

# MELHORIA DO DESEMPENHO EM ALTA TEMPERATURA DO AÇO 9CR COM ADIÇÕES DE TUNGSTÊNIO E TÂNTALO\*

Julianna Magalhães Garcia<sup>1</sup>

Marvin do Nascimento<sup>2</sup>

Andre Luiz Leal Bevictori<sup>3</sup>

Talita Gama de Sousa<sup>4</sup>

Luiz Paulo Brandao<sup>5</sup>

## Resumo

A seleção apropriada de materiais é crucial para garantir a eficácia e longevidade dos componentes em ambientes extremos. Este estudo foca no aço 9Cr, aprimorado com adições de tungstênio (W) e tântalo (Ta) para melhorar as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão. As adições de W e Ta formam carbonetos estáveis, como  $M_{23}C_6$  e TaC, que aumentam a resistência à fluência e a estabilidade à oxidação em altas temperaturas. Ensaio de tração a temperatura ambiente e a 625°C, juntamente com análises microestruturais e de fratura, revelam que o aço 9Cr modificado apresenta melhorias significativas no limite de escoamento ( $\sigma_Y$ ) e na resistência à tração ( $\sigma_{UTS}$ ) em comparação com o aço 9Cr comercial. Esses aprimoramentos são atribuídos à fina dispersão de carbonetos que impedem o movimento das discordâncias, demonstrando a adequação do material para aplicações em altas temperaturas em plantas de energia.

**Palavras-chave:** 9Cr;  $M_{23}C_6$ ; TaC; Resistência mecânica.

## ENHANCEMENT HIGH TEMPERATURE PERFORMANCE OF 9CR STEEL WITH TUNGSTEN AND TANTALUM ADDITIONS

### Abstract

The appropriate selection of materials is crucial for ensuring the effectiveness and longevity of components in extreme environments. This study focuses on 9Cr steel, enhanced with tungsten (W) and tantalum (Ta), to improve mechanical properties and corrosion resistance. The additions of W and Ta form stable carbides, such as  $M_{23}C_6$  and TaC, which increase creep resistance and oxidation stability at high temperatures. Tensile tests at room temperature and 625°C, along with microstructural and fracture analyses, reveal that the modified 9Cr steel exhibits significant improvements in yield strength ( $\sigma_Y$ ) and ultimate tensile strength ( $\sigma_{UTS}$ ) compared to commercial 9Cr steel. These enhancements are attributed to the fine dispersion of carbides that prevent dislocation movement, demonstrating the material suitability for high-temperature applications in power plants.

**Keywords:** 9Cr;  $M_{23}C_6$ ; TaC; Mechanical resistance.

<sup>1</sup> Engenheira Civil, D.Sc., Pós-doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), Seção de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Cirurgião Dentista, M.Sc., Doutorando do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), Seção de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>3</sup> Graduando do curso de Engenharia de Materiais, Seção de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>4</sup> Bacharel em Química, D.Sc., Professora do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>5</sup> Engenheiro Metalurgista, D.Sc., Professor Titular do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

A seleção apropriada de materiais é crucial para garantir a eficácia e longevidade dos componentes que operam em ambientes com temperaturas extremas e tensões elevadas. A necessidade de materiais com alta resistência mecânica e estabilidade microestrutural em condições ambientais adversas, especialmente em relação à corrosão, tem impulsionado o avanço na pesquisa e desenvolvimento de novas ligas metálicas [1, 2].

Os aços inoxidáveis são amplamente utilizados em ambientes extremos devido ao seu alto teor de cromo, o que os confere uma notável resistência à corrosão [3]. A formação de uma camada passivadora, resultante da interação do cromo com o oxigênio atmosférico, protege a superfície do material [4]. No entanto, a manutenção da resistência mecânica em temperaturas elevadas continua sendo um desafio significativo [5].

O aço 9Cr, também conhecido como aço 9Cr, é uma liga de aço que contém 9% de cromo e pequenas quantidades de molibdênio, vanádio e nitrogênio [6]. Para melhorar suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão, elementos como tungstênio (W) e tântalo (Ta) são adicionados à composição [7].

As adições de W e Ta ao aço 9Cr contribuem para aumentar sua resistência à fluência e à oxidação em altas temperaturas, tornando-o especialmente adequado para aplicações em caldeiras e tubulações em usinas termelétricas e nucleares. O W ajuda a fortalecer a matriz do aço, enquanto o Ta melhora a estabilidade dos carbonetos formados, resultando em um material mais resistente ao desgaste e à deformação [8,9].

