

ANÁLISE DO NÍVEL DE DEGRADAÇÃO EM AÇO 1%Cr-0,5%Mo COM 240.000 HORAS DE SERVIÇO EM ALTAS TEMPERATURAS¹

Bruno Reis Cardoso²
Thiago Duque Estrada da Silva Santos³
Thiago da Rocha Moraes³
Luiz Felipe⁴
Heloísa Cunha Furtado⁵
Luiz Henrique de Almeida⁶

Resumo

A compreensão da evolução microestrutural dos aços ferríticos Cr-Mo em condições críticas de temperatura e pressão é fundamental para a avaliação da vida remanescente de equipamentos que operam em altas temperaturas. O presente trabalho consiste em uma avaliação do nível de degradação sofrido por materiais removidos de equipamentos da indústria de geração de energia após 240.000 h de operação na temperatura de 500°C e pressão de 80 kgf/cm² considerando a evolução microestrutural e as variações nas propriedades mecânicas. Os ensaios mecânicos consistiram na realização de dureza Rockwell B, de tração à temperatura ambiente e à 400°C. A avaliação microestrutural foi realizada por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. Este estudo possibilitou a identificação dos tipos de carbonetos característicos do material degradado, assim como os efeitos da degradação microestrutural nas propriedades do material.

Palavras-chave: Aços ferríticos Cr-Mo; Integridade estrutural; Altas temperaturas.

ANALYSIS OF THE DEGRADATION LEVEL IN A 1%Cr-0,5%Mo STEEL FOR HIGH TEMPERATURE SERVICE

Abstract

Aiming to understand the behavior and microstructural evolution of ferritic Cr-Mo steels for high temperature applications, which can be useful in remaining life assessments, studies of mechanical behavior and microstructural analysis were made in two 1%Cr-0,5%Mo steels. The present study evaluated the degradation level suffered by components removed from power generation industry after 240,000 h of service at operational conditions of 500°C and 80 kgf/cm² considering the microstructural evolution as well as variations in mechanical properties. The mechanical tests consisted in performing Rockwell B hardness, room temperature tensile test and tensile tests at 400°C. The microstructural evaluation was performed by optical microscopy, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. This study enabled the identification of typical carbides in degraded material as well as the effects of degradation in material properties and microstructure.

Key words: Ferritic Cr-Mo steels; Integrity evaluation.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Msc., Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, CEPEL.

³ Estagiário, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, CEPEL.

⁴ Gerente da U.O. Tractebel Energia

⁵ Dsc. Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, CEPEL.

⁶ Dsc. COPPE - UFRJ

1 INTRODUÇÃO

Aços ferríticos Cr-Mo são amplamente utilizados na indústria de geração de energia para componentes de caldeiras e vasos de pressão. Esse tipo de liga normalmente opera na condição normalizada, possuindo microestrutura ferrita-perlita ou ferrita-bainita. Entretanto, por atuar em ambientes de temperaturas e pressões elevadas, tem-se uma considerável degradação e consequente perda das propriedades mecânicas do material, principalmente no que diz respeito à sua resistência a fluência.

A propriedade de resistência em altas temperaturas em aços é obtida pela adição de elementos de ligas como cromo, molibdênio e manganês em solução sólida ⁽¹⁾. Entretanto, com o aumento do tempo de serviço, estes elementos de liga tendem a precipitar na forma de finos carbonetos ou nitretos, diminuindo a resistência adquirida inicialmente e proporcionando a degradação das propriedades do material em fluência ⁽¹⁾.

Por serem aços utilizados em componentes com longos períodos de serviço que gradualmente sofrem mudanças em suas microestruturas, e conseqüentemente, suas propriedades, torna-se vital a utilização de métodos de avaliações do tempo de vida de maneira a garantir que eles possam continuar a operar de forma segura. Logo, resultados mostrando as mudanças microestruturais de tais componentes após 10⁵ horas de serviço ou mais se tornam extremamente valiosos.

No presente trabalho, foi estudado o aço ferrítico 1%Cr-0,5%Mo retirado do coletor de saída do superaquecedor secundário e da tubulação de saída do coletor de uma caldeira de geração termelétrica após 240.000 horas de operação à temperatura de 500°C e pressão de 80kgf/cm². Os materiais dos componentes são identificados pelo fabricante da caldeira com a especificação alemã DIN 16CrMo44 para o coletor e DIN 13CrMo44 para a tubulação de saída ⁽²⁾.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras recebidas do coletor de saída do superaquecedor secundário foram denominadas Material I e as amostras provenientes da tubulação de saída do coletor foram denominadas Material II. Os resultados das análises químicas, realizadas no Laboratório de Análises Químicas do CEPEL, dos dois materiais e as composições químicas de referência ⁽³⁾ podem ser vistas na Tabela 1.

Foram realizadas análises das microestruturas e ensaios mecânicos de ambos os componentes, visando avaliar a degradação do material após 240.000 horas de exposição a condições de altas temperaturas e pressão. A metodologia de estudo do presente trabalho pode ser vista de maneira resumida na Figura 1.

A caracterização mecânica consistiu nos ensaios de dureza Rockwell B, ensaios de tração a 25 e 400°C. Os ensaios de dureza foram realizados no Laboratório de Metalografia do CEPEL de acordo com a norma ASTM E92-82 ⁽⁴⁾ com dez indentações em cada amostra.

