continuidade dos experimentos se fez necessário a determinação do rendimento real destes elementos ligantes no banho metálico, realizadas nas corridas C, D e E. Ambos ligantes foram adicionados no banho após a fusão da carga base de aço-carbono, e desoxidação com 0,1% de Al (em massa).

### Corridas para avaliação do rendimento de ferro-ligas

- Corrida C: Material Base SAE 1045 - Adição de Fe-Cr(BC) e Fe-V;
- Corridas D e E: Material Base SAE 1008 - - Adição de Fe-Cr(BC), Fe-V e W

A determinação do rendimento dos ligantes pode ser calculada através da expressão matemática para cálculo de carga. (ZILLMAN R.W., GALL E.M., 1973)

$$\text{Qtde de Ferro-ligas [A] (g)} = \frac{(\%[A]_{\text{final}}) \times (\text{Qtde Banho (g)})}{(\text{C.R.}) \times (\%[A]_{\text{Ferro-Liga}})} \dots\dots\dots (6)$$

Resultados das corridas:

Com base na cálculo da quantidade de ferro-liga necessária proposto por Zillman e Gall (ZILLMAN R.W., GALL E.M., 1973) pode-se isolar o C.R. de cada ligantes. Desta forma considerando as quantidades de cargas utilizadas em cada corrida e os resultados das análises E.E.O. determinou-se O rendimento real do Fe-Cr(BC), Fe-V e W metálico, serão apresentados na Tabela 7.3, Tabela 7.4 e Tabela 7.5 respectivamente.

Tabela 7.3: Avaliação do rendimento real do Fe-Cr(BC)

Corrida	Fe-Cr (g)	%Cr-(Fe-Cr)	%Cr-Banho	Qtde Banho (g)	C. R. Cr (%)
C	89,4	75,4	1,3	4018,3	77,5
D	684,2	75,4	9,7	4332,5	81,5
E	686,7	75,4	9	4430	77,1

Fonte: Autor

Tabela 7.4: Avaliação do rendimento real do Fe-V

Corrida	Fe-V (g)	%V-(Fe-V)	%V - Banho	Qtde Banho (g)	C. R. V (%)
C	10,4	80,5	0,09	4018,3	43,2
D	33,7	80,5	0,28	4332,5	44,7
E	117,4	80,5	0,86	4434,7	40,3

Fonte: Autor

Tabela 7.5: Avaliação do rendimento real do W

Corrida	W (g)	%W	%W - Banho	Qtde Banho (g)	C. R. W (%)
D	51,4	99,5	1,15	4332,5	97,4
E	44,3	99,5	0,94	4434,7	94,5

Fonte: Autor

O resultado das análises químicas das corridas para avaliação dos rendimentos dos ligantes permitiu determinar que o Fe-Cr BC apresentou rendimento na ordem de 78,7% e o Fe-V apresentou rendimento da ordem de 42,7% e o tungstênio metálico apresentou rendimento de 96%.

## 7.2.2 Produção da liga 9Cr1W1V

**Procedimento de produção dos lingotes - Elaboração do aço LFN5** A produção do aço com composição química similar a liga LFN5 proposta foi realizada de acordo com o descrito na Tabela 7.6.

Tabela 7.6: Procedimento de produção dos lingote - Elaboração do aço LFN5

Corrida	Carga Fria	Desoxidação	Adição	Desoxidação	Temp.Vazamento
F	SAE 1008 Fe-Cr(BC) W	0,1% Al	Fe-V	0,3% Ca-Si	1610°C
G	SAE 1008 Corrida E Fe-Cr(BC) W	0,1% Al	Fe-V	0,3% Ca-Si	1630°C
H	SAE 1008 Corrida E Fe-Cr(BC) W	0,1% Al	Fe-V	0,3% Ca-Si	1590°C

Fonte: Autor

O Ferro-Cromo baixo carbono e o Tungstênio metálico foram adicionados na carga fria, pois ambos apresentam temperatura de fusão acima da temperatura do banho metálico, portanto são classificados como ligantes Tipo II que são incorporados no aço líquido pela sua dissolução/difusão para o banho, diferentemente do Ferro vanádio que apresenta temperatura de fusão abaixo da temperatura do banho metálico, logo este é categorizado como ligante Tipo-I que sofre fusão durante o processo de adição e é incorporado em sua fase líquida no banho metálico.

Nas Corridas F,G e H objetivou-se a composição química da liga 9%Cr-1%-1%V (LFN5). Elaborou-se o cálculo de carga com base na média do rendimento dos ligantes nas corridas anteriores. Foi necessário a utilização de parte da carga fria Ferro-Cromo Baixo Carbono não avaliado em nenhuma das corridas anteriores, entretanto para o cálculo de carga considerou-se o mesmo rendimento do Ferro-Cromo determinado experimentalmente, juntamente com retorno de sucata recuperada da corrida E. De maneira não esperada os lingotes fabricados nas corridas F,G e H, ilustrado na Figura 7.13, apresentaram teores de cromo acima do calculado, conforme mostra a Tabela 7.7.

Tabela 7.7: Composição química dos lingotes produzidos nas corridas F, G e H (%em massa)

	C	Cr	Mn	Si	V	W
Estimado (LFN5)	0,1	9	0,45	0,35	1,0	1,0
Corrida F	0,105	11,02	0,298	0,399	0,98	0,91
Corrida G	0,12	10,09	0,34	0,457	1,12	0,99
Corrida H	0,122	11,48	0,324	0,355	1,09	0,89

Fonte:Autor

Figura 7.13: Lingotes produzidos nas corridas F,G e H



Fonte: Autor

### 7.3 Análise das propriedades mecânicas da liga produzida

Após a realização do tratamento térmico de têmpera e revenimento (Austenitização a 1050°C, têmpera em óleo e revenimento a 750°C), usinou-se 8 corpos de prova para o ensaio de tração, norma ASTM A370-CP reduzido com 4 mm de diâmetro, do corpo do lingote produzido na corrida G, lingote escolhido por apresentar composição química mais próxima a simulada para a liga LFN5 para análise das propriedades mecânicas de limite de resistência máxima à tração(LRMT) e limite de escoamento (LE) . As propriedades mecânicas da liga produzida estão resumidas e apresentadas na Tabela 7.8.