O W e o Ta formam, principalmente, carbonetos, como  $M_{23}C_6$  e TaC, que são finamente dispersos na matriz martensítica. Essa dispersão impede o movimento das discordâncias, resultando em um significativo aumento na resistência do material. O W contribui para o fortalecimento da solução sólida e estabiliza a fase ferrítica, o que é crucial para aplicações em altas temperaturas [8,10]. Os carbonetos de Ta, conhecidos por sua alta estabilidade, proporcionam um reforço eficaz nos contornos de grão e endurecimento por precipitação, melhorando assim a resistência a fluência e a resistência à tração geral do aço [9,11].

A presença desses carbonetos nos contornos de grão também ajuda a manter a estabilidade da estrutura granular durante o serviço em altas temperaturas, garantindo que o aço mantenha sua integridade mecânica sob condições extremas [12]. Assim, o refinamento microestrutural e as propriedades mecânicas proporcionadas pelo W e Ta, conseqüentemente, tornam os aços martensíticos ferríticos 9Cr altamente adequados para aplicações que requerem excepcional resistência à tração e durabilidade em temperaturas elevadas.

Assim, este estudo se propõe a analisar as propriedades mecânicas e o desempenho do novo aço 9Cr com adição de W e Ta. A partir da realização de ensaios de tração à temperatura ambiente e a 625 °C junto com a análise microestrutural e da fratura.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 2.1.1 Materiais

Os corpos de prova utilizados foram confeccionados a partir de barras de aço 9Cr modificado, como recebidas (recozidas e decapadas), fornecidas pela Villares

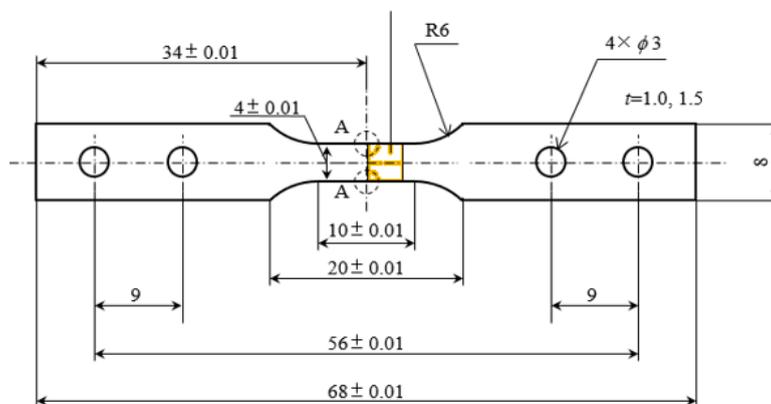
Metals, com composição equivalente ao aço ASTM A335 Gr. P91mod [13], que foram adicionadas de W e Ta (W-9Cr). A composição química nominal do aço W-9Cr está listada na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição química aço W-9Cr (p.%)

MATERIA	C	Cr	W	Mn	V	Si	Ta
W-9Cr	0,09	9,0	1,1	0,4	0,2	0,04	0,07

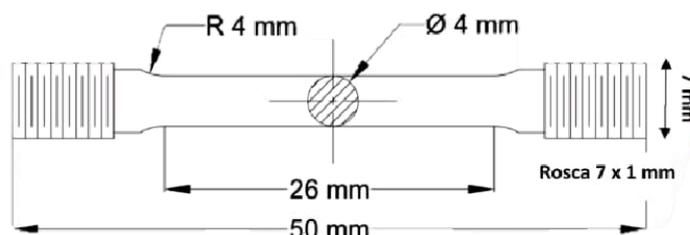
### 2.1.2 Ensaio de Tração

Foram utilizados corpos de prova do tipo gravata para os ensaios de tração a temperatura ambiente, cujas dimensões seguem na Figura 1. Sendo estes realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos da EMIC DL10000.