Tabela 1. Composição química das ligas utilizadas neste trabalho analisadas no CEPEL e suas respectivas comparações com a composição nominal do aço 1Cr-0,5Mo

Material	Composição Química (%)									
	C*	Mn	Si*	Cr	Mo	Ni*	Pb	Cu	S*	P*
I	0,18	0,76	0,27	1,10	0,46	0,21	< 0,01	0,18	0,020	0,028
16CrMo44**	0,20	0,5 - 0,8	0,35	0,9 - 1,2	0,4 - 0,5	0,40	0,035	0,035
II	0,15	0,50	0,30	0,84	0,52	0,07	< 0,01	0,09	0,011	0,025
13CrMo44**	0,18	0,4 - 0,7	0,35	0,7 - 1,1	0,45 - 0,65	0,035	0,035

* Representam teores máximos permitidos. ** Fonte: Adaptado de (3)

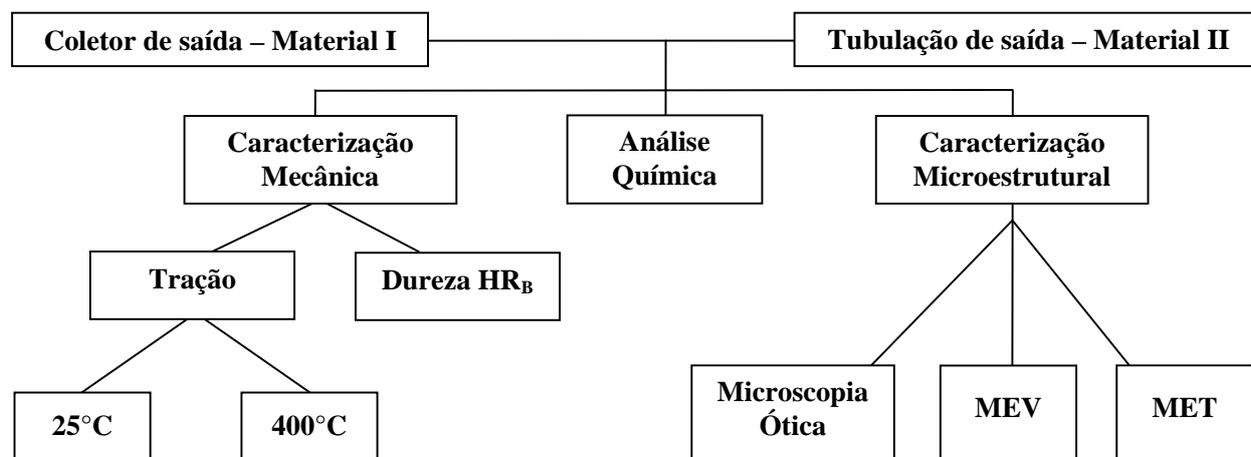


Figura 1. Metodologia empregada para avaliar a degradação do material.

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Propriedades Mecânicas do CEPEL, na máquina EMIC modelo DL 30000N com velocidade do travessão em 1 mm/min, utilizando corpos-de-prova usinados na Oficina Mecânica do CEPEL, de acordo com a Norma DIN 50125⁽⁵⁾, conforme pode ser visto na Figura 2. Foi realizado um total de 8 ensaios de tração, divididos em 25 e 400°C, ou seja, dois corpos-de-prova para cada condição.

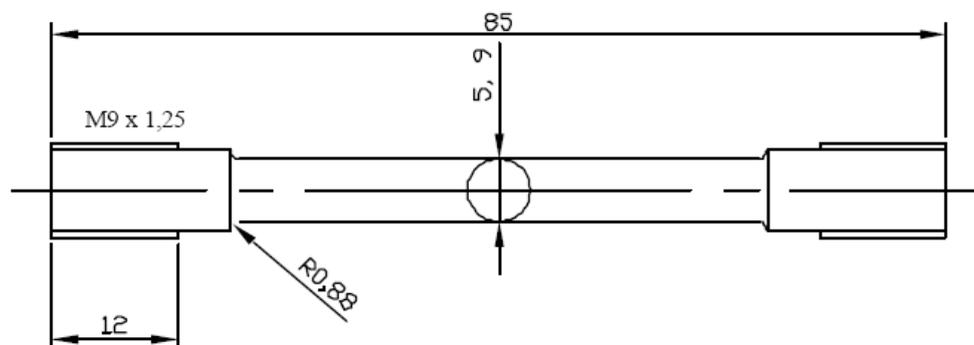


Figura 2. Desenho esquemático dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de tração a 25 e a 400°C.⁽⁴⁾

A microestrutura dos materiais foi caracterizada através de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análise química semi-quantitativa por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), todas as análises foram realizadas no Laboratório de Metalografia do CEPTEL. As análises metalográficas em microscopia ótica e MEV tiveram como objetivo identificar a microestrutura em função da variação da composição química nas duas ligas, além de avaliar a degradação microestrutural sofrida devido à exposição prolongada em altas temperaturas.

A análise por MET, com o método de observação por campo claro, somada à análise por EDS, teve por objetivo identificar os tipos de carbonetos precipitados nos dois materiais após longo período de exposição em altas temperaturas, além da morfologia dos mesmos. Para identificar as estequiometrias de carbonetos observados, empregou-se a comparação com os espectros de EDS obtidos por Todd ⁽⁶⁾ e apresentados na Figura 3.