Tabela 7.8: Propriedades mecânicas do lingote na corrida G

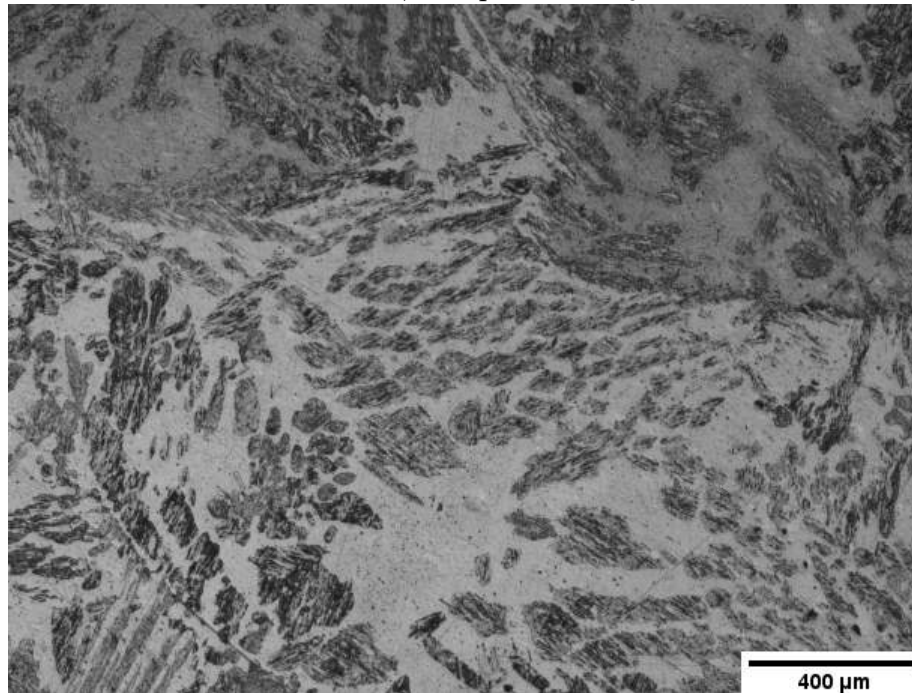
	LRMT [MPa]	LE [MPa]	% Alongamento	Fonte
Lingote G	560	360	20	-
C12A	585 - 760	415	18	ASTM A217

Fonte: Autor

## 7.4 Análise microestrutural da liga produzida

A análise metalográfica apresentou uma microestrutura composta de duas fases, ilustrado na Figura 7.14.

Figura 7.14: Metalografia da amostra retirada do CP de tração do lingote da Corrida G, região escura possivelmente martensita e região clara possível ferrita- $\delta$   
Aumento:50X, Ataque: 1HNO<sub>3</sub>:3HCl



Fonte: Autor

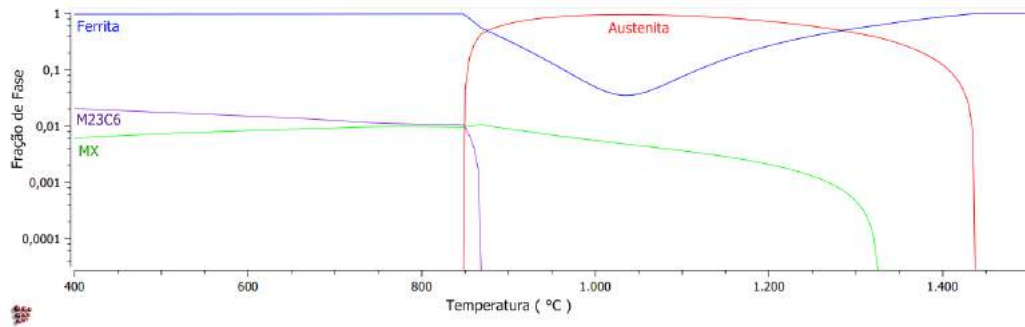
As propriedades mecânicas apresentadas pela liga produzida foram inferiores aos valores tabelados para a liga C12A. O resultado insatisfatório é atribuído a microestrutura aparentemente bifásica, não correspondente a microestrutura do aço fundido C12A que apresenta microestrutura final martensítica.

## 7.5 Análise termodinâmica da liga produzida

Para maior entendimento da liga produzida, analisou-se a composição química no software MatCalc® e determinou-se os valores de Cr equivalente e Níquel equivalente para a análise utilizando o diagrama de Schaeffler-Schneider. Considerou-se para a simulação no MatCalc® a composição química da análise de EEO realizada para a corrida G, como resultado das fases em equilíbrio nas diferentes temperaturas são apresentados na Figura 7.15.



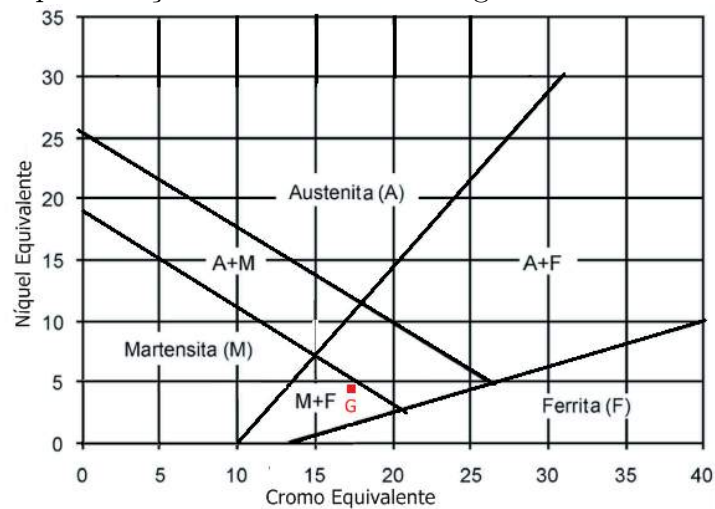
Figura 7.15: Diagrama de Fração de Fase vs. Temperatura para a corrida G



Fonte: Autor

Considerando o resultado da simulação do software MatCalc® os valores de  $Cr_{eqB}$  e  $Ni_{eqB}$  para análise no diagrama de Schaeffler modificado e  $Cr_{eqA}$  da composição química da liga produzida na corrida G, entende-se que a liga produzida apresenta uma fração significativa de ferrita- $\delta$ . A composição obtida na corrida G apresenta um valor de  $Cr_{eqB}=19,7\%$  valor praticamente duas vezes maior que o limite permitido para a ausência de ferrita- $\delta$ . Para a representação da liga, no diagrama de Schaeffler modificado, os valores de  $Cr_{eqA}=17,25\%$  e  $Ni_{eqA} = 4,65\%$  representam um ponto no campo bifásico martensítico-ferrítico, muito próximo ao campo trifásico (austenítico-martensítico-ferrítico) do diagrama, conforme ilustrado na Figura 7.16 .