**Figura 1.** Dimensões, em mm, e geometria do corpo de prova de tração, espessura de 2 mm, ASTM E1457 [14].

Para o ensaio de tração em alta temperatura foi utilizado corpos de provas circulares, com as configurações e dimensões apresentadas na Figura 2. Conduzidos em uma máquina universal de ensaios Instron, modelo TT DML, acoplada de um forno tubular vertical, cujo CP fica internamente, no tubo a vácuo. Foi utilizado temperatura de 625 °C



**Figura 2.** Dimensões e geometria do corpo de prova de tração em alta temperatura [15].

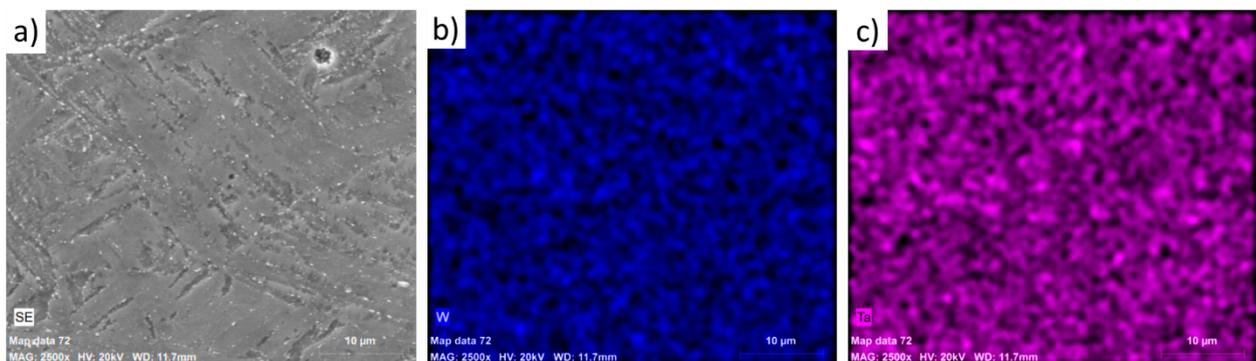
Em ambas as situações, foram utilizadas velocidade de deslocamento de 1,5 mm/min, de acordo com a norma ASTM E8M [15]. Identificando tensão de escoamento e limite de resistência.

### 2.1.3 Caracterização

A avaliação microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o equipamento Quanta FEG 250, acoplado de detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As amostras foram previamente lixadas e polidas com pasta de diamante e passaram por ataque eletrolítico em ácido nítrico e água destilada (1:1) por 15s em 2V.

## 2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra como recebida do aço W-9Cr é identificado na Figura 3 (Figura 3a). Para o novo aço W-9Cr, a análise microestrutural do MEV e os resultados do EDS revelam a martensita revenida com pequenas quantidades de ferrita, precipitados de  $M_{23}C_6$  nos contornos de grão de austenita prévia e carbonitretos MX dispersos nas ripas de martensita, indicando concentrações de W e Ta.



**Figura 3.** Imagens de MEV, modo EDT, como recebidas, sendo a) W-9Cr, b) Mapeamento EDS W e c) Mapeamento EDS Ta.

A partir da concentração de W e Ta (Figura 3b e 3c) se sugere a formação de novas fases intermetálicas, como a fase Laves ( $Fe_2W$ ) com estrutura cristalina hexagonal e a fase Z ( $Cr(V,Nb)N$ ). Os precipitados  $M_{23}C_6$  são menos estáveis termicamente que os precipitados MX ( $FeC$  e  $WC$ ) durante a exposição a altas temperaturas, tendendo a crescer significativamente acima de 600 °C devido à maior solubilidade de Cr e Mo na matriz em comparação com V e Nb [16].

A fase Laves se forma próximo ao  $M_{23}C_6$ , consumindo Mo e W da matriz e crescendo mais que os carbonetos  $M_{23}C_6$ . As partículas da fase Z, complexos nitretos (Cr, Fe) (Nb, V) N, removem os precipitados MX da microestrutura, reduzindo a vida útil dos aços [17]. O aumento do teor de cromo acelera a formação da fase Z, que são muito maiores que os precipitados MX, prejudicando o efeito de endurecimento por precipitação [18].

Na Tabela 3 é apresentado os valores das propriedades do ensaio de tração à temperatura ambiente e a alta temperatura, 625 °C, sendo realizada a sua comparação com os resultados obtidos em função daqueles indicados pela norma ASTM A335 Gr. P91mod [13], para aço 9Cr comercial. Quanto aos ensaios de tração, foram avaliados os limites de escoamento ( $\sigma_Y$ ), de resistência ( $\sigma_{UTS}$ ) e de alongamento (%) medidos durante o ensaio de tração em temperatura ambiente e à 625 °C.