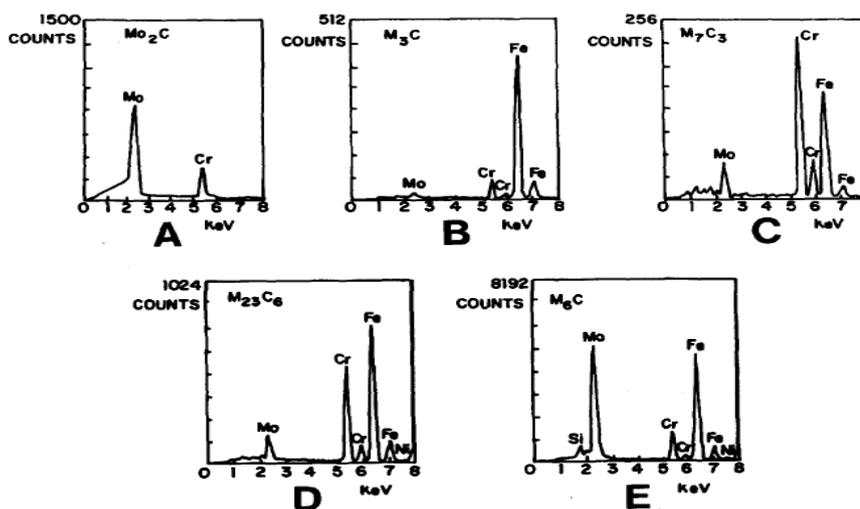


FIG. 2
Typical EDX spectra for the carbides observed on tempering a normalized 2.25Cr-1Mo steel

Figura 3. Espectros típicos de EDS para os carbonetos observados. ⁽⁶⁾

Para obtenção das réplicas de carbono para análise no MET utilizou-se a mesma preparação metalográfica para microscopia ótica e eletrônica de varredura. Em seguida, as amostras foram atacadas por pincelamento com nital 10% por 25 segundos. Efetuou-se a deposição de uma camada de carbono com aproximadamente 1.000 μm de espessura. Após esta etapa, efetuaram-se cortes ortogonais sobre a superfície das amostras, empregando-se um estilete, e procedendo a um novo ataque, agora por imersão, com duração de 120 segundos, com reagente Villela. Por último, as amostras foram cuidadosamente imersas em água destilada. Nesta etapa, pequenas lâminas de filme de carbono se desprenderam e foram capturadas com uma grade de cobre, com dimensões padrão para MET, com diâmetro 3mm e 100 mesh. As pequenas lâminas de carbono contêm, aderidos à sua superfície, precipitados, inclusões e até mesmo pedaços da matriz.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para os ensaios de tração foram ensaiados dois corpos-de-prova para cada condição e os resultados são apresentados na Tabela 3, onde se pode observar que os valores de limite de resistência e limite de escoamento a 25°C estão bem próximos dos valores mínimos exigidos no Material II. Porém no Material I, os dois valores ficaram abaixo do mínimo exigido para o aço 16CrMo44, evidenciando dessa forma a degradação decorrente da precipitação elevada que ocorreu no material. Os carbonetos precipitados em altas temperaturas se esferoidizam e coalescem, aumentando o caminho médio livre que facilita o movimento das discordâncias, diminuindo assim a resistência à deformação do material.

Tabela 3. Resultado dos ensaios de tração a 25°C e a 400°C dos Materiais I e II

Material	T(°C)	σ_R (MPa)	$\sigma_{LE(0,2)}$ (MPa)	Δ_L (%)
I	25	499 ± 8	313 ± 5	32 ± 1,5
	400	450 ± 1,5	272 ± 18	27,9 ± 0,1
16CrMo44	25	540	345	20
	400	-	245	-
II	25	491 ± 1	318 ± 2	20,5 ± 4,3
	400	445 ± 6	291 ± 14	27,5 ± 0,7
13CrMo44 *	25	440	290	22
	400	-	190	-

Fonte: Valores mínimos de limite de escoamento e de resistência, adaptado de (3).

Observando a Tabela 3, verifica-se que houve um incremento dos valores do limite de escoamento nos corpos-de-prova ensaiados à 400°C quando comparado com o material novo⁽³⁾. Isso evidencia o efeito do envelhecimento nestes aços. O endurecimento por solução sólida é responsável pela maior parte da resistência inicial à fluência de aços Cr-Mo normalizados resistentes a altas temperaturas. Com o tempo de operação, a contribuição do endurecimento por solução sólida decai devido à diminuição das concentrações de cromo, molibdênio e carbono em solução, tendo em vista a precipitação de carbonetos. Então, o endurecimento por precipitação aumenta em magnitude do aumento da densidade de precipitados. Para tempos mais longos, no qual predomina o endurecimento por precipitação, ocorre a diminuição da resistência mecânica devido ao coalescimento dos precipitados, conforme Figura 4.

Esta observação é importante, pois além de explicar a diminuição de resistência no Material I, devido à perda de elementos em solução sólida e ao coalescimento de precipitados, proporciona uma explicação para os valores mais elevados do Material II, que apresenta precipitados mais finamente dispersos pela matriz, conforme caracterização microestrutural do componente.

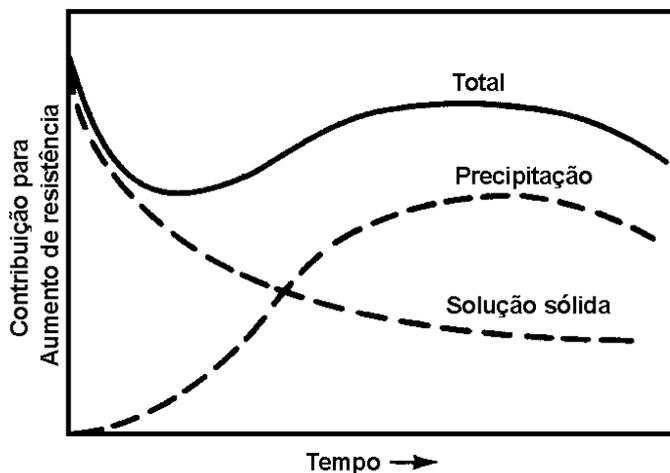


Figura 4 – Mudanças esquemáticas na resistência à fluência a 550°C em aço Cr-Mo normalizado. ⁽¹²⁾.