Figura 7.16: Representação da corrida G no diagrama de Schaeffler modificado



Fonte: Autor

A simulação do software MatCalc®, mostra que em condições de equilíbrio termodinâmico não ocorre uma janela totalmente austenítica, que já em teoria inviabilizaria uma transformação martensítica completa, o valor de ferrita não transformada na temperatura em que realizou-se a austenitização é da ordem de 5%, entretanto a microestrutura não apresenta uma fase em grande predominância que daria suporte a uma possível transformação martensítica de 95% da matriz. Portanto, acredita-se que a fração de ferrita- $\delta$  seja bem superior, uma vez que a taxa de resfriamento também impacta no percentual da mesma.

## 7.6 Remodelamento termodinâmico: Determinação da composição química final

Nesta última etapa do trabalho realizou-se a adequação da composição química da liga, de maneira que a composição final sugerida apresenta um melhor balanço de elementos ligantes, estabilizadores ferríticos e austeníticos e que sua composição possua valores de  $Cr_{eqB}$  e  $Ni_{eqB}$  adequados para uma liga pertencente ao campo martensítico do diagrama de Schaeffler modificado, e que também respeite a relação empírica do  $Cr_{eqA} < 10\%$ .

Com base na composição química alcançada na corrida G, reduziu-se o teor de Cromo de 10,09% para 9%, inicialmente proposto e o teor de Vanádio de 1,1% no lingote produzido, para o valor de 0,8% em massa, uma vez que com essa quantidade já não é prevista a precipitação do nitreto Z a temperaturas superiores 620°C. Estas duas alterações já reduzem o valor de  $Cr_{eqA}$  de 19,7% para 15,4%, uma vez que a influência do V no cálculo de Cromo equivalente é multiplicado por 11.

A prática de desoxidação final, com 0,3% de Ca-Si, utilizada nas etapas de fusão descritas no experimento levaram ao aumento do %Si na liga final, o silício também é um estabilizador ferrítico e tem seu valor multiplicado por 6 para o cálculo do Cromo equivalente, uma desoxidação mista usando Ca-Si + Fe-Ti, ou exclusivamente com Fe-Ti poderá ter um melhor resultado uma vez que não será incorporado a mesma quantidade de Si na etapa de desoxidação final, e qualquer residual de Titânio incorporado a liga irá participar na precipitação de carbonitretos de Titânio, benéficos para a vida em fluência do material. A redução do percentual de Si de 0,46%Si no lingote produzido para um valor de 0,3%Si implica em uma redução no teor de Cromo equivalente para 14,4%, entretanto uma maior redução no teor de Si na liga poderia comprometer a fluidez do aço líquido.

A redução do Cromo equivalente ( $Cr_{eqA}$ ), de 14,4% para valores inferiores a 10% pode ser feita através da adição de estabilizadores austeníticos como Mn, Co e N. Dentre os anteriores citados o Nitrogênio é o que apresenta maior influência no cálculo, uma vez que o N é multiplicado por 30. O limite na norma ASTM A217 para o N no aço C12A é de 0,07% e o obtido na composição final foi de 0,035% desta forma há margem para alteração/correção. Sua incorporação poderia ser realizada através da utilização de ferro-cromo com maiores teores de nitrogênio no cálculo de carga. A alteração para o limite superior da norma implicaria na redução do Cr equivalente para 13,5%.

A redução final no valor de  $Cr_{eqA}$  de 13,5% para valores abaixo de 10% pode ser obtida por adições de Mn ou Co já que ambos possuem fator de multiplicação 2 na relação de equivalência para o cromo. Portanto, uma possível composição final para o aço poderia ser a composição LFN6 representada na Tabela 7.9, entretanto, esta composição fica dentro do campo martensítico mas em região muito próxima ao campo bifásico M+F. Então, se faz necessário equilibrar novamente pequenas alterações nos estabilizadores ferríticos, assim sendo, com a redução o vanádio para 0,6% e do silício para 0,2%. Desta forma obteve-se uma liga dentro do campo martensítico do diagrama de schaffer modificado, conforme ilustrado na Figura 7.17 com uma margem de segurança para variações na composição química final do lingote.

A composição LFN7 por utilizar como elemento de liga estabilizador austenítico o Cobalto ao invés do Manganês utilizado na composição LFN6, irá apresentar melhor

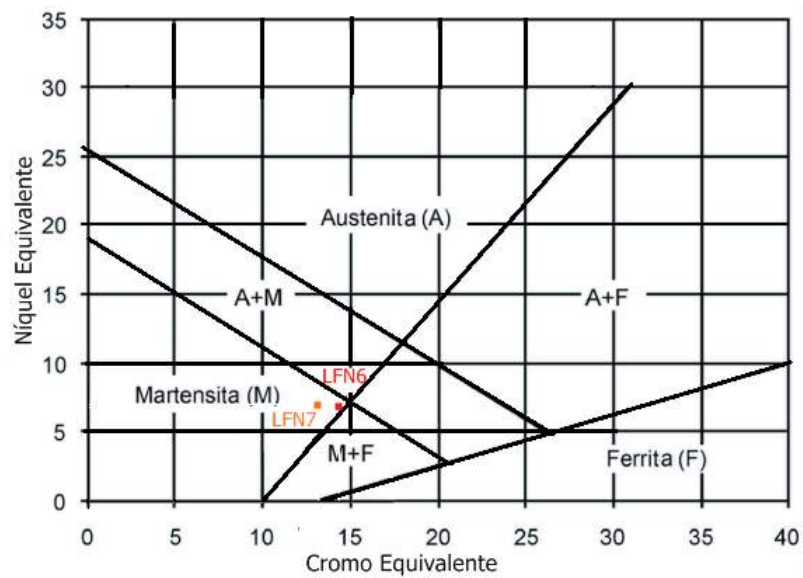
Tabela 7.9: Composições químicas finais propostas

	C	Cr	Co	Mn	N	Si	V	W	Cr <sub>eqA</sub>	Cr <sub>eqB</sub>	Ni <sub>eqB</sub>
Corrida G	0,12	10,1	-	0,35	0,035	0,46	1,1	1	19,7	17,25	4,65
LFN6	0,12	9,0	-	3,0	0,07	0,3	0,8	1	8,2	14,35	6,85
LFN7	0,12	9,0	2,0	0,5	0,04	0,2	0,6	1	7,3	13,15	6,85

Fonte: Autor

desempenho, uma vez que o Mn nos aços alto Cromo atua como facilitador da precipitação do carboneto M<sub>6</sub>C, que reduz a resistência a tração, conforme citado na Tabela 3.1.