**Tabela 3.** Valores do ensaio de tração.

<b>MATERIA L</b>	<b>(<math>\sigma_Y</math>)</b>	<b>(<math>\sigma_{UTS}</math>)</b>
W-9Cr	750	915
W-9Cr (625 °C)	402	432
ASTM A335 Gr. P91mod	> 415	> 585

Para o aço W-9Cr, se observa um significativo aumento nas propriedades mecânicas em comparação com o 9Cr comercial previsto em norma. O  $\sigma_Y$  aumentou para 750 MPa, enquanto o  $\sigma_{UTS}$  aumentou para 915 MPa. Esses valores excedem os limites mínimos estabelecidos pela norma ASTM A335, indicando uma melhoria considerável nas propriedades mecânicas do material com a adição de W e Ta.

Esse aumento significativo nas propriedades mecânicas do W-9Cr em comparação com o 9Cr comercial pode ser atribuído à adição de W e Ta ao material. O W tem a capacidade de fortalecer o material através da formação de carbonetos de W, que atuam como obstáculos para o movimento de discordâncias, aumentando assim o limite de escoamento e a resistência à tração.

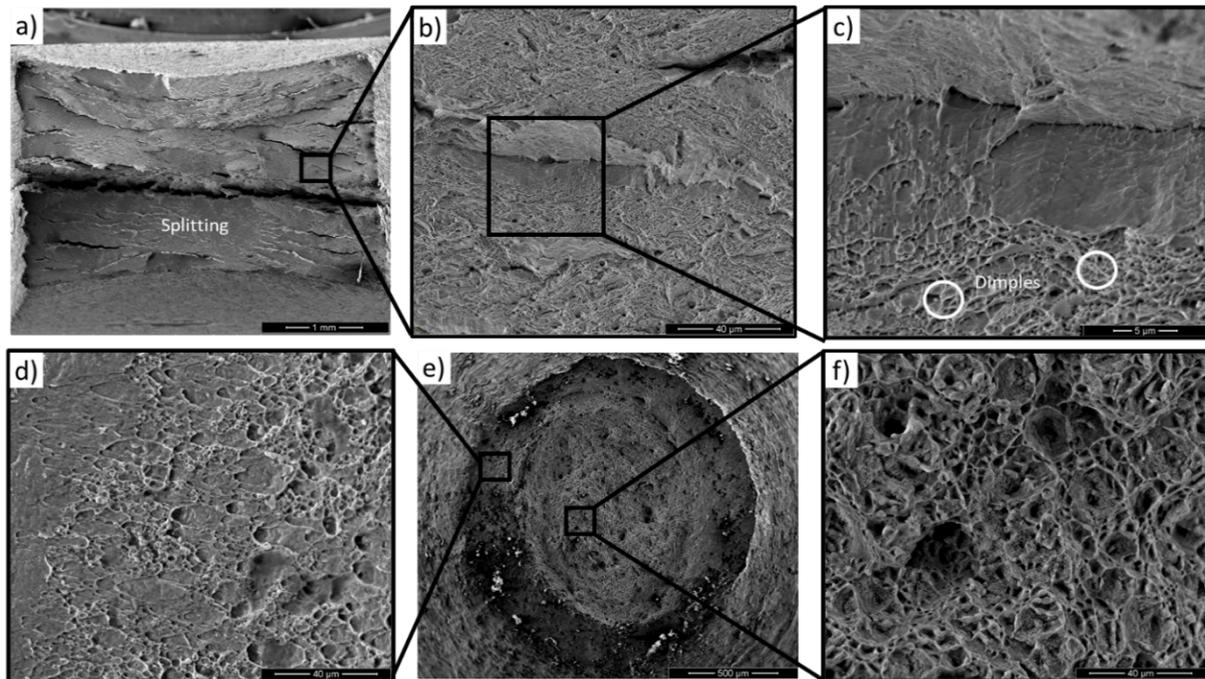
Além disso, o Ta pode melhorar a resistência à corrosão, auxiliando na manutenção da camada passivadora, além de estabilizar a fase martensítica no aço 9Cr, resultando em uma estrutura mais homogênea e resistente [19]. Essas melhorias nas propriedades mecânicas, como o aumento do limite de escoamento e do limite de resistência, indicam uma significativa melhoria na qualidade e na aplicabilidade do material para diversas aplicações, além de exceder os requisitos mínimos estabelecidos pelas normas ASTM A335.