Levando-se em consideração os resultados provenientes dos ensaios de dureza nos dois aços e comparando-os com os valores mínimos de dureza para os aços 16CrMo44 e 13CrMo44, Tabela 4, verificou-se uma tendência para a redução da dureza ao longo do tempo de exposição, principalmente para o Material I, o qual apresentou uma média de valores abaixo do mínimo esperado. Entretanto, o Material II não apresentou perda significativa das suas propriedades mecânicas, ou seja, à princípio este ensaio não conseguiu refletir a degradação sofrida em uma das ligas estudadas. Contudo, ao se fazer a correlação entre os resultados obtidos nos ensaios de dureza com aqueles encontrados nos ensaios de tração, observa-se que o Material II também apresentou valores dentro do mínimo aceitável para o aço 13CrMo44, diferente do Material I, o qual demonstrou perda significativa de suas propriedades mecânicas neste último caso. O comportamento observado pelo Material II, tanto no ensaio de tração, como no ensaio de dureza são explicados por sua degradação menos severa, inclusive com ausência do carboneto M_6C . Estes resultados indicam que o material não atingiu o final de sua vida útil em serviço. Logo, pode-se afirmar que a correlação entre a perda de resistência mecânica pelos ensaios de dureza, e estimados pelos ensaios de tração, demonstrou ser um método de boa confiabilidade para essas ligas.

Tabela 4. Valores de Dureza Rockwell B (HR_B) para os Materiais I e II e valores nominais ⁽³⁾ para aços 16CrMo44 e 13CrMo44.

Material	Mínimo (HR_B)	Máximo (HR_B)	Média + Desvio Padrão(HR_B)
I	74	78	76,6 ± 1,3
16CrMo44	85	95	-
II	82	83	82,4 ± 0,5
13CrMo44	73	88	-

Fonte: Adaptado de (3).

Originalmente, os aços Cr-Mo tendem a apresentar uma microestrutura composta de uma mistura de ferrita com perlita ou bainita. De acordo com os diagramas de

transformação de fase em resfriamento contínuo ⁽⁷⁾, o aço 2,25Cr-1Mo tem maior temperabilidade e a estrutura original geralmente é formada por ferrita com aproximadamente até 25% de bainita. O aço 1,25Cr-0,5Mo, com temperabilidade menor, geralmente apresenta uma estrutura ferrítica com aproximadamente até 30 % de Perlita ⁽⁷⁾. Logo, é de se esperar que o aço 1Cr-0,5Mo estudado apresente uma microestrutura ferrítico-perlítica. Mann e colaboradores,⁽⁸⁾ Varin e Haftek⁽⁹⁾ Biss e Wada,⁽¹⁰⁾ também identificaram microestruturas perlíticas em aços 1Cr-0,5Mo, o que corrobora essa hipótese.

Analisando a Figura 5, pode-se observar que os Materiais I e II apresentam intensa precipitação de carbonetos tanto no interior quanto nos contornos dos grãos e ainda, possíveis colônias de perlita degradada, com maior intensidade no Material I, provavelmente decorrente das alterações na composição química e nível de degradação mais acentuado.

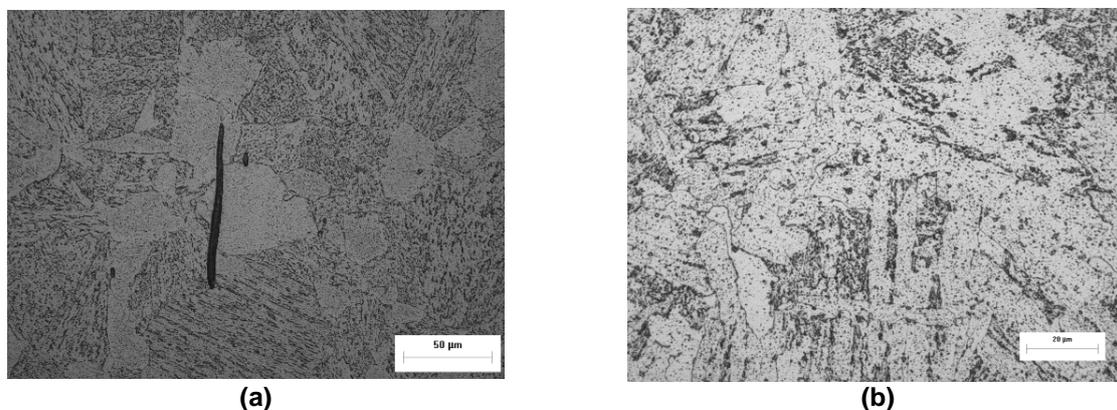


Figura 5. Micrografias obtidas por microscopia ótica dos materiais I e II, utilizando Nital 2%: Ampliação 1000X.

Segundo Rigueira,⁽¹¹⁾ aços Cr-Mo após longo período de operação em altas temperaturas apresentam um nível de degradação que impossibilita a confirmação do tipo de microestrutura a partir de metalografia ótica: ferrita com perlita ou ferrita com bainita. Logo, somente após análise do material com MET, foi possível afirmar com certeza que o aço estudado possui estrutura ferrítico-perlítico em ambos os Materiais I e II.

Nas micrografias do Material I, também foi possível observar inclusões na forma de “veios” que, em análises de MEV por EDS, apresentaram altas concentrações de silício e manganês. Tais análises de MEV comprovaram que as inclusões vieram do processo de fabricação do aço, conforme pode ser vista na Figura 6.