Figura 7.17: Representação das composições LFN6 e LFN7 no diagrama de Schaeffler modificado



Fonte: Autor

# Capítulo 8

## Conclusões

Ao final do desenvolvimento experimental fabricou-se um lingote em escala laboratorial, de uma nova composição química ligada ao Cr-W-V, utilizando como base a composição química do aço C12A (ASTM A217), fundida em forno indutivo convencional. A liga produzida apresenta um maior teor de Vanádio para o controle sobre o fenômeno de precipitação de fases prejudiciais à resistência à fluência.

O software de simulação numérica mostrou-se uma ferramenta útil na previsão de defeitos causados pela solidificação da liga em questão. O uso da cabeça quente e o dimensionamento apropriado da lingoteira foram fundamentais, principalmente, para a obtenção de um lingote livre de porosidades.

Os resultados da simulação obtidos foram satisfatórios no âmbito do projeto, o que motivou a fabricação de um modelo físico em madeira, utilizado como padrão nos experimentos para avaliação real da liga modelada.

O software MatCalc® apresentou-se como uma ferramenta extremamente útil para a investigação sobre as frações de fases constituintes nos sistemas de multicomponentes propostos. As simulações permitiram a investigação sobre a estabilidade das fases nos aços ligados ao cromo resistentes à fluência.

A composição química sugerida neste trabalho, com os valores V, fora da faixa usual da composição C12A formador de carbonitreto MX, apresentou maior fração de fase MX e o menor valor para a fase  $M_{23}C_6$ , tanto no ETR como EET, como também permitiu um controle da precipitação do nitreto Z prejudicial ao desempenho em fluência do material. Os teores mais elevados de V na composição química podem implicar em um controle mais eficiente sobre o coalescimento do  $M_{23}C_6$ . A quantidade da fase Laves presente para a composição LFN5 e LFN7 é inferior a quantidade presente no aço C12A.

Os resultados referentes às frações de fases, em função da temperatura nos diferentes estágios, mostram que a composição química LFN7 apresenta um potencial termodinâmico mais favorável para resultar em microestrutura com maior resistência à fluência que as demais composições avaliadas.

# Capítulo 9

## Trabalhos Futuros

- Realização de microanálises das fases constituintes da liga através de microdurezas e difração de raios-X para correta caracterização de precipitados/fases formados;
- Realização de análises macrográficas análise de composição química ao longo do lingote produzido;
- Determinação teórica do quantidade de oxigênio dissolvido em condição de equilíbrio no banho para práticas de desoxidação complexa mais precisa.
- Determinar o intervalo de tratamento do banho para realização das adições para obtenção de máximo rendimento dos ligantes;
- Analisar a influência da taxa de solidificação dos aços ligados ao Cr-W-V na formação da ferrita- $\delta$ ;
- Realização de estudos de modelagem termodinâmica com outros softwares, como ThermoCalc e FactSage, para comparação.

# Capítulo 10

## Referências Bibliográficas

ABE, F. Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants. *Science and technology of advanced materials*, v. 9, n. 1, p. 013002, jan. 2008.

ABE, F. Research and Development of Heat-Resistant Materials for Advanced USC Power Plants with Steam Temperatures of 700°C and Above. *Engineering*, v. 1, n. 2, p. 211–224, 2015.

ABE, F. Progress in Creep-Resistant Steels for High Efficiency Coal-Fired Power Plants. *Journal of Pressure Vessel Technology*, v. 138, n. 4, p. 040804, 2016.

ABE, F.; TANEIKE, M.; SAWADA, K. Alloy design of creep resistant 9Cr steel using a dispersion of nano-sized carbonitrides. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, v. 84, n. 1–2, p. 3–12, 2007.

ABE F., KERN T., VISWANATHAN R., *Creep-Resistant Steels In Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*, Woodhead Publishing, 2008.

DEO B., *Injection Metallurgy In: -----, Fundamentals of steelmaking metallurgy*, Prentice Hall, 1993

BROW, J.R., *Foseco Ferrous Foundryman's Handbook*. 2000

CIPOLLA, L. et al. Conversion of MX Nitrides to Modified Z-phase in 9-12%Cr Ferritic Steels. *Acta Materialia* v.58 p. 669–679. 2010

CHAABET M., DÖTSCH E., *Steelmaking based on inductive melting*, Heat Processing v.1 p.49 - 58. 2012

CIPOLLA, L. et al. On the role of Nb in Z-phase formation in a 12% Cr steel. *Scripta Materialia*, v. 63, n. 3, p. 324–327, 1 ago. 2010.

COSTA E SILVA, A. et al. Applications of computational thermodynamics - the extension from phase equilibrium to phase transformations and other properties. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, v. 31, n. 1, p. 53–74, 2007.

DANIELSEN, H. K. Review of Z phase precipitation in 9-12 %Cr steels. *Materials Science and Technology*, v. 32, n. 2, p. 126–137, 2016.

DANIELSEN, H. K.; DI NUNZIO, P. E.; HALD, J. Kinetics of Z-phase precipitation in 9 to 12 pct Cr steels. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 44, n. 5, p. 2445–2452, 2013.

DANIELSEN, H. K.; HALD, J. Behaviour of Z phase in 9–12%Cr steels. *Energy Materials*, v. 1, n. 1, p. 49–57, 2006.

DANIELSEN, H. K.; HALD, J. A thermodynamic model of the Z-phase Cr(V, Nb)N. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, v. 31, n. 4, p. 505–514, 2007.

DIETER, G., Creep and Stress Rupture, In: \_\_\_\_\_ *Mechanical Metallurgy*, McGraw Hill 1986.

EVANS, J. W., MAZUMDAR D., Mathematical Modeling II: Liquid-State Processing Operations, In: \_\_\_\_\_ *Modeling of Steelmaking*,. CRC Press 2016.

GARCIA A., SPIM J.A., SANTOS, C.A., Ensaio de Fluência In: \_\_\_\_\_ *Ensaaios dos Materiais*, LTC 2000.