Assim, ao ser submetido a 625 °C, o W-9Cr ainda apresenta propriedades mecânicas superiores em comparação com o 9Cr comercial estabelecido pela norma ASTM A335 a temperatura ambiente. Apesar de haver uma redução nos valores de  $\sigma_Y$  e  $\sigma_{UTS}$  para o W-9Cr a 625 °C, eles ainda permanecem acima dos valores mínimos estabelecidos pela norma ASTM A335. Portanto, os resultados demonstram que a adição de W e Ta ao 9Cr resulta em uma significativa melhoria nas propriedades mecânicas do material.

Dessa forma, a adição de W e Ta ao aço 9Cr pode ajudar a mitigar a perda de resistência mecânica em alta temperatura. O W formando carbonetos (FeC e WC) dispersos no material. Esses carbonetos atuam como obstáculos para o movimento de discordâncias, impedindo sua propagação e aumentando a resistência mecânica do material [20].

Enquanto o Ta tem a capacidade de fortalecer o material, especialmente em temperaturas elevadas. Ele pode formar nitretos e carbonetos dispersos no material, que também atuam como obstáculos para o movimento de discordâncias, impedindo a deformação plástica [19], de forma a aumentar a resistência mecânica do aço 9Cr em altas temperaturas. Em conjunto, a adição de W e Ta contribui para preservar sua resistência mecânica mesmo quando submetido a temperaturas elevadas, como 625°C.

Outro ponto observado ao longo desta investigação foi a superfície de fratura das amostras após os ensaios de tração. Foi possível acompanhar a mudança nos mecanismos de fratura devido à variação da temperatura, ambiente e 625 °C (Figura 4).



**Figura 4.** Superfícies de fratura do aço W-9Cr após o ensaio de tração: a, b, c) temperatura ambiente; d, e, f) 625 °C

Após os ensaios de tração em temperatura ambiente, a fratura do aço W-9Cr exibiu características típicas de um padrão dúctil, apresentando uma superfície brilhante e textura fibrosa, assim como o aço 9Cr comercial [21]. Esse tipo de fratura dúctil é resultado da deformação plástica do material, onde ocorre um significativo alongamento antes da falha. Observou-se que, com um  $\sigma_{UTS}$  de 915 MPa, a fratura foi completamente dúctil, evidenciando a formação nítida de microcavidades tanto na região central quanto nas bordas do corpo de prova (CP), conforme ilustrado na Figura 4a~c.

Por outro lado, em altas temperaturas, a fratura apresentou uma mistura de características dúcteis (microcavidades), mas com uma notável formação de fratura transgranular, com um padrão de cisalhamento a 45°, conforme observado na Figura 4d. Nas regiões periféricas do ensaio em alta temperatura, foi notada uma fratura que se assemelha ao deslizamento por cisalhamento, como ilustrado na Figura 4e.

### 3 CONCLUSÃO

Em conclusão, os resultados desta investigação destacam os benefícios significativos da adição de W e Ta ao aço 9Cr, resultando no novo aço W-9Cr.

- Microestrutura e Precipitados:
  - Presença de martensita revenida e pequenas quantidades de ferrita;
  - Precipitados de  $M_{23}C_6$  nos contornos de grão de austenita prévia e carbonitretos MX nas ripas de martensita;
  - Concentrações significativas de W e Ta, formando fases Laves ( $Fe_2W$ ) e fase Z ( $Cr(V,Nb)N$ ).

- Propriedades Mecânicas:
  - Aumento do  $\sigma_Y$  para 750 MPa e do  $\sigma_{UTS}$  para 915 MPa;
  - Valores superiores aos mínimos estabelecidos pela norma ASTM A335;
  - Mantém propriedades superiores a 625 °C comparado ao aço 9Cr comercial à temperatura ambiente.
- Superfícies de Fratura:
  - Características de fratura dúctil à temperatura ambiente;
  - Mistura de fraturas dúcteis e transgranulares a altas temperaturas;
  - Presença de microcavidades e padrões de cisalhamento, confirmando a robustez e ductilidade do material.

## Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem FAPERJ, CAPES, CNPq por meio das bolsas e pelo financiamento da pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- 1 Shen Z, Tweddle D, Yu H, He G, Varambhia A, Karamched P, et al. Microstructural understanding of the oxidation of an austenitic stainless steel in high-temperature steam through advanced characterization. *Acta Materialia*. 2020;194:321-336.
- 2 Garcia JM, Brandao LP. Creep in welded AISI 310 steel—An experimental comparison between fracture and phase transformation. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. 2024;208:105126.
- 3 Sun J, Tang H, Wang C, Han Z, Li S. Effects of alloying elements and microstructure on stainless steel corrosion: a review. *Steel Research International*. 2022;93(5):2100450.
- 4 Wang Z, Feng Z, Zhang L. Effect of high temperature on the corrosion behavior and passive film composition of 316 L stainless steel in high H<sub>2</sub>S-containing environments. *Corrosion Science*. 2020;174:108844.
- 5 Qiang X, Bijlaard F, Kolstein H. Dependence of mechanical properties of high strength steel S690 on elevated temperatures. *Construction and Building Materials*. 2012;30:73-79.
- 6 Krishna ARS, Krishna BV, Sashank T, Harshith D, Subbiah R. Influence and assessment of mechanical properties on treated AISI 310 steel with normalizing processes. *Materials Today: Proceedings*. 2020;27:1555-1558.
- 7 Yokobori Jr AT, Ishikawa H, Sugiura R, Ohmi T, Tabuchi M. Correlation of deformation with damage progression behavior around a notch tip under creep and fatigue conditions for W-added 9Cr steel including weld joint. *Strength, Fracture and Complexity*. 2022;15(1):141-165.
- 8 Utami L, Ueda M. The Effect of Tungsten Addition to Fe-9Cr Alloy on Steam Oxidation Behavior at 923 K. *Oxidation of Metals*. 2022;97(3):341-358.
- 9 Kim BH, Moon J, Kim SD, Jang JH, Lee TH, Hong HU, et al. Effect of concentrations of Ta and Ti on microstructure and mechanical properties of 9Cr-1W reduced activation ferritic/martensitic steel. *Fusion Engineering and Design*. 2020;151:111364.
- 10 Fedoseeva A, Klauz A, Kaibyshev R. Improved creep strength of 10% Cr steels with low N and high B content via increasing quenching temperature. *Materials Characterization*. 2024;113957.
- 11 Tkachev E, Kaibyshev R. Effect of tempering on the precipitation behavior of a Ta-alloyed 9% Cr steel with high B and low N contents. *Materials Today Communications*. 2022;32:103938.
- 12 He H, Wang H, He K, Liang X, Huang X. Comparative study on the microstructure and mechanical properties of a modified 9Cr–2WVTa steel by normalizing-tempering and

- quenching-partitioning treatments. *Materials Science and Engineering: A*. 2021;800:140364.
- 13 ASTM A335/A335M-21a Standard Specification for Seamless Ferritic Alloy-Steel Pipe for High-Temperature Service, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2022. Available from: [https://doi.org/10.1520/A0335\\_A0335M-21A](https://doi.org/10.1520/A0335_A0335M-21A).
  - 14 ASTM E1457-19e1 Standard Test Method for Measurement of Creep Crack Growth Times in Metals, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2023.
  - 15 ASTM E8/E8M-22 Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2024.
  - 16 Taneike M, Sawada K, Abe F. Effect of carbon concentration on precipitation behavior of M23C6 carbides and MX carbonitrides in martensitic 9Cr steel during heat treatment. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2004;35:1255-1262.
  - 17 Zhang Z, Hu Z, Schmauder S, Zhang B, Wang Z. Low cycle fatigue properties and microstructure of P92 ferritic-martensitic steel at room temperature and 873 K. *Materials Characterization*. 2019;157:109923.
  - 18 Hald J. Microstructure and long-term creep properties of 9–12% Cr steels. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. 2008;85(1-2):30-37.
  - 19 Ravikiran, Mythili R, Saroja S. Influence of tungsten and tantalum content on evolution of secondary phases in 9cr RAFM steels: an experimental and computational study. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2017;48:3880-3891.
  - 20 Hu FY, Zhang SJ, Shen JJ. Effect of tungsten on creep properties of martensitic 9Cr steel. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing; 2020. Vol. 838, No. 1, p. 012003.
  - 21 Das A, Chekhonin P, Altstadt E, McClintock D, Bergner F, Heintze C, Lindau R. Microstructure and fracture toughness characterization of three 9Cr ODS EUROFER steels with different thermo-mechanical treatments. *Journal of Nuclear Materials*. 2020;542:152464.