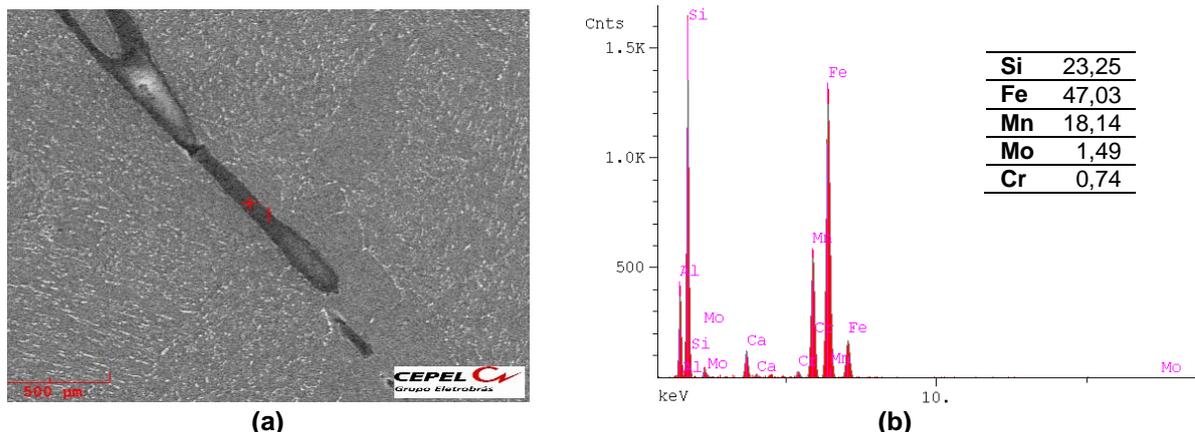


Figura 6. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura para o Material I. (a) Micrografia com inclusão analisada na Região 1; (b) Espectro de EDS e concentrações em % da inclusão na Região 1.

As amostras de precipitados extraídos por filmes de carbono dos Materiais I e II foram observadas com MET e utilizadas na análise de carbonetos permitindo a classificação das fases precipitadas, através da microsonda EDS. As Figuras 7 a 10 apresentam para os Material I e II, as imagens obtidas no MET com os carbonetos identificados e os espectros gerados por EDS em cada precipitado.

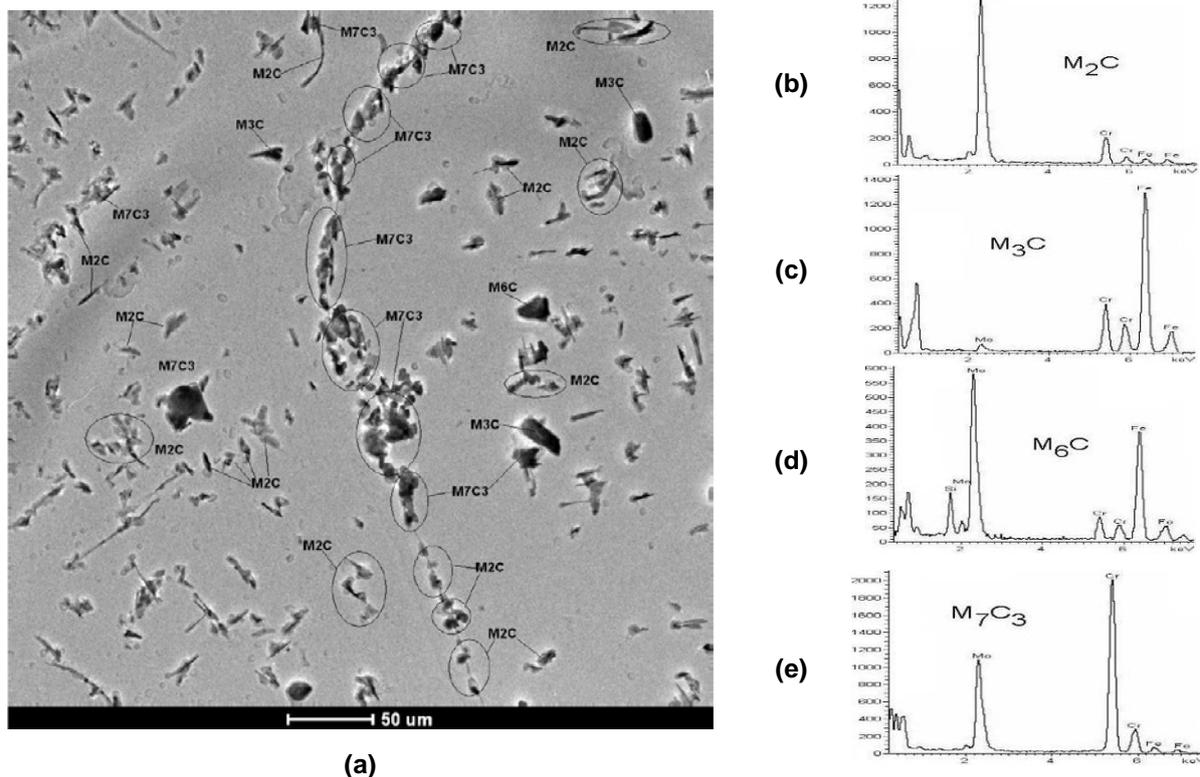


Figura 7. Imagens de MET do Material I. (a) Ampliação de 5000X com identificação dos carbonetos M_2C , M_3C , M_6C e M_7C_3 , respectivamente representados pelos espectros de EDS (b), (c), (d) e (e).