GOSH A., Deoxidation of Liquid Steel, In: \_\_\_\_\_ *Secondary Steelmaking, Principles and Applications*, CRC Press 2001.

GOLANSKI G., Influence of heat treatment on microstructure and properties of GX12CrMoVNbN9-1 cast steel, *Archives of Foundry Engineering*, v.10, n.3 p.89-94, 2010.

HAHN, I. et al. *Quality Prediction of Cast Ingots*, 2012.

HAHN, I.; HEPP, E. Improved ingot casting by using numerical simulation. 2012.

HALD, J. et al. Thermodynamic and kinetic modelling: creep resistant materials. *Materials Science and Technology*, v. 24, n. 2, p. 149–158, 19 fev. 2008.

HOLZER, I. Modelling and Simulation of Strengthening in Complex Martensitic 9-12% Cr Steel and a Binary Fe-Cu Alloy. 2010.

JACKSON W. J., HUBBARD, M. W., High Alloy Steelmaking In: \_\_\_\_\_ *Steel-*

making for Steelfounders, Steel Castings Research and Trade Association., Great Britain 1979

KLUEH, R. L., HARRIES, D. R., High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications, 2001.

MASUYAMA, F. Advances in Physical Metallurgy and Processing of Steels. History of Power Plants and Progress in Heat Resistant Steels. ISIJ International, v. 41, n. 6, p. 612–625, 15 jun. 2001.

SOUZA, S.A., Ensaaios Mecânicos de Materiais Metálicos, 1982.

SCHNEIDER, A., APPLICATION OF THE CALPHAD METHOD FOR FERRITIC BOILER STEELS. Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração, v. 13, n. 1, p. 64–74, 2016.

GARZÓN C.M., TSCHIPTSCHIN, A. P.; Modelamento Termodinâmico e Cinético por meio do Método Calphad do Processamento Térmico e Termoquímico de Aços, Revista Matéria, v. 11, n. 2, pp. 70 – 87, 2006.

WLODAWER, R. Directional Solidification of Steel Castings, Pergamon Press, 1966.

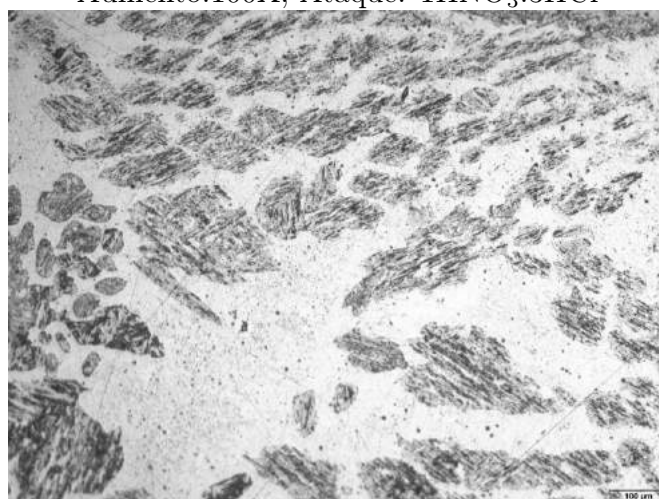
ZILLMANN R.W., GALL E.M. Induction Melting of High Alloy Steel, In: ----- Steel Foundry Melting Practice, Steel Founders Society of America, 1973



# Apêndices

## Apêndice A - Metalografias

Metalografia da amostra retirada do CP de tração do lingote da Corrida G, região escura possivelmente martensita e região clara possível ferrita- $\delta$   
Aumento:100X, Ataque: 1HNO<sub>3</sub>:3HCl



Fonte: Autor

Metalografia da amostra retirada do CP de tração do lingote da Corrida G, região escura possivelmente martensita e região clara possível ferrita- $\delta$   
Aumento:100X, Ataque: 1HNO<sub>3</sub>:3HCl



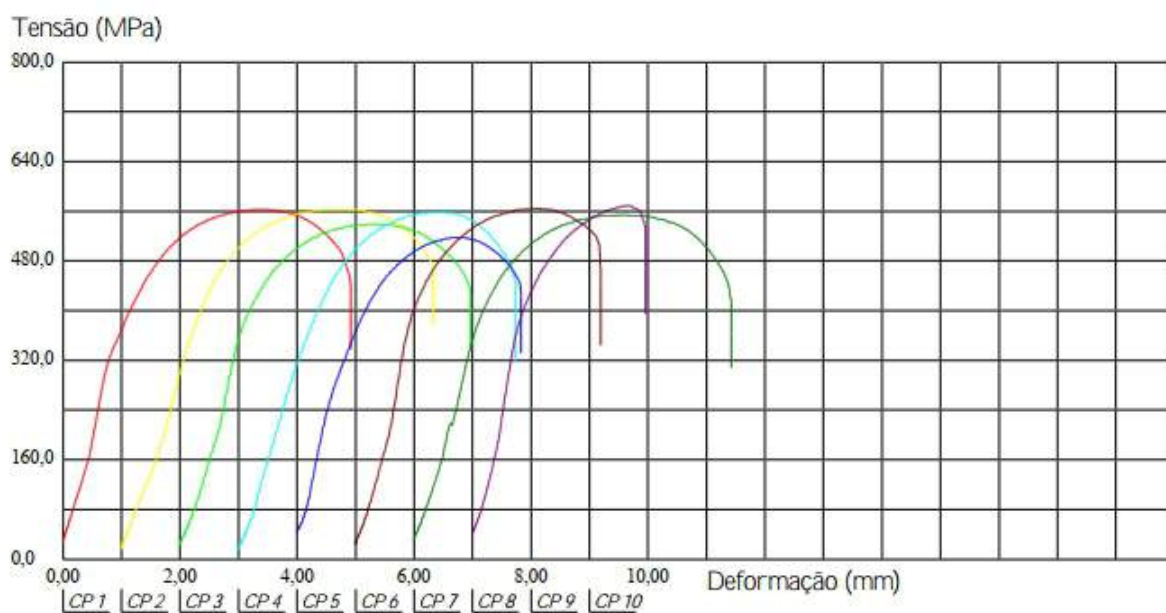
Fonte: Autor

## Apêndice B - Ensaios Mecânicos

Resultados dos ensaios mecânicos dos corpos de provas retirados do lingote G

Corpo de Prova	Diametro (mm)	Compr. Base (mm)	Tensão @Força Max. (MPa)	Def.Especif. @Força Max. (mm/mm)	Mod.Elástico. (MPa)	Força @Força Max. (N)	Tensão @Escoam. ES1 (MPa)
CP 1	4,00	20,00	562,17	0,16	10338,48	7064,41	329,01
CP 2	4,00	20,00	563,98	0,17	8039,92	7087,15	368,89
CP 3	4,00	20,00	539,42	0,15	10279,49	6778,53	364,11
CP 4	4,00	20,00	558,71	0,16	6770,64	7021,01	324,59
CP 5	4,00	20,00	517,49	0,13	9544,61	6502,98	265,38
CP 6	4,00	20,00	564,85	0,15	12262,43	7098,17	381,18
CP 7	4,00	20,00	554,33	0,16	7918,47	6965,90	395,26
CP 8	4,00	20,00	569,24	0,12	12948,50	7153,28	379,60
Número CPs	8	8	8	8	8	8	8
Média	4,000	20,00	553,8	0,1509	9763	6959	351,0
Desv.Padrão	0,0000	0,0000	17,25	0,01631	2150	216,8	42,58
Mínimo	4,000	20,00	517,5	0,1240	6771	6503	265,4
Máximo	4,000	20,00	569,2	0,1733	12950	7153	395,3

Escoam. ES1 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : 0,200 %



Fonte: Autor

## Apêndice C - Rotinas - Software MatCalc

Rotina I - Base de dados mc.x.FeAlCCrMnMoNNbSiVW.tdb  
Parâmetros termodinâmicos

Equilibrium database: database open but not read  
/Program Files/MatCalc 6/database/thermodynamic/examples/mc\_x\_FeAlCCrMnMoNNbSiVW.tdb

show all available phases

phase	constituents	rel.	comment
BCC_A2	: AL,CR,FE,M...	6	Body-centered cubic Ferrite phase.
FCC_A1	: AL,CR,FE,M...	6	Face-centered cubic Austenite phase with Va...
CEMENTITE	: AL,CR,FE,M...	5	(Fe <sub>3</sub> C); orthorhombic. Unit cell consists of ...
IM3C6	: CR%,FE%,MN...	5	Face-centered cubic Cr-rich carbide, can con...
MT3	: CR%,FE%,MN...	5	Trigonal Cr-rich carbide with a large crystallo...
LAVES_PHASE	: CR%,FE%,MN...	4	MgZn <sub>2</sub> -type intermetallic phase, topological...
VN	: V%,N%,VA: 1	3	Composition set of fcc-type nitride, all ther...
ZET	: CR%,FE:NB%...	3	Cr-Fe-Nb-V-Mo nitride. Important precipitate...

Elements

El.	Ref.state
AL	FCC_A1
C	HEX_A9
CR	BCC_A2
FE	BCC_A2
MN	BCC_A2
MO	BCC_A2
NB	BCC_A2
SI	DIA_A4
V	BCC_A2
VA	VACUUM
W	BCC_A2

Thermodynamics

- Diffusion data
- Physical data

options ...

option value

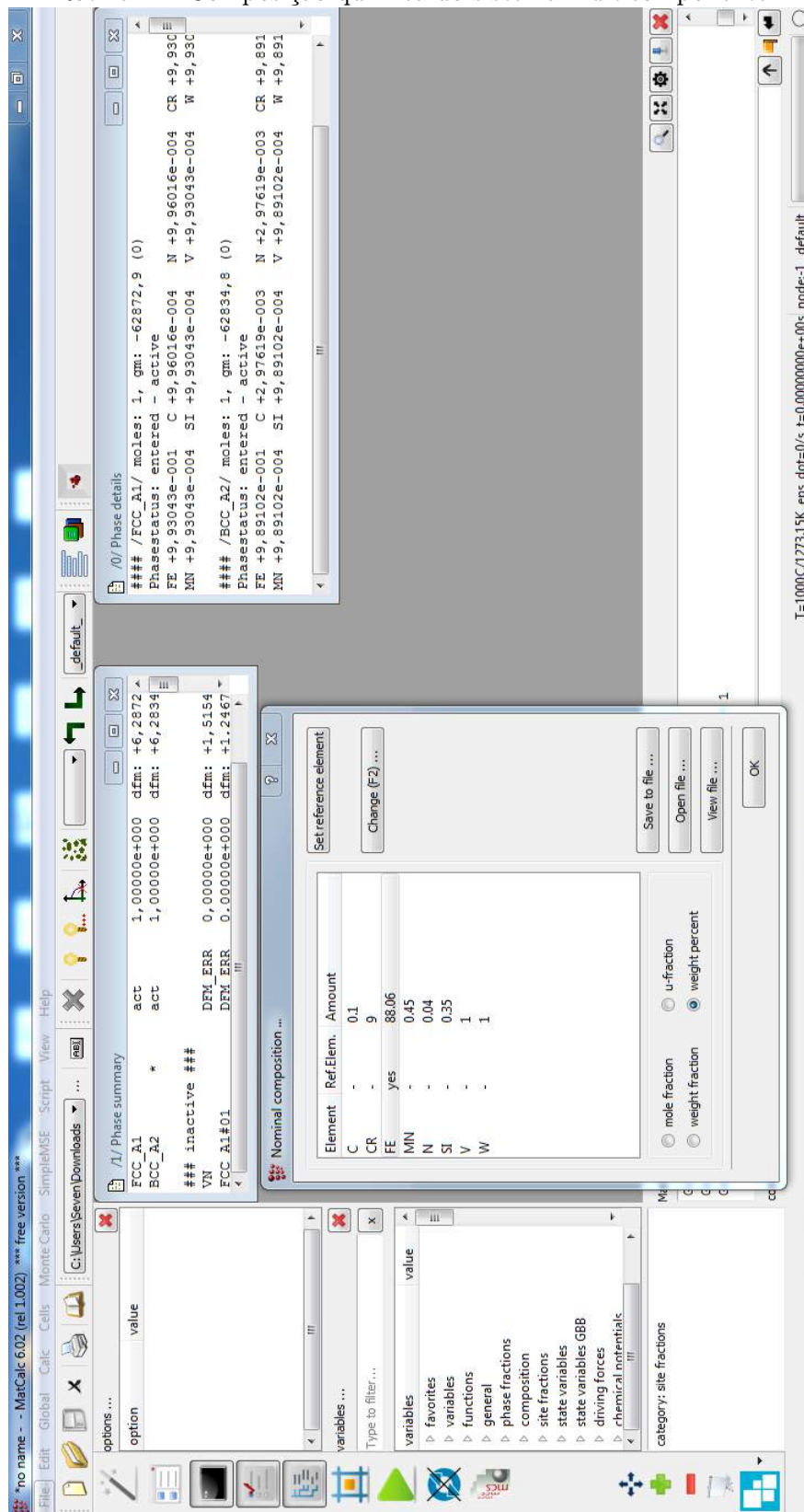
variables ...