No Material I, nas regiões de contorno, o precipitado mais presente é o M_7C_3 , coalescido e em forma de blocos, aparecendo junto ao M_2C como mostrado na Figura 7. Na ferrita, persiste a predominância do M_2C tanto na morfologia alongada como na esférica, com pequenas quantidades de M_7C_3 . Raramente foram identificados precipitados do tipo $M_{23}C_6$.

A presença de precipitados do tipo M_3C , além dos resquícios da estrutura lamelar características da perlita, confirmaram a hipótese do tipo da microestrutura do aço 16CrMo44 (Material I) ser composta de ferrita-perlita. Observa-se uma esferoidização dos carbonetos, com o desaparecimento da maior parte das regiões perlíticas, o que leva à classificação do material no estágio E de degradação segundo Toft e Marsden.⁽¹²⁾

Outro indício do elevado nível de degradação no Material I foi a presença considerável de precipitados M_6C como mostrado na Figura 8. O M_6C é um precipitado em equilíbrio, sendo dessa forma esperado de ser encontrado após longo tempo de exposição em altas temperaturas,⁽⁸⁾ sendo um indício do final da vida útil do material.

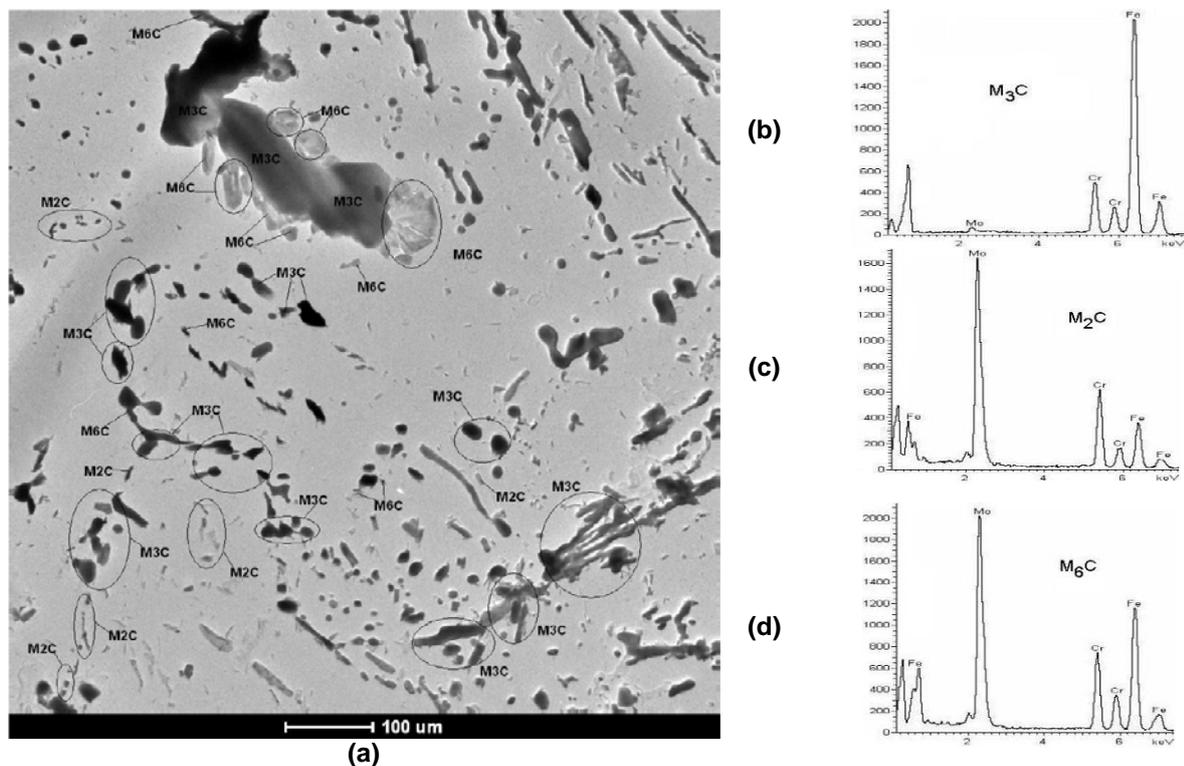


Figura 8. Imagens de MET do Material I. (a) Ampliação 2550X com identificação dos carbonetos M_2C , M_3C e M_6C , respectivamente representados pelos espectros de EDS (b), (c) e (d).

Assim como no caso do Material I, no Material II foram encontrados precipitados do tipo M_3C , característicos do aço perlítico. Em adição, a perlita presente no Material II apresentou uma degradação elevada, porém não com a intensidade observada no Material I, demonstrando em certas regiões uma estrutura lamelar, como observado na Figura 9. Logo, podemos classificar o material no estágio D de degradação segundo Toft e Marsden⁽¹²⁾. Raramente foram encontrados precipitados M_7C_3 e M_6C . Os

precipitados $M_{23}C_6$ coalescidos e associados à presença de M_2C foram encontrados nos contornos de grão, conforme Figura 10.