Type to filter...

- variables
- favorites
- variables
- functions
- general
- phase fractions
- composition
- site fractions
- state variables
- state variables GBB
- driving forces
- chemical potentials

Fonte: Autor

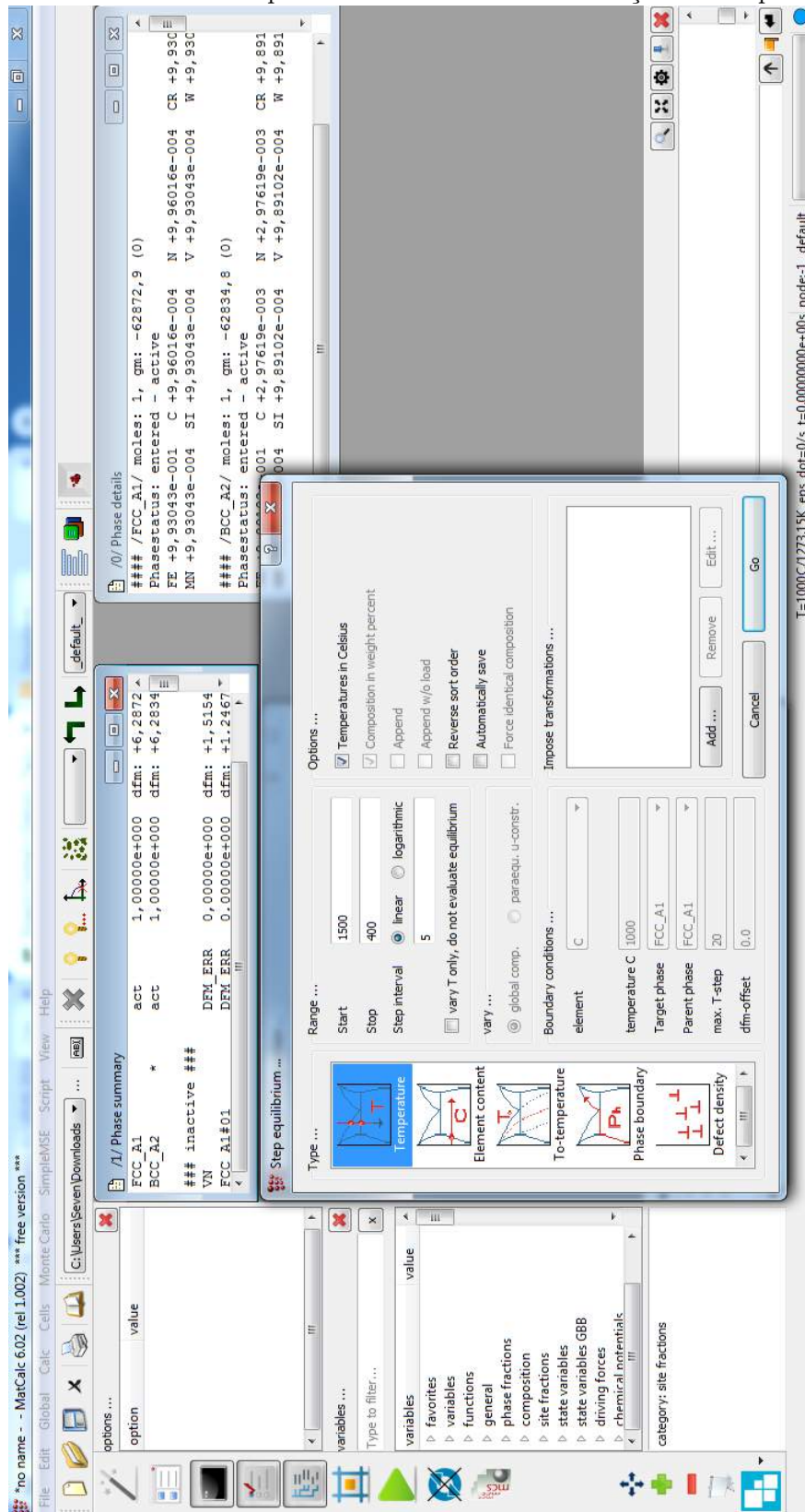
Rotina II - Composição química do sistema multicomponente



Fonte: Autor

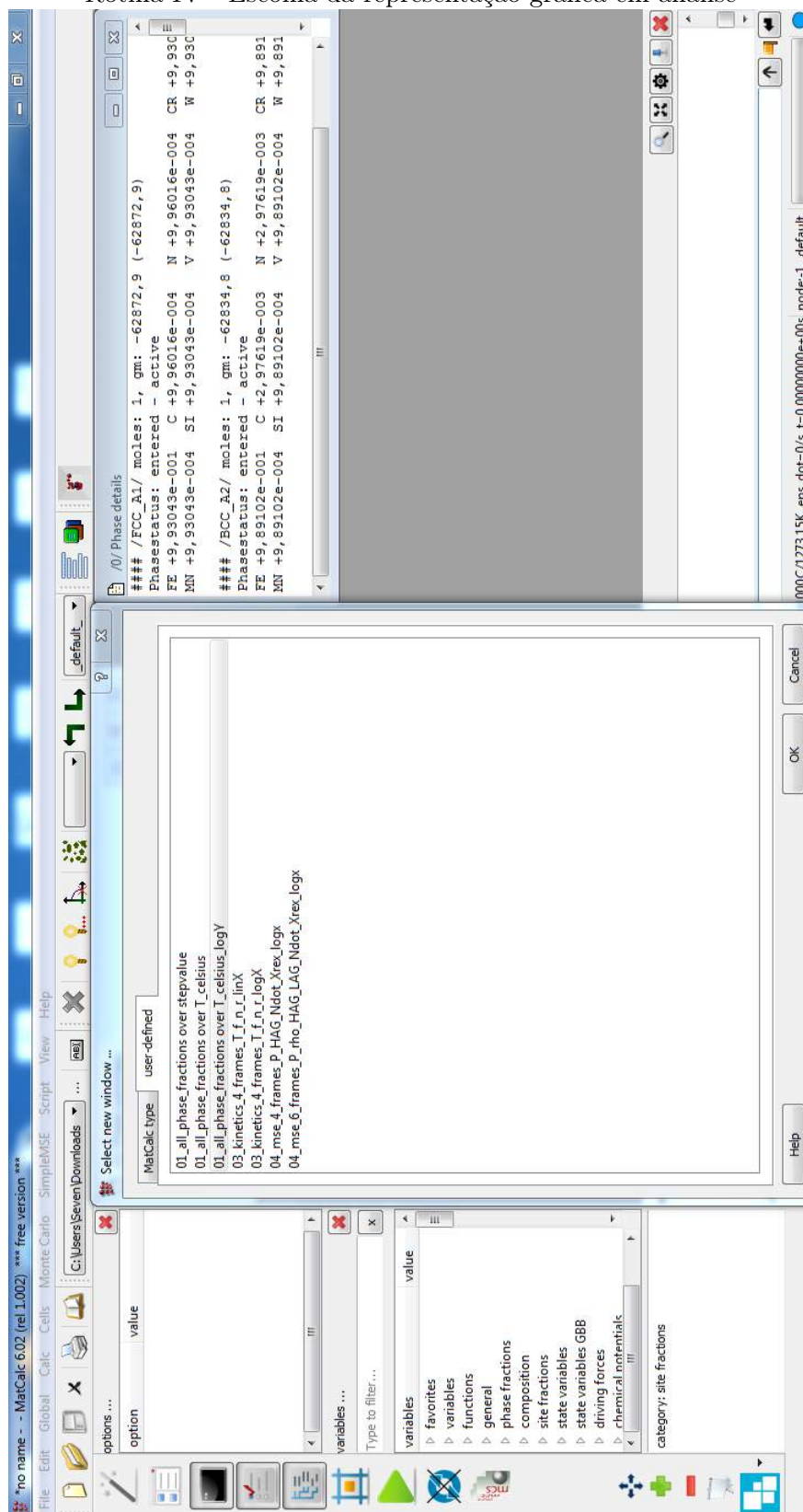


Rotina III - Cálculo do Equilíbrio termodinâmico em função da temperatura



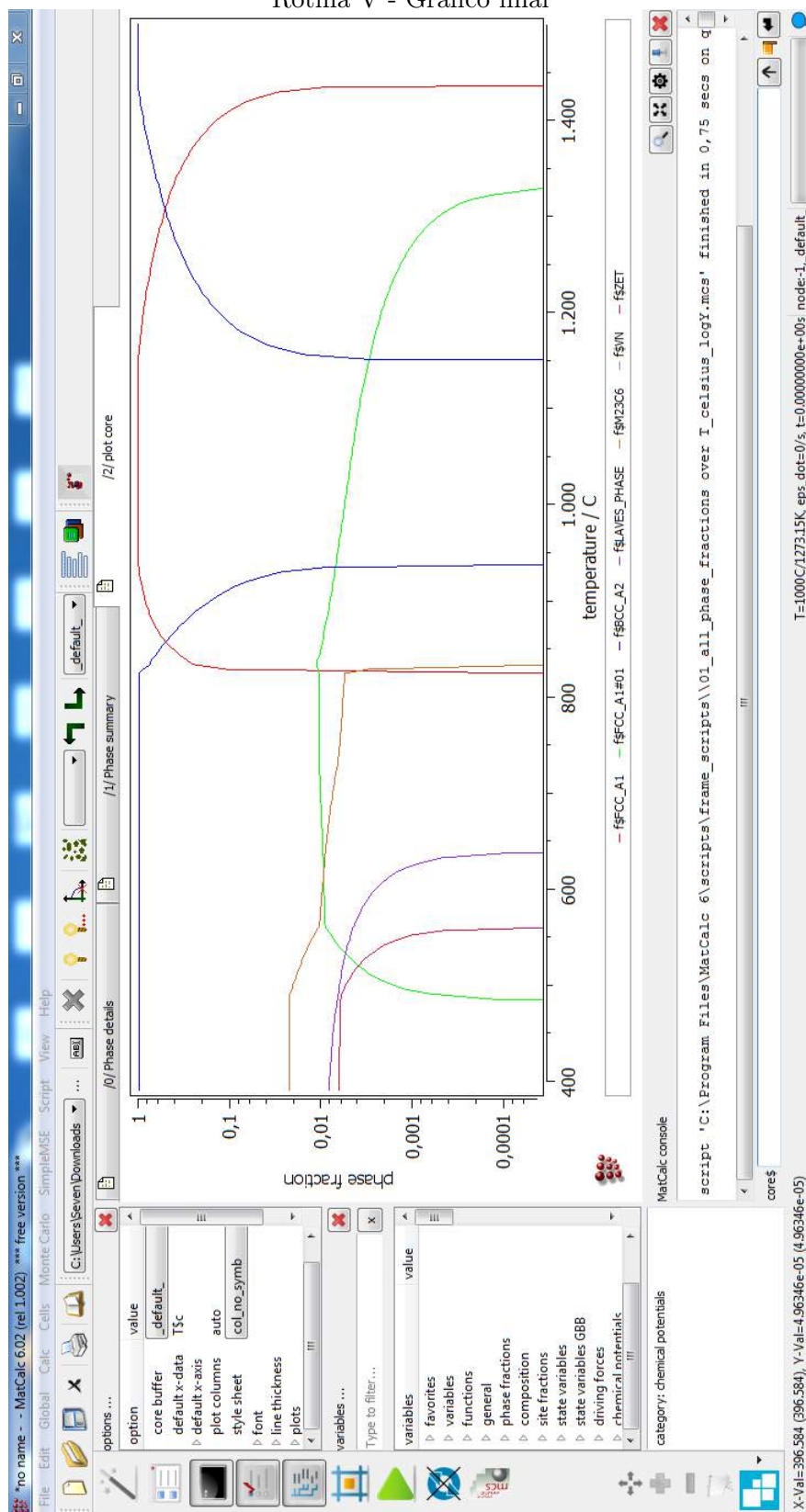
Fonte: Autor

Rotina IV - Escolha da representação gráfica em análise



Fonte: Autor

Rotina V - Gráfico final



Fonte: Autor