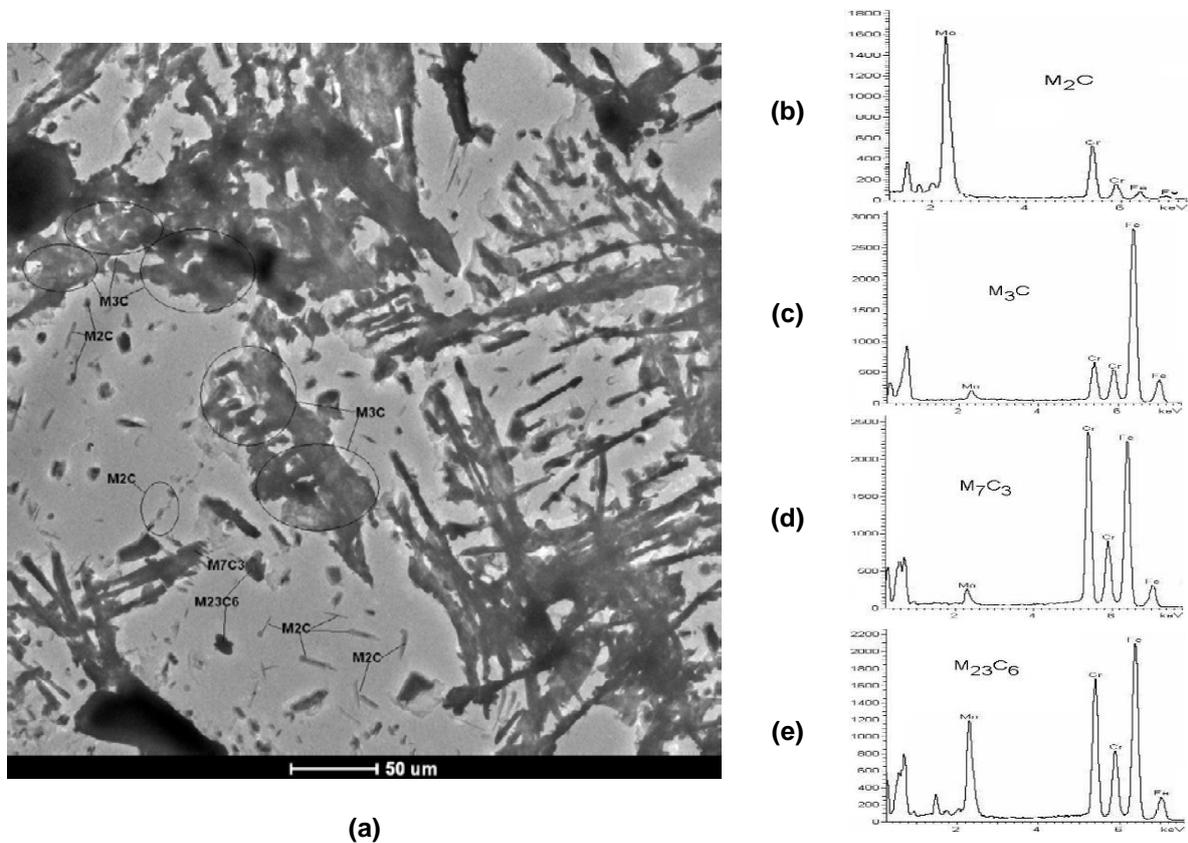


Figura 9. Imagens de MET do Material II. (a) Ampliação 5000X com identificação dos carbonetos M_2C , M_3C , M_7C_3 e $M_{23}C_6$ respectivamente representados pelos espectros de EDS (b), (c), (d) e (e).

A principal diferença no Material II foi o menor coalescimento dos precipitados, principalmente em relação aos carbonetos M_2C , os quais se encontram na forma de agulhas (acicular) e finamente dispersos pela matriz, como mostrado na Figura 10. Isso explica o fato do Material II ter demonstrado propriedades mecânicas superiores ao Material I, o qual apresenta precipitados mais coalescidos, e conseqüentemente, menor resistência a movimentação de discordâncias.

Entretanto, como o endurecimento por solução sólida é responsável pela maior parte da resistência à fluência de aços Cr-Mo, uma intensa precipitação significa uma diminuição das concentrações de cromo, molibdênio e carbono em solução. Logo, mesmo apresentando resultados de dureza e tração dentro do mínimo exigido para o aço 13CrMo44, não é garantido que o Material II ainda possua resistência à fluência.

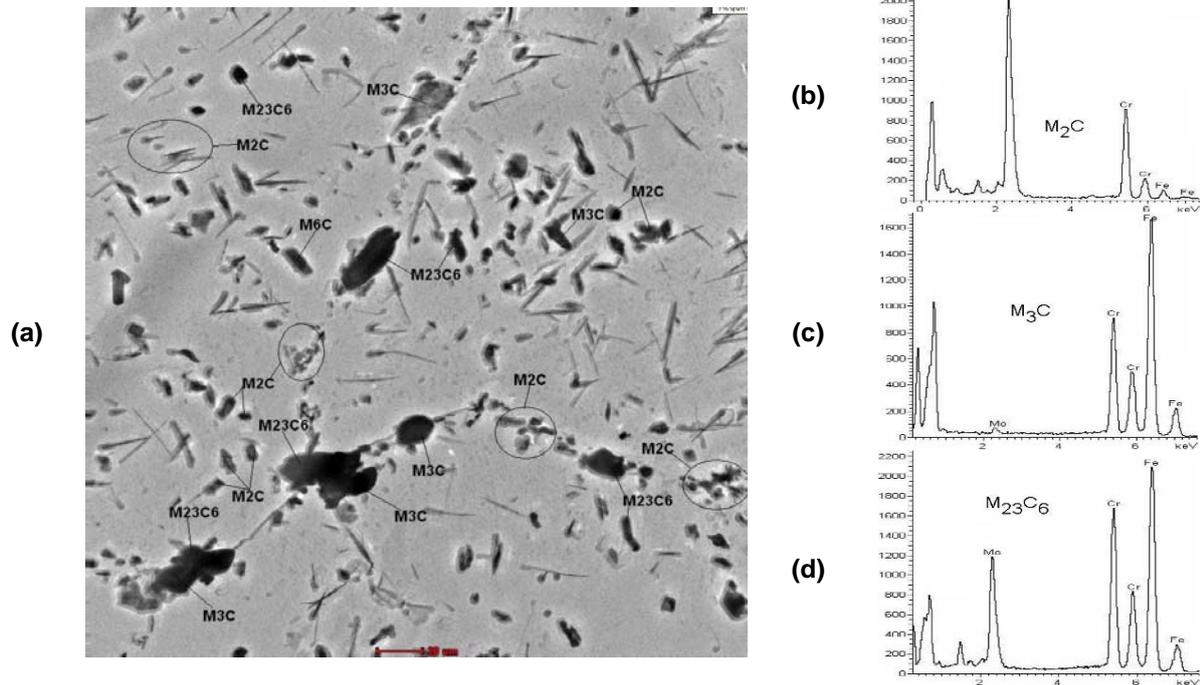


Figura 10. Imagens de MET do Material II. (a) Ampliação 7000X com identificação dos carbonetos M_2C , M_3C e $M_{23}C_6$, respectivamente representados pelos espectros de EDS (b), (c) e (d).

4 CONCLUSÕES

As estruturas metalográficas dos Materiais I e II são compostas por ferrita e perlita. Entretanto, a degradação microestrutural acentuada do material submetido ao longo tempo de serviço fez com que, utilizando-se microscopia ótica, não fosse possível distinguir a bainita da perlita. Logo, somente após posterior análise microestrutural do material em MET, foi possível afirmar com certeza que os aços estudados possuíam estrutura ferrita-perlita em função da presença dos carbonetos M_3C . Pode-se concluir que aços Cr-Mo após longo período de operação em altas temperaturas apresentam um nível de degradação que impossibilita a confirmação do tipo de microestrutura a partir somente de metalografia ótica.

A correlação entre a perda de resistência mecânica pelos ensaios de dureza, e estimados pelos ensaios de tração, demonstrou ser um método de boa confiabilidade para essas ligas. Entretanto, visto que os mecanismos de deformação em fluência são diferentes daqueles sucedidos na caracterização mecânica dos componentes no presente trabalho, estudos envolvendo ensaios de fluência devem ser realizados posteriormente de forma a relacionarem de fato a degradação sofrida em fluência com ensaios de dureza e tração.

Constatou-se um nível maior de degradação sofrido pelo material proveniente do coletor de saída (Material I). Enquanto que no material proveniente da tubulação de saída (Material II) tem-se uma grande dispersão de finas agulhas de M_2C e elevada quantidade de carbonetos do tipo M_2C e $M_{23}C_6$ precipitados nos contornos. No material oriundo do coletor, constatou-se uma precipitação ainda mais elevada de carbonetos M_2C e M_7C_3 nos contornos, carbonetos coalescidos de M_2C na matriz, além de uma

considerável presença de carbonetos M_6C . O precipitado M_6C atuou como um indicativo de degradação, visto que foi encontrado em maiores quantidades no Material I, o qual apresentou maiores perdas de resistência mecânica e maior degradação microestrutural. Outro indicativo foi o coalescimento de M_7C_3 e M_2C tanto nos contornos quanto na matriz. A partir dos resultados obtidos com a caracterização microestrutural e respectiva correlação com as propriedades mecânicas dos Materiais I e II, a sequência de precipitação de carbonetos mais provável, observada durante o processo de envelhecimento, foi:



Agradecimentos

Os autores agradecem a Tractebel Energia pelo material cedido para estudo.

REFERÊNCIAS

- 1 METALS HANDBOOK. Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys, Vol. 1, 10^o edição. ASM International, 1990.
- 2 SANTOS, T.D.E., Análise da degradação em aço 1%Cr-0,5%Mo com 240.000 horas de serviço em altas temperaturas. Projeto de Formatura, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.
- 3 Site www.keytometals.com, acessado em Dezembro 2010.
- 4 ASTM A 370 Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products. Metals-Mechanical Testing; Elevated and low temperature tests, Metallography, v.03.01, section 1, 1994.
- 5 DIN 50125 Testing of Metallic materials – tensile test pieces, Deutesch Norm, 2009.
- 6 TODD, J.A. The early stages of tempering in a 3Cr-1.5Mo steel. Scripta Metallurgica, v. 20, n.2, p. 269-274, 1986.
- 7 FUENTES, A. R. F.; ALCÂNTARA, N. G.; RODRÍGUEZ, S. H.; IBARRA, A. L. Effect of in Service Weld Repair on the Performance of CrMo Steel Steam Pipelines. Materials Research, São Carlos, v. 9, n. 2, p. 153-158, 2006.
- 8 MANN, S.D., McCULLOCH, D.G., MUDDLE, B.C. Identification of M_5C_2 Carbides in Ex-Service 1Cr-0.5Mo Steels. Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 26A, March 1995.
- 9 VARIN, R. A., HAFTECK, J. Structural changes in a ferritic heat-resistant steel after long-term service. Materials Science Engineering, v. 62, pp. 129-36.
- 10 BISS, V. A., WADA, J. Microstructural changes in 1Cr-0,5Mo steel after 20 years of service. Metallurgical Transactions A, Volume 16A, pp. 109-14, January, 1985.
- 11 RIGUEIRA, G. Avaliação de envelhecimento de aços 2,25Cr-1Mo a partir da quantificação de carbonetos. Tese de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.
- 12 TOFT, L.H, MARSDEN, R.A. Structural processes in creep: special report no 70. Iron & Steel Institute, p. 238-244, London, 1